



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux

Layaly Ghannoum Obeid

► **To cite this version:**

Layaly Ghannoum Obeid. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Chimie organique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066285 . tel-01207492

HAL Id: tel-01207492

<https://theses.hal.science/tel-01207492>

Submitted on 1 Oct 2015

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

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



Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale ED388

PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux / Colloïdes inorganiques

Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux

Par Layaly GHANNOUM OBEID

Thèse de doctorat de Chimie-Physique

Encadrée par Agnès Bée et Mathias Welschbillig

Dirigée par Valérie Cabuil

Présentée et soutenue publiquement le 26/09/2014

Devant un jury composé de :

M. Baudu Michel (professeur) Rapporteur

Mme. Bée Agnès (Maître de conférences)

Mme. Cabuil Valérie (professeur) Directeur de thèse

Mme. Draye Micheline (professeur) Rapporteur

M. Hourdet Dominique (professeur)

M. Villemin Didier (professeur)

M. Welschbillig Mathias (cogérant de Eau et Industrie)

Sommaire

Remerciements	7
Introduction	13
Chapitre I Contexte de l'étude	19
I Les polluants	21
II Réglementation	25
III Les procédés actuels de traitement des eaux	29
III.1 Généralités	29
III.2 Les différentes étapes de traitement des eaux	29
IV Les adsorbants	33
V Le magnétisme dans le traitement des eaux	35
Chapitre II Matériaux et méthodes	39
I Introduction	41
II Techniques de caractérisation	41
II.1 Spectrométrie d'absorption atomique	41
II.2 Spectrophotométrie UV-Visible	42
II.3 Mesure de magnétisme	43
III Modèles théoriques	45
III.1 Modélisation des isothermes d'adsorption	45
III.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption	46
III.3 Les polluants modèles	48
IV Ferrofluide	52
IV.1 Définitions	52
IV.2 Effet du pH sur la stabilité des ferrofluides	53
IV.3 Propriétés magnétiques des ferrofluides	55
IV.4 Synthèse des Ferrofluides	59
IV.5 Caractérisation des ferrofluides	61
V Conclusion	74
Chapitre III Synthèse et caractérisation des billes	75
I Introduction	77

II Les polymères.....	77
II.1 Alginate	77
II.2 Chitosane	82
III Les hydrogels	86
III.1 Généralités.....	86
III.2 Gel d'alginate	86
III.3 Les gels de chitosane.....	88
III.4 Méthode de synthèse de billes de biopolymère.....	90
III.5 Caractérisation des billes.....	93
IV Conclusion	109
Chapitre IV Adsorption par des billes simples.....	111
I Introduction.....	113
II Préparation et analyse des échantillons	113
III Propriétés d'adsorption des billes	114
III.1 Billes de chitosane.....	114
III.2 Billes d'alginate.....	125
III.3 Régénération des billes.....	131
III.4 Conclusion.....	133
Chapitre V Effet d'un tensioactif sur l'adsorption du p-nitrophénol par des billes d'alginate.....	137
I Introduction.....	139
II Expériences préliminaires.....	140
III Adsorption de CPC par les billes magnétiques d'alginate	142
III.1 Chlorure de cétypyridinium (CPC)	143
III.2 Préparation des échantillons.....	144
III.3 Observation des échantillons.....	144
III.4 Isotherme d'adsorption.....	146
III.5 Effet du temps de contact sur l'adsorption.....	153
III.6 Effet du pH	156
IV Adsorption du p-nitrophénol par des billes alginate/CPC	158
IV.1 Préparation des échantillons.....	158
IV.2 Effet de la concentration en tensioactif sur l'adsorption du p-nitrophénol	159
IV.3 Isotherme d'adsorption du p-nitrophénol.....	162

IV.4 Effet du pH sur l'adsorption du p-nitrophénol.....	165
IV.5 Cinétique d'adsorption du p-nitrophénol	169
Chapitre VI Adsorption du p-nitrophénol par des billes alginate/Argile	179
I Introduction.....	181
II Les argiles: généralités	182
II.1 Structure des argiles.....	182
II.2 Classification des argiles	183
II.3 Quelques propriétés caractéristiques des argiles :	185
II.4 Les argiles pontées.....	186
III Etude de l'adsorption du p-nitrophénol par des billes alginate/argile.....	188
III.1 Les organobentonites.....	188
III.2 Synthèse et caractérisation des billes d'alginate modifiées	192
III.3 Propriétés d'adsorption des billes d'alginate avec argile	195
III.4 Conclusion.....	201
Conclusion.....	203
Approfondissements et perspectives	209
Références	225

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Valérie Cabuil puis Pierre Levitz, directeurs du laboratoire de m'avoir permis d'effectuer ce travail de thèse au sein du laboratoire PHENIX.

Je voudrais exprimer une sincère gratitude à Valérie Cabuil, ma directrice de thèse, d'avoir accepté de diriger ce travail.

J'exprime ma vive reconnaissance aux membres du jury, M. Hourdet, M. Grohens et M. Villemin pour m'avoir honorée de leur présence et d'accepter de juger ce travail. Je remercie tout particulièrement Mme Draye et M. Baudu, qui sont les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie très chaleureusement, Agnès BEE, pour m'avoir fait confiance en me proposant ce sujet intéressant et passionnant et pour m'avoir suivie pendant ces cinq années (stages et thèse). Un grand merci pour sa bonne humeur, son sourire, sa patience, son optimisme, les précieux conseils qu'elle n'a pas cessé de me prodiguer tout au long de ma thèse ainsi que le temps énorme consacré pour le suivi scientifique dont les publications, les posters, les présentations orales et la correction de ce manuscrit. Un grand merci pour son savoir-faire dans ce domaine et le grand intérêt qu'elle a donné à ce travail. J'apprécie également nos discussions, les bons moments passés ensemble, son bon esprit. Je suis très contente d'avoir travaillé avec une telle personne, magnifique, adorable et aimable. Elle a toujours su être à mon écoute même si je suis parfois un peu têtue. Un grand merci de tout mon cœur.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance envers la direction de Eau et Industrie qui a accepté de financer ma thèse. Je remercie spécialement Mathias Welschbillig pour son écoute, ses conseils, pour m'avoir fait confiance et m'avoir donnée la chance de réaliser un de mes rêves.

J'adresse mes sincères remerciements à Delphine Talbot, pour sa disponibilité, sa patience, son encouragement et sa gentillesse car malgré toutes ses diverses responsabilités, elle trouve toujours le temps de m'aider et de me transmettre son savoir-faire.

Ma gratitude s'adresse également à Vincent Dupuis pour son aide précieuse sur la partie « magnétisme ».

J'ai particulièrement apprécié les discussions avec Sébastien Abramson et le chef René Massart. Je leur exprime mon admiration et ma profonde reconnaissance pour leur disponibilité et leurs compétences scientifiques.

Je voudrais remercier Sophie Neveu pour sa gentillesse, son encouragement, son aide et sa générosité, elle mérite le titre de « la reine des gâteaux au chocolat ».

Je tiens à remercier sincèrement Ali Abou Hassan pour sa disponibilité, sa grande culture et son aide précieuse (notamment pour EndNote !).

Je remercie toute l'équipe de CIN, Aude, Christine, Jérôme, Véronique, Nébéwia, et les voisins « l'équipe ELI » Juliette, Cécile, Anne Laure, Laurent Gaillon et Laurent Michot pour leur gentillesse. Je remercie également Gérard, Brigitte et Lise pour leur disponibilité et le temps passé à gérer tous les papiers.

J'adresse également mes remerciements aux doctorants, ex-doctorants et post-doctorants du laboratoire PHENIX : Véronica, Clément, Marianna, Jamoowantee, Nieli, Anjali, Amaël, Nassira, Pierre, Gaëlle, Christian, Bruno, Natalia pour leur gentillesse et leur sympathie. J'apprécie les bons moments partagés avec Véronica, Marianna, Clément et Jamoowantee dans le bureau des doctorants. Un merci chaleureux et spécial aux fans de Disney, Véronica et Gérard, et à Koumba pour leur amitié, leur humour, leur encouragement, leur soutien, leur générosité et surtout pour les moments magnifiques passés à la cantine, à la pause thé, en shopping et à Disney. Véronica, tu es vraiment adorable et aimable. Je pourrais te dire maintenant que ça y est, c'est fini les plaintes dans notre bureau ! Je te souhaite un bon courage pour ta troisième année. Gérard, tu es quelqu'un de très généreux, modeste et aimable. Hé, je compte sur toi pour piquer les princesses de Véronica, tu dois trouver une nouvelle cachette mais de toute façon tu seras l'accusé numéro 1.

Un grand merci aux stagiaires, Thomas, Juliette, Daniel, Aurélien, Margaux et Noelle pour leur aide et leur motivation. Je remercie également Nadia (ATER) pour son aide, son encouragement et ses conseils.

Je tiens à remercier Nieli et Véronica d'avoir passé mes échantillons au SQUID. Je remercie également Alba Marcellan, Mohamed Hanafi, Hervé Gallard et Didier Villemin pour leur aide précieuse.

J'associe aussi à ces remerciements mes collègues de Eau et Industrie (Alexandra, Marie, Aline, Olivier, François, Gwenn, Virginie, Mehdi, ...) pour leur accueil chaleureux et les bons moments passés ensemble même s'ils étaient courts. Je remercie tout particulièrement Aline et Mathias pour leur confiance et leur générosité. Un grand merci à Marie pour sa disponibilité et son aide précieuse surtout sur la partie réglementation.

Merci beaucoup à tous mes amis et spécialement à Siham, Racha et Naouel pour leur soutien et leur encouragement.

Un immense merci à toute ma famille, mes parents, mes beaux-parents pour leur soutien et leur encouragement. Un merci spécial à maman pour sa tendresse, sa confiance, son soutien et son encouragement.

Je tiens à témoigner ici ma vive reconnaissance à mon mari qui m'a soutenue et encouragée tout au long de ces trois ans. Merci beaucoup pour son aide, pour tout le réconfort qu'il a su m'apporter sans relâche. Je remercie également mes deux enfants, Abdelrahim et Nour, qui ont donné à ce travail un goût spécial.

Introduction

Les travaux de recherche abordés lors de ma thèse ont des applications potentielles dans le secteur de l'environnement. Ils ont pour objet le développement et la caractérisation de nouveaux matériaux magnétiques pour l'extraction de polluants dans les eaux. J'ai effectué cette thèse sous la direction de Valérie Cabuil encadrée par Agnès Bée (PHENIX) et Mathias Welschbillig (Eau et Industrie).

Cette thèse fait l'objet d'une convention CIFRE (Convention Industrielle de Formation par la Recherche) entre le laboratoire PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX) de l'Université Pierre et Marie Curie d'une part, et la société, Eau et Industrie, d'autre part.

Eau et Industrie, dirigée par Eric Bertet et Mathias Welschbillig, est une société spécialisée dans le domaine de l'ingénierie et de l'assistance dans les domaines de l'eau et de l'environnement. Cette PME est composée de trois agences localisées à Saint-Nicolas des Eaux (56) au cœur de la Bretagne, à Orléans en Centre France (45) et à Saint Aubain du Cormier au nord de Rennes (35). Dans cette société, j'ai un statut d'ingénieur de recherche en CDD et je suis rattachée à l'équipe de Saint-Nicolas des Eaux. Depuis 2013, Eau et Industrie fait partie du groupe « Utilities Performance » qui comporte 100 collaborateurs spécialistes de la performance énergétique et de l'optimisation du cycle de l'eau dans l'industrie et les collectivités publiques.

La partie recherche de ce travail s'est déroulée au sein de l'équipe Colloïdes Inorganiques (CIN) du laboratoire PHENIX dirigé par Pierre Levitz. Cette équipe dirigée par Christine Ménager est spécialisée dans la synthèse et la dispersion de nanoparticules magnétiques dans différents milieux avec des applications potentielles dans le domaine biomédical ou dans l'environnement.

Cette collaboration présente un intérêt pour les deux partenaires. Elle permet au laboratoire PHENIX d'élargir le champ d'application de ses matériaux magnétiques en travaillant avec une société ayant des connaissances spécifiques dans le traitement des eaux. D'autre part, ces travaux pourraient permettre à la société Eau et Industrie d'offrir une solution innovante à ses clients afin de se démarquer de la concurrence.

Les matériaux auxquels nous nous sommes intéressés sont des billes magnétiques possédant à la fois des propriétés magnétiques et des propriétés adsorbantes permettant d'éliminer des polluants présents dans les eaux. Nous nous sommes concentrés sur

l'extraction de polluants organiques en choisissant des molécules modèles. Notre objectif est de développer un matériau original qui pourrait être intégré dans une filière de traitement des eaux en mettant à profit l'aspect magnétique des billes pour leur extraction du milieu à dépolluer. Pour s'inscrire dans une démarche d'écoconception, la matrice des billes est à base de polymères naturels (alginate, chitosane) qui constituent en quelque sorte des « milliboîtes » dans lesquelles sont stockées les nanoparticules magnétiques. L'intérêt est de profiter des propriétés magnétiques et adsorbantes des nanoparticules tout en les confinant dans la matrice polymère afin d'éviter leur dispersion dans le milieu et pallier ainsi le problème de la toxicité des nanomatériaux. D'autre part, des composés supplémentaires ont également été incorporés dans les billes (argile, tensioactif) afin de renforcer leurs propriétés mécaniques et adsorbantes vis-à-vis des polluants ciblés.

Cette thèse est la suite de plusieurs études déjà menées au sein du groupe environnement sur ce sujet. Stéphane Roger, lors de sa thèse, a été le premier au laboratoire à préparer des systèmes alginate/nanoparticules magnétiques en bulk et sous forme de films avec pour objectif d'utiliser les nanoparticules magnétiques comme nanosondes afin d'explorer les propriétés des gels d'alginate^[1]. Audrey Ngomsik a ensuite lors de sa thèse démontré les propriétés d'adsorption des nanoparticules magnétiques vis-à-vis de cations tels que Co^{2+} , Ni^{2+} , Eu^{3+} et La^{3+} avant de les encapsuler dans des billes d'alginate contenant un extractant, le Cyanex 272, qui permet d'extraire sélectivement des métaux de solutions aqueuses^[2]. Vincent Rocher a poursuivi pendant sa thèse l'étude des propriétés d'adsorption de billes magnétiques d'alginate contenant du charbon actif vis-à-vis de colorants^[3].

Notre objectif était de poursuivre le développement de matériaux magnétiques ayant des propriétés d'adsorption vis-à-vis de polluants organiques chargés. Mais nous avons aussi proposé des solutions pour adsorber des polluants organiques non chargés ou faiblement ionisables.

Pour effectuer ce travail, nous avons bénéficié de l'appui de Didier Villemin (Professeur du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, ENSICAEN) qui avec ses collaborateurs a préparé et caractérisé l'organobentonite qui a été encapsulée dans les billes magnétiques d'alginate. Hervé Gallard (Professeur à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers) nous a conseillé sur l'aspect micropolluants et nous a permis d'effectuer dans son laboratoire leur dosage par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

Ce manuscrit est organisé en six chapitres :

Le chapitre I présentera le contexte de l'étude. Les différentes familles de polluants seront décrites ainsi que les procédés actuels utilisés dans le traitement des eaux usées et potables. Nous ferons un point sur la réglementation en vigueur concernant les rejets dans le milieu naturel. Et enfin, nous présenterons une liste non exhaustive des principaux matériaux adsorbants magnétiques ou non, en mettant l'accent sur ceux qui sont déjà utilisés dans le traitement des eaux.

Dans le chapitre II, les polluants modèles et les matériaux utilisés pour préparer les billes seront présentés et caractérisés. Les méthodes de dosage, les techniques de caractérisation et les modèles théoriques utilisés pour décrire nos résultats expérimentaux seront également présentés.

Le chapitre III sera consacré à la synthèse et à la caractérisation des billes magnétiques d'alginate et de chitosane.

Dans le chapitre IV, nous étudierons les propriétés d'adsorption des billes vis-à-vis de deux colorants chargés, le méthylorange chargé négativement et le bleu de méthylène chargé positivement.

Dans le chapitre V, nous verrons l'effet d'un tensioactif cationique sur l'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate.

Dans le chapitre VI, une argile hydrophobe a été encapsulée afin de conférer un caractère organophile aux billes d'alginate. Les propriétés d'adsorption du système alginate/argile vis-à-vis du p-nitrophénol seront étudiées.

Enfin, la conclusion rappellera les résultats de ce travail. Nous proposerons ensuite quelques pistes pour le développement futur de cette étude en présentant nos premiers essais concernant la préparation de microbilles magnétiques ou l'étude des propriétés mécaniques des billes. Mais surtout nous montrerons les premières expériences d'adsorption de micropolluants par les différents systèmes développés lors de cette étude.

Chapitre I

Contexte de l'étude

I Les polluants	21
II Réglementation	25
III Les procédés actuels de traitement des eaux	29
III.1 Généralités.....	29
III.2 Les différentes étapes de traitement des eaux	29
III.2.1 Traitement des eaux usées.....	29
III.2.2 Traitement des eaux potables	32
IV Les adsorbants.....	33
V Le magnétisme dans le traitement des eaux	35

La pollution de l'eau est un problème majeur qui présente un vrai danger pour la vie humaine et la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées mais intimement liées à l'activité humaine : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. La pollution peut être de nature chimique ou microbiologique. Nous présenterons dans ce chapitre, les différentes familles de polluants, ainsi que la réglementation en vigueur concernant l'utilisation ou les rejets de polluants. Les procédés principaux impliqués dans le traitement des eaux seront ensuite décrits. Puis l'accent sera mis sur les différents adsorbants avant de nous intéresser aux procédés impliquant des adsorbants magnétiques.

I Les polluants

On distingue généralement trois grands groupes de polluants: inorganiques, organométalliques et organiques^[4].

- Les polluants inorganiques ou minéraux sont les métaux lourds et les métalloïdes comme As, Cr, Fe, Mn, Cd, Pb, Se,... ou des composés anioniques comme les nitrate, fluorure, cyanure...
- Les polluants organométalliques sont des molécules mixtes dans lesquelles un ion métallique est lié à un groupement organique (méthylmercure). Les grandes familles sont les organostanniques, les organomagnésiens, les organolithiens, les organocuvreux et cuprates, les organozinciques et les organomercuriels.
- Les polluants organiques que nous avons choisis comme cibles dans ce travail ont des effets très variables qui dépendent de leur nature, certains sont biodégradables et d'autres persistants. Ces derniers sont communément appelés POP (Polluant Organique Persistant).

Ces polluants sont généralement classés par catégorie chimique. Les familles les plus représentatives sont données ci-dessous mais la liste n'est pas exhaustive^[5].

- a. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)*** : ils sont constitués de plusieurs cycles benzéniques (benzopyrène, naphthalène...) et sont formés lors de la combustion incomplète des produits fossiles et du bois. On les trouve aussi dans la fabrication de

nombreux matériaux (goudrons, enduits d'étanchéité). Ces polluants sont cancérigènes et mutagènes.

b. Les composés organo-halogénés : proviennent de l'industrie (électronique, peinture, matière plastique, synthèse de pesticides et d'herbicides)

➤ **Les organochlorés**

- *Les polychlorobiphényles (PCB) :* ce sont des molécules de synthèse qui possèdent des propriétés particulières (stabilité thermique, résistance à l'oxydation...). De ce fait, elles étaient utilisées comme isolants dans les condensateurs et les transformateurs électriques. Elles entraient autrefois dans la composition des vernis, encres, peintures, solvants.... Ces substances sont toxiques, ce sont des perturbateurs endocriniens et elles sont cancérigènes même à des concentrations extrêmement faibles. Ce sont des polluants persistants dont la fabrication est interdite en France depuis 1987, même si on peut encore les trouver dans des anciens équipements électriques encore utilisés.
- *Les dioxines et furanes :* formées par oxydation lors de combustions incomplètes de dérivés aromatiques chlorés comme les PCB.
- *Les chlorophénols :* ils sont largement utilisés dans l'industrie du traitement du bois et du papier. Ils servent à la fabrication de pesticides, détergents, colorants et médicaments. Plusieurs chlorophénols sont des biocides relativement persistants : le pentachlorophénol (PCP), le dichlorophénol (2,4-DCP).
- *Les chloroalcanes :* autrefois appelés paraffines. Ce sont des composés de synthèse, dangereux pour l'environnement, nocifs et cancérogènes. Progressivement interdits depuis 1999, ils sont utilisés dans l'industrie du métal, dans les peintures, les mastics et les adhésifs et aussi comme retardateurs de flamme dans les textiles et caoutchoucs.
- *Les chloroanilines :* ils sont utilisés dans la fabrication d'herbicides (diuron, linuron), de colorants, et du caoutchouc synthétique. Ils peuvent être présents dans l'eau en tant que produits de dégradation biologique d'autres molécules (exemple : chloronitrobenzène). Ils sont très toxiques pour les organismes

aquatiques et toxiques pour l'homme (atteintes respiratoires, méthémoglobinémie).

- **Les polybromobiphényles (PBB)** : utilisés comme retardateurs de flamme.
- **Les organofluorés** (Fréons...).

On peut aussi avoir un classement des polluants organiques en fonction de leur utilisation par l'homme:

Les solvants benzéniques : on peut citer le benzène, le toluène et le xylène. Le benzène est le plus dangereux de tous. Il se distingue par sa grande toxicité pour les cellules sanguines et les organes qui les produisent (moelle osseuse) ; il est cancérigène.

Les solvants chlorés (*perchloréthylène, chloroforme, chlorure de méthylène,...*) : servent au dégraissage des pièces en mécanique, au décapage de peintures, au nettoyage à sec.

Les détergents issus de la pétrochimie : ils contiennent des tensioactifs responsables de leur dangerosité. Les plus connus sont les alkylphénols (octylphénols, dérivés éthoxylés du nonylphénol).

Les plastifiants : Citons les phtalates qui entrent dans la production d'objets en PVC. Le plus utilisé est le DEHP (di(2-éthylhexyl) phtalate), c'est un perturbateur endocrinien. Il est maintenant interdit dans les industries de fabrication des jouets et les industries cosmétiques. Le bisphénol A est également très toxique, il a été utilisé comme plastifiant (biberons, bonbonnes d'eau,...) ou dans la fabrication des tickets de caisse et des boîtes de conserve.

Les carburants: *Les méthyl tert-butyl éther (MTBE)* sont des composés ajoutés aux carburants pour améliorer les performances des moteurs pour une meilleure combustion. Des effets toxiques ont été observés sur l'animal mais ses effets sur l'homme sont toujours mal connus.

Les produits phytosanitaires : ce sont des produits utilisés pour lutter contre les parasites animaux et végétaux des cultures (herbicides, fongicides, insecticides, molluscicides, acaricides...). Ils peuvent être classés en grandes familles chimiques : organochlorés, organophosphorés, organoazotés, substances minérales...

Les biocides, dont les désinfectants et les conservateurs : utilisés pour la désinfection parasitaire (vers, protozoaires) ou microbiologique (champignons, bactéries et virus). Le formol, les parabènes, les produits bromés, le glutaraldéhyde sont quelques exemples de produits utilisés pour la désinfection ou la conservation. Certains pesticides et solvants chlorés ont aussi des usages biocides.

Les produits à usage ménager : parfums, produits solaires (Benzophénone, methybenzylidène), insecticides (N,N-diéthyltoluamide), antiseptiques (Triclosan, chlorophène).

Les produits pharmaceutiques et les résidus médicamenteux : Ils sont classés selon leurs effets thérapeutiques : les antalgiques (Paracétamol), les anti-inflammatoires (Diclofénac), les antibiotiques (Triméthoprime, Erythromycine, Bactrim), les bêta-bloquants (Métoprolol, Propanolol, Timolol), les antiépileptiques (Carbamazépine), les antiparasitaires (Bactrim), les antifongiques (Amycor), les hormones (Estrone, 17 β -Estradiol)...

Un des problèmes actuels dans le domaine de la pollution des eaux est la micropollution. Les micropolluants sont des substances présentes dans l'eau en quantités très faibles (inférieures au $\mu\text{g.L}^{-1}$) mais avec une action toxique importante ; des effets cocktails ont été observés et ils sont de plus en plus présents dans l'environnement (polluants émergents). Du fait de leur faible concentration, ils sont difficiles à identifier et à éliminer. Parmi ces polluants, on distingue essentiellement des pesticides mais aussi des résidus médicamenteux, HAP, biocides... Certains sont des perturbateurs endocriniens. Un perturbateur endocrinien agit de trois façons différentes, il mime, bloque ou modifie l'action d'une hormone. Pour la plupart de ces polluants, il existe peu de données relatives à l'évaluation des risques pour l'homme, la faune et la flore. Il est aussi difficile de prédire leur devenir dans l'environnement aquatique. La communauté scientifique se mobilise actuellement pour combattre les effets néfastes de ces composés et la population commence à être alertée. Dans la littérature, des études ont été réalisées afin d'évaluer les effets toxiques des perturbateurs endocriniens et, par exemple, d'après Birkett et Lester, Russo et al., on peut observer des baisses de la fécondité^[6, 7]. Le processus de différenciation chez les poissons est très affecté. La puberté précoce des enfants peut également être reliée à la présence des perturbateurs endocriniens.

II Réglementation

L'Europe est soucieuse de la préservation et/ou de l'amélioration de la qualité de ses milieux aquatiques et différentes directives sont mises en place^[8].

➤ ***La directive cadre sur l'eau 2000/60/CE du 23 octobre 2000***

Elle établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Les objectifs environnementaux définis sont notamment de parvenir à un bon potentiel écologique et à un bon état chimique des masses d'eaux d'ici 2015. Cette directive définit les critères de classement de l'état des milieux aquatiques et est complétée par la directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale (NQE).

L'annexe VIII donne une liste indicative des principaux polluants. L'article 16 précise en particulier les stratégies de lutte contre la pollution de l'eau en vue :

- d'une réduction progressive des rejets, des émissions et des pertes des substances prioritaires
- l'arrêt ou la suppression progressive des rejets, des émissions et des pertes des substances dangereuses prioritaires.

L'annexe X précise les substances prioritaires et les substances dangereuses prioritaires. Elle répertorie 33 substances dont 10 pesticides, 4 métaux et des substances organiques dont les alkylphénols et un phtalate.

➤ ***La directive 2006/11/CE du 15 février 2006*** liste plus largement les substances dangereuses.

➤ ***La directive 2013/39/EU du 12 août 2013*** modifie les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE. La liste des substances prioritaires est actualisée et passe de 33 à 45 substances ; les normes de qualité environnementale (NQE) sont également actualisées. Les échéances d'application de ces modifications sont précisées. De plus les fréquences des futures actualisations sont définies : au plus tard en 2021 puis au moins une fois tous les 6 ans.

➤ ***Le règlement européen (EC 1907/2006) REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals)*** est entré en vigueur le 1^{er} Juin 2007. Il concerne l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances et institue une agence européenne des produits chimiques^[9].

La directive 2013/39/EU du 12 août 2013 préconise de créer des synergies pour améliorer la coordination entre la directive 2000/06/CE, le règlement REACH et la législation sectorielle pertinente.

L'Union Européenne a ratifié le protocole de Kiev du 21 mai 2003, adossé à la Convention d'Aarhus de 1998 (accès à l'information, participation du public au processus décisionnel et accès à la justice en matière environnementale). Ceci s'est traduit par la mise en place du règlement 166/2003 du 18 janvier 2006 relatif à la création d'un registre européen des rejets et des transferts de polluants^[10].

En France, la directive 2000/09/CE a été transposée dans le droit français par la loi n°2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA).

L'état du milieu aquatique est évalué selon l'arrêté ministériel du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface (articles R.212-10, R.212-11 et R. 212-18 du Code de l'Environnement).

Le registre des émissions polluantes a été mis en place en 2008 suite à l'arrêté du 31 janvier 2008 modifié relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions. Cet arrêté définit la liste des établissements soumis à cette déclaration annuelle ainsi que la liste des polluants concernés et les seuils de déclaration obligatoire. Ce Registre des Rejets et des Transferts de Polluants (RRTP) permet de faire l'inventaire^[11] :

- ✓ des substances chimiques et/ou des polluants potentiellement dangereux rejetés dans l'air, l'eau et le sol
- ✓ de la production et du traitement des déchets dangereux et non dangereux

La France a mis en place plusieurs actions et plans pour lutter contre la pollution:

- RSDE lancé en 2002

L'action nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau par les Installations Classées pour l'Environnement (ICPE) se déroule en 2 phases.

La première phase lancée par la circulaire du 4 février 2002 a consisté en la recherche large de substances (Annexe X de la directive 2000/60/CE et listes I et II de la

directive 2006/11/CE). Cette recherche était appliquée dans certaines ICPE témoins représentatives de l'activité industrielle française sur l'ensemble du territoire.

La circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la deuxième phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation ciblait la recherche sur certaines substances plus probablement présentes selon le type d'activité d'après les résultats de la première phase. Cette recherche s'applique à l'ensemble des ICPE du territoire. L'objectif est le suivi trimestriel des substances détectées de manière significative, la réduction des émissions des substances prioritaires et l'arrêt des émissions des substances dangereuses prioritaires conformément à la directive 2000/60/CE^[12].

- Plan Ecophyto

Lancé en 2008 à la suite du Grenelle environnement, il est piloté par le Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt. Ce plan a pour objectif une réduction progressive des produits phytosanitaires en France tout en maintenant une production performante en termes de quantité et de qualité^[10].

- Plan PCB lancé en 2008

Ce plan interministériel a été lancé en 2008, suite notamment à la mise en place du règlement (CE) 1881/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant sur la fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires et en particulier des PCB. Ce plan s'articule autour de 6 axes^[13] :

- Intensifier la réduction des rejets de PCB.
 - Améliorer les connaissances scientifiques sur le devenir des PCB dans les milieux aquatiques et gérer cette pollution.
 - Renforcer les contrôles sur les poissons destinés à la consommation et adopter les mesures de gestion des risques appropriées.
 - Améliorer la connaissance du risque sanitaire et sa prévention.
 - Accompagner les pêcheurs professionnels et amateurs impactés par les mesures de gestion des risques.
 - Evaluer et rendre compte des progrès du plan.
- Circulaire du 29/09/10 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées^[14].

- Plan micropolluant 2010-2013

Ce plan présente 3 axes^[15] :

- améliorer les programmes de surveillance des milieux et des rejets.
 - réduire les émissions des micropolluants les plus préoccupants, en agissant à la source sur les secteurs d'activité les plus contributeurs.
 - renforcer la veille prospective relative aux contaminations émergentes.
- Plan national sur les résidus de médicaments dans les eaux (PNRM 2010-2015) lancé en 2011, le plan s'articule autour de 3 axes^[16] :
- Evaluation des risques environnementaux et sanitaires.
 - Gestion des risques environnementaux et sanitaires.
 - Renforcer et structurer les actions de recherche.

De ces axes découlent 18 actions et une action transversale concernant la priorisation des substances médicamenteuses.

- Plans Nationaux Santé Environnement 2004-2008 et 2009-2013

Ces plans sont déclinés en 26 plans régionaux. Ils permettent de travailler sur 3 grands thèmes^[17] :

- La réduction des pollutions à fort impact sur la santé (intégrant notamment la réduction de 6 substances prioritaires dans l'air et dans l'eau et la réglementation REACH)
- Les inégalités environnementales (intégrant notamment le plan micropolluant)
- Les risques émergents (intégrant notamment le plan national pour lutter contre les médicaments dans l'eau).

Il est à noter qu'il n'existe pas de réglementation particulière sur les polluants émergents aujourd'hui en France. Les données disponibles aujourd'hui sur ces substances sont encore largement insuffisantes. Leur dispersion, leur interaction, leur transfert dans les milieux sont encore méconnus. Ceci nécessite de prendre des mesures au travers des plans et des programmes de recherche afin de réduire leurs impacts sur l'homme, la faune et la flore.

III Les procédés actuels de traitement des eaux

III.1 Généralités

L'eau potable est un constituant essentiel pour le développement de la vie et deux questions se posent: d'où vient l'eau du robinet ? et où vont les eaux usées ?

L'eau brute, provenant des eaux souterraines et eaux superficielles, est propre mais pas forcément potable. Elle est donc envoyée vers une usine de potabilisation des eaux. Ensuite, l'eau traitée est stockée dans des châteaux d'eau puis distribuée aux usagers. La qualité de l'eau de robinet dépend de la qualité de l'eau brute, des traitements effectués dans l'usine de potabilisation et du mode de distribution.

Une fois l'eau utilisée, elle est dirigée vers les égouts. Puis les eaux usées provenant des eaux domestiques et des eaux industrielles sont récupérées par les stations d'épuration des eaux (STEPs). L'eau traitée à la sortie des STEPs est rejetée dans le milieu naturel et le cycle de l'eau recommence. Il est à noter que l'eau rejetée contient toujours des micropolluants qui contaminent les eaux ressources.

III.2 Les différentes étapes de traitement des eaux

Les opérations de traitement des eaux dépendent de la nature de l'eau à traiter, eaux usées ou eaux potables.

III.2.1 Traitement des eaux usées

Les stations d'épuration des eaux usées (STEPs) ont pour objectif le traitement des eaux industrielles et des eaux domestiques. Lors de la restitution de l'eau dans le milieu naturel, sa qualité doit respecter les normes de rejet. Les traitements varient selon la nature des eaux usées (charge polluante). Le procédé de traitement comprend différentes étapes^[18] :

1. Prétraitement

Le prétraitement a pour objectif d'éliminer les éléments les plus grossiers qui sont susceptibles de gêner les traitements ultérieurs et d'endommager les équipements.

- *Dégrillage*: il s'agit de se débarrasser des déchets volumineux. Les eaux usées passent au travers d'une grille dont les barreaux, plus ou moins espacés, retiennent les matières les plus volumineuses. Le tamisage qui utilise des

grilles dont l'espacement est plus réduit, complète cette phase de prétraitement si nécessaire.

- *Dessablage*: il débarrasse les eaux usées des sables par sédimentation. L'écoulement de l'eau à une vitesse réduite dans un bassin appelé « déssableur » entraîne leur dépôt au fond de l'ouvrage.
- *Dégraissage*: il vise à éliminer les graisses par flottation (en injectant de l'air). celles-ci peuvent gêner l'efficacité des traitements biologiques qui interviennent ultérieurement.

2. Traitement primaire

Après les prétraitements, il reste dans l'eau une charge polluante dissoute et des matières en suspension (MES). Ce traitement consiste à éliminer ces matières en suspension ;

- soit par décantation afin de les agglomérer
- soit par un traitement physicochimique en utilisant par exemple, un coagulant comme le chlorure ferrique qui permet d'agglomérer les particules en suspension dans la solution. On peut également utiliser le sulfate d'aluminium ou un floculant. Les matières solides se déposent au fond d'un ouvrage appelé décanteur pour former les boues primaires.

Ce traitement permet d'éliminer une forte proportion des matières en suspension (MES). Cependant, il génère ce qu'on appelle « les boues primaires ».

3. Traitement secondaire (ou biologique)

Trois principales techniques d'épuration biologiques sont appliquées. Elles utilisent l'activité des bactéries présentes dans l'eau pour dégrader les matières organiques. Ces techniques sont soit anaérobies, c'est-à-dire se déroulant en absence d'oxygène, soit aérobies, c'est-à-dire nécessitant un apport d'oxygène. En fonction des besoins, l'oxygène indispensable à l'activité des bactéries peut être apporté par une agitation mécanique de l'eau en certains endroits.

- *Le lagunage*: dans ce procédé, les eaux usées sont exposées à la lumière du soleil dans une série de bassins de faible profondeur. Les microalgues vivant dans ces eaux s'y développent. Elles dégagent ainsi de l'oxygène qui, ajouté à

celui qui s'échange entre l'air et l'eau, permet aux bactéries épuratrices de se reproduire rapidement et d'éliminer ainsi une partie de la pollution.

- *Les lits bactériens ou biofiltres*: ce procédé consiste à faire passer l'eau usée sur des supports sur lesquels les microorganismes épuratoires se fixent. Ce système est aéré artificiellement, il est intensif et n'utilise pas d'algues.
- *Les boues activées*: ce procédé très majoritairement utilisé en France (80% des STEPs) épure les eaux grâce à une culture en suspension des microorganismes épurateurs. Les bassins sont fortement aérés et brassés.

A l'issue des traitements, une décantation permet de séparer l'eau épurée des boues issues de la dégradation des matières organiques. Cette décantation s'effectue dans des ouvrages spécifiques « les clarificateurs » ou décanteurs secondaires. L'eau épurée peut alors être rejetée dans le milieu naturel. Les boues récupérées au fond de l'ouvrage sont en partie renvoyées vers le bassin d'aération pour y maintenir la concentration voulue en micro-organismes épuratoires. Les boues restantes sont extraites, déshydratées et valorisées (épandage agricole, incinération, compostage).

4. Traitement tertiaire

Les traitements primaires et secondaires ne suffisent pas toujours pour atteindre les normes de rejet attendues localement. Un traitement tertiaire est alors mis en place pour éliminer par exemple les germes pathogènes. Ce traitement est effectué avant une zone de baignade ou d'aquaculture, par exemples : désinfection en utilisant du chlore (ou lagunage).

5. Traitement quaternaire

Ce traitement vise à éliminer les micropolluants qui restent dans l'eau à des concentrations très faibles mais suffisantes pour générer un problème environnemental. Parmi ces micropolluants, on peut citer les médicaments, les œstrogènes, les cosmétiques, les parfums, les métaux, les biocides, les retardateurs de flamme. Des techniques membranaires sont parfois utilisées pour assurer un niveau de traitement équivalent à la production d'eau potable. Ces méthodes sont cependant très chères tant à l'investissement qu'à l'exploitation.

III.2.2 Traitement des eaux potables

En France, l'eau brute est prélevée en moyenne pour les deux tiers dans les nappes d'eau souterraines et le tiers restant provient des eaux superficielles. Cette répartition dépend de la qualité de l'eau et de sa localisation. Par exemple, à Paris, l'eau à traiter provient totalement des eaux souterraines.

L'eau brute subit plusieurs traitements dont certains sont similaires à ceux utilisés dans les eaux usées^[19]. En général, il s'agit d'installations dont l'eau provient de rivières ou de retenues spécifiques (Bretagne, Vendée, par exemple)

1. Dégrillage et tamisage

L'eau est d'abord filtrée à travers une grille afin d'arrêter les plus gros déchets, puis elle passe sur des tamis à mailles fines retenant les déchets plus petits.

2. Clarification

Elle permet de rendre l'eau limpide en la débarrassant de 80% des matières en suspension en passant par deux étapes :

- *Coagulation/Floculation* : L'ajout d'un réactif chimique (sel d'aluminium par exemple) provoque la coagulation des particules. Ainsi ces dernières s'agglomèrent les unes aux autres et forment des flocons.
- *Décantation* : les flocons obtenus sont plus lourds que l'eau, ils décantent au fond du bassin et sont évacués sous forme de boues.

3. Filtration

Cette étape consiste à éliminer les matières en suspension restantes en faisant passer l'eau sur un filtre : lit de sable fin. Ce dernier est lavé régulièrement pour éviter les risques de colmatage.

4. Finition

- *Filtre à charbon actif* : Les filtres à charbon actif retiennent une partie des micro-polluants, comme les pesticides et leurs sous-produits, les composés à l'origine des goûts et des odeurs (cette filtration peut également avoir lieu après la désinfection car elle absorbe les sous-produits de désinfection).

- *Filtre membranaire* : la filtration sur membranes est un procédé de filtration efficace (nanofiltration, osmose inverse...).

5. Désinfection

C'est la dernière étape et la plus importante puisqu'elle élimine tous les micro-organismes qui pourraient être dangereux pour la santé humaine. C'est une étape indispensable quelle que soit l'origine de l'eau (souterraine ou superficielle).

- *Ozonation* : L'eau est désinfectée grâce à l'ozone, qui a une action bactéricide et virucide. Il améliore également la couleur et la saveur de l'eau.
- *Chloration* : Du chlore est ajouté à la sortie de l'usine de production et sur différents points du réseau de distribution afin d'éviter le développement de bactéries et de maintenir la qualité de l'eau tout au long de son parcours dans les canalisations.

Les boues résultant des traitements sont écartées et traitées de la même manière que celles issues des stations d'épuration des eaux.

Aujourd'hui, les stations d'épuration et de potabilisation des eaux n'ont pas un rendement d'élimination satisfaisant des polluants organiques. En particulier, il reste des résidus médicamenteux. Ce qui est d'autant plus gênant que la France est le 4^{ème} consommateur mondial de médicaments^[20]. Les micropolluants se retrouvent donc dans l'environnement à des concentrations faibles (de l'ordre du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$), mais toujours toxiques. La persistance de ces polluants est aussi due à l'épandage des boues et aux lixiviats des eaux de décharges. Il s'avère donc important de renforcer les traitements des eaux usées et des eaux destinées à la consommation humaine en développant de nouvelles technologies.

IV Les adsorbants

L'adsorption est reconnue comme un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques, encore faut-il choisir le bon adsorbant. Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants. Dans cette partie, nous présenterons surtout les adsorbants permettant d'éliminer des polluants organiques.

Le charbon actif est actuellement l'adsorbant le plus largement utilisé dans le traitement des eaux potables à travers le monde. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite. C'est un adsorbant polyvalent, qui peut éliminer plusieurs types de polluants. On peut citer par exemple les colorants^[21-25], les phénols^[26-30], les tensioactifs^[31, 32] et les pesticides^[33, 34]. Le charbon actif est utilisé dans les stations de potabilisation des eaux dans l'étape de finition. Cependant, l'utilisation du charbon actif se heurte à différents inconvénients, son coût de fabrication est élevé et il est difficile à régénérer. Par conséquent, les recherches se dirigent aujourd'hui vers des adsorbants naturels, peu coûteux et facilement régénérables afin de remplacer le charbon actif.

Certaines argiles naturelles, de faible coût, sont de bons adsorbants en raison de leur grande capacité d'échange cationique. Elles sont très efficaces vis-à-vis des métaux^[35-42] et des polluants organiques cationiques^[40-42]. Par contre, les argiles naturelles ne sont pas efficaces vis-à-vis des polluants anioniques, non chargés ou faiblement ionisables^[43-45]. De ce fait, plusieurs travaux ont été réalisés dans le but d'intercaler des molécules inorganiques ou organiques dans l'espace interfeuille des argiles, ces argiles modifiées sont appelées « argiles pontées ». A titre d'exemple, des composés phénoliques comme le p-chlorophénol et le p-nitrophénol ont été éliminés par une bentonite contenant des tensioactifs cationiques tels que le bormure de dodécylammonium^[46] et de dodécyltriméthylammonium^[47].

Les zéolithes, de charge négative, sont des aluminosilicates qui possèdent une grande porosité. Ainsi, elles présentent une capacité d'échange ionique relativement élevée et des surfaces spécifiques importantes et de plus, elles ne sont pas chères. Elles sont utilisées pour éliminer des phénols^[48, 49] ou des colorants^[50, 51]. Les résines échangeuses d'ions sont aussi efficaces pour éliminer des colorants^[52] et des polluants organiques comme la bentazone^[53].

Ces dernières années, une attention particulière a été portée aux adsorbants à base de matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles comme la peau d'orange, les cendres volantes qui ont été utilisés pour éliminer des polluants organiques^[54, 55]. Les polymères naturels (cellulose, carraghénane, amidon, cyclodextrine, alginate, chitosane) présentent de nombreux avantages par rapport au charbon actif comme leur faible coût, leur biocompatibilité et leur biodégradabilité ; ils ont un pouvoir coagulant/floculant et chélatant, et surtout ils peuvent être modifiés chimiquement afin d'acquérir de nouvelles propriétés^[56]. Leurs propriétés d'adsorption ont été largement mises en évidence^[54, 57-62].

Dans ce travail, nous avons développé des matériaux à base d'alginate et de chitosane. Ces biopolymères sont très efficaces pour l'adsorption des polluants inorganiques et organiques. Des matériaux à base de chitosane ont été préparés pour extraire des ions Cu^{2+} ^[63, 64], Pb^{2+} et Ni^{2+} ^[65] ou des polluants organiques comme par exemple des colorants^[66-71], des composés phénoliques^[72-75] et des composés perfluorés^[76] ou encore de l'acide humique^[77]. Des billes d'alginate ont été testées afin d'éliminer des métaux comme les ions Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} ^[78-80], des colorants^[81, 82] ou des polluants phénoliques^[83, 84]. L'alginate et le chitosane peuvent aussi être couplés ensemble^[72, 85] ou avec d'autres matériaux. A titre d'exemple, du charbon actif^[81], des argiles ou des cyclodextrine ont été encapsulés dans des billes d'alginate pour adsorber des polluants organiques^[83, 84, 86]. Une cyclodextrine a également été ajoutée à des matériaux à base de chitosane pour éliminer de l'acide benzoïque^[87] ou du 4-nonylphénol^[88]. L'équipe de G.Z. Kysas et al. a développé un polymère à empreinte moléculaire à base de chitosane et de cyclodextrine pour éliminer des polluants organiques^[89].

Certains chercheurs ont modifié chimiquement les biopolymères en greffant sur les chaînes des groupements fonctionnels pour augmenter leur sélectivité vis-à-vis de certains polluants. Par exemple, les matériaux à base de chitosane ont une faible affinité pour les polluants chargés positivement. Pour surmonter ce problème, G. Crini et al. ont proposé de greffer des dérivés de N-benzyl disulfonate^[90], I. Lima et al. ont utilisé de l'anhydride succinique^[91] et Chao et al. ont greffé des groupements carboxyle^[92]. Une autre solution est d'ajouter un tensioactif anionique dans la matrice chitosane, c'est ce qui a été étudié par S. Chatterjee et al. pour renforcer l'adsorption du bleu de méthylène^[93] et par A. Pal et al. pour adsorber du cristal violet^[94]. Du poly(iminoéthylène) a été également greffé sur des billes de chitosane pour éliminer le colorant noir réactif 5^[95].

V Le magnétisme dans le traitement des eaux

Aussi efficaces soient ils en termes de capacité d'adsorption, il reste un problème lié à la récupération de ces adsorbants chargés en polluant. Nous proposons donc dans ce travail de préparer des adsorbants magnétiques que nous appelons « magsorbants ». En effet, la combinaison au sein d'un même matériau de propriétés magnétiques et de propriétés adsorbantes est un défi intéressant qui pourrait permettre de surmonter les problèmes de récupération des adsorbants chargés en polluant.

L'utilisation de matériaux magnétiques dans le traitement des eaux pourrait pallier quelques inconvénients des méthodes actuelles. Par exemple, la séparation sur membrane est une méthode efficace mais leur point faible est le colmatage. D'autre part, pour une plus grande efficacité, des procédés membranaires de plus en plus performants sont mis au point. La nanofiltration par exemple est très efficace mais cette technologie parfois adoptée par des stations de potabilisation (Méry sur Oise) est extrêmement coûteuse. Les boues formées lors des traitements physicochimiques et biologiques posent également des problèmes de stockage. En ce qui concerne les adsorbants, le charbon actif est le plus efficace actuellement mais il est coûteux et difficilement récupérable induisant ainsi des pertes de matériaux.

L'utilisation du magnétisme dans les procédés de traitements des eaux pourrait accélérer la vitesse de séparation des déchets des effluents qui reste aujourd'hui un problème à résoudre. Par exemple, Yano et al. ont comparé une séparation magnétique à champ fort (High Gradient Magnetic Separation : HGMS) à un filtre à sable. Ils ont constaté que pour 150 mg.L^{-1} de déchets solides, la vitesse d'écoulement nécessaire à travers un filtre à sable est de $8.10^{-1} \text{ m.s}^{-1}$ contre $6.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ par HGMS^[96].

Le principe de base de la séparation magnétique en dépollution consiste à ajouter au milieu des particules magnétiques qui adsorbent divers polluants (organiques ou inorganiques) puis de les extraire grâce à l'application d'un gradient de champ magnétique.

L'utilisation de la séparation magnétique est déjà très ancienne puisque les premiers travaux dans ce domaine datent de 1905. Cette méthode était utilisée dans le traitement des minerais pour éliminer des impuretés magnétiques en les attirant avec un gradient de champ magnétique extérieur à l'aide d'électroaimants^[97]. Un développement de cette méthode a conduit à ajouter des particules d'oxyde de fer dans des eaux chargées en métaux lourds. Ces particules servent de noyaux autour desquels se condensent les oxydes des cations à séparer. Les particules magnétiques et leurs coques de polluants sont ensuite récupérées à l'aide d'aimants^[98]. Cette technique est simple et efficace mais elle ne peut être utilisée qu'avec les cations métalliques qui sont capables de précipiter autour de l'oxyde de fer.

Les résines magnétiques MIEX mises au point par la société australienne « ORICA » en 1995 sont déjà utilisées dans de nombreuses usines de production d'eau^[99, 100]. Ce sont des particules de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dispersées dans des billes constituées d'une résine anionique de polymère. Du fait de leur taille micrométrique, ces particules ont une grande surface spécifique, ce qui rend la vitesse d'échange ionique avec les polluants très rapide^[99].

Elles sont efficaces pour éliminer la Matière Organique Naturelle (MON) des eaux, elles permettent d'éliminer de 30% à 70% de carbone organique dissous (COD)^[100]. Ces résines permettent aussi d'éliminer l'arsenic, les bromures, les chromes et de diminuer la dose de coagulant et donc le volume de boues mais elles n'éliminent pas la turbidité^[99]. Elles sont récupérées du milieu par sédimentation grâce à leur densité importante. Ces résines anioniques ont cependant l'inconvénient d'être fabriquées à partir de produits issus de l'industrie pétrochimique peu respectueux de l'environnement (styrène, acrylique, divinylbenzène,...) et de plus elles ne disposent que d'un seul type de groupement fonctionnel correspondant à des fonctions amine tertiaire ou quaternaire chargées positivement.

Le procédé Sirofloc à base de magnétite est aussi utilisé dans plusieurs usines de potabilisation des eaux dans le monde. Il a été mis au point dans les années 1970-1980 par des chercheurs australiens du « CSIRO ». Cette méthode consiste à ajouter des particules de magnétite naturelle chargées positivement dans l'eau en cours de potabilisation et permet d'éliminer essentiellement des polluants anioniques^[101-103].

Sur le plan académique, de plus en plus de chercheurs cherchent à développer des adsorbants magnétiques performants. Les oxydes de fer magnétiques, comme la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite Fe_3O_4 , facilement préparés par coprécipitation alcaline sont les plus connus^[99]. Ils peuvent être utilisés seuls. Par exemple, A. Ngomsik et al. ont adsorbé des métaux tels que Co^{2+} , Ni^{2+} , Eu^{3+} , La^{3+} par des nanoparticules magnétique^[104]. M. Faraji et al. ont adsorbé des colorants anioniques avec des particules de maghémite en présence de cétyl triméthylammonim^[105]. S. Yean et L. Cong ont adsorbé As (III) avec des nanoparticules de maghémite^[106]. Les oxydes de fer peuvent être associés à d'autres matériaux. H. Tavallali et A. Danechyar ont greffé des tensioactifs cationiques à la surface de nanoparticules pour renforcer leur capacité d'adsorption vis-à-vis des colorants anioniques^[107]. Des zéolithes magnétiques ou des argiles magnétiques ont été développées pour adsorber des métaux^[108-111]. Du charbon actif magnétique a été synthétisé pour éliminer du trinitrophénol^[112] et de l'aniline^[113].

L'association de nanoparticules avec des biopolymères fait l'objet de nombreux travaux. Les nanoparticules peuvent être encapsulées au sein de la matrice biopolymère. A titre d'exemple, des matériaux à base d'alginate^[81, 114] et de chitosane^[62, 67, 71, 115-117] contenant des nanoparticules magnétiques ont été développés pour éliminer des colorants. A. Soni et al. ont adsorbé de l'o-nitrophénol avec des microsphères magnétiques d'alginate^[118]. Des billes

d'alginate magnétiques sont utilisées pour éliminer des métaux^[78, 79, 119]. Les biopolymères peuvent aussi être greffés à la surface des particules magnétiques. A.M. Salgueiro et al. ont adsorbé des colorants en greffant du carraghénane^[59]. Du chitosane, de l'alginate et de la cellulose ont été greffés sur les nanoparticules magnétiques afin d'adsorber des métaux ou/et des polluants organiques^[77, 80, 120-122]. Y-C Chang et al. ont modifié le chitosane par un groupement carboxyméthyl dans le but d'éliminer des colorants anioniques^[123]. N. Wang et al. 2014 ont couplé des particules de maghémite avec des molécules de cyclodextrine pour favoriser l'adsorption du bisphénol A^[124].

La recherche d'adsorbants verts est donc actuellement en plein essor dans le monde académique. La littérature concernant les adsorbants magnétiques est moins riche mais a pris de l'ampleur ces dernières années. Cependant, les matériaux magnétiques utilisés ne sont pas toujours bien contrôlés. L'expertise du laboratoire PHENIX dans ce domaine nous a donc été utile pour maîtriser la préparation des adsorbants magnétiques. En effet, le matériau magnétique n'est pas uniquement utilisé pour ses propriétés magnétiques, un contrôle judicieux de la surface par une fonctionnalisation adaptée aux polluants ciblés nous permet de renforcer les propriétés d'adsorption de la matrice polymère.

Chapitre II

Matériaux et méthodes

I Introduction.....	41
II Techniques de caractérisation.....	41
II.1 Spectrométrie d'absorption atomique.....	41
II.2 Spectrophotométrie UV-Visible	42
II.3 Mesure de magnétisme	43
II.3.1 Magnétomètre vibrant.....	43
II.3.2 Magnétomètre SQUID.....	44
III Modèles théoriques	45
III.1 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	45
III.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption	46
III.3 Les polluants modèles	48
III.3.1 Les colorants	48
III.3.2 Le p-nitrophénol.....	51
IV Ferrofluide.....	52
IV.1 Définitions.....	52
IV.2 Effet du pH sur la stabilité des ferrofluides	53
IV.3 Propriétés magnétiques des ferrofluides	55
IV.3.1 Généralités	55
IV.3.2 Propriétés magnétiques des nanoparticules.....	56
IV.3.3 Propriétés magnétiques des ferrofluides	56
IV.4 Synthèse des Ferrofluides	59
IV.5 Caractérisation des ferrofluides.....	61
IV.5.1 Nature et morphologie des particules.....	61
IV.5.2 Taille des nanoparticules.....	63
IV.5.3 Fraction volumique en particules du ferrofluide.....	63
IV.5.4 Dosage des ions sodium du ferrofluide citaté.....	64
IV.5.5 Propriétés d'adsorption des nanoparticules magnétiques	66
V Conclusion.....	74

I Introduction

Ce chapitre présente dans un premier temps les principales techniques de caractérisation et les méthodes de dosage utilisées dans ce travail. Les modèles permettant d'analyser les résultats d'adsorption des polluants par les billes magnétiques seront ensuite décrits. Puis nous donnerons les caractéristiques essentielles des molécules que nous avons choisies comme modèles de polluants organiques. Il s'agit de deux colorants, le bleu de méthylène (BM) et le méthylorange (MO) et d'un composé phénolique, le p-nitrophénol (PNP). Et enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des ferrofluides, le matériau magnétique utilisé dans la composition des billes. Nous détaillerons la synthèse et la caractérisation des nanoparticules magnétiques ainsi que leurs propriétés d'adsorption vis à vis des colorants choisis.

II Techniques de caractérisation

II.1 Spectrométrie d'absorption atomique

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

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

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

Avec $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$, l'absorbance ; I_0 , l'intensité du faisceau émis ; I , l'intensité du faisceau après la traversée de la flamme ; ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément et l (cm), la longueur de flamme traversée.

Le coefficient d'extinction molaire est déterminé par un étalonnage à la longueur d'onde λ sélectionnée avant chaque série de mesures.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique composé d'une lampe à cathode creuse, d'un brûleur, d'un nébuliseur, d'un monochromateur

et d'un photodétecteur. La cathode est constituée de l'élément à doser. L'échantillon à doser est aspiré par un capillaire jusqu'au nébuliseur, puis est pulvérisé en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Les sels ou les particules solides sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. Les atomes sont excités dans des états de plus haute énergie en absorbant la lumière émise par la source. Le photodétecteur mesure l'intensité lumineuse en sortie de flamme et un traitement électronique permet d'afficher l'absorbance A et la concentration C de l'élément considéré. L'appareil que nous avons utilisé est un appareil Perkin Elmer AAnalyst 100.

Un étalonnage spécifique à l'élément choisi est effectué avant chaque série de mesures afin de déterminer la gamme de dosage pour laquelle la courbe $A=f(C)$ est une droite. Le *tableau I* regroupe tous les éléments dosés dans ce travail avec leur gamme d'étalonnage.

Eléments	Gamme de dosage mol.L ⁻¹
Fe	$(0,25-1).10^{-4}$
Na	$(0,2-0,4).10^{-4}$
Ca	$(0,5-1,25).10^{-4}$

Tableau II.1 : gammes de concentration utilisées pour les éléments dosés dans ce travail.

Préparation des échantillons :

Avant de procéder à leur analyse, les échantillons sont préalablement dégradés dans 10 mL d'un mélange d'acide chlorhydrique concentré (37% w/w), d'acide nitrique (52,5% w/w) et d'eau distillée. Dans le cas du ferrofluide et des billes magnétiques, l'addition d'acide concentré conduit à la dissolution des nanoparticules magnétiques en ions ferriques, ce qui évite de boucher le nébuliseur. En ce qui concerne l'alginate de sodium, la formation, en milieu acide, d'acide alginique non soluble permet de récupérer la totalité des ions sodium dans le surnageant qui est analysé. Les solutions obtenues après dégradation en milieu acide sont ensuite diluées de façon à ramener la concentration de l'élément dans sa gamme de dosage. Nous avons au préalable vérifié dans chaque cas, qu'il n'y avait pas d'interférences à partir d'échantillons de concentrations connues.

II.2 Spectrophotométrie UV-Visible

Les polluants organiques choisis dans cette étude ont été dosés par spectrophotométrie UV-visible. En effet, ces polluants sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm - 800nm.

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil UVIKON 900 XL (Secoman), c'est un spectrophotomètre à double faisceaux : une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant le solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau.

L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation II.2.

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

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

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

Le détecteur du spectrophotomètre utilisé étant saturé pour une absorbance supérieure à 3, il est nécessaire de diluer les échantillons les plus concentrés avant leur dosage.

II.3 Mesure de magnétisme

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

II.3.1 Magnétomètre vibrant

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

Le dispositif expérimental utilisé a été mis au point par S. Foner à la fin des années 50^[125]. La mesure est effectuée en plaçant l'échantillon entre les pièces polaires d'un électroaimant. Celui-ci est alors mis en vibration à la fréquence de 200Hz. La vibration de l'échantillon magnétique induit dans une bobine de détection une force électromotrice (f.e.m.) proportionnelle à la dérivée temporelle du flux magnétique. Cette tension est mesurée à l'aide d'un détecteur synchrone. Une sonde de Hall reliée à un gaussmètre mesure le champ

magnétique au niveau des pièces polaires. Un ordinateur pilote le courant passant dans l'électroaimant et le détecteur synchrone, et permet de calculer l'aimantation de l'échantillon à partir du courant induit mesuré.

II.3.2 Magnétomètre SQUID

Un magnétomètre SQUID permet des mesures extrêmement précises du moment magnétique M d'un échantillon à différentes températures. De très faibles valeurs du moment magnétique (de l'ordre de 10^{-9} A.m²) peuvent ainsi être mesurées de façon fiable ; ceci permet d'étudier des échantillons de très faible volume ($V \approx 50 \mu\text{L}$), très dilués ou dans notre cas, des billes individuelles.

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

La détection de la réponse magnétique de l'échantillon se fait selon la méthode « par arrachement »^[126] :

1) L'échantillon est déplacé le long de l'axe d'une bobine de détection composée de trois enroulements de sens opposés (configuration de gradiomètre du second ordre). La variation de flux créée par le passage de l'échantillon induit un courant envoyé à une deuxième bobine placée au niveau du SQUID, et y induit un champ magnétique variable.

2) Le flux de ce champ dit de détection excite le SQUID, c'est-à-dire une petite bobine supraconductrice coupée par une jonction Josephson. Un circuit résonnant radiofréquence associé au SQUID permet d'absorber une énergie quantifiée de façon à se désexciter. La tension lue par un détecteur placé au niveau de la contre réaction du circuit résonnant est alors directement proportionnelle au flux magnétique et non à sa dérivée temporelle comme pour un magnétomètre vibrant.

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

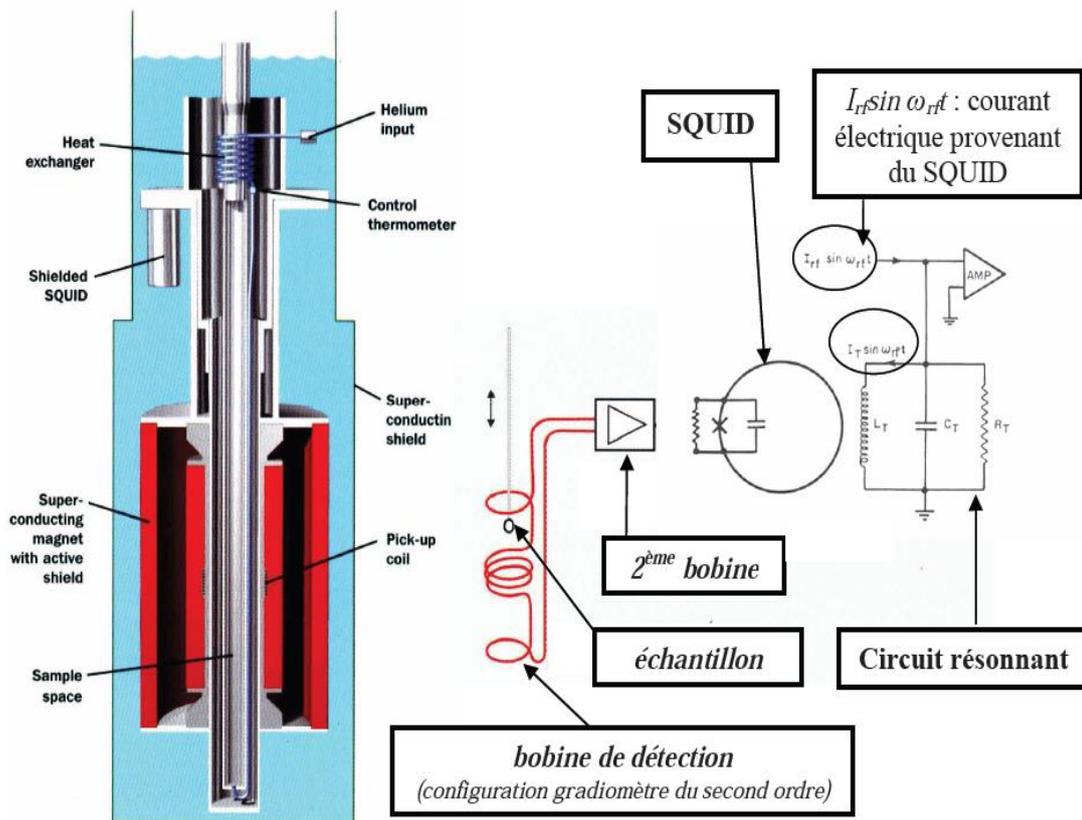


Figure II.1: schéma de principe d'un magnétomètre à SQUID^[126].

III Modèles théoriques

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

III.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté en solution. L'étude des isothermes d'adsorption est fondamentale pour décrire le comportement des interactions entre soluté et adsorbant et pour évaluer la capacité d'adsorption d'un adsorbant, elle est essentielle dans la conception d'un système d'adsorption. Il existe un grand nombre d'équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Dans cette étude, c'est le modèle de Langmuir qui décrit le mieux nos données expérimentales sur toute la gamme de concentrations. L'équation de Langmuir est fondée sur les hypothèses suivantes^[127] :

- L'adsorption a lieu sur des sites spécifiques de l'adsorbant.
- Tous les sites d'adsorption de l'adsorbant sont indépendants et énergétiquement équivalents.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées sur des sites voisins.
- La surface de l'adsorbant est homogène.
- Une seule molécule s'adsorbe sur chaque site, formant ainsi une monocouche.
- L'adsorbant a une capacité finie vis-à-vis de l'adsorbant.

L'équation de Langmuir s'écrit :

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad \text{équation II.3}$$

où Q_{eq} est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre ($mmol.g^{-1}$) ; Q_{max} , la capacité maximale d'adsorption ($mmol.g^{-1}$) ; K_L , la constante de Langmuir ($L.mmol^{-1}$) et C_{eq} , la concentration du soluté à l'équilibre dans la solution ($mmol.L^{-1}$).

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max}} C_{eq} + \frac{1}{K_L \cdot Q_{max}} \quad \text{équation II.4}$$

Les valeurs de K_L et Q_{max} peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = f(C_{eq})$.

III.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Trois étapes limitantes sont généralement considérées dans la littérature:

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

Dans notre étude, les expériences d'adsorption ont été réalisées sous agitation ce qui permet de négliger la diffusion externe.

Les données expérimentales peuvent être modélisées par des équations mathématiques. De nombreux modèles cinétiques sont reportés dans la littérature, les trois plus fréquents sont:

- Le modèle de Lagergren (modèle pseudo- cinétique d'ordre 1)^[128]

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_{eq,1} - Q_t) \quad \text{équation II.5}$$

- Le modèle de Ho et Mckay (modèle pseudo-cinétique d'ordre 2)^[129]

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_{eq,2} - Q_t)^2 \quad \text{équation II.6}$$

- Le modèle de Weber et Moris (modèle de diffusion interparticulaire)^[130]

$$Q_t = k_d \cdot t^{0,5} \quad \text{équation II.7}$$

où Q_t est la quantité de soluté adsorbé à l'instant t ; $Q_{eq,i}$, la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre; k_i , la constante cinétique ($i=1$: modèle pseudo-ordre 1; $i=2$: modèle pseudo-ordre 2) et k_d , la constante de vitesse de diffusion des espèces à l'intérieur de l'adsorbant.

On peut s'interroger sur la multitude de modèles présentés dans la littérature, c'est probablement dû à la complexité des mécanismes mis en jeu. Le plus souvent les modèles sont juste appliqués et peu commentés.

Le modèle pseudo-ordre 2, développé par Y.S.Ho et G.Mckay^[129], est celui qui est le plus utilisé pour décrire les données expérimentales de cinétique pour de nombreux biosorbants^[56]. Ce modèle suggère que la réaction d'adsorption est l'étape limitante qui

contrôle le procédé d'adsorption. Il a permis de rendre compte de nos données expérimentales sur toute la gamme de temps et c'est donc ce modèle que nous avons retenu.

La linéarisation de l'équation 6 conduit à l'équation 8. Cette dernière permet de déterminer Q_{eq} (mmol.g⁻¹) et k_2 (g.h⁻¹.mmol⁻¹) à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{t}{Q_t} = f(t)$.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_{eq}}t + \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} \quad \text{équation 11.8}$$

III.3 Les polluants modèles

Afin d'évaluer l'efficacité de nos adsorbants magnétiques ou magsorbants, nous avons choisi de travailler avec des molécules modèles de polluants organiques. Il s'agit de deux colorants, le méthylorange (MO), chargé négativement et le bleu de méthylène (BM), chargé positivement, et d'un composé phénolique faiblement ionisable, le p-nitrophénol (PNP). Ils présentent tous des chromophores et sont donc faciles à doser par spectrophotométrie UV/visible.

III.3.1 Les colorants

Les colorants synthétiques sont utilisés dans de nombreux domaines (textiles, matières plastiques, cuir, pharmacie, produits cosmétiques, alimentation, imprimerie)^[131]. De ce fait, les eaux de rejet industrielles se trouvent fortement concentrées en colorants. Ces derniers sont très stables à la chaleur et la lumière et sont difficilement biodégradables^[132, 133]. Par conséquent, il est très difficile de les éliminer des eaux usées par voie chimique et biologique^[134]. Ces polluants présentent des risques écologique et toxique pour la vie aquatique. Ils peuvent aussi être mutagènes, cancérigènes ou encore conduire à des dysfonctionnements des reins, du foie, du cerveau et du système nerveux central^[135, 136]. Par conséquent, leur présence dans le milieu naturel est hautement indésirable. Dans ce travail, nous avons utilisé deux colorants de charge différente.

- **Le méthylorange**

Le méthylorange (MO) appelé aussi hélianthine appartient à la famille des colorants azoïques car il contient le groupe azoïque $-N=N-$. C'est un indicateur coloré, utilisé dans les dosages acide-base. Il est rose-rouge en milieu acide et jaune-orange en milieu basique. Il a un pKa voisin de 3,4^[137, 138] ; sa forme acide est zwitterionique et sa forme basique anionique (figure II.2).

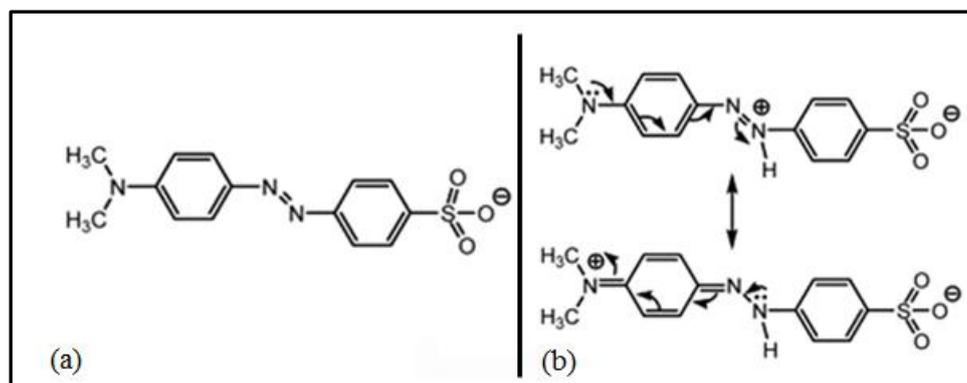


Figure II.2: structure moléculaire du méthylorange ; (a) forme anionique ; (b) forme zwitterionique ^[139].

Le méthylorange a tendance à se dimériser pour des concentrations supérieures à $0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$, ce qui conduit à la formation d'un précipité qui peut perturber les mesures^[140]. Nous avons donc travaillé le plus souvent en milieu dilué. Le méthylorange absorbe la lumière dans le domaine visible, il a donc été dosé par spectrophotométrie UV-visible. Les mesures ont été effectuées en milieu basique à $\lambda=460 \text{ nm}$. Un exemple de spectre du méthylorange est présenté sur la figure II.3 (gauche).

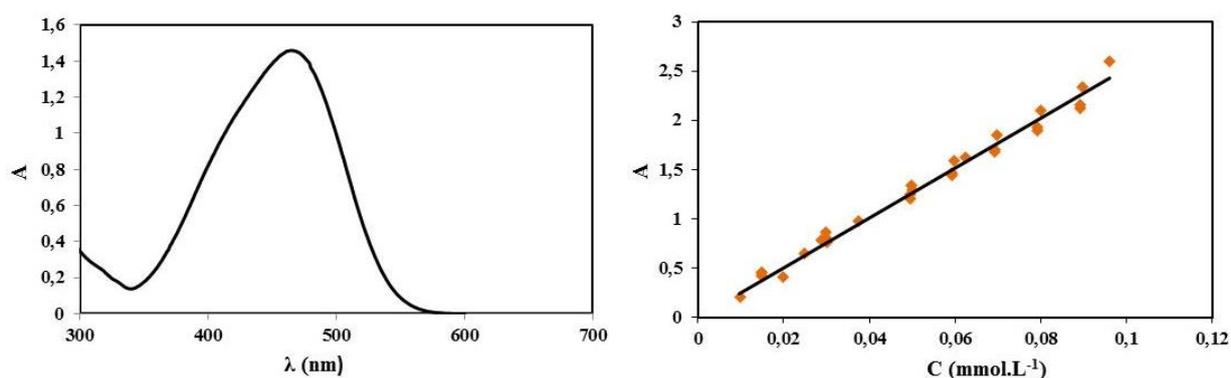


Figure II.3: spectre UV-visible (gauche) et droite d'étalonnage (droite) du méthylorange

Le coefficient d'extinction molaire a été déterminé à partir d'une droite d'étalonnage effectuée avec des solutions de méthylorange de concentration connue. Sa valeur ainsi que les principales caractéristiques des polluants utilisés sont reportés dans le tableau II.2.

