



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMEN**



# Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**Master en Chimie**

Spécialité : chimie des matériaux

Par :

M<sup>me</sup> DJEBBAR Yasmina Nesrine

Sur le thème

---

## Application des nanoparticules de fer stabilisées par un biopolymère pour la dépollution des eaux

---

Soutenue publiquement le 25 Juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M<sup>f</sup> BOUSSAID Abdelhak  
M<sup>f</sup>. BENMANSOUR kamel  
M<sup>me</sup>. BEDJAOUI Lamia

Professeur  
Professeur  
Professeur

Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen  
Université de Tlemcen

Président  
Encadreur  
Examinateur

## ***Remerciements***

Avant toute chose, je remercie Dieu, Le Tout Puissant, pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à la Faculté des Sciences de l'Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen, sous la direction de Monsieur Abdelkader BERRAYAH Professeur à l'université de Tlemcen.

J'adresse une attention particulière à Monsieur Kamel BENMANSOUR, Professeur à l'Université de Tlemcen qui a été mon guide. Ses conseils, son temps précieux, et sa patience ont permis à cette recherche de prendre forme.

J'adresse un sincère remerciement à Madame Lamia BEDJAOUI Pour l'honneur qu'elle m'a fait d'avoir acceptée d'examiner ce travail. et à Monsieur Abdelhak BOUSSAID pour avoir accepté de présider le jury.

Je ne pourrai exprimer l'entière gratitude envers les membres de l'équipe tant leurs implications, leurs sérieux et leurs dévouements étaient exceptionnels et m'ont poussé à donner le maximum de moi-même. À Madame Lamia BEJAOUI, Madame Farida BENMOUNA, Madame Sofia KARA-SLIMANE et Madame Fatema-Zohra ABDOUNE, Monsieur Smain KHALDI, Monsieur Toufik Bouchaour, Monsieur Houcine ZIANI CHERIF Monsieur Kamel BENMANSOUR et Monsieur Abdelhak BOUSSAID à qui j'adresse mes sincères remerciements résultant de deux années riches en enseignement.

Mes remerciements s'adressent aussi aux doctorants qui nous ont fait comprendre qu'on était une grande famille.

Un grand remerciement pour Sid Ahmed Ingénieur au laboratoire de Recherche sur les Macromolécules pour son aide et sa disponibilité.

A mes camarades qui ont fait de mon cursus une aventure aussi fructifiante qu'amusante à MORO Chahida, Nadia LABDELI, Mouna BOUKHANA, Amine BENBEKEDA, et Warda HAMADOUCHE Merci pour ces bons moments et nos infinis fou rires.

# Dédicace

*Je dédie ce mémoire à :*

*Mes chers parents bien qu'aucune dédicace ne saurait  
exprimer mon respect, mon amour éternel et ma  
considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour  
mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout  
le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance  
et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*A mon autre moitié, mon mari **Lotfi***

*Mon cher petit frère **Réda** et mon adorable sœur **Sabrina***

*Ma belle famille, père, mère, frères et sœur*

*A mes chers grands parents*

*Et a tout les membres de ma famille.*

# Sommaire

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

I. Etude bibliographique.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Propriétés réductrices du NZVI.....	3
I.3. Les nanomatériaux.....	4
a) Les nanoparticules.....	5
b) Les nano-fibres.....	5
c) Les nano-films.....	5
I.4. Elaboration de NZVI.....	5
a) Synthèse par voie mécanique.....	5
b) Synthèse par voie électrochimique.....	6
c) Synthèse par condensation de vapeur.....	6
d) Synthèse « verte » de nanoparticules.....	6
e) Synthèse par voie chimique.....	6
I.5. Méthodes de caractérisation.....	7
I.6. Modification des NZVI par revêtement de surface .....	7
a) la carboxymethylcellulose.....	7
I.7. Interactions entre les NZVI et les polluants.....	9
I.8. Application des NZVI pour la remédiation des sols et des eaux souterraines....	10
a) Dimensionnement et techniques d'injection.....	11
I.9. Toxicité.....	12
a) Risques pour la santé.....	12
b) Comportement vis-à-vis du vivant.....	13
c) Maîtrise des risques et de l'exposition des nanoparticules.....	13