	Bleu de méthylène (BM)	Méthylorange (MO)	p-nitrophénol (PNP)
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$	$C_{14}H_{14}N_3O_3S^-Na^+$	$C_6H_5NO_3$
pK _a	charge toujours positive	3,4	7,2
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	373,90	327,34	139,11
Solubilité	0,14 mol.L ⁻¹ 50g.L ⁻¹	$1,5 \cdot 10^{-2}$ mol.L ⁻¹ 5 g.L ⁻¹	$8,6 \cdot 10^{-2}$ mol.L ⁻¹ 12 g.L ⁻¹
Coefficient d'extinction molaire ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	83243 à 664 nm	25322 à 460 nm (milieu basique)	18103 à 400 nm 3073,6 à 259 nm (milieu basique)

Tableau II.2: caractéristiques des polluants modèles utilisés lors de ce travail

- Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) ou chlorhydrate de tétraméthylthionine est un colorant dérivé de la phénothiazine. C'est un composé sulfuré dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un cycle constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone^[141] (figure II.4).

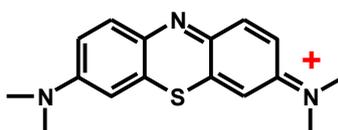


Figure II.4: structure moléculaire du bleu de méthylène.

Il se présente sous forme de poudre bleu foncé. Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore en raison de la perte du doublet libre de l'azote et de l'introduction d'un atome d'hydrogène^[142].

En outre, le bleu de méthylène peut former des dimères ou des trimères^[143, 144].

K. Bergmann et C.T. O'Konski indiquent que la formation de dimère peut intervenir dans des solutions relativement diluées (de l'ordre de 10^{-6} mol.L⁻¹) et que la dimérisation est favorisée par une concentration croissante en bleu de méthylène. Le bleu de méthylène a également tendance à perdre un groupement méthyle en milieu très basique, ce qui conduit à la formation de triméthylthionine (TMT), une impureté du bleu de méthylène^[145].

Le bleu de méthylène a été dosé par spectrophotométrie UV-visible. Les mesures ont été effectuées à $\lambda=664$ nm. La courbe d'étalonnage et un exemple de spectre sont présentés sur la *figure II.5*.

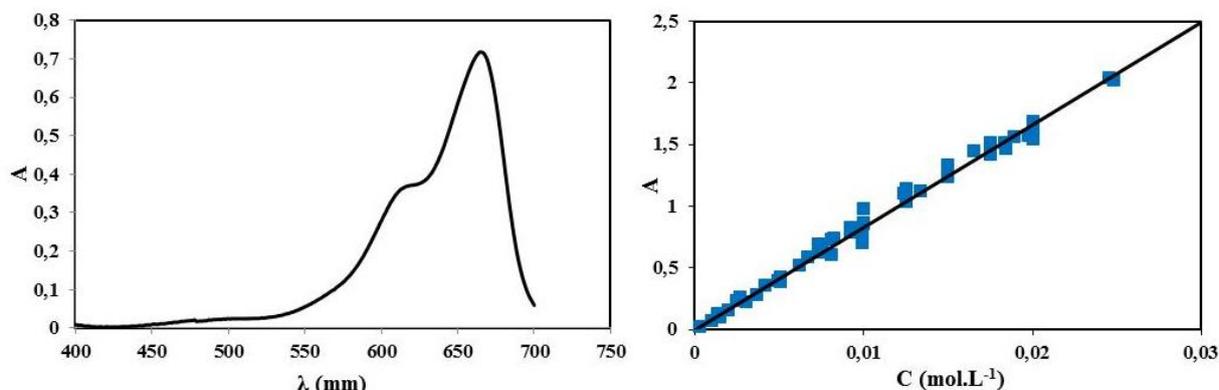


Figure II.5: spectre UV-visible (gauche) et droite d'étalonnage (droite) du bleu de méthylène.

III.3.2 Le p-nitrophénol

Le p-nitrophénol (noté PNP), appelé aussi 4-nitrophénol ou 4-hydroxynitrobenzene, comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzénique (*figure II.6*).

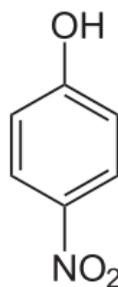


Figure II.6: structure moléculaire du p-nitrophénol.

C'est l'un des dérivés phénoliques les plus utilisés dans de nombreux domaines et matériaux tels que l'industrie pharmaceutique, la pétrochimie, les pesticides, les plastiques, et en papeterie^[47, 146]. Le p-nitrophénol est un sous-produit de l'hydrolyse enzymatique du parathion et parathion-méthyl, deux composés organophosphorés présents dans les pesticides^[147, 148]. La toxicité du p-nitrophénol sur les systèmes biologiques a conduit à sa classification comme polluant prioritaire par l'Environmental Protection Agency des États-Unis (EPA)^[147, 149].

Le p-nitrophénol est un acide faible, il possède un pKa voisin de 7,2^[73, 150]; au dessous de cette valeur, il est sous sa forme moléculaire incolore alors que sa forme phénolate

négative est de couleur jaune. Le p-nitrophénol a été dosé par spectrophotométrie UV-visible en milieu basique à $\lambda=400$ nm. La courbe d'étalonnage et un exemple de spectre du p-nitrophénol sont présentés sur la *figure II.7*.

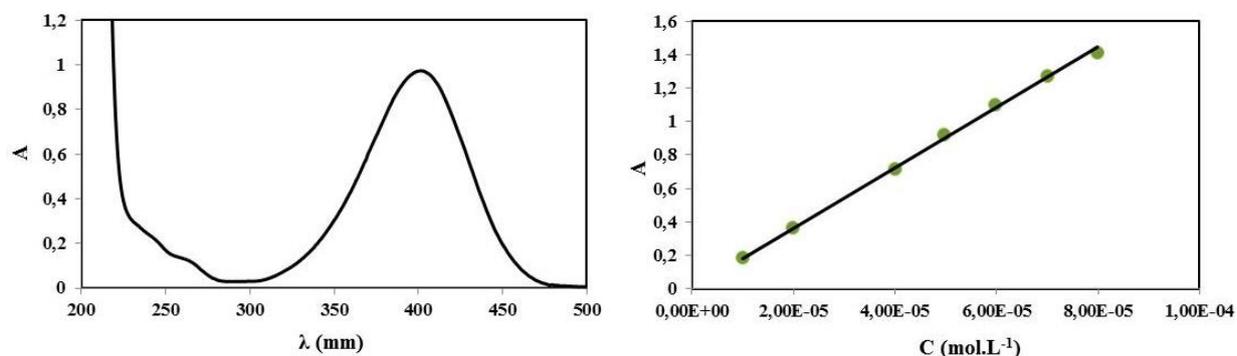


Figure II.7: spectre UV-visible (*gauche*) et droite d'étalonnage (*droite*) du paranitrophénol.

Le p-nitrophénol absorbe à 259 nm qui est la longueur d'onde choisie pour doser le CPC, nous avons donc également effectué un étalonnage du p-nitrophénol à 259 nm (*figure II.8*).

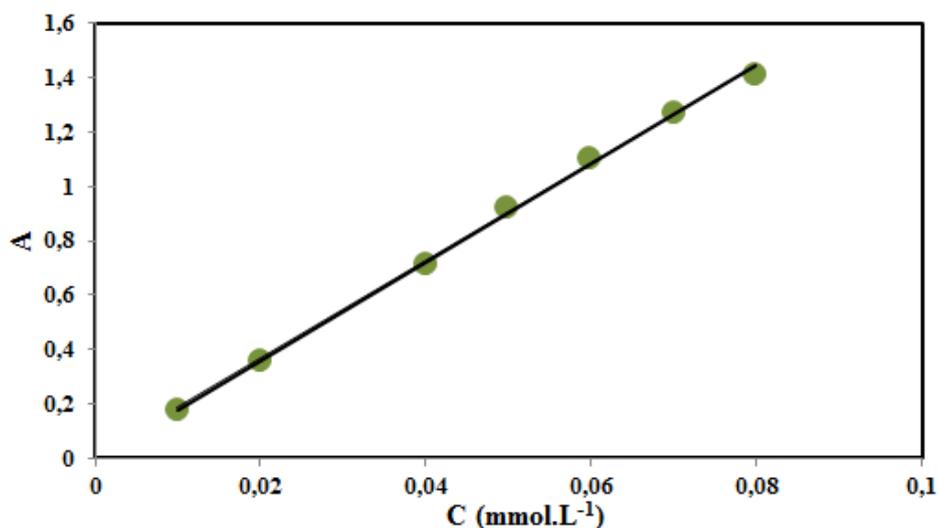


Figure II.8: droite d'étalonnage du p-nitrophénol effectuée à 259 nm.

IV Ferrofluide

IV.1 Définitions

Le matériau magnétique utilisé dans ce travail est une solution colloïdale de nanoparticules magnétiques dispersées dans un liquide porteur, appelée « ferrofluide ». La réponse magnétique d'un ferrofluide est due à l'interaction des particules magnétiques avec les molécules de solvant qui les entourent. Ces interactions sont suffisamment importantes

pour transmettre le comportement magnétique des nanoparticules à l'ensemble de la dispersion. Le ferrofluide est donc capable de se déplacer sans séparation de phase sous l'action d'un champ magnétique. Cette propriété permet de classer les ferrofluides dans la catégorie des matériaux intelligents.

L'utilisation des ferrofluides est conditionnée par leur stabilité. Elle est assurée par des répulsions interparticulaires qui contrebalancent les attractions entre les particules telles que les forces de Van de Waals ou les interactions dipolaires magnétiques. Selon la nature du solvant, les ferrofluides sont classés en deux catégories :

- **Ferrofluide surfacté** : dans ce cas, le solvant est non polaire (solvants organiques ou huiles). La stabilité du ferrofluide provient des répulsions stériques entre particules dues aux molécules de tensioactif ou polymère adsorbées à leur surface et compatibles avec le solvant.
- **Ferrofluide ionique** : dans ce cas, le solvant est polaire (eau). La surface des nanoparticules est chargée et la stabilité de ce ferrofluide est assurée par des répulsions électrostatiques. La charge superficielle des nanoparticules magnétiques provient de l'ionisation des groupements hydroxyle de surface au contact de l'eau ou de l'adsorption à la surface des particules de molécules organiques ionisables^[151].

IV.2 Effet du pH sur la stabilité des ferrofluides

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé des ferrofluides ioniques constitués de nanoparticules de maghémite fonctionnalisées ou non par des ions citrate et dispersées dans l'eau. La stabilité de ces ferrofluides dépend de la densité superficielle de charge des nanoparticules qui elle-même dépend de la nature de la surface des nanoparticules et du pH de la solution.

Dans l'eau, la surface des nanoparticules est fortement hydratée et possède des groupements hydroxyle ionisables dont des propriétés acido-basiques peuvent être représentées simplement par les équilibres suivants :



Fe représente un atome de fer à la surface des nanoparticules.

Les particules changent de signe par addition de base ou d'acide. La densité superficielle de charge est donc contrôlée par le pH de la solution comme l'illustre la *figure II.9* représentant l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour un ferrofluide à base de nanoparticules de maghémite non fonctionnalisées. Le point de charge nulle (PCN) qui correspond au pH pour lequel on observe une inversion de charge est une caractéristique de l'oxyde considéré : il est de l'ordre de [7-8] dans le cas de la maghémite. Au voisinage du PCN, les répulsions électrostatiques sont trop faibles pour assurer la stabilité du ferrofluide, les particules s'agrègent, et on observe un précipité magnétique appelé « FLOC ». En milieu acide ou basique, les particules sont chargées et en présence de contre-ions non flocculants, le ferrofluide est stable, c'est un « SOL ». La *figure II.9* résume l'effet du pH sur la stabilité des ferrofluides constitués de nanoparticules non fonctionnalisées.

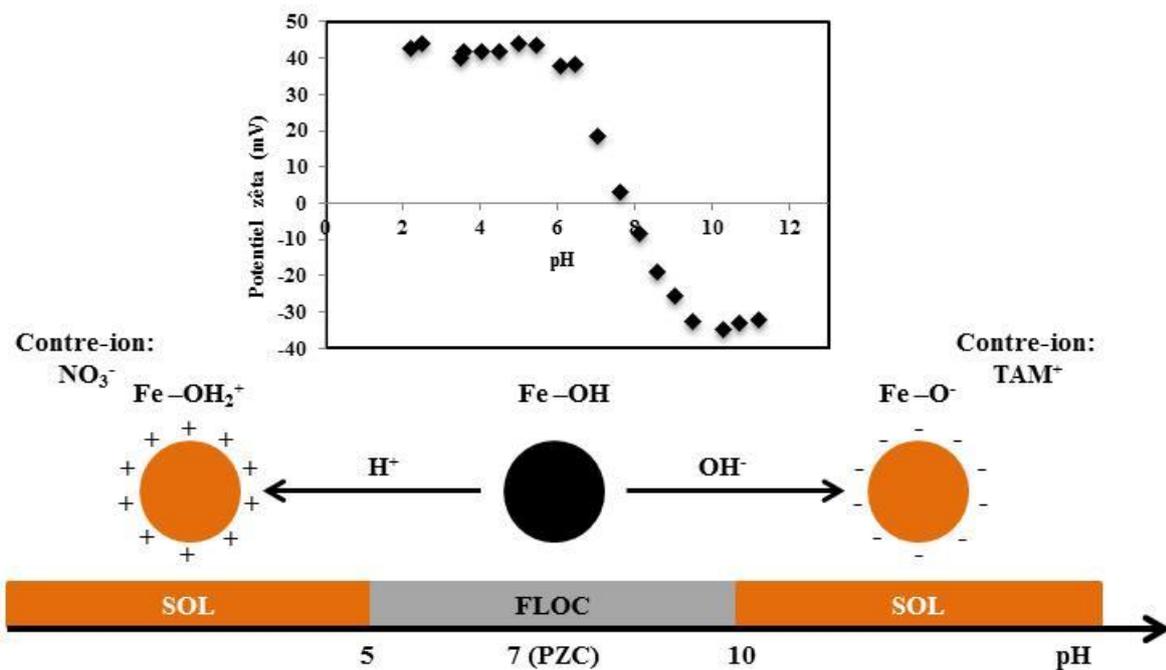


Figure II.9: effet du pH sur le potentiel zêta (haut) et la stabilité (bas) d'un ferrofluide ionique constitué de nanoparticules non fonctionnalisées.

Le domaine de stabilité des ferrofluides en fonction du pH est profondément modifié lorsque les particules sont fonctionnalisées par des molécules organiques ionisables comme par exemple, les ions citrate. Dans ce cas, le ferrofluide sera nommé « ferrofluide citraté ». Les ions citrate s'adsorbent à la surface des particules, leurs fonctions carboxylate complexant le fer superficiel. Il reste en moyenne une à deux fonctions carboxylate libres par ion citrate qui assurent la charge des nanoparticules^[152]. En milieu acide (pH < 5), les groupements carboxylate sont protonés, la charge de surface s'annule et le ferrofluide précipite. A un pH

supérieur à 5, la surface des nanoparticules fonctionnalisées par les ions citrate est chargée négativement avec des contre-ions Na^+ , ce qui assure la stabilité colloïdale du ferrofluide (figure II.10). En particulier, le ferrofluide est stable à un pH voisin de 7, il pourra ainsi former une dispersion stable en milieu alginate.

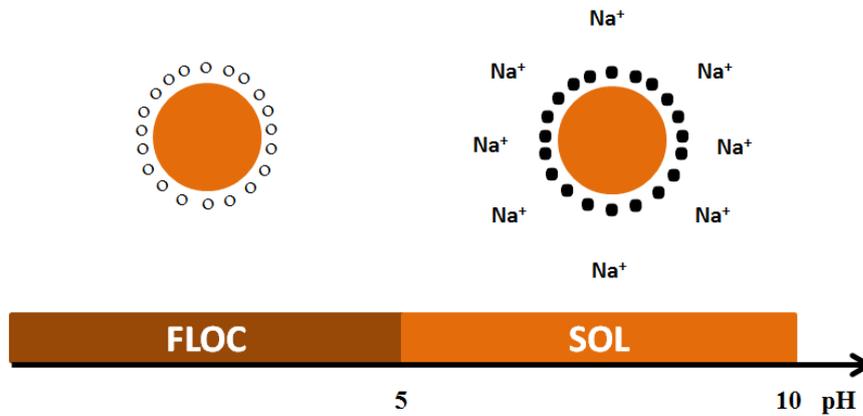


Figure II.10: effet du pH sur la stabilité d'un ferrofluide à base de nanoparticules fonctionnalisées par des ions citrate (○ COOH et ● COO^-).

IV.3 Propriétés magnétiques des ferrofluides

IV.3.1 Généralités

L'orientation des moments magnétiques individuels des atomes dans un matériau, lors de l'application d'un champ magnétique extérieur, permet de connaître le type de comportement magnétique. Le tableau II.3 reporte les différents types de magnétisme :

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

Tableau II.3: les différents types de magnétisme selon l'orientation des moments magnétiques individuels en appliquant un champ magnétique extérieur.

IV.3.2 Propriétés magnétiques des nanoparticules

Les nanoparticules utilisées pour préparer des ferrofluides présentent un comportement de type ferromagnétique ou ferrimagnétique. Elles sont suffisamment petites pour considérer chaque particule comme un monodomaine magnétique, elles présentent donc une aimantation permanente. Cela signifie que chaque particule porte un moment magnétique permanent M . L'intensité de ce moment est donnée par l'équation II.9.

$$M = m_s \times V \quad \text{équation II.9}$$

Avec m_s , l'aimantation spécifique du matériau constituant les particules et V , volume d'une particule.

Pour des particules de maghémite, l'aimantation spécifique m_s est égale à $3,1 \cdot 10^5 \text{ A.m}^{-1}$, ce qui conduit, pour une particule de diamètre égal à 7 nm à une valeur du moment magnétique M égale à $5,4 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$, soit environ 6000 μ_B (μ_B : magnéton de Bohr). Ces nanoparticules sont magnétiquement uniaxiales: en absence de champ magnétique, le moment magnétique des particules est orienté dans la direction de facile aimantation coïncidant en général avec l'axe optique de la nanoparticule. L'énergie à fournir pour passer d'une direction de facile aimantation à l'autre est définie par l'énergie d'anisotropie (E_a) qui dépend de la nature du matériau, de la forme et de la taille des particules ainsi que de leur état de surface. Cette barrière d'énergie peut être surmontée en appliquant un champ magnétique (H) ou par agitation thermique ($k_B T$), k_B étant la constante de Boltzmann et T la température.

IV.3.3 Propriétés magnétiques des ferrofluides

En champ faible, le comportement magnétique est régi par le rapport $\frac{E_a}{k_B T}$:

- $\frac{E_a}{k_B T} \gg 1$: le moment magnétique est bloqué dans sa direction de facile aimantation et ne peut se réorienter que par rotation mécanique de l'ensemble de la particule. Dans une matrice solide, cette rotation n'est pas possible. Par contre dans une matrice liquide, cette rotation peut avoir lieu, on dit alors que le liquide est superparamagnétique.
- $\frac{E_a}{k_B T} \ll 1$: le moment magnétique est libre de tourner au sein de la particule sous l'action de l'agitation thermique que la matrice soit solide ou liquide, le comportement est donc toujours superparamagnétique.

Dans le cas des ferrofluides utilisés dans ce travail, E_a est légèrement inférieure à $k_B T$ à température ambiante.

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

La courbe d'aimantation d'un ferrofluide, qui représente la variation de son aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H , donne des informations sur la taille des particules, leur fraction volumique et les interactions magnétiques entre particules (*figure II.11*). L'aimantation est mesurée à température ambiante en plaçant l'échantillon dans un magnétomètre vibrant monté au laboratoire par J.C. Bacri et al.^[153].

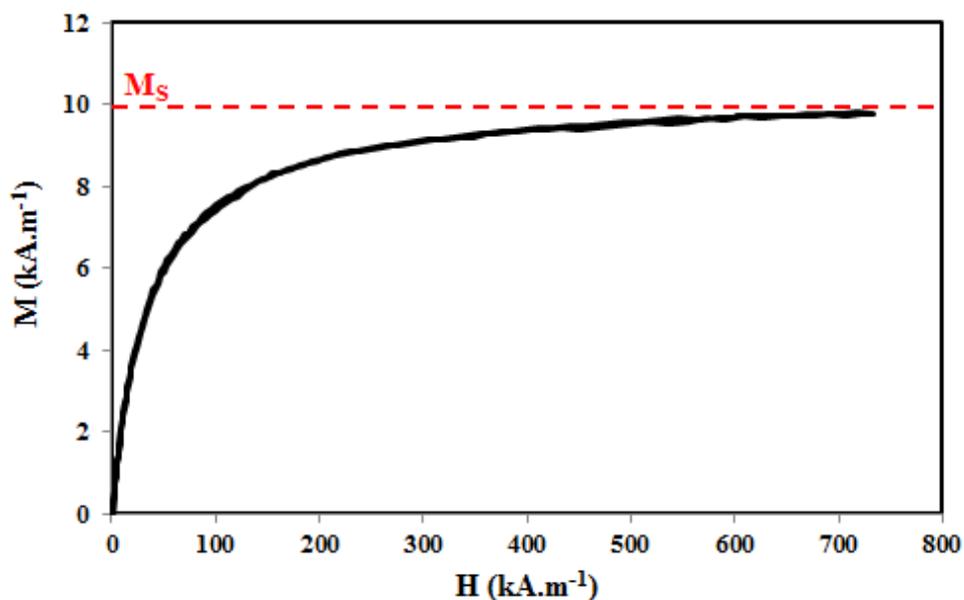


Figure II.11: exemple de courbe d'aimantation obtenue pour un ferrofluide à base de nanoparticules magnétiques non fonctionnalisées ; $\Phi=3,16\%$.

A partir de cette courbe, nous pouvons déterminer l'aimantation à saturation (M_s) de l'échantillon et la susceptibilité magnétique χ du matériau. Cette dernière est caractéristique du matériau et est mesurée à partir de la pente à l'origine de la courbe d'aimantation (*équation II.10*).

$$\chi = \left. \frac{dM}{dH} \right|_0 \quad \text{équation II.10}$$

A haut champ magnétique, toutes les particules sont orientées selon H et l'aimantation à saturation M_S est proportionnelle à la fraction volumique en particules du ferrofluide (équation II.11).

$$M_S = m_S \times \Phi \quad \text{équation II.11}$$

En l'absence d'interaction entre particules, c'est-à-dire pour des suspensions diluées (fraction volumique < 1%), la courbe d'aimantation d'un ferrofluide constitué de particules de diamètre d est bien décrite par la formule de Langevin (équation II.12).

$$\frac{M(H)}{M_S} = \coth\left(\frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}\right) - \left(\frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}\right)^{-1} = L(H, d) \quad \text{équation II.12}$$

Avec k_B , la constante de Boltzmann, T, la température et μ_0 , la perméabilité dans le vide ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$).

La distribution des diamètres des nanoparticules est décrit par une distribution de type log-normale P(d) avec un diamètre moyen d_0 et une polydispersité σ (équation II.13).

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

L'aimantation à saturation du ferrofluide est écrite à l'aide de l'équation II.14.

$$M_S = \frac{m_S V_{particules}}{V_T} = \frac{m_S \int_0^{+\infty} N \frac{\pi}{6} d_0^3 P(d) \partial d}{V_T} \quad \text{équation II.14}$$

Avec V_T , volume de l'échantillon.

Pour un champ magnétique H, l'aimantation s'écrit quant à elle selon l'équation II.15.

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

L'expression de $\frac{M(H)}{M_S}$ obtenue en combinant les trois équations (II.13, II.14 et II.15) ne dépend pas de la fraction volumique en particules de l'échantillon (équation II.16)

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

L'ajustement de la courbe expérimentale $M(H)$ permet donc d'accéder aux paramètres d_0 et σ de $P(d)$.

IV.4 Synthèse des Ferrofluides

La première méthode utilisée pour préparer des ferrofluides a été développée par l'américain R. Rosensweig. Elle consistait en un broyage prolongé de magnétite massive dans le solvant choisi en présence d'un agent dispersant^[154].

Dans ce travail, les ferrofluides utilisés sont préparés par voie chimique selon le procédé mis au point par R. Massart en 1980 et amélioré ensuite par les chercheurs du laboratoire^[155].

Le principe de la synthèse des deux ferrofluides ioniques que nous avons utilisés est décrit ci-dessous :

➤ Préparation des nanoparticules magnétiques :

La première étape est une coprécipitation d'un mélange de chlorure ferrique ($FeCl_3$) et de chlorure ferreux ($FeCl_2$) en milieu alcalin. On obtient un précipité constitué de nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) chargées négativement. Le précipité est ensuite transféré en milieu acide afin d'obtenir des nanoparticules de magnétite chargées positivement. En ajoutant du nitrate ferrique ($Fe(NO_3)_3$) bouillant, le précipité de magnétite est oxydé et on obtient un précipité constitué de nanoparticules de maghémite chargées positivement. Les particules sont ensuite lavées plusieurs fois à l'acétone et une fois à l'éther.

➤ Dispersion des particules et obtention d'un ferrofluide:

Les particules obtenues après le dernier lavage à l'éther sont dispersées dans de l'eau distillée. La suspension obtenue est un ferrofluide dit ferrofluide acide (*nommé FF_a*) contenant des nanoparticules de maghémite, chargés positivement avec des contre-ions nitrate (NO_3^-), dispersées dans une solution diluée d'acide nitrique de pH environ 2. Le ferrofluide est stable grâce à la présence de groupements hydroxyle chargés à la surface des particules.

➤ Fonctionnalisation des nanoparticules avec des ions citrate^[152] :

La fonctionnalisation des nanoparticules de maghémite est effectuée en ajoutant du citrate de sodium (*figure II.12*) au ferrofluide acide. Le mélange est chauffé à $80^\circ C$ et agité pendant 30 min. Après des lavages à l'acétone et à l'éther, les particules fonctionnalisées sont

dispersées dans de l'eau distillée. On obtient un ferrofluide stable dit ferrofluide citraté (nommé FF_{cit}), constitué de nanoparticules de maghémite, chargées négativement avec des contre-ions Na^+ , dispersées dans une solution diluée de citrate de sodium. Le pH du ferrofluide est d'environ 7,5.

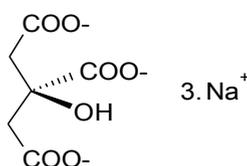


Figure II.12: formule semi-développée du citrate du sodium, $pK_a=3,08 ; 4,74$ et $5,4^{[156]}$.

Le protocole expérimental de la synthèse des deux ferrofluides est détaillé dans l'encadré ci-dessous.

Ferrofluide acide (FF_a)

- 180 g de $FeCl_2$ sont ajoutés à 100 mL d' HCl concentré ($\sim 11 \text{ mol.L}^{-1}$), puis dilués dans 3,5 L d'eau distillée.
- 715 mL de $FeCl_3$ ($2,2 \text{ mol.L}^{-1}$) sont introduits dans le mélange.
- Une solution concentrée d'ammoniaque (1L, $\sim 11 \text{ mol.L}^{-1}$) est ensuite ajoutée très rapidement. L'ensemble est agité vigoureusement pendant 30 minutes, puis décanté sur des plaques magnétiques.
- Le précipité obtenu est lavé une fois à l'eau.

La coprécipitation alcaline conduit à un précipité noir de magnétite (Fe_3O_4), les particules sont chargées négativement. Cette étape conditionne le rendement de la synthèse et la taille des particules.

- Le précipité est transféré en milieu acide par ajout de 2 L d'acide nitrique 2 mol.L^{-1} .
- Après 30 minutes d'agitation, la solution est à nouveau décantée.

Cette étape permet d'inverser les charges de surface. Les particules de magnétite sont alors chargées positivement avec des contre-ions NO_3^- .

- 323 g de $Fe(NO_3)_3$ solubilisés dans 800 mL d'eau distillée sont ajoutés au précipité cationique, l'ensemble est agité à ébullition pendant 30 minutes, puis décanté sur des plaques magnétiques.

Cette étape permet d'oxyder la magnétite en maghémite.

- Le précipité est lavé en milieu acide avec un mélange constitué de 2 L d'eau distillée et de 360 mL de HNO_3 (11 mol.L^{-1}).
- L'ensemble est décanté magnétiquement après 10 minutes d'agitation.
- Le précipité est lavé plusieurs fois à l'acétone, puis à l'éther diéthylique. Il est ensuite dispersé dans 1L d'eau et l'excès de solvant est évaporé par chauffage.

Cette étape consiste à éliminer tous les ions gênants accumulés lors de la synthèse et permet d'obtenir une dispersion colloïdale stable par redispersion du précipité dans un volume d'eau contrôlé.

Ferrofluide citraté (FF_{cit})

Le ferrofluide acide obtenu précédemment sert de précurseur pour la préparation du ferrofluide citraté.

- A 200 mL de ferrofluide acide, on ajoute la masse de citrate de sodium nécessaire pour avoir un rapport $\frac{[citrate]_{ajouté}}{[Fe]} = 13\%$, [Fe] étant la concentration en fer du ferrofluide acide, déterminée par SAA.
- L'ensemble est agité pendant 30 minutes, chauffé à 80°C puis décanté sur plaques magnétiques à température ambiante.
- Le précipité est lavé avec 300 mL d'acétone. L'ensemble est agité pendant 10 minutes puis à nouveau décanté sur plaques magnétiques.
- Le processus est répété 3 fois, le dernier lavage étant effectué avec de l'éther.

Le précipité obtenu est alors repris dans 200 mL d'eau distillée, l'éther résiduel étant évaporé à 60°C, on obtient un ferrofluide citraté (FF_{cit}).

IV.5 Caractérisation des ferrofluides

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les particules et les ferrofluides utilisés lors de ce travail. Notamment la taille des nanoparticules a été déterminée par diffraction des rayons X, par analyse de la courbe d'aimantation et par diffusion dynamique de la lumière. La fraction volumique en nanoparticules du ferrofluide ainsi que la force ionique de la dispersion ont également été déterminées. Toutes les grandeurs caractéristiques des ferrofluides utilisés sont reportées dans le *tableau II.4* à la fin du paragraphe.

IV.5.1 Nature et morphologie des particules

L'analyse par diffraction des rayons X des deux ferrofluides séchés et broyés est effectuée sur un diffractomètre Rigaku Ultima IV. La radiation utilisée est la raie K_α du cuivre ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes obtenus ont été indexés. Les pics, situés à 2 θ égal à 30,2; 35,3 ; 41,6 ; 50,7 ; 67,6 et 74,6 degrés, sont respectivement attribués aux plans réticulaires (220), (311), (400), (422), (511) et (440). Ils sont caractéristiques de la structure spinelle de la maghémite (*fiche JCPDS 39-1346*). La *figure II.13* reporte un exemple de diffractogramme.

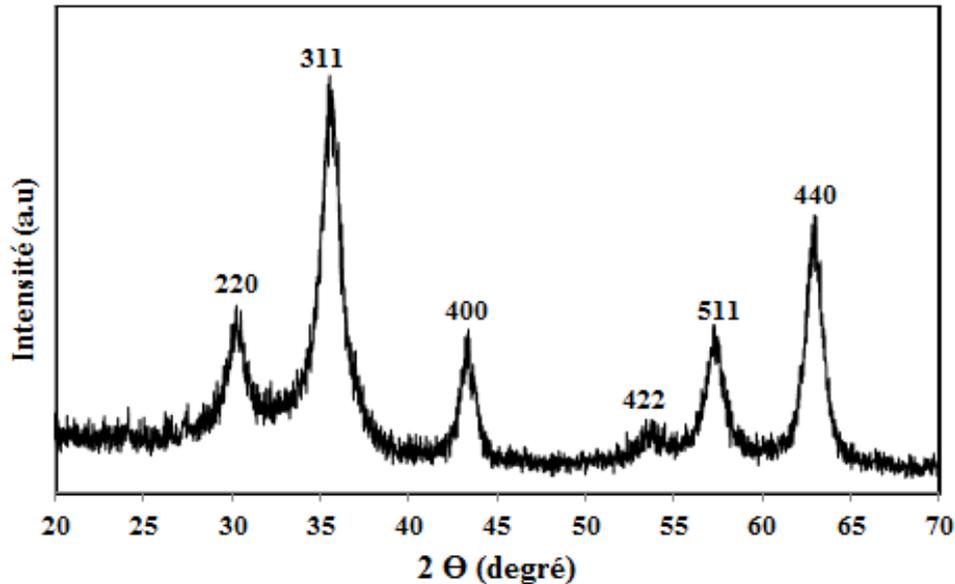


Figure II.13: diffractogramme correspondant au ferrofluide acide

La morphologie des particules est observée par microscopie électronique à transmission (MET). Cette méthode permet de visualiser les particules de maghémite qui ont un fort contraste aux électrons et ainsi d'avoir des informations sur la forme et la taille des particules. Notons que cette méthode ne permet pas d'avoir des renseignements sur l'état d'agrégation des particules dans le ferrofluide analysé à cause de l'étape de séchage des échantillons effectuée avant la caractérisation qui peut induire la formation d'agrégats. Les analyses ont été réalisées au sein du service de microscopie électronique de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) sur un microscope JEOL 100 CX opérant à 100kV. Un exemple de cliché est présenté sur la *figure II.14*; les particules sont globalement sphériques et de taille nanométrique. Elles présentent une importante polydispersité en tailles.

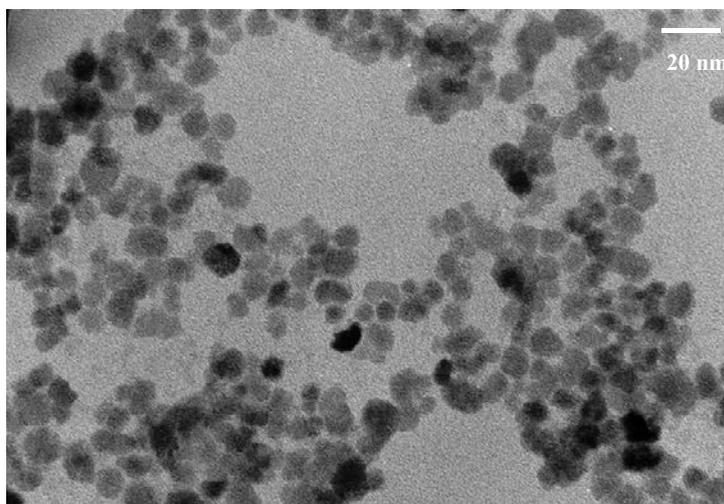


Figure II.14: exemple de cliché de microscopie électronique à transmission des nanoparticules de maghémite.

IV.5.2 Taille des nanoparticules

Trois techniques différentes ont été utilisées pour déterminer la taille des particules. La diffraction des rayons X permet d'avoir accès au diamètre cristallin (D_{RX}), les mesures d'aimantation conduisent au diamètre magnétique (D_{AIM}) et la diffusion dynamique de la lumière nous donne le diamètre hydrodynamique (D_{DLS}).

- **Diffraction des rayons X**

A partir du diffractogramme représenté sur la *figure II.13*, nous pouvons accéder au diamètre moyen des particules à l'aide de la relation de Scherrer (*équation II.17*) :

$$D_{RX} = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta_{max}} \quad \text{équation II.17}$$

avec λ , la longueur d'onde du rayonnement utilisé, θ_{max} , l'angle de Bragg du pic (en radian) et $\Delta(2\theta)$, l'élargissement du pic à mi-hauteur (en radian).

- **Mesures d'aimantation**

La courbe d'aimantation du ferrofluide permet de déterminer le diamètre magnétique (D_{AIM}) des particules et leur polydispersité (σ_{AIM}) en ajustant la courbe d'aimantation à l'aide de l'*équation II.16*.

- **Diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering-DLS)**

La mesure du diamètre hydrodynamique D_{DLS} a été réalisée à l'aide d'un Zetasizer NanoZS Malvern pour une fraction volumique en nanoparticules (Φ) égale à 0,038%. Cette mesure donne des diamètres plus importants que les deux autres car elle prend en compte la couche de solvation autour des nanoparticules et l'agrégation des particules (*tableau II.4*).

Comme le montrent les valeurs reportées dans le *tableau II.4*, les diamètres obtenus par mesures d'aimantation et par la diffraction des rayons X sont proches et de l'ordre de 7 nm. Par contre, comme il était attendu le diamètre hydrodynamique est beaucoup plus grand (26 nm).

IV.5.3 Fraction volumique en particules du ferrofluide

La quantité de nanoparticules dans le ferrofluide a été déterminée à partir du dosage du fer dans le ferrofluide par deux méthodes :

- **Spectrométrie d'absorption atomique**

Le dosage du fer a été effectué après dissolution complète des nanoparticules en ions ferriques selon le protocole décrit précédemment (*paragraphe II.1*).

La fraction volumique en particules (Φ) est déduite de la concentration en fer [Fe] (mol.L^{-1}) à l'aide de l'équation II.18.

$$\Phi = \frac{V_m}{V_s} = \frac{[\text{Fe}] \cdot M_{\text{magh}}}{2000 \cdot \rho_{\text{magh}}} \quad \text{équation II.18}$$

avec M_{magh} , la masse molaire de la maghémite (160 g.mol^{-1}) ; ρ_{magh} , la masse volumique de la maghémite ($5,1 \text{ g.cm}^{-3}$) ; V_s , le volume de la solution (en cm^3) et V_m , le volume occupé par l'ensemble des nanoparticules de maghémite (en cm^3).

- **Mesure d'aimantation**

La fraction volumique est déterminée également par mesure d'aimantation à partir de l'équation II.11.

Les valeurs issues des deux méthodes sont proches (*tableau II.4*), nous avons utilisé les valeurs obtenues par spectrométrie d'absorption atomique dans les calculs.

IV.5.4 Dosage des ions sodium du ferrofluide citaté

Nous avons rappelé précédemment qu'un ion citrate est fixé à la surface des nanoparticules par l'intermédiaire du groupement OH et de un ou deux groupements carboxylate en moyenne. Ainsi il reste une ou deux fonctions carboxylate libres par ion citrate adsorbé qui sont à l'origine de la charge négative des particules^[152], cette charge négative est compensée par des contre-ions sodium. Le dosage des ions sodium nous renseigne donc sur le nombre de charges des nanoparticules, chaque ion sodium correspondant à une charge de surface.

Le dosage des ions sodium par spectrométrie d'absorption atomique a été effectué en deux étapes.

La première étape consiste à doser la totalité des ions Na^+ présents dans le ferrofluide ($[\text{Na}]_T$).

La deuxième étape sert à déterminer la quantité d'ions sodium dans la solution ($[Na]_S$) obtenu après avoir centrifugé pendant 30 minutes (7000 tr.min^{-1}) 10 mL de ferrofluide citraté sur une membrane Macrosep (30 kDa).

La quantité d'ions sodium associés aux fonctions carboxylate libres des ions citrate fonctionnalisant les nanoparticules ($[Na]_{NP}$) est déterminée à partir de l'équation :

$$[Na]_{NP} = [Na]_T - [Na]_S \quad \text{équation II.19}$$

La valeur obtenue est $[Na]_{NP} = 0,0122 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui correspond à environ 2 ions sodium par nm^2 . Cette valeur permet de déterminer la charge des particules à partir de la relation :

$$\sigma_s = \frac{[Na]_{NP} \times N_A \times q \times D \times \rho}{[Fe] \times M \times 3.10^{-6}} = 1,152.10^9 \times D \times \frac{[Na]_{NP}}{[Fe]} \quad \text{équation II.20}$$

Avec $[Na]_{NP}$, la concentration des ions sodium contre-ions des fonctions carboxylate (mol.L^{-1}); N_A , le nombre d'avogadro ; q , la charge élémentaire (C) ; D , le diamètre moyen des nanoparticules (cm), M , la masse molaire de la maghémite (160 g.mol^{-1}) ; ρ , la masse volumique de la maghémite (g.cm^{-3}), $[Fe]$: la concentration en fer du ferrofluide (mol.L^{-1}).

On obtient une charge σ_s d'environ $36 \mu\text{C.cm}^{-2}$.

La quantité de sodium $[Na]_{NP}$ correspond également au nombre de cations échangeables lors de l'adsorption des polluants. Cette quantité est ramenée en millimoles par gramme de maghémite à l'aide de l'équation II.21. On trouve $0,61 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{magh}}$.

$$[Na]_{NP} (\text{mol. g}^{-1}_{\text{magh}}) = \frac{[Na]_{NP} (\text{mol. L}^{-1}) \times V(L)}{m_{\text{magh}} (g)} \quad \text{équation II.21}$$

Avec V , le volume de l'échantillon (10 mL) et m_{magh} , la masse de maghémite.

Les nanoparticules étant dispersées dans une solution de citrate de sodium, le dosage des ions Na^+ présents dans la solution permet aussi de déterminer la force ionique (I) du ferrofluide sachant que : $[Na]_S = 3[\text{Cit}]_S$, les ions citrate étant totalement déprotonés au pH de l'étude.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} ([Na]_S + 9[\text{Cit}]_S) = 2[Na]_S \quad \text{équation II.22}$$

Avec C_i , la concentration molaire de l'ion i , Z_i , sa valence et $[\text{Cit}]_S$, la concentration en ions citrate dans la solution.

Les caractéristiques des ferrofluides issus des différentes synthèses que nous avons effectuées sont proches, ce qui montre que le mode opératoire est reproductible. Nous avons reporté dans le *tableau II.4* les grandeurs pour une synthèse représentative de chaque type de ferrofluide.

Caractéristiques		FF _a	FF _{cit}
[Fe] (mol.L ⁻¹)		2,15 (SAA)	1,33 (SAA)
Φ (%)		3,43% (SAA)	2,12% (SAA)
		3,16% (AIM)	2,21% (AIM)
M _S (kA.m ⁻¹)		9,8	6,8
χ		0,262	0,244
pH		≈1,6	≈7,5
Diamètre (nm)	D _{RX}	6,8	6,4
	D _{AIM}	7,2	7,2
	σ _{AIM}	0,3	0,3
	D _{DLS}	23	-
[Na] _{NP} (mmol.g ⁻¹ _{magh})		-	0,61
Force ionique I (mol.L ⁻¹)		0,025	0,56

Tableau II.4: caractéristiques des ferrofluides en fin de synthèse utilisés dans ce travail (remarque : dans le cas du ferrofluide acide la force ionique est due à l'acide nitrique et est déterminée à partir du pH) ; AIM : valeurs obtenues à partir de la courbe d'aimantation du ferrofluide ; SAA : valeurs obtenues à partir de dosage par spectrométrie d'absorption atomique.

IV.5.5 Propriétés d'adsorption des nanoparticules magnétiques

Les nanoparticules magnétiques sont bifonctionnelles : elles confèrent leurs propriétés magnétiques aux billes et elles sont elles-mêmes de bons adsorbants.

Nous avons étudié leurs propriétés d'adsorption. L'adsorption du bleu de méthylène sur les nanoparticules fonctionnalisées par les ions citrate a été particulièrement étudiée et notamment nous avons regardé l'effet sur l'adsorption de différents paramètres tels que le pH, le temps de contact et la quantité initiale en polluant. Nous avons également construit l'isotherme d'adsorption du méthylorange par les nanoparticules non fonctionnalisées.

a) Préparation des échantillons

Pour chaque échantillon, un volume de ferrofluide connu est introduit dans un flacon de 20 mL. Le colorant à la concentration choisie (C_0) est ensuite ajouté au milieu. Le pH des échantillons est ajusté à l'aide d'une solution d'acide nitrique ou d'une solution de soude. Les échantillons sont agités à température ambiante à l'aide d'un agitateur orbital IKA (modèle KS 130 basic). Après un temps t donné, la solution est séparée des nanoparticules par une méthode appropriée à l'état de l'échantillon. Si l'échantillon est complètement floculé, un aimant suffira. Par contre si l'échantillon est stable ou partiellement floculé, il est centrifugé à 7000 tr.min^{-1} pendant 30 minutes sur une membrane Macrosep (30 kDa) afin de récupérer la solution sans nanoparticules.

La quantité de colorant présent dans le surnageant au temps t (C_t en mmol.L^{-1}) est déterminée par spectrophotométrie UV-visible. La quantité de colorant adsorbé au temps t (Q_t exprimée en millimoles par gramme de maghémite ($\text{mmol.g}^{-1}_{\text{magh}}$)) est ensuite obtenue à partir de la différence entre la quantité de colorant ajoutée et la quantité de colorant non adsorbé selon la relation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m_{\text{magh}}} \quad \text{équation II.23}$$

Avec V , le volume de l'échantillon (mL) ; m_{magh} , la masse de maghémite (g) calculée à partir du dosage du fer du ferrofluide.

b) Observations macroscopiques

Dans les deux cas étudiés, l'ajout de colorant sur le ferrofluide affecte sa stabilité. Pour les faibles concentrations en colorant, le ferrofluide reste stable. Puis lorsque la concentration en colorant augmente, une floculation partielle a lieu qui devient une floculation totale du ferrofluide quand on augmente à nouveau la concentration en colorant. La concentration pour laquelle la floculation totale a lieu dépend des quantités de nanoparticules et de colorant.

Pour l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du colorant par les nanoparticules magnétiques et la cinétique d'adsorption, nous préparerons des échantillons avec des concentrations en colorant correspondant à la floculation du ferrofluide, car dans ce cas un simple aimant permet de séparer les nanoparticules de la solution afin de doser cette dernière.

c) Adsorption du bleu de méthylène par les nanoparticules citratées

➤ Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par les nanoparticules citratées a été étudiée pour une quantité initiale en colorant égale à 146 mg.L^{-1} (figure II.15).

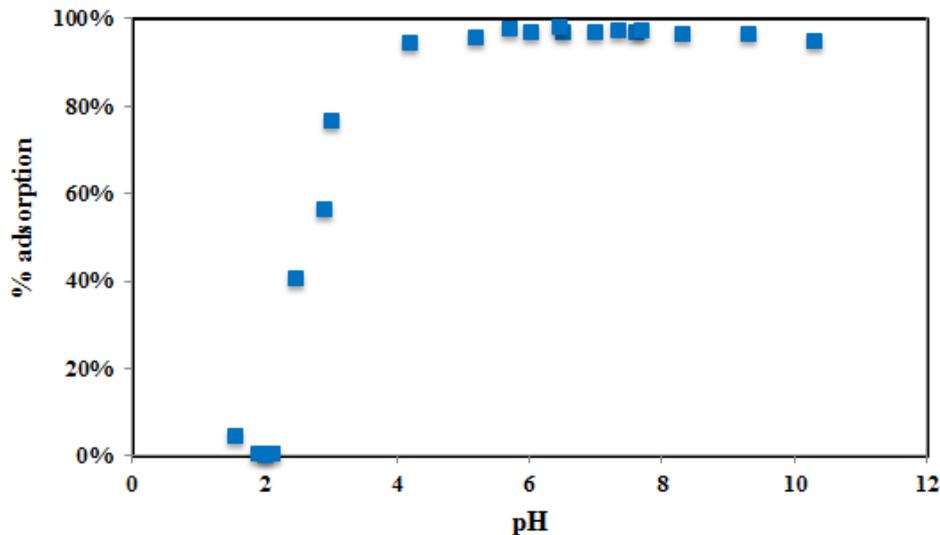


Figure II.15: effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par les nanoparticules citratées ; $C_0=0,39 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($0,207 \text{ mmol.g}_{\text{magh}}^{-1}$; 146 mg.L^{-1}) ; $t>24 \text{ heures}$; $V \approx 20 \text{ mL}$; $m_{\text{magh}}=38,6 \text{ mg}$.

La quantité de bleu de méthylène adsorbé est maximale (97 % d'adsorption) sur une gamme de pH étendue (4,2-10,3). En milieu acide, l'adsorption diminue de façon drastique jusqu'à atteindre 2% à pH 2.

L'adsorption est due à des attractions électrostatiques entre le colorant cationique et les fonctions carboxylate libres des ions citrate adsorbés à la surface des nanoparticules de maghémite. En milieu acide, la protonation des fonctions carboxylate induit une diminution des sites d'adsorption des nanoparticules, ce qui explique l'allure de la courbe dans ce domaine de pH.

➤ Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est nécessaire pour déterminer le temps d'équilibre. La figure II.16 représente l'évolution du pourcentage d'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps. La concentration initiale C_0 en colorant est égale à 150 mg.L^{-1} et le pH à 7,4 afin de se situer dans la zone correspondant au maximum d'adsorption.

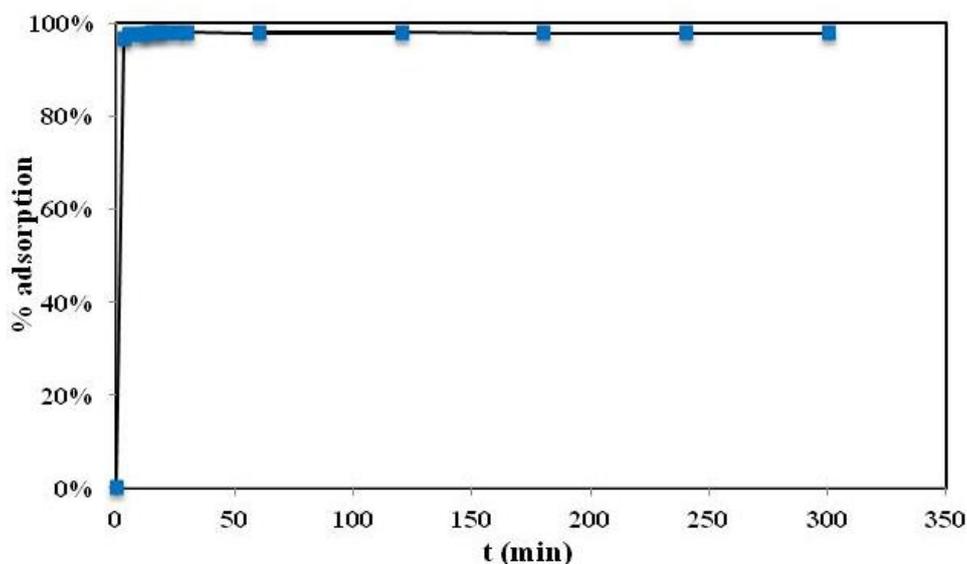


Figure II.16: effet du temps de contact sur l'adsorption du BM par les nanoparticules citratées ; $C_0=0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($0,208 \text{ mmol.g}_{\text{mag}}^{-1}$; 150 mg.L^{-1}) ; $\text{pH}_{\text{eq}}=7,4$; $V=10 \text{ mL}$; $m_{\text{mag}}=19,2 \text{ mg}$. La courbe en trait plein est un guide pour l'œil.

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les nanoparticules magnétiques est très rapide ; l'équilibre est atteint en 5 minutes environ. La quantité de colorant adsorbé à l'équilibre est de 98%. Cette cinétique rapide est couramment observée dans le cas de nanomatériaux non poreux.

➤ Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption du colorant par les nanoparticules permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau vis-à-vis du polluant. Pour ce faire, nous avons préparé des échantillons à pH environ 7,3, où l'adsorption est maximale. Les échantillons contiennent des quantités constantes de ferrofluide et des quantités croissantes de bleu de méthylène. La quantité de colorant adsorbé (Q_{eq} , mmol.g^{-1}) est reportée en fonction de la concentration en colorant restant en solution à l'équilibre (C_{eq} , mmol.L^{-1}) (figure II.17).

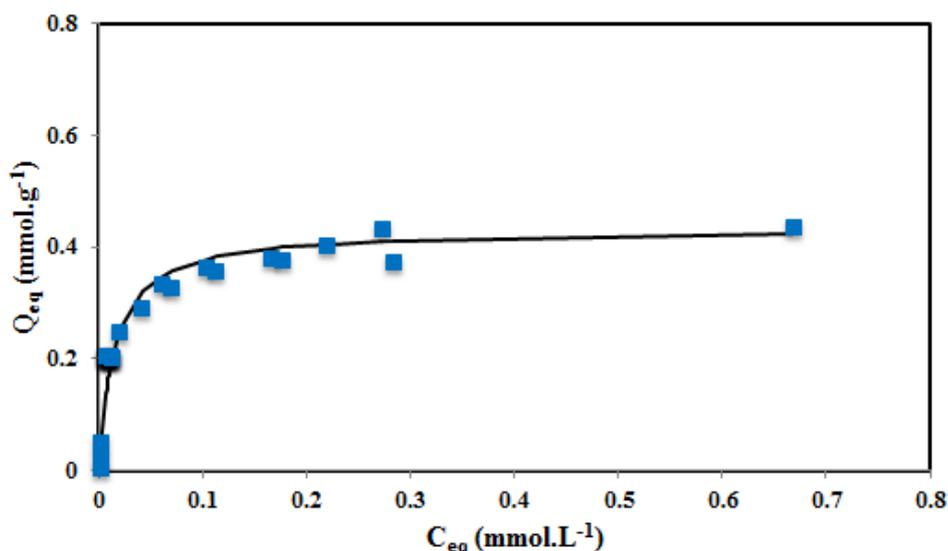
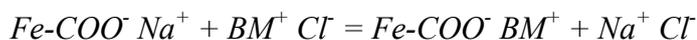


Figure II.17: isotherme d'adsorption du BM par les nanoparticules citratées ; $pH_{eq}=7,3\pm 0,4$; $m_{magh}=38\text{mg}$; $V=20\text{ mL}$; $t=24\text{h}$. La courbe en trait plein est la courbe théorique obtenue à partir des paramètres de Langmuir

La quantité de bleu de méthylène adsorbé augmente progressivement avec la quantité ajoutée jusqu'à atteindre un plateau correspondant à la capacité maximale d'adsorption du ferrofluide ($Q_{\max,exp}$) égale à $150\text{ mg.g}^{-1}_{magh}$ ($0,40\text{ mmol.g}^{-1}_{magh}$). Cette adsorption est due à un échange ionique entre les contre-ions Na^+ des fonctions carboxylate à la surface des nanoparticules et les molécules de bleu de méthylène selon la réaction :



Fe représente un atome de fer à la surface des nanoparticules

Le plateau apparaît pour une concentration en bleu de méthylène ajouté égale à $0,36\text{ mmol.g}_{magh}^{-1}$, on peut noter que cette valeur est proche de la concentration pour laquelle, nous avons observé une floculation totale du ferrofluide en présence de bleu de méthylène. Cette floculation s'explique donc par la neutralisation des charges des nanoparticules par le colorant.

Nous pouvons aussi remarquer que la capacité d'adsorption maximale est plus faible que le nombre de fonctions carboxylate calculé à partir du dosage de leurs contre-ions Na^+ ($0,61\text{ mmol.g}_{magh}^{-1}$) ce qui montre que les sites d'adsorption présents à la surface des nanoparticules ne sont pas totalement saturés par les molécules de bleu de méthylène, il en reste 29 %. Ce phénomène est peut être dû à l'encombrement stérique créé par les molécules de bleu de méthylène déjà adsorbées.

Nous avons utilisé l'équation de Langmuir présentée au début de ce chapitre pour modéliser nos données expérimentales. La courbe $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = f(C_{eq})$ est une droite de coefficient de corrélation égal à 0,9959 (figure II.18).

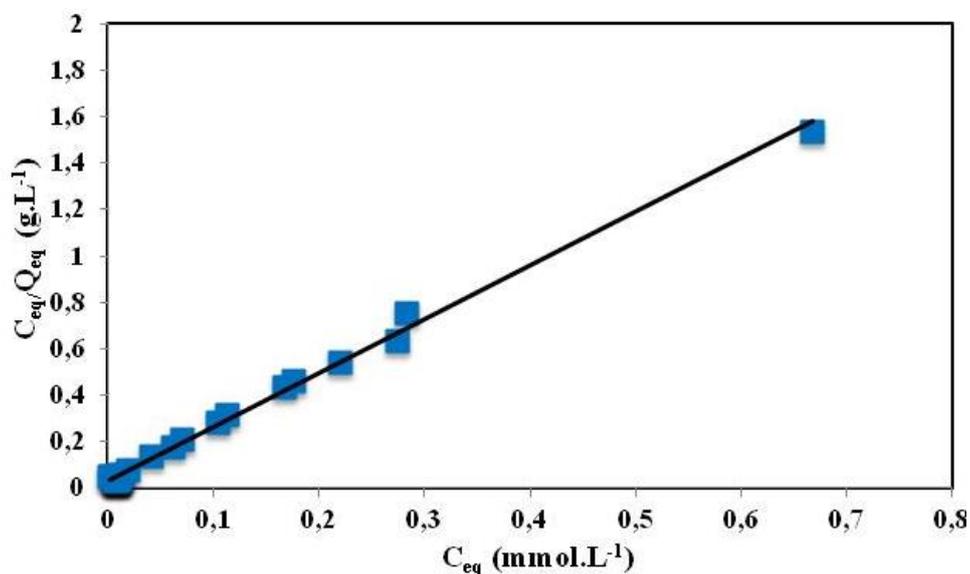


Figure II.18: linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par des nanoparticules citratées.

Le tableau II.5 reporte les paramètres de Langmuir calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = f(C_{eq})$.

$Q_{max,exp}$		$Q_{max,th}$		K_L (L.mol ⁻¹)
(mmol.g ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	(mmol.g ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	
0,40±0,02	150±7	0,432	162	68

Tableau II.5: paramètres issus de la modélisation de l'isotherme d'adsorption par l'équation de Langmuir.

La quantité adsorbée maximale obtenue à partir du modèle de Langmuir ($Q_{max,th}$) est très proche de la valeur obtenue expérimentalement ($Q_{max,exp}$). D'autre part, la courbe théorique calculée à partir des paramètres de Langmuir est en parfaite adéquation avec la courbe expérimentale (figure II.17). Ce modèle est donc parfaitement adapté pour décrire nos données. Ce qui signifie, entre autres, que les sites d'adsorption correspondant aux fonctions carboxylate sont bien indépendants et énergétiquement équivalents et qu'une seule molécule de colorant est adsorbée par site formant ainsi une monocouche.

d) Adsorption de méthylorange par les nanoparticules magnétiques non fonctionnalisées

Dans le cas du méthylorange, nous avons procédé différemment pour préparer les échantillons permettant de construire l'isotherme d'adsorption. En effet, afin de s'affranchir de la contrainte liée à l'étape de centrifugation au moment de la séparation des nanoparticules de la solution lorsque le ferrofluide n'est pas totalement floculé, nous avons séché le ferrofluide à l'étuve pour obtenir une poudre. Dans ce cas, un simple aimant permet de récupérer le surnageant pour le doser. La courbe obtenue est représentée sur la *figure II.19*.

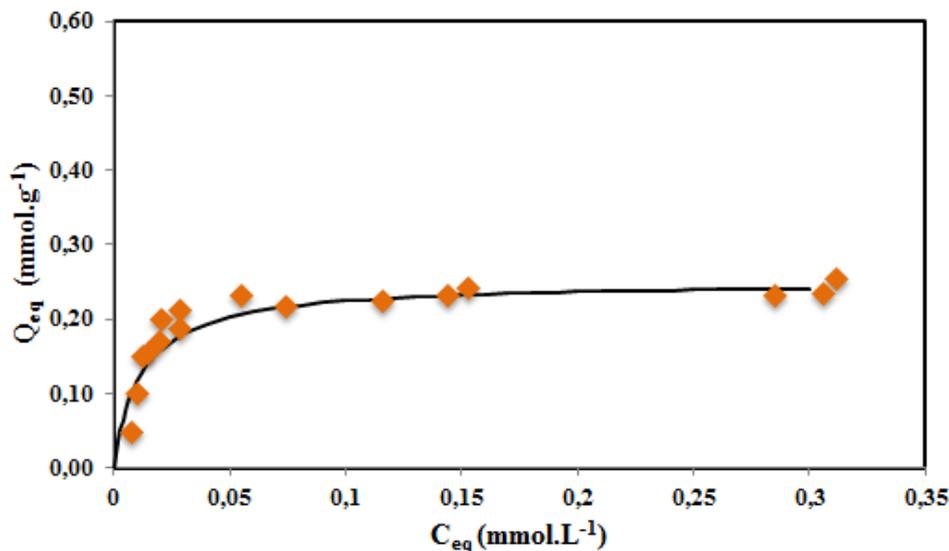
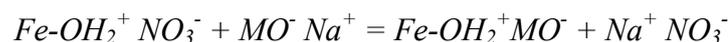


Figure II.19: isotherme d'adsorption du méthylorange par des nanoparticules de maghémite non fonctionnalisées; $pH_{eq}=4,0\pm 0,1$; $m_{magh}=40$ mg; $V=20$ mL; $t\geq 20h$. La courbe en trait plein est la courbe théorique obtenue à partir des paramètres de Langmuir.

L'isotherme d'adsorption a une allure classique avec un palier correspondant à la capacité d'adsorption maximale des nanoparticules magnétiques séchées vis-à-vis du colorant ($0,23\pm 0,01$ mmol.g⁻¹_{magh}). Au pH de l'étude (pH 4), les nanoparticules sont chargées positivement et le méthylorange est majoritairement sous sa forme anionique. L'adsorption s'explique donc par des attractions électrostatiques avec un échange ionique entre les contre-ions nitrate des nanoparticules et le méthylorange selon la réaction :



Fe représente un atome de fer à la surface des nanoparticules

L'équation de Langmuir a également été utilisée pour modéliser nos données expérimentales. Comme dans le cas du bleu de méthylène, la courbe $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = f(C_{eq})$ présentée

sur la *figure II.20* est une droite de coefficient de corrélation égal à 0,993. Le modèle de Langmuir est donc bien adapté.

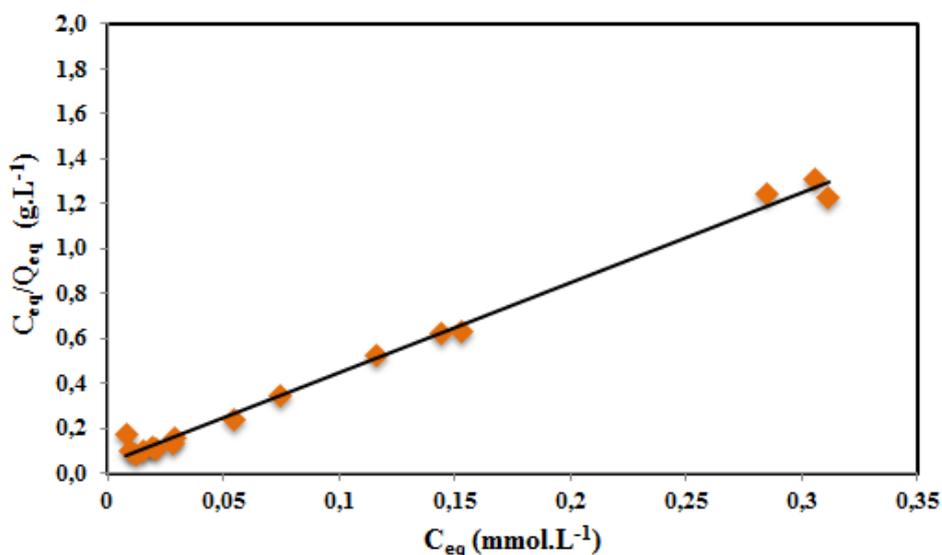


Figure II.20: linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du méthylorange par des nanoparticules magnétiques non fonctionnalisées.

Le *tableau II.6* reporte les paramètres de Langmuir. Les quantités adsorbées maximales expérimentale et théorique sont très proches, et la courbe théorique est en accord avec la courbe expérimentale, ce qui confirme que cette isotherme suit le modèle de Langmuir.

Colorant	m_{magh} (mg)	$Q_{max,exp}$		$Q_{max,th}$		K_L (L.mol ⁻¹)
		(mmol.g ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	(mmol.g ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	
Méthylorange	38	0,23±0,01	76±4	0,25	82	87
Bleu de méthylène	40	0,40±0,02	150±7	0,43	162	69

Tableau II.6: paramètres issus de la modélisation par l'équation de Langmuir des isothermes d'adsorption du méthylorange par des nanoparticules de maghémite non fonctionnalisées et du bleu de méthylène par des nanoparticules citratées.

Nous avons également reporté dans le *tableau II.6* les données obtenues précédemment pour le bleu de méthylène. La constante de Langmuir qui représente l'affinité du colorant pour les nanoparticules est du même ordre de grandeur pour les deux colorants montrant une affinité semblable vis-à-vis des nanoparticules de maghémite. Par contre, la capacité d'adsorption du méthylorange obtenue à partir d'un ferrofluide séché (0,23 mmol.g⁻¹_{magh}) est plus faible que celle obtenue dans le cas de l'adsorption du bleu de

méthylène par les nanoparticules citratées ($0,40 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{magh}}$). Le résultat est attendu puisque lors de la fonctionnalisation des nanoparticules par des ions citrate, la quantité de groupes carboxylate disponibles pour l'adsorption correspond à 1 ou 2 groupes carboxylate par ion citrate fixé. On a donc pour le bleu de méthylène en moyenne 1,5 fois plus de sites d'adsorption disponibles à la surface des nanoparticules magnétiques que pour le méthylorange. D'autre part, il y a probablement une agrégation des nanoparticules lors du séchage qui pourrait diminuer le nombre de sites disponibles pour le méthylorange.

V Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes techniques de caractérisation et les méthodes de dosage utilisées lors de ce travail ont été présentées ainsi que les modèles permettant d'analyser nos données expérimentales. Les caractéristiques essentielles des polluants modèles choisis pour évaluer les propriétés d'adsorption de nos matériaux magnétiques ont été rappelées. Et enfin le matériau magnétique que nous piégerons dans les billes a été présenté et caractérisé. Nous avons montré que les nanoparticules de maghémite ont non seulement des propriétés magnétiques intéressantes mais qu'elles sont également des adsorbants efficaces vis à vis des polluants organiques si on sait contrôler la surface des nanoparticules. Mais en raison de leur toxicité, elles ne peuvent être utilisées seules. C'est pourquoi, dans une démarche d'écoconception, nous les avons encapsulées dans les billes.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des billes

I Introduction.....	77
II Les polymères.....	77
II.1 Alginate.....	77
II.1.1 Grandeurs caractéristiques.....	80
II.1.2 L’alginate de sodium utilisé dans cette étude.....	81
II.2 Chitosane.....	82
II.2.1 Caractérisation du chitosane utilisé dans ce travail.....	84
III Les hydrogels.....	86
III.1 Généralités.....	86
III.2 Gel d’alginate.....	86
III.3 Les gels de chitosane.....	88
III.4 Méthode de synthèse de billes de biopolymère.....	90
III.4.1 Synthèse des billes d’alginate et de chitosane.....	90
III.4.2 Billes de chitosane.....	92
III.5 Caractérisation des billes.....	93
III.5.1 Morphologie des billes.....	93
III.5.2 Taille des billes.....	94
III.5.3 Taux d’humidité.....	95
III.5.4 Propriétés magnétiques des billes.....	96
III.5.5 Estimation du nombre de sites d’adsorption des billes.....	102
III.5.6 Effet du pH sur la stabilité des billes.....	106
IV Conclusion.....	109

I Introduction

La préparation et la caractérisation des billes magnétiques à base de biopolymères sont décrites dans ce chapitre.

Les billes synthétisées sont composées d'une matrice polymère naturel, chitosane ou alginate, dans laquelle sont encapsulées des nanoparticules de maghémite sous forme de ferrofluide acide ou citraté. La synthèse des billes repose sur les mécanismes de gélification propres du polymère. Les billes d'alginate ont été préparées par une réticulation ionotropique de l'alginate par des ions calcium tandis que les billes de chitosane ont été préparées par une réticulation chimique du chitosane par l'épichlorohydrine.

Dans un premier temps, nous présenterons les deux polymères, alginate et chitosane, puis nous décrirons les protocoles suivis pour synthétiser les billes. Les billes seront ensuite caractérisées. Nous étudierons leur morphologie, leur taille, leur composition chimique et leurs propriétés magnétiques.

II Les polymères

Les hydrocolloïdes sont des polymères d'origine végétale, animale, microbienne ou synthétique qui présentent des propriétés fonctionnelles d'épaississement ou de gélification des systèmes aqueux. Ces propriétés sont, notamment, à la base de leur utilisation dans le domaine alimentaire. Les polysaccharides, objets de ce travail, sont des polymères carbohydrates constitués d'unités monosaccharides liées entre elles par des liaisons glycosidiques C-O-C. Leur structure peut être linéaire ou ramifiée. Ces molécules ont des propriétés qui dépendent de leur structure et peuvent être amorphes ou même insolubles dans l'eau. La formule générale des polysaccharides peut être représentée par $-[C_x(H_2O)_y]_n-$ (où y est généralement égal à $(x-1)$). Nous nous sommes intéressés à deux biopolymères, l'alginate et le chitosane.

II.1 Alginate

L'alginate est utilisé dans de nombreux domaines (*tableau III.1*). Ses propriétés colloïdales uniques font qu'il peut être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc.

Application	Rôle de l'alginate
Agroalimentaire	Agent texturant (épaississant ou gélifiant)
Travail du papier	Amélioration de l'uniformité de surface
Production de céramiques	Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant
Pharmacie et biotechnologies	Immobilisation de cellules, diffusion contrôlée de principes actifs, empreintes dentaires
Crémage du latex	Concentration du latex naturel durant son extraction
Impression des textiles	Fixation, homogénéité de l'impression
Traitement des eaux	Agent coagulant floculant

Tableau III.1: quelques applications de l'alginate^[157].

L'alginate a été découvert par le chimiste britannique E.C. Standford. Un brevet daté du 12 Janvier 1881 montre comment il a réussi à préparer de l'alginate par extraction d'acide alginique à partir d'algues brunes avec du carbonate de sodium. L'alginate est un polysaccharide naturel relativement abondant puisqu'il constitue le composant structurel des algues brunes marines (*Phaeophyceae*). Ces algues peuvent se trouver au bord des littoraux du monde entier. L'alginate est également l'un des polysaccharides constituant la capsule entourant certaines bactéries. Il peut également être produit par fermentation microbiologique.

Les alginates sont des copolymères binaires linéaires composés de deux monomères, l' α -L-gulonate (noté G) et le β -D-mannuronate (noté M), liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4). Ces motifs M et G ayant une masse molaire identique égale à 194 g.mol⁻¹ sont organisés en blocs formant des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Les alginates sont donc considérés comme de vrais copolymères à blocs composés de régions homopolymères d'unités M (blocs M) ou G (blocs G) séparées par des zones de structure alternée (blocs MG) (*figure III.1*).

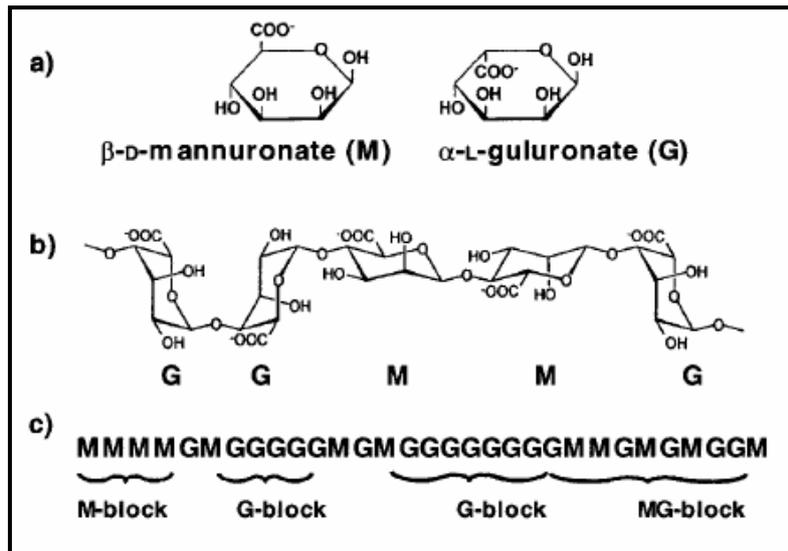


Figure III.1: présentation d'une structure d'alginate, (a) monomères mannuronate M et guluronate G ; (b) conformation des chaînes ; (c) exemple d'enchaînement des blocs M, blocs G et blocs alternés MG dans une chaîne d'alginate^[158].

La conformation des cycles monomères peut être déterminée par diffraction des rayons X^[159, 160]. L'étude d'alginate riches en mannuronate et en guluronate a montré que les blocs guluronate ont une conformation chaise 1C4 (les carbones 1 et 4 sont respectivement au-dessus et en dessous du plan moyen de la molécule) alors que les blocs mannuronate ont une conformation chaise 4C1 (figure III.2). De plus, les alginate possèdent les quatre types de liaisons glycosidiques possibles : diéquatorial (blocs M), diaxial (blocs G), équatorial-axial (blocs MG) et axial-équatorial (blocs GM)^[161].

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

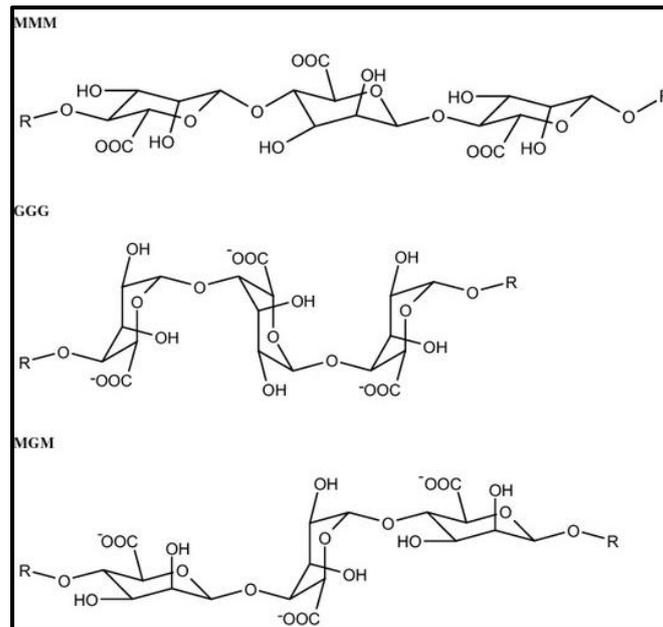


Figure III.2: Conformation des blocs M et G au sein de la chaîne d'alginate^[162].

L'alginate est également un polyélectrolyte du fait des charges négatives apportées par les fonctions carboxylate des monomères, chaque monomère ayant une charge négative. Son pK_a déterminé par différents auteurs est de l'ordre de 3,4- 4,2^[163, 164]. De ce fait, le pH joue un rôle important dans la solubilisation des alginates.

II.1.1 Grandeurs caractéristiques

Comme les polymères, l'alginate est caractérisé par différents paramètres tels que les masses molaires moyennes en masse (\overline{M}_w) et en nombre (\overline{M}_n), l'indice de polydispersité (I_p) ou encore les degrés moyens de polymérisation en nombre (DP_n) et en poids (DP_w).

- **Masses molaires moyennes**

La masse molaire moyenne en nombre \overline{M}_n est définie comme la masse totale de toutes les macromolécules dans un échantillon divisé par le nombre total de macromolécules de l'échantillon (équation III.1).

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{équation III.1}$$

N_i , le nombre de chaînes de masse molaire M_i .

La masse molaire moyenne en masse \overline{M}_w est définie comme le rapport entre la somme des produits de la masse d'une chaîne i par sa masse molaire sur la masse totale des chaînes (équation III.2).

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

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

- **Degrés de polymérisation moyens**

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

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

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

- **Indice de polydispersité**

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

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{équation III.3}$$

II.1.2 L'alginate de sodium utilisé dans cette étude

L'alginate de sodium utilisé lors de ce travail est commercialisé par Fluka. Les masses molaires moyennes en nombre et en masse ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) par Mohamed Hanafi au laboratoire Physico-chimie des Polymères et Milieux Dispersés à l'ESPCI (tableau III.2).

La quantité de charges négatives issues des groupes carboxylate présents dans les chaînes d'alginate a été déterminée par le dosage de leurs contre-ions sodium ($[\text{Na}]_{\text{alg}}$) selon le mode opératoire suivant :

Après dissolution d'une masse connue de poudre d'alginate dans de l'eau distillée, la solution d'alginate de sodium est acidifiée par l'ajout d'acide chlorhydrique concentré (37% w/w), ce qui conduit à la formation d'un gel blanc d'acide alginique, conséquence de la protonation des fonctions carboxylate. Le surnageant est ensuite récupéré et dosé par spectrométrie d'absorption atomique pour évaluer la quantité d'ions Na^+ présents dans la solution. La mesure est répétée plusieurs fois pour avoir plus de précision.

La valeur moyenne obtenue est égale à $4,2 \pm 0,1 \text{ mmol.g}^{-1}_{\text{alg}}$. La masse moyenne d'un monomère peut être recalculée à partir de cette valeur, on trouve $238 \pm 10 \text{ g.mol}^{-1}$. Celle-ci est plus élevée que la valeur théorique (194 g.mol^{-1}), ceci est probablement dû à l'hétérogénéité de l'alginate de sodium commercial.

Le *tableau III.2* comporte les principales caractéristiques physico-chimiques de l'alginate de sodium utilisé dans cette étude.

\overline{M}_n (g.mol^{-1})	\overline{M}_w (g.mol^{-1})	\overline{DP}_n	\overline{DP}_w	I_P	$\frac{M_*}{G}$	$[\text{Na}]_{\text{alg}}$ ($\text{mmol.g}^{-1}_{\text{alg}}$)
$1,08.10^5$	$2,07.10^5$	557	1067	1,91	0,88	$4,2 \pm 0,1$

Tableau III.2: caractéristiques physico-chimiques de l'alginate de sodium utilisé lors de ce travail ; * : la valeur de $\frac{M}{G}$ provient de la thèse de S. Roger ^[1].

II.2 Chitosane

Les propriétés biologiques et physico-chimiques du chitosane sont à l'origine de nombreuses applications^[165]. Il est, entre autres, non fermentable, biocompatible, biodégradable et non toxique. De plus, le coût de sa fabrication est peu élevé^[56]. Le *tableau III.8* met en relation les propriétés du chitosane avec quelques domaines d'application.

Domaine d'application	Rôle	Propriétés
Pharmacie	Encapsulation de médicaments	Matériau adsorbant avec possibilité de contrôler la libération de principes actifs (enzymes, médicaments)
Cosmétiques	Crème, shampooing, démêlant	Rétention de l'humidité, anti-électrostatique, surfactant
Industrie agro-alimentaire	Restructuration des purées de fruits, de légumes ou de viande	Formation de film, épaississant
Traitement des eaux	Agent flocculant de cations	Polyélectrolyte ; chélation de métaux

Tableau III.3: quelques applications du chitosane^[166].

Le chitosane est le dérivé principal de la chitine qui est un biopolymère de haut poids moléculaire, non toxique et biodégradable. La chitine se trouve chez les animaux, en particulier dans les crustacés, les mollusques et les insectes où elle est un des constituants de l'exosquelette, ainsi que dans certains champignons où elle est le principal polymère fibrillaire du mur cellulaire. La chitine est le matériau le plus présent dans la nature après la cellulose. Elle a une structure cristalline et est composée d'un réseau de fibres organisées qui confère rigidité et résistance aux organismes qui la contiennent. Elle est constituée d'une chaîne linéaire de groupes acétylglucosamine avec des liaisons β -(1→4).

Le chitosane a été découvert en 1859 par C. Rouget en traitant la chitine avec du KOH concentré à température élevée^[167]. Cette opération, appelée désacétylation alcaline de la chitine, consiste à hydrolyser les groupements aminoacétylés de la chitine en milieu alcalin fort^[168]. Ceci conduit à enlever une partie des groupes acétyle de la chitine libérant ainsi des groupes amine qui confèrent des charges positives au chitosane en milieu acide. La présence des fonctions amine permet également de greffer simplement des fonctions supplémentaires, ce qui augmente le champ d'application de ce biomatériau^[169]. On retrouve naturellement le chitosane dans des champignons mais il est beaucoup moins répandu dans la nature que la chitine. Les structures chimiques de la chitine et du chitosane sont représentées sur la *figure III.3*. En général, on parle de chitosane lorsque plus de 50% des fonctions glucosamine sont désacétylées. Le chitosane commercial est généralement désacétylé à 85%.

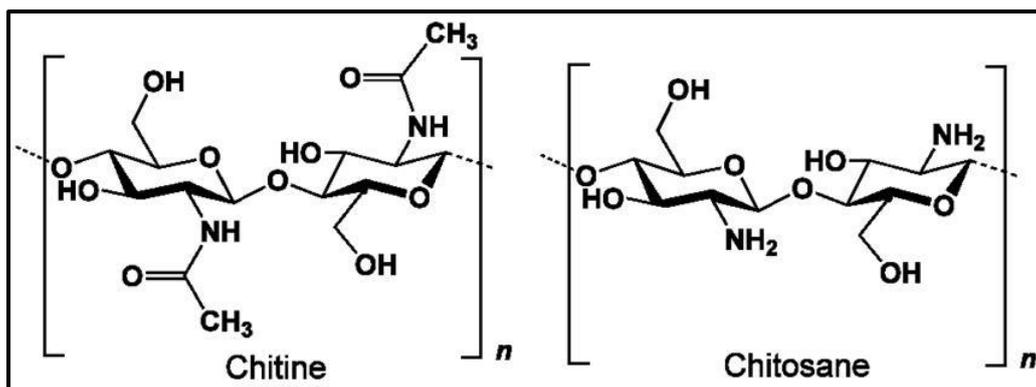


Figure III.3: structure de la chitine et du chitosane^[170].

Le chitosane est insoluble dans l'eau, les acides concentrés, les bases et les solvants organiques. Ce sont ses propriétés acido-basiques qui permettent sa dissolution dans les acides dilués grâce à la protonation de ses groupes amine. Le pK_a du chitosane est de l'ordre de 6,3^[171].

Le degré de désacétylation a une influence sur les propriétés physicochimiques (viscosité, solubilité...) du chitosane et est déterminant pour ses applications^[172]. Ainsi, lorsque le degré de désacétylation est peu élevé, c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité, le chitosane est peu soluble. En général, on utilise du chitosane avec un degré de désacétylation supérieur à 70% pour favoriser la solubilité du chitosane.

Certains auteurs ont étudié l'effet du pH et du degré de désacétylation sur la viscosité du chitosane en solution^[173-175], ces deux paramètres déterminant la densité de charge du polymère. Lorsque la densité de charge est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et ainsi la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu ou non chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques et la solution présente une faible viscosité.

II.2.1 Caractérisation du chitosane utilisé dans ce travail

Le chitosane commercial utilisé dans cette étude est commercialisé par Sigma-Aldrich. Les propriétés du chitosane dépendent de son degré de désacétylation (DDA) qui est relié à la quantité de groupements D-glucosamine dans les chaînes de chitosane. Le degré de désacétylation varie selon le procédé de fabrication. Le degré de désacétylation donné par le fournisseur est égal à 73,1%.

De nombreuses méthodes ont été reportées dans la littérature pour la détermination du degré de désacétylation. Il peut, par exemple, être obtenu par spectrophotométrie UV^[176, 177],

spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)^[178, 179], mesure de dichroïsme circulaire^[180], spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)^[181-184], chromatographie sur gel perméable (GPC)^[185], adsorption de colorant^[186], titrage potentiométrique^[182, 187], analyse élémentaire^[188].

Nous avons choisi de déterminer le degré de désacétylation par potentiométrie afin de doser la concentration de groupes amine présents dans le chitosane utilisé (C_{NH_2}). Le mode opératoire est le suivant:

0,1 g de chitosane ont été dissous dans un excès d'acide chlorhydrique HCl (1 mol.L⁻¹) afin de protoner les groupes amine. Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 mol.L⁻¹) a été ajoutée goutte à goutte dans le mélange à l'aide d'une burette. Le pH de la solution est mesuré pour chaque ajout de soude. La mesure a été effectuée trois fois pour avoir plus de précision.

La courbe pH=f(V_{NaOH}) présente deux sauts ; le premier correspond à la neutralisation de l'acide chlorhydrique en excès et le deuxième à la neutralisation des groupes amine du chitosane (figure III.4).

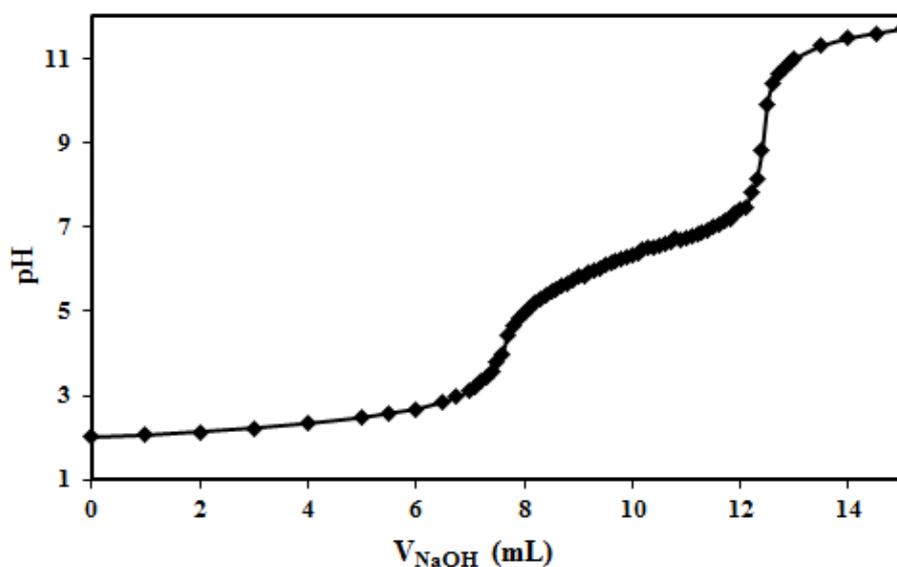


Figure III.4: exemple de dosage potentiométrique par la soude d'une solution de chitosane dissous dans un excès d'acide chlorhydrique ; $m_{CH}=0,1055\text{ g}$; $V_{HCl}= 1,2\text{ mL}$; $C_{HCl}=1\text{ mol.L}^{-1}$; $C_{NaOH}=0,1\text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration en groupes amine (C_{NH_2}) est calculée à l'aide de l'équation III.4.

$$C_{NH_2} = \frac{C_{HCl}V_{HCl} - C_{NaOH}V_{eq,1}}{V_{CH}} \quad \text{équation III.4}$$

Avec C_{HCl} et V_{HCl} , la concentration (mol.L^{-1}) et le volume (L) d'HCl ajouté ; C_{NaOH} et $V_{eq,1}$: la concentration (mol.L^{-1}) et le volume (L) de NaOH correspondant au premier point d'équivalence et V_{CH} , le volume de la solution de chitosane.

On obtient une quantité d'amine C_{NH_2} égale à $(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. A partir de cette valeur, on peut calculer le degré de désacétylation (équation III.5).

$$DDA = \frac{n_{NH_2}}{n_{CH}} = \frac{n_{NH_2} \times M}{m_{CH}} \quad \text{équation III.5}$$

Avec n_{NH_2} , le nombre de moles amines (mmol) ; M , la masse molaire d'un monomère de chitosane ($M=162 \text{ g.mol}^{-1}$) et m_{CH} , la masse de chitosane (g).

La valeur du degré de désacétylation obtenue est égale à $71 \pm 4\%$. Cette valeur est en accord avec celle donnée par le fournisseur ($73,1\%$).

La quantité de groupes amine a aussi été exprimée en millimoles par gramme de chitosane, on obtient $4,4 \pm 0,2 \text{ mmol.g}_{CH}^{-1}$.

III Les hydrogels

III.1 Généralités

Le phénomène de gélification d'un polymère est la conséquence de l'association intermoléculaire des chaînes de polymères. L'hydrogel est un type particulier de gel constitué d'un réseau tridimensionnel de polymères hydrophiles dans lequel le solvant de gonflement est l'eau. Sa principale caractéristique est sa capacité à gonfler en présence d'eau et à se contracter lorsque celle-ci s'évapore. Suivant la nature des interactions mises en œuvre dans le réseau, on distingue les hydrogels « chimiques » et les hydrogels « physiques ». Le gel « chimique » est dû à la formation des liaisons covalentes qui peuvent être obtenues par réticulation des polymères. Alors que dans le cas d'un gel « physique », les chaînes sont liées par des liaisons ioniques, hydrogène, et/ou des interactions dipolaires^[189].

III.2 Gel d'alginate

Dans le cas de l'alginate, la gélification conduit à des textures très variées selon le nombre de jonctions entre les macromolécules. Toutefois, elle ne peut pas se faire sans

l'intervention de réactifs susceptibles de neutraliser les charges répulsives des fonctions carboxylate^[190].

Pour former un gel chimique, des réticulants de nature variée sont utilisés. Ils possèdent deux fonctions réactives distinctes, de façon à pouvoir réagir avec deux chaînes différentes et un squelette carboné souple afin de conférer au gel une certaine élasticité au niveau des zones de jonction^[191]. Parmi les réticulants couramment utilisés, on trouve l'épichlorohydrine, le glutaraldéhyde et l'acide adipique dihydrazide (*tableau III.4*). Selon la nature de l'agent réticulant, leurs fonctions réactives réagissent avec les fonctions carboxylate ou hydroxyle de deux chaînes d'alginate liant ainsi les chaînes entre elles. L'épichlorohydrine réagit avec les groupements hydroxyle tandis que le glutaraldéhyde et l'acide adipique dihydrazide réagissent avec les fonctions carboxylate^[192, 193].

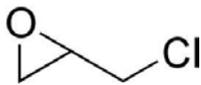
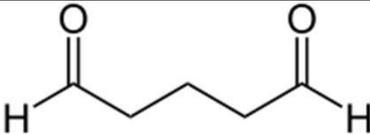
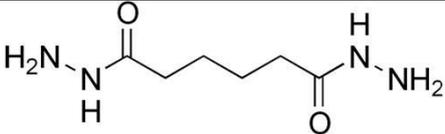
Epichlorohydrine	Glutaraldéhyde	Acide adipique dihydrazide
		

Tableau III.4: structure des réticulants chimiques les plus utilisés pour former des gels d'alginate.

A la différence des autres polysaccharides gélifiants, la principale caractéristique de l'alginate est sa gélification avec des cations bivalents ou trivalents, dite gélification ionotrope. Les ions Ca^{2+} sont les plus couramment utilisés pour induire la formation d'un gel d'alginate^[190, 194]. Mais on obtient aussi des gels avec les cations divalents Ba^{2+} , Sr^{2+} ^[195], Co^{2+} et Cu^{2+} ^[196, 197] ou les cations trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} ^[198, 199]. En particulier, les cations Fe^{3+} permettent de préparer in situ des oxydes de fer magnétiques, le réseau d'alginate jouant le rôle de template pour les particules^[200, 201]. L'affinité de l'alginate vis-à-vis des ions divalents diminue selon l'ordre suivant: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , $\text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ ^[195]. On peut noter que les cations Mg^{2+} ne permettent pas la formation d'un gel, le sel d'alginate de magnésium étant soluble dans l'eau.

Pour former un gel ionotrope d'alginate, les cations se logent dans les cavités des blocs G de deux chaînes d'alginate voisines^[202]. Cette association de blocs G, appelée structure en « boîte à œufs », donne lieu à la formation d'un réseau à trois dimensions, et donc d'un hydrogel physique^[203]. Dans cette structure, les segments M-G ne participent pas

directement au phénomène de gélification, mais servent simplement de lien entre les chaînes. Un schéma de la gélification ionotrope de l'alginate est représenté sur la *figure III.5*.

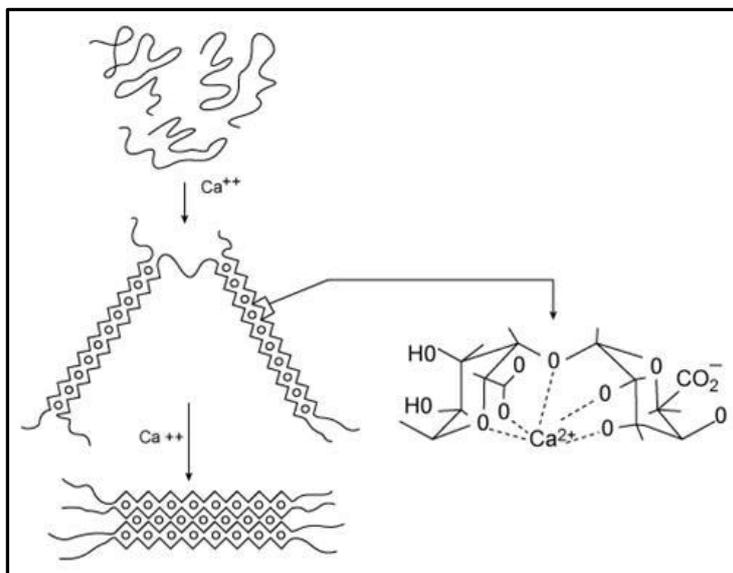


Figure III.5: gélification de l'alginate par des ions calcium, selon le modèle « boîte à œufs ». Les blocs G de deux chaînes sont d'abord dimérisés par une liaison électrostatique avec un cation Ca^{2+} , puis ensuite polymérisés afin de former un gel^[204].

III.3 Les gels de chitosane

Le chitosane a la capacité de former des hydrogels, il est très réactif grâce à ses nombreux groupements amine et hydroxyle. Comme pour l'alginate, différents types de réticulants peuvent être utilisés, la réaction de réticulation consistant à relier les chaînes de chitosane entre elles afin de créer un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Par exemple le tripolyphosphate (TPP) qui agit sur les charges positives du chitosane permet d'obtenir un gel physique^[66, 205]. Toutefois, ce réticulant ne permet pas de former un gel de chitosane en milieu acide^[56]. Le TPP se protone en milieu acide et ne forme plus de liaison avec le chitosane. C'est pourquoi le plus souvent, les gels de chitosane sont obtenus par réticulation chimique, ce qui a pour effet de diminuer la sensibilité à l'hydrolyse des liaisons β (1→4) des chaînes macromoléculaires du chitosane, et aussi de prévenir sa dissolution en milieu acide.

Les réticulants chimiques les plus courants sont le glutaraldéhyde ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)^[66, 67], des époxy comme l'épichlorohydrine ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$)^[66,206], l'éthylène glycol éther diglycidyle ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$)^[66, 68] ou encore la génipine ($\text{C}_{11}\text{O}_{14}\text{O}_5$)^[207-209], le glutaraldéhyde et l'épichlorohydrine étant les plus utilisés.

La réaction de réticulation avec le glutaraldéhyde se fait entre les deux fonctions carbonyle du glutaraldéhyde et les groupes amine du chitosane formant ainsi une base de schiff (imine)^[210, 211] (figure III.6). L'inconvénient de ce type de réticulation est la diminution des groupements amine qui sont les principaux sites d'adsorption du chitosane.

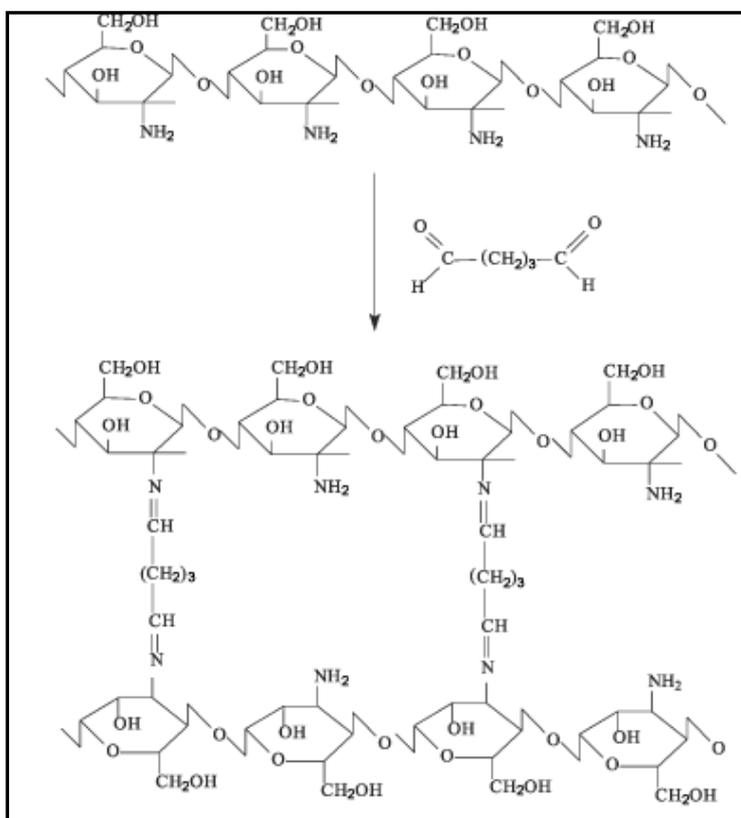


Figure III.6: schéma de réticulation du chitosane par formation de liaisons chimiques avec le glutaraldéhyde^[210].

L'épichlorohydrine agit sur les groupes hydroxyle du chitosane liant ainsi les chaînes de polymère entre elles en laissant les groupes amine libres (figure III.7)^[66, 206].

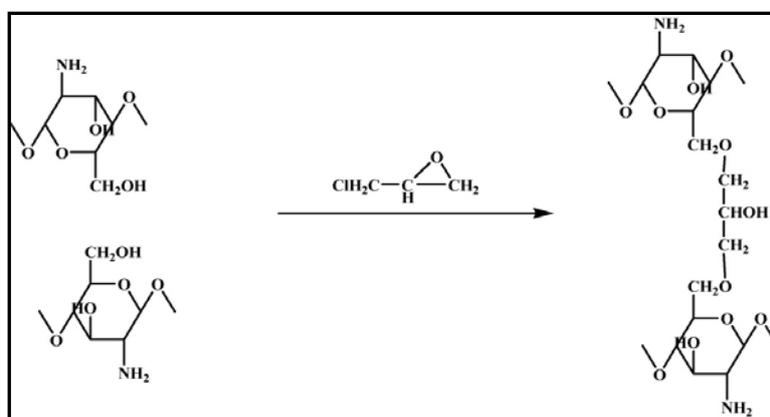


Figure III.7: schéma de réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine^[206].

III.4 Méthode de synthèse de billes de biopolymère

Des billes de biopolymère peuvent être obtenues avec différentes méthodes, les trois les plus couramment utilisées sont :

- **Synthèse par extrusion** : c'est une méthode qui consiste à faire tomber goutte à goutte une solution de polymère à l'aide d'une seringue dans un bain de réticulant dans lequel s'effectue la gélification. La réaction rapide entre le polymère et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant au travers de la surface de la bille en formation^[78, 84, 114, 212]. Les billes obtenues sont homogènes en taille. Leur diamètre, généralement de l'ordre du millimètre, est ajusté en jouant sur différents paramètres, notamment le diamètre interne de l'aiguille et la distance entre l'aiguille et la solution de réticulant^[213]. Cette technique est largement utilisée car elle est simple à mettre en œuvre^[214].
- **Gélification d'un aérosol** : cette méthode repose sur la pulvérisation d'une solution de polymère à l'aide d'un électro-spray. Les gouttelettes de taille micrométrique ainsi formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant afin de figer leur forme et leur taille^[215].
- **Synthèse par émulsion** : cette méthode repose sur la réticulation du polymère au sein d'une émulsion. La solution de polymère est dispersée au sein d'une phase hydrophobe en présence de tensioactifs. La formation de billes est obtenue en rajoutant un réticulant à la phase hydrophobe : la gélification des gouttes de solution de polymère est ensuite assurée par une réaction à l'interface des micelles. Les gouttes de l'émulsion servent de moule pour les gels d'alginate et on obtient des objets de taille micrométrique^[216-219].

III.4.1 Synthèse des billes d'alginate et de chitosane

Dans le cadre de notre travail, les billes d'alginate et de chitosane magnétiques ont été préparées en utilisant une méthode par extrusion dont la mise en œuvre est simple. Dans ce cas, les billes sont de taille millimétrique, ce qui permet d'encapsuler facilement des agents supplémentaires pour modifier leurs propriétés.

Le choix du ferrofluide qui sera encapsulé dépend de la nature du polymère utilisé; il a été choisi de façon à ce que le signe de la charge des nanoparticules soit le même que celui de la charge du polymère pour éviter l'adsorption du polymère sur les nanoparticules afin de garder les sites actifs libres pour adsorber les polluants. Pour les billes de chitosane, un ferrofluide acide a été utilisé alors que pour les billes d'alginate, contenant des fonctions carboxylate, nous avons utilisé un ferrofluide citraté. Plusieurs synthèses de billes d'alginate et de chitosane ont été effectuées, nous donnerons le mode opératoire d'une synthèse modèle.

- **Synthèse des billes d'alginate**

Nous avons choisi de réticuler l'alginate avec des ions calcium et dans ce cas, le gel se forme par échange ionique entre les ions calcium et les ions sodium de l'alginate de départ. Le protocole de synthèse des billes d'alginate (notées Alg) décrit dans la littérature^{[2][2]} a été adapté à la synthèse de billes d'alginate magnétiques par A. Ngomsik^[2] puis amélioré par V. Rocher durant sa thèse^[3]. Les billes sont constituées d'une matrice alginate dans laquelle sont encapsulées des nanoparticules de maghémite fonctionnalisées par des ions citrate. Le mode opératoire détaillé est décrit ci-dessous et une photo du montage est présentée sur la *figure III.8*.

- **Préparation d'une solution d'alginate de sodium**

3 g d'alginate de sodium sont dissous dans 200 mL d'eau distillée. Le mélange est agité avec un agitateur mécanique (moteur réglé à une vitesse de 450 tr.min⁻¹ entraînant une palette en téflon) jusqu'à dissolution complète du solide. La solution d'alginate obtenue est translucide et visqueuse.

- **Préparation du mélange alginate de sodium/ferrofluide citraté**

56,39 mL de ferrofluide citraté sont ajoutés à la solution d'alginate. L'ensemble est agité pendant deux heures pour obtenir un liquide marron foncé et visqueux. De l'eau distillée a été ajoutée pour avoir un volume total de 300 mL.

A ce stade, la concentration de l'alginate est de 10 g.L⁻¹ et celle du fer de 0,25 mol.L⁻¹.

- **Préparation des billes d'alginate**

- Le mélange alginate/ferrofluide est introduit dans une seringue munie d'une aiguille de diamètre interne 1,1mm. Grâce à un pousse-seringue qui permet d'avoir un flux régulier, le mélange est introduit goutte à goutte dans un bain de calcium (V=800mL ; C=0,5 mol.L⁻¹). La distance qui sépare l'aiguille de la surface du bain est de 10 cm et le pousse seringue est réglé à 4,3 mL.min⁻¹. On place un aimant près du bain de calcium pour attirer les billes et éviter leur coalescence lors de la gélification. Les billes obtenues sont laissées dans le bain de CaCl₂ pendant 24h.
- La solution est aspirée à l'aide d'une trompe à eau et les billes sont lavées trois fois avec 800 mL d'eau distillée sous agitation pendant 1h30min.
- Les billes sont pesées et conservées dans l'eau distillée jusqu'à utilisation.

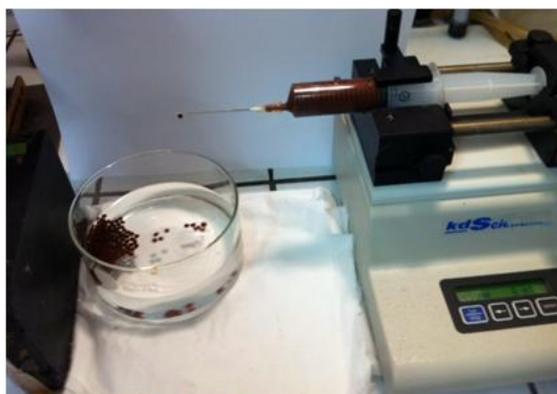


Figure III.8: montage expérimental pour la synthèse des billes magnétiques

- **Billes de chitosane**

Le réticulant choisi est l'épichlorohydrine. La synthèse des billes de chitosane (notées Ch) a été effectuée en adaptant le protocole décrit par F. Zhao et al.^[64]. Le ferrofluide utilisé ici est un ferrofluide constitué de nanoparticules de maghémite non fonctionnalisées dispersées dans une solution d'acide nitrique (pH~2). La charge positive des nanoparticules est alors due à la protonation des groupements hydroxyle présents à leur surface.

- **Préparation de la solution de chitosane**

5g de chitosane sont dissous dans 250 mL d'eau distillée contenant 2,9 mL d'acide acétique (99,8%). Le mélange est agité mécaniquement (600 tr.min^{-1}) à 50°C pendant 5h30min.

- **Préparation du mélange chitosane/ferrofluide**

25,64 mL de ferrofluide sont ajoutés au mélange précédent. L'ensemble est agité pendant 2 heures.

A ce stade, la concentration en chitosane est de $18,1 \text{ g.L}^{-1}$ et celle du fer de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

- **Préparation des billes de chitosane**

- Le mélange est introduit dans une seringue et ajouté goutte à goutte dans 500 mL de NaOH ($\approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$) avec un pousse-seringue.
- Le diamètre interne de l'aiguille est égal à 0,8 mm, la distance aiguille-bain est de 10 cm et le pousse-seringue est réglé à un débit de 1 mL.min^{-1} .
- Les billes sont laissées dans le bain de soude pendant 2 jours. Elles sont ensuite séparées de la solution à l'aide d'un aimant.
- Les billes sont lavées deux fois avec 200 mL d'eau distillée sous agitation pendant 30 min et pesées.

- **Réticulation des billes par l'épichlorohydrine (EPI)**

- Les billes sont placées pendant 2 heures à 50°C dans un bain contenant 500 mL de soude ($\approx 2 \text{ mol.L}^{-1}$) et de l'épichlorohydrine, ($m_{\text{EPI}} = 0,4 \times \text{masse}_{(\text{billes humides})}$).

- **Lavage des billes**

- Les billes sont lavées avec 500 mL d'éthanol pendant 30 min, puis avec de l'eau distillée (500 mL) jusqu'à élimination totale de l'épichlorohydrine en excès. Ceci est vérifié en effectuant un test avec AgNO_3 dans les eaux de lavage, les ions Ag^+ forment un précipité blanc avec les ions chlorure de l'épichlorohydrine.
- Les billes sont ensuite pesées et stockées dans l'eau distillée jusqu'à utilisation.

III.5 Caractérisation des billes

Cette partie est consacrée à la caractérisation de nos magsorbants. Pour chaque mesure, les résultats seront donnés pour une synthèse représentative des deux types de billes.

III.5.1 Morphologie des billes

Les billes obtenues après la synthèse sont sphériques, de taille millimétrique et de couleur marron foncé due à la présence du ferrofluide encapsulé (*figure III.9*). Lors du séchage, elles gardent leur forme ou prennent une forme allongée. Ceci dépend si on place ou non un aimant près du bain pendant la synthèse pour éviter que les billes se choquent lors de leur formation. En présence d'un aimant et lors de la formation du gel, les nanoparticules magnétiques s'alignent sous l'effet du champ magnétique créé par l'aimant. Lorsque la gélification est terminée, les nanoparticules magnétiques bloquées dans le réseau polymère restent alignées ce qui expliquerait la forme allongée des billes lors du séchage.

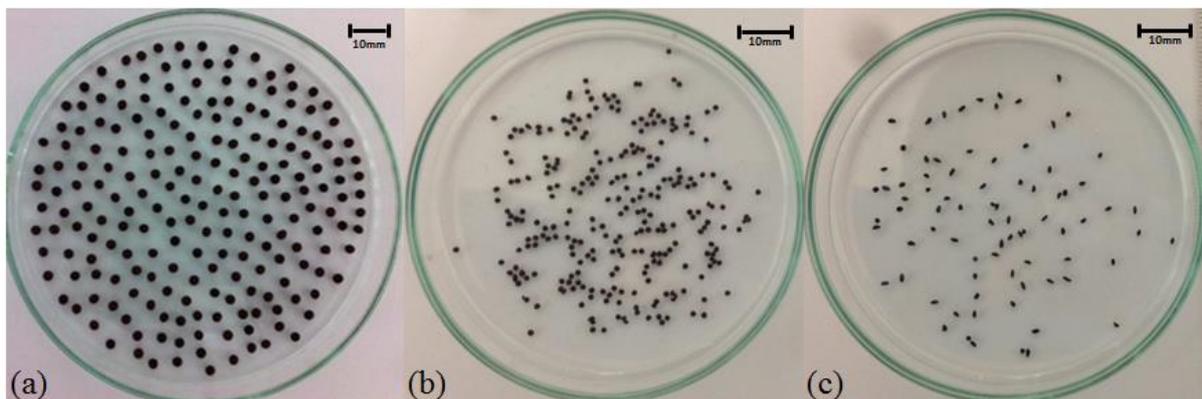


Figure III.9: photos des billes d'alginate (a) humides ; (b) sec (sans aimant) et (c) sec (avec aimant).

Des billes magnétiques d'alginate et de chitosane et des billes d'alginate sans nanoparticules magnétiques (préparées sans aimant lors de la formation du gel) ont été observées à l'état sec par microscopie électronique à balayage (MEB) (SEM-FEG Hitachi SU-70) par David Montero (Institut des matériaux de Paris Centre). Les clichés présentés sur la *figure III.10* montrent que toutes les billes gardent plus ou moins leur forme sphérique à l'état sec. Un agrandissement (X700) montre que les billes d'alginate non magnétiques (*figure III.10-a₂*) présentent une surface lisse avec des ondulations. Par contre, dans le cas des billes d'alginate ou de chitosane magnétiques (*figure III.10-b₂,c₂*), la présence des nanoparticules de maghémite rend la surface plus granuleuse.

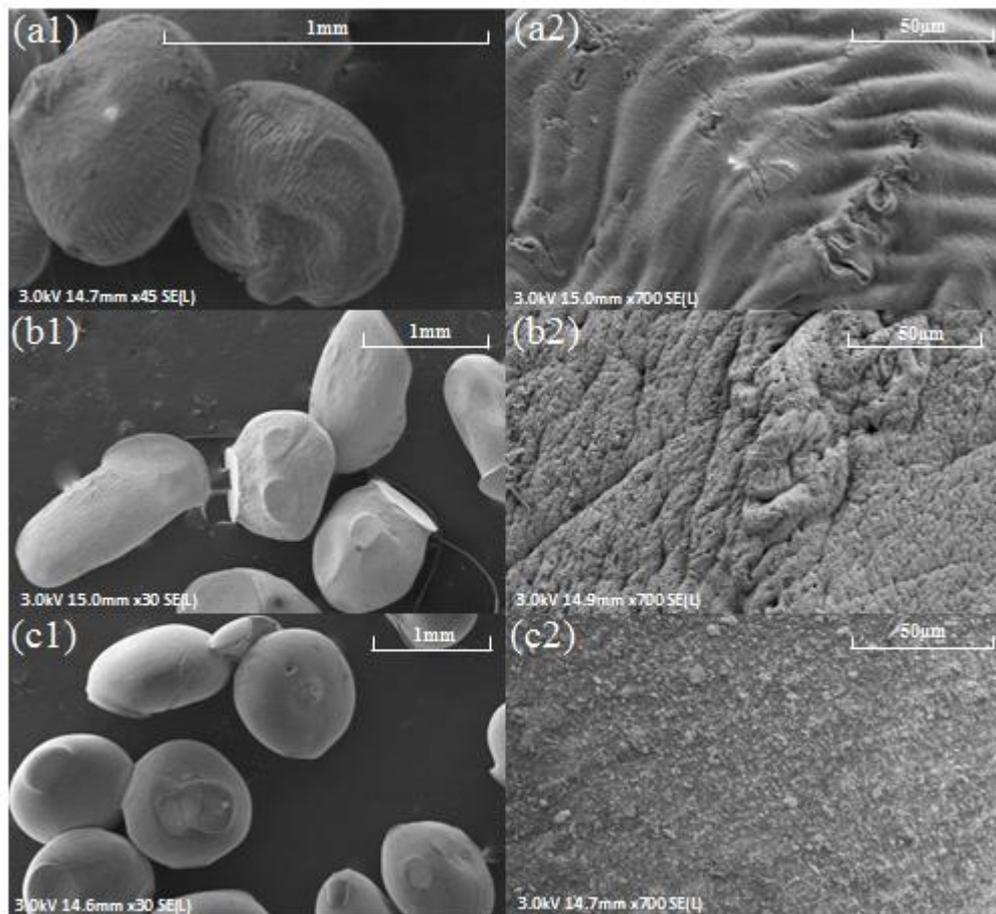


Figure III.10: clichés de microscopie électronique à balayage des billes d'alginate non magnétiques ; (a), billes d'alginate magnétiques (b) et billes de chitosane magnétiques (c); agrandissement : X30 (gauche) et X700 (droite).

III.5.2 Taille des billes

Le logiciel de reconnaissance de forme « Image J » permet de déterminer la taille des billes à partir de photographies numériques. Pour avoir des mesures précises, l'analyse est effectuée sur plus de 400 billes. La distribution en taille est modélisée par une fonction gaussienne d'équation:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(d - d_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{équation III.6}$$

L'ajustement de cette équation à la courbe expérimentale par la méthode des moindres carrés permet d'accéder au diamètre moyen (d_0) et à l'écart type (σ). Nous avons reporté sur la *figure III.11* un exemple d'histogramme pour des billes d'alginate.

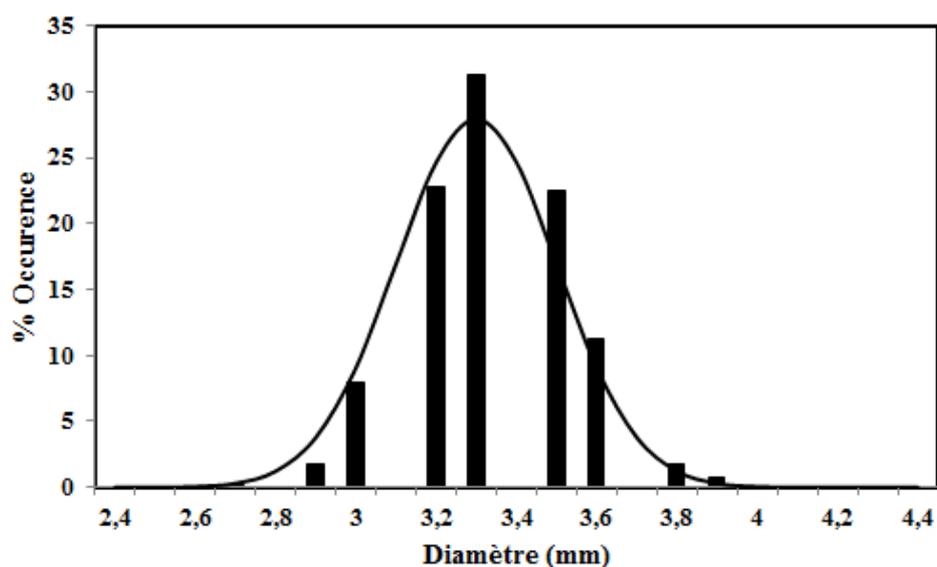


Figure III.11: histogramme de taille pour 417 billes d'alginate magnétiques; la ligne continue correspond à la modélisation par une gaussienne

Typiquement, le diamètre moyen des billes de chitosane et d'alginate est de l'ordre de 3,3 mm avec un écart-type de 0,2 (tableau III.5).

	Billes d'alginate	Billes de chitosane
d₀ (mm)	3,3	3,4
σ	0,2	0,2

Tableau III.5: diamètre moyen d_0 et polydispersité σ des billes d'alginate et de chitosane magnétiques.

III.5.3 Taux d'humidité

Comme tous les hydrogels, les billes d'alginate et de chitosane contiennent beaucoup d'eau. La relation suivante permet de déterminer leur taux d'humidité (%_{hum}):

$$\%_{hum} = \frac{m_h - m_s}{m_h} \quad \text{équation III.7}$$

Avec m_h , la masse des billes humides et m_s , la masse des billes séchées à l'étuve à 70°C pendant 48h.

Pour les synthèses classiques de billes d'alginate et de chitosane ne contenant que des nanoparticules magnétiques, le taux d'humidité est de l'ordre de 95% (tableau III.6).

	Billes d'alginate	Billes de chitosane
%_{hum}	94,6±0,1%	94,6±0,4%

Tableau III.6: taux d'humidité des billes d'alginate et de chitosane.

III.5.4 Propriétés magnétiques des billes

Les nanoparticules de maghémite présentes dans les billes leur confèrent leurs propriétés magnétiques. Dans ce qui suit, nous vérifierons dans un premier temps que les nanoparticules sont bien encapsulées dans les billes puis nous déterminerons leur quantité et finalement nous comparerons les propriétés magnétiques des billes avec celles du ferrofluide.

- **Les nanoparticules magnétiques sont-elles bien encapsulées dans les billes ?**

Dans un premier temps, la couleur marron des billes atteste de la présence des nanoparticules magnétiques dans les billes. De plus, nous avons remarqué qu'au cours de la synthèse, les bains d'ions Ca^{2+} , de NaOH et de lavage restent incolores indiquant que la totalité des nanoparticules magnétiques ajoutées est encapsulée dans les billes.

Pour vérifier nos observations, les billes et les ferrofluides (FF_a et FF_{cit}), préalablement séchés et broyés, ont été caractérisés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre (Rigaku Ultima IV). La *figure III.12* représente les diffractogrammes obtenus.

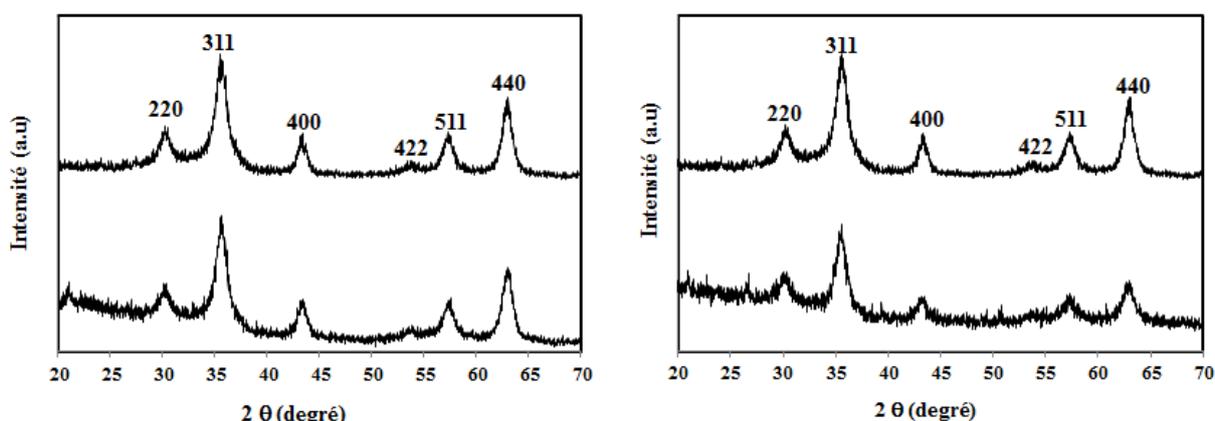


Figure III.12: diffractogramme des produits séchés ; à gauche : Billes magnétiques d'alginate (bas), FF_{cit} (haut) ; à droite : Billes magnétiques de chitosane (bas), FF_a (haut).

Les pics caractéristiques de la maghémite sont visibles sur les diffractogrammes des billes dans les deux cas indiquant que les nanoparticules magnétiques sont bien encapsulées dans les billes et que la structure cristalline de la maghémite n'est pas modifiée.

- **Détermination de la quantité de nanoparticules magnétiques dans les billes**

Afin de connaître la fraction massique en maghémite dans les billes sèches (w_{magh}) et estimer le nombre de nanoparticules magnétiques encapsulées, la quantité de fer dans les billes (notée $[\text{Fe}]_b$ et exprimée en millimoles par gramme de billes sèches) a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique selon le mode opératoire décrit dans le *chapitre II*.

Caractéristiques des billes				Billes d'alginate	Billes de chitosane
$[Fe]_b$	$mmol.g^{-1}$	Quantité de fer dosé dans les billes par unité de masse de billes sèches	$[Fe]_b = \frac{n_{Fe}}{m_b}$ <i>n_{Fe}</i> : nombre de moles de fer dosé par AAS (mmol) <i>m_b</i> : masse des billes sèches dans l'échantillon (g)	8,0±0,2	5,3±0,8
w_{magh} (%)	$g_{magh}.g^{-1}$	Fraction massique en nanoparticules de maghémite dans les billes sèches	$w = \frac{m_{magh}}{m_b} = \frac{[Fe]_b \times M_{magh}}{2000}$ <i>m_{magh}</i> : masse de maghémite dans l'échantillon <i>M_{magh}</i> : masse molaire de la maghémite (160 g.mol ⁻¹)	64±2%	43±6%
N_m	particules.g ⁻¹	Nombre de particules par unité de masse de billes sèches	$N_m = \frac{m_{magh}}{m_p \times m_b} = \frac{m_{magh}}{\rho_{magh} \times v_p \times m_b}$ <i>v_p</i> : volume d'une particule ($\frac{\pi D^3}{6}$); <i>D</i> : diamètre des particules (cm) <i>m_p</i> : masse d'une particule <i>ρ_{magh}</i> : masse volumique de la maghémite (5,1 g.cm ⁻³)	0,64.10 ¹⁸	0,43.10 ¹⁸
N_b	particules.bille ⁻¹	Nombre de particules par bille	$N_b = N_m \times m$ <i>m</i> : masse d'une bille sèche (≈ 0,75mg)	10 ¹⁶	6.10 ¹⁶

Tableau III.7: quantité de nanoparticules dans les billes exprimée sous différentes formes.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le *tableau III.7* pour une synthèse représentative de chaque type de billes. Le nombre de nanoparticules magnétiques (N_b) est de l'ordre de 10^{16} particules par bille. L'écart entre les billes en termes de quantité de fer est uniquement lié à la formulation choisie pour les billes.

- **Propriétés magnétiques des billes**

Nous avons étudié le comportement magnétique des ferrofluides et des billes à l'aide d'un magnétomètre SQUID. Le principe de la mesure et le mode opératoire sont détaillés dans le chapitre II. Dans le cas des billes, la mesure est faite sur une bille individuelle.

La *figure III.13* compare l'évolution de l'aimantation des billes et des ferrofluides encapsulés normalisée par l'aimantation à saturation (M_S) en fonction du champ magnétique appliqué (H) (FF_{cit} pour l'alginate et FF_a pour le chitosane).

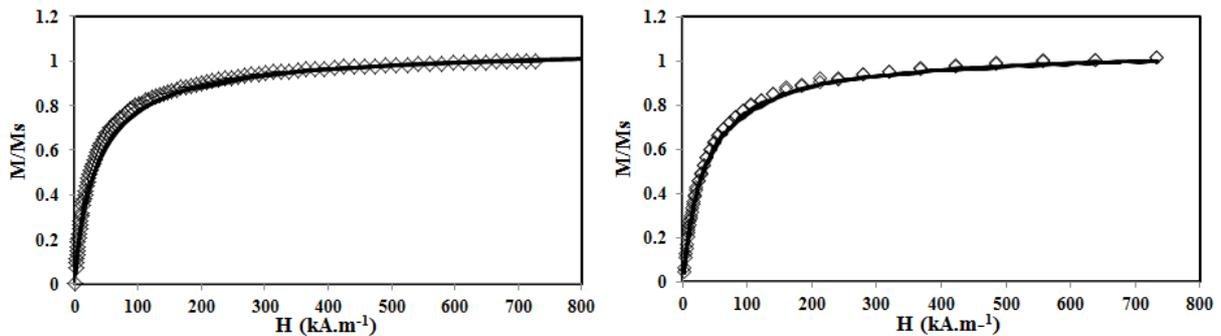


Figure III.13: courbes d'aimantation des billes et des ferrofluides normalisées par l'aimantation à saturation; billes d'alginate (gauche) ; billes de chitosane (droite). La ligne continue représente la courbe d'aimantation normalisée du ferrofluide (FF_{cit} : gauche ; FF_a : droite).

Dans les deux cas, les courbes sont caractéristiques d'un comportement superparamagnétique. D'autre part, les courbes de la bille et du ferrofluide associé se superposent parfaitement, ce qui indique que les nanoparticules de maghémite conservent leurs propriétés magnétiques lors de leur encapsulation dans les billes et donc, à priori, l'encapsulation n'induit pas d'agrégats de nanoparticules au sein des billes.

La fraction massique des nanoparticules en maghémite dans les billes sèches calculée à partir des mesures d'aimantation (*tableau III.8*) est proche de celle obtenue par dosage du fer par spectrométrie d'absorption atomique.

		Billes d'alginate	Billes de chitosane
M_S (kA.m ⁻¹)		1,15	1,1
Φ_{hum} (%)		0,37%	0,35%
w_{magh} (%)	w_{AIM}	66%	44%
	w_{AAS}	64±2%	43±6%
F (μN)		18	15

Tableau III.8: caractéristiques des billes d'alginate et de chitosane déterminées à partir de la courbe d'aimantation.

Les mesures d'aimantation permettent d'estimer la force magnétique exercée sur une bille par un gradient de champ magnétique extérieur.

$$F = M \frac{dB}{dZ} \quad \text{équation III.8}$$

Avec M , le moment magnétique de la bille pour un champ H et un gradient de champ $\frac{dB}{dz}$ donnés.

A titre d'exemple, on a calculé cette force dans le cas d'une bille située à 1,5 cm d'un aimant cylindrique (diamètre=2,5 cm et hauteur=1 cm). Dans ces conditions, les valeurs de $\frac{dB}{dz}$ et H sont respectivement égales à 1 T.m⁻¹ et 64 kA.m⁻¹ et la force exercée sur la bille par l'aimant est de l'ordre de 15μN.

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

Nous avons étudié l'impact de la quantité de nanoparticules de maghémite encapsulées dans les billes de chitosane sur les propriétés magnétiques des billes. Pour ce faire, nous avons réalisé 7 synthèses (notées (CH)_i, i=1 à 7) en augmentant la quantité de ferrofluide introduite dans le mélange précurseur chitosane/ferrofluide. La synthèse (Ch)₁ est la synthèse témoin, utilisée pour étudier l'adsorption. Pour les premières synthèses, les bains de réticulation et de lavage restent incolores indiquant que la totalité des nanoparticules sont encapsulées. Par contre, nous avons observé un relargage de nanoparticules pour la synthèse correspondant à la quantité en ferrofluide la plus élevée (Ch)₇ indiquant que la concentration limite en nanoparticules magnétiques était atteinte.

Pour chaque synthèse, les billes obtenues ont été caractérisées. La taille, le pourcentage d'humidité et la quantité de fer dans les billes déterminée par spectrométrie d'absorption atomique sont reportés dans le *tableau III.9*.

		Billes (Ch) ₁	Billes (Ch) ₂	Billes (Ch) ₃	Billes (Ch) ₄	Billes (Ch) ₅	Billes (Ch) ₆	Billes (Ch) ₇
[Fe]_b (mmol.g⁻¹)		5,3±0,8	6,4±0,1	6,9±0,1	7,3±0,1	7,4±0,2	9,40±0,05	9,6±0,1
Φ_{hum} (%)		0,35%	0,50%	0,61%	0,70%	0,74%	1,39%	1,44%
w_{magh} (%)	AAS	43±6%	51,2±0,8	55,2±0,8	58,4±0,8	59,2±1,6	75,2±0,4	76,8±0,8
	AIM	44%	50%	55%	56%	58%	70%	72%
N_m (particules.g⁻¹)		0,43.10 ¹⁸	0,52.10 ¹⁸	0,55.10 ¹⁸	0,60.10 ¹⁸	0,59.10 ¹⁸	0,75.10 ¹⁸	0,77.10 ¹⁸
%_{hum}		94,6%	93,0%	92,7%	90,0%	90,3%	86,4%	84,1%
Taille (mm)		3,4±0,2	3,4±0,2	3,4±0,2	3,5±0,1	3,5±0,2	3,5±0,3	3,5±0,3
M_s (kA.m⁻¹)		1,1	1,5	1,8	2,2	2,3	4,3	4,5
χ		0,03	0,04	0,05	0,06	0,06	0,09	0,1
F (μN)		15	19	23	28	30	50	53

Tableau III.9: Caractéristiques des billes de chitosane ayant des fractions volumiques croissantes en nanoparticules.

Les fractions massiques en nanoparticules issues des mesures d'aimantation sont en bon accord avec celles obtenues par spectrométrie d'absorption atomique sauf pour les billes (Ch)₇. Dans ce cas, la valeur obtenue par aimantation (72%) est inférieure à celle obtenue par dosage AAS (77%). Ceci confirme nos précédentes observations, l'eau de stockage des billes est de couleur marron en raison du relargage des nanoparticules magnétiques par les billes. Les mesures d'aimantation étant postérieures au dosage par spectrométrie d'absorption atomique des billes, $w_{magh,AIM}$ est inférieure à $w_{magh,AAS}$ car les billes ont continué à rejeter des nanoparticules dans le bain de stockage. Les concentrations en nanoparticules dans les billes pour les deux dernières synthèses sont proches et représentent donc la quantité maximale de nanoparticules magnétiques qui peuvent être encapsulées dans les conditions expérimentales choisies pour la synthèse des billes de chitosane. Cette limite correspond à une fraction massique dans les billes sèches de l'ordre de 72% et à une fraction volumique en nanoparticules magnétiques dans les billes humides de l'ordre de 1,4%.

Le pourcentage d'humidité des billes diminue avec l'augmentation de la fraction volumique en nanoparticules, on passe de 94,6% pour $\Phi_{\text{hum}}=0,35\%$ à 84,1% pour $\Phi_{\text{hum}}\sim 1,4\%$. Cette diminution du gonflement des billes lorsque la quantité de nanoparticules magnétiques augmente est généralement corrélée à un renforcement de leurs propriétés mécaniques. Par contre, cet effet n'est pas visible sur la taille des billes qui reste quasiment constante.

Pour chaque synthèse, les mesures d'aimantation des billes ont été effectuées, la *figure III.14* représente les résultats obtenus.

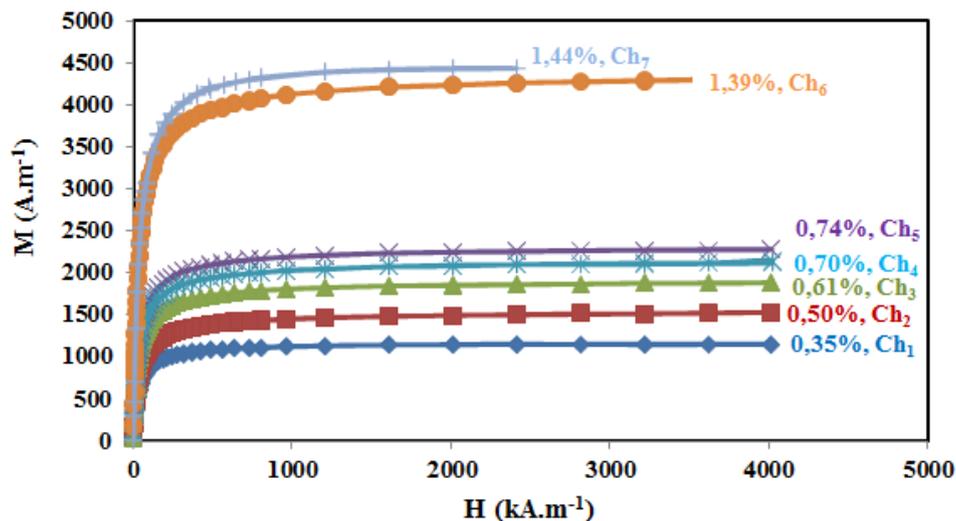


Figure III.14: courbes d'aimantation des billes de chitosane contenant des fractions volumiques croissantes en nanoparticules magnétiques (courbes enregistrées à l'aide d'un magnétomètre SQUID pour des billes humides individuelles).

A partir de ces courbes, nous avons déterminé les grandeurs M_s , χ et F pour chaque échantillon. Elles sont reportées dans le *tableau III.9*.

L'aimantation à saturation augmente normalement avec l'augmentation de la fraction volumique en nanoparticules de maghémite dans les billes. La valeur maximale est de l'ordre de $4,5 \text{ kA.m}^{-1}$ puisque la fraction volumique maximale en nanoparticules magnétiques est de l'ordre de 1,4% environ. L'évolution de la susceptibilité magnétique χ , déterminée à partir de la pente initiale de la courbe d'aimantation, avec la fraction volumique Φ_{hum} est reportée sur la *figure III.15*.

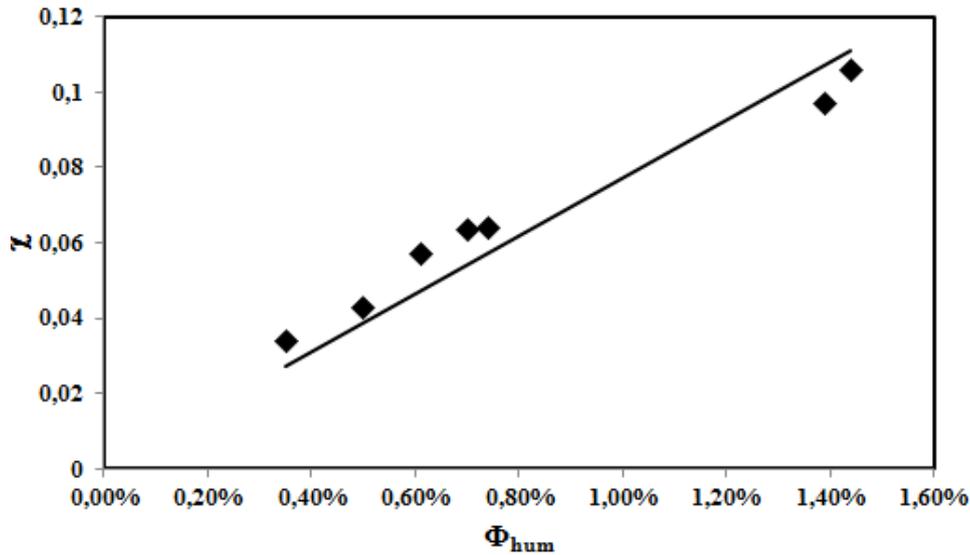


Figure III.15: évolution de la susceptibilité magnétique de billes de chitosane humides en fonction de la fraction volumique en nanoparticules magnétiques.

Nous observons une augmentation quasi linéaire de χ avec la fraction volumique Φ_{hum} . La valeur de $\frac{\chi}{\Phi_{hum}}$ obtenue à partir de la pente de la droite est égale à 7,7. Ce rapport est caractéristique du matériau et permet d'accéder au paramètre d'interaction dipolaire ($\gamma=3\chi$) qui représente le rapport entre l'énergie d'interaction dipôle-dipôle magnétique et l'énergie d'agitation thermique^[220]. La valeur obtenue est proche de celle du ferrofluide précurseur ($\frac{\chi}{\Phi} = 8,3$). Ceci montre à nouveau que les interactions entre les nanoparticules magnétiques ne sont pas modifiées lors de leur encapsulation dans les billes. Les nanoparticules magnétiques ne sont donc pas agrégées et restent bien dispersées dans la matrice des billes.

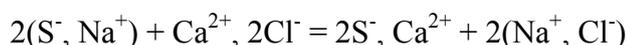
D'après le *tableau III.9*, la force magnétique des billes calculée de la même façon que précédemment augmente avec la quantité de nanoparticules magnétiques encapsulées, ce qui veut dire que le champ magnétique nécessaire pour attirer des billes situées à une même distance de l'aimant diminue en augmentant la fraction volumique en nanoparticules. Autrement dit, les billes seront plus faciles à extraire du milieu à dépolluer quand elles sont chargées en nanoparticules.

III.5.5 Estimation du nombre de sites d'adsorption des billes

Afin de prédire les quantités de polluant adsorbé par nos matériaux, le nombre de sites d'adsorption des billes a été estimé. On entend par sites d'adsorption, les sites chargés des billes. La méthode varie selon la nature du polymère.

- **Billes d'alginate**

Lors de la gélification de l'alginate dans le bain d'ions calcium, les ions Na^+ , contre-ions des fonctions carboxylate de l'alginate et des nanoparticules fonctionnalisées par les ions citrate, sont échangés par des ions Ca^{2+} . On peut représenter cet échange ionique par la réaction :



S^- représente une fonction carboxylate dans les billes.

Le dosage des ions Na^+ et Ca^{2+} présents dans les billes a été effectué par spectrométrie d'absorption atomique, les résultats figurent dans le *tableau III.10*. Les valeurs sont exprimées en millimoles par gramme de billes sèches (mmol.g^{-1}).

$[\text{Ca}]_b$	mmol.g^{-1}	Quantité d'ions calcium dosés dans les billes	$0,75 \pm 0,05$
$[\text{Na}]_b$	mmol.g^{-1}	Quantité d'ions sodium dosés dans les billes	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
$N_b = 2[\text{Ca}]_b$	mmol.g^{-1}	Nombre de sites d'adsorption des billes d'alginate calculé à partir de $[\text{Ca}]_b$	$1,5 \pm 0,1$
$[\text{Na}]_{\text{Alg}}$	$\text{mmol.g}_{\text{alg}}^{-1}$	Quantité d'ions sodium introduits provenant de l'alginate	$4,2 \pm 0,1$
	mmol.g^{-1}		$1,40 \pm 0,03$
$[\text{Na}]_{\text{NP}}$	$\text{mmol.g}_{\text{magh}}^{-1}$	Quantité d'ions sodium introduits provenant des nanoparticules magnétiques citratées	$0,61$
	mmol.g^{-1}		$0,4 \pm 0,2$
$N_{b,\text{int}} = [\text{Na}]_{\text{Alg}} + [\text{Na}]_{\text{NP}}$	mmol.g^{-1}	Nombre de sites d'adsorption des billes d'alginate estimé à partir des quantités d'ions Na^+ provenant de l'alginate et des nanoparticules magnétiques citratées	$1,8 \pm 0,2$

Tableau III.10: composition des billes d'alginate et nombre de sites d'adsorption, l'unité choisie est le millimole par gramme de billes sèches (mmol.g^{-1}).

La quantité d'ions sodium restants dans les billes d'alginate est très faible ($2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.g}^{-1}$). La réaction d'échange ionique entre les ions Na^+ et Ca^{2+} est totale. En particulier, la réaction de réticulation de l'alginate est bien quantitative. Les ions Ca^{2+} sont maintenant les contre-ions des fonctions carboxylate présentes dans les billes. Le dosage des ions Ca^{2+} dans les billes permet alors de déterminer le nombre de fonctions carboxylate donc

le nombre de sites d'adsorption des billes (noté N_b). La quantité d'ions calcium dans les billes ($[Ca]_b$) est égale à $0,75 \text{ mmol.g}^{-1}$, ce qui conduit à une valeur de N_b égale à $1,5 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Il est à noter que cette valeur est proche du nombre de sites d'adsorption (notée $N_{b,int}$) qui peut être estimé à partir des quantités de fonctions carboxylate apportées par les nanoparticules citratées et l'alginate lors de la synthèse. Celles-ci avaient été estimées (*Chapitre III*) à partir du dosage des ions sodium, contre-ions des fonctions carboxylate. Ces grandeurs notées $[Na]_{Alg}$ (alginate) et $[Na]_{NP}$ (nanoparticules) sont données par unité de masse d'alginate et de maghémite respectivement. Pour comparer avec la quantité de sites d'adsorption exprimée en millimoles par gramme de billes sèches, il faut exprimer ces données dans la même unité.

La masse d'alginate finale dans les billes n'est pas connue, par contre nous pouvons déterminer la masse de maghémite à partir de la concentration en fer dans les billes. Si on suppose que le rapport de la masse d'alginate sur la masse de maghémite $\left(\frac{m_{Alg}}{m_{magh}}\right)$ est le même dans les billes que dans le mélange initial utilisé pour la synthèse, nous pouvons estimer la quantité totale de contre-ions Na^+ ($N_{b,int}$) introduits pour préparer les billes. On obtient $N_{b,int}=1,8\pm 0,2 \text{ mmol.g}^{-1}$. Compte- tenu des approximations effectuées, cette valeur est bien du même ordre de grandeur que le nombre de sites d'adsorption ($N_b=1,5\pm 0,1 \text{ mmol.g}^{-1}$) obtenu à partir du dosage des ions Ca^{2+} dans les billes.

A partir des quantités d'ions Na^+ présents dans le mélange initial, on peut également estimer la part des nanoparticules et de l'alginate dans les sites d'adsorption. On obtient 22% pour les nanoparticules citratées et 78% pour l'alginate.

- **Billes de chitosane**

Dans le cas des billes de chitosane, les sites d'adsorption sont chargés positivement. Leur nombre (N_b) a été estimé à partir des quantités de chitosane et de nanoparticules introduites lors de la synthèse des billes, on obtient $2,3 \text{ mmol.g}^{-1}$ (*tableau III.11*); le détail du calcul est donné ci-dessous :

Dans le cas des nanoparticules, celles-ci n'étant pas fonctionnalisées, ce sont les groupes hydroxyle qui portent la charge positive. La charge maximale est donc obtenue en milieu acide, nous l'avons identifiée à la capacité d'adsorption maximale des nanoparticules vis-à-vis du méthylorange obtenue dans le *chapitre II* ($N_{NP}=0,24 \text{ mmol.g}^{-1}_{magh}$). Connaissant

la fraction massique en maghémite dans les billes sèches ($w_{\text{magh}}=0,43 \text{ g}_{\text{magh}}\cdot\text{g}^{-1}$, *tableau III.8*), le nombre de sites d'adsorption dans les billes dus aux nanoparticules est donc estimé à $0,10 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,24 \times 0,43$).

Dans le cas du chitosane, les charges positives sont liées à la protonation de ses groupes amine. Le nombre de groupes amine présents dans les billes a été calculé à partir de la quantité de groupes amine apportés par le chitosane introduit dans les billes ($N_{\text{CH}}=4,4\pm 0,2 \text{ mmol}\cdot\text{g}_{\text{CH}}^{-1}$) (*chapitre III*). On suppose que les groupes amine du chitosane n'ont pas été affectés par la réticulation des billes avec l'épichlorohydrine. Comme pour l'alginate, nous ne connaissons pas la masse finale de chitosane dans les billes mais connaissant la masse de maghémite à partir du dosage du fer, nous pouvons l'estimer en considérant que le rapport de la masse de chitosane sur la masse de maghémite ($\frac{m_{\text{CH}}}{m_{\text{magh}}} = 1,2$) introduit dans le mélange initial est le même dans les billes. Dans ce cas, le nombre de groupes amine présents dans les billes (N_{CH}) est égal à $2,2 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ($4,4 \times 1,2 \times 0,43$).

Le nombre maximal de sites chargés positivement dans les billes (N_b) est donc la somme des charges positives du chitosane et des nanoparticules magnétiques et est égal à $2,3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Le nombre de sites positifs issus des nanoparticules représente ici seulement 5% des sites alors que le nombre de sites liés aux fonctions amine du chitosane représentent 95% des sites.

N_{NP}	$\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{magh}}^{-1}$	<i>Nombre de sites positifs apportés par les nanoparticules de maghémite</i>	$0,24\pm 0,01$
	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$		$0,10\pm 0,01$
w_{magh}	$\text{g}_{\text{magh}}\cdot\text{g}^{-1}$	<i>Fraction massique en nanoparticules de maghémite dans les billes sèches</i>	$0,43\pm 0,06$
N_{CH}	$\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{CH}}^{-1}$	<i>Nombre de sites positifs apportés par le chitosane</i>	$4,4\pm 0,2$
	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$		$2,2\pm 0,3$
$\left(\frac{m_{\text{CH}}}{m_{\text{magh}}}\right)_i$	$\text{g}_{\text{CH}}\cdot\text{g}_{\text{magh}}^{-1}$	<i>Rapport des masses de chitosane et de maghémite introduites lors de la synthèse</i>	1,2
N_b	$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	<i>Nombre de sites d'adsorption des billes de chitosane estimé à partir du nombre de sites positifs provenant du chitosane et des nanoparticules magnétiques</i>	$2,3\pm 0,3$

Tableau III.11: estimation du nombre de sites positifs des billes de chitosane ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ correspond à une quantité de matière en millimoles par gramme de billes sèches).

III.5.6 Effet du pH sur la stabilité des billes

Avant d'étudier les propriétés d'adsorption des billes vis-vis des polluants, il est important de s'assurer de leur stabilité dans des milieux de pH variable.

- **Billes d'alginate**

Une quantité pesée de billes a été introduite dans des solutions de pH variant entre 1 et 12, le pH étant ajusté par HNO₃ ou NaOH. L'ensemble est agité pendant environ 72 h. les billes sont ensuite récupérées à l'aide d'un aimant. Le diamètre des billes a été déterminé pour trois échantillons. Les ions calcium dans les billes ([Ca]_b) ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique dans le domaine de pH [1-8]. Au-delà de pH 8, nos valeurs étant incohérentes, nous ne les avons pas retenues. Le dosage des ions calcium est peut être faussé par la présence d'un précipité d'hydroxyde de calcium.

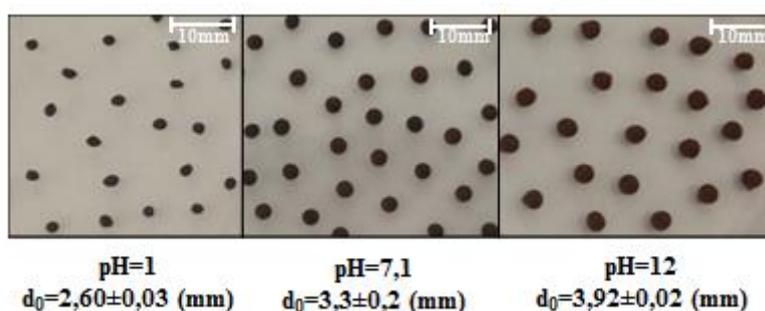


Figure III.16: Evolution de la taille des billes d'alginate en fonction du pH

Dans le domaine de pH étudié, les billes ne semblent pas abîmées, mais leur taille varie selon le pH (*figure III.16*). En milieu acide, la taille des billes diminue alors qu'elle augmente en milieu basique. Pour comprendre cette variation de la taille des billes en fonction du pH, nous avons reporté sur la *figure III.17* l'évolution de la concentration en ions calcium dans les billes en fonction du pH.

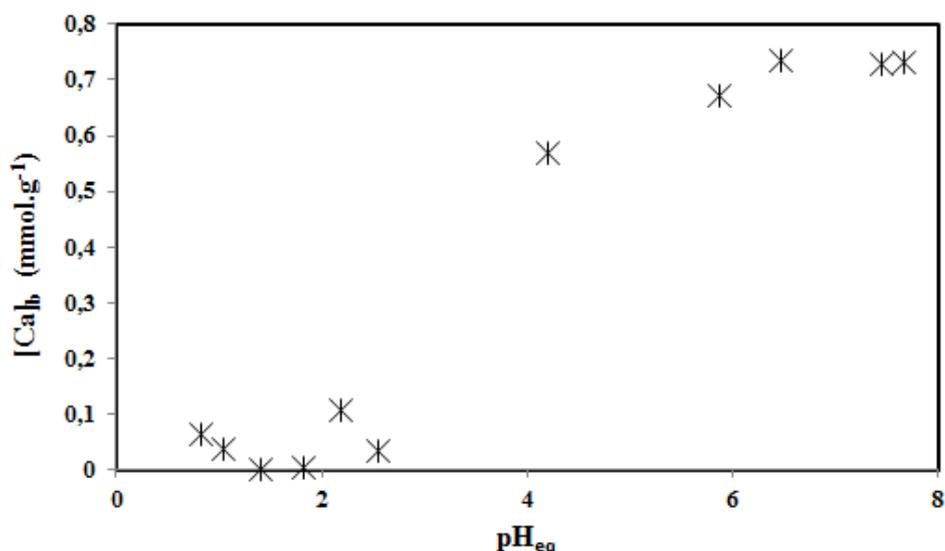


Figure III.17: évolution de la quantité d'ions calcium dans les billes d'alginate magnétiques en fonction du pH

Entre pH 6,5 et pH 8, la quantité d'ions Ca^{2+} dans les billes est constante et égale à $0,75 \text{ mmol.g}^{-1}$ puis diminue à partir de pH environ 6 pour devenir quasi-nulle pour des valeurs de pH inférieures à 2,6. Cette diminution s'explique par la protonation des fonctions carboxylate en milieu acide. Ainsi, les répulsions électrostatiques entre les chaînes d'alginate dues aux fonctions carboxylate diminuent induisant une diminution de la taille des billes qui sont devenues des billes d'acide alginique. Dans ce cas, ce sont des liaisons hydrogène-hydrogène entre les chaînes de polymère qui assurent la cohésion des billes.

Par contre, pour des valeurs de pH supérieures à 8, selon la littérature, il se produit un échange ionique entre les ions Ca^{2+} , contre-ions des fonctions carboxylate des billes, et les ions Na^+ apportés par la base ajoutée^[221, 222]. Dans ce cas, les chaînes d'alginate sont moins maintenues qu'avec les ions calcium, ce qui explique le gonflement des billes en milieu basique et l'augmentation de leur taille, le diamètre évolue de 3,3 mm à pH 7 à 3,9 mm à pH 12. En présence d'un grand excès d'ions Na^+ , le réseau peut s'effondrer, comme l'a remarqué S.K. Bajpai^[222].

- **Billes de chitosane**

Des billes de chitosane ont été introduites dans des solutions d'acide nitrique dont le pH varie entre 1 et 6,3. Nous n'avons pas observé à l'échelle macroscopique de modifications des billes. Celles-ci gardent leur forme et leur taille. Le chitosane étant soluble en milieu acide, nous pouvons donc conclure que la réticulation du chitosane par de l'épichlorohydrine a été effectuée avec succès et permet de stabiliser les billes en milieu acide. D'autre part, les

jonctions entre les chaînes formées par l'épichlorohydrine ne sont pas sensibles au pH et les billes conservent leur taille.

Toutefois, une coloration orange apparaît dans la solution à un pH inférieur à 2,2 signe de la présence de fer. La concentration du fer en solution ($[Fe]_s$) a donc été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique. Cette quantité normalisée par la quantité initiale de fer dans les billes est reportée en fonction du pH sur la courbe de la *figure III.18*.

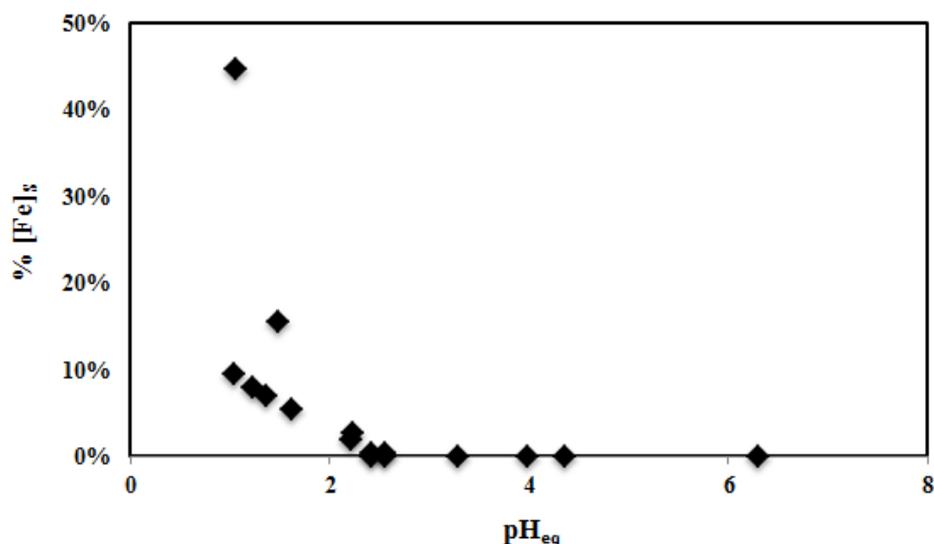


Figure III.18: effet du pH sur le relargage du fer par les billes de chitosane

Au-delà de pH 2,5, la solution est incolore et la concentration en fer dans les billes est nulle. Pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 2,5, la quantité de fer est inférieure à 3%. Mais dans un milieu très acide (pH proche de 1), la libération de fer atteint 45 %. Deux phénomènes peuvent expliquer la présence importante de fer dans la solution en milieu très acide : la dissolution des nanoparticules de maghémite en ions Fe^{3+} et/ou le relargage de nanoparticules par les billes de chitosane.

Pour établir la part de chacun de ces phénomènes, nous avons préparé un échantillon de ferrofluide acide à pH 1,5 à la même concentration en fer que celle des billes de chitosane. Le dosage du fer montre que la dissolution des nanoparticules en ions Fe^{3+} représente seulement 3,4% du fer total au pH considéré. La majorité du fer dans la solution des billes provient donc du relargage des nanoparticules par les billes. Ceci est confirmé par les clichés de microscopie électronique à transmission (MET) de la solution sur lesquels nous identifions les nanoparticules de maghémite (*figure III.19*).

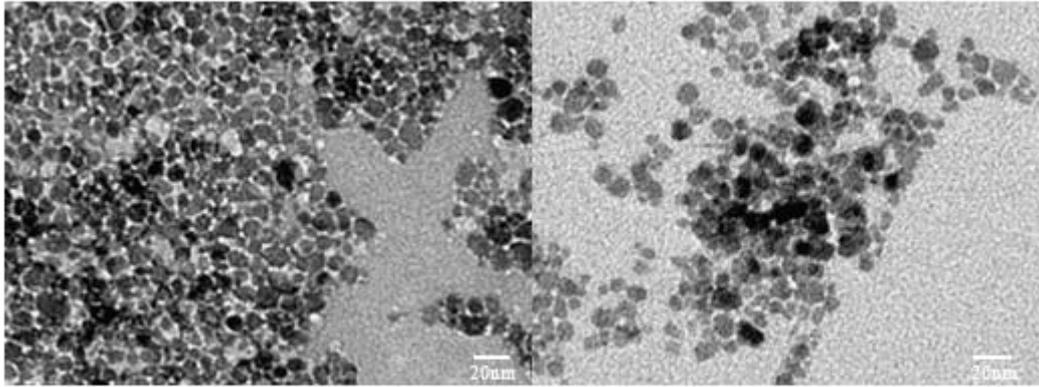


Figure III.19: clichés de microscopie électronique à transmission de la solution contenant les billes à pH 1,5.

Ceci suggère une modification de la structure des billes de chitosane en milieu très acide non visible à l'œil nu. Une étude plus approfondie est nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes impliqués dans cette gamme de pH. Pour la suite de ce travail, les échantillons seront préparés à pH supérieur à 2.

IV Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit la préparation des billes d'alginate et de chitosane magnétiques. Nous avons adopté une méthode de synthèse par extrusion dont la mise en œuvre est facile et rapide. On distingue deux types de réticulation selon le polymère: une réticulation ionotropique de l'alginate par des ions calcium et une réticulation chimique du chitosane par l'épichlorohydrine. Les billes obtenues sont sphériques, de taille millimétrique et de couleur marron due à la présence des nanoparticules magnétiques. Les nanoparticules de maghémite introduites lors de la synthèse sont complètement encapsulées et y restent tant que le pH de la solution est supérieur à 2.

Les billes ont été caractérisées par différentes méthodes. L'analyse de leurs propriétés magnétiques montre un comportement de type superparamagnétique similaire à celui du ferrofluide précurseur. D'autre part, l'étude de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la fraction volumique en nanoparticules indique que les interactions magnétiques entre particules ne sont pas modifiées par l'encapsulation.

Nous avons également estimé le nombre de sites d'adsorption des billes, sites chargés positivement pour les billes de chitosane et sites chargés négativement pour l'alginate. Dans les deux cas, ces charges proviennent à la fois du polymère et des nanoparticules qui non seulement présentent un intérêt pour leurs propriétés magnétiques mais contribueront

également à la capacité d'adsorption des billes. Le nombre de sites d'adsorption estimé est de $1,5 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour l'alginate (sites négatifs) et 2,3 pour le chitosane (sites positifs). La suite est consacrée aux propriétés d'adsorption des billes d'alginate et de chitosane vis-à-vis des polluants chargés.

Chapitre IV
Adsorption par des billes simples

I Introduction.....	113
II Préparation et analyse des échantillons	113
III Propriétés d'adsorption des billes	114
III.1 Billes de chitosane.....	114
III.1.1 Adsorption du méthylorange par des billes de chitosane	115
a. Effet du pH.....	115
b. Isotherme d'adsorption	116
c. Cinétique d'adsorption	119
d. Effet de la force ionique.....	121
III.1.2 Adsorption du bleu de méthylène par les billes de chitosane	123
a. Effet du pH.....	123
b. Isotherme d'adsorption	124
III.2 Adsorption par des billes d'alginate.....	125
III.2.1 Effet du pH	125
III.2.2 Isotherme d'adsorption.....	126
III.2.3 Cinétique	130
III.3 Régénération des billes.....	131
III.4 Conclusion	133

I Introduction

Au cours de ce chapitre, nous étudierons les propriétés d'adsorption des billes d'alginate et de chitosane vis-à-vis de deux colorants choisis comme modèles de polluants. Il s'agit du méthylorange chargé négativement et du bleu de méthylène chargé positivement.

Dans un premier temps, le protocole de préparation et d'analyse des échantillons seront décrits. L'étude de l'effet de différents paramètres (pH, temps de contact, quantité initiale en colorant, force ionique) sur l'adsorption des colorants par les billes sera ensuite effectuée. Puis nous présenterons les conditions de régénération des billes chargées en polluant dans le cas du chitosane.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les billes de chitosane étaient chargées positivement et les billes d'alginate chargées négativement. Nous étudierons donc majoritairement les propriétés d'adsorption des billes vis à vis des colorants de charge opposée; à savoir l'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate et du méthylorange par les billes de chitosane.

II Préparation et analyse des échantillons

Toutes les expériences liées à l'étude de l'adsorption de polluants par les billes sont effectuées avec les billes préalablement stockées dans l'eau et par conséquent, elles n'ont jamais subi d'étape de séchage. Par contre, les résultats sont souvent rapportés à la masse de billes sèches (que nous noterons mmol.g^{-1}) afin de comparer nos résultats entre eux et avec la littérature.

Les échantillons ont été préparés selon le mode opératoire suivant :

- Des billes prises dans le bain de stockage sont séchées délicatement avec un papier absorbant pour éliminer l'excès d'eau puis pesées précisément (m_b en g) avant d'être introduites dans une solution de colorant de concentration initiale C_0 (mol.L^{-1}) et de volume V (mL).
- Le pH des échantillons est ajusté à l'aide d'une solution d'acide nitrique ou d'une solution de soude de concentrations connues. Les échantillons sont agités à température ambiante à l'aide d'un agitateur orbital (IKA, modèle KS 130 basic).
- Au temps t choisi, les billes sont séparées de la solution avec un aimant ; le temps initial correspond au moment où le colorant est mis en contact avec les billes.

Dans le cas du méthylorange, l'observation macroscopique des échantillons montre la formation d'un précipité probablement dû à l'agrégation du colorant pour des concentrations en méthylorange dans la solution supérieures à $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$. Dans ce cas, la récupération des billes est délicate et a dû être effectuée avec précaution pour éviter d'entraîner le précipité, ce qui conduirait à une sous-estimation de la quantité de colorant non adsorbé dans la solution et donc à une surestimation de la quantité de colorant adsorbé.

La quantité de colorant non adsorbé par les billes C_t (mol.L^{-1}) est obtenue par dosage de la solution par spectrophotométrie UV-Visible selon un protocole décrit dans le *chapitre II*. La quantité de colorant adsorbé après un temps de contact (t), exprimée en millimoles par gramme de billes sèches (mmol.g^{-1}), est ensuite déduite à partir de la différence entre la quantité de colorant ajouté et la quantité de colorant non adsorbé selon la relation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m_b} \quad \text{équation IV.1}$$

m_b étant la masse de billes sèches déduite de la masse de billes humides (m_h) à l'aide de la relation : $m_b = m_h \times (1 - \%_{hum})$; $\%_{hum}$ étant le taux d'humidité des billes.

Dans le cas des billes d'alginate, les ions calcium dans la solution ont également été dosés par spectrométrie d'absorption atomique, la concentration ($[\text{Ca}^{2+}]_{s,t}$) est exprimée en millimoles par gramme de billes sèches. La quantité d'ions calcium restant dans les billes au temps t ($[\text{Ca}^{2+}]_{b,t}$) est obtenue à partir de la relation :

$$[\text{Ca}]_{b,t} = [\text{Ca}]_{b,0} - [\text{Ca}]_{s,t} \quad \text{équation IV.2}$$

$[\text{Ca}]_{b,0}$ étant la quantité initiale d'ions calcium dans les billes ($0,75 \text{ mmol.g}^{-1}$, voir *Chapitre III*).

III Propriétés d'adsorption des billes

III.1 Billes de chitosane

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les sites d'adsorption chargés positivement des billes de chitosane magnétiques proviennent à la fois des charges positives liées à la protonation des groupes hydroxyle à la surface des nanoparticules magnétiques et des groupes amine du chitosane. Regardons maintenant l'effet de différents paramètres sur les propriétés d'adsorption des billes magnétiques de chitosane vis à vis du méthylorange.

III.1.1 Adsorption du méthylorange par des billes de chitosane

a. Effet du pH

Le pH est un paramètre très important dans le processus d'adsorption puisqu'il affecte à la fois la charge de l'adsorbant et de l'adsorbé. L'impact du pH sur l'adsorption du méthylorange par les billes de chitosane a été étudié en utilisant 3 concentrations initiales en colorant égales à 0,07, 1,74 et 2,41 g.L⁻¹. La figure IV.1 reporte la variation de la quantité de colorant adsorbé par les billes à l'équilibre (Q_{eq}) en fonction du pH à l'équilibre (pH_{eq}) pour les 3 concentrations.

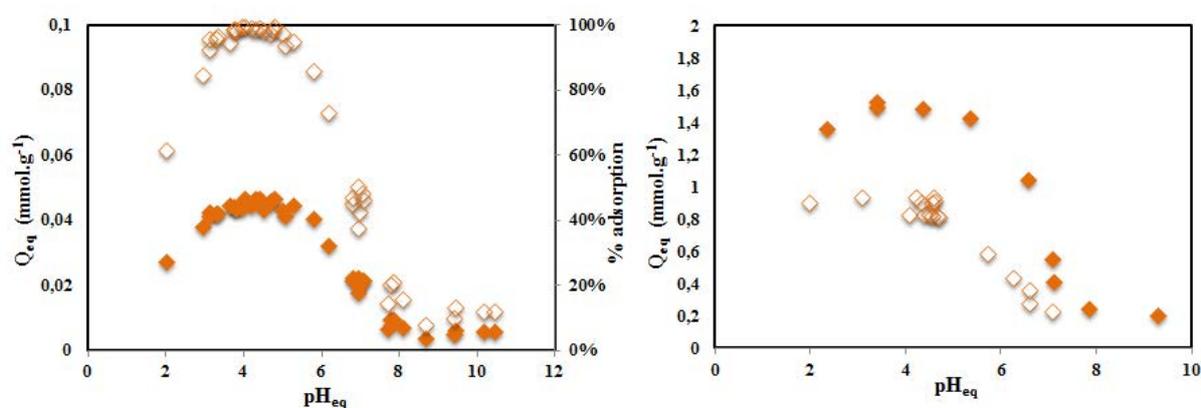


Figure IV.1: effet du pH sur l'adsorption du méthylorange par les billes de chitosane ($m_b=2,2\pm 0,1$ g ; $V=20$ mL ; $t=2$ jours)

Figure de gauche : $C_0=0,216\pm 0,001$ mmol.L⁻¹ ($0,045\pm 0,001$ mmol.g⁻¹, $70,8\pm 0,4$ mg.L⁻¹),

axe de gauche : \blacklozenge Q_{eq} (mmol.g⁻¹), axe de droite : \diamond % adsorption

Figure de droite : \diamond $C_0=5,31\pm 0,01$ mmol.L⁻¹ ($0,88\pm 0,05$ mmol.g⁻¹, $1,740\pm 0,003$ g.L⁻¹) ;

\blacklozenge $C_0=7,36\pm 0,03$ mmol.L⁻¹ ($1,50\pm 0,01$ mmol.g⁻¹, $2,41\pm 0,01$ g.L⁻¹).

L'allure des courbes est similaire pour les trois concentrations, le maximum d'adsorption est situé entre pH 3 et 5. Dans cette zone de pH, les groupes amine du chitosane et les nanoparticules de maghémite sont protonés, les billes de chitosane sont donc chargées positivement. Le méthylorange étant chargé négativement, il est quasi totalement adsorbé (99% d'adsorption dans les 3 cas) par attraction électrostatique.

Par contre, à pH inférieur à 3, une diminution de l'adsorption est observée. Dans la littérature, peu de travaux ont été effectués au-dessous de pH 3. Toutefois, l'équipe de R. Jiang a remarqué la même tendance lors de l'étude de l'adsorption du méthylorange par des films magnétiques de chitosane. Ils ont suggéré que ça pourrait être dû à la dissolution du chitosane et de la maghémite en milieu acide^[67]. Dans notre cas, la libération du fer dans cette gamme de pH est faible (<3%) (Voir Chapitre III) et n'expliquerait pas cette désorption. Par contre, en milieu acide, la protonation du méthylorange ($pK_a = 3,4$) conduit à une forme

zwiterionique, la présence de charges de même signe que les billes rendent l'adsorption moins favorable.

Au delà de pH 5, la quantité de méthylorange adsorbé diminue jusqu'à atteindre une valeur constante à pH 8. Cette diminution s'explique par la déprotonation des groupes amine du chitosane et des groupes hydroxyle des nanoparticules de maghémite, ce qui conduit à diminuer les attractions électrostatiques entre les billes de chitosane et le colorant anionique. Ceci est en accord avec les travaux de K. Azlan et al., M.S. Chiou et al., J. Zhang et al. et Y.C. Chang qui ont étudié l'effet du pH sur l'adsorption de colorants anioniques par des matériaux à base de chitosane^[68, 70, 123, 223]. Toutefois, il reste environ 10% de méthylorange adsorbé en milieu basique. Le méthylorange étant une molécule polaire, cette adsorption est probablement due à des attractions de Van der Waals. Certains auteurs considèrent qu'en raison de la forte électronégativité de ses atomes O, N et S, le méthylorange peut également former des liaisons hydrogène avec les groupes OH des billes de chitosane^[134, 224].

L'adsorption maximale du méthylorange par les billes de chitosane se situant entre pH 3 et 5, les échantillons utilisés dans la suite de ce travail seront préparés dans cette gamme de pH.

b. Isotherme d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption à l'équilibre permet d'obtenir la capacité d'adsorption du matériau. La *figure IV.2* reporte la quantité de colorant adsorbé (Q_{eq}) en fonction de la concentration du colorant en solution à l'équilibre (C_{eq}) à un pH voisin de 4.

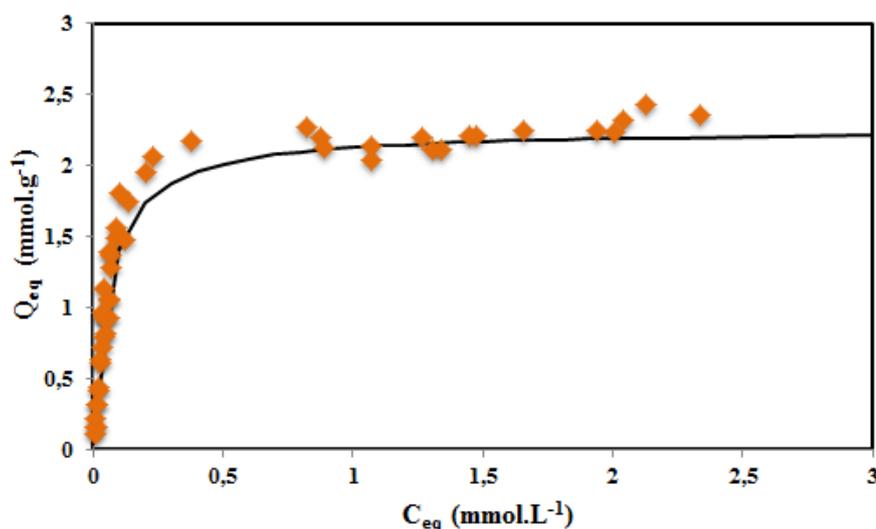


Figure IV.2: isotherme d'adsorption du méthylorange par les billes de chitosane; $m_b=2,2\pm 0,2g$; $pH=4,1\pm 0,6$; $V=20mL$; $t=2$ jours; Trait plein: modélisation par l'équation de Langmuir.

L'isotherme montre que la quantité de colorant adsorbé par les billes de chitosane (Q_{eq}), augmente très fortement dans un premier temps avant d'atteindre un palier correspondant à la capacité d'adsorption maximum des billes (notée $Q_{max,exp}$), celle-ci est égale à $2,3 \text{ mmol.g}^{-1}$ (753 mg.g^{-1}). Il est à noter que la dispersion des points expérimentaux au dessus de $C_{eq} \approx 0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ est probablement due à l'agrégation du colorant dans la solution comme nous l'avons signalé précédemment.

La capacité d'adsorption maximale du méthylorange est en accord avec le nombre de sites d'adsorption des billes de chitosane estimé précédemment ($N_b = 2,3 \pm 0,3 \text{ mmol.g}^{-1}$, *Chapitre III*). Cette valeur a été calculée en supposant que la réticulation du chitosane par l'épichlorohydrine n'affecte pas les groupes amine. L'accord entre la valeur estimée et la valeur expérimentale confirme le mécanisme de réticulation de l'épichlorohydrine via les groupements OH du chitosane.

Dans la littérature, plusieurs études ont été réalisées sur l'adsorption du méthylorange par différents matériaux. Le *tableau IV.1* reporte les différents adsorbants avec leur capacité d'adsorption. En comparaison, nos billes magnétiques de chitosane présentent une bonne capacité adsorption vis à vis du méthylorange.

Adsorbants	Q_{max} (mg.g^{-1})	pH	Références
Billes magnétiques de chitosane	753	4	Ce travail
Film de maghémite/chitosane	29	3	[67]
Chitosane	9	4	[69]
Nanocomposites de chitosane/Kaolinite/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	37	7	[225]
Chitosane/alumine	33	6	[70]
Charbon actif/phragmites australis	217	3	[131]
Boue volcanique	333	3	[139]
Nanoparticules argent/charbon actif	56	5	[224]
Chinese hickory husk/charbon actif	900	-	[24]

Tableau IV.1: capacité d'adsorption de quelques adsorbants vis-à-vis du méthylorange.

Le modèle de Langmuir a été choisi pour analyser nos données expérimentales. Les équations correspondant à ce modèle ont été rappelées dans le *chapitre II* et la forme linéaire de l'équation de Langmuir est reportée dans la légende de la *figure IV.3*. La courbe $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = f(C_{eq})$ est une droite de coefficient de corrélation égal à 0,9995 (*figure IV.3*), ce qui montre que l'équation de Langmuir est adaptée pour décrire nos données expérimentales. Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption s'effectue sur un nombre fixe de sites identiques et énergiquement équivalents. Nous pouvons donc raisonnablement supposer que les sites d'adsorption issus des nanoparticules et du chitosane agissent de façon similaire en termes d'adsorption vis à vis du colorant. L'accord obtenu entre la valeur que nous avons prédite concernant le nombre de sites d'adsorption et la valeur expérimentale de la capacité d'adsorption maximale des billes montre que nous avons une adsorption en monocouche, ce qui est en accord avec une des hypothèses de Langmuir.

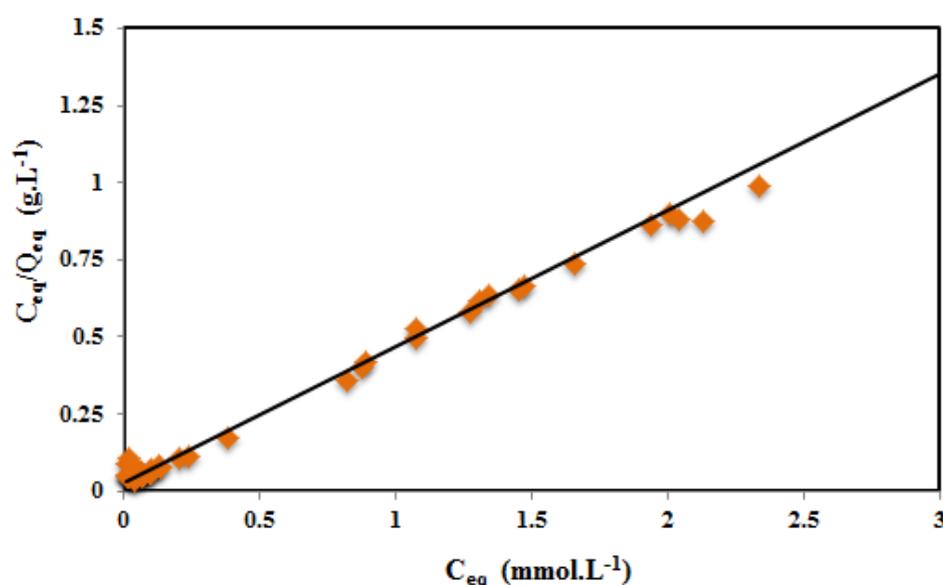


Figure IV.3: linéarisation de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir;

$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max,th}} C_{eq} + \frac{1}{K_L \cdot Q_{max,th}}$; avec $Q_{max,th}$, la capacité d'adsorption maximale (mmol.g⁻¹) et K_L , la constante de Langmuir (L.mmol⁻¹).

La capacité d'adsorption maximale théorique des billes ($Q_{max,th}$) et la constante de Langmuir (K_L) obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = f(C_{eq})$ sont rassemblées dans le *tableau IV.2*. $Q_{max,th}$ est très proche de la valeur expérimentale ($Q_{max,exp}$). De plus, l'isotherme d'adsorption théorique calculée à partir des paramètres de Langmuir se superpose de façon satisfaisante à la courbe expérimentale (*figure IV.2*).

$Q_{\max,exp}$		Paramètres de Langmuir			
		K_L ($L \cdot mmol^{-1}$)	$Q_{\max,th}$		R^2
($mmol \cdot g^{-1}$)	($mg \cdot g^{-1}$)		($mmol \cdot g^{-1}$)	($mg \cdot g^{-1}$)	
2,3	753	12	2,4	779	0,9995

Tableau IV.2: paramètres de l'équation de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption du méthylorange par les billes de chitosane.

c. Cinétique d'adsorption

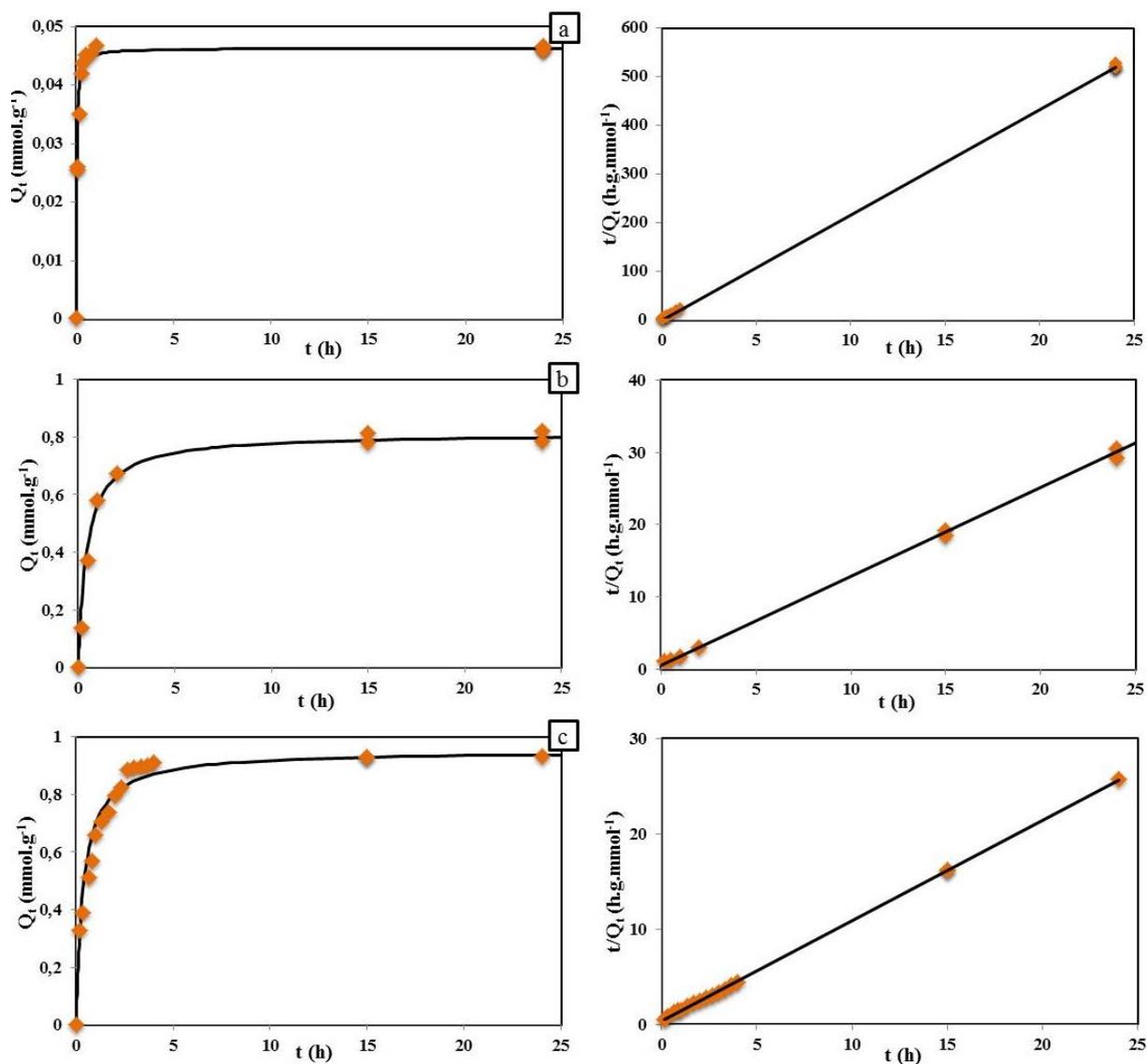


Figure IV.4: cinétique d'adsorption du MO par les billes de chitosane ; $pH=4,2 \pm 0,5$; $m_b=2,2 \pm 0,2$ g; $V=20$ mL;
 (a) $C_0=0,305 \pm 0,001$ $mmol \cdot L^{-1}$ ($99,7 \pm 0,2$ $mg \cdot L^{-1}$, $0,047 \pm 0,001$ $mmol \cdot g^{-1}$);
 (b) $C_0=4,95 \pm 0,01$ $mmol \cdot L^{-1}$ ($1,620 \pm 0,002$ $g \cdot L^{-1}$, $0,82 \pm 0,02$ $mmol \cdot g^{-1}$);
 (c) $C_0=5,31 \pm 0,01$ $mmol \cdot L^{-1}$ ($1,740 \pm 0,002$ $g \cdot L^{-1}$, $0,94 \pm 0,01$ $mmol \cdot g^{-1}$); Trait plein : modélisation par l'équation pseudo-ordre 2.

Figures de droite : modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation pseudo-ordre 2.

Un adsorbant se révèle efficace s'il possède une bonne capacité d'adsorption mais il doit aussi agir rapidement d'où l'intérêt d'analyser la cinétique de la réaction d'adsorption. Celle-ci a été étudiée pour trois concentrations initiales différentes en méthylorange ($C_0 = 0,099$; 1,62 et 1,74 g.L^{-1}) à pH 4,2. La *figure IV.4* reporte les quantités de méthylorange adsorbé au temps t (Q_t) en fonction du temps (t).

La cinétique d'adsorption dépend de la concentration initiale en méthylorange mais l'allure des trois courbes est similaire. La première partie des courbes montre une adsorption rapide du colorant puisque 50% de l'adsorption s'effectue en moins de 30 min pour les trois concentrations choisies. Dans la deuxième partie des courbes, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

L'équation de pseudo-ordre 2 est le modèle le plus couramment utilisé dans la littérature pour rendre compte des données expérimentales de cinétique d'adsorption^[226]. Ce modèle considère que la réaction d'adsorption sur les sites est l'étape contrôlant la vitesse. Nous avons appliqué ce modèle dont les équations sont rappelées dans le *chapitre II*. La *figure IV.4* présente les courbes $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ pour les 3 quantités initiales en méthylorange. Les coefficients de corrélation des droites étant supérieurs à 0,999, le modèle de type pseudo-ordre 2 semble adapté pour décrire nos résultats expérimentaux.

Les paramètres k_2 et $Q_{eq,th}$ calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des droites $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ sont regroupés dans le *tableau IV.3*.

C_0 (mmol.g^{-1})	$Q_{eq,exp}$ (mmol.g^{-1})	R^2	k_2 (g.h.mmol^{-1})	$Q_{eq,th}$ (mmol.g^{-1})	t_{50} (min)	t_{90} (min)
$0,047 \pm 0,001$	$0,046 \pm 0,0001$	0,9999	872	0,046	2	14
$0,82 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,02$	0,9993	3	0,81	27	240
$0,94 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,01$	0,9996	3	0,95	22	240

Tableau IV.3: paramètres de la cinétique d'adsorption du MO par les billes de chitosane modélisée par une équation pseudo-ordre 2; $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_{eq}} t + \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2}$

Les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre calculées à l'aide du modèle pseudo-ordre 2 sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement. A partir des paramètres issus de la modélisation, nous avons également recalculé les quantités de méthylorange adsorbé en fonction du temps et les courbes théoriques sont bien en accord avec nos données expérimentales (*figure IV.4*). Ce modèle permet donc de décrire nos résultats

expérimentaux sur toute la gamme de temps étudiée. Par conséquent, la vitesse globale du processus d'adsorption du méthylorange par les billes est limitée par la réaction d'adsorption des molécules de colorant sur les sites des billes^[68, 69, 225].

Le *tableau IV.3* reporte également les valeurs correspondant aux temps nécessaires pour atteindre 50% (t_{50}) et 90% (t_{90}) de la quantité de méthylorange adsorbé à l'équilibre. Ces valeurs sont fortement liées à la concentration initiale en colorant. Une diminution de la concentration induit une diminution du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et une augmentation de la constante de vitesse k_2 . La concentration initiale en méthylorange la plus faible ($0,047 \text{ mmol.g}^{-1}$) est environ 20 fois plus petite que les deux autres concentrations choisies ($0,82$ et $0,94 \text{ mmol.g}^{-1}$). Les valeurs de t_{50} et t_{90} , proches pour les concentrations les plus élevées, sont environ 15 fois plus faibles pour la plus petite concentration. Alors que dans ce cas la constante k_2 est environ 300 fois plus forte. L'effet de la quantité de colorant ajouté sur la cinétique d'adsorption pourrait s'expliquer par une meilleure accessibilité des sites d'adsorption pour les premières molécules de colorant. Et lorsque la quantité initiale augmente, l'accès aux sites d'adsorption devient plus difficile à cause de l'encombrement stérique dû aux premières molécules adsorbées, ce qui conduit à une augmentation du temps d'équilibre avec la quantité initiale ajoutée. Le *tableau IV.3* montre que 50% du colorant ont été adsorbés dans les 30 premières minutes alors qu'il faut 6 heures pour atteindre 90% d'adsorption pour les deux concentrations les plus élevées. Nos résultats sont en accord avec les travaux reportés dans la littérature concernant l'adsorption d'un colorant anionique par des billes de chitosane^[66, 69].

d. Effet de la force ionique

Afin de tester l'effet de la présence d'électrolytes en solution sur l'efficacité de l'adsorption du colorant, des quantités variables de NaCl ou CaCl₂ de concentration connue ont été ajoutées dans chaque échantillon. La *figure IV.5* représente le pourcentage d'adsorption du méthylorange par les billes de chitosane en fonction de la force ionique de la solution (I).

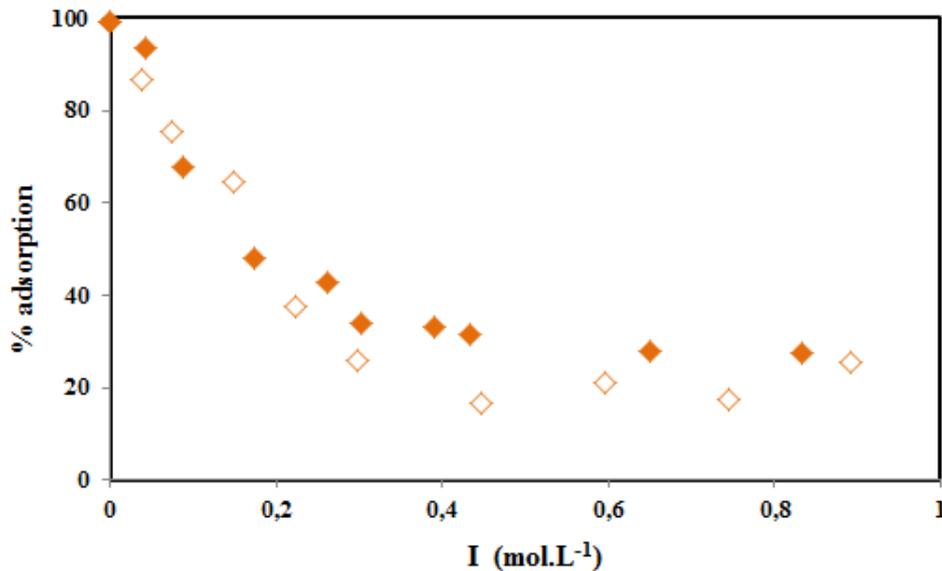


Figure IV.5: effet de la force ionique I sur l'adsorption de méthylorange par les billes de chitosane
 ◆ NaCl; ◇ CaCl₂; $C_0=0,301\pm0,002$ mmol.L⁻¹ ($0,049\pm0,001$ mmol.g⁻¹; $98,9\pm0,2$ mg.L⁻¹); $m_b= 2,15\pm0,01$ g ;
 $V=20$ mL ; $pH\approx 4$.

La présence de sels inorganiques en solution diminue de manière significative l'adsorption du colorant, les deux sels ayant quasiment le même effet. La quantité de méthylorange adsorbé diminue de 99% sans ajout de sels à 20% environ pour une force ionique ajoutée égale à 0,3 mol.L⁻¹. Au delà de 0,3 mol.L⁻¹, la quantité de colorant adsorbé ne varie plus et reste proche de 20%. Cet effet de la force ionique sur l'adsorption est cohérent avec un mécanisme d'adsorption par des interactions électrostatiques. M.S. Chiou, H.Y. Li et R. Jiang et al. ont également observé une diminution de l'adsorption de méthylorange par des nanocomposites chitosane/maghémite en présence de différents électrolytes. Ils ont expliqué cette diminution par l'adsorption compétitive entre les anions inorganiques et le colorant anionique à la surface de l'adsorbant^[66, 67].

Nous pouvons noter que la quantité de méthylorange restant adsorbé au-delà d'une force ionique égale à 0,3 mol.L⁻¹ est proche de la quantité de méthylorange restant adsorbé en milieu basique (*figure IV.1*). Ceci est cohérent puisque nous avons expliqué cette adsorption par des mécanismes de type Van der Waals et des liaisons hydrogène moins sensibles à la force ionique.

Cet effet de la force ionique pourrait s'avérer inquiétant pour l'utilisation de nos billes de chitosane dans le traitement des eaux. En effet, celles-ci contiennent différents sels qui affecteront les capacités d'adsorption de nos matériaux. Toutefois, dans le domaine du traitement des eaux, l'eau à traiter est considérée à forte salinité si la concentration en NaCl est environ 0,06 mol.L⁻¹ (3600 mg.L⁻¹)^[227]. A cette concentration, la *figure IV.5* montre que le

méthylorange reste adsorbé à environ 80%, ce qui s'avère largement suffisant pour des systèmes ayant une capacité d'adsorption importante.

III.1.2 Adsorption du bleu de méthylène par les billes de chitosane

Nous avons montré précédemment que l'adsorption du méthylorange (MO) par les billes de chitosane est essentiellement contrôlée par des attractions électrostatiques. Il est donc évident que le bleu de méthylène (BM) chargé positivement sera bien moins adsorbé par ces billes. Nous avons toutefois effectué quelques essais avec ce colorant qui sont présentés ci-dessous.

a. Effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudié pour une concentration en bleu de méthylène assez faible ($C_0 = 99 \text{ mg.L}^{-1}$). Nous avons représenté sur le même graphique les résultats que nous avons obtenus avec le méthylorange à une concentration proche (70 mg.L^{-1}) (figure IV.6).

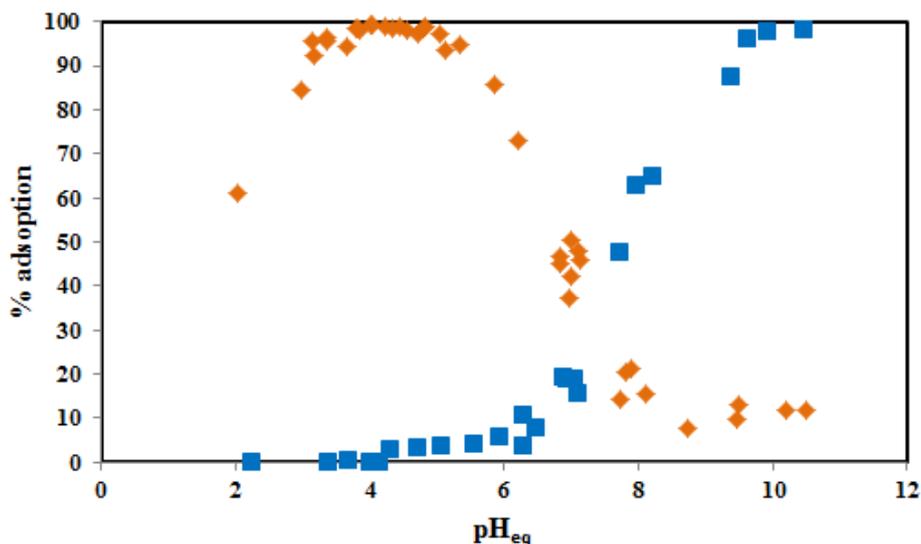


Figure IV.6: effet du pH sur l'adsorption du méthylorange et du bleu de méthylène par les billes de chitosane ($m_b=2,2\pm 0,1 \text{ g}$; $V=20\text{mL}$; $t= 2 \text{ jours}$) :
 ◆ MO: $C_0=0,216\pm 0,001 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($0,045\pm 0,001 \text{ mmol.g}^{-1}$; $70,8\pm 0,3 \text{ mg.L}^{-1}$);
 ■ BM : $C_0=0,266\pm 0,001 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($0,042\pm 0,001 \text{ mmol.g}^{-1}$; $99,6\pm 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$).

En milieu acide, le bleu de méthylène chargé positivement est peu adsorbé par les billes de chitosane de même signe à cause des répulsions électrostatiques entre les billes et le colorant. Au-delà de pH 6, la neutralisation de la charge positive des billes conduit à une diminution de ces répulsions et l'adsorption du bleu de méthylène augmente pour atteindre 98% d'adsorption à pH 10. Z. Bekçi et al., S. Chatterjee et al. qui ont étudié l'adsorption de

colorants cationiques par des billes de chitosane observent le même effet du pH sur l'adsorption^[93, 228]. Ces auteurs considèrent que c'est le doublet électronique libre de l'azote des groupes amine du chitosane qui est responsable de l'adsorption des polluants positifs en milieu basique, G. Crini confirme ce raisonnement^[229].

b. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes de chitosane a été construite à un pH correspondant au maximum d'adsorption du bleu de méthylène (pH \approx 10) à partir d'échantillons préparés en introduisant une masse fixée de billes dans des solutions de colorant de concentration variable (*figure IV.7*).

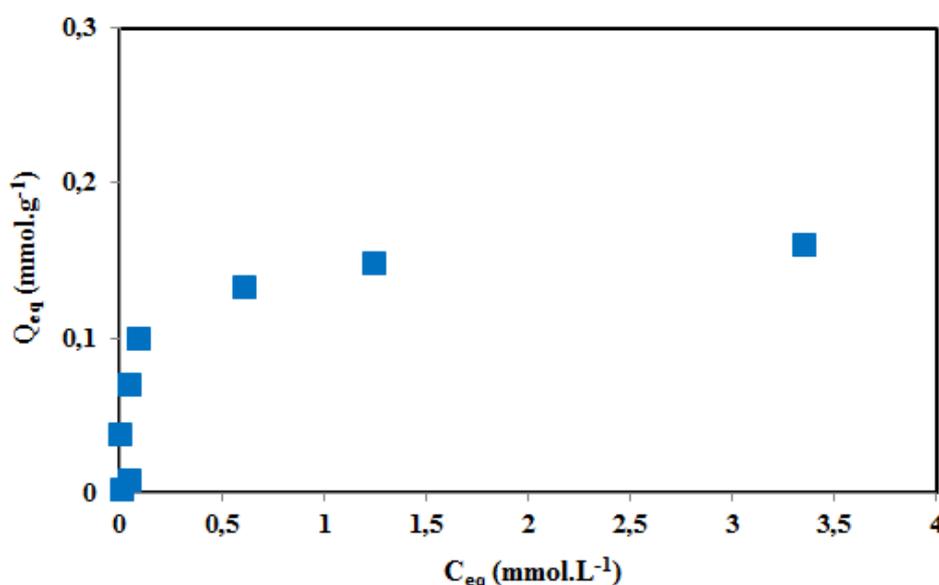


Figure IV.7: isotherme d'adsorption du bleu de méthylène ; $m_b = 1,076 \pm 0,005$ g ; $V = 10$ mL ; $pH = 9,9 \pm 0,4$; $t = 2$ jours.

La quantité de colorant cationique adsorbé par les billes de chitosane (Q_{eq}) augmente avec la quantité de colorant dans la solution (C_{eq}), puis tend à se stabiliser. Contrairement au méthylorange qui avait une capacité maximale d'adsorption égale à 753 mg.g^{-1} à pH 4, le bleu de méthylène, est faiblement adsorbé par les billes de chitosane. La capacité d'adsorption maximale des billes vis-à-vis de ce colorant cationique est égale à 60 mg.g^{-1} ($0,157 \text{ mmol.g}^{-1}$). Cette différence de comportement provient d'une différence de réactivité des colorants avec les sites actifs des billes. A pH 4, l'adsorption de méthylorange est favorisée par des attractions électrostatiques entre les billes de chitosane chargées positivement et le méthylorange chargé négativement. Alors qu'à pH 10, l'adsorption du bleu de méthylène est due à d'autres types d'interactions (Van der waals, liaisons hydrogène) qui agissent à faible concentration en colorant. Les billes de chitosane ne sont pas le meilleur adsorbant pour

extraire des eaux des polluants chargés positivement à forte concentration comme l'avait remarqué l'équipe de M-S. Chiou lors de son étude concernant l'adsorption de colorants anioniques et cationiques par des billes de chitosane^[223]. Toutefois, on peut noter une adsorption importante à faible concentration et en milieu basique. Pour favoriser l'adsorption de ce type de polluants, il est préférable de travailler avec des billes d'alginate chargées négativement.

III.2 Billes d'alginate

Les fonctions carboxylate provenant de l'alginate et des ions citrate présents à la surface des nanoparticules de maghémite représentent les sites d'adsorption négatifs des billes d'alginate magnétiques. Les propriétés d'adsorption de ces billes ont été étudiées en utilisant le bleu de méthylène comme modèle de polluant cationique. Comme précédemment, nous étudierons l'effet de différents paramètres sur l'adsorption.

III.2.1 Effet du pH

La *figure IV.8* représente la quantité de bleu de méthylène adsorbé et le pourcentage d'adsorption en fonction du pH pour une concentration initiale en bleu de méthylène égale à 99 mg.L⁻¹.

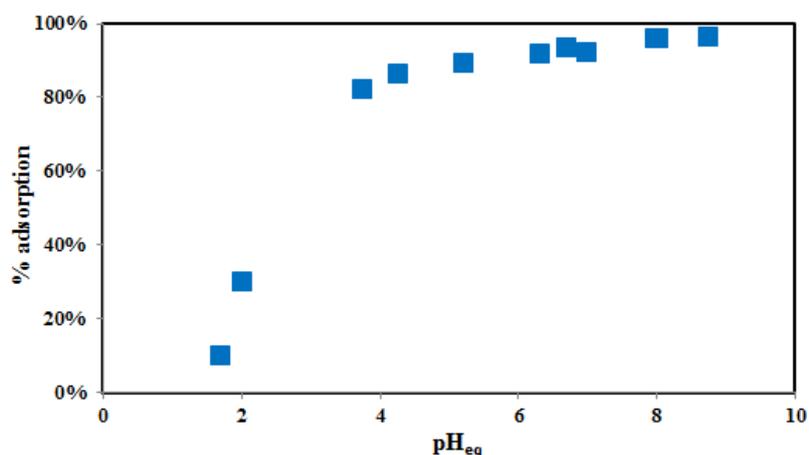


Figure IV.8: effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate ; $C_0=0,3\text{mmol.L}^{-1}$ ($0,05\text{mmol.g}^{-1}$, $99,7\text{mg.L}^{-1}$) ; $m_b=2,149\pm 0,004\text{g}$, $V=20\text{mL}$, $t=2\text{jours}$.

En milieu basique, l'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate est maximale et la quantité de colorant adsorbé est proche de 100%. La quantité adsorbée demeure importante jusqu'à un pH d'environ 3,4. Dans ce domaine de pH, les fonctions carboxylate des billes d'alginate sont déprotonées ainsi les billes sont chargées négativement, ce qui leur permet d'adsorber quasi totalement le colorant cationique.

L'addition d'acide conduit à la protonation progressive des fonctions carboxylate qui perdent ainsi leur charge négative. En dessous de pH 3,4, la quantité de bleu de méthylène adsorbé diminue fortement jusqu'à atteindre 10 % d'adsorption à pH 1,7.

Ce résultat est en accord avec la littérature. Par exemple, Lim et al. observent une forte variation avec le pH de la quantité de cations Cu(II) adsorbés par des billes d'alginate encapsulant des nanoparticules de magnétite^[230]. Les cations sont fortement adsorbés à pH basique lorsque les sites de l'alginate et la surface des nanoparticules de magnétite sont chargés négativement. D'autre part, V. Rocher qui a étudié durant sa thèse au laboratoire l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par des billes magnétiques d'alginate contenant du charbon actif a montré qu'à faible concentration en bleu de méthylène, l'adsorption est due au charbon actif et dans ce cas, celle-ci ne varie pas avec le pH. Par contre, à plus forte concentration les fonctions carboxylate des billes interviennent dans le processus d'adsorption, il observe alors une forte diminution de l'adsorption du bleu de méthylène en milieu acide^[3]. Lors de sa thèse, V. Rocher a également montré que le méthylorange s'adsorbait très faiblement de pH 2 à 12 et uniquement sur le charbon actif contenu dans les billes^[3]. Au vu de ces résultats, nous n'avons pas effectué de tests d'adsorption du méthylorange avec nos billes d'alginate.

III.2.2 Isotherme d'adsorption

D'après l'étude précédente, l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate magnétiques a été construite à pH environ 7 où l'adsorption du bleu de méthylène est maximale. La *figure IV.9* représente les résultats obtenus.

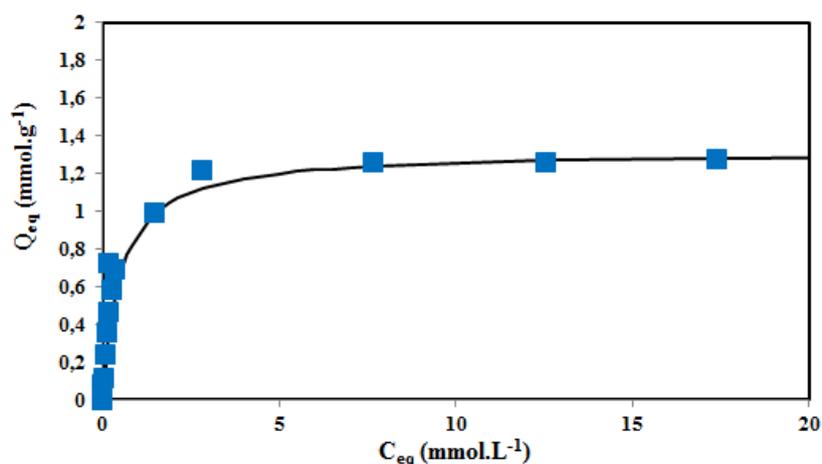


Figure IV.9: isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate; $m_b=2,149\pm 0,004$ g, $t=2$ jours ; $pH_{eq}=6,8\pm 0,2$; $V=20$ mL ; Train plein : modélisation par l'équation de Langmuir.

La quantité de bleu de méthylène adsorbé augmente progressivement avec la quantité ajoutée jusqu'à atteindre un plateau correspondant à la capacité d'adsorption des billes qui est égale à 477 mg.g^{-1} ($1,27 \text{ mmol.g}^{-1}$). Comme pour les billes de chitosane, le modèle de Langmuir a été choisi pour analyser nos données expérimentales. La courbe $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = f(C_{eq})$ est présentée sur la *figure IV.10*.

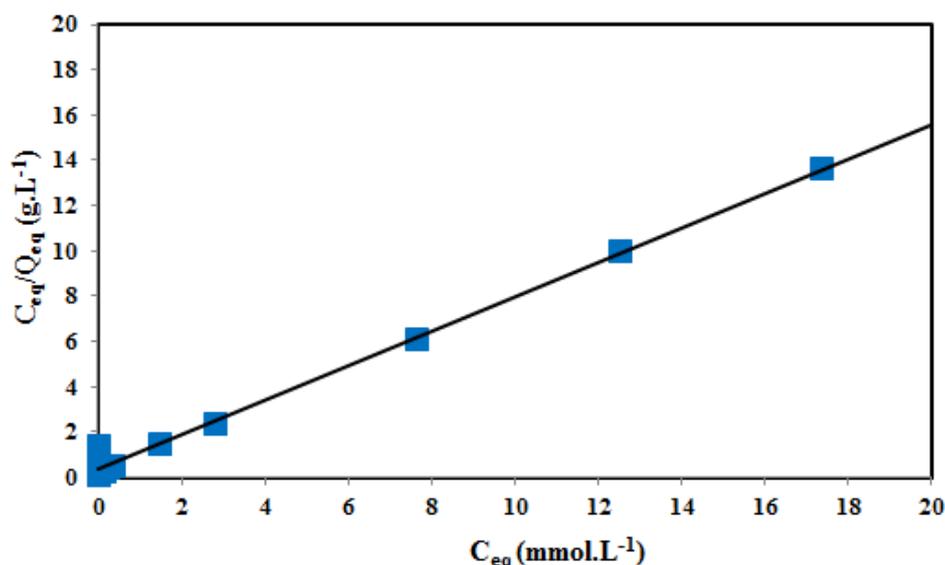


Figure IV.10: linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate.

Le *tableau IV.4* regroupe les valeurs des paramètres de Langmuir calculés à partir des pente et ordonnée à l'origine de la droite de la *figure IV.10*. Ces paramètres permettent de recalculer l'isotherme d'adsorption qui se superpose bien à l'isotherme expérimentale (*figure IV.9*) même si le coefficient de corrélation de la droite de Langmuir est un peu faible.

$Q_{\max, \text{exp}}$		Paramètres de Langmuir			
		K_L (L.mmol^{-1})	Q_{\max}		R^2
(mmol.g^{-1})	(mg.g^{-1})		(mmol.g^{-1})	(mg.g^{-1})	
$1,27 \pm 0,01$	477 ± 4	2	1,32	492	0,994

Tableau IV.4: paramètres de l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate.

La capacité d'adsorption des billes d'alginate est satisfaisante si on compare avec différents matériaux étudiés dans la littérature pour adsorber le bleu de méthylène (*tableau IV.5*).

Adsorbants	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	Références
Billes d'alginate	477	Ce travail
Ail pelé	83	[231]
Argile	58	[232]
Bentonite	1667	[233]
Charbon actif commercial	980	[234]
Nanocomposites chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite	1859	[235]
Billes de chitosane	99	[93]
Billes de chitosane/tensioactif anionique	226	[93]
Billes de chitosane magnétiques	60	Ce travail
Billes de riz	40	[236]
Arachide	123	[237]
Noyaux de dattes	80	[238]
Billes d'alginate/charbon actif	288	[3]

Tableau IV.5: capacité d'adsorption de quelques adsorbants vis-à-vis du bleu de méthylène.

Dans le cas des billes d'alginate, nous disposons d'un outil supplémentaire pour comprendre le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes. Les fonctions carboxylate représentant les sites d'adsorption des billes d'alginate ont pour contre-ions des ions calcium que nous avons dosés par spectrométrie d'absorption atomique selon le protocole décrit dans le *chapitre II*. Plus précisément, nous avons dosé les ions calcium présents en solution pour en déduire la quantité d'ions Ca^{2+} restant dans les billes ($[Ca]_b$) en connaissant la concentration initiale en ions calcium dans les billes avant adsorption du colorant. La *figure IV.11* reporte l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate et les quantités d'ions calcium restant dans les billes lors de l'adsorption.

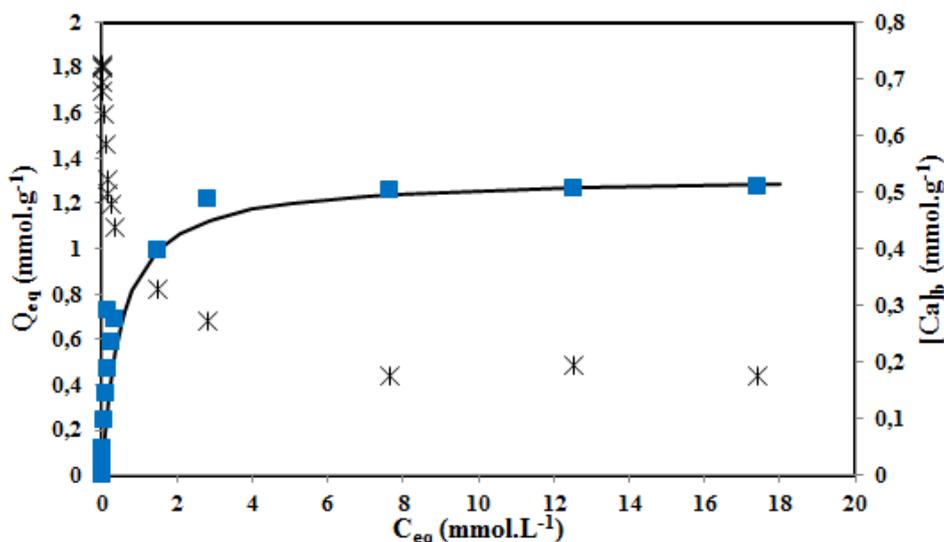
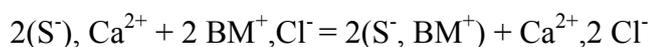


Figure IV.11: isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate (■ Q_{eq} (mmol.g⁻¹), axe de gauche) et évolution de la concentration en ions Ca²⁺ dans les billes (* $[Ca]_b$ (mmol.g⁻¹), axe de droite).

La quantité d'ions calcium dans les billes, initialement égale à 0,75 mmol.g⁻¹ diminue progressivement avec la quantité de bleu de méthylène adsorbé pour atteindre une valeur constante égale à 0,18 mmol.g⁻¹ quand le bleu de méthylène atteint son maximum d'adsorption. Le bleu de méthylène remplace donc les ions Ca²⁺, cet échange ionique peut être représenté par la réaction suivante :



S^- représente une fonction carboxylate

Au maximum d'adsorption, il reste des ions calcium dans les billes, ce qui indique que les sites d'adsorption des billes ne sont pas totalement saturés, le bleu de méthylène occupe 76% des sites disponibles. Ceci peut être lié à un problème d'encombrement stérique. En effet, un travail antérieur sur l'élimination des ions Pb²⁺ par les mêmes billes d'alginate a montré un échange ionique total entre les ions Ca²⁺ et les ions Pb²⁺, ce qui montre que la totalité des ions calcium des billes sont échangeables^[78]. Nous avons déjà remarqué ce phénomène dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène par des nanoparticules citratées (*Chapitre II*) où 71% des sites étaient impliqués dans l'adsorption.

Si on calcule le nombre de sites d'adsorption des billes, à partir de Q_{max} et de la quantité d'ions calcium restant dans les billes au palier, on obtient 1,63 mmol.g⁻¹ ($2[Ca]_b + Q_{max,exp} = 2 \times 0,18 + 1,27 = 1,63$ mmol.g⁻¹). Cette valeur est en accord avec le nombre de sites estimé dans le *chapitre III* ($1,5 \pm 0,1$ mmol.g⁻¹).

III.2.3 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate a été étudiée pour trois concentrations initiales différentes en bleu de méthylène (20, 100 et 2200 mg.L⁻¹). La quantité de bleu de méthylène adsorbé en fonction du temps est représentée sur la *figure IV.12* pour les trois concentrations.

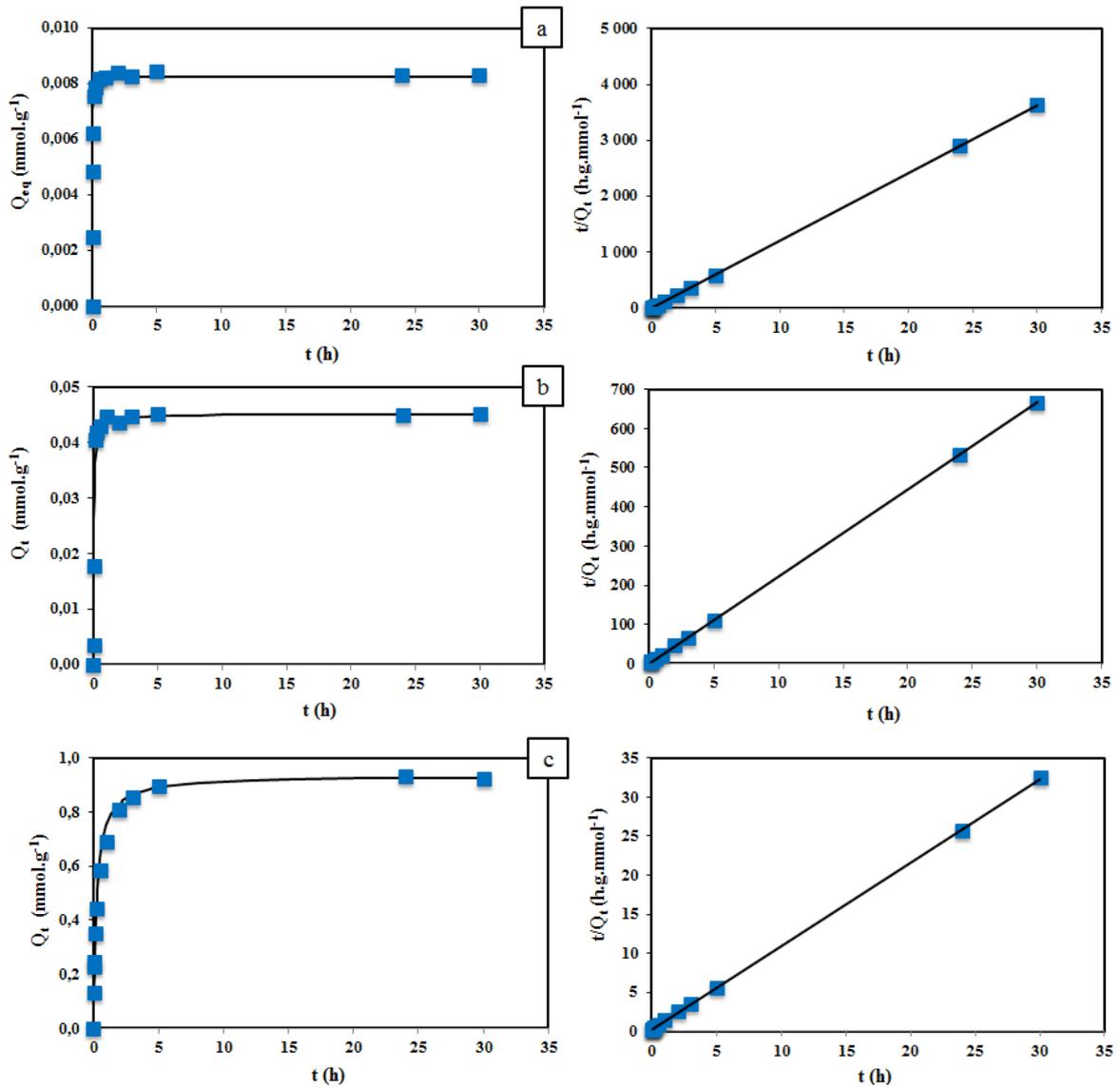


Figure IV.12: cinétique d'adsorption du BM par les billes d'alginate ; $m_b \sim 2,15$ g ; $V=20$ mL ;
 (a) : $C_0 = 5,36.10^{-2}$ mmol.L⁻¹ (0,0095 mmol.g⁻¹, 20 mg.L⁻¹) ; pH=7,0±0,5
 (b) : $C_0 = 0,267$ mmol.L⁻¹ (0,048 mmol.g⁻¹, 99,8 mg.L⁻¹) ; pH=6,6±0,3
 (c) : $C_0 = 6$ mmol.L⁻¹ (1,072 mmol.g⁻¹, 2,243 g.L⁻¹) ; pH=5,6±0,6 ; Trait plein : modélisation par l'équation pseudo-ordre 2.
 Figures de droite: modélisation de la cinétique d'adsorption par une équation pseudo-ordre 2.

Les trois courbes ont une allure similaire. Dans un premier temps, l'adsorption augmente rapidement puis plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'état d'équilibre où au minimum 86% du bleu de méthylène sont adsorbés. Comme précédemment,

lors de l'étude de la cinétique d'adsorption du méthylorange par les billes de chitosane, le temps pour atteindre l'équilibre dépend de la concentration initiale en bleu de méthylène.

Nous avons utilisé la même équation de pseudo-ordre 2 pour modéliser nos données. Les droites obtenues pour les 3 concentrations en bleu de méthylène sont représentées sur la *figure IV.12* et les paramètres de la cinétique sont reportés dans le *tableau IV.6*. Le modèle utilisé permet de rendre compte de nos données expérimentales comme l'attestent les valeurs de R^2 . Les courbes calculées à partir des paramètres issus du modèle se superposent bien aux courbes expérimentales et on obtient un accord satisfaisant entre les valeurs calculées et expérimentales des quantités de bleu de méthylène adsorbé à l'équilibre. La vitesse globale du processus d'adsorption du colorant par les billes semble donc limitée par l'adsorption de ce colorant sur les sites d'adsorption des billes.

C_0		$Q_{eq,exp}$ (mmol.g ⁻¹)	$Q_{eq,th}$ (mmol.g ⁻¹)	R^2	k_2 (g.h ⁻¹ .mmol ⁻¹)	t_{50} (min)	t_{90} (min)
mmol.g ⁻¹	mg.g ⁻¹						
0,0096	20	0,0083 (86,5%)	0,0083	0,99999	18506	1	4
0,048	99,8	0,045 (94%)	0,045	0,99999	591	7	58
1,072	2243	0,92±0,02 (86%)	0,934	0,99999	4,34	15	134

Tableau IV.6: paramètres de la cinétique d'adsorption du BM par les billes d'alginate (modèle pseudo-ordre 2).

La cinétique est très rapide puisque 50% d'adsorption sont atteints en moins de 15 minutes dans les trois cas. Par contre, pour la concentration la plus élevée, il faut plus de 2 heures pour atteindre 90% d'adsorption. Aux faibles concentrations, les valeurs des temps d'équilibre sont en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature. Par exemple, K. V. Kumar qui a travaillé sur la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par du charbon actif a trouvé un temps d'équilibre d'environ 20 à 30 minutes pour une concentration en colorant de 100 mg.L⁻¹[239]. K.D. Belaid et S. Kacha ont obtenu un temps d'équilibre de l'ordre de 20 minutes lors de l'adsorption d'un colorant, de concentration initiale 20 mg.L⁻¹, sur de la sciure de bois[240].

III.3 Régénération des billes

Dans le traitement des eaux, la régénération des matériaux est une étape très importante à aborder afin de réduire le coût des procédés. Très peu d'études sur les matériaux

adsorbants ont montré leur réutilisabilité. Lors de ce travail, nous avons davantage mis l'accent sur la régénération des billes de chitosane chargées en méthylorange.

Nous avons montré que l'adsorption maximale du méthylorange a lieu entre pH 3 et 5 et qu'à partir de pH 8, son adsorption ne dépasse pas 10 à 20%. Pour désorber ce colorant, nous allons donc jouer sur le pH de la solution. La concentration en méthylorange choisie est de 40 mg.L^{-1} ($0,122 \text{ mol.L}^{-1}$).

Dans une première étape, le méthylorange est adsorbé par les billes à pH 4. Puis la désorption s'effectue en milieu basique par addition de soude afin de déprotoner les groupes amine du chitosane et les groupements hydroxyle des nanoparticules de maghémite. Nous avons réalisé 4 cycles adsorption/désorption successifs. Le mode opératoire détaillé est précisé ci-dessous :

- 20 mL de NaOH (1 mol.L^{-1}) ont été mis en contact sous agitation avec des billes de chitosane chargées en méthylorange pendant 6 heures.
- La quantité de méthylorange libéré a été déterminée par spectrophotométrie UV/visible.
- Les billes de chitosane régénérées ont été à nouveau remises en contact avec le colorant pour un autre cycle d'adsorption en ajoutant environ 2 mL HNO_3 (2 mol.L^{-1}) pour retrouver le pH optimal de l'adsorption du méthylorange.
- L'opération adsorption/désorption a été effectuée 4 fois.

La *figure IV.13* reporte les résultats obtenus après 4 cycles d'adsorption/désorption successifs. La quantité de méthylorange adsorbé pour chaque étape d'adsorption (A) ou désorption (D) est exprimée en pourcentage d'adsorption : $\left(\frac{Q_{ads}}{C_0}\right)$ (quantité de méthylorange adsorbé/quantité de méthylorange initiale)

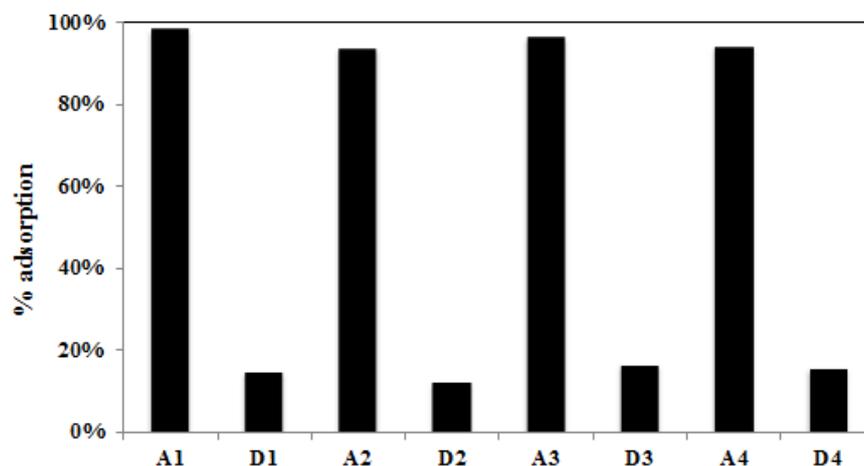


Figure IV.13: pourcentage d'adsorption du méthylorange lors de 4 cycles adsorption (A)/désorption (D). $C_0=0,122 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($0,043 \pm 0,001 \text{ mmol.g}^{-1}$, 40 mg.L^{-1}) ; $m_b=1,0 \text{ g}$.

D'après la *figure IV.13*, les billes de chitosane restent efficaces après 4 cycles adsorption/désorption puisque la quantité de méthylorange qui peut être adsorbé reste pratiquement la même, ce qui indique que les billes ne sont pas affectées par l'étape de désorption en milieu basique. La quantité de méthylorange désorbé est de l'ordre de 80 à 90%, le processus utilisé est donc satisfaisant.

Néanmoins, une partie du colorant reste à l'intérieur des billes (environ 16%). Ceci est en accord avec ce que nous avons déjà remarqué en étudiant l'effet du pH et de la force ionique sur l'adsorption. Une partie du méthylorange ne s'adsorbe pas par attraction électrostatique sur les sites chargés des billes. Nous avons évoqué une adsorption par des interactions de type Van der waals et des liaisons hydrogène. Dans ce cas, ce type de liaison n'est pas sensible au pH et le méthylorange reste adsorbé par les billes en milieu basique. Mais ce ne devrait pas être un problème pour l'utilisation des billes comme adsorbants dans le traitement des eaux, car la grande majorité du colorant est désorbé. M.S. Chiou et H.Y. Li ont utilisé le même procédé pour régénérer des billes de chitosane chargées en colorant anionique^[66].

Les billes d'alginate chargées en bleu de méthylène peuvent aussi être régénérées selon le même principe. Mais cette fois, l'étude de l'adsorption en fonction du pH montre qu'il faut travailler en milieu acide où l'adsorption du bleu de méthylène est faible. A. Bée et al. ont étudié la régénération de billes d'alginate magnétiques chargées en ions Pb^{2+} et ont réussi à effectuer 4 cycles adsorption/désorption en utilisant une solution d'acide chlorhydrique à pH 1^[78]. Le même procédé pourra être repris pour des billes d'alginate magnétiques chargées en polluant cationique.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés d'adsorption des billes de chitosane et des billes d'alginate vis-à-vis de colorants chargés, le méthylorange chargé négativement dans le cas du chitosane et le bleu de méthylène chargé positivement dans le cas de l'alginate. Le mécanisme majoritaire impliqué dans l'adsorption des colorants est l'attraction électrostatique de ces molécules chargées par les billes de signe opposé.

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption des colorants montre que les billes de chitosane adsorbent le méthylorange dans une gamme de pH compris entre 3 et 5. Le méthylorange s'adsorbe majoritairement sur les groupes amine protonés du chitosane et les

fonctions hydroxyle également protonées des nanoparticules magnétiques de maghémite. Les billes d'alginate adsorbent le bleu de méthylène au-delà de pH 3 lorsque les fonctions carboxylate provenant à la fois de l'alginate et des ions citrate fonctionnalisant les nanoparticules magnétiques sont déprotonées.

La construction, au pH optimal, des isothermes d'adsorption de ces colorants par les billes a permis de déterminer leur capacité d'adsorption maximum. Celle-ci est égale à 779 mg.g^{-1} dans le cas de l'adsorption du méthylorange par les billes de chitosane et à 491 mg.g^{-1} dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate. Ces matériaux sont de bons adsorbants si on compare nos résultats avec ceux de la littérature. Les capacités d'adsorption sont différentes selon la nature des billes, ce qui est normal car le nombre de sites d'adsorption initial est différent dans les deux cas ($2,3 \text{ mmol g}^{-1}$ pour le chitosane et $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$ pour l'alginate), Mais nous pouvons modifier la capacité d'adsorption de nos systèmes en jouant sur les paramètres de la synthèse. Les deux isothermes d'adsorption ont été modélisées avec succès en utilisant l'équation de Langmuir indiquant que les sites d'adsorption du polymère et des nanoparticules magnétiques agissent de façon identique vis-à-vis des colorants, c'est surtout le signe de la charge des sites qui est le moteur de l'adsorption. Il est à noter que les capacités d'adsorption des billes sont en bon accord avec l'estimation du nombre de sites d'adsorption effectuée au préalable. Dans le cas des billes d'alginate, nous avons suivi la concentration en ions calcium restant dans les billes lors de l'adsorption. Ceci a permis de mettre en évidence l'échange ionique entre le colorant et les ions calcium au niveau des fonctions carboxylate des billes.

L'étude de la cinétique d'adsorption des colorants par les billes montre que le temps d'équilibre augmente avec la quantité initiale en colorant, l'accessibilité des sites d'adsorption étant plus aisée pour les premières molécules de colorant. En comparant nos systèmes avec la littérature, il s'avère que la cinétique d'adsorption est assez rapide puisque 50% de l'adsorption s'effectue en moins de 30 minutes dans tous les cas étudiés. Par contre, le temps pour atteindre l'équilibre dépend fortement de la concentration initiale en colorant et peut atteindre quelques heures pour les concentrations les plus élevées. La modélisation des résultats expérimentaux à l'aide d'une équation de pseudo-ordre 2 est satisfaisante, ce qui indique que l'adsorption des colorants sur les sites des billes est l'étape déterminante de la vitesse globale du processus.

Dans le cas des billes de chitosane, nous avons regardé l'effet de la force ionique sur l'adsorption du méthylorange. L'addition de sels dans la solution affecte fortement l'adsorption du colorant, environ 80% ont été désorbés pour une force ionique supérieure à $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Toutefois, dans le traitement des eaux, une eau considérée comme fortement saline contient $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ en NaCl, pour cette force ionique, il reste 80% du méthylorange adsorbé.

La régénération des billes de chitosane a été réalisée avec succès en milieu basique. Quatre cycles d'adsorption/désorption ont été effectués sans que les billes ne perdent leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du méthylorange.

En conclusion, les billes de chitosane sont de très bons adsorbants pour les polluants anioniques et les billes d'alginate adsorbent efficacement les polluants cationiques. Dans la suite de ce travail, nous verrons que les adsorbants développés jusqu'à présent ne sont pas compétitifs pour l'adsorption de molécules non chargées ou faiblement ionisables. Nous développerons d'autres systèmes à partir des billes d'alginate plus rapides à préparer.

Dans le chapitre suivant, nous montrerons que la présence d'un tensioactif favorise l'adsorption de molécules non chargées. Et le chapitre d'après décrit des billes d'alginate rendues organophiles par addition d'une organobentonite dans la matrice polymère.

Chapitre V

Effet d'un tensioactif sur l'adsorption du p-nitrophénol par des billes d'alginate

I Introduction.....	139
II Expériences préliminaires.....	140
III Adsorption de CPC par les billes magnétiques d'alginate	142
III.1 Chlorure de cétypyridinium (CPC)	143
III.2 Préparation des échantillons.....	144
III.3 Observation des échantillons.....	144
III.4 Isotherme d'adsorption.....	146
III.5 Effet du temps de contact sur l'adsorption.....	153
III.6 Effet du pH	156
III.6.1 Conclusion.....	157
IV Adsorption du p-nitrophénol par des billes alginate/CPC	158
IV.1 Préparation des échantillons.....	158
IV.2 Effet de la concentration en tensioactif sur l'adsorption du p-nitrophénol	159
IV.3 Isotherme d'adsorption du p-nitrophénol.....	162
IV.4 Effet du pH sur l'adsorption du p-nitrophénol.....	165
IV.5 Cinétique d'adsorption du p-nitrophénol	169
IV.5.1 Effet du p-nitrophénol sur la cinétique du CPC	169
IV.5.2 Effet du CPC sur la cinétique du PNP	171
IV.5.3 Régénération des billes	174
IV.5.4 Conclusion	176

I Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent que les billes de chitosane et les billes d'alginate peuvent adsorber des polluants chargés par des attractions électrostatiques. Nous nous intéressons maintenant à l'élimination des polluants non chargés. Une étude préliminaire a montré que nos billes magnétiques n'étaient pas très efficaces dans ce cas. L'objectif dans ce chapitre est donc de pallier ce problème.

Plusieurs pistes peuvent être explorées. On peut, par exemple, utiliser des cyclodextrines qui sont capables de retenir des molécules dans leur cavité hydrophobe formant ainsi un complexe d'inclusion. Par exemple, des cyclodextrines ont été ajoutées à des matériaux à base de chitosane pour adsorber des polluants phénoliques^[73, 88], des pesticides comme le parathion, le chlorpyrifos ou le dichlofenthion^[241] et des phtalates^[242]. Des cyclodextrines peuvent aussi être encapsulées dans des billes d'alginate pour adsorber du 4-nonylphénol^[86] et sur des zéolithes pour éliminer du nitrophénol^[49]. Une autre voie permettant d'éliminer des polluants non chargés est l'utilisation d'argiles hydrophobes. Mais cette partie sera traitée dans le chapitre suivant.

L'utilisation de tensioactifs permet également de favoriser l'élimination de polluants neutres ou faiblement ionisables. Ils sont déjà utilisés dans la dépollution des sols pour extraire des polluants organiques. L'opération de lavage d'un sol pollué par une solution de tensioactif génère deux phases, une phase solide contenant la grande majorité du sol et l'autre liquide contenant le tensioactif et les polluants organiques^[243].

Le phénomène d'adsolubilisation qui consiste à adsorber un polluant dans des agrégats de tensioactif eux-mêmes adsorbés sur un solide a déjà été mis en évidence au laboratoire il y a très longtemps par Claude Treiner. Il a travaillé sur l'adsolubilisation de composés phénoliques comme le p-nitrophénol, le phenoxypropanol et le 2-naphtol et de stéroïdes comme la progesterone, testosterone and hydrocortisone par la silice en présence d'un tensioactif cationique^[244-248]. Ce travail a été repris récemment lors d'un stage de master au laboratoire, il a été montré que le p-nitrophénol, qui s'adsorbe peu sur des particules négatives de maghémite, s'adsorbe mieux en présence d'un tensioactif cationique, le chlorure de cétylpyridinium. On retrouve aussi dans la littérature quelques études montrant l'effet d'un tensioactif sur l'adsorption de polluants organiques. Par exemple, un tensioactif a été ajouté à des zéolithes, à un gel de silice ou encore à un gel polyélectrolyte anionique

poly(acide acrylique) pour améliorer l'adsorption de composés phénoliques^[249-252]. Il y a moins d'exemples avec des polymères naturels. Nous pouvons citer le travail d'A. Pal qui a ajouté un tensioactif anionique (dodécylsulfate de sodium) à des billes de chitosane pour favoriser l'adsorption d'un colorant cationique (Cristal violet)^[94]. S. Chatterjee et al. ont regardé l'effet d'un tensioactif cationique (bromure de cetyltriméthylammonium), anionique (dodécylsulfate de sodium) et nonionique (triton X-100) sur l'adsorption d'un colorant anionique, le rouge congo par des billes de chitosane^[253, 254].

Dans le cadre de ce travail, nous avons adopté deux méthodes pour augmenter l'hydrophobie des billes. Même si quelques essais positifs ont été effectués avec des billes de chitosane, la plus grande partie de l'étude a été menée avec des billes d'alginate plus rapides à préparer. La première méthode qui sera traitée dans ce chapitre consiste à ajouter un tensioactif cationique à des billes d'alginate, le tensioactif choisi est le chlorure de cetylpyridinium (noté CPC). Dans la deuxième méthode, qui sera traitée dans le chapitre suivant, une argile hydrophobe a été encapsulée dans des billes d'alginate. Le p-nitrophénol (PNP), un composé phénolique faiblement ionisable, a été utilisé comme polluant modèle pour réaliser cette étude.

Dans un premier temps, des expériences préliminaires ont été réalisées pour montrer que le p-nitrophénol est faiblement adsorbé par les billes d'alginate et de chitosane. Ensuite, l'étude concernant l'adsorption de p-nitrophénol par les billes d'alginate en présence de tensioactif sera présentée. Nous commencerons par décrire le système billes/CPC pour mettre en évidence les mécanismes d'interaction entre les billes et le tensioactif en regardant l'effet du temps de contact, du pH et de la quantité initiale en tensioactif. Nous présenterons ensuite les résultats concernant l'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate en présence de CPC.

II Expériences préliminaires

Nous avons dans un premier temps, étudié l'adsorption du p-nitrophénol par des billes d'alginate et de chitosane non modifiées à différents pH. La préparation des échantillons est décrite ci-dessous.

- Des échantillons à pH variable ont été préparés selon le même protocole que celui utilisé dans le chapitre précédent pour l'adsorption des colorants par les billes.
- Nous avons ajouté une quantité connue et constante de billes à une solution de p-nitrophénol de concentration C_0 égale à environ 100 mg.L^{-1} .
- Les quantités de p-nitrophénol non adsorbé dans le surnageant ont été dosées par spectrophotométrie UV/visible. Celui-ci est incolore en milieu acide et de couleur jaune en milieu basique lorsqu'il est sous la forme phénolate. Le dosage a été réalisé en milieu basique à $\lambda=400\text{nm}$.

La figure V.1 montre l'influence du pH sur l'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate et de chitosane. Dans les deux cas, l'adsorption du p-nitrophénol par les billes est faible.

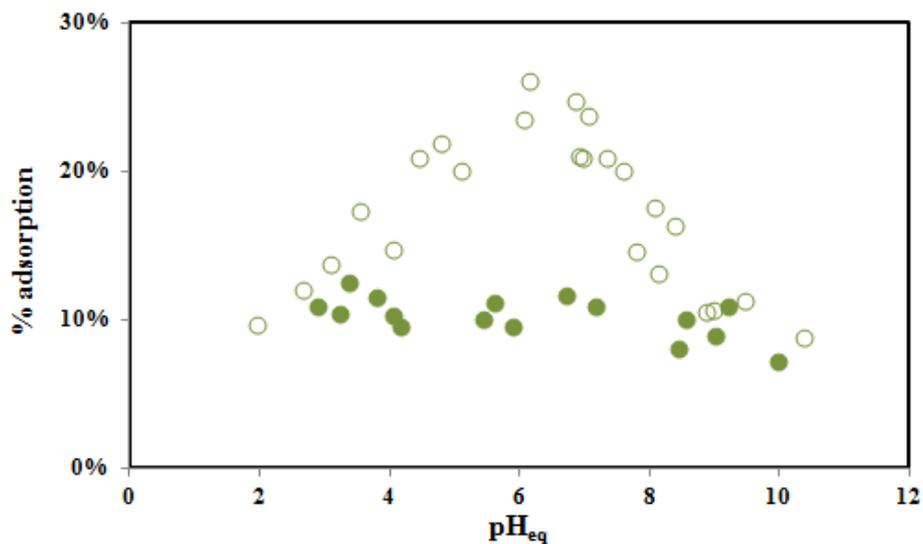


Figure V.1: effet du pH sur l'adsorption du PNP par des billes de chitosane (○) ou d'alginate (●). $C_0=0,71\pm0,07 \text{ mmol. L}^{-1}$ ($0,1225\pm0,0002 \text{ mmol.g}^{-1}$; $99\pm1 \text{ mg.L}^{-1}$); $m_b=2,154\pm0,004 \text{ g}$; $V=20 \text{ mL}$; $t=24 \text{ h}$.

Pour les billes de chitosane, l'adsorption ne dépasse pas 26% dans toute la gamme de pH avec un maximum à pH 6,2. En milieu acide, les billes de chitosane sont chargées positivement, le p-nitrophénol étant sous sa forme moléculaire, il n'y a pas d'attractions électrostatiques entre les deux. La quantité de p-nitrophénol adsorbé augmente ensuite pour atteindre un maximum, les billes de chitosane sont toujours chargées positivement mais la forme phénolate du p-nitrophénol commence à apparaître ce qui favorise l'adsorption. Au-delà de pH 6, les charges positives des billes sont neutralisées et l'adsorption du p-nitrophénol diminue jusqu'à atteindre environ 10% à pH 10. W.S Ngah et S. Fatinathan qui ont étudié l'adsorption du p-nitrophénol par des billes de chitosane non magnétiques ont observé le même effet du pH sur l'adsorption de p-nitrophénol^[74]. J.M. Li et al. ont également observé une diminution d'adsorption du p-nitrophénol par le chitosane en milieu basique. Ils

expliquent la faible adsorption du p-nitrophénol en milieux acide et basique par des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes^[73].

Avec les billes d'alginate, l'adsorption du p-nitrophénol est encore plus faible et ne dépasse pas 12% dans toute la gamme de pH. Cependant, l'allure de la courbe est différente. L'adsorption est faible mais constante tant que le p-nitrophénol reste sous sa forme moléculaire. Au-delà d'une valeur de pH proche du pK_a du p-nitrophénol, l'adsorption diminue en raison des répulsions électrostatiques entre les billes chargées négativement à cause de la déprotonation des fonctions carboxylate et le p-nitrophénol sous sa forme phénolate.

La concentration en ions calcium dans les billes d'alginate magnétiques ($[Ca]_b$) a été déterminée pour quelques échantillons (*figure V.2*). On obtient des valeurs semblables à celles obtenues pour des billes d'alginate seules à pH variable (*figure III.17, Chapitre III*). Ceci indique que la faible adsorption du p-nitrophénol n'est pas due à un échange ionique avec les ions calcium mais probablement à des liaisons H ou des interactions de type van der Waals.

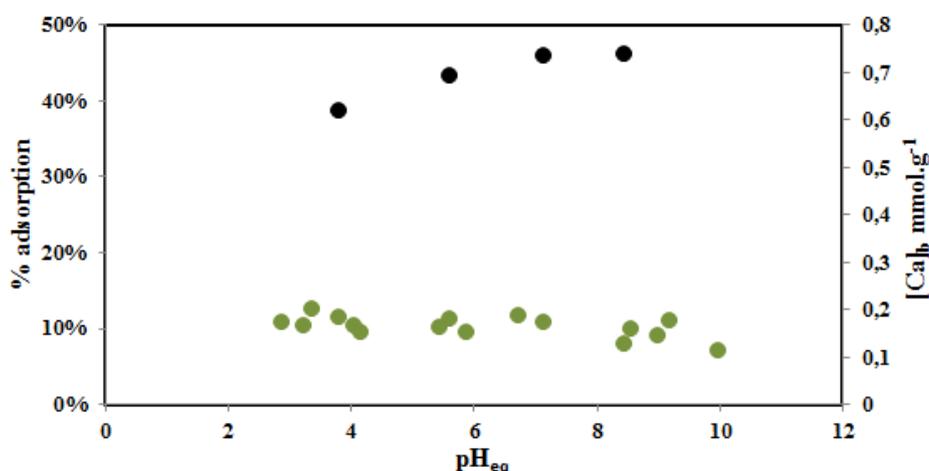


Figure V.2: pourcentage d'adsorption du PNP (axe de gauche : ●) et quantité d'ions calcium dans les billes (axe de droite : ●) en fonction du pH.

Ces expériences préliminaires montrent donc que les billes non modifiées ne sont pas efficaces pour adsorber le p-nitrophénol. Nous présenterons dans la suite de ce travail les solutions que nous proposons pour pallier ce problème.

III Adsorption de CPC par les billes magnétiques d'alginate

Les tensioactifs sont des composés largement utilisés dans divers domaines industriels et domestiques. Ils entrent dans la fabrication de plusieurs produits tels que les savons, les

détergents, les désinfectants, les produits pharmaceutiques, les biocides, les émulsifiants et les produits cosmétiques^[251]. De ce fait, les tensioactifs sont présents dans de nombreux effluents. Ils sont éliminés par différentes méthodes : procédés d'oxydation avancés (ozonation...)^[255], méthodes biologiques^[256-258], adsorption^[251, 259-263]. L'ozonation est une méthode coûteuse et comme la plupart des tensioactifs sont des biocides, le processus biologique n'est pas efficace à haute concentration ($>20\text{mg.L}^{-1}$)^[260]. L'adsorption semble être un procédé efficace qui peut être facilement mise en oeuvre. Dans cette partie, nous étudierons l'adsorption d'un tensioactif cationique par les billes d'alginate magnétiques. Le tensioactif choisi est le chlorure de cétylpyridinium.

III.1 Chlorure de cétylpyridinium (CPC)

Le chlorure de cétylpyridinium est un ammonium quaternaire contenant un groupe pyridinium et une longue chaîne alkyl en C16.

Sa concentration micellaire critique (CMC), concentration au dessus de laquelle des micelles se forment, a été déterminée par mesure de tension superficielle par V. Monticone et al.^[244]. Celle-ci varie en fonction de la force ionique du milieu, ces auteurs ont obtenu une valeur de $8,3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en absence de sel et $2,4.10^{-4}$ en présence de NaCl à une concentration de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les tensioactifs sont caractérisés par leur température de Kraft (T_K) appelée aussi la température micellaire critique. Au dessus de cette température, le tensioactif est suffisamment soluble pour s'organiser et produire des micelles. La température de Kraft du CPC a été mesurée par conductimétrie par R.A.M. Ojeda qui a obtenu 16°C ^[264]. Les caractéristiques principales du CPC sont regroupées dans le *tableau V.1*.

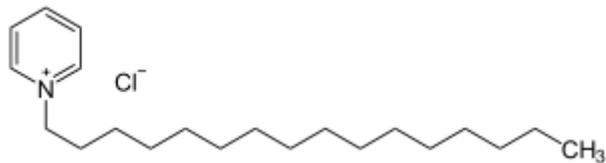
	Formule brute	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN.H}_2\text{O}$
	Charge	positive
	Masse molaire (g.mol^{-1})	358
	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	4271 à 259 nm
	CMC (mmol.L^{-1})	$0,83^{[244]}$
	T_K ($^\circ\text{C}$)	$16^{[264]}$
	Fournisseur	Fluka

Tableau V.1: caractéristiques du chlorure de cétylpyridinium.

III.2 Préparation des échantillons

Chaque échantillon est préparé selon le même protocole que précédemment, les billes d'alginate magnétiques étant ajoutées à une solution de CPC de concentration connue $C_{0,CPC}$.

Du fait de la présence du groupement pyridinium, le CPC absorbe dans l'ultra-violet, ce qui permet de déterminer sa concentration dans les échantillons par spectrophotométrie UV/visible grâce à la loi de Beer Lambert (équation II.1). Le spectre présente deux maximums. Le premier à 215 nm est dû à l'excitation des électrons π qui font partie des liaisons doubles conjuguées du groupe pyridinium; le deuxième à 259 nm est dû à l'aromaticité du groupe pyridinium^[264].

Nos mesures ont été effectuées à $\lambda=259$ nm. La valeur du coefficient d'extinction molaire du CPC à cette longueur d'onde a été déterminée à partir d'une droite d'étalonnage effectuée au préalable avec des solutions de CPC de concentration connue. La figure V.3 reporte le spectre du CPC et la droite d'étalonnage. La valeur du coefficient d'extinction molaire est égale à 4271 à 259 nm. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par D. Talbot et al.^[265].

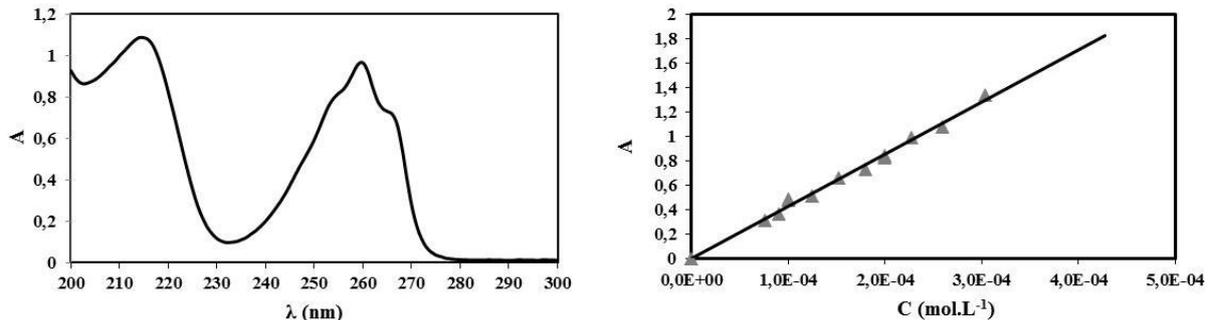


Figure V.3: spectre (gauche) et droite d'étalonnage (droite) du chlorure de cétylpyridinium

III.3 Observation des échantillons

L'addition de tensioactifs modifie la taille et l'aspect des billes. Elles deviennent plus petites en présence de tensioactif (voir photos a_1 et a_2 de la figure V.5). Elles gardent toutefois leur forme globalement sphérique dans la gamme de concentration en CPC étudiée. Ceci peut être expliqué par la diffusion lente du tensioactif dans les billes qui évite la formation de défauts d'homogénéité macroscopiques^[266]. La figure V.4 montre l'effet de la quantité de CPC adsorbé sur le diamètre des billes et leur gonflement (noté G) est défini par :

$$G = \frac{m_h - m_s}{m_s} \quad \text{équation V.1}$$

Avec m_h , la masse de billes humides et m_s , la masse de billes sèches (étuve à 70°C pendant 2 jours).

Nous constatons une diminution de la taille des billes et donc de leur gonflement lorsque la quantité de tensioactif adsorbé augmente. Le gonflement des billes diminue de 17,4% en l'absence de tensioactif à 6,3% pour une quantité de tensioactif adsorbé égale à 0,66 mmol.g⁻¹. Pour cette même quantité de CPC adsorbé, le diamètre des billes diminue de 3,3 mm à 2,7 mm ce qui correspond à 45% de réduction en volume. Lorsque la quantité de CPC adsorbé varie de 0,6 à 1,2 mmol.g⁻¹, le gonflement et le diamètre des billes ne varient quasiment plus. Au-delà de 1,3 mmol.g⁻¹, leur surface devient ridée et des trous apparaissent ce qui rend la mesure du diamètre plus difficile.

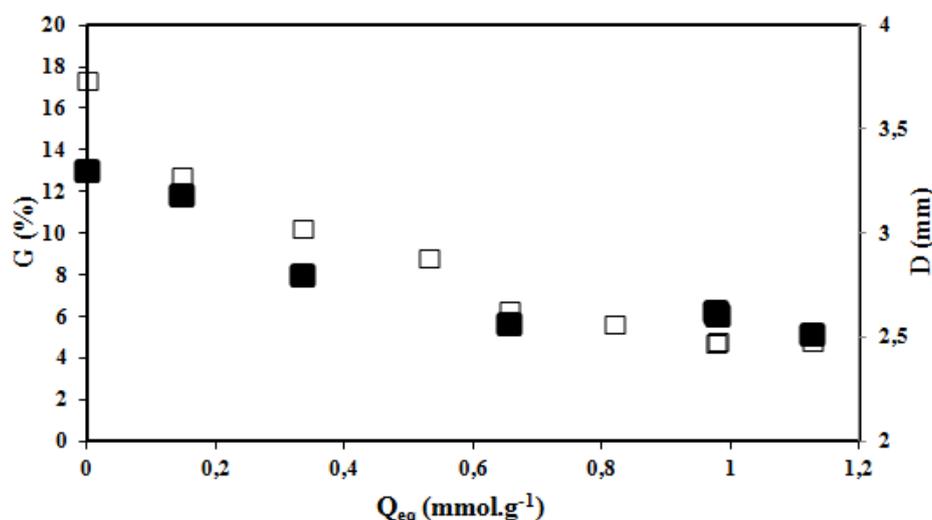


Figure V.4: évolution du diamètre D (■) et du gonflement G (□) des billes d'alginate en fonction de la quantité de tensioactif adsorbé (Q_{eq}) ; $pH=7,5\pm 0,2$.

Des billes contenant une quantité de CPC égale à 1,18 mmol.g⁻¹ (correspond au dernier point de la figure V.4 ont été observées en microscopie électronique à balayage (MEB) et comparées à des billes sans CPC. La figure V.5 montre les billes avant (Photos a) et après un séchage à l'étuve nécessaire pour les observer en MEB (Photos b). L'eau ayant été éliminée, il est normal que la taille des billes sèches soit plus faible. Sans CPC, les billes maintiennent plus ou moins leur forme. Par contre, en présence de CPC, les billes d'alginate perdent leur forme, le gel se rétracte de manière non uniforme. La présence de tensioactif rend les billes hydrophobes, l'eau est rejetée à l'extérieur des billes, ce qui explique la diminution du diamètre et du gonflement des billes en présence de CPC. L'équipe de A. Wang qui a étudié l'effet de différents tensioactifs sur le gonflement d'hydrogels à base d'alginate a également observé une contraction du gel en présence de tensioactif cationique^[267, 268]. Un

agrandissement X 700 (Photos c) montre que la structure de la surface est moins lisse mais plus homogène en présence de tensioactif.

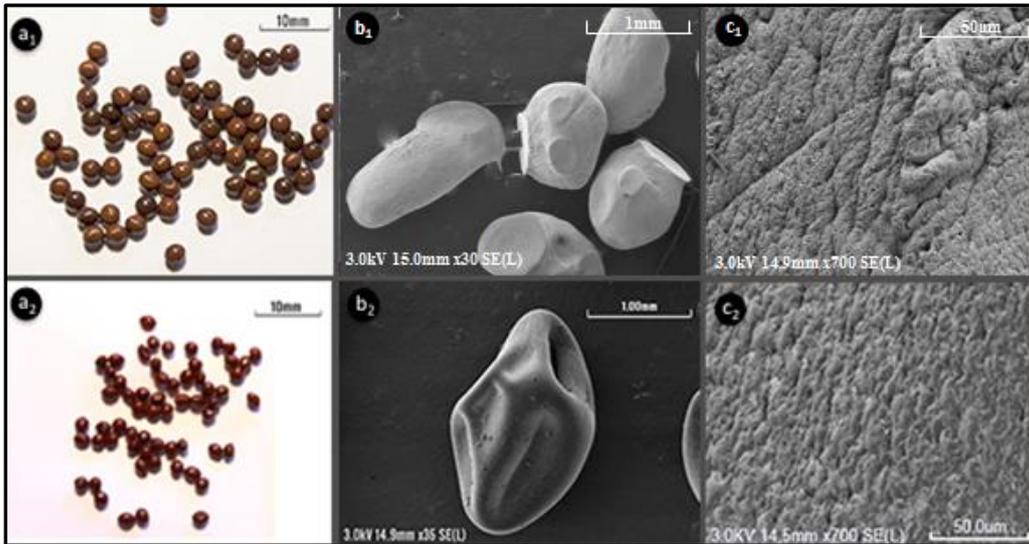


Figure V.5: billes d'alginate sans CPC (images du haut) et avec $1,18 \text{ mmol.g}^{-1}$ de CPC adsorbé (images du bas) ; (a) billes humides ; images MEB des billes sèches : X 30 (b1), X35 (b2), X 700 (c1 et c2).

La stabilité dans l'eau des billes chargées en CPC à une concentration de $1,18 \text{ mmol.g}^{-1}$ a également été vérifiée. Nous n'avons pas observé de relargage de CPC même après 3 jours.

III.4 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption du tensioactif par les billes d'alginate a été construite afin de déterminer la capacité d'adsorption des billes vis à vis du CPC. Elle est représentée sur la figure V.6.

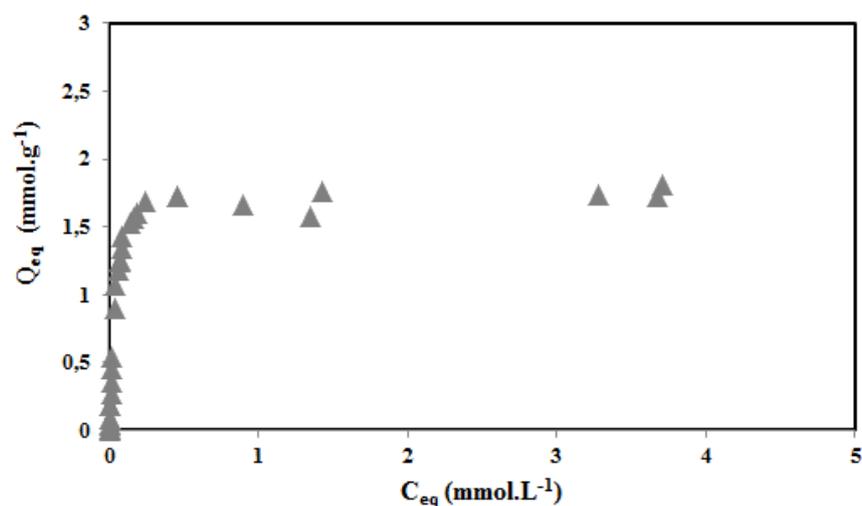


Figure V.6: isotherme d'adsorption du CPC par les billes d'alginate magnétiques; $m_b \approx 2,15 \text{ g}$; $V=20 \text{ mL}$; $pH_{eq}=7,0 \pm 0,5$; $t=3 \text{ jours}$.

Dans la première partie de la courbe, la quantité de tensioactif adsorbé par les billes magnétiques augmente fortement, ce qui traduit une forte affinité du tensioactif pour les billes dans ce domaine de concentration. Lorsque la concentration en CPC non adsorbé à l'équilibre est supérieure à $0,245 \text{ mmol.L}^{-1}$, la quantité de CPC adsorbé devient constante et égale à 609 mg.g^{-1} . Cette valeur représente la capacité d'adsorption maximale des billes. Comparativement à d'autres matériaux, nos billes d'alginate sont efficaces pour adsorber un tensioactif cationique. Par exemple, la capacité d'adsorption d'un gel de silice vis à vis du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) est égale à 74 mg.g^{-1} ^[251]; celle de la pyrite vis à vis du CPC est de 125 mg.g^{-1} ^[269].

L'adsorption de tensioactifs à l'interface solide-liquide a été largement étudiée^[270, 271]. D'autre part, il est connu que les polyélectrolytes forment avec des tensioactifs de charge opposée des complexes stables avec des structures très ordonnées^[272]. Cependant, les systèmes comme les nôtres, constitués de gel de polyélectrolyte et de tensioactifs sont encore plus complexes et présentent des caractéristiques différentes; les gels peuvent, par exemple, immobiliser des micelles^[273].

Il est connu que l'adsorption de tensioactifs à la surface d'un solide s'effectue à la fois par des interactions électrostatiques et des interactions hydrophobes. L'influence relative de ces interactions est contrôlée par les propriétés de l'adsorbant et par la nature et la concentration du tensioactif^[271]. De nombreux modèles ont été proposés et le développement des techniques permet d'avancer des preuves expérimentales concernant les mécanismes d'adsorption des tensioactifs dans les cas les plus simples comme le montre R. Atkin et al. dans sa revue^[271]. Par exemple, S. Bae et al., dans le cas de l'adsorption du CPC à la surface de la pyrite^[269] ou J. Xie et al., dans le cas de zéolites modifiées par un tensioactif cationique^[250] ont mis en évidence, à partir de mesures de potentiel zêta, les interactions hydrophiles et hydrophobes responsables de l'adsorption.

Dans notre cas, le processus est plus complexe qu'une simple adsorption à l'interface liquide/solide. En effet, il s'agit de comprendre les mécanismes d'adsorption d'un tensioactif cationique par un gel ionotrope de polyélectrolyte de charge opposée contenant des nanoparticules d'oxyde de fer chargées négativement. Le modèle de Langmuir que nous avons utilisé jusqu'à présent, n'est pas adapté ici car il ne prend pas en compte les interactions latérales entre les molécules de tensioactif adsorbées. Parmi les modèles proposés pour l'adsorption à l'interface liquide/solide, le modèle en trois ou quatre régions est souvent

avancé. Un schéma en échelle log-log permettant de comprendre ce modèle est proposé par R. Atkin et al et reporté sur la *figure V.7*^[271].

Dans la région I, les molécules de tensioactifs sont adsorbées par l'intermédiaire de leurs parties polaires sur la surface de l'adsorbant par des interactions électrostatiques. En plus des interactions électrostatiques, des interactions latérales se produisent dans la région II entre les molécules de tensioactif adsorbées, ce qui a pour conséquence la formation des premiers agrégats même à des concentrations inférieures à la CMC. La croissance des agrégats intervient dans la région III. Les groupes polaires des molécules de tensioactif se dirigent vers la solution ce qui rend la surface hydrophile. Dans la région IV, lorsque la concentration de tensioactifs dépasse la CMC, il y a formation de micelles dans la solution et le nombre de tensioactif adsorbés à la surface de l'adsorbant ne varie plus^[271].

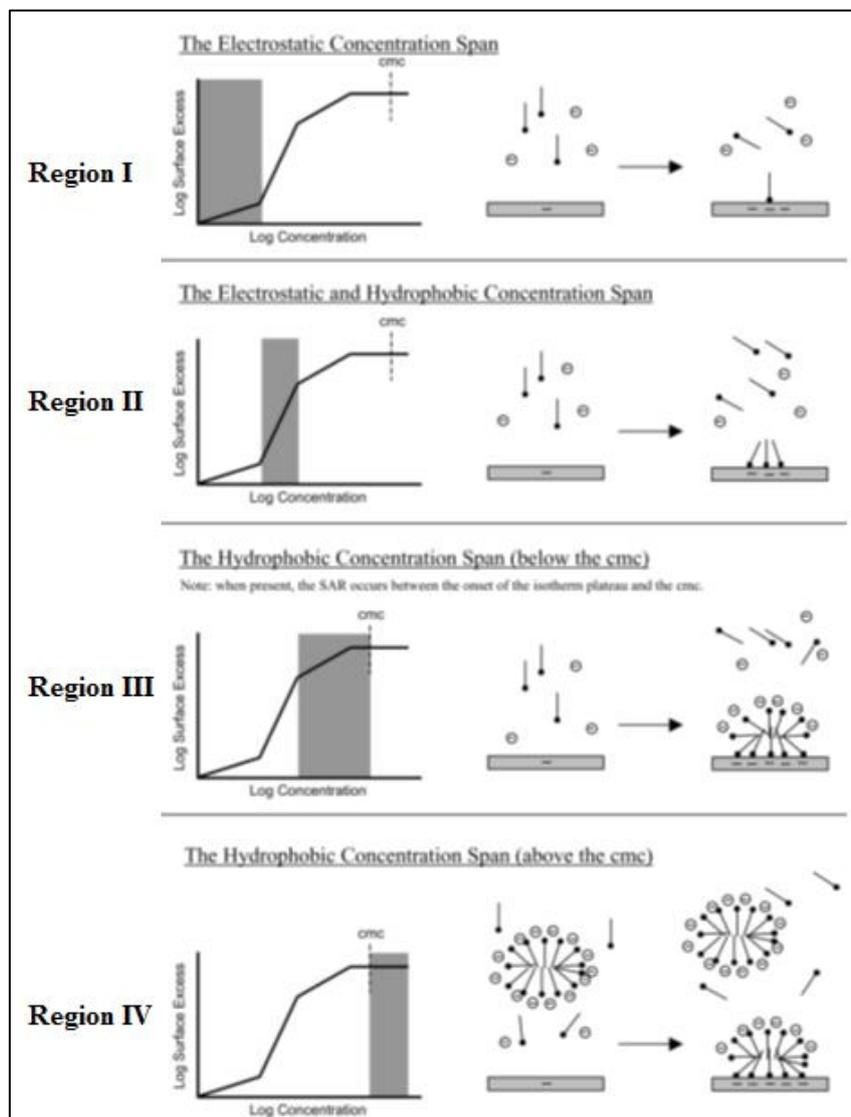


Figure V.7: modèle à quatre régions représentant l'adsorption d'un tensioactif sur des substrats solides^[271].

Bien que notre système soit plus complexe, l'isotherme d'adsorption tracée dans une échelle logarithmique (*figure V.8*) peut être grossièrement divisée en quatre régions comme dans le cas de l'adsorption de tensioactif à l'interface solide/liquide (*figure V.7*).

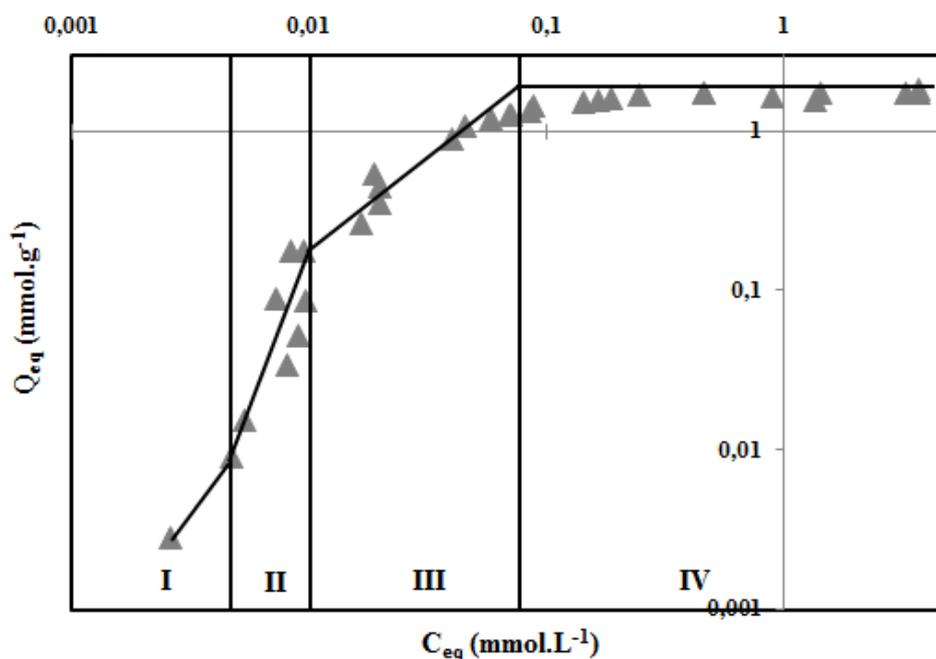


Figure V.8: courbe logarithmique de l'isotherme d'adsorption du CPC par les billes d'alginate magnétiques. La ligne continue est un guide pour l'œil.

Dans la région I, à faible concentration en CPC, l'adsorption est due à l'attraction électrostatique entre les molécules de tensioactif cationique et les fonctions carboxylate des billes. Dans la deuxième et troisième région, les deux types d'interactions, électrostatique et hydrophobe, se mettent en place. Les molécules de tensioactif cationique continuent à neutraliser les sites négatifs des billes et des interactions latérales ont lieu entre les chaînes hydrophobes des tensioactifs formant ainsi des patches de tensioactif sur lesquels d'autres tensioactifs viennent se fixer tête-bêche lorsqu'on augmente la concentration en tensioactif créant ainsi des agrégats de tensioactifs. Différents auteurs ont montré que ces agrégats peuvent se former à des concentrations inférieures à la CMC, ce que nous remarquons également^[274]. Dans la quatrième région, un plateau est atteint et le tensioactif ne s'adsorbe plus sur les billes. Le début du plateau devrait correspondre à une concentration en tensioactif en solution proche de la CMC ; ce n'est pas le cas ici car la concentration en CPC libre au début du plateau est égale à $0,245 \text{ mmol.L}^{-1}$ alors que la CMC du CPC est de l'ordre de $0,83 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans l'eau pure^[244]. Nous tenterons plus loin d'expliquer ce décalage.

L'évolution de la quantité d'ions calcium restant dans les billes lors de l'adsorption ($[Ca]_b$) est présentée sur la *figure V.9*. Les ions calcium, sont les contre-ions des fonctions carboxylate présentes dans les billes d'alginate.

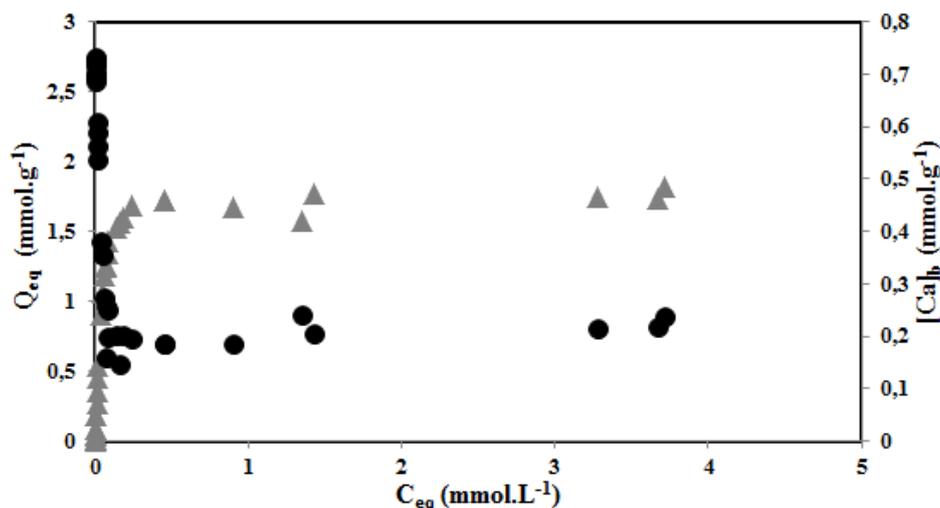
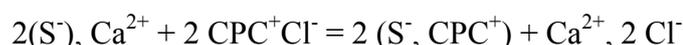


Figure V.9: isotherme d'adsorption du CPC (▲) (axe de gauche); évolution de la quantité d'ions calcium dans les billes (●) (axe de droite) ; $m_b \approx 2,15g$; $V=20mL$; $pH_{eq}=7,0 \pm 0,5$; $t=3$ jours.

Initialement la concentration en ions calcium dans les billes est égale à $0,75 \text{ mmol.g}^{-1}$. Lorsque la concentration en CPC augmente, la concentration en ions calcium diminue, ceux-ci sont progressivement échangés par les molécules de tensioactif et déplacés à l'extérieur des billes selon la réaction suivante :



S^- représente une fonction carboxylate.

Néanmoins, lorsque le CPC a atteint son adsorption maximale, il reste une quantité d'ions calcium à l'intérieur des billes égale à $0,21 \text{ mmol.g}^{-1}$ ce qui correspond à 28 % de la quantité d'ions calcium initiale. Le déplacement partiel des ions calcium peut être dû à un problème d'encombrement stérique en raison de la taille importante du tensioactif. La quantité d'ions calcium restants dans les billes est similaire à celle que nous avons trouvé ($0,18 \text{ mmol.g}^{-1}$) sur le plateau de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate dans le *chapitre IV*.

Au maximum d'adsorption, d'après la quantité d'ions Ca^{2+} restant dans les billes, on peut déterminer que $0,54 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($0,75-0,21$) d'ions calcium ont été libérés et échangés avec les molécules de tensioactif; ce qui correspond à $1,1 \text{ mmol.g}^{-1}$ sites d'adsorption monovalents. La quantité de tensioactif adsorbé au plateau, égale à $1,7 \text{ mmol.g}^{-1}$, dépasse

donc le nombre de sites monovalents libérés par les ions calcium. Ceci suggère que $0,6 \text{ mmol.g}^{-1}$ (1,7-1,1) molécules de tensioactif sont adsorbées par des interactions hydrophobes (soit 36% de la quantité totale de tensioactif adsorbé) pour former des agrégats de tensioactifs dans les billes. Si on suppose que cet excès de tensioactif oriente sa charge de façon opposée à celle des tensioactifs neutralisant la charge négative des billes, ils apportent une charge positive correspondant à $0,6 \text{ mmol.g}^{-1}$. En déduisant le nombre de sites négatifs non neutralisés ($2 [\text{Ca}]_b = 0,42 \text{ mmol.g}^{-1}$) de cette valeur, on peut estimer une charge nette positive pour les billes d'environ $0,18 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Afin de renforcer notre propos, nous avons effectué les mêmes calculs au maximum d'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate. La *figure V.10* reporte l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène déjà étudiée dans le « *chapitre IV* » ainsi que l'évolution des ions calcium dans les billes. Si on compare les isothermes d'adsorption du CPC et du bleu de méthylène, on constate qu'à faible concentration, la pente de l'isotherme est beaucoup plus forte dans le cas du CPC que pour le bleu de méthylène, ce qui montre que le tensioactif présente une plus grande affinité pour les billes que le colorant cationique.

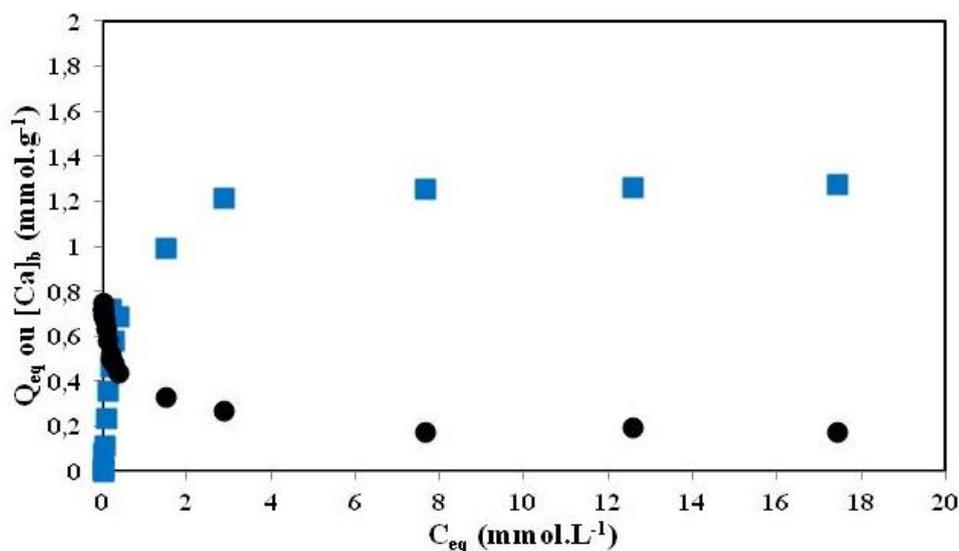


Figure V.10: isotherme d'adsorption du BM par les billes d'alginate magnétiques; Q_{eq} (■); $[Ca]_b$ (●); $m_b=2,149\pm 0,004 \text{ g}$; $t=2 \text{ jours}$; $pH_{eq}=6,8\pm 0,2$; $V=20 \text{ mL}$.

D'autre part, la capacité d'adsorption maximale est plus élevée pour le CPC ($1,7 \text{ mmol.g}^{-1}$) que pour le bleu de méthylène ($1,27 \text{ mmol.g}^{-1}$), tandis que les quantités d'ions calcium restant dans les billes sont similaires dans les deux cas ($0,2 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le CPC et $0,18 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le BM) (*tableau V.2*). Le nombre de sites libérés par les ions calcium est donc quasi identique. L'excès de molécules adsorbées par rapport au nombre de sites libérés

est égal à $0,6 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le tensioactif et est faible ($0,13 \text{ mmol.g}^{-1}$) pour le bleu de méthylène. Dans le cas du bleu de méthylène, c'est donc bien l'attraction électrostatique entre les billes et le colorant de charge opposée qui est le moteur principal de l'adsorption alors que l'excès de tensioactifs adsorbés est attribué aux interactions hydrophobes.

Polluant	Q_{\max}	$[\text{Ca}]_b$	$[\text{Ca}]$ relargué	sites libérés	$[\text{polluant}]_{\text{excès}}$
CPC	1,7	0,2	0,55	1,1	0,6
BM	1,27	0,18	0,57	1,14	0,13

Tableau V.2: paramètres issus des isothermes d'adsorption du CPC et du BM ;
 $[\text{Polluant}]_{\text{excès}} = Q_{\max} - \text{nombre de sites libérés par les ions } \text{Ca}^{2+}$. Les données du tableau sont en mmol.g^{-1} .

Le dosage des ions calcium permet également de comprendre pourquoi le plateau d'adsorption du CPC apparaît pour une concentration en CPC en solution égale à $0,245 \text{ mmol.L}^{-1}$ et donc bien inférieure à la valeur de la CMC. Monticone et al. ont montré que la CMC du CPC varie avec la force ionique et en particulier qu'elle diminue de $0,83 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans l'eau pure à $0,24 \text{ mmol.L}^{-1}$ dans une solution de NaCl à une force ionique de 10 mmol.L^{-1} [244]. Le dosage des ions calcium permet de calculer la force ionique de la solution au début du plateau en considérant qu'elle est due au chlorure de calcium formé lors de l'échange ionique entre les contre-ions calcium des sites d'adsorption et le CPC. On obtient $9,7 \text{ mmol.L}^{-1}$. Si on se réfère aux travaux de Monticone et al.[244], pour cette force ionique la CMC est bien en accord avec la valeur que nous avons obtenue au début du plateau. Le plateau de l'isotherme d'adsorption apparaît donc bien au moment de la formation des micelles de CPC dans la solution.

Le mécanisme que nous avons proposé pour l'adsorption du CPC par les billes peut nous aider à comprendre les observations faites au début de ce chapitre concernant la diminution de la taille et du gonflement des billes en présence de tensioactif. Différents phénomènes entrent en jeu : 1) la présence d'agrégats de CPC hydrophobes éjecte l'eau des billes, 2) la neutralisation des charges des chaînes d'alginate par les tensioactifs diminue les répulsions entre chaînes ce qui induit une contraction du gel. La libération des ions calcium dans la solution provoque une variation de la pression osmotique qui contribue peut être à la contraction non uniforme du gel observée sur la photo b_2 de la figure V.5. Cette contraction du gel suggère que la taille des agrégats est inférieure à celle des pores du gel d'alginate. En effet, contrairement à nous, V. Nerapusri et al. observent, en milieu acide, un gonflement de

leurs microgels à base de poly-NIPAM en présence de CPC ; ce qu'ils expliquent par des agrégats de tensioactifs de plus grande dimension que la taille des pores du gel^[275].

III.5 Effet du temps de contact sur l'adsorption

Le suivi de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre qui est un paramètre important pour évaluer les qualités d'un adsorbant. L'étude cinétique a été effectuée pour deux concentrations initiales en tensioactif ($C_0=102$ et 2420 mg.L^{-1}) à un pH proche de 7,5. La *figure V.11* reporte la variation de la quantité de tensioactif adsorbé (Q_t) en fonction du temps de contact (t) pour les deux concentrations en CPC ainsi que l'évolution de la quantité d'ions calcium restant dans les billes ($[Ca]_{b,t}$).

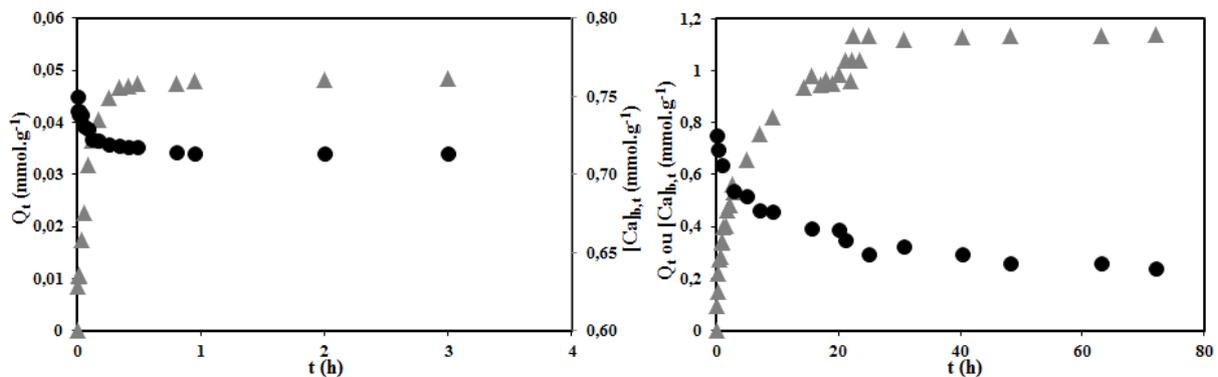


Figure V.11 : cinétique d'adsorption du CPC : Q_t (▲) et $[Ca]_{b,t}$ (●) ; $m_b \approx 1,075 \text{ g}$; $V=10 \text{ mL}$; $pH \approx 7,5$;
Figure de gauche: $C_0=0,0492 \pm 0,0002 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($102,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $0,286 \text{ mmol.L}^{-1}$) ;
Figure de droite: $C_0=1,15 \pm 0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($2,422 \pm 0,006 \text{ g.L}^{-1}$; $6,76 \pm 0,02 \text{ mmol.L}^{-1}$).

L'allure des courbes est similaire pour les deux concentrations initiales en CPC. Elles présentent trois parties. Dans la première partie, l'adsorption est la plus rapide, puis les quantités adsorbées évoluent plus lentement en raison de la diminution des sites d'adsorption et de l'encombrement stérique. La quantité de CPC adsorbé atteint ensuite une valeur constante, les courbes présentent un plateau correspondant à l'équilibre d'adsorption où environ 98% du CPC est adsorbé dans les deux cas. Le temps d'équilibre dépend fortement de la quantité initiale en tensioactif. L'équilibre est atteint en 20 minutes pour la concentration la plus faible et en 25 heures pour la concentration la plus élevée. On peut noter qu'il ne faut que 4 min pour atteindre 50% d'adsorption pour la concentration la plus faible alors que 2,8 heures sont nécessaires pour la concentration la plus forte.

C_0 (mmol.g ⁻¹)	$Q_{eq,exp}$ (mmol.g ⁻¹)	% adsorption	$t_{50,exp}$	$t_{eq,exp}$
1,15±0,01	1,13±0,01	98,3±0,5%	2,8 h	25 h
0,0492±0,0002	0,0476±0,0006	96,7±0,6%	4 min	20 min

Tableau V.3: paramètres caractéristiques de la cinétique d'adsorption du CPC.

Nos résultats sont en accord avec les données de la littérature. Par exemple, S. Koner et al. qui ont étudié la cinétique d'adsorption du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) sur des résidus de gel de silice avec une concentration initiale en tensioactif deux fois plus élevée que notre concentration la plus faible, obtiennent 75% d'adsorption en moins de 10 min et 92% en 45 minutes^[251]. S. Bae et al. ont montré que le temps pour atteindre l'adsorption totale de CPC sur la pyrite dépend de la concentration initiale en tensioactif. Ils ont obtenu un temps d'équilibre de 6 heures pour une concentration initiale en CPC égale à 0,35 mmol.g⁻¹^[269].

Le suivi de la quantité d'ions calcium dans les billes au cours du temps montre à nouveau l'échange entre les molécules de tensioactif et les ions calcium. Leur évolution suit la courbe d'adsorption du tensioactif. On observe une première diminution rapide des ions calcium dans les billes, puis une évolution plus lente avant d'atteindre une valeur quasiment constante à l'équilibre d'adsorption.

A l'équilibre, une partie des ions calcium ($[Ca]_{b,eq}$) reste toujours à l'intérieur des billes (*tableau V.4*): 37,3% pour la plus grande concentration et 95,4% pour la plus faible concentration. Comme précédemment, la quantité d'ions calcium libérés permet l'estimation de la quantité de CPC adsorbé en excès par des interactions hydrophobes entre les chaînes carbonées du tensioactif. Celle-ci représente 17% de la quantité totale de CPC adsorbé pour la plus grande concentration, alors qu'il n'y a pas de tensioactif adsorbé en excès pour la plus faible concentration. Ceci est en accord avec les différentes zones que nous avons identifiées sur l'isotherme d'adsorption. A faible concentration, l'adsorption est due à des attractions électrostatiques entre le CPC et les fonctions carboxylate des billes déprotonées au pH de l'étude et un échange ionique se produit entre les ions calcium et les molécules de tensioactif. Lorsque la concentration augmente, le tensioactif continue à neutraliser les sites mais se fixe également sur le tensioactif déjà fixé par des liaisons hydrophobes entre les chaînes.

C_0 (mmol.g ⁻¹)	$Q_{eq,exp}$ (mmol.g ⁻¹)	$[Ca]_{b,eq}$ (mmol.g ⁻¹)	Sites libérés (mmol.g ⁻¹)	$[CPC]_{excès}$
1,15±0,01	1,13±0,01	0,28±0,03 (37,3%)	0,94	0,19
0,0492±0,0002	0,0476±0,0006	0,715±0,004 (95,4%)	0,07	-

Tableau V.4: paramètres caractéristiques de la cinétique de CPC issus expérimentalement.

Dans la littérature, la modélisation de la cinétique d'adsorption des tensioactifs est peu étudiée. Toutefois, le modèle pseudo-ordre 2 a été utilisé pour modéliser la cinétique d'adsorption d'un tensioactif cationique par des résidus de gel de silice^[251] ou celle d'un tensioactif anionique par des billes de chitosane^[94]. Nous avons donc utilisé ce modèle pour décrire nos données expérimentales. Les courbes $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ sont présentées sur la figure V.12. Ce sont des droites dans les deux cas. Toutefois le coefficient de corrélation est un peu plus faible dans le cas de la concentration la plus élevée.

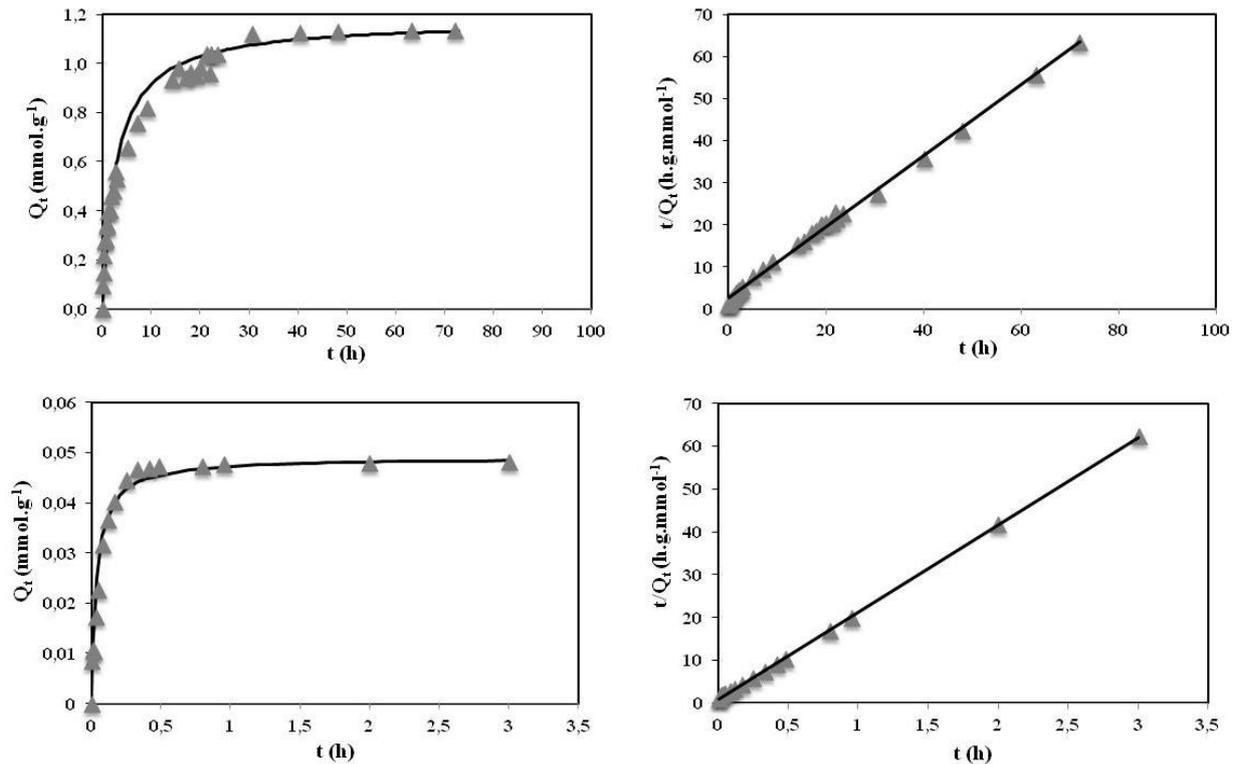


Figure V.12: modélisation de la cinétique d'adsorption du CPC par une équation pseudo-ordre 2 : (haut) $C_0=1,15\pm0,01$ mmol.g⁻¹ ; (bas) $C_0=0,0492\pm0,0002$ mmol.g⁻¹.

Le tableau V.5 reporte les paramètres caractéristiques de la cinétique. Les valeurs de $Q_{eq,th}$ issues du modèle sont proches des valeurs expérimentales et les courbes calculées avec les paramètres issus de la modélisation présentent un accord satisfaisant avec les courbes expérimentales (figure V.11). Cependant le modèle semble mieux décrire la cinétique

correspondant à la plus faible concentration en tensioactif pour laquelle seules des interactions de type électrostatique sont responsables de l'adsorption.

C_0 (mmol.g ⁻¹)	$Q_{eq,exp}$ (mmol.g ⁻¹)	R^2	k_2 (g.h.mmol ⁻¹)	$Q_{eq,th}$ (mmol.g ⁻¹)
1,15±0,01	1,13±0,01	0,9970	0,3	1,174
0,0492±0,0002	0,0476±0,0006	0,9997	547,9	0,049

Tableau V.5: paramètres caractéristiques de la cinétique d'adsorption du CPC : modèle pseudo-ordre 2.

III.6 Effet du pH

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet du pH sur l'adsorption du CPC par les billes d'alginate magnétiques. Le pH de la solution est un paramètre très important puisqu'il modifie les charges de nos billes d'alginate ce qui a des conséquences sur l'adsorption du CPC. La figure V.13 reporte l'évolution de la quantité de tensioactif adsorbé en fonction du pH à l'équilibre de la solution pour une quantité initiale en CPC de 1,19 mmol.g⁻¹ (cette valeur est proche de la concentration la plus élevée étudiée en cinétique).

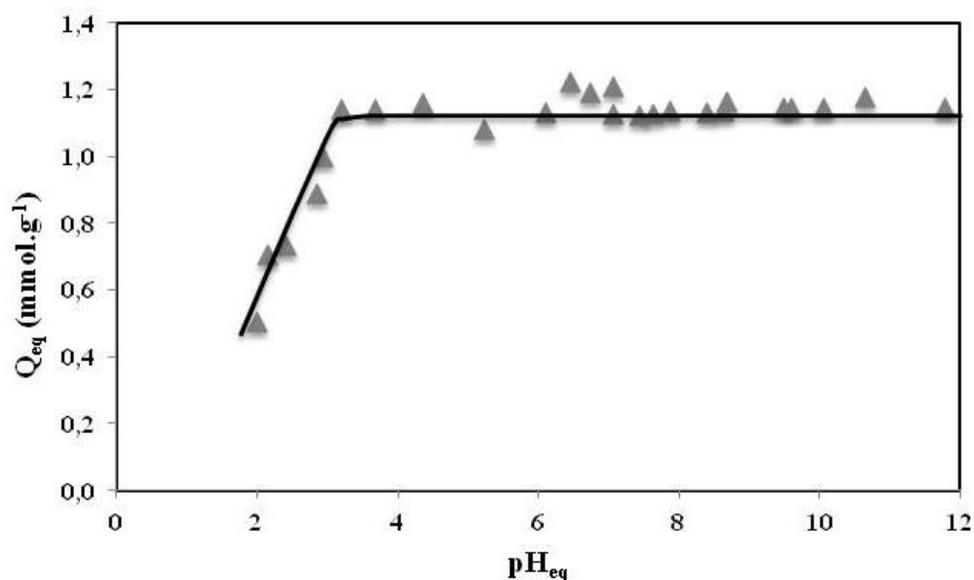


Figure V.13: effet du pH sur l'adsorption du CPC ; $C_0=1,19\pm0,04$ mmol.g⁻¹ ; $m_b\approx2,15$ g ; $V=20$ mL ; $t= 2$ jours ; la ligne continue est un guide pour l'œil.

La quantité de CPC adsorbé, constante entre pH 3,2 et pH 12, est égale à $1,13 \pm 0,07$ mmol.g⁻¹, soit $97 \pm 3\%$ d'adsorption. Dans cette gamme de pH, les groupes carboxylate sont déprotonés et les billes sont chargées négativement. Par conséquent, l'adsorption du tensioactif cationique est principalement due à des attractions de type électrostatique à cette concentration en tensioactif.

En milieu acide ($\text{pH} < 3$), la protonation des groupements carboxylate diminue le nombre de sites d'adsorption et la quantité de CPC adsorbé diminue de façon drastique. Néanmoins, la quantité de CPC restant adsorbé n'est pas négligeable, puisqu'il reste 43% d'adsorption à $\text{pH} 2$, soit deux unités en dessous du pK_a des fonctions carboxylate. Cette adsorption inattendue en milieu acide est peut-être due à des liaisons hydrogène et/ou à des interactions hydrophobes supplémentaires entre l'alginate et les chaînes carbonées du CPC. Ceci est en accord avec les travaux de J. Yang et al. qui expliquent que la protonation des fonctions carboxylate de l'alginate diminue son caractère hydrophile^[276]. W. Huang et al. ont également trouvé une meilleure adsorption du CPC en milieu basique par un sédiment anionique^[277]. D'autre part, V. Nerapusri et al. suggèrent des interactions polaires entre les groupes COOH des billes et la tête hydrophile cationique du CPC pour expliquer l'adsorption en milieu acide^[275].

III.6.1 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés d'adsorption des billes d'alginate magnétiques vis-à-vis d'un tensioactif cationique, le CPC. L'isotherme d'adsorption, à pH environ 7, montre que la forte adsorption du CPC est due aux effets conjugués d'interactions électrostatique et hydrophobe. L'adsorption sur les fonctions carboxylate des billes est réalisée par échange ionique avec les ions calcium, contre-ions des fonctions COO^- , les ions calcium sont alors déplacés à l'extérieur des billes. Les interactions hydrophobes dues à des liaisons entre les chaînes de tensioactifs forment des agrégats de tensioactifs au sein des billes. À l'adsorption maximale, les billes ont une charge nette positive. Le dosage des ions calcium s'est avéré être un outil intéressant pour comprendre les mécanismes d'adsorption du tensioactif. Nous avons également observé une diminution de la taille et du gonflement des billes en présence de tensioactif. Une étude de la cinétique d'adsorption, réalisée pour deux concentrations initiales en tensioactif, montre que l'équilibre d'adsorption est atteint dans un délai de 20 minutes à 25 heures en fonction de la concentration initiale en CPC. À faible concentration, l'adsorption du CPC est principalement due à des attractions électrostatiques et la cinétique est rapide. Par contre, à forte concentration, des interactions hydrophobes interviennent également et le temps pour atteindre l'équilibre est plus long. L'adsorption du CPC est fortement dépendante du pH . Elle est maximale sur une gamme de pH étendue (3,2-12). En milieu acide, la protonation des fonctions carboxylate induit une diminution des sites d'adsorption et la quantité de CPC adsorbé diminue fortement.

Nous savons donc maintenant extraire des tensioactifs cationiques d'une solution aqueuse, ce qui présente déjà un intérêt en soi. Mais les billes d'alginate magnétiques contenant un tensioactif sont aussi un adsorbant efficace pour l'élimination de polluants non chargés, c'est ce que nous montrerons dans la suite de ce travail.

IV Adsorption du p-nitrophénol par des billes alginate/CPC

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'adsorption du p-nitrophénol, un composé faiblement ionisable, par les billes d'alginate magnétiques chargées en tensioactif. En effet, nous avons montré au début de ce chapitre que le p-nitrophénol n'était quasiment pas adsorbé par les billes d'alginate seules. Pour cela, nous étudierons l'effet sur l'adsorption du p-nitrophénol des paramètres habituels, à savoir le pH, le temps de contact et la quantité en tensioactif et en p-nitrophénol. Quelques tests de désorption du p-nitrophénol ont été réalisés dans le but de montrer que nos billes sont régénérables et réutilisables, ce qui est un atout important pour utiliser nos matériaux dans le traitement des eaux.

IV.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés en ajoutant une solution de tensioactif de concentration initiale $C_{0,CPC}$ à une quantité de billes d'alginate de masse connue (m_b). Le p-nitrophénol est ensuite ajouté, sa concentration initiale est notée $C_{0,PNP}$. Le pH de la solution est ajusté par de la soude ou de l'acide nitrique. Les échantillons sont agités pendant un temps t , le temps initial correspondant à l'addition du p-nitrophénol. Comme précédemment, nous observons toujours une diminution de la taille des billes en présence de tensioactif.

Le surnageant est récupéré en maintenant les billes avec un aimant. La concentration en ions calcium dans le surnageant est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique et les quantités de tensioactif et de p-nitrophénol sont obtenues par spectrophotométrie UV/visible en milieu basique. En présence de p-nitrophénol, le CPC est plus difficile à doser car le p-nitrophénol absorbe aussi à 259 nm (*figure V.14*).

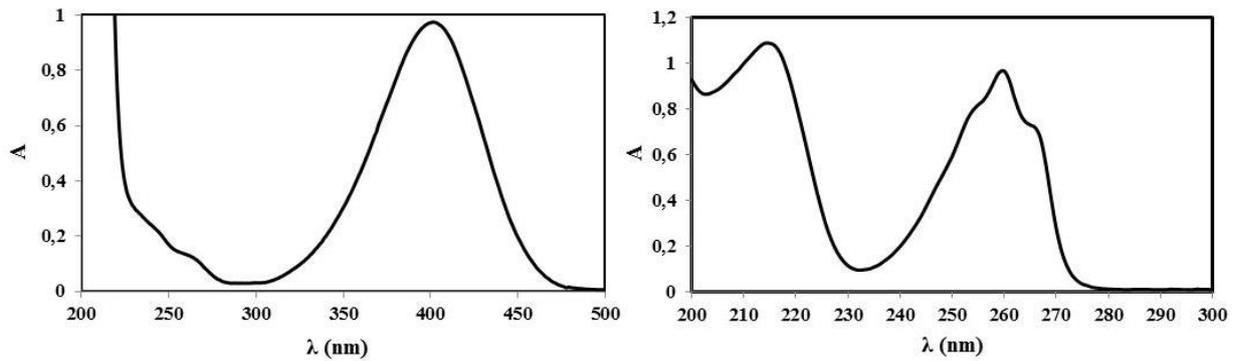


Figure V.14: spectres du PNP (gauche) et du CPC (droite).

Dans ce cas, la concentration en p-nitrophénol dans le surnageant est déterminée à partir du pic à 400 nm où seul le p-nitrophénol absorbe. La concentration en CPC est déterminée à partir du pic à 259 nm sachant qu'à une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'un mélange est la somme des absorbances des composés de ce mélange.

$$A_{259} = A_{259,PNP} + A_{259,CPC} = \varepsilon_{259,PNP}l[PNP] + \varepsilon_{259,CPC}l[CPC] \quad \text{équation V.2}$$

$$\text{La concentration en CPC est alors égale à : } [CPC] = \frac{A_{259} - \varepsilon_{259,PNP} \times l \times [PNP]}{\varepsilon_{259,CPC} \times l}$$

avec A_{259} , l'absorbance totale mesurée à 259 nm ; $\varepsilon_{259,CPC}$, le coefficient d'extinction molaire du CPC à 259 nm ($\varepsilon_{259,CPC} = 4271 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), $\varepsilon_{259,PNP}$, le coefficient d'extinction molaire du p-nitrophénol à 259 nm, déterminé à partir de la droite d'étalonnage du p-nitrophénol à 259 nm ($\varepsilon_{259,PNP} = 3073 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

IV.2 Effet de la concentration en tensioactif sur l'adsorption du p-nitrophénol

Afin d'étudier l'effet de la quantité de tensioactif sur l'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate magnétiques, les échantillons ont été préparés avec des quantités constantes de p-nitrophénol ($C_{0,PNP} \approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$) et des quantités variables en tensioactif. La quantité de p-nitrophénol adsorbé est reportée en fonction de la quantité de tensioactif ajouté ($C_{0,CPC}$) sur la *figure V.15*. Nous avons également représenté sur cette figure la quantité de tensioactif non adsorbé en solution ($C_{eq,CPC}$).

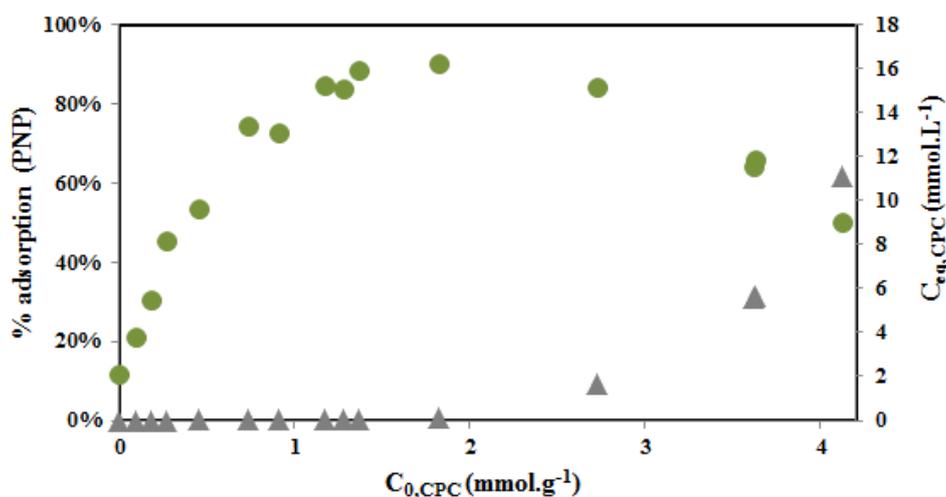


Figure V.15: évolution du pourcentage d'adsorption du PNP (●, axe de gauche) et de la quantité de CPC non adsorbé en solution (▲, axe de droite) en fonction de la quantité de CPC ajoutée à l'équilibre ; $C_{0,PNP}=103 \text{ mg.L}^{-1}$; $t=3 \text{ jours}$; $pH_{eq}=6,6\pm 0,3$; $m_b\approx 2,15 \text{ g}$; $V=20 \text{ mL}$.

En absence de tensioactif, l'adsorption du p-nitrophénol est de l'ordre de 12%. En ajoutant le tensioactif cationique, l'adsorption augmente progressivement jusqu'à atteindre 90% de p-nitrophénol adsorbé puis diminue lorsque la quantité ajoutée en CPC est supérieure à $1,8 \text{ mmol.g}^{-1}$. En ce point, la quantité de CPC libre en solution est égale à $0,09 \text{ mmol.L}^{-1}$. En augmentant la concentration en CPC, la quantité de CPC en solution devient supérieure à la CMC, le tensioactif forme alors des micelles en solution et le paranitrophénol se partage entre les agrégats de tensioactif piégés dans les billes (adsolubilisation) et les micelles libres dans la solution (solubilisation), ce qui explique la diminution de la quantité de p-nitrophénol adsorbé par les billes.

Pour bien comprendre la signification de la solubilisation et de l'adsolubilisation, la *figure V.16* représente un schéma proposé par T. Behrends dans le cas du naphthalène partagé entre des micelles en solution et des agrégats de tensioactifs adsorbés à la surface d'un solide^[278].

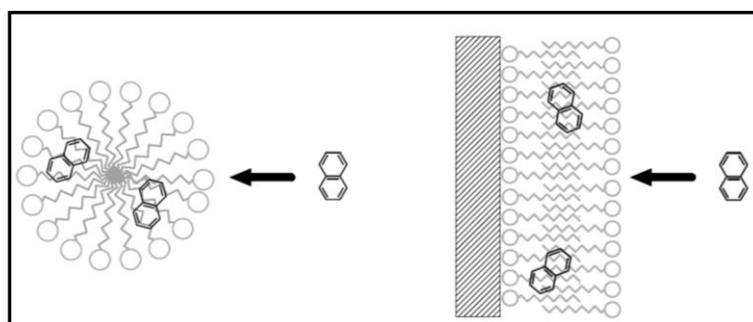


Figure V.16: solubilisation (gauche) et adsolubilisation (droite) de naphthalène^[278].

Nos résultats sont en accord avec les travaux de la littérature. Par exemple, X.Shen et al., V.Monticone et al., Cherkaoui et al., et D.Talbot et al. ont montré également qu'à des concentrations en CPC supérieures à la CMC, la quantité d'agrégats adsorbés reste constante alors que la quantité de micelles dans la solution augmente, ce qui favorise la solubilisation de leur polluant organique dans les micelles et diminue son adsorption dans les admicelles^[244, 248, 265, 279].

Le dosage des échantillons permet de connaître également la quantité de CPC adsorbé ($Q_{eq,CPC}$) par les billes et la quantité d'ions Ca^{2+} restants dans les billes ($[Ca]_b$). Nous avons donc représenté sur la *figure V.17* l'isotherme d'adsorption du CPC en présence de p-nitrophénol ainsi que l'évolution des ions calcium dans les billes.

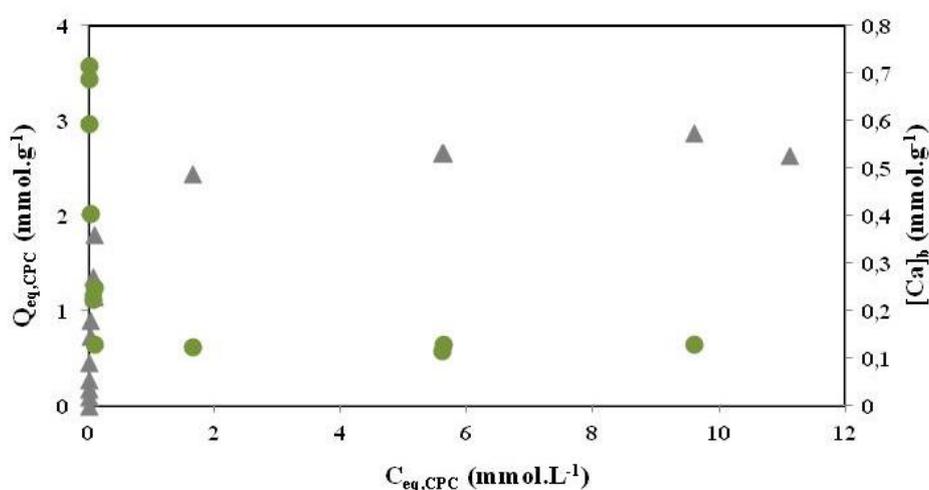


Figure V.17: isotherme d'adsorption du CPC en présence du PNP (▲, axe de gauche) et quantité de calcium dans les billes (●, axe de droite) ; $C_{0,PNP}=103 \text{ mg.L}^{-1}$; $t=3 \text{ jours}$; $pH_{eq}=6,6\pm 0,3$; $m_b\approx 2,15 \text{ g}$; $V=20 \text{ mL}$.

Le plateau de l'isotherme correspond à une quantité de CPC adsorbé égale à $2,7 \text{ mmol.g}^{-1}$ alors que nous avons obtenu $1,7 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le CPC seul. Ce résultat pourrait indiquer que le p-nitrophénol favorise l'adsorption du CPC mais les résultats suivants ne sont pas en accord avec cette hypothèse. Nous n'avons pas exploré la même gamme de concentration (*figure V.6*), les quantités de CPC ajoutées ici sont plus élevées que précédemment et rien n'exclut un plateau à $1,7 \text{ mmol.g}^{-1}$ en présence de p-nitrophénol, d'autant plus que dans les deux cas les concentrations en CPC libre correspondant au plateau du calcium sont identiques. Il faudra donc poursuivre ce travail pour comprendre les phénomènes impliqués à forte concentration en CPC. Nous pouvons déjà noter que les mesures sont assez difficiles à réaliser et peu reproductibles lorsque la concentration en CPC est élevée. Mais ce n'est pas gênant pour la suite, car nous travaillerons à des concentrations de CPC en solution inférieures à la CMC afin de favoriser l'adsorption du p-nitrophénol. La

valeur retenue se situe un peu avant le maximum d'adsorption du p-nitrophénol et correspond à une quantité en CPC ajoutée de l'ordre de $1,16 \text{ mmol.g}^{-1}$. C'est la concentration qui avait été choisie précédemment pour étudier l'effet du pH et du temps de contact sur l'adsorption du CPC seul.

IV.3 Isotherme d'adsorption du p-nitrophénol

L'isotherme d'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate magnétiques en présence de CPC ($C_{0,CPC} = 1,16 \text{ mmol.g}^{-1}$) et à pH proche de 6 est reportée sur la *figure V.18*.

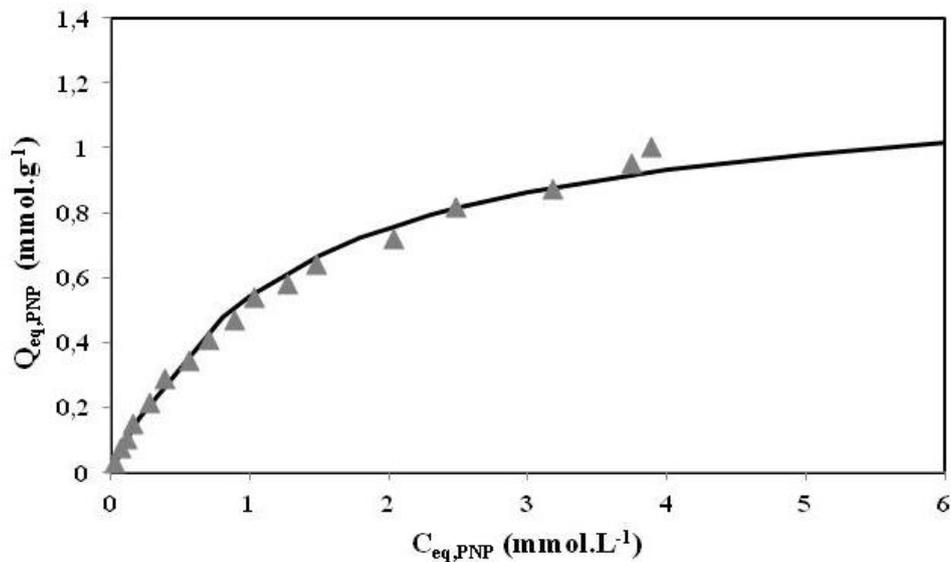


Figure V.18: isotherme d'adsorption du PNP; $C_{0,CPC}=1,16\pm 0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($6,76\pm 0,12 \text{ mmol.L}^{-1}$); $m_b \approx 1,075 \text{ g}$; $V=10 \text{ mL}$; $t=3 \text{ jours}$; Train plein : modélisation par l'équation de Langmuir.

L'équation de Langmuir a été utilisée pour rendre compte de nos données expérimentales. La courbe $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = f(C_{eq})$ (*figure V.19*) a un coefficient de corrélation assez faible ($R^2=0,9706$). Le modèle de Langmuir semble moins adapté pour décrire l'adsorption d'une molécule organique que dans le cas d'une adsorption plus classique via des sites chargés.

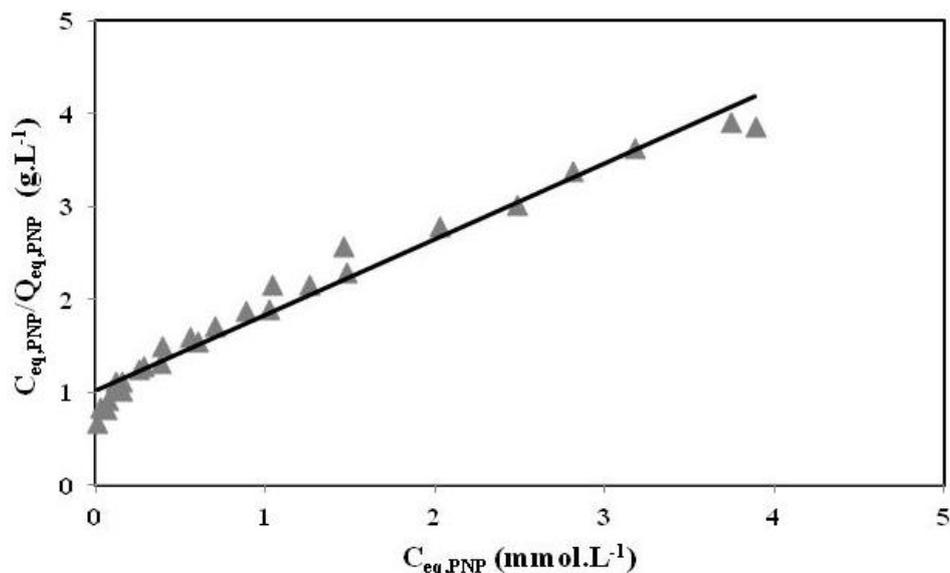


Figure V.19: linéarisation de l'isotherme d'adsorption du PNP selon l'équation de Langmuir.

Toutefois la courbe calculée à l'aide des paramètres de Langmuir reportés dans le tableau V.6 présente un accord satisfaisant avec les points expérimentaux (figure V.18). La capacité maximale d'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate en présence de CPC est de $1,23 \text{ mmol.g}^{-1}$, ce qui est proche de la valeur obtenue dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate ($1,27 \text{ mmol.g}^{-1}$). L'affinité des deux polluants pour les billes est quasiment la même comme le montrent les valeurs relativement proches de la constante de Langmuir dans les deux cas.

Polluant	$Q_{\max,th}$		K_L (L.mmol^{-1})	R^2
	mmol.g^{-1}	mg.g^{-1}		
PNP	1,23	171	0,8	0,9706
BM	1,27	477	2	0,994

Tableau V.6: paramètres de Langmuir concernant les isothermes d'adsorption du PNP et du BM.

La figure V.20 reporte la quantité de CPC adsorbé ($Q_{eq,CPC}$) ainsi que la quantité de calcium restant dans les billes ($[Ca]_b$) en fonction de la quantité de p-nitrophénol adsorbé ($Q_{eq,PNP}$).

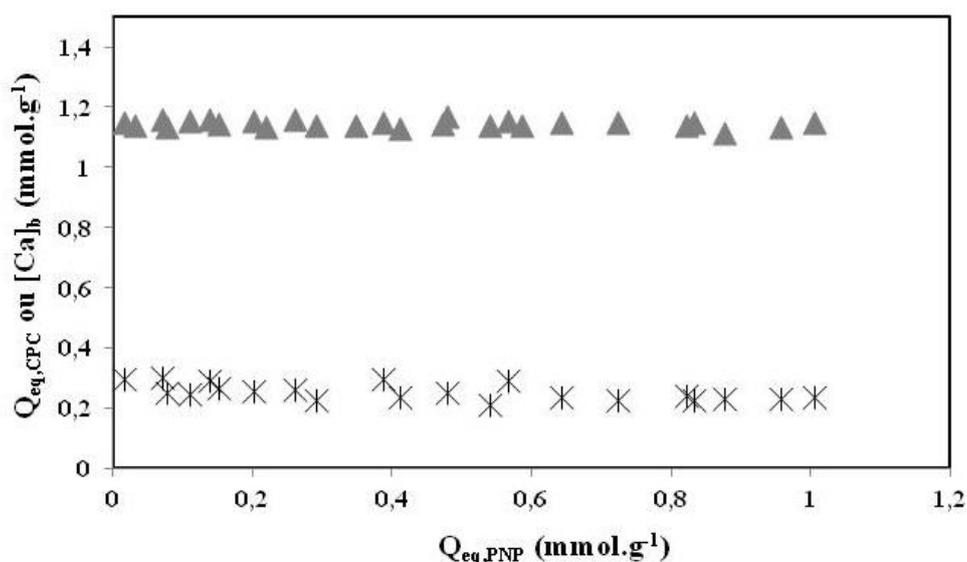


Figure V.20: $Q_{eq,CPC}$ (▲) et $[Ca]_b$ (*) en fonction de la quantité de PNP adsorbé ($Q_{eq,PNP}$) ; $C_{0,CPC}=1,16\pm 0,01$ mmol.g⁻¹ ($6,76\pm 0,12$ mmol.L⁻¹) ; $m_b\approx 1,075$ g ; $V=10$ mL ; $t=3$ jours.

Le p-nitrophénol ne modifie pas la quantité de CPC adsorbé puisque celle-ci reste égale à la concentration en CPC adsorbé en absence de p-nitrophénol (1,15 mmol.g⁻¹ soit 99%) pour une même concentration en CPC ajouté. Il en est de même pour les ions calcium, les échanges ioniques entre les ions calcium et le CPC ne sont donc pas perturbés. La quantité d'ions Ca²⁺ restant dans les billes est égale à 0,25 mmol.g⁻¹. Celle-ci étant initialement égale à 0,75 mmol.g⁻¹, 66,7% des sites chargés des billes ont été neutralisés par les molécules de tensioactif. La quantité de CPC adsorbé par des interactions hydrophobes avec les chaînes de tensioactifs déjà fixés sur les sites d'adsorption est alors de 0,15 mmol.g⁻¹, soit 13,4% de la quantité totale de CPC adsorbé. Cette valeur est loin d'être suffisante pour considérer une double couche de tensioactifs comme il est proposé dans le schéma de *T. Behrend* (figure V.16) ou même de nombreux agrégats. Nous proposons alors une adsorption du p-nitrophénol via des interactions hydrophobes avec les chaînes de tensioactifs fixés. Ceci avait déjà été mentionné par J. Xie et al. qui ont étudié l'adsolubilisation de composés phénoliques ionisables par une zéolithe modifiée par un tensioactif cationique (figure V.21). Ils supposent que la forme phénolate s'adsorbe sur la zéolithe par des interactions électrostatiques avec les charges positives apportées par les molécules de tensioactif et que les composés phénoliques sous leur forme neutre s'adsorbent par des interactions hydrophobes avec les chaînes carbonées des molécules de tensioactif^[250].

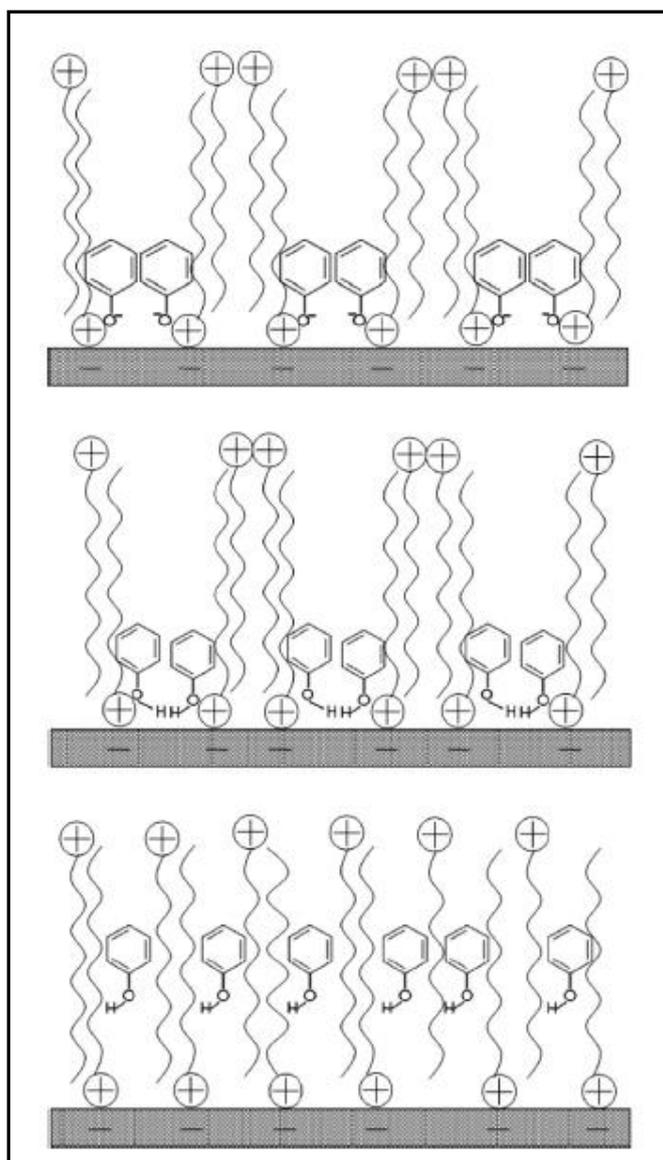


Figure V.21: mécanisme d'adsorption du phénol par une zéolithe modifiée par un tensioactif cationique proposé par Xie et al.^[250].

IV.4 Effet du pH sur l'adsorption du p-nitrophénol

Nous avons montré dans la partie précédente que l'adsorption du tensioactif par les billes d'alginate dépend du pH de la solution. L'adsorption du p-nitrophénol étant liée à la quantité de CPC dans les billes, nous avons donc étudié l'effet du pH sur l'adsorption du p-nitrophénol. Pour ce faire, des échantillons de concentration constante en CPC ($C_{0,CPC} = 7 \text{ mmol.L}^{-1}$) et en p-nitrophénol ($C_{0,PNP} = 0,7 \text{ mmol.L}^{-1}$) ont été préparés à des pH variant de 2 à 12.

Dans un premier temps, nous avons vérifié, comme précédemment, que le p-nitrophénol ne perturbe pas l'adsorption du CPC par les billes d'alginate (figure V.22).

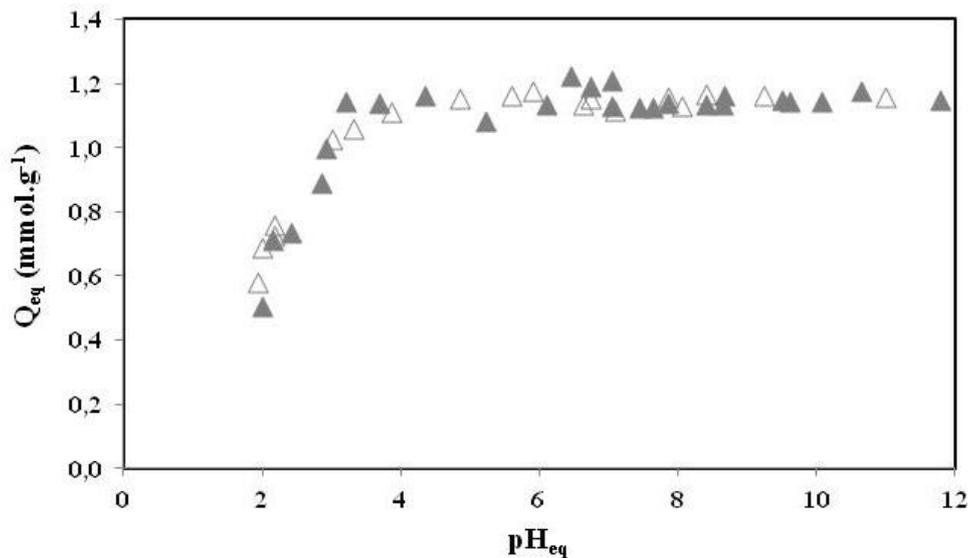


Figure V.22: effet du pH sur l'adsorption du CPC ; En absence de PNP (\triangle), $C_{0,CPC}=1,19 \pm 0,04 \text{ mmol.g}^{-1}$; En présence de PNP (\blacktriangle), $C_{0,PNP}=0,122 \pm 0,002 \text{ mmol.g}^{-1}$, $C_{0,CPC}=1,20 \pm 0,03 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Les deux courbes représentant l'adsorption du CPC avec et sans p-nitrophénol se superposent, ce qui montre que le p-nitrophénol n'affecte pas l'adsorption du CPC par les billes d'alginate quel que soit le pH de la solution. La quantité de CPC adsorbé est constante et égale à $1,15 \text{ mmol.g}^{-1}$ de pH 3,7 à pH 12. En milieu acide, la quantité de CPC adsorbé diminue en raison de la protonation des fonctions carboxylate.

La figure V.23 reporte le pourcentage d'adsorption du p-nitrophénol avec et sans CPC en fonction du pH à l'équilibre.

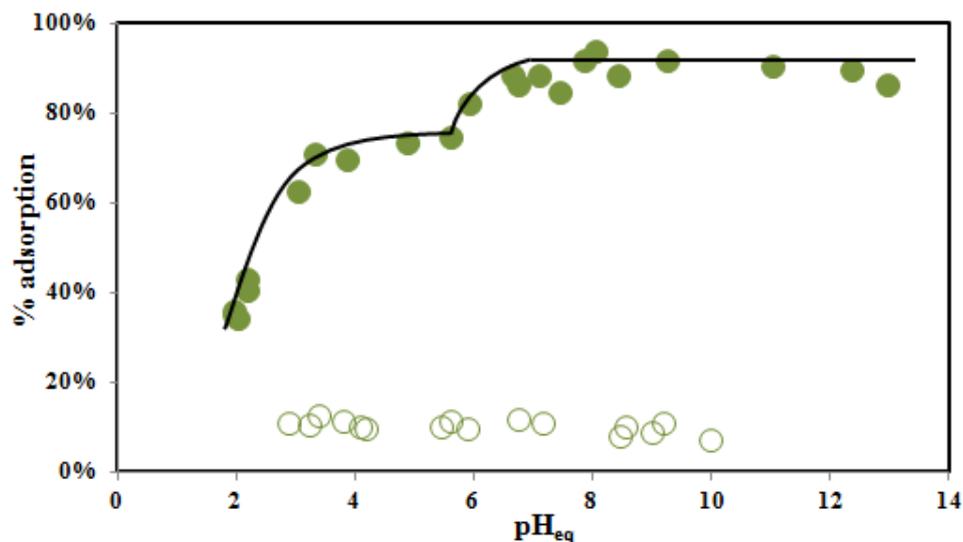


Figure V.23: PNP (%) adsorbé en fonction du pH ; ○ sans CPC ; $C_{0,PNP}=0,111 \pm 0,012 \text{ mmol.g}^{-1}$; $t=2h-24h$; ● avec CPC, $C_{0,CPC}=1,20 \pm 0,03 \text{ mmol.g}^{-1}$; $C_{0,PNP}=0,122 \pm 0,002 \text{ mmol.g}^{-1}$, $t=3 \text{ jours}$. La ligne continue est un guide pour l'œil.

L'effet du CPC est très visible sur cette courbe, l'adsorption du p-nitrophénol passe de 12% en absence de CPC à 90% en présence de CPC à pH supérieur à 7. La courbe présente 3 parties :

- En milieu acide ($\text{pH} < 3,3$), l'adsorption du p-nitrophénol diminue de 72% à pH 3,3 à 34% à pH 2. Cette diminution est corrélée à la diminution de l'adsorption du CPC par les billes d'alginate dans cette zone de pH en raison de la protonation des fonctions carboxylate des billes (*figure V.13*).
- Entre pH 3,3 et pH 5,6 environ, la quantité de p-nitrophénol adsorbé varie peu ($0,088 \pm 0,003 \text{ mmol.g}^{-1}$ soit 72% de la quantité ajoutée) car la quantité de CPC adsorbé reste constante dans ce domaine de pH. L'adsorption est due aux liaisons hydrophobes entre le p-nitrophénol et les chaînes du tensioactif.
- Au-delà de pH 5,6, on observe une augmentation de la quantité de p-nitrophénol adsorbé pour atteindre un nouveau palier d'adsorption ($0,109 \pm 0,003 \text{ mmol.g}^{-1}$, soit 90% de la quantité ajoutée) entre pH 7 et 12. Le pK_a du p-nitrophénol étant égal à 7,2, il est majoritairement sous sa forme phénolate dans ce domaine de pH. Cet excès d'adsorption pourrait être dû à des attractions électrostatiques entre le p-nitrophénol chargé négativement et les molécules de tensioactif adsorbées par des liaisons hydrophobes et dont la charge positive n'est pas compensée par les fonctions carboxylate.

La quantité d'ions calcium restant dans les billes dans ce domaine de pH ($[\text{Ca}]_b = 0,26 \pm 0,02 \text{ mmol.g}^{-1}$), permet de déduire comme précédemment la quantité de tensioactif adsorbé de façon hydrophobe, on obtient $0,21 \text{ mmol.g}^{-1}$ ce qui correspond à la quantité de charges positives provenant du CPC susceptibles d'interagir avec le p-nitrophénol. Cette quantité est largement suffisante si on considère qu'un p-nitrophénol se fixe sur une charge positive du CPC car la quantité supplémentaire de p-nitrophénol adsorbé au-delà de pH 7 est de $0,021 \text{ mmol.g}^{-1}$ ($0,109 - 0,088 \text{ mmol.g}^{-1}$) soit 19,3% du p-nitrophénol adsorbé.

Encore une fois le dosage des ions calcium s'avère être un outil intéressant puisqu'il nous permet de proposer un mécanisme d'adsorption pour le p-nitrophénol : une adsorption de type hydrophobe entre le p-nitrophénol et les chaînes du tensioactif et une adsorption supplémentaire de type électrostatique avec les molécules de tensioactif ayant leurs charges positives disponibles et le p-nitrophénol sous sa forme phénolate.

Nous avons trouvé dans la littérature des travaux qui ont permis de valider notre raisonnement. W. Huang et al. ont étudié l'adsorption du p-nitrophénol par un sédiment

anionique en présence de CPC et ils ont montré que le p-nitrophénol était mieux adsorbé sous sa forme phénolate^[277]. L'équipe de J. Xie et al. ont étudié l'adsorption de différents polluants organiques par une zéolithe modifiée par un surfactant cationique et ont montré que l'adsorption des polluants organiques non ionisables ne dépendait pas du pH alors que les polluants phénoliques ionisables sont mieux adsorbés en milieu basique en raison de la charge positive apportée au matériau par les agrégats de tensioactifs^[250].

Nous avons effectué les mêmes mesures avec un autre tensioactif cationique, le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) de formule chimique $C_{19}H_{42}BrN$ et qui possède également une longue chaîne carbonée (figure V.24).

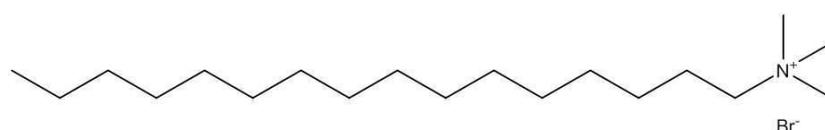


Figure V.24: structure chimique du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

Les conditions expérimentales sont les mêmes que dans le cas du CPC et on observe également avec le CTAB une diminution de la taille des billes. Le CPC et le CTAB ayant la même CMC ($\approx 0,8 \text{ mmol.L}^{-1}$)^[280, 281], on aura probablement le même comportement en termes d'agrégats de tensioactifs encapsulés dans les billes pour les deux composés.

La figure V.25 reporte le pourcentage d'adsorption du p-nitrophénol en fonction du pH en présence des deux tensioactifs. Comme on pouvait s'y attendre, les deux courbes sont parfaitement identiques.

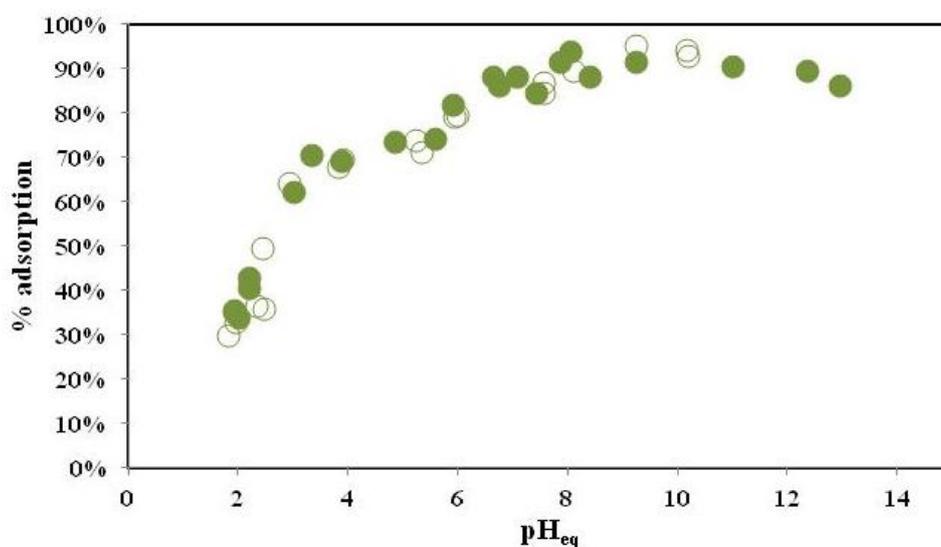


Figure V.25: Effet du pH sur l'adsorption du PNP en présence de CPC (●) ($C_{0,CPC}=1,20\pm 0,03 \text{ mmol.g}^{-1}$) et de CTAB (○) ($C_{0,CTAB}=1,19\pm 0,03 \text{ mmol.g}^{-1}$).

IV.5 Cinétique d'adsorption du p-nitrophénol

Nous avons étudié l'effet du temps de contact sur l'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate magnétiques en présence de CPC. Nous verrons dans cette partie que la façon de préparer les échantillons est primordiale puisqu'elle affecte de façon drastique la cinétique d'adsorption du p-nitrophénol.

Dans un premier temps, les échantillons ont été préparés comme précédemment, le p-nitrophénol ($C_{0,\text{PNP}} = 0,122 \pm 0,001 \text{ mmol.g}^{-1}$) est ajouté tout de suite après le CPC ($C_{0,\text{CPC}} = 1,18 \pm 0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$) (Méthode 1). Le temps initial correspond à l'addition du p-nitrophénol.

Nous regarderons d'abord l'effet du p-nitrophénol sur la cinétique d'adsorption du CPC puis nous présenterons ensuite la cinétique d'adsorption du p-nitrophénol. Au vu des résultats, nous proposerons une méthode pour accélérer l'adsorption du p-nitrophénol. Dans tous les cas, PNP ou CPC, nous avons utilisé une équation de pseudo-ordre deux pour modéliser les cinétiques d'adsorption. Les coefficients de corrélation des droites $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ sont globalement bons indiquant que le modèle décrit correctement nos données. Les droites $\frac{t}{Q_t}$ sont regroupées sur la *figure V.30* à la fin du paragraphe.

IV.5.1 Effet du p-nitrophénol sur la cinétique du CPC

La *figure V.26* reporte l'évolution de la quantité de CPC adsorbé ($Q_{t,\text{CPC}}$) et de la quantité d'ions calcium restant dans les billes ($[\text{Ca}]_{b,t}$) en fonction du temps de contact avec et sans p-nitrophénol.

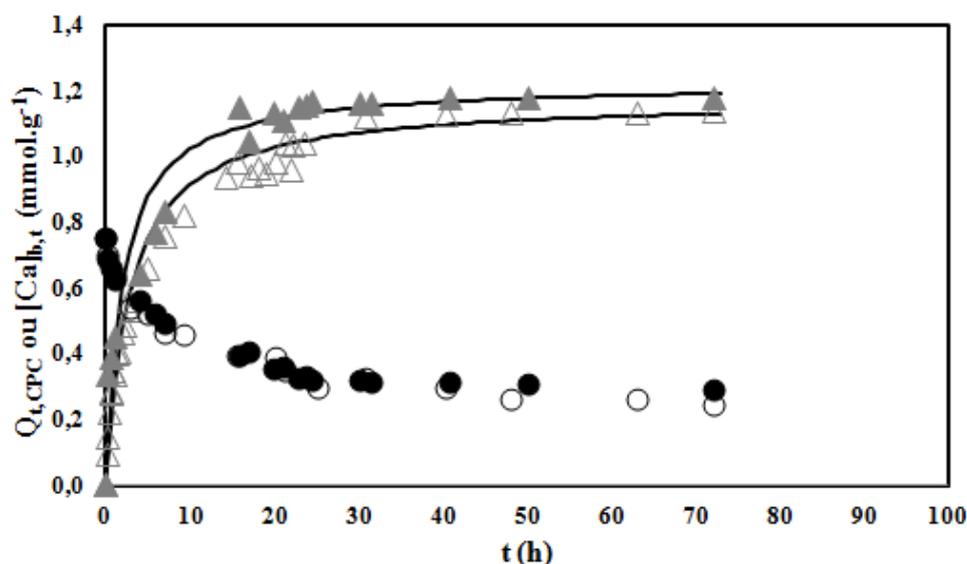


Figure V.26: évolution de la quantité de CPC adsorbé et de la quantité d'ions calcium dans les billes en fonction du temps de contact avec et sans PNP (méthode 1);

Sans PNP : $\triangle Q_{t,CPC}$, $\circ [Ca]_{b,t}$ ($C_{0,CPC}=1,15\pm 0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$);

Avec PNP: $\blacktriangle Q_{t,CPC}$, $\bullet [Ca]_{b,t}$ ($C_{0,CPC}=1,18\pm 0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$; $C_{0,PNP}=0,122\pm 0,001 \text{ mmol.g}^{-1}$).

Le *tableau V.7* reporte les paramètres caractéristiques de la cinétique d'adsorption du CPC avec et sans p-nitrophénol.

	$C_{0,CPC}$ (mmol.g^{-1})	$Q_{eq,CPC,exp}$ (mmol.g^{-1})	t_{50} (h)	t_{90} (h)	$Q_{eq,CPC,th}$ (mmol.g^{-1})	k_2 ($\text{g.h}^{-1} \text{ mmol}^{-1}$)	R^2	$[Ca]_{b,eq}$ (mmol.g^{-1})
Sans PNP	$1,15\pm 0,01$	$1,13\pm 0,01$	2,9	26	1,17	0,30	0,9970	$0,28\pm 0,03$
Avec PNP ($0,122\pm 0,001$ mmol.g^{-1})	$1,18\pm 0,01$	$1,17\pm 0,01$	2	22	1,22	0,41	0,9979	$0,31\pm 0,01$

Tableau V.7: paramètres caractéristiques de la cinétique d'adsorption du CPC avec et sans PNP (modèle pseudo-ordre 2).

Les constantes k_2 sont proches dans les deux cas mais au vu des valeurs des temps caractéristiques, il semblerait que le p-nitrophénol accélère légèrement la cinétique d'adsorption du CPC. Il faudrait toutefois confirmer ce résultat en travaillant avec plusieurs concentrations en CPC et en p-nitrophénol. Peu d'études dans la littérature étudient l'influence du polluant sur l'adsorption du tensioactif sur un matériau. A. Pal et al ont observé la même tendance lors de l'étude de la cinétique d'adsorption d'un tensioactif anionique (dodécylsulfate de sodium) par des billes de chitosane en présence ou non de colorant cationique (cristal violet)^[94].

Par contre, le p-nitrophénol a peu d'effet sur l'évolution des ions calcium restant dans les billes. Dans les deux cas, la concentration à l'équilibre est de l'ordre de 0,3 mmol.g⁻¹.

IV.5.2 Effet du CPC sur la cinétique du PNP

La figure V.27 reporte l'évolution de l'adsorption du p-nitrophénol en fonction du temps de contact en présence de CPC. La courbe représentant la cinétique d'adsorption du CPC est rappelée sur cette figure.

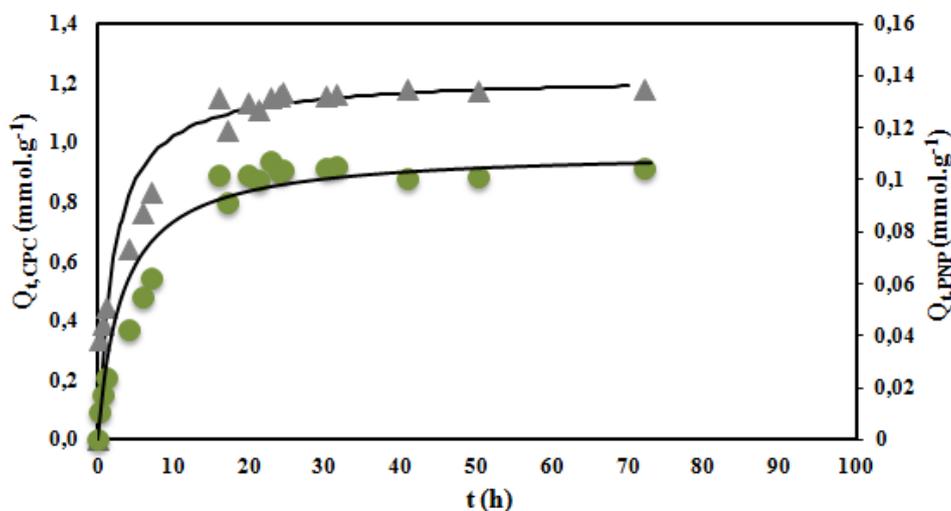


Figure V.27: cinétique d'adsorption du PNP suivant la méthode 1; CPC (axe de gauche ▲) ; PNP (axe de droite ●); $C_{0,PNP}=0,122\pm 0,001$ mmol.g⁻¹; $C_{0,CPC}=1,18\pm 0,01$ mmol.g⁻¹.

Les paramètres k_2 et Q_{eq} calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ ainsi que le coefficient de corrélation de la droite sont regroupés dans le tableau V.8 qui reporte également les valeurs du CPC pour comparaison.

Polluant	C_0 (mmol.g ⁻¹)	$Q_{eq,exp}$ (mmol.g ⁻¹)	R^2	k_2 (g.h.mmol ⁻¹)	$Q_{eq,th}$ (mmol.g ⁻¹)	t_{50} (h)	t_{90} (h)
PNP	0,122±0,001	0,103±0,003	0,992	2,7423	0,11	5	24
CPC	1,18±0,01	1,17±0,01	0,9979	0,41	1,22	2	22

Tableau V.8: paramètres de la cinétique d'adsorption du PNP et du CPC (modèle pseudo-ordre 2).

L'adsorption du p-nitrophénol s'effectue en deux temps. Dans un premier temps, 50% du p-nitrophénol sont adsorbés en 5 heures, puis le p-nitrophénol s'adsorbe plus lentement pour atteindre 90% d'adsorption en 24 heures. La quantité de p-nitrophénol adsorbé à l'équilibre issue de la modélisation est proche de celle obtenue expérimentalement. Toutefois,

les courbes théorique et expérimentale ne se superposent pas très bien et le coefficient de corrélation de la droite $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ n'est pas satisfaisant. Ceci est probablement dû à un manque de points expérimentaux entre 10 et 20 heures.

La cinétique d'adsorption du p-nitrophénol est donc assez lente. Mais si on compare l'allure des courbes représentant l'adsorption du p-nitrophénol et du CPC en fonction du temps, on remarque que la cinétique d'adsorption du p-nitrophénol suit celle du CPC. L'adsorption du p-nitrophénol est donc conditionnée par la quantité de CPC adsorbé par les billes.

Pour accélérer l'adsorption du p-nitrophénol, nous avons ajouté le p-nitrophénol ($C_{0,PNP} = 0,123 \pm 0,001 \text{ mmol.g}^{-1}$) sur les billes qui avaient été au préalable mises en contact avec le tensioactif ($C_{0,CPC} = 1,28 \pm 0,01 \text{ mmol.g}^{-1}$) pendant 3 jours (méthode 2). Le temps initial correspond toujours à l'addition du p-nitrophénol dans les échantillons. La préparation des échantillons a été effectuée à $\text{pH } 6,5 \pm 0,2$.

La *figure V.28* représente l'évolution de la quantité de CPC adsorbé par les billes ($Q_{t,CPC}$) et de la quantité d'ions calcium restant dans les billes en fonction du temps de contact.

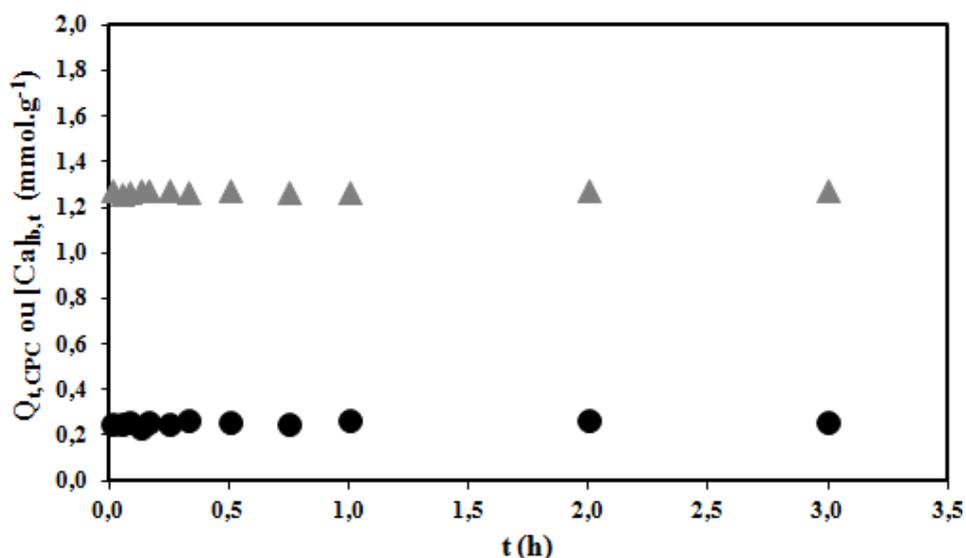


Figure V.28: $Q_{t,CPC}$ (▲) et $[Ca]_{b,t}$ (●) en fonction du temps (Méthode 2).

Les échantillons ayant été agités pendant 3 jours, l'équilibre d'adsorption du CPC est atteint. La quantité de CPC adsorbé reste donc constante dans tous les échantillons, elle est égale à $1,27 \text{ mmol.g}^{-1}$ (99%). La quantité d'ions calcium dans les billes est également constante et égale à $0,245 \text{ mmol.g}^{-1}$.

La figure V.29 reporte la cinétique d'adsorption du p-nitrophénol par ces billes d'alginate chargées en CPC.

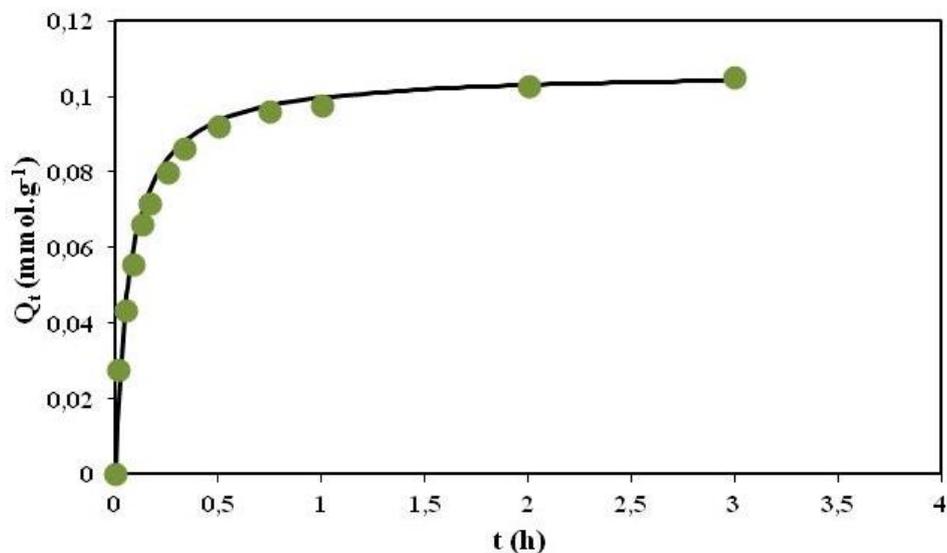


Figure V.29: cinétique d'adsorption du PNP par les billes d'alginate (Méthode 2); $C_{0,PNP}=0,123\pm 0,001$ mmol.g⁻¹; $C_{0,CPC}=1,282\pm 0,006$ mmol.g⁻¹; $pH=6,5\pm 0,2$.

Le tableau V.9 reporte les paramètres de la cinétique d'adsorption du p-nitrophénol par les deux méthodes.

Méthode	$C_{0,CPC}$ (mmol.g ⁻¹)	$C_{0,PNP}$ (mmol.g ⁻¹)	$Q_{eq,PNP,exp}$ (mmol.g ⁻¹)	$Q_{eq,PNP,th}$ (mmol.g ⁻¹)	k_2 (g.h.mmol ⁻¹)	t_{50}	t_{90}	R^2
1	1,15±0,01	0,122±0,001	0,103±0,003	0,11	2,7	5h	24h	0,992
2	1,282±0,006	0,123±0,001	0,103±0,001	0,10	134,9	4 min	2h	0,9992

Tableau V.9: paramètres de la cinétique d'adsorption du PNP issus des deux méthodes ; Méthode 1 : le PNP est ajouté juste après le CPC ; méthode 2 : le PNP est ajouté sur les billes préalablement mises en contact avec le CPC pendant 3 jours.

Les valeurs des coefficients de corrélation montrent que le modèle pseudo-ordre 2 décrit bien les données expérimentales dans le cas de la méthode 2. D'autre part, la cinétique d'adsorption du p-nitrophénol est nettement plus rapide dans la méthode 2 et la constante de vitesse est 50 fois plus grande que pour la méthode 1. Le temps nécessaire pour atteindre 50% d'adsorption (t_{50}) passe de 5 heures avec la méthode 1 à 4 minutes avec la méthode 2 et le temps correspondant à 90% d'adsorption est réduit de 24 heures à 2 heures. Nous retrouvons les temps caractéristiques obtenus dans le cas de l'adsorption du bleu de méthylène par les billes d'alginate.

Nous avons reporté ci-dessous les droites $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ correspondant à la modélisation par une équation de pseudo-ordre 2 des différentes cinétiques d'adsorption étudiées dans cette partie.

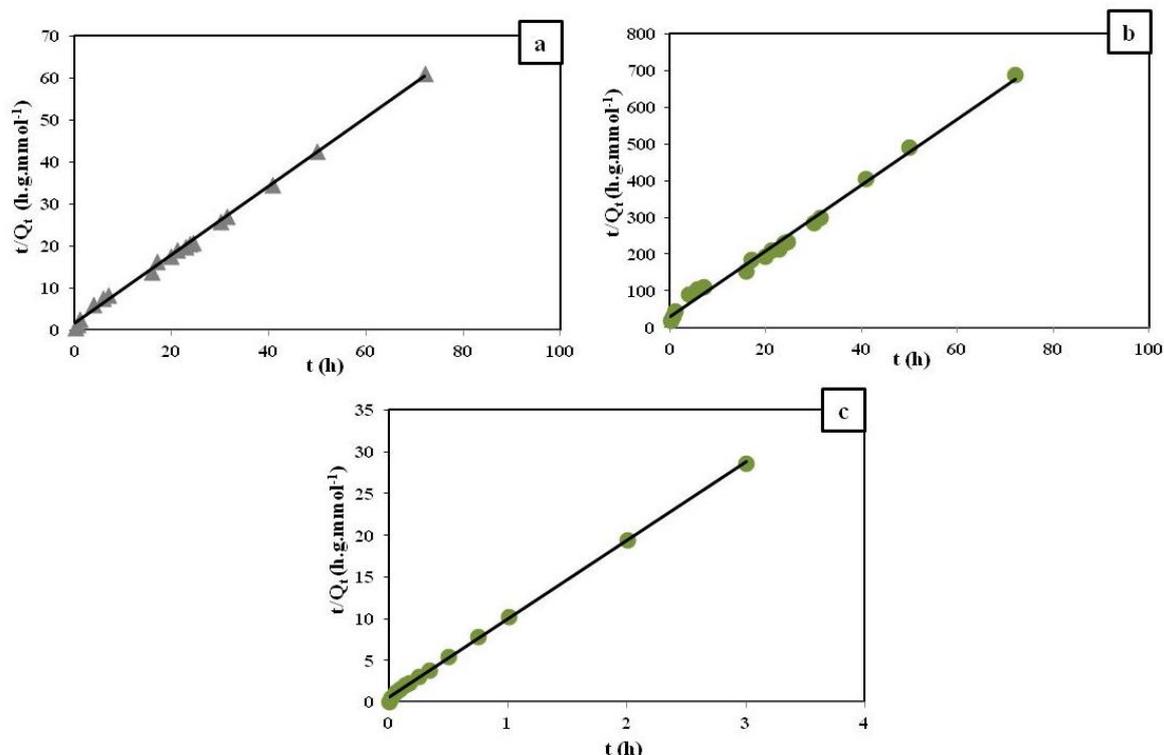


Figure 1.30: linéarisation de la cinétique d'adsorption du PNP et du CPC par les billes d'alginate selon le modèle pseudo-ordre 2 ; méthode 1 (CPC et PNP ajoutés simultanément) : (a) CPC, (b) PNP ; méthode 2 (CPC ajouté avant le PNP) : (c) PNP.

IV.5.3 Régénération des billes

Nous avons montré que les billes d'alginate chargées en CPC ont une bonne capacité d'adsorption vis-à-vis de polluants faiblement ionisables comme le p-nitrophénol. Pour que notre matériau soit performant, il est souhaitable de régénérer les billes en désorbant le p-nitrophénol tout en maintenant le tensioactif dans les billes. En raison de la forte solubilité des phénols dans l'éthanol^[73], ce dernier a été utilisé comme agent régénérant.

Pour l'étape d'adsorption, nous avons préparé 7 échantillons de façon identique. Le tensioactif et le paranitrophénol ont été ajoutés ensemble à environ 1,075 g de billes d'alginate, le pH est égal à $6,9 \pm 0,2$. Après 3 jours d'agitation, les billes sont écartées à l'aide d'un aimant et le surnageant est dosé par spectrophotométrie UV/visible. Plusieurs essais ont été réalisés, les quantités de p-nitrophénol et de CPC ajoutés et les pourcentages d'adsorption

sont regroupés dans le *tableau V.10*. On retrouve des taux d'adsorption du p-nitrophénol et du CPC identiques à ce que nous avons précédemment.

Echantillons	CPC		PNP	
	C_0 (mmol.g ⁻¹)	% _{ads}	C_0 (mmol.g ⁻¹)	% _{ads}
1	1,285	99,1	0,124	84,1
2	1,285	99,2	0,124	84,6
3	1,273	99,2	0,123	84,4
4	1,277	99,2	0,123	84,8
5	1,289	99,2	0,124	84,7
6	1,287	99,2	0,124	85,7
7	1,283	99,1	0,123	85,4

Tableau V.10: quantités ajoutées et pourcentages d'adsorption du CPC et du PNP dans les échantillons.

Nous avons récupéré les billes chargées en p-nitrophénol et en CPC dans les 7 échantillons précédents pour effectuer les tests de désorption.

Dans la première série de tests, les billes sont introduites dans 10 mL d'un mélange eau-éthanol dans des proportions variables. L'ensemble est agité pendant 6 heures, les billes sont ensuite séparées et le surnageant est dosé par spectrophotométrie UV/visible. Les quantités de p-nitrophénol et de CPC désorbés (% PNP_{des} et % CPC_{des}) exprimées en pourcentage par rapport aux quantités adsorbées sont reportées dans le *tableau V.11*.

Echantillon	Régénérant	% PNP _{des}	% CPC _{des}
1	Ethanol pur	94 %	14 %
2	Ethanol 50%, Eau 50%	91%	7 %
3	Ethanol 20%, Eau 80%	41 %	1 %

Tableau V.11: pourcentage de désorption du PNP et du CPC

Nous avons réussi à désorber quasi-totalement le p-nitrophénol avec l'éthanol pur tout en maintenant 86% de CPC dans les billes.

Pour la deuxième série de tests, les billes sont ajoutées dans 10 mL d'éthanol pur avec des temps de contact variables. Le *tableau V.12* reporte les quantités de CPC et de PNP désorbés en fonction du temps dans l'éthanol.

Temps de contact	% PNP _{des}	% CPC _{des}
0,5 min	27 %	3 %
1 min	47 %	5 %
5 min	70 %	7 %
360 min	94 %	14 %

Tableau V.12: cinétique de désorption du PNP et du CPC dans l'éthanol pur.

La régénération avec l'éthanol pur est efficace et rapide puisqu'environ 50% de paranitrophénol sont désorbés en une minute alors qu'il reste 95% de CPC.

L'éthanol est un régénérant qui a également été utilisé par l'équipe de J.-M. Li et al. pour désorber le p-nitrophénol d'un matériau à base de chitosane. Ils ont réussi à décrocher entre 80 et 94% de PNP en 3 heures^[73]. A. Pal et al. ont également utilisé des solvants organiques (acétone et chloroforme) et sont parvenus à désorber 90% d'un polluant organique adsorbé par des billes de chitosane chargées en tensioactif anionique en 1 heure^[94]. S. Koner et al. ont utilisé de l'acide chlorhydrique (18%) pour désorber à la fois le tensioactif cationique adsorbé sur un gel de silice et le polluant organique adsorbé dans les agrégats de tensioactif^[251].

IV.5.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré l'efficacité de la présence d'un tensioactif cationique, le chlorure de cétypyridinium sur l'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate magnétiques. L'adsorption du p-nitrophénol augmente avec la quantité de CPC présent dans les billes. Toutefois, à forte concentration en CPC, la quantité de CPC libre en solution dépasse sa concentration micellaire critique et une diminution de l'adsorption du p-nitrophénol est observée, celui-ci se partage entre les billes et les micelles en solution. Nous avons donc retenu une quantité de CPC à introduire dans les échantillons de l'ordre de 1,16 mmol.g⁻¹, de façon à ce que le CPC soit quasi totalement adsorbé par les billes permettant ainsi une forte adsorption du p-nitrophénol (de l'ordre de 85% à pH environ 6,8). La présence du p-nitrophénol n'affecte pas les mécanismes d'adsorption du tensioactif par les

billes. L'étude de l'influence du pH a montré que le p-nitrophénol est mieux adsorbé sous sa forme phénolate en raison de la présence de charges positives dans les billes provenant du tensioactif. Ainsi en milieu basique, des interactions de type électrostatique s'ajoutent aux interactions hydrophobes entre le p-nitrophénol et les chaînes du CPC. L'adsorption du p-nitrophénol est liée à la quantité de CPC adsorbé par les billes. Par exemple, l'adsorption du p-nitrophénol diminue en milieu acide en raison de la diminution d'adsorption du CPC dans ce milieu. Pour cette raison, la cinétique d'adsorption du p-nitrophénol suit la cinétique du tensioactif. Nous avons amélioré la vitesse d'adsorption du p-nitrophénol en utilisant des billes ayant été, au préalable, mises en contact avec le CPC pendant 3 jours. Le temps pour atteindre 50% d'adsorption du p-nitrophénol est alors réduit de 5 heures à 4 minutes. L'éthanol est un bon agent régénérant pour décrocher le p-nitrophénol tout en maintenant le tensioactif dans les billes. Il est capable de désorber 50 % du p-nitrophénol en une minute.

Chapitre VI
Adsorption du p-nitrophénol par des billes
alginate/Argile

I Introduction.....	181
II Les argiles: généralités	182
II.1 Structure des argiles.....	182
II.2 Classification des argiles	183
II.3 Quelques propriétés caractéristiques des argiles :	185
II.3.1 Charge des argiles.....	185
II.3.2 Capacité d'échange cationique	185
II.4 Les argiles pontées.....	186
III Etude de l'adsorption du p-nitrophénol par des billes alginate/argile.....	188
III.1 Les organobentonites.....	188
III.1.1 Synthèse et caractérisation des organobentonites	188
a. Purification et caractérisation de l'argile naturelle.....	188
b. Synthèse et caractérisation des organobentonites	189
c. Propriétés d'adsorption des argiles.....	191
III.2 Synthèse et caractérisation des billes d'alginate modifiées	192
III.2.1 Synthèse	192
III.2.2 Caractérisation des Billes	193
III.3 Propriétés d'adsorption des billes d'alginate avec argile	195
III.3.1 Effet du pH	195
III.3.2 Cinétique d'adsorption	197
III.3.3 Isotherme d'adsorption.....	199
III.4 Conclusion.....	201

I Introduction

Comme précédemment, notre but est d'augmenter l'hydrophobie des billes d'alginate pour pouvoir éliminer des polluants hydrophobes ou faiblement ionisables. Pour ce faire, nous avons encapsulé une argile hydrophobe dans les billes magnétiques d'alginate. Pour obtenir une argile hydrophobe ou argile pontée, les cations interfoliaires sont échangés par des cations organiques dans le but d'augmenter l'espace interfoliaire des argiles. Elles ont la capacité d'adsorber des polluants organiques et de nombreux travaux leur sont dédiés tant au niveau de la synthèse que de leurs propriétés d'adsorption. Didier Villemin et ses partenaires sont spécialisés dans la synthèse d'argiles hydrophobes. Ils ont, par exemple, intercalé des sels de diphosphonium dans de la bentonite^[282] pour adsorber du rouge, bleu et orange de Telon^[283]. Ils ont également préparé de la bentonite pontée par des sels de bis-imidazolium^[284]. On peut trouver d'autres travaux, par exemple, du bromure de cetyltriméthylammonium a été intercalé dans de la bentonite pour éliminer du phénol, du m-nitrophénol, de l'o-cresol^[285] et du pentachlorophénol et de la safranine^[84]. Du bromure de dodécylammonium dans de la bentonite favorise l'adsorption du p-chlorophénol et du p-nitrophénol^[46]. Y. Park et al. ont intercalé du bromure de dodécyltriméthylammonium et de didodécyltriméthylammonium dans de la montmorillonite pour adsorber également du p-chlorophénol et p-nitrophénol^[47]. Omar Bourras a préparé durant sa thèse des complexes organo-inorgano-montmorillonites, il s'agit de montmorillonites pontées à la fois par des polycations (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}) et par un tensioactif cationique, le bromure (ou chlorure) de cetyltriméthylammonium. Il a étudié leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du p-chlorophénol, diuron et méthylparathion^[286]. Lezehari et al. ont encapsulé l'argile pontée préparée par Omar Bourras dans des billes d'alginate pour éliminer du pentachlorophénol^[287].

Ce dernier chapitre sera consacré à la présentation des premiers résultats concernant l'adsorption du p-nitrophénol par des billes magnétiques d'alginate rendues hydrophobes par l'encapsulation d'une argile pontée. Ce travail fait l'objet d'une collaboration avec le professeur Didier Villemin (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thioorganique, UMR CNRS 6507, ENSICAEN). La synthèse et la caractérisation de l'argile hydrophobe ont été réalisées par son équipe. De notre côté, nous l'avons encapsulée dans des billes magnétiques d'alginate et étudié les propriétés d'adsorption du système billes alginate/argile vis à vis du p-nitrophénol. Dans un premier temps, nous rappelons quelques généralités sur les argiles.

II Les argiles: généralités

II.1 Structure des argiles

Les argiles sont des produits issus de la décomposition de roches siliceuses par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates constitués de feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets sont formés de tétraèdres SiO_4 condensés avec des octaèdres d'oxyde métallique dans un rapport 2 :1 ou 1 :1.

On distingue différents niveaux d'organisation (*figure VI.1*):

- les plans constitués par les atomes;
- les couches tétraédriques ou octaédriques, formées par une combinaison de plans;
- les feuillets correspondant à des combinaisons de couches;
- la particule primaire résultant de l'empilement de plusieurs feuillets.
- L'agrégat constitué de particules primaires.

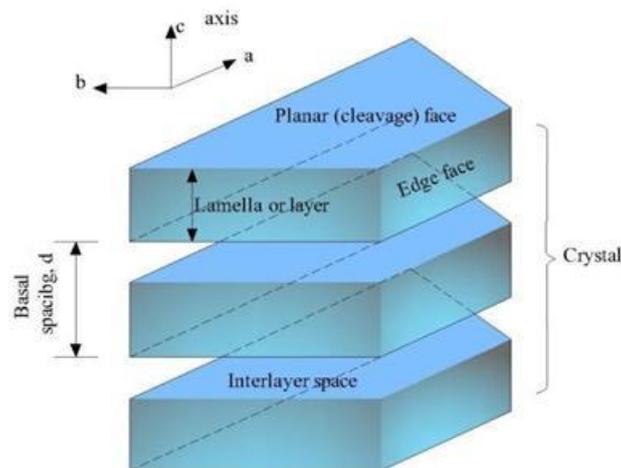


Figure VI.1: structure générale de la particule primaire des phyllosilicates^[288].

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques (O^{2-}) et octaédriques (O^{2-} et OH^-). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, se logent des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux

cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

Des substitutions isomorphiques peuvent exister dans les couches tétraédrique ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et/ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs^[289, 290].

II.2 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes^[291]:

1. Feuillet de type 1:1 (ou T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O). Son épaisseur est d'environ 7 Å.

2. Feuillet de type 2:1 (ou T-O-T)

Le feuillet est constitué de deux couches de tétraédres et d'une couche d'octaèdres. Son épaisseur varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'espace interfeuillet.

3. Feuillet de type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O)

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couches octaédriques interfoliaire. L'épaisseur est d'environ 14 Å.

4. Minéraux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont formés d'un mélange régulier ou irrégulier d'argiles des groupes précédents.

Il existe de nombreuses argiles dont certaines sont présentées dans le *tableau VI.1*. Les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites^[291].

- **Kaolinite:** Son feuillet est toujours neutre car il n'y a pas de substitution dans les couches. Sa composition par demi-maille est $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$. Elle se présente sous forme de plaquettes hexagonales et possède une faible capacité d'échange.
- **Illite:** Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium faiblement

échangeables. L'illite a donc une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires.

➤ **Smectites:** Elles sont constituées de 2 couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'argiles gonflantes. Dans cette famille, on peut trouver la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. A titre d'exemple la structure de la montmorillonite est présentée sur la *figure VI.2*.

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1 : 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2 : 1	0,4 à 1,2	SMECTITES	
		Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺ Beidellite (Si _{8-x} Al _x)(Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺ Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺
	1,2 à 1,8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x+y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x+y}
	2	MICAS	
		Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂
	4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂

Tableau VI.1: classification des phyllosilicates^[291].

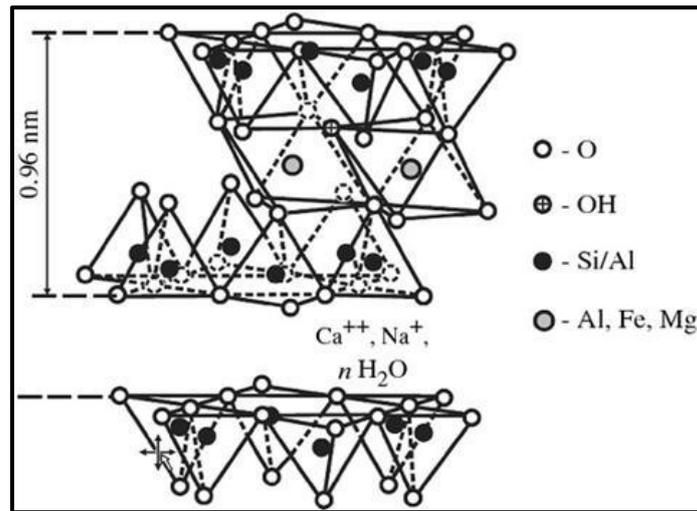


Figure VI.2: structure d'une montmorillonite^[292].

II.3 Quelques propriétés caractéristiques des argiles :

II.3.1 Charge des argiles

On distingue deux contributions différentes :

- **La charge permanente** : Cette charge est dite permanente car elle ne dépend pas du pH et de la force ionique de la solution. Elle est négative et située à la surface des feuillets. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet résultant du remplacement des cations métalliques par d'autres cations de valence plus faible ce qui conduit à un déficit de charge compensé par des contre-ions.
- **La charge variable** : Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau conduisent à la formation de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui peuvent capter ou libérer des protons. Cette charge est alors dépendante du pH et de la composition de la solution.

II.3.2 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) des argiles correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations. Elle s'exprime en moles par kg ou en milliéquivalents par 100g de produit. Les capacités d'échange cationiques de quelques argiles sont présentées dans le *tableau VI.2*.

Argile	CEC (m _{eq} /100g)
kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Tableau VI.2: CEC de quelques argiles ^[293] ; 1 centimole (+)/ kg=1meq/100g.

II.4 Les argiles pontées

Les argiles ayant une forte capacité d'échange cationique sont de bons adsorbants vis-à-vis des espèces cationiques. En particulier, la montmorillonite est très efficace et 20 fois moins coûteuse que le charbon actif^[40, 294]. Par contre, l'adsorption de polluants négatifs, faiblement ionisables ou hydrophobes par les argiles naturelles est faible^[43, 44, 295]. C'est pourquoi des modifications sont apportées pour améliorer leur capacité d'adsorption vis à vis de ces polluants. Il s'agit d'augmenter l'espace interfoliaire, on obtient alors des argiles dites pontées.

Le principe du pontage des argiles est d'intercaler par échange cationique de gros polycations métalliques, organiques simples ou mixtes entre leurs feuillets en remplaçant les cations compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espace interfoliaire.

Les argiles pontées sont classées en trois grandes catégories^[286].

Les composés inorgano-argileux dans laquelle sont intercalées des polycations hydroxymétalliques comme par exemple l'hydroxyde d'aluminium. Ces espèces se fixent sur les sites d'échange dans les espaces interfoliaires de l'argile^[286].

Les complexes organo-argileux où la molécule intercalée est de type organique. La première génération utilisait des tensioactifs de type ammonium quaternaire contenant une longue chaîne aliphatique (C₁₂-C₁₈) pour provoquer l'expansion de la distance entre les feuillets d'argile^[296, 297]. Parmi les composés utilisés pour ponter les argiles, on peut trouver : des alkylamines^[298], alkyl carbazole^[299], polydiméthylsiloxane^[300], sels de quinolinium ou de pyridinium^[301], sels de phosphonium^[302, 303]....

La stabilité thermique de ces composés organo-argileux dépend de la stabilité du composé organique intercalé^[304]. Si ces argiles sont exposées à une température supérieure à la température de décomposition de l'agent organique modificateur, elles subissent une

dissociation thermique^[305]. Des efforts ont été faits pour synthétiser des argiles organiques thermostables en intercalant du stilbonium^[306], des sels d'imidazolium^[307] et des sels de phosphonium^[282, 308].

Les composés organo-inorgano-argileux appelés aussi argiles pontées mixtes, dans ce cas des molécules organiques sont adsorbées par des complexes inorgano-argileux. Ces argiles ont alors la possibilité d'adsorber à la fois des polluants organiques et inorganiques^[287].

Le tableau VI.3 liste quelques exemples d'argiles pontées.

Argile	Agents modificateur	Polluant	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Références
Bentonite	Bromure de dodécylammonium	p-chlorophénol 4-nitrophénol	176 -	[46]
	-Glycol bis-N-cetylnicotinate dibromide -Bromure de cétyltriméthylammonium	Méthylorange	- -	[309]
	Disphosphonium	Télon (rouge-jaune-bleu)	110-160	[283]
Montmorillonite	Polycations hydroxymétalliques (Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Ti ⁴⁺)	p-chlorophénol Diuron Méthylparathion	295 - 39	[286]
	-Bromure de dodécyltriméthylammonium -Bromure de didodécyltriméthylammonium	Pentachlorophénol p-nitrophénol	- -	[47]
	Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)	Pentachlorophénol Safranine	- -	[84]
		Phénol m-nitrophénol	94,4 105,6	[285]
	-dibromure de (1,3-bis (dodécyldiméthylammonio)-propane -dichlorure de 1,3-bis(dodécyldiméthylammonio)-2-hydroxypropane	p-nitrophénol	-	[310]
	-Polycations hydroxymétalliques (Al ³⁺) -organo-inorgano-argileux (Al ³⁺ /CTAB)	pentachlorophénol	-	[84]
	-Benzyltriméthylammonium (BTMA) -Hexadécyltriméthylammonium (HDTMA)	phénol	42,3-70,5	[311]
palygorskite	-Bromure de dimethyldioctadécylammonium -Chlorure de cétylpyridinium (CPC)	p-nitrophénol	41 36	[312]

Tableau VI.3: exemples de quelques argiles modifiées avec leurs capacités d'adsorption vis-à-vis de polluants organiques.

L'augmentation de l'espace interfoliaire des argiles induite par l'intercalation de différentes espèces renforce leurs propriétés d'adsorption dans le cas de polluants chargés

négativement (méthylorange et telon)^[283, 309], de polluants hydrophobes ou faiblement ionisables. A titre d'exemple, la capacité d'adsorption de la bentonite vis-à-vis du p-chlorophénol est passée de 10,6 mg.g⁻¹^[44] à 176 mg.g⁻¹ après modification par du dodécylammonium^[46].

III Etude de l'adsorption du p-nitrophénol par des billes alginate/argile

Dans un premier temps, nous décrirons brièvement les organobentonites utilisées. Puis nous étudierons leurs propriétés d'adsorption vis à vis du p-nitrophénol avant de les encapsuler dans les billes d'alginate magnétiques. La synthèse et la caractérisation des billes alginate/argile seront ensuite détaillées. Nous finirons par la présentation de nos premiers essais d'adsorption du p-nitrophénol par ces billes.

III.1 Les organobentonites

L'argile hydrophobe est obtenue à partir de bentonite. La bentonite peut être considérée comme une smectite car elle contient plus de 75% de montmorillonite.

III.1.1 Synthèse et caractérisation des organobentonites

Cette partie a été effectuée par l'équipe de D. Villemin. La synthèse de l'argile pontée se déroule en deux étapes. La première étape consiste à purifier et caractériser la bentonite naturelle et la seconde étape concerne la formation des organobentonites par intercalation de sels de bis-imidazolium dans l'espace interfoliaire.

a. Purification et caractérisation de l'argile naturelle

La bentonite qui a été utilisée est une bentonite naturelle, extraite du gisement de Roussel provenant de la région de Maghnia (Algérie). Avant utilisation, elle a été broyée et passée à travers un tamis de 74 µm, puis séchée à 110°C dans un four pendant 2 h. Sa composition chimique est donnée dans le *tableau VI.4*.

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	As	PAF*
% massique	62,4	17,33	1,2	3,56	0,8	0,81	0,2	0,33	0,05	13

Tableau VI.4: composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids) *PAF : Perte au feu à 900°C^[284].

Du point de vue minéralogique, l'analyse quantitative par diffraction des rayons X de la bentonite naturelle a montré la présence de montmorillonite en grande quantité (85%), on trouve également du quartz (10%), de la cristoballite (4,0%) et de la beidellite (moins de 1%).

Après purification, la bentonite a été préparée sous une forme sodique notée Na-Bentonite. Sa capacité d'échange cationique, déterminée par la méthode de saturation avec de l'acétate d'ammonium, est égale à 95 meq/100g. Sa surface spécifique est de 91 m².g⁻¹.

b. Synthèse et caractérisation des organobentonites

Les sels de bis-imidazolium sont des produits organiques facilement synthétisés et stables à l'air. Ils sont également très stables thermiquement et peu sensibles à l'hydrolyse et aux oxydants. Trois sels ont été préparés pour former les organobentonites que nous utiliserons : les para, méta et ortho butyl bis-imidazolium (*figure VI.3*)^[284].

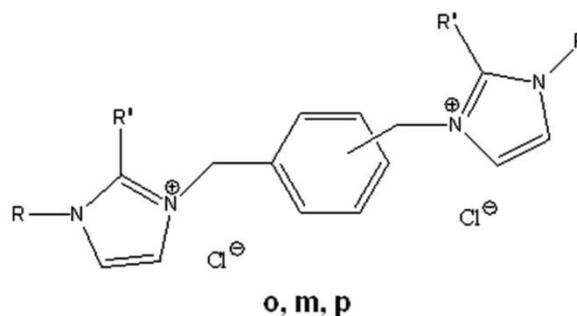


Figure VI.3: sels de dichlorure phénylène bis-(méthylène) bis (1-butyl-1H-imidazol-3-ium) (para, méta, ortho); $R=C_4H_9$, $R'=H$ ^[284]

Après synthèse, les sels de bis-imidazolium sont mis en contact avec la bentonite sodique selon un protocole décrit dans le travail de B. Makhoukhi et al.^[284]. Un échange cationique a lieu conduisant à l'organobentonite qui est ensuite tamisée afin de ne conserver que la fraction de taille inférieure à 74 µm. Le *tableau VI.5* répertorie les symboles correspondant aux différentes argiles utilisées dans ce travail.

Sel intercalé	Argile	Symbole
-	Bentonite sodique	Bt-Na
para- butyl bis-imidazolium	Bentonite para- butyl bis-imidazolium	Bt-p.BBIM
méta- butyl bis-imidazolium	Bentonite meta- butyl bis-imidazolium	Bt-m.BBIM
ortho-butyl bis-imidazolium	Bentonite ortho-butyl bis-imidazolium	Bt-o.BBIM

Tableau VI.5: symboles des différentes argiles utilisées.

La comparaison des spectres infra-rouge de la bentonite sodique et des organobentonites a permis de vérifier que l'intercalation des sels de bis-imidazolium a été effectuée avec succès. L'analyse thermogravimétrique des organobentonites a montré que leur stabilité thermique est nettement plus importante que dans le cas d'argiles pontées avec des sels ammonium et phosphonium.

L'analyse par diffraction des rayons X des bentonites sodique et modifiées ont permis de déterminer la distance interfoliaire. Ce paramètre étant important pour comprendre nos résultats, nous avons reporté les diffractogrammes obtenus par B. Makhoukhi et al.^[284] (figure VI.4).

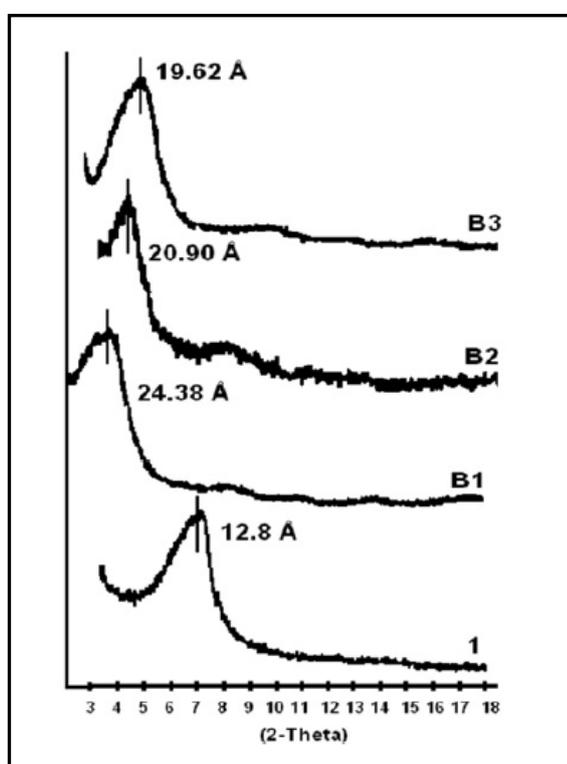


Figure VI.4: Diffractogrammes des bentonites sodique et modifiées^[284]; (1) Bt-Na; (B1) Bt-p.BBIM; (B2) Bt-m.BBIM; (B3) Bt-o.BBIM.

Le tableau VI.6 reporte la distance intercalaire des bentonites sodique et modifiées.

Bentonite	D ₀₀₁ (Å)
Bt-Na	12,80
Bt-p.BBIM	24,38
Bt-m.BBIM	20,90
Bt-o.BBIM	19,62

Tableau VI.6: distance intercalaire des bentonites sodique et modifiées^[284].

La bentonite sodique présente une distance interfoliaire (correspond à la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001) (d_{001})) égale à 12,8 Å. L'augmentation de la distance interfoliaire des bentonites modifiées par rapport à la bentonite sodique varie de 4 à 8 Å selon le sel. Cette variation montre que l'intercalation des sels de bis-imidazolium a été effectuée avec succès. D'autre part, la distance interfoliaire est plus importante dans le cas de la forme para que pour les formes méta et ortho. Ce qui s'explique par des différences entre les molécules intercalées en termes de taille et d'arrangement dans les galeries de la bentonite^[284].

c. Propriétés d'adsorption des argiles

Avant de synthétiser les billes d'alginate contenant les argiles pontées, nous avons effectué des tests préliminaires d'adsorption du p-nitrophénol par les 4 argiles fournies.

➤ Préparation des échantillons

Une masse d'argile de 0,05g a été mise en contact avec 10 mL de p-nitrophénol de concentration égale à 100 mg.L⁻¹ pendant 3 jours. Le surnageant est récupéré par centrifugation et dosé par spectrophotométrie UV/visible pour déterminer la concentration en p-nitrophénol non adsorbé. La quantité de p-nitrophénol adsorbé, déduite de la mesure précédente, est exprimée en millimoles par gramme d'argile.

Le *tableau VI.7* résume les résultats obtenus.

Argile	Q_{eq} (mmol.g ⁻¹)	Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	% adsorption
Bt-Na	0,004	0,52	3%
Bt-p.BBIM	0,126	17,64	90%
Bt-m.BBIM	0,026	3,62	20%
Bt-o.BBIM	0,024	3,36	18%

Tableau VI.7: adsorption de PNP par les bentonites modifiées ou non; $C_0=0,719$ mmol.L⁻¹ (100 mg.L⁻¹ ; 0,137 mmol.g⁻¹); $m(\text{argile})=0,05\text{g}$; $t=3$ jours ; $V=10$ mL ; $pH=6,7\pm 0,6$.

Les organobentonites adsorbent mieux le p-nitrophénol que la bentonite sodique. Les variations observées pour les trois organobentonites sont directement reliées à leur distance interfoliaire : La quantité de p-nitrophénol adsorbé par la Bt-p.BBIM ($d=24,38\text{Å}$) est beaucoup plus forte que les quantités de p-nitrophénol adsorbé par la Bt-m.BBIM ($d=20,90\text{Å}$) ou la Bt-o.BBIM ($d=19,62$ Å). Ce résultat est en accord avec ceux de Makhoukhi et al. qui ont

étudié l'adsorption d'un colorant anionique (Rouge Téton) par une montmorillonite pontée par des ions disphosphonium avec différentes orientations (para, méta et ortho). Ce colorant qui s'adsorbe peu sur les argiles non modifiées du fait de sa charge, est bien adsorbé par les argiles pontées, l'adsorption étant meilleure avec l'argile modifiée par la forme para qui présente une distance interfeuillet plus importante permettant ainsi une meilleure diffusion du colorant^[283].

Au vu des résultats de ces essais préliminaires, c'est la bentonite Bt-p.BBIM qui a été retenue pour être encapsulée dans les billes magnétiques d'alginate.

III.2 Synthèse et caractérisation des billes d'alginate modifiées

III.2.1 Synthèse

Nous avons adapté le protocole expérimental décrit dans le *chapitre III* pour effectuer la synthèse des billes. L'argile a été introduite dans le mélange initial contenant l'alginate de sodium et le ferrofluide citraté. L'étape de réticulation s'avère plus délicate que pour les billes d'alginate simples car le mélange n'est pas homogène, il faut agiter beaucoup pour que l'argile ne sédimente pas trop et surtout l'aiguille est plus facilement bouchée.

Lors de la formation des billes, le bain de calcium reste incolore, indiquant que l'argile et les nanoparticules d'oxyde de fer sont bien encapsulées dans les billes. Les billes synthétisées sont comme précédemment sphériques et de couleur marron.

Pour regarder l'effet de la quantité d'argile encapsulée sur l'adsorption du p-nitrophénol, nous avons effectué deux synthèses de billes contenant des quantités différentes d'argile. Le rapport, $R = \frac{m_{argile}}{m_{alginate}}$, est égal à 2 pour la synthèse (AA₁) et 4 pour la synthèse (AA₂). Les masses de matériaux utilisés pour les synthèses de billes avec argile (AA₁ et AA₂) et sans argile (Alg) sont reportées dans le *tableau VI.8*. Les fractions massiques en alginate et en nanoparticules magnétiques diminuent lorsque la masse d'argile introduite dans le mélange de synthèse augmente. Nous avons maintenu le rapport m(maghémite)/m(alginate) constant pour toutes les synthèses, il est égal à 2.

Synthèse		Alg	AA ₁	AA ₂
Alginate	m_{Alg} (g)	11,00	0,20	0,30
	w_{Alg}	33,3%	20,0%	14,3%
Argile	m_{Arg} (g)	0	0,40	1,20
	w_{Arg}	0	40,0%	57,1%
Maghémite	m_{magh} (g)	22,0	0,40	0,60
	w_{magh}	66,7%	40,0%	28,6%
m_{tot} (g)		33,00	1,00	2,10

Tableau VI.8: masses des matériaux introduits pour la synthèse des billes. La masse de maghémite est calculée à partir de la quantité de ferrofluide introduite ; $m_{tot} = m_{Alg} + m_{Arg} + m_{magh}$.

III.2.2 Caractérisation des Billes

➤ Taille et morphologie des billes

Le diamètre des billes (AA₁) et (AA₂) a été déterminé à l'aide du logiciel Image J et comparé à celui des billes d'alginate magnétiques sans argile (Alg) (tableau VI.9).

Référence (billes)	R	d ₀ (mm)	σ
Alg	0	3,3	0,2
AA ₁	2	3,4	0,1
AA ₂	4	3,6	0,1

Tableau VI.9: diamètre moyen d₀ et polydispersité σ des billes d'alginate magnétiques avec et sans argile

Les billes sont relativement homogènes en taille et la taille augmente légèrement avec la quantité d'argile encapsulée. Ceci est en accord avec les travaux de M. Lezehari et al. qui ont préparé des billes d'alginate contenant des quantités variables d'argile et ont constaté une augmentation de la taille des billes avec la quantité d'argile encapsulée^[84].

L'analyse des billes par microscopie électronique à balayage (MEB) montre que leur surface change d'aspect en présence d'argile (figure VI.5). A faible agrandissement, la surface des billes est déjà plus granuleuse, ce qui se confirme avec un agrandissement plus important. L'argile semble dispersée de façon homogène. Contrairement aux billes d'alginate contenant un tensioactif, la forme des billes est conservée en présence d'argile.

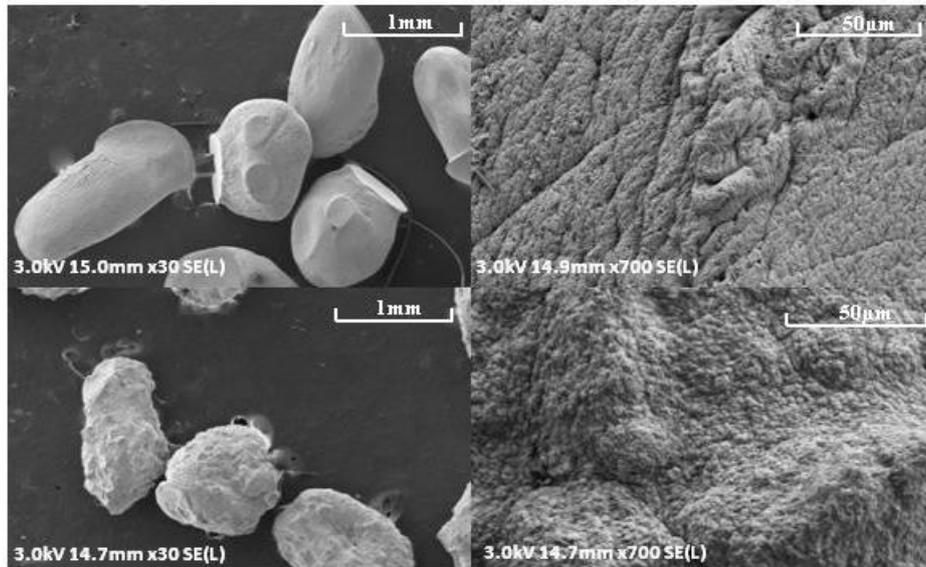


Figure VI.5: images MEB des billes magnétiques d'alginate sans argile (haut) et avec argile (R= 2) (bas) ; Agrandissement : X 30 (gauche) X 700 (droite).

➤ Taux d'humidité

Le taux d'humidité ($\%_{\text{hum}}$) des billes a été déterminé selon le mode opératoire décrit dans le *chapitre III*. Les valeurs obtenues sont reportées dans le *tableau VI.10*.

Billes	R	$\%_{\text{hum}}$
Alg	0	$94,6 \pm 0,1$
AA ₁	2	$92,8 \pm 0,6$
AA ₂	4	$89,4 \pm 0,4$

Tableau VI.10: % d'humidité des billes d'alginate avec et sans argile; $\%_{\text{hum}} = \frac{m_h - m_s}{m_h}$, m_h : masse des billes humides et m_s : masse des billes sèches.

La quantité d'eau dans les billes diminue lorsque la quantité d'argile augmente, ce qui est attendu lorsqu'on augmente la charge inorganique dans la matrice polymère. Cette diminution du gonflement est associée à un renforcement des propriétés mécaniques des billes. V. Rocher, qui, durant sa thèse au laboratoire, a encapsulé du charbon actif dans des billes d'alginate, a observé le même phénomène^[3]. Lezehari et al. et Ely et al. ont fait le même constat en encapsulant de l'argile dans des billes d'alginate non magnétiques^[84, 295].

➤ Composition chimique

Les quantités de fer ($[Fe]_b$), calcium ($[Ca]_b$) et sodium ($[Na]_b$) contenues dans les billes ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique selon le procédé décrit dans le *chapitre II*. Les résultats de ces dosages sont regroupés dans le *tableau VI.11*.

Billes	R	$[Fe]_b$ (mmol.g ⁻¹)	$[Na]_b$ (mmol.g ⁻¹)	$[Ca]_b$ (mmol.g ⁻¹)
Alg	0	8,0±0,2	(2,0±0,2).10 ⁻³	0,75±0,05
AA ₁	2	5,61±0,04	3,04.10 ⁻³	0,67±0,10
AA ₂	4	4,04±0,05	2,56.10 ⁻³	0,32±0,01

Tableau VI.11: composition chimique en mmol.g⁻¹ des billes d'alginate avec et sans argile.

La concentration en ions sodium est très faible, ce qui indique que la réticulation de l'alginate par les ions Ca²⁺ est complète. La quantité d'ions calcium donne accès aux nombres de sites chargés négativement dans les billes. Les conditions choisies pour la formulation des billes induisent une diminution de ces sites lorsque la quantité d'argile augmente. Mais ça n'affectera pas l'adsorption du p-nitrophénol puisque ce ne sont pas les sites qui seront mobilisés lors de son adsorption.

III.3 Propriétés d'adsorption des billes d'alginate avec argile

Des billes sont introduites dans une solution de p-nitrophénol à la concentration C₀. Après agitation des échantillons pendant un temps t, le surnageant est récupéré par séparation magnétique et analysé par spectrophotométrie UV/visible pour déterminer la quantité de p-nitrophénol non adsorbé et en déduire la quantité de p-nitrophénol adsorbé par les billes.

III.3.1 Effet du pH

La *figure VI.6* reporte l'effet du pH sur l'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate magnétiques avec et sans argile. La quantité de p-nitrophénol ajoutée est égale à 100 mg.L⁻¹.

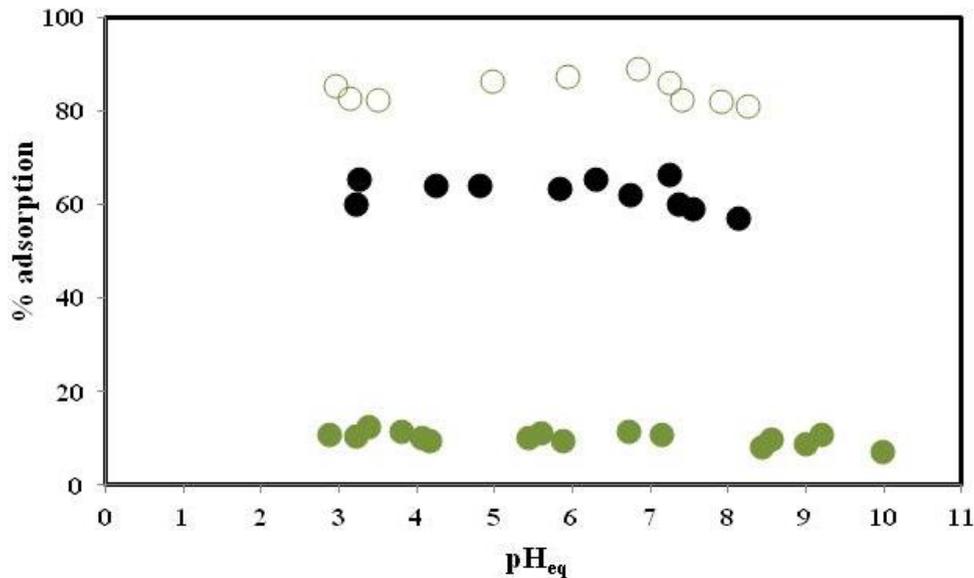


Figure VI.6: Effet du pH sur l'adsorption du PNP par les billes magnétiques d'alginate : R=0 (●), (R=2 (●), R=4 (○); $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ ($0,7 \text{ mmol.L}^{-1}$; $6,76 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.g}^{-1}$), $m_b=0,530 \pm 0,001 \text{ g}$; $V=5 \text{ mL}$; $t=2\text{-}3 \text{ jours}$.

Comme il a été vu précédemment, les billes d'alginate sans argile (Alg) adsorbent faiblement le p-nitrophénol, l'adsorption ne dépasse pas 12%. Par contre, l'adsorption augmente fortement lorsqu'on augmente la quantité d'argile encapsulée. Elle atteint 67% avec les billes AA₁ (R=2) et 89% avec les billes AA₂ (R=4). La présence de l'organobentonite dans les billes a donc bien augmenté leur caractère organophile et hydrophobe.

L'adsorption du p-nitrophénol est maximale pour un pH compris entre 3 et 7,2, puis diminue faiblement au-delà de pH 7,2 pour atteindre 57% d'adsorption avec les billes (AA₁) et 81% avec les billes (AA₂). Cette diminution intervient lorsque le p-nitrophénol est sous sa forme phénolate ($\text{pK}_a \approx 7,2$). Dans ce cas, il est chargé négativement et des répulsions électrostatiques avec les billes sont à prendre en compte dans le mécanisme d'adsorption du p-nitrophénol. En effet, les billes conservent une charge négative due à la fois aux fonctions carboxylate de l'alginate et des nanoparticules magnétiques et à la charge superficielle négative de l'argile située aux bords des feuillets. Park et al., Sarkar et al., et D. Talbot et al. qui ont étudié l'influence du pH sur l'adsorption du p-nitrophénol par une argile pontée par un tensioactif cationique ont également observé une diminution de l'adsorption du p-nitrophénol en milieu basique qu'ils ont expliqué par les répulsions électrostatiques entre le phénolate et les charges négatives des argiles sur les côtés des feuillets^[47, 265, 312]. Lezehari et al. ont fait les mêmes constats lors de leurs travaux sur l'adsorption de pentachlorophénol par des billes d'alginate non magnétiques contenant une argile pontée^[84]. Nous avons déjà montré cet effet lors des essais préliminaires d'adsorption du p-nitrophénol par des billes magnétiques d'alginate sans argile en fonction du pH. Dans ce cas, les répulsions entre la forme phénolate

du p-nitrophénol et les billes étaient uniquement dues à la présence des fonctions carboxylate en milieu basique (Voir figure V.1, chapitre V).

Les billes contenant la plus forte quantité d'argile (AA₂) étant plus efficaces pour l'adsorption du p-nitrophénol, nous avons continué l'étude avec ces billes.

III.3.2 Cinétique d'adsorption

La figure VI.7 reporte la variation en fonction du temps de contact de la quantité d'ions calcium restant dans les billes ($[Ca]_{b,t}$) et de la quantité de p-nitrophénol adsorbé par les billes (Q_t) pour une quantité initiale en p-nitrophénol égale à 100 mg.L⁻¹. Le pH des échantillons est de l'ordre de 7,3.

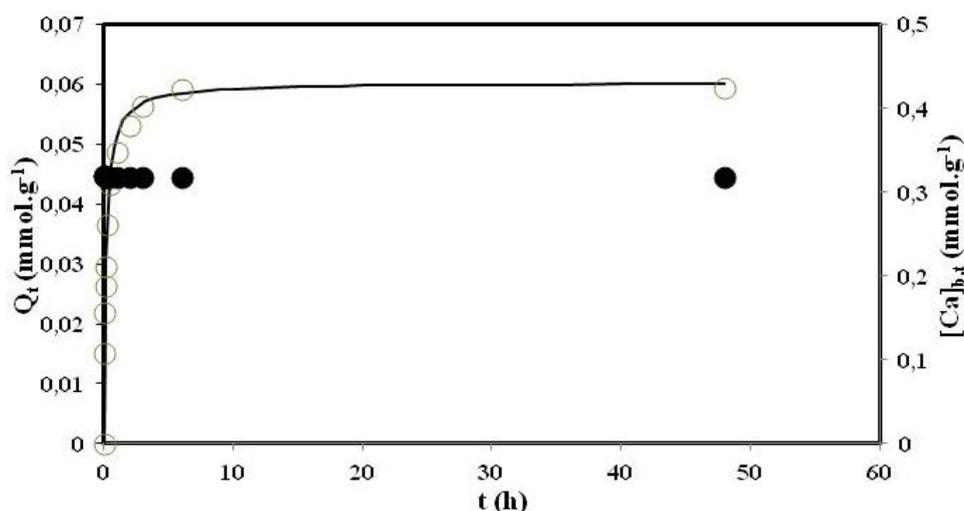


Figure VI.7: cinétique d'adsorption du PNP par les billes AA₂; Q_t (○); $[Ca]_{b,t}$ (●); Trait plein : modélisation par une équation pseudo-ordre 2; $C_0=0,72 \text{ mmol.L}^{-1}$ (100 mg.L⁻¹); $0,0664 \pm 0,0002 \text{ mmol.g}^{-1}$; $pH=7,3 \pm 0,2$; $m_b=0,528 \pm 0,003 \text{ g}$; $V=5 \text{ mL}$.

La courbe montre une forte adsorption du p-nitrophénol dès les premières minutes de contact, on atteint 50% d'adsorption en 10 minutes, suivie d'une adsorption plus lente puisque le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre se situe entre 3,9 et 6,9 heures. L'encombrement au niveau des feuillets des argiles dû à la présence des sels de bis-imidazolium explique probablement ce résultat.

La quantité de p-nitrophénol adsorbé à l'équilibre est de 89%, ce qui est en accord avec la valeur attendue à ce pH (figure VI.6).

La modélisation de la cinétique a été effectuée à l'aide d'une équation de pseudo-ordre 2. La courbe $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ représentée sur la *figure VI.8* est bien une droite avec un coefficient de corrélation de 0,9993.

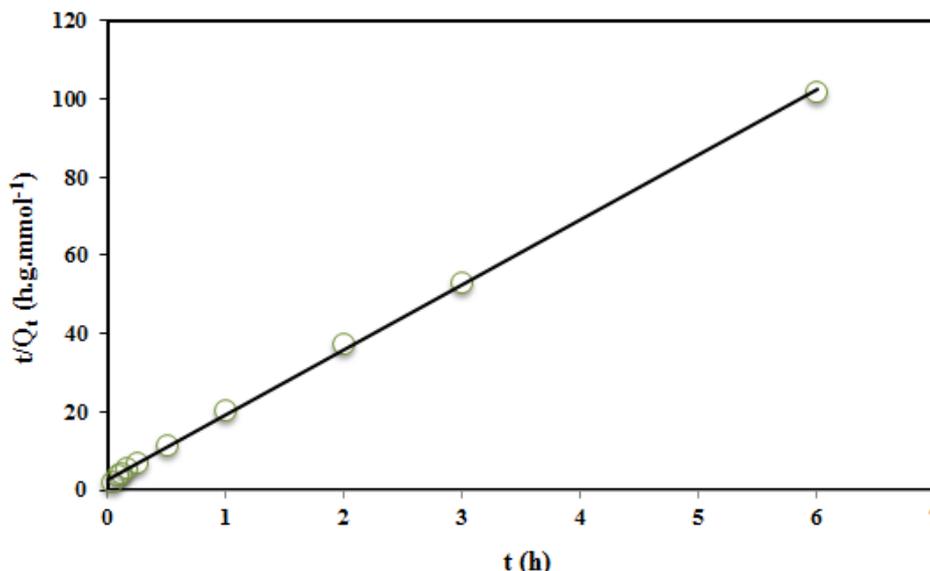


Figure VI.8: modélisation de la cinétique d'adsorption du PNP par les billes AA₂ (pseudo-ordre 2).

Les paramètres de la cinétique reportés dans le *tableau VI.12* montrent que les quantités expérimentale et théorique de p-nitrophénol adsorbé à l'équilibre sont très proches. Ce modèle semble adapté pour décrire nos résultats expérimentaux, ce qui indique que la vitesse globale du processus est limitée par la réaction d'adsorption des molécules de p-nitrophénol par les billes.

Ce modèle a également été utilisé par M. Lezhari et al. pour décrire la cinétique d'adsorption du pentachlorophénol et de la safranine par des billes d'alginate contenant une argile pontée, le temps d'équilibre est semblable à celui que nous avons obtenu puisqu'il est de l'ordre de 3 heures^[84].

C ₀ (mmol.g ⁻¹)	Q _{eq,exp} (mmol.g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g.h.mmol ⁻¹)	Q _{eq,th} (mmol.g ⁻¹)	t ₅₀ (min)	t ₉₀ (h)	t ₉₅ (h)
0,0664±0,0002	0,058±0,001	0,9993	94,2	0,06	11	1,7	3,5

Tableau VI.12: paramètres caractéristiques de la cinétique d'adsorption du PNP (modèle pseudo-ordre 2).

La *figure VI.7* montre que la quantité d'ions calcium dans les billes reste constante ([Ca]_b=0,3184±0,0001 mmol.g⁻¹) et proche de la quantité initiale ([Ca]_{b,0}=0,32±0,01 mmol.g⁻¹). Ceci indique clairement que les fonctions carboxylate ne sont pas impliquées dans

l'adsorption du p-nitrophénol. C'est donc bien l'argile encapsulée qui est responsable de l'adsorption et les billes ont bien acquis un caractère organophile et hydrophobe leur permettant d'adsorber des polluants faiblement ionisables ou hydrophobes.

III.3.3 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate AA₂ à pH voisin de 6 est reportée sur la *figure VI.9*, nous avons également suivi l'évolution des ions calcium restant dans les billes.

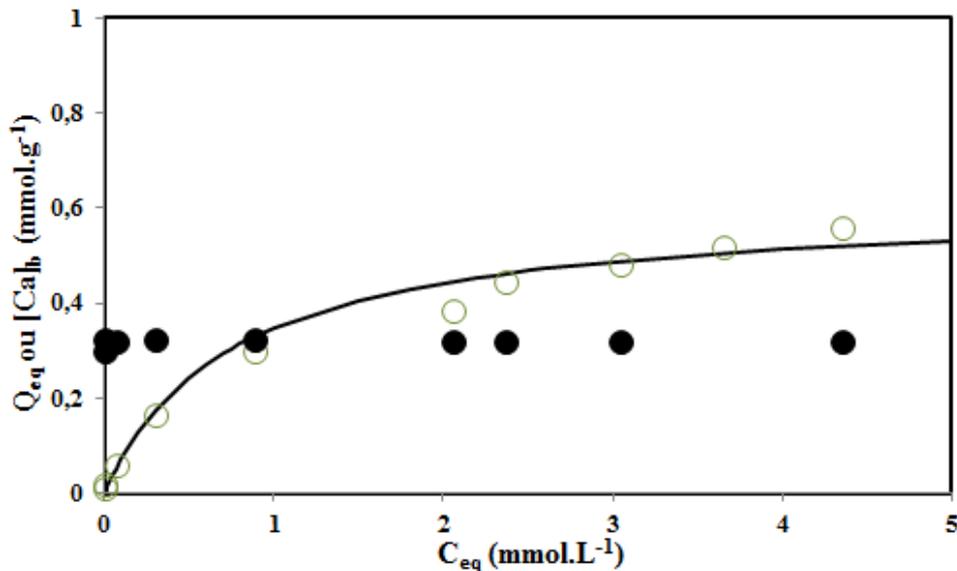


Figure VI.9: isotherme d'adsorption du PNP par les billes AA₂; Q_{eq} (○) et $[Ca]_b$ (●) ; Trait plein : modélisation par l'équation de Langmuir ; pH=6,0±0,6 ; t=2 jours ; $m_b=0,533±0,004$ g ; V=5 mL.

La quantité d'ions calcium dans les billes n'est pas modifiée lors de l'adsorption du p-nitrophénol, ce qui valide à nouveau une adsorption via des interactions hydrophobes avec l'organobentonite piégée dans les billes.

L'isotherme d'adsorption du PNP a été modélisée à l'aide de l'équation de Langmuir. La courbe $\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = f(C_{eq})$ est présentée sur la *figure VI.10*. C'est une droite avec un coefficient de corrélation qui n'est pas très élevé ($R^2=0,97436$), mais nous n'avons que très peu de points expérimentaux et il faudra refaire cette isotherme pour vérifier si le modèle de Langmuir est bien adapté. En effet, le mécanisme d'adsorption du p-nitrophénol qui fait intervenir les sels organiques intercalés entre les feuillets de l'argile n'est pas aussi simple que dans le cas de sites d'adsorption chargés bien définis et les hypothèses de Langmuir ne sont peut être pas respectées. C'est ce que nous avons déjà remarqué dans le cas de l'adsorption du

p-nitrophénol par les billes alginate/CPC (figure V.18). Malgré ceci, l'isotherme recalculée est en accord avec nos valeurs expérimentales.

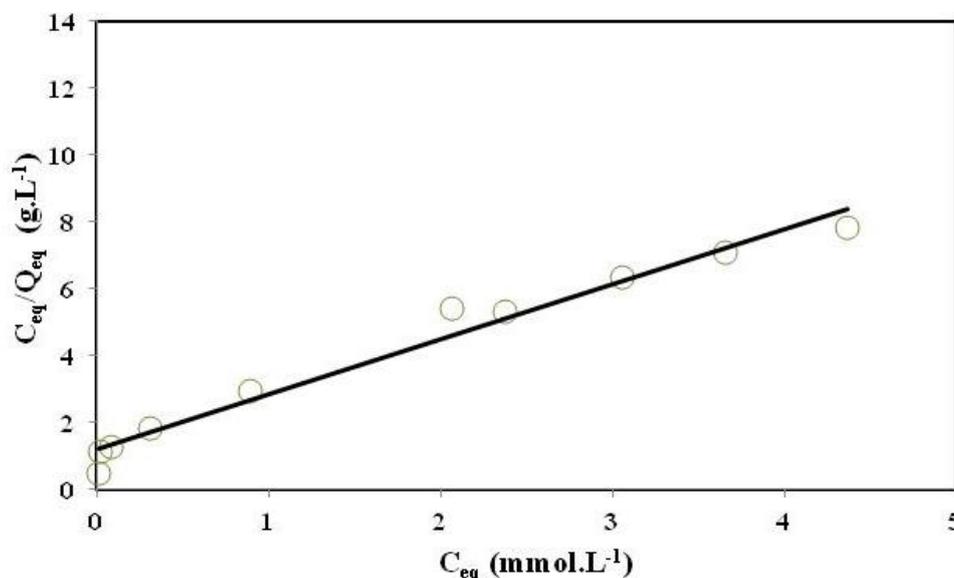


Figure VI.10: linéarisation selon le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du PNP par les billes AA₂.

Les paramètres caractéristiques de l'isotherme d'adsorption sont présentés dans le tableau VI.13 et comparés avec ceux obtenus avec le système Alginate/CPC.

Adsorbants	$Q_{eq,PNP,th}$		K_L (L.mmol ⁻¹)	R^2
	(mmol.g ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)		
Alginate/Argile (AA ₂)	0,61	84,86	1,3	0,97436
Alginate/CPC	1,23	171	0,8	0,9702

Tableau VI.13: paramètres de l'équation de Langmuir

La capacité maximale d'adsorption est de 0,61 mmol.g⁻¹ (84,86 mg.g⁻¹), ce qui est beaucoup plus élevé que pour des billes sans argile mais reste faible si on compare à la capacité d'adsorption des billes d'alginate en présence de CPC (171mg.g⁻¹). Mais la quantité d'argile introduite dans les billes n'est peut être pas optimale et d'autres synthèses avec des masses d'argile plus importantes seront effectuées pour tenter d'augmenter la capacité d'adsorption de ces billes organophiles. Par contre, l'affinité du p-nitrophénol pour les deux systèmes est similaire comme l'indiquent les constantes K_L de Langmuir.

Le tableau VI.14 permet de comparer l'efficacité de nos adsorbants magnétiques organophiles vis-à-vis du p-nitrophénol avec des systèmes étudiés dans la littérature.

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Références
Billes alginate/CPC	159	Ce travail
Billes d'alginate/organobentonite	84,9	Ce travail
Chitosane	1,98	[73]
Chitosane/salicyaldéhyde	44,92	[73]
Chitosane/cyclodextrine	20,56	[73]
Flocons de chitosane	0,63	[74]
Billes de chitosane	2,48	[74]
Cyclodextrine/épichlorohydrine	41,11	[73]
Polyamine/cyclodextrine	167	[313]
Charbon actif	206,3 476,9	[314] [83]
Argile pontée par un tensioactif cationique		
Chlorure de dodécylammonium	176	[46]
Chlorure de cétylpyridinium	42	[312]
Billes alginate/argile mauritanienne	27,1	[83]
Billes alginate/charbon actif	196,6	[83]
Billes alginate/Montmorillonite	26,4	[83]
Montmorillonite	54,2	[295]
Argile mauritanienne	43,7	[83]

Tableau VI.14: caractéristiques d'adsorption de quelques matériaux vis-à-vis du p-nitrophénol.

Même s'il n'est pas toujours simple d'établir des comparaisons en raison des conditions expérimentales qui diffèrent d'un système à l'autre ou qui ne sont pas toujours données précisément dans les publications, nos matériaux ont des capacités d'adsorption du paranitrophénol qui peuvent rivaliser avec celles des matériaux présentés dans ce tableau. Le charbon actif reste un matériau très performant mais il est coûteux et difficile à séparer du milieu. Notre atout reste l'aspect magnétique de nos adsorbants qui pourrait permettre de développer des procédés assistés magnétiquement pour concurrencer ou compléter les méthodes actuelles.

III.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre nos premiers essais concernant l'adsorption de p-nitrophénol par des billes magnétiques d'alginate ayant un caractère organophile et hydrophobe dû à l'encapsulation d'une argile pontée. Les argiles préparées et caractérisées

par Didier Villemin et ses collaborateurs sont des bentonites pontées dans lesquelles sont intercalés des sels de butyl imidazolium (para, méta et ortho). Les expériences préliminaires ont montré que la bentonite para-butyl imidazolium présente une meilleure adsorption du p-nitrophénol et a donc été choisie pour être encapsulée dans les billes. Après synthèse, les billes contenant des quantités variables d'argile ont été caractérisées et nous avons étudié leurs propriétés d'adsorption vis-à-vis du p-nitrophénol. L'adsorption augmente avec la quantité d'argile introduite dans les billes. Une légère diminution de l'adsorption est observée en milieu basique liée à des répulsions électrostatiques entre la forme phénolate du p-nitrophénol et les billes chargées négativement. L'adsorption du p-nitrophénol ne modifie pas la concentration en ions calcium dans les billes indiquant ainsi des interactions de nature hydrophobe entre le p-nitrophénol et l'argile encapsulée. Le temps d'équilibre est relativement long, toutefois 50% du p-nitrophénol sont adsorbés en 10 minutes pour une concentration initiale en p-nitrophénol de 100 mg.L^{-1} . L'isotherme d'adsorption du p-nitrophénol montre une capacité maximale d'adsorption plus faible que celle obtenue en présence de CPC, mais une augmentation de la quantité d'argile dans les billes d'alginate devrait permettre de favoriser l'adsorption du p-nitrophénol.

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était le développement de matériaux magnétiques innovants et originaux appelés « magsorbants » capables d'éliminer des polluants organiques dans les eaux. Ils pourraient être mis à profit dans des réacteurs assistés magnétiquement et intégrés dans une filière de traitement des eaux afin d'améliorer les méthodes actuelles.

Dans la continuité des travaux effectués au sein du laboratoire PHENIX, nous avons préparé des billes magnétiques d'alginate et de chitosane dans lesquelles sont encapsulées des nanoparticules magnétiques.

L'utilisation de biopolymères non toxiques, de faible coût et abondants dans la nature s'inscrit dans une démarche d'écoconception et est en accord avec les grands principes de la chimie verte. L'alginate est un polysaccharide comportant des fonctions carboxylate. Sa particularité est sa capacité à former des gels en présence d'ions divalents comme les ions Ca^{2+} . Le chitosane est un aminopolysaccharide polycationique qui forme un gel grâce à des liaisons covalentes obtenues par réticulation avec l'épichlorohydrine.

Les nanoparticules magnétiques utilisées dans ce travail sont des nanoparticules de maghémite dont la synthèse par voie chimique et la fonctionnalisation sont bien maîtrisées par les chercheurs du laboratoire PHENIX. Leur caractère bifonctionnel est à l'origine de l'originalité de nos matériaux. D'une part, ces nanoparticules confèrent leurs propriétés magnétiques aux billes d'alginate et de chitosane leur permettant ainsi d'être extraites facilement du milieu à dépolluer à l'aide d'un gradient de champ magnétique. Et d'autre part, elles possèdent elles-mêmes des propriétés adsorbantes qui s'ajoutent à celles du biopolymère.

Pour la préparation des billes magnétiques, une méthode par extrusion a été adoptée ; c'est une méthode simple et rapide permettant d'obtenir des billes de taille millimétrique. Ces billes ont été caractérisées, nous avons notamment vérifié que l'encapsulation des nanoparticules dans les billes est totale et que leurs propriétés magnétiques ne sont pas modifiées après leur encapsulation dans les billes.

Dans un premier temps, les propriétés d'adsorption des billes vis à vis de polluants modèles chargés ont été étudiées en regardant l'effet sur l'adsorption de différents paramètres tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale en polluant et la force ionique. Les polluants modèles choisis sont deux colorants : le méthylorange chargé négativement et le bleu de méthylène chargé positivement.

Nous avons démontré, l'efficacité des billes à adsorber ces colorants. Les billes d'alginate ayant une charge négative provenant des sites carboxylate de l'alginate et des nanoparticules fonctionnalisées avec des ions citrate adsorbent le bleu de méthylène. Les billes de chitosane ont, en milieu acide, une charge positive grâce aux groupes amine du chitosane et aux groupes hydroxyle des nanoparticules de maghémite, elles adsorbent donc le méthylorange. La capacité d'adsorption de nos billes vis-à-vis des polluants chargés s'avère très satisfaisante si on compare avec différents matériaux étudiés dans la littérature (753 mg.g^{-1} dans le cas du méthylorange et 477 mg.g^{-1} pour le bleu de méthylène). L'étude de la cinétique d'adsorption montre que le temps d'équilibre varie avec la concentration en polluant. Pour des concentrations en colorant inférieures à 100 mg.L^{-1} , l'adsorption est rapide puisque 90% du colorant sont adsorbés en moins de 15 minutes. L'effet de la force ionique du milieu a été étudié dans le cas de l'adsorption du méthylorange par les billes de chitosane. L'adsorption diminue fortement en présence de sels, mais dans les conditions salines classiques des eaux à traiter, il reste au moins 80% de colorant adsorbé. Toujours dans le cas du chitosane, nous avons réussi à régénérer les billes chargées en méthylorange par un traitement en milieu basique qui s'avère efficace sur au moins 4 cycles adsorption/désorption. Les billes d'alginate et de chitosane sont donc des adsorbants efficaces vis à vis de polluants chargés, les mécanismes d'adsorption étant basés sur des échanges ioniques entre les contre-ions des sites d'adsorption des billes et les polluants chargés.

Toutefois, ces billes ne permettent pas d'adsorber des polluants non chargés ou faiblement ionisables. Deux nouveaux systèmes à base d'alginate ont alors été proposés pour pallier ce problème. Le p-nitrophénol très faiblement adsorbé par les billes non modifiées a été choisi comme molécule-test.

La première solution proposée est basée sur l'adsolubilisation du p-nitrophénol par un tensioactif piégé dans les billes. Le tensioactif choisi est un tensioactif cationique, le chlorure de cétylpyridinium (CPC). Dans un premier temps, l'adsorption du CPC par les billes d'alginate a été étudiée afin de comprendre les mécanismes mis en jeu. Cette molécule cationique s'adsorbe facilement sur les sites carboxylate des billes via des attractions électrostatiques mais aussi par des interactions hydrophobes entre les chaînes de tensioactif ($Q_{\text{max,CPC}} = 609 \text{ mg.g}^{-1}$). Le dosage des ions calcium présents dans les billes s'est avéré être un outil intéressant pour comprendre les mécanismes d'adsorption du CPC. Le système alginate/CPC a ensuite permis d'adsorber efficacement le p-nitrophénol ($Q_{\text{max,PNP}}=171 \text{ mg.g}^{-1}$) grâce à des interactions hydrophobes avec les molécules de CPC auxquelles s'ajoutent des

attractions électrostatiques lorsque le p-nitrophénol est sous forme phénolate. La cinétique d'adsorption est rapide car 50% du PNP sont adsorbés en 4 minutes pour une concentration initiale en p-nitrophénol de 100 mg.L⁻¹.

La deuxième solution consiste à encapsuler une argile hydrophobe au sein des billes d'alginate. Cette argile est une bentonite pontée par du para-butyl imidazolium. Même si la formulation des billes n'est pas encore optimale, ce système a nettement amélioré l'adsorption du p-nitrophénol par les billes d'alginate ($Q_{\max, \text{PNP}} = 85 \text{ mg.g}^{-1}$).

Les résultats issus de ce travail de thèse nous semblent donc satisfaisants puisque nous avons développé des matériaux magnétiques dont les propriétés d'adsorption sont ajustables et adaptables à différents types de polluants. De plus, le caractère magnétique de ces matériaux pourra être mis à profit pour mettre au point de nouveaux procédés qui compléteront les méthodes utilisées actuellement dans le traitement des eaux.

Le *tableau 1* résume les différents résultats énoncés ci-dessus.

Magsorbant à base de :	Polluant	Q _{max}		Zone de pH	t ₅₀
		(mg.g ⁻¹)	(mmol.g ⁻¹)		
Alginate	BM	477	1,27	4-9	7 min
	CPC	609	1,7	3-12	4 min
Chitosane	MO	753	2,3	3-5	2 min
Alginate/CPC	PNP	171	1,23	4-12	5 h (méthode 1) 4 min (méthode 2)
Alginate/organobentonite	PNP	85	0,61	3-8	10,8 min

Tableau 1: résumé des différents résultats obtenus avec nos magsorbants ; * t₅₀ correspond au temps nécessaire pour avoir 50 % d'adsorption pour une concentration ajoutée en polluant de l'ordre de 100 mg.L⁻¹.

Approfondissements et perspectives

Nous avons divisé cette dernière partie du manuscrit en deux sous-parties. Dans la première, nous énoncerons différents points nécessitant d'être vérifiés ou approfondis. Puis nous proposerons des pistes pour poursuivre ce travail.

➤ **Approfondissements**

Il serait intéressant de poursuivre l'étude concernant l'adsorption du p-nitrophénol par le système alginate/organobentonite. En effet, nous avons effectué deux synthèses avec des rapports massiques argile/alginate égaux à 2 et 4. La quantité de p-nitrophénol adsorbé est beaucoup plus importante qu'avec des billes d'alginate non modifiées mais l'adsorption du p-nitrophénol devrait être améliorée en augmentant la quantité d'argile présente dans les billes. On peut également envisager d'encapsuler des argiles de nature différente. Un complément de caractérisation des billes serait également souhaitable. En particulier, la quantité d'argile effectivement encapsulée dans les billes n'a pas été déterminée.

Il est important de prévoir un système de régénération permettant, d'une part, de restaurer les propriétés d'origine des billes chargées en polluant et d'autre part de confiner les polluants dans un volume plus réduit. Il faudra éventuellement réfléchir à leur stockage, destruction ou valorisation. La régénération des matériaux chargés en colorant ne pose pas de problèmes particuliers. Par contre, dans le cas des billes organophiles, peu d'études académiques abordent le sujet et nous avons juste effectué quelques essais dans le cas du système Alginate/CPC en utilisant l'éthanol comme agent régénérant, mais il faudra poursuivre ces premiers tests.

L'étude de l'adsorption des différents polluants chargés par les nanoparticules magnétiques fonctionnalisées ou non doit également être complétée. Notamment des mesures de potentiel zêta permettraient de montrer l'évolution de la charge et ainsi de suivre l'adsorption des colorants.

➤ **Perspectives**

Sur le plus long terme, ce travail sera poursuivi au sein du laboratoire PHENIX et nous proposons différentes pistes dont certaines ont déjà fait l'objet d'études préliminaires.

1) Optimisation des matériaux

a) Effet des tensioactifs

Le système billes/tensioactif, utilisé ici pour adsorber du p-nitrophénol, devrait également permettre d'améliorer l'adsorption de polluants dont la charge est de même signe que les billes comme l'indiquent nos premières expériences.

Un tensioactif cationique, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), a été ajouté à des billes d'alginate chargées négativement et un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS), a été ajouté à des billes de chitosane chargées positivement. Le *tableau 1* reporte les résultats obtenus avec le bleu de méthylène et le méthylorange à une concentration initiale de 100 mg.L^{-1} .

Billes	Polluant	Tensioactif	pH	% adsorption
Alginate (-)	MO (-)	-	6	0%
		CTAB (+)	6,7	100%
Chitosane (+)	BM (+)	-	3,4	0%
		SDS (-)	3,5	97%

Tableau 1: adsorption du MO et du BM par des billes d'alginate et de chitosane en présence de tensioactifs ; $C_{0,MO}=C_{0,BM}=100\text{mg.L}^{-1}$ ($0,051 \text{ mmol.g}^{-1}$, $0,27 \text{ mmol.L}^{-1}$) ; $C_{0,CTAB}=1,25 \text{ mmol.g}^{-1}$; $C_{0,SDS}=1,6 \text{ mmol.g}^{-1}$; $V=20\text{mL}$; $m_b= 2,15\text{g}$; $t= 3 \text{ jours}$.

Ces premiers résultats semblent concluants. Ils montrent que la présence de tensioactifs modifie les mécanismes d'adsorption. En inversant la charge des billes, ils permettent une adsorption du polluant par attraction électrostatique. Mais probablement que des interactions hydrophobes entre le tensioactif adsorbé et le colorant interviennent également.

b) Argiles hydrophiles

Dans le même esprit, des essais ont été effectués en introduisant de la montmorillonite dans des billes de chitosane. L'argile apportant des charges négatives permettrait au chitosane (chargé +) d'adsorber plus facilement le bleu de méthylène (chargé +). Différentes synthèses de billes avec des rapports $R = \frac{m_{argile}}{m_{chitosane}}$ ont été effectuées. Delphine Talbot, ingénieur au Laboratoire PHENIX poursuit l'étude pour confirmer nos premiers essais, mais d'ores et déjà nous pouvons affirmer que le domaine de pH correspondant à l'adsorption du bleu de

méthylène s'est considérablement étendu. Sans argile, l'adsorption du colorant est maximale à pH supérieur à 10. En présence d'argile, le domaine de pH est d'autant plus étendu que la quantité d'argile est importante. Le pH seuil est passé de 10 (sans argile) à 5,5 (R= 1).

c) Effet de la taille des billes

Le temps que met un système à éliminer un polluant est un paramètre très important en traitement des eaux. Nous avons donc cherché à agir sur ce paramètre en diminuant la taille de nos objets. Des billes micrométriques d'alginate ont été préparées. L'augmentation de la surface spécifique devrait permettre également d'augmenter la capacité d'adsorption.

Les microbilles ont été préparées par émulsions directe et inverse. Les émulsions sont des dispersions d'au moins une phase liquide dans une autre, se présentant sous forme de gouttes stabilisées par la présence à l'interface de tensioactifs hydrophiles (émulsion directe) ou hydrophobes (émulsion inverse) qui stabilisent les gouttes formées (*figure 1*). Ces gouttes servent de moule pour la formation des billes d'alginate. La taille des billes est donc fortement reliée à la taille des gouttes.

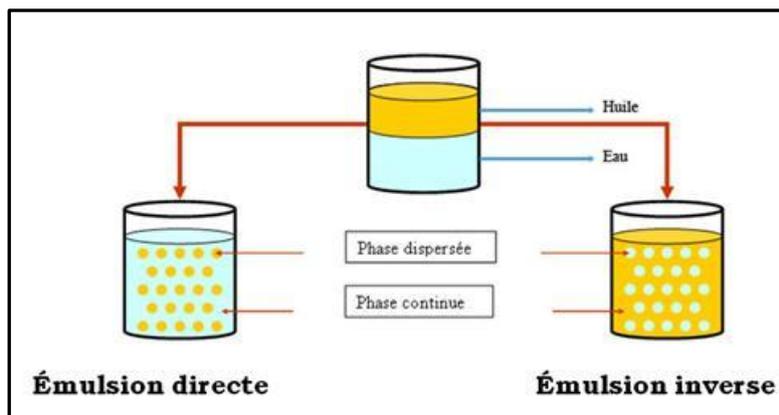


Figure 1: représentation schématique des émulsions inverse et directe

Nous avons adapté la méthode de Poncelet et al. pour préparer les microbilles d'alginate par émulsion inverse^[216, 217, 315]. Le gel d'alginate est obtenu par gélification interne avec des ions calcium. Dans ce cas, les ions calcium sont libérés progressivement dans le milieu et diffusent lentement au sein des chaînes d'alginate afin d'obtenir un réseau homogène.

Pour préparer les microbilles par émulsion directe, nous nous sommes basés sur la méthode décrite par Ciofani et al.^[316].

Les modes opératoires détaillés sont donnés ci-dessous :

Emulsion inverse :

- 20 mL de Span 85 (Sorbitan trioleate) ont été ajoutés à 20 mL d'une solution contenant de l'alginate de sodium (20 g.L^{-1}) et du ferrofluide citaté, la concentration en fer dans le mélange est égale à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Après homogénéisation, 1 mL d'une solution de CaCO_3 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) a été ajouté.
- Le mélange a été introduit en goutte à goutte, à l'aide d'un pousse-seringue, dans un bain contenant 100 mL d'huile de colza sous agitation à 500 rpm pendant 15 minutes.
- Puis un mélange contenant 20 mL d'huile de Colza et 80 μL d'acide acétique glacial a été ajouté au milieu pour favoriser la libération des ions Ca^{2+} et provoquer la gélification des gouttes d'alginate. Ensuite, les billes sont plongées dans un bain contenant 150 mL CaCl_2 (50 mmol.L^{-1}) pour poursuivre la formation du gel et faciliter la séparation de phases.
- L'huile est éliminée par aspiration et les billes ont été lavées par de l'acétone puis avec l'eau distillée pour éliminer toutes les traces d'huile. Les billes sont finalement stockées dans l'eau distillée.

Emulsion directe :

- 0,06 g de SDS ont été ajoutés à 2 mL de solution d'alginate de sodium (20 mg.L^{-1}), le mélange est agité avec un appareil Vortex jusqu'à dissolution.
- Ensuite, 600 μL de ferrofluide citaté ($[\text{Fe}]=1,85 \text{ mol.L}^{-1}$) et 8mL de 1-pentanol ont été ajoutés sous agitation maximale.
- Le mélange est ensuite introduit dans un tube à essai contenant 1 mL CaCl_2 (5%) sous agitation. Le tout est laissé au repos 15 minutes puis lavé deux fois avec CaCl_2 et finalement les billes sont stockées dans de l'eau distillée.

Dans les deux cas, on obtient après la synthèse un précipité magnétique (*figure 2, au centre*) qui a été examiné par microscopie optique (LEICA DMIL) (*figure 2*). Les billes obtenues sont globalement sphériques et de taille micrométrique (5-40 μm).

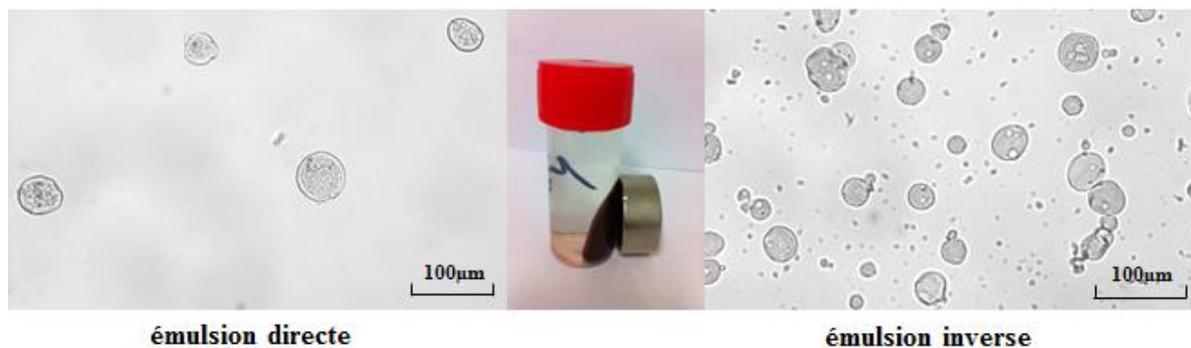


Figure 2: photo du précipité magnétique (au milieu) ; clichés de microscopie optique des microbilles.

Les billes micrométriques d'alginate ont été utilisées pour étudier l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène. Les échantillons sont préparés en ajoutant les microbilles à une solution de bleu de méthylène. Le volume total est de 20 mL et le pH voisin de 6,8. Le *tableau 2* reporte les résultats obtenus avec les microbilles préparées par émulsion inverse.

C_0 (mmol.g ⁻¹)	Temps de contact (min)	% adsorption
0,146	6	92,3%
0,146	16	92,5%
0,146	31	92,5%
0,146	51	92,8%
0,208	1	83,1%
0,208	3	90,3%

Tableau 2: tests d'adsorption du BM par des microbilles d'alginate préparées par émulsion inverse ; $V=20\text{mL}$; $pH\sim 6,8$.

On constate que, pour une concentration initiale en bleu de méthylène égale à 0,146 mmol.g⁻¹, la quantité de bleu de méthylène adsorbé est constante dès 6 minutes, et correspond à 92% d'adsorption. Il faut donc moins de 6 min pour atteindre l'équilibre avec les microbilles. Et les quantités adsorbées sont satisfaisantes. Si on augmente la concentration en bleu de méthylène (0,208 mmol.g⁻¹), l'adsorption est de 90,3% pour un temps de contact de 3 min. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène avec les billes millimétriques est relativement satisfaisante mais elle est plus rapide avec les billes micrométriques. En effet, nous avons montré dans le *chapitre IV* que le temps d'équilibre nécessaire pour adsorber une quantité plus faible de bleu de méthylène ($C_0= 0,048$ mmol.g⁻¹) est proche d'une heure.

Un seul échantillon a été réalisé avec les microbilles provenant de la synthèse par émulsion directe. Même si les quantités adsorbées à l'équilibre sont importantes (72%), le temps pour atteindre équilibre semble plus long car en 4 minutes, la quantité adsorbée est plus faible qu'avec la synthèse par émulsion inverse.

Ces premiers résultats sont encourageants et ce travail sera poursuivi.

d) Ecoconception

Toujours dans le domaine de la formulation des billes, il reste des efforts à accomplir pour satisfaire pleinement notre démarche d'écoconception. Chaque étape de la synthèse

devra être revue pour s'assurer de la pertinence des réactifs utilisés en termes de toxicité pour l'environnement. Notamment une collaboration devrait être envisagée pour mettre en place une analyse de cycle de vie (ACV) afin d'étudier les impacts environnementaux liés à la fabrication des billes.

e) Plans d'expériences

Nous avons dû faire des choix concernant le mode de synthèse et les quantités de matériaux précurseurs permettant l'obtention de billes d'alginate et de chitosane. En effet, pour une synthèse donnée, les mesures nécessaires pour quantifier l'effet de différents paramètres (pH, temps de contact, concentration initiale en polluant) sur l'adsorption sont longues, ce qui ne permet pas de tester de nombreuses formulations. Nous proposons donc une approche par plans d'expériences. Cette méthode permet, en contrôlant un ou plusieurs paramètres, d'obtenir des résultats en limitant le nombre d'échantillons à préparer. Les formulations optimales pourront ainsi être établies pour chaque système.

2) Propriétés mécaniques des billes magnétiques

L'étude des propriétés mécaniques des billes chargées ou non en polluant est également indispensable pour pouvoir les utiliser dans un procédé industriel. Ce travail est à peine commencé, il fait l'objet d'une collaboration avec Jérôme Fresnais (CR, PHENIX) et Alba Marcellan, enseignant-chercheur au laboratoire Matière Molle et Chimie (MMC) de l'ESPCI. Aurélien Sutton, lors de son stage de Licence Pro (Différenciation de billes d'alginate par des études mécaniques), a commencé à développer une méthode de caractérisation mécanique dédiée aux billes en effectuant des essais de compression sur les billes. Une suite de ce travail est déjà envisagée avec un nouvel étudiant de Licence Pro.

3) Modélisation

Le travail rapporté dans ce manuscrit est essentiellement expérimental. Nous avons toutefois tenté de modéliser nos données en nous appuyant sur les modèles les plus utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption de polluants. Mais le plus souvent la pertinence des modèles n'est pas discutée dans ces travaux.

Malgré la complexité de nos systèmes constitués de différents adsorbants (polymère et nanoparticules magnétiques), l'équation de Langmuir décrit relativement bien les isothermes d'adsorption des colorants chargés par les billes d'alginate et de chitosane non modifiées. Par

contre, la présence de tensioactif, complexifie davantage le matériau. Le suivi des ions calcium dans les billes nous a considérablement aidés pour proposer des mécanismes d'adsorption. Nous nous sommes basés sur un modèle en 4 régions pour expliquer nos résultats expérimentaux mais il faudra approfondir davantage. Il se produit probablement des réarrangements à l'échelle nanoscopique (voir les photos MEB des billes avec tensioactif) qui méritent d'être examinés. Nous comptons sur l'aide de Laurent Michot (DR, PHENIX) et Pierre Levitz (DR, PHENIX) pour améliorer la compréhension de ces systèmes.

En ce qui concerne la modélisation de la cinétique d'adsorption, le plus souvent, les auteurs utilisent 3 modèles pour rendre compte de leurs résultats expérimentaux : les équations de pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2 et diffusion interne. L'équation de pseudo-ordre 2 fonctionne dans quasiment tous les cas. Ce modèle ne nous satisfait pas complètement. En effet, il y a un biais mathématique car si on modélise les données expérimentales en s'appuyant davantage sur les points à l'équilibre, le modèle conduit forcément à des coefficients de corrélation égaux à 1. D'autre part, ces modèles considèrent séparément la diffusion des polluants au sein des adsorbants et la réaction d'adsorption proprement dite. Pour prendre en compte simultanément ces deux phénomènes, nous avons besoin de l'aide de théoriciens et nous avons entrepris une collaboration avec Jean-Pierre Simonin (DR, PHENIX).

4) Adsorption de micropolluants

Pour tester nos adsorbants, nous avons utilisé des polluants modèles, il faut maintenant évaluer leur efficacité vis à vis des micropolluants. En effet, l'élimination de ces polluants émergents est un enjeu majeur au vu des conséquences graves sur la santé humaine liées à la présence de ces molécules dans les eaux. Ils sont difficiles à éliminer par les méthodes actuelles utilisées dans les stations d'épuration et de potabilisation des eaux.

Nous avons donc commencé notre étude en ciblant quatre micropolluants commercialisés par Sigma-Aldrich. En premier lieu, nous avons choisi un composé industriel, le bisphénol A, connu comme perturbateur endocrinien depuis 1936^[317]. Il pourrait provoquer le cancer du sein et de la prostate, la réduction du nombre de spermatozoïdes chez les hommes et un retard de maturation sexuelle chez les femmes^[318]. Nous avons également retenu 3 molécules pharmaceutiques, le paracétamol, le diclofénac et la carbamazépine. Ces molécules sont connues pour leur persistance dans l'environnement due à des rejets quotidiens dans l'eau^[20]. A titre d'exemple, la demi-vie de la carbamazépine par

photodégradation en hiver est de 100 jours^[319]. En plus des dangers encourus pour la santé humaine, les effets néfastes de ces molécules sur la faune aquatique (féminisation des poissons) montrent l'urgence de les éliminer du milieu naturel^[320].

Le *tableau 3* regroupe les différentes caractéristiques des 4 micropolluants choisis. Dans ce tableau nous avons fait apparaître le coefficient de partage octanol/eau k_{ow} . $\text{Log}(k_{ow}) = \text{Log}\left(\frac{C_{oct}}{C_{eau}}\right)$ ou C_{oct} est la concentration du composé considéré dans l'octanol et C_{eau} , sa concentration dans l'eau. Cette grandeur permet d'évaluer le caractère hydrophile ou hydrophobe d'un composé : si $\text{Log } k_{ow}$ est positif et élevé, la molécule sera hydrophobe.

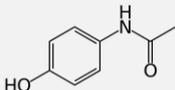
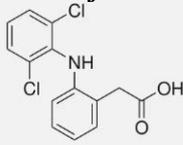
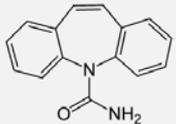
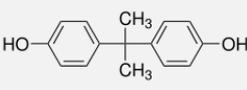
	<i>Paracétamol</i>	<i>Diclofénac</i>	<i>Carbamazépine</i>	<i>Bisphénol A</i>
				
Formule brute	C ₈ H ₉ NO ₂	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
pK_a	9,38 ^[321]	4,15 ^[322]	13,9 ^[322]	9,6-10,2 ^[323]
M (g.mol⁻¹)	151,16	296,16	236,27	228,3
Solubilité	12,9 g.L ⁻¹ ^[321]	23, 73 mg.L ⁻¹ ^[324]	17,7 mg.L ⁻¹ ^[324]	300 mg.L ⁻¹ ^[325]
Log k_{ow}	0,46 ^[326]	-	2,45 ^[324, 327]	2,20 ^[328]
Famille	Antalgiques, antipyrétiques non salicylés ^[329]	Anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) ^[322]	Anti-épileptique ^[322]	Plastifiant ^[323]

Tableau 3: caractéristiques des micropolluants choisis.

Pour éliminer ces micropolluants, nous avons utilisé 5 adsorbants différents et testé différents pH. Les adsorbants sont des billes d'alginate (Alg-billes), des billes de chitosane (CH-billes), des billes d'alginate contenant un tensioactif cationique (Alg/CPC-billes) ou de l'argile pontée par des sels de p-butyl bisimidazolium (Alg/Bt-p.BBIM-billes). Cette argile (Bt-p.BBIM) a également été testée directement sans être encapsulée dans les billes d'alginate.

Ces polluants sont en très faibles concentrations dans les eaux, nous avons donc travaillé à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Pour déterminer les quantités de polluants non adsorbés, nous nous sommes appuyés sur les compétences d'Hervé Gallard,

enseignant-chercheur à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP). Ce laboratoire est spécialisé aussi bien en chimie analytique que dans le traitement de la micropollution liée aux composés pharmaceutiques. Les micropolluants ont été dosés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) couplée à un détecteur UV.

Les protocoles de préparation des échantillons et de dosage des micropolluants sont présentés dans l'encadré suivant :

- 0,3 g de billes ont été mises en contact avec 10 mL de micropolluant de concentration de l'ordre de $2,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$. L'ensemble est agité pendant 3 jours. Les billes ont été séparées de la solution à l'aide d'un aimant.
- Dans le cas de l'argile non encapsulée, 0,015 g d'argile ont été ajoutés à la solution de micropolluants, une centrifugation à 7000 tr.min^{-1} a permis de séparer l'argile de la solution.
- La concentration en polluant dans la solution a été déterminée par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) couplé à un détecteur UV.

La colonne utilisée est une colonne C18 Kromasil (4,6 x 250 mm, $5\mu\text{m}$)

La phase mobile est constituée de :

- 70% de méthanol et 30% d'eau pour la carbamazépine
- 70% de méthanol et 30% d'eau acidifiée (acide formique à 0,1%) pour les autres micropolluants. L'addition d'acide permet de les protoner pour les retenir sur la phase stationnaire.

La détection UV a été effectuée à 242 nm pour le paracétamol, 250 nm pour le bisphénol A, 274 nm pour le diclofénac et 230 nm pour la carbamazépine.

Remarque :

Les solutions mères de carbamazépine et de diclofénac ont été préparées avec du méthanol en raison de leur très faible solubilité dans l'eau^[322].

Les quantités de polluant adsorbé ont été déduites des quantités de micropolluants présents dans les solutions, le *tableau 4* reporte les résultats obtenus exprimés en pourcentage d'adsorption ($\%_{\text{ads}}$).

Polluant		CH-billes				Alg-billes				Alg/CPC-billes				Alg/Bt-p.BBIM-billes	Bt-p.BBIM
Paracétamol	pH	3,81	4	7,58	8,3	3,29	3,46	7,24	9,22	3,32	4,09	7,01	8,75	6,86	6,78
	% _{ads}	0,1	0,4	1,2	1,4	5	2	2	4	4	4	4	0,6	25	11
Diclofénac	pH	3,94	-	7,57	9,08	3,42	-	7,3	8,22	3,36	-	7,02	8,76	6,95	6,95
	% _{ads}	67	-	2	0,02	2	-	1	0,02	98	-	98	98	98	100
Carbamazépine	pH	3,9	-	7,74	9,25	3,47	-	7,32	8,46	3,5	-	7,16	90	6,89	7,21
	% _{ads}	6	-	7	7	7	-	14	6	38	-	43	38	56	56
Bisphénol A	pH	3,44	4,92	7,68	8,66	2,45	5,33	7,24	8,51	3,34	3,74	7,08	8,66	5,25	3,95
	% _{ads}	0,2	0,2	9	2	3	5	5	0,5	100	100	100	100	89	84

Tableau 4: pourcentage d'adsorption des micropolluants par différents matériaux pour différents pH ($t = 3$ jours ; $V = 10\text{mL}$) ; $C_0 = 2,23 \pm 0,02 \mu\text{mol.L}^{-1}$; $m_b \approx 0,3 \text{ g}$; $m_{\text{argile}} \approx 0,015\text{g}$.

Le *tableau 4* montre clairement que les micropolluants choisis sont très faiblement éliminés par les billes de chitosane et les billes d'alginate non modifiées. Quelque soit le pH, l'adsorption ne dépasse pas 10%, sauf dans le cas du diclofénac, pour lequel on obtient 67% d'adsorption par des billes de chitosane à pH 3,94. A ce pH, les groupes amine du chitosane sont protonés et donc chargés positivement et le diclofénac dont le pK_a est proche de 4 est partiellement chargé négativement. On peut donc envisager dans ce cas une adsorption par attraction électrostatique entre les deux constituants. Ces résultats sont en accord avec les travaux de N. Suriyanon et al. qui ont étudié l'adsorption du diclofénac et de la carbamazépine à pH 5, 7 et 9 par un matériau poreux à base de silice sur laquelle sont greffés des groupements mercapto. Ils n'ont pas réussi à adsorber la carbamazépine mais ont obtenu une bonne adsorption du diclofénac à pH 5, leur matériau étant chargé positivement à ce pH^[322].

L'adsorption des micropolluants est quasi-totale avec les systèmes hydrophobes (argile non encapsulée, billes alginate/CPC et billes alginate/argile) sauf dans le cas du paracétamol. L'adsorption du paracétamol est légèrement améliorée avec les deux systèmes à base d'argile, le meilleur système étant les billes alginate/argile. Nos résultats sont en accord avec ceux de A.C. Hari et al. qui ont étudié l'adsorption de molécules pharmaceutiques, dont le paracétamol et la carbamazépine, par un matériau naturel aquifère (alluvions canadiens de rivière) en présence ou non de tensioactif cationique (CPC). Ils ont constaté que l'adsorption de la carbamazépine est nettement améliorée en présence de CPC, ce qui n'est pas le cas pour le paracétamol. Ils ont expliqué ce résultat par la différence d'hydrophobie entre les deux molécules, la carbamazépine ayant un $\log K_{ow}$ égal à 2,45 est plus hydrophobe, et donc s'adsorbe mieux en présence de tensioactif, que le paracétamol avec un $\log K_{ow}$ égal à 0,46^[321]. Le *tableau 5* montre que c'est la molécule la plus hydrophile (ou moins hydrophobe) parmi les micropolluants choisis, elle ne sera donc pas adsorbée par des systèmes hydrophobes. C'est ce qu'ont montré, Q. Xie et al. lors de leur étude sur l'influence de la valeur de K_{ow} des polluants organiques sur leur adsorption par une zéolithe modifiée par un tensioactif cationique^[249]. De plus, le paracétamol est faiblement ionisable, ce qui rend son adsorption difficile par les systèmes hydrophiles. Par contre, l'efficacité du charbon actif vis à vis du paracétamol a été démontrée par plusieurs auteurs^[329-332]. Les autres micropolluants sont suffisamment hydrophobes pour être éliminés par des adsorbants hydrophobes. Il n'existe pas encore une littérature abondante concernant l'élimination de micropolluants par adsorption. On peut citer les travaux de R. Gong et al., qui ont obtenu une adsorption de

bisphénol A égale à $87,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ avec du coton carboxylé et estérifié^[318] en présence de tensioactif cationique (CTAB). Le bisphénol A est également bien adsorbé par des argiles gonflantes^[325] ou du chitosane couplé avec une cyclodextrine^[333], ou encore avec une résine en présence de tensioactif cationique (CTAB)^[334].

Ces résultats préliminaires sont encourageants et montrent l'efficacité de nos matériaux vis-à-vis des micropolluants. Cependant, une étude plus approfondie sera nécessaire pour continuer ce travail afin de trouver les meilleures conditions pour éliminer le maximum de micropolluants. Nous devons également prendre en compte l'effet cocktail qui intervient lorsque ces micropolluants sont présents simultanément dans les eaux.

Toutes nos études ont été effectuées en utilisant de l'eau distillée, il faudra prévoir de travailler également en milieu réel. Dans ce cas, des difficultés supplémentaires apparaîtront. En particulier, il faudra prendre en compte l'adsorption compétitive liée à la présence de la Matière Organique Naturelle (MON) dans les eaux. Tous ces développements nécessiteront de nombreuses expériences, et une approche par plans d'expériences sera probablement très utile.

5) Les procédés assistés magnétiquement

L'équipe environnement du laboratoire PHENIX a pour objectif d'intégrer ces matériaux adsorbants et magnétiques dans des procédés assistés magnétiquement (Lit fluidisé à recirculation ou réacteur batch séquentiel) qui pourraient compléter les méthodes actuelles de traitement des eaux.

Les premiers essais concernent le lit fluidisé assisté magnétiquement. Ce travail repose sur une collaboration avec Isabelle Mabilie et Simeon Cavadias, deux enseignants chercheurs du laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface de l'ENSCP (LGPPTS). Les tests préliminaires ont été effectués par un stagiaire de master Daniel De La Fuente Rodriguez. Dans un lit fluidisé, l'eau arrive en continu dans une colonne, les billes étant maintenues par un champ magnétique créé par deux bobines. Le but de la fluidisation est notamment d'augmenter la surface de contact liquide-solide pour faciliter l'adsorption. Ce système pourrait permettre d'obtenir des débits plus élevés que sans champ magnétique. La *figure 3* représente un exemple de montage.



Figure 3: exemple de lit fluidisé assisté magnétiquement utilisant des billes d'alginate millimétriques.

Ces travaux seront poursuivis, le développement sera effectué dans un premier temps à l'échelle du laboratoire. En cas de succès, une transposition sur une unité pilote industrielle sera réalisée avec l'aide de Eau & Industrie.

Pour conclure, les matériaux mis au point lors de ce travail ont prouvé leur efficacité vis-à-vis de molécules modèles. Avant d'être exploités dans une filière de traitement des eaux, différents points doivent être approfondis. Notamment, la formulation des matériaux peut être optimisée en utilisant une approche par plans d'expériences afin de tester le plus grand nombre de paramètres tout en limitant le nombre d'échantillons à préparer. D'autre part, ce sujet peut conduire à différents développements comme le montrent les possibilités d'ouverture qui ont été exposées précédemment. Dans certains cas, des tests préliminaires ont été effectués et doivent être confirmés. L'objectif final est la mise au point de procédés assistés magnétiquement dans lesquels nos matériaux seront mis à profit pour améliorer l'abattement de charge polluante des eaux en visant en particulier les micropolluants émergents pour lesquels les techniques actuelles ne sont pas encore très performantes. Ce dernier point est une préoccupation majeure actuellement et un véritable défi afin de protéger la santé humaine et sécuriser les écosystèmes.

Références

- [1] S. Roger, Thèse UPMC-Paris 6 **2006**.
- [2] A. F. Ngomsik, Thèse UPMC-Paris 6 **2006**.
- [3] V. Rocher, Thèse UPMC - Paris 6 **2008**.
- [4] *Guide pratique des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin Seine-Normandie*, **2008**.
- [5] A. d. Vaufleury, F. Gimbert, L. Gomot, *Bioaccumulation, bioamplification des polluants dans la faune terrestre - Un outil pour la biosurveillance des écosystèmes* **2013**.
- [6] J. W. Birkett, J. N. Lester, *Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes*, Lewis Publishers, London, **2003**.
- [7] J. Russo, M. Hasan Lareef, Q. Tahin, Y.-F. Hu, C. Slater, X. Ao, I. H. Russo, *17 β -Estradiol is carcinogenic in human breast epithelial cells*, *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* **2002**, 80, 149.
- [8] <http://www.ineris.fr/aida/>.
- [9] <http://eur-lex.europa.eu>.
- [10] <http://www.developpement-durable.gouv.fr>.
- [11] http://www.ineris.fr/aida/consultation_document/23106.
- [12] <http://www.ineris.fr/rsde>.
- [13] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Qu-est-ce-que-le-plan-national-PCB.html>.
- [14] <http://www.apave.com/nous-decouvrir/flash-reglementaire/detail-alerte/actu-article/540-stations-de-traitement-des-eaux-usees-la-presence-de-micropolluants-dans-les-eaux-rejetees.html>.
- [15] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Les-micropolluants-dans-les.html>.
- [16] <http://www.sante.gouv.fr/plan-national-sur-les-residus-de-medicaments-dans-les-eaux-pnrm-2010-2015>.
- [17] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/PNSE2-2009-2013.html>.
- [18] <http://www.aide.be/jahia/Jahia/site/aide/general>.
- [19] <http://www.eau-poitou-charentes.org/Les-differentes-etapes-d-une.html>.
- [20] M. D. T. Deblonde, P. Hartemann, *Résidus médicamenteux et eau destinée à la consommation humaine*, **2012**, II, DF.
- [21] G. M. Walker, L. R. Weatherley, *Biological activated carbon treatment of industrial wastewater in stirred tank reactors*, *Chemical Engineering Journal* **1999**, 75, 201.
- [22] C. Pelekani, V. Snoeyink, *A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution*, *Carbon* **2001**, 39, 25.
- [23] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, G. M. Walker, *Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*, *Dyes and Pigments* **2008**, 77, 16.
- [24] Y. Cao, A. Pawlowski, J. Zhang, *Preparation of activated carbons with enhanced adsorption of cationic and anionic dyes from chinese hickory husk using the taguchi method*, *Environment Protection Engineering* **2010**, 36.
- [25] V. Gomez, M. S. Larrechi, M. P. Callao, *Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon*, *Chemosphere* **2007**, 69, 1151.
- [26] R.-C. Wang, C.-C. Kuo, C.-C. Shyu, *Adsorption of Phenols onto Granular Activated Carbon in a Liquid-Solid Fluidized Bed*, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1997**, 68, 187.
- [27] M.-W. Jung, K.-H. Ahn, Y. Lee, K.-P. Kim, J.-S. Rhee, J. Tae Park, K.-J. Paeng, *Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC)*, *Microchemical Journal* **2001**, 70, 123.

- [28] J.-M. Chern, Y.-W. Chien, *Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves*, *Water Research* **2002**, 36, 647.
- [29] S. Haider, N. Bukhari, S. Y. Park, Y. Iqbal, W. A. Al-Masry, *Adsorption of bromophenol blue from an aqueous solution onto thermally modified granular charcoal*, *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 23.
- [30] A. Dabrowski, P. Podkoacienny, Z. Hubicki, M. Barczak, *Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review*, *Chemosphere* **2005**, 58, 1049.
- [31] M. Bele, A. Kodre, I. Aron, J. Grdadolnik, S. Pejovnik, J. O. Besenhard, *Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide on carbon black from aqueous solution*, *Carbon* **1998**, 36, 1207.
- [32] A. N. Malhas, R. A. Abuknesha, R. G. Price, *Removal of detergents from protein extracts using activated charcoal prior to immunological analysis*, *Journal of Immunological Methods* **2002**, 264, 37.
- [33] K. Y. Foo, B. H. Hameed, *An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process*, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 171, 54.
- [34] A. E. K. Ouakouak, L. Youcef, S. Achour, *Elimination de l'atrazine par adsorption sur charbon actif en poudre*, *Larhyss Journal* **2010**, 9, 121.
- [35] J. H. Potgieter, S. S. Potgieter-Vermaak, P. D. Kalibantonga, *Heavy metals removal from solution by palygorskite clay*, *Minerals Engineering* **2006**, 19, 463.
- [36] P. Liu, L. Zhang, *Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents*, *Separation and Purification Technology* **2007**, 58, 32.
- [37] S. A. Khan, R. Riaz ur, M. A. Khan, *Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite*, *Waste Management* **1995**, 15, 271.
- [38] Z.-r. Liu, S.-q. Zhou, *Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite*, *Process Safety and Environmental Protection* **2010**, 88, 62.
- [39] D. Xu, X. Zhou, X. Wang, *Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences*, *Applied Clay Science* **2008**, 39, 133.
- [40] C. A. P. Almeida, N. A. Debacher, A. J. Downs, L. Cottet, C. A. D. Mello, *Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 332, 46.
- [41] M. Alkan, S. Celikçapa, A. z. Demirbas, M. Dogan, *Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite*, *Dyes and Pigments* **2005**, 65, 251.
- [42] N. K. Lazaridis, T. D. Karapantsios, D. Georgantas, *Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption*, *Water Research* **2003**, 37, 3023.
- [43] F. A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh, *Adsorption of phenol by bentonite*, *Environmental Pollution* **2000**, 107, 391.
- [44] B. Koumanova, P. Peeva-Antova, *Adsorption of p-chlorophenol from aqueous solutions on bentonite and perlite*, *Journal of Hazardous Materials* **2002**, 90, 229.
- [45] J.-Y. Yu, M.-Y. Shin, J.-H. Noh, J.-J. Seo, *Adsorption of phenol and chlorophenols on Ca-montmorillonite in aqueous solutions*, *Geosciences Journal* **2004**, 8, 185.
- [46] M. Akçay, G. Akçay, *The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite*, *Journal of Hazardous Materials* **2004**, 113, 189.
- [47] Y. Park, G. A. Ayoko, R. b. Kurdi, E. b. Horvath, J. Kristof, R. L. Frost, *Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 406, 196.

- [48] R. I. Yousef, B. Ela• Eswed, *Adsorption Behavior of Chlorophenols on Natural Zeolite*, *Separation Science and Technology* **2007**, 42, 3187.
- [49] X. Li, B. Zhao, K. Zhu, X. Hao, *Removal of Nitrophenols by Adsorption Using β -Cyclodextrin Modified Zeolites*, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2011**, 19, 938.
- [50] O. Ozdemir, B. Armagan, M. Turan, M. S. Ađelik, *Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals*, *Dyes and Pigments* **2004**, 62, 49.
- [51] V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva, A. E. Rodrigues, *Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite*, *Water Research* **2001**, 35, 3357.
- [52] Y. Yu, Y.-Y. Zhuang, Z.-H. Wang, *Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized Resin*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 242, 288.
- [53] Z. Liu, X. Yan, M. Drikas, D. Zhou, D. Wang, M. Yang, J. Qu, *Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: Kinetics, equilibrium, and mechanism*, *Journal of Environmental Sciences* **2011**, 23, 381.
- [54] G. Annadurai, R.-S. Juang, D.-J. Lee, *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions*, *Journal of Hazardous Materials* **2002**, 92, 263.
- [55] C. D. Woolard, J. Strong, C. R. Erasmus, *Evaluation of the use of modified coal ash as a potential sorbent for organic waste streams*, *Applied Geochemistry* **2002**, 17, 1159.
- [56] G. Crini, P.-M. Badot, *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*, *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, 399.
- [57] G. Zhang, L. Yi, H. Deng, P. Sun, *Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent*, *Journal of Environmental Sciences* **2014**, 26, 1203.
- [58] G. Mahdavinia, A. Massoudi, A. Baghban, B. Massoumi, *Novel carrageenan-based hydrogel nanocomposites containing laponite RD and their application to remove cationic dye*, *Iranian Polymer Journal* **2012**, 21, 609.
- [59] A. M. Salgueiro, A. L. Daniel-da-Silva, A. V. Girao, P. C. Pinheiro, T. Trindade, *Unusual dye adsorption behavior of β -carrageenan coated superparamagnetic nanoparticles*, *Chemical Engineering Journal* **2013**, 229, 276.
- [60] Y. Yang, X. Wei, J. Wan, *Preparation, characterization and adsorption performance of a novel anionic starch microsphere*, *Molecules* **2010**, 4, 2872.
- [61] G. g. Crini, *Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer*, *Bioresource Technology* **2003**, 90, 193.
- [62] L. Obeid, A. Bée, D. Talbot, S. B. Jaafar, V. Dupuis, S. b. Abramson, V. Cabuil, M. Welschbillig, *Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 410, 52.
- [63] G. Huang, C. Yang, K. Zhang, J. Shi, *Adsorptive Removal of Copper Ions from Aqueous Solution Using Cross-linked Magnetic Chitosan Beads*, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2009**, 17, 960.
- [64] F. Zhao, B. Yu, Z. Yue, T. Wang, X. Wen, Z. Liu, C. Zhao, *Preparation of porous chitosan gel beads for copper(II) ion adsorption*, *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 147, 67.
- [65] H. V. Tran, L. D. Tran, T. N. 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* **2010**, 30, 304.
- [66] M. S. Chiou, H. Y. Li, *Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads*, *Chemosphere* **2003**, 50, 1095.

- [67] R. Jiang, Y.-Q. Fu, H.-Y. Zhu, J. Yao, L. Xiao, *Removal of methyl orange from aqueous solutions by magnetic maghemite/chitosan nanocomposite films: Adsorption kinetics and equilibrium*, *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 125, E540.
- [68] K. Azlan, W. N. Wan Saime, L. Lai Ken, *Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption*, *Journal of Environmental Sciences* **2009**, 21, 296.
- [69] T. K. Saha, *Adsorption of Methyl Orange onto Chitosan from Aqueous Solution*, **2010**, 2, 898.
- [70] J. Zhang, Q. Zhou, L. Ou, *Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution by Chitosan/Alumina Composite*, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, 57, 412.
- [71] D. H. K. Reddy, S.-M. Lee, *Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions*, *Advances in Colloid and Interface Science* **2013**, 202, 68.
- [72] S. K. Nadavala, K. Swayampakula, V. M. Boddu, K. Abburi, *Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads*, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 162, 482.
- [73] J.-M. Li, X.-G. Meng, C.-W. Hu, J. Du, *Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan*, *Bioresource Technology* **2009**, 100, 1168.
- [74] W. S. W. Ngah, S. Fatinathan, *Chitosan flakes and chitosan-GLA beads for adsorption of p-nitrophenol in aqueous solution*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, 277, 214.
- [75] L.-C. Zhou, X.-G. Meng, J.-W. Fu, Y.-C. Yang, P. Yang, C. Mi, *Highly efficient adsorption of chlorophenols onto chemically modified chitosan*, *Applied Surface Science* **2014**, 292, 735.
- [76] Q. Zhang, S. Deng, G. Yu, J. Huang, *Removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution by crosslinked chitosan beads: Sorption kinetics and uptake mechanism*, *Bioresource Technology* **2011**, 102, 2265.
- [77] C. Dong, W. Chen, C. Liu, Y. Liu, H. Liu, *Synthesis of magnetic chitosan nanoparticle and its adsorption property for humic acid from aqueous solution*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 446, 179.
- [78] A. Bée, D. Talbot, S. Abramson, V. Dupuis, *Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, In Press, *Accepted Manuscript*.
- [79] A.-F. Ngomsik, A. Bee, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, *Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant*, *Water Research* **2006**, 40, 1848.
- [80] M. M. Lakouraj, F. Mojerlou, E. N. Zare, *Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions*, *Carbohydrate Polymers* **2014**, 106, 34.
- [81] V. Rocher, A. Bee, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, *Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin*, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 178, 434.
- [82] C. Mahamadi, E. Mawere, *Kinetic Modeling of Methylene Blue and Crystal Violet Dyes Adsorption on Alginate-Fixed Water Hyacinth in Single and Binary Systems*, *American Journal of Analytical Chemistry* **2013**, 4, 17.
- [83] A. Ely, M. Baudu, M. O. S. A. O. Kankou, J.-P. Basly, *Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads*, *Chemical Engineering Journal* **2011**, 178, 168.
- [84] M. Lezehari, J.-P. Basly, M. Baudu, O. Bouras, *Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye*

- (safranine) from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, 366, 88.
- [85] T. Gotoh, K. Matsushima, K.-I. Kikuchi, *Preparation of alginate-chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions*, *Chemosphere* **2004**, 55, 135.
- [86] W. Pluemsab, Y. Fukazawa, T. Furuike, Y. Nodasaka, N. Sakairi, *Cyclodextrin-linked alginate beads as supporting materials for *Sphingomonas cloacae*, a nonylphenol degrading bacteria*, *Bioresource Technology* **2007**, 98, 2076.
- [87] K. Chai, H. Ji, *Dual functional adsorption of benzoic acid from wastewater by biological-based chitosan grafted β -cyclodextrin*, *Chemical Engineering Journal* **2012**, 203, 309.
- [88] N. Aoki, K. Kinoshita, K. Mikuni, K. Nakanishi, K. Hattori, *Adsorption of 4-nonylphenol ethoxylates onto insoluble chitosan beads bearing cyclodextrin moieties*, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2007**, 57, 237.
- [89] G. Z. Kyzas, N. K. Lazaridis, D. N. Bikiaris, *Optimization of chitosan and β -cyclodextrin molecularly imprinted polymer synthesis for dye adsorption*, *Carbohydrate Polymers* **2013**, 91, 198.
- [90] G. g. Crini, F. d. r. Gimbert, C. Robert, B. Martel, O. Adam, N. Morin-Crini, F. o. De Giorgi, P.-M. Badot, *The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies*, *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 153, 96.
- [91] I. S. Lima, E. S. Ribeiro, C. Airoidi, *O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno*, *Química Nova* **2006**, 29, 501.
- [92] A.-C. Chao, S.-S. Shyu, Y.-C. Lin, F.-L. Mi, *Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan to confer on chitosan the property of a cationic dye adsorbent*, *Bioresource Technology* **2004**, 91, 157.
- [93] S. Chatterjee, T. Chatterjee, S. R. Lim, S. H. Woo, *Adsorption of a cationic dye, methylene blue, on to chitosan hydrogel beads generated by anionic surfactant gelation*, *Environmental Technology* **2011**, 32, 1503.
- [94] A. Pal, S. Pan, S. Saha, *Synergistically improved adsorption of anionic surfactant and crystal violet on chitosan hydrogel beads*, *Chemical Engineering Journal* **2013**, 217, 426.
- [95] S. Chatterjee, T. Chatterjee, S. H. Woo, *Influence of the polyethyleneimine grafting on the adsorption capacity of chitosan beads for Reactive Black 5 from aqueous solutions*, *Chemical Engineering Journal* **2011**, 166, 168.
- [96] J. Yano, *Application of HGMS for water treatment in steel industry*, *Industrial Applications of Magnetic Separation* **1979**, 78, 134.
- [97] D. Kodera, *La separation electromagnetique et electrostatique des mineraux*, *L'Eclairage Electrique* **1905**.
- [98] C. Delatour, *Magnetic Separation in Water-Pollution Control*, *Ieee Transactions on Magnetism* **1973**, MAG9, 314.
- [99] R. D. Ambashta, M. Sillanpää, *Water purification using magnetic assistance: A review*, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 180, 38.
- [100] M. R. D. Mergen, B. Jefferson, S. A. Parsons, P. Jarvis, *Magnetic ion-exchange resin treatment: Impact of water type and resin use*, *Water Research* **2008**, 42, 1977.
- [101] B. A. Bolto, D. R. Dixon, R. J. Eldridge, E. A. Swinton, D. E. Weiss, D. Willis, H. A. J. Battaerd, P. H. Young, *Use of magnetic polymers in water treatment* *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia* **1975**, 49, 211.
- [102] B. A. Bolto, T. H. Spurling, *Water purification with magnetic particles*, *Environmental Monitoring and Assessment* **1991**, 19, 139.

- [103] B. A. Bolto, *Magnetic particle technology : desalination and water reuse applications*, *Desalination* **1996**, 106, 137.
- [104] A.-F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote, V. Cabuil, *Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review*, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8, 963.
- [105] M. Faraji, Y. Yamini, E. Tahmasebi, A. Saleh, F. Nourmohammadian, *Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal of reactive dyes from the textile companies'™ wastewaters*, *Journal of the Iranian Chemical Society* **2010**, 7, S130.
- [106] S. Yean, L. Cong, C. T. Yavuz, J. T. Mayo, W. W. Yu, A. T. Kan, V. L. Colvin, M. B. Tomson, *Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate*, *Journal of Materials Research* **2005**, 20, 3255.
- [107] H. Tavallali, A. Daneshyar, *Fast removal and recovery of congo red by modified iron oxide magnetic nanoparticles*, *International Journal of ChemTech Research* **2012**, 4, 1174.
- [108] H. Faghihian, M. Moayed, A. Firooz, M. Irvani, *Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*, *Comptes Rendus Chimie* **2014**, 17, 108.
- [109] L. C. A. Oliveira, R. V. R. A. Rios, J. D. Fabris, K. Sapag, V. K. Garg, R. M. Lago, *Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water*, *Applied Clay Science* **2003**, 22, 169.
- [110] Z. Orolinova, Mockovciakova, J. Skvarla, *Sorption of cadmium (II) from aqueous solution by magnetic clay composite*, *Desalination and Water Treatment* **2010**, 24, 284.
- [111] I. W. Nah, K.-Y. Hwang, C. Jeon, H. B. Choi, *Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite*, *Minerals Engineering* **2006**, 19, 1452.
- [112] D. Mohan, A. Sarswat, V. K. Singh, M. Alexandre-Franco, C. U. Pittman Jr, *Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water*, *Chemical Engineering Journal* **2011**, 172, 1111.
- [113] B. Kakavandi, R. K. Rezaei, S. Nasser, A. Ameri, A. Esrafiy, *Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* **2013**, 10, 19.
- [114] V. Rocher, J.-M. Siaugue, V. Cabuil, A. Bee, *Removal of organic dyes by magnetic alginate beads*, *Water Research* **2008**, 42, 1290.
- [115] H. Y. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, G. M. Zeng, *Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized [gamma]-Fe₂O₃ and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange*, *Bioresource Technology* **2010**, 101, 5063.
- [116] J. Pan, H. Yao, X. Li, B. Wang, P. Huo, W. Xu, H. Ou, Y. Yan, *Synthesis of chitosan/Fe₃O₄/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions*, *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 190, 276.
- [117] L. Li, C. Luo, X. Li, H. Duan, X. Wang, *Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment*, *International Journal of Biological Macromolecules* **2014**, 66, 172.
- [118] A. Soni, K. Tiwari, A. K. Bajpai, *Adsorption of o-nitrophenol onto nano iron oxide and alginate microspheres: Batch and column studies*, *African Journal of Pure and Applied Chemistry* **2012**, 6, 161.

- [119] A. Idris, N. S. M. Ismail, N. Hassan, E. Misran, A.-F. Ngomsik, *Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb(II) removal in aqueous solution*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, *18*, 1582.
- [120] X. Sun, L. Yang, Q. Li, J. Zhao, X. Li, X. Wang, H. Liu, *Amino-functionalized magnetic cellulose nanocomposite as adsorbent for removal of Cr(VI): Synthesis and adsorption studies*, *Chemical Engineering Journal* **2014**, *241*, 175.
- [121] C. Cao, L. Xiao, C. Chen, X. Shi, Q. Cao, L. Gao, *In situ preparation of magnetic Fe₃O₄/chitosan nanoparticles via a novel reduction-precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye*, *Powder Technology* **2014**, *260*, 90.
- [122] Y. Chang, D. Chen, *Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions.*, *J Colloid Interface Sci.* **2005**, *283*, 446.
- [123] Y.-C. Chang, D.-H. Chen, *Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Acid Dyes on a Carboxymethylated Chitosan-Conjugated Magnetic Nano-Adsorbent*, *Macromolecular Bioscience* **2005**, *5*, 254.
- [124] N. Wang, L. Zhou, J. Guo, Q. Ye, J.-M. Lin, J. Yuan, *Adsorption of environmental pollutants using magnetic hybrid nanoparticles modified with β -cyclodextrin*, *Applied Surface Science* **2014**, *305*, 267.
- [125] S. Foner, *Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer*, *Review of Scientific Instruments* **1959**, *30*, 548.
- [126] V. Dupuis, Université de Paris Sud (Paris VI) **2002**.
- [127] I. Langmuir, *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids*, *Journal of the American Chemical Society* **1916**, *38*, 2221.
- [128] S. Lagergren, *Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens.*, *Handlingar* **1898**, *24*, 1.
- [129] Y. S. Ho, G. McKay, *The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1998**, *76*, 822.
- [130] W. J. Weber, J. C. Morris, *Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution*, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* **1963**, 89.
- [131] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li, C. Li, *Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis**, *Desalination* **2010**, *252*, 149.
- [132] A. E. Ofomaja, Y. S. Ho, *Effect of temperatures and pH on Methyl violet biosorption by *mansonia wood* sawdust*, *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 5411.
- [133] Z. Aksu, *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review*, *Process Biochemistry* **2005**, *40*, 997.
- [134] W. Deligeer, Y. W. Gao, S. Asuha, *Adsorption of methyl orange on mesoporous β -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites*, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 3524.
- [135] Z. Ajji, A. M. Ali, *Adsorption of methyl violet and brilliant blue onto poly(vinyl alcohol) membranes grafted with N-vinyl imidazole/acrylic acid*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2007**, *265*, 362.
- [136] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, *Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions*, *Bioresource Technology* **2003**, *87*, 129.
- [137] J. Fan, X. Shen, J. Wang, *Dissociation constants of methyl orange in aqueous alcohol solvents*, *Analytica Chimica Acta* **1998**, *364*, 275.
- [138] K. Tawarah, H. Abu-Shamleh, *A spectrophotometric determination of the formation constants of the inclusion complexes of α - and β -cyclodextrins with the azonium and*

- ammonium tautomers of methyl orange and methyl yellow, Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry* **1991**, *11*, 29.
- [139] A. A. Jalil, S. Triwahyono, S. H. Adam, N. D. Rahim, M. A. A. Aziz, N. H. H. Hairom, N. A. M. Razali, M. A. Z. Abidin, M. K. A. Mohamadiah, *Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud, Journal of Hazardous Materials* **2010**, *181*, 755.
- [140] K. M. Tawarah, H. M. Abu-Shamleh, *A spectrophotometric study of the tautomeric and acid- base equilibria of methyl orange and methyl yellow in aqueous acidic solutions, Dyes and Pigments* **1991**, *16*, 241.
- [141] P. A. Bolotin, S. F. Baranovsky, M. P. Evstigneev, *Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, *64*, 693.
- [142] T. M. Wilson, *On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin, American Journal of Physiology* **1907**, *19*, 647.
- [143] W. Spencer, J. R. Sutter, *Kinetic study of the monomer-dimer equilibrium of methylene blue in aqueous solution, The Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83*, 1573.
- [144] J. Bujdak, P. Komadel, *Interaction of Methylene Blue with Reduced Charge Montmorillonite, The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 9065.
- [145] K. Bergmann, C. T. O'Konski, *A SPECTROSCOPIC STUDY OF METHYLENE BLUE MONOMER, DIMER, AND COMPLEXES WITH MONTMORILLONITE, The Journal of Physical Chemistry* **1963**, *67*, 2169.
- [146] K. C. Jones, P. de Voogt, *Persistent organic pollutants (POPs): state of the science, Environmental Pollution* **1999**, *100*, 209.
- [147] R. G. Barraza, A. F. Olea, C. E. Valdebenito, V. Dougnac, I. Fuentes, *Solubilization of p-nitrophenol in aggregates formed by hydrophobically modified polyelectrolytes, Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *275*, 434.
- [148] M. O. S. A. O. Kankou, Université de Limoges (Limoges), **2004**.
- [149] A. Denizli, N. f. Cihangir, A. Y. Rad, M. g. Taner, G. I. Alsancak, *Removal of chlorophenols from synthetic solutions using Phanerochaete chrysosporium, Process Biochemistry* **2004**, *39*, 2025.
- [150] Z. m. Aksu, *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, Process Biochemistry* **2005**, *40*, 997.
- [151] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J. N. Pons, *Synthesis of aqueous magnetic liquids by surface complexation of maghemite nanoparticles, Journal of Molecular Liquids* **1999**, *83*, 233.
- [152] N. Fauconnier, A. Bee, J. Roger, J. N. Pons, *Adsorption of gluconic and citric acids on maghemite particles in aqueous medium, Progress in Colloid & Polymer Science* **1996**, *100*, 212.
- [153] J. C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, R. Massart, *Magnetic Colloidal Properties of Ionic Ferrofluids, Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1986**, *62*, 36.
- [154] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, **1985**.
- [155] R. Massart, *Preparation of aqueous magnetic liquid in alkaline and acidic media, IEEE Transaction on magnetics* **1981**, *17*, 1247.
- [156] L. Gunnar Sillen, A. E. Martell, *Stability constants of metal-ion complexes section II : Organic ligands*, Burlington House, London, **1964**.

- [157] B. H. A. Rehm, S. Valla, *Bacterial alginates: biosynthesis and applications*, *Applied Microbiology and Biotechnology* **1997**, 48, 281.
- [158] A. Haug, O. Smidsrod, *The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions II- comparison of different metal ions*, *acta chemica scandinavia* **1965**, 19, 341.
- [159] E. D. T. Atkins, W. Mackie, E. E. Smolko, *Crystalline Structures of Alginic Acids*, *Nature* **1970**, 225, 626.
- [160] E. D. T. Atkins, I. A. Nieduszynski, W. Mackie, K. D. Parker, E. E. Smolko, *Structural components of alginic acid. I. The crystalline structure of poly- β -D-mannuronic acid. Results of X-ray diffraction and polarized infrared studies*, *Biopolymers* **1973**, 12, 1865.
- [161] H. Grasdalen, Larsen, B., Smidsrod, O., *^{13}C -N.m.r. studies of alginate*, *Carbohydrate Research* **1977**, 56, C11.
- [162] <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resources/chemistry-in-your-cupboard/gaviscon/3>.
- [163] J. R. Rodrigues, R. Lagoa, *Evaluation of Dry Protonated Calcium Alginate Beads for Biosorption Applications and Studies of Lead Uptake*, *Appl Biochem Biotechnol.* **2007**, 143, 115.
- [164] C. Lamelas, F. Avaltroni, M. Benedetti, K. J. Wilkinson, V. I. Slaveykova, *Quantifying Pb and Cd Complexation by Alginates and the Role of Metal Binding on Macromolecular Aggregation*, *Biomacromolecules* **2005**, 6, 2756.
- [165] R. A. A. Muzzarelli, A. A. Riccardo, *Structural and functional versatility of chitins. In: STRUCTURAL DIVERSITY AND FUNCTIONAL VERSATILITY OF POLYSACCHARIDES.*, New York, **1998**.
- [166] M. N. V. Ravi Kumar, *A review of chitin and chitosan applications*, *Reactive and Functional Polymers* **2000**, 46, 1.
- [167] G. g. Crini, P.-M. Badot, *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*, *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, 399.
- [168] A. Muzzarelli, A. Ricardo, Oxford, **1977**.
- [169] L. Wang, A. Wang, *Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto N,O-carboxymethyl-chitosan*, *Bioresource Technology* **2008**, 99, 1403.
- [170] <http://www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/chitine-et-chitosane.html>.
- [171] J. W. Park, K.-H. Choi, *Acide-Base Equilibria and Related Properties of Chitosan*, *Bulletin of Korean chemical Society* **1983**, 4, 68.
- [172] A. Baxter, M. Dillon, K. D. Anthony Taylor, G. A. F. Roberts, *Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan*, *International Journal of Biological Macromolecules* **1992**, 14, 166.
- [173] M. W. Anthonsen, K. M. VÅrum, O. SmidsrÅd, *Solution properties of chitosans: conformation and chain stiffness of chitosans with different degrees of N-acetylation*, *Carbohydrate Polymers* **1993**, 22, 193.
- [174] J.-H. Pa, T. L. Yu, *Light Scattering Study of Chitosan in Acetic Acid Aqueous Solutions*, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, 202, 985.
- [175] M. Rinaudo, G. Pavlov, J. DesbriÅres, *Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan*, *Polymer* **1999**, 40, 7029.
- [176] R. A. A. Muzzarelli, R. Rocchetti, *Determination of the degree of acetylation of chitosans by first derivative ultraviolet spectrophotometry*, *Carbohydrate Polymers* **1985**, 5, 461.
- [177] D. Liu, Y. Wei, P. Yao, L. Jiang, *Determination of the degree of acetylation of chitosan by UV spectrophotometry using dual standards*, *Carbohydrate Research* **2006**, 341, 782.

- [178] Y. Shigemasa, H. Matsuura, H. Sashiwa, H. Saimoto, *Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin*, *International Journal of Biological Macromolecules* **1996**, *18*, 237.
- [179] M. L. Duarte, M. C. Ferreira, M. R. Marvão, J. o. Rocha, *An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy*, *International Journal of Biological Macromolecules* **2002**, *31*, 1.
- [180] A. Domard, *Determination of N-acetyl content in chitosan samples by c.d. measurements*, *International Journal of Biological Macromolecules* **1987**, *9*, 333.
- [181] K. M. Vårum, M. W. Anthonsen, H. Grasdalen, O. Smidsrød, *¹³C-N.m.r. studies of the acetylation sequences in partially N-deacetylated chitins (chitosans)*, *Carbohydrate Research* **1991**, *217*, 19.
- [182] L. Raymond, F. G. Morin, R. H. Marchessault, *Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR*, *Carbohydrate Research* **1993**, *246*, 331.
- [183] M. L. Duarte, M. C. Ferreira, M. R. Marvão, J. o. Rocha, *Determination of the degree of acetylation of chitin materials by ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy*, *International Journal of Biological Macromolecules* **2001**, *28*, 359.
- [184] M. Lavertu, Z. Xia, A. N. Serreqi, M. Berrada, A. Rodrigues, D. Wang, M. D. Buschmann, A. Gupta, *A validated ¹H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan*, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2003**, *32*, 1149.
- [185] S.-i. Aiba, *Studies on chitosan: 1. Determination of the degree of N-acetylation of chitosan by ultraviolet spectrophotometry and gel permeation chromatography*, *International Journal of Biological Macromolecules* **1986**, *8*, 173.
- [186] G. A. F. Roberts, R. A. A. Muzzarelli, M. G. Peter, *Chitin Handbook*, Italy, **1997**.
- [187] X. Jiang, L. Chen, W. Zhong, *A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan*, *Carbohydrate Polymers* **2003**, *54*, 457.
- [188] G. A. F. Roberts, *Chitin Chemistry*, New York, **1992**.
- [189] F. Bordi, G. Paradossi, C. Rinaldi, B. Ruzicka, *Chemical and physical hydrogels: two casesystems studied by quasi elastic light scattering*, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2002**, *304*, 119.
- [190] P. Del Gaudio, P. Colombo, G. Colombo, P. Russo, F. Sonvico, *Mechanisms of formation and disintegration of alginate beads obtained by prilling*, *International Journal of Pharmaceutics* **2005**, *302*, 1.
- [191] S. T. Moe, A. Elgsaeter, G. Skjåk-Bræk, O. Smidsrød, *A new approach for estimating the crosslink density of covalently crosslinked ionic polysaccharide gels*, *Carbohydrate Polymers* **1993**, *20*, 263.
- [192] A. R. Kulkarni, K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. M. Dave, M. H. Mehta, *Glutaraldehyde crosslinked sodium alginate beads containing liquid pesticide for soil application*, *Journal of Controlled Release* **2000**, *63*, 97.
- [193] S. Maiti, K. Singha, S. Ray, P. Dey, B. Sa, *Adipic acid dihydrazide treated partially oxidized alginate beads for sustained oral delivery of flurbiprofen*, *Pharmaceutical Development and Technology* **2009**, *14*, 461.
- [194] K. I. Draget, O. Gaserod, I. Aune, P. O. Andersen, B. Storbakken, B. T. Stokke, O. Smidsrod, *Effects of molecular weight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels*, *Food Hydrocolloids* **2001**, *15*, 485.

- [195] Y. A. Morch, I. Donati, B. L. Strand, G. Skjak-Brak, *Effect of Ca²⁺, Ba²⁺, and Sr²⁺ on Alginate Microbeads*, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 1471.
- [196] J. Rui Rodrigues, R. Lagoa, *Copper Ions Binding in Cu²⁺ Alginate Gelation*, *Journal of Carbohydrate Chemistry* **2006**, 25, 219.
- [197] L. K. Jang, Nguyen, D., Geesey, G. G., *Selectivity of alginate gel for Cu vs Co*, *Water Research* **1995**, 29, 307.
- [198] E. Kroll, Winnik, F. M., Ziolo, R. F., *In Situ Preparation of Nanocrystalline g-Fe₂O₃ in Iron(II) Cross-Linked Alginate Gels*, *Chemistry of materials* **1996**, 8, 1594.
- [199] A. I. Zouboulis, I. A. Katsoyiannis, *Arsenic removal using iron oxide loaded alginate beads*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, 41, 6149.
- [200] R. Brayner, T. Coradin, F. Fievet-Vincent, J. Livage, F. Fievet, *Algal polysaccharide capsule-templated growth of magnetic nanoparticles*, *New Journal of Chemistry* **2005**, 29, 681.
- [201] F. Llanes, Ryan, D. H., Marchessault, R. H., *Magnetic nanostructured composites using alginates of different M/G ratios as polymeric matrix*, *International Journal of Biological Macromolecules* **2000**, 27, 35.
- [202] P. Sikorski, F. Mo, G. Skjak-Braek, B. r. T. Stokke, *Evidence for Egg-Box-Compatible Interactions in Calcium Alginate Gels from Fiber X-ray Diffraction*, *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2098.
- [203] S. Peretz, O. Cinteza, *Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 319, 165.
- [204] http://biochim-agro.univ-lille1.fr/polysaccharides/co/Contenu_7_2.html.
- [205] R. Bodmeier, K.-H. Oh, Y. Prammar, *Preparation and Evaluation Of Drug-Containing Chitosan Beads*, *Drug Development and Industrial Pharmacy* **1989**, 15, 1475.
- [206] A.-H. Chen, S.-C. Liu, C.-Y. Chen, C.-Y. Chen, *Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin*, *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 154, 184.
- [207] R. A. A. Muzzarelli, *Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids*, *Carbohydrate Polymers* **2009**, 77, 1.
- [208] F.-L. Mi, H.-W. Sung, S.-S. Shyu, C.-C. Su, C.-K. Peng, *Synthesis and characterization of biodegradable TPP/genipin co-crosslinked chitosan gel beads*, *Polymer* **2003**, 44, 6521.
- [209] Y. Yuan, B. M. Chesnutt, G. Utturkar, N. O. Haggard, Y. Yang, J. L. Ong, J. D. Bumgardner, *The effect of cross-linking of chitosan microspheres with genipin on protein release*, *Carbohydrate Polymers* **2007**, 681, 561.
- [210] V. L. Gonçalves, M. C. M. Laranjeira, V. T. Fátima, R. n. C. Pedrosa, *Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium*, *Polímeros* **2005**, 15, 6.
- [211] G. A. F. Roberts, K. E. Taylor, *Chitosan gels, 3. The formation of gels by reaction of chitosan with glutaraldehyde*, *Die Makromolekulare Chemie* **1989**, 190, 951.
- [212] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpov, J. Desbrieres, M. Rinaudo, *Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods*, *Biomaterials* **1999**, 20, 1427.
- [213] P. Shi, P. He, T. K. H. Teh, Y. S. Morsi, J. C. H. Goh, *Parametric analysis of shape changes of alginate beads*, *Powder Technology* **2011**, 210, 60.
- [214] H. G. Park, M. Y. Chae, *Novel type of alginate gel-based adsorbents for heavy metal removal*, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2004**, 79, 1080.

- [215] D. Serp, E. C. C. H. U. V. S. I. W. Marison, *Characterization of an encapsulation device for the production of monodisperse alginate beads for cell immobilization*, *Biotechnology and Bioengineering* **2000**, 70, 41.
- [216] D. Poncelet, V. Babak, C. Dulieu, A. Picot, *A physico-chemical approach to production of alginate beads by emulsification-internal ionotropic gelation*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 155, 171.
- [217] L. W. Chan, H. Y. Lee, P. W. S. Heng, *Production of alginate microspheres by internal gelation using an emulsification method*, *International Journal of Pharmaceutics* **2002**, 242, 259.
- [218] M. M. Ahmed, S. A. El-Rasoul, S. H. Auda, M. A. Ibrahim, *Emulsification/internal gelation as a method for preparation of diclofenac sodium sodium alginate microparticles*, *Saudi Pharmaceutical Journal*.
- [219] G. Fundueanu, E. Esposito, D. Mihai, A. Carpov, J. Desbrieres, M. Rinaudo, C. Nastruzzi, *Preparation and characterization of Ca-alginate microspheres by a new emulsification method*, *International Journal of Pharmaceutics* **1998**, 170, 11.
- [220] F. Gazeau, Boué, F., Dubois, E., Perzynski, R., *Static and quasi-elastic small angle neutron scattering on biocompatible ionic ferrofluids: magnetic and hydrodynamic interactions*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, 15, S1305.
- [221] L. Y. Lim, L. S. C. Wan, *Propranolol Hydrochloride Binding in Calcium Alginate Beads*, *Drug Development and Industrial Pharmacy* **1997**, 23, 973.
- [222] S. K. Bajpai, S. Sharma, *Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca²⁺ and Ba²⁺ ions*, *Reactive and Functional Polymers* **2004**, 59, 129.
- [223] M.-S. Chiou, P.-Y. Ho, H.-Y. Li, *Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads*, *Dyes and Pigments* **2004**, 60, 69.
- [224] H. Karimi, S. Mousavi, B. Sadeghian, *Silver nanoparticle loaded on activated carbon as efficient adsorbent for removal of methyl orange*, *Indian Journal of Science and Technology* **2012**, 5, 2346.
- [225] J. Ru, Z. Huayue, F. Yongqian, in *Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering (RSETE), 2011 International Conference on, Vol. 24*, **2011**, pp. 7565.
- [226] Y. S. Ho, G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*, *Process Biochemistry* **1999**, 34, 451.
- [227] J.-A. Faby, *L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation*, *Document Technique FNDAE* **1998**, 11.
- [228] Z. Bekçi, C. Özveri, Y. Seki, K. Yurdakoç, *Sorption of malachite green on chitosan bead*, *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 154, 254.
- [229] G. Crini, *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*, *Progress in Polymer Science* **2005**, 30, 38.
- [230] S. F. Lim, Y. M. Zheng, S. W. Zou, J. P. Chen, *Characterization of copper adsorption onto an alginate encapsulated magnetic sorbent by a combined FT-IR, XPS and mathematical modeling study*, *Environmental Science & Technology* **2008**, 42, 2551.
- [231] B. H. Hameed, A. A. Ahmad, *Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass*, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 164, 870.
- [232] A. Gurses, C. Dogar, M. Yalcin, M. Acikyildiz, R. Bayrak, S. Karaca, *The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay*, *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 131, 217.
- [233] M. Ozacar, I. A. Sengil, *A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time*, *Journal of Environmental Management* **2006**, 80, 372.

- [234] N. Kannan, M. M. Sundaram, *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study*, *Dyes and Pigments* **2001**, 51, 25.
- [235] L. Wang, J. Zhang, A. Wang, *Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, 322, 47.
- [236] V. Vadivelan, K. V. Kumar, *Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 286, 90.
- [237] D. Ozer, G. Dursun, A. Ğzer, *Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull*, *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 144, 171.
- [238] F. Banat, S. Al-Asheh, L. Al-Makhadmeh, *Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters*, *Process Biochemistry* **2003**, 39, 193.
- [239] K. V. Kumar, *Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon*, *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 137, 1538.
- [240] K. D. Belaid, S. Kacha, *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois*, *Journal of Water Science* **2011**, 24, 131.
- [241] Z. Karim, R. Adnan, *The β -cyclodextrin-chitosan inclusion complex: Characterization and application in the removal of pesticides in wastewater* *ARCH. ENVIRON. SCI.* **2012**, 6, 1.
- [242] C.-Y. Chen, C.-C. Chen, Y.-C. Chung, *Removal of phthalate esters by β -cyclodextrin-linked chitosan bead*, *Bioresource Technology* **2007**, 98, 2578.
- [243] N. DUESO, F. CADIERE, (Ed.: A.-D. S. e. S. Pollués).
- [244] V. Monticone, M. H. Mannebach, C. Treiner, *Coadsorption of 2-Naphthol and Cetylpyridinium Chloride at a Silica/Water Interface in Relation with the Micellar Solubilization Effect*, *Langmuir* **1994**, 10, 2395.
- [245] V. Monticone, C. Treiner, *Coadsorption of Phenoxyalcohols and Cationic Surfactants with Various Headgroups at the Silica/Water Interface*, *Journal of Colloid and Interface Science* **1994**, 166, 394.
- [246] V. Monticone, C. Treiner, *Effect of pH and ionic strength on the adsorption of cetylpyridinium chloride and the coadsorption of phenoxypropanol at a silica/water interface*, *Colloids and Surfaces* **1995**, 104, 285.
- [247] V. Monticone, P. Favoriti, D. Lemordant, C. Treiner, *Effect of pH on the Coadsorption of Weak Acids to Silica/Water and Weak Bases to Alumina/Water Interfaces as Induced by Ionic Surfactants*, *American Chemical society* **1999**.
- [248] I. Cherkaoui, V. Monticone, C. Vaution, C. Treiner, *Surface modification of silica particles by a cationic surfactant: adsolubilization of steroids from aqueous solutions*, *International Journal of Pharmaceutics* **1998**, 176, 111.
- [249] Q. Xie, J. Xie, Z. Wang, D. Wu, Z. Zhang, H. Kong, *Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length*, *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, 179, 144.
- [250] J. Xie, W. Meng, D. Wu, Z. Zhang, H. Kong, *Removal of organic pollutants by surfactant modified zeolite: comparison between ionizable phenolic compounds and non-ionizable organic compounds*, *Journal of Hazardous Materials* **2012**, 231, 63.
- [251] S. Koner, A. Pal, A. Adak, *Utilization of silica gel waste for adsorption of cationic surfactant and adsolubilization of organics from textile wastewater: A case study*, *Desalination* **2011**, 276, 142.

- [252] M. Baumgart, M. Lindley, D. Wright, M. R. Anklam, *Solubilization of Phenols in Anionic Polyelectrolyte Gels with Adsorbed Cationic Surfactant*, *Langmuir* **2005**, *21*, 4862.
- [253] S. Chatterjee, D. S. Lee, M. W. Lee, S. H. Woo, *Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant*, *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 3862.
- [254] S. Chatterjee, D. S. Lee, M. W. Lee, S. H. Woo, *Enhanced adsorption of congo red from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads impregnated with cetyl trimethyl ammonium bromide*, *Bioresource Technology* **2009**, *100*, 2803.
- [255] K. Ikehata, M. G. El-Din, *Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review*, *BOSE* **2004**, *26*, 327.
- [256] **U. Merrettig-Bruns, E. Jelen**, *Anaerobic Biodegradation of Detergent Surfactants*, *Materials* **2009**, *2*, 181.
- [257] M. T. Garcia, E. Campos, J. Sánchez-Leal, I. Ribosa, *Anaerobic degradation and toxicity of commercial cationic surfactants in anaerobic screening tests*, *Chemosphere* **2000**, *41*, 705.
- [258] D. E. Sullivan, *Biodegradation of a cationic surfactant in activated sludge*, *Water Research* **1983**, *17*, 1145.
- [259] E. Sabah, M. Turan, M. S. Aşık, *Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites*, *Water Research* **2002**, *36*, 3957.
- [260] Z. Li, D. Yuansheng, H. Hanlie, *Transport of micelles of cationic surfactants through clinoptilolite zeolite*, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *116*, 473.
- [261] L. Zhu, J. Ma, *Simultaneous removal of acid dye and cationic surfactant from water by bentonite in one-step process*, *Chemical Engineering Journal* **2008**, *139*, 503.
- [262] M. M. Saleh, *On the removal of cationic surfactants from dilute streams by granular charcoal*, *Water Research* **2006**, *40*, 1052.
- [263] R. A. V. S. J. C. S. Biggs, *Adsorption kinetics and structural arrangements of cetylpyridinium bromide at the silica-aqueous interface*, *Langmuir* **2001**, *17*, 6155.
- [264] R. A. M. Ojeda, Thèse-Université de Lorraine **2012**.
- [265] D. Talbot, A. Bee, C. Treiner, *Adsorption of 4-nitrophenol at a kaolinite/water interface as a function of pH and surfactant surface coverage*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *258*, 20.
- [266] A. Svensson, L. Piculell, B. Cabane, P. Ilekli, *A New Approach to the Phase Behavior of Oppositely Charged Polymers and Surfactants*, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 1013.
- [267] W. Wang, A. Wang, *Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly(sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone*, *Carbohydrate Polymers* **2010**, *80*, 1028.
- [268] Y. Wang, W. Wang, X. Shi, A. Wang, *A Superabsorbent Nanocomposite Based on Sodium Alginate and Illite/Smectite Mixed-Layer Clay*, *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *130*, 161.
- [269] S. Bae, M. B. Mannan, W. Lee, *Adsorption of cationic cetylpyridinium chloride on pyrite surface*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, *18*, 1482.
- [270] S. Paria, K. C. Khilar, *A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid water interface*, *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, *110*, 75.
- [271] R. Atkin, V. S. J. Craig, E. J. Wanless, S. Biggs, *Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid aqueous interface*, *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *103*, 219.

- [272] S. Zhou, B. Chu, *Assembled Materials: Polyelectrolyte–Surfactant Complexes*, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 545.
- [273] P. Hansson, *Self-Assembly of Ionic Surfactant in Cross-Linked Polyelectrolyte Gel of Opposite Charge. A Physical Model for Highly Charged Systems*, *Langmuir* **1998**, *14*, 2269.
- [274] H. S. Ashbaugh, B. r. Lindman, *Swelling and Structural Changes of Oppositely Charged Polyelectrolyte GelâMixed Surfactant Complexes*, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1522.
- [275] V. Nerapusri, J. L. Keddie, B. Vincent, I. A. Bushnak, *Absorption of Cetylpyridinium Chloride into Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Microgel Particles, in Dispersion and as Surface-Deposited Monolayers*, *Langmuir* **2007**, *23*, 9572.
- [276] J. Yang, S. Chen, Y. Fang, *Viscosity study of interactions between sodium alginate and CTAB in dilute solutions at different pH values*, *Carbohydrate Polymers* **2009**, *75*, 333.
- [277] W. Huang, C. Yao, S. Jin, S. Ying, X. Shen, *Sorption of p-nitrophenol onto sediment in the presence of cetylpyridinium chloride and Pb(NO₃)₂: Influence of pH*, *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *155*, 225.
- [278] T. Behrends, S. Holzheu, R. Herrmann, *Ein Drei-Bereiche-Modell zur Beschreibung der Adsorbilisation von aromatischen Verbindungen an tensidbelegtem Silikagel*, *Acta hydrochimica et hydrobiologica* **1999**, *27*, 422.
- [279] X. Shen, W. Huang, C. Yao, S. Ying, *Influence of metal ion on sorption of p-nitrophenol onto sediment in the presence of cetylpyridinium chloride*, *Chemosphere* **2007**, *67*, 1927.
- [280] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems*, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 2039.
- [281] B. W. Barry, J. C. Morrison, G. F. J. Russell, *Prediction of the critical micelle concentration of mixtures of alkyltrimethylammonium salts*, *Journal of Colloid and Interface Science* **1970**, *33*, 554.
- [282] B. Makhoukhi, M. A. Didi, D. Villemin, *Modification of bentonite with diphosphonium salts: Synthesis and characterization*, *Materials Letters* **2008**, *62*, 2493.
- [283] B. Makhoukhi, M. A. Didi, H. Moulessehou, A. Azzouz, D. Villemin, *Diphosphonium ion-exchanged montmorillonite for Telon dye removal from aqueous media*, *Applied Clay Science* **2010**, *50*, 354.
- [284] B. Makhoukhi, D. Villemin, M. A. Didi, *Preparation, characterization and thermal stability of bentonite modified withÂ bis-imidazolium salts*, *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *138*, 199.
- [285] R.-S. Juang, S.-H. Lin, K.-H. Tsao, *Mechanism of Sorption of Phenols from Aqueous Solutions onto Surfactant-Modified Montmorillonite*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *254*, 234.
- [286] O. Bouras, **2003**.
- [287] M. Lezehari, M. Baudu, O. Bouras, J.-P. Basly, *Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *379*, 101.
- [288] White, *Principles and practice of soil science. The soil as a natural resource* **1999**.
- [289] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2*, Paris, **1982**.
- [290] A. Benchabane, Thèse, Université Louis Pasteur - Strasbourg I **2006**.
- [291] Jojza N., **2003**.

- [292] S.-A. Gărea, H. Iovu, A. a. Bulearca, *New organophilic agents of montmorillonite used as reinforcing agent in epoxy nanocomposites*, *Polymer Testing* **2008**, 27, 100.
- [293] J. Dejou, *La surface spécifique des argiles, sa mesure, relation avec la CEC et son importance agronomique*. In: *La capacité d'échange cationique et la fertilisation des sols.*, Amyet Y. ed., **1987**.
- [294] S.-H. Lin, R.-S. Juang, *Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review*, *Journal of Environmental Management* **2009**, 90, 1336.
- [295] A. Ely, M. Baudu, J.-P. Basly, M. O. S. A. O. Kankou, *Copper and nitrophenol pollutants removal by Na-montmorillonite/alginate microcapsules*, *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 171, 405.
- [296] Z. Gu, G. Song, W. Liu, B. Wang, J. Li, *Preparation and properties of organo-montmorillonite/cis-1,4-polybutadiene rubber nanocomposites by solution intercalation*, *Applied Clay Science* **2009**, 45, 50.
- [297] G. Liu, L. Zhang, D. Zhao, X. Qu, *Bulk polymerization of styrene in the presence of organomodified montmorillonite*, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 96, 1146.
- [298] Y. Li, H. Ishida, *Solution intercalation of polystyrene and the comparison with poly(ethyl methacrylate)*, *Polymer* **2003**, 44, 6571.
- [299] G. Chigwada, D. D. Jiang, C. A. Wilkie, *Polystyrene nanocomposites based on carbazole-containing surfactants*, *Thermochimica Acta* **2005**, 436, 113.
- [300] Y. Li, H. Ishida, *A Study of Morphology and Intercalation Kinetics of Polystyrene/ Organoclay Nanocomposites*, *Macromolecules* **2005**, 38, 6513.
- [301] G. Chigwada, D. Wang, C. A. Wilkie, *Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants*, *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, 848.
- [302] J. U. Calderon, B. Lennox, M. R. Kamal, *Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays*, *Applied Clay Science* **2008**, 40, 90.
- [303] H. A. Patel, R. S. Somani, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability*, *Applied Clay Science* **2007**, 35, 194.
- [304] M. Arroyo, R. V. Suárez, M. A. Lázpez-Manchado, J. F. Fernández, *Relevant Features of Bentonite Modification with a Phosphonium Salt*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, 6, 2151.
- [305] L. B. de Paiva, A. R. Morales, F. R. Valenzuela Díaz, *Organoclays: Properties, preparation and applications*, *Applied Clay Science* **2008**, 42, 8.
- [306] D. Wang, C. A. Wilkie, *A stibonium-modified clay and its polystyrene nanocomposite*, *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 82, 309.
- [307] J. Langat, S. Bellayer, P. Hudrlik, A. Hudrlik, P. H. Maupin, J. W. Gilman Sr, D. Raghavan, *Synthesis of imidazolium salts and their application in epoxy montmorillonite nanocomposites*, *Polymer* **2006**, 47, 6698.
- [308] C. B. Hedley, G. Yuan, B. K. G. Theng, *Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants*, *Applied Clay Science* **2007**, 35, 180.
- [309] T. Kan, X. Jiang, L. Zhou, M. Yang, M. Duan, P. Liu, X. Jiang, *Removal of methyl orange from aqueous solutions using a bentonite modified with a new gemini surfactant*, *Applied Clay Science* **2011**, 54, 184.
- [310] G. Xue, M. Gao, Z. Gu, Z. Luo, Z. Hu, *The removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites*, *Chemical Engineering Journal* **2013**, 218, 223.

- [311] Y.-H. Shen, *Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, 232, 143.
- [312] B. Sarkar, Y. Xi, M. Megharaj, G. S. R. Krishnamurti, R. Naidu, *Synthesis and characterisation of novel organopolygorskites for removal of p-nitrophenol from aqueous solution: Isothermal studies*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 350, 295.
- [313] G. Crini, L. Janus, M. Morcellet, G. Torri, N. Morin, *Sorption properties toward substituted phenolic derivatives in water using macroporous polyamines containing β -cyclodextrin*, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73, 2903.
- [314] A. Kumar, S. Kumar, S. Kumar, D. V. Gupta, *Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics*, *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 147, 155.
- [315] C. M. Silva, A. n. J. Ribeiro, D. Ferreira, F. Veiga, *Insulin encapsulation in reinforced alginate microspheres prepared by internal gelation*, *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2006**, 29, 148.
- [316] G. Ciofani, C. Riggio, V. Raffa, A. Mencias, A. Cuschieri, *A bi-modal approach against cancer: Magnetic alginate nanoparticles for combined chemotherapy and hyperthermia*, *Medical hypotheses* **2009**, 73, 80.
- [317] E. C. Dodds, W. Lawson, *Synthetic OEstrogenic Agents without the Phenanthrene Nucleus*, *Nature* **1936**, 137, 996.
- [318] R. Gong, J. Liang, J. Chen, F. Huang, *Removal of bisphenol A from aqueous solution by hydrophobic sorption of hemimicelles*, *International Journal of Environmental Science & Technology* **2009**, 6, 539.
- [319] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. u. Nicklas, *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*, *Chemosphere* **2003**, 50, 1319.
- [320] Y. Allen, P. Matthiessen, A. P. Scott, S. Haworth, S. Feist, J. E. Thain, *The extent of oestrogenic contamination in the UK estuarine and marine environments – further surveys of flounder*, *Science of The Total Environment* **1999**, 233, 5.
- [321] A. C. Hari, R. A. Paruchuri, D. A. Sabatini, T. C. G. Kibbey, *Effects of pH and Cationic and Nonionic Surfactants on the Adsorption of Pharmaceuticals to a Natural Aquifer Material*, *Environmental Science & Technology* **2005**, 39, 2592.
- [322] N. Suriyanon, P. Punyapalukul, C. Ngamcharussrivichai, *Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials*, *Chemical Engineering Journal* **2013**, 214, 208.
- [323] C. A. Staples, P. B. Dome, G. M. Klecka, S. T. Oblock, L. R. Harris, *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A*, *Chemosphere* **1998**, 36, 2149.
- [324] Y. Zhang, S.-U. Gei, C. Gal, *Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies*, *Chemosphere* **2008**, 73, 1151.
- [325] A. Shareef, M. J. Angove, J. D. Wells, B. B. Johnson, *Sorption of bisphenol A, 17 β -ethynylestradiol and estrone to mineral surfaces*, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 297, 62.
- [326] S. Snyder, P. Westerhoff, Y. Yoon, D. Sedlak, *Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry*, *Environmental Engineering Science* **2003**, 20, 449.
- [327] C. I. Tixier, H. P. Singer, S. Oellers, S. R. MÄller, *Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters*, *Environmental Science & Technology* **2003**, 37, 1061.

- [328] I. P. Zjawiony, J. , *Acidity constants of some phenol derivatives in water, ethanol and methylene chloride*, *Pol. J. chem* **1978**, 52, 423.
- [329] K. H. Syed Saeed-ul-Hassan, Syed Atif Raza and Nisar-ur-Rehman, *Adsorption of paracetamol on activated charcoal*, *Bull.Pharm.Sci* **2004**, 27, 325.
- [330] A. P. Terzyk, *The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 177, 23.
- [331] C. A. Bainbridge, E. L. Kelly, W. D. Walkling, *In vitro adsorption of acetaminophen onto activated charcoal*, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1977**, 66, 480.
- [332] A. P. Terzyk, G. Rychlicki, *The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: The temperature dependence of adsorption at the neutral pH*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 163, 135.
- [333] N. Aoki, M. Nishikawa, K. Hattori, *Synthesis of chitosan derivatives bearing cyclodextrin and adsorption of p-nonylphenol and bisphenol A*, *Carbohydrate Polymers* **2003**, 52, 219.
- [334] R. Gong, Y. Jiang, W. Cai, K. Zhang, B. Yuan, J. Jiang, *Enhanced sorption of bisphenol A on α -ketoglutaric acid-modified chitosan resins by hydrophobic sorption of hemimicelles*, *Desalination*, 258, 54.