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

II.1. Matériels utilisés.....	14
-------------------------------	----

a. Petit matériel.....	14
b. Appareillage.....	14
1. Spectrophotomètre Infrarouge a transformée de Fourier FTIR.....	15
2. Le spectrophotomètre d'absorption UV visible.....	16
1.3. Produit utilisés.....	16
II.2. Méthodes expérimentales.....	17
A. Préparation des nanoparticules de fer zéro stabilisées.....	16
B. Réduction du RTL par NZVI.....	17
a) Structure du RTL.....	17
b) Préparation de la solution mère du colorant.....	17
c) Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale ( $\lambda_{max}$ ).....	17
d) Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	17
e) Calcul du pourcentage de colorant réduit par NZVI.....	17
f) Cinétiques d'adsorption du colorant RTL.....	17
g) Influence du pH.....	18
h) Effet de la concentration initiale du colorant.....	18
i) Effet de la masse.....	18
j) Effet de la température.....	18

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale.....	19
III.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert.....	19
III.3. Réduction du RTL par les NZVI.....	20
a) L'effet du temps de contact.....	20
b) L'effet de la masse des NZVI.....	21
c) L'effet de la concentration initiale du colorant.....	22
d) L'effet du pH.....	23
e) L'effet de la température.....	25
f) IV.3.6. Validation des modèles cinétiques.....	26

## **Introduction générale :**

L'eau étant une ressource naturelle vitale indispensable à la survie de l'humanité et de toutes les espèces sur terre, son rôle est aussi fondamentale pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture, cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité.

Lorsque l'homme utilise l'eau il ne fait pas que la consommer, mais il en rejette une partie dans l'environnement, c'est ce qu'on appelle l'eau usée.

Les eaux usées sont chargées de différentes substances nocives provenant des activités industrielles, agricoles et domestiques. L'évaluation et la gestion du risque dû à la présence des substances chimiques nocives dans les écosystèmes est une approche qui nécessite l'intégration de différentes compétences dans le domaine de l'environnement.

Pour éliminer les polluants chimiques, on a pensé à traiter les eaux usées en utilisant différentes méthodes de traitement, et ces méthodes peuvent être classées en trois catégories :

- **Traitements physico-chimiques : traitements primaires**  
Cette étape permet d'éliminer 90% des particules et objets en suspension mais il reste dans l'eau tout ce qui y est dissous : éléments azotés, phosphatés, composés actifs et des particules fines.
- **Traitements biologiques : traitements secondaires**  
Ces traitements sont biologiques et permettent d'éliminer les polluants dissous. Pour cela on utilise des populations de micro-organismes capables de les consommer, à la fin des traitements secondaires, il reste encore dans l'eau des éléments dissous que les bactéries n'auront pas absorbés (azote, phosphore) et des éléments qu'elles ne sont de toute manière pas aptes à traiter (œstrogènes par exemple).
- **Nouveaux traitements : traitements tertiaires**  
Ces traitements sont à la fois physico-chimiques et biologiques [1].

Malgré les efforts considérables investis dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle une bonne quantité des rejets liquides est acheminée vers des stations d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. La pollution de l'eau par les composés organiques est causée principalement par une forte industrialisation. Face à cette situation préoccupante, la majorité des travaux de recherche en sciences environnementales s'oriente vers la mise en œuvre de procédés innovants pour le traitement de ces polluants non ou peu biodégradables [2].

Dans ce travail nous avons pensé à mettre en œuvre un composite capable de traiter des polluants organiques. Il s'agit de nanoparticules de fer zéro-valent (NZVI). Le fer zéro-valent est capable de réduire, d'immobiliser ou de favoriser la dégradation biologique de certains polluants. Le fer zéro-valent est un « donneur d'électrons » et s'adresse à des polluants « accepteurs d'électrons » c'est-à-dire susceptibles d'être réduits. Dans les eaux souterraines, la réduction de l'eau libère de l'hydrogène qui favorise les réactions biologiques anaérobies.

Nous allons tester ce matériau sur un colorant azoïque (rouge de telon lumière) considéré comme un polluant organique, différents paramètres seront étudiés, afin d'obtenir le meilleur taux de réduction.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le premier chapitre donne un aperçu bibliographique sur les NZVI et leurs applications.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude expérimentale, elle porte sur les produits utilisés et la méthodologie expérimentale.

Dans le troisième chapitre nous discuterons les différents résultats obtenus.

Et enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats du travail.

# **Chapitre I : étude bibliographique**



## I. Etude bibliographique :

### I.1. Introduction

Cette partie propose une synthèse des connaissances sur les nanoparticules de fer zéro-valent et leurs applications pour la dépollution des eaux souterraines et des sols. Initialement, dans les années 1990, les particules de fer zéro-valent étaient mises en œuvre dans les barrières réactives pour traiter les eaux. A l'heure actuelle, il s'agit plutôt d'injection dans la nappe ou de malaxage de sol par des suspensions de nano ou microparticules [3]. Cette partie commence par une description rapide des propriétés réductrices du fer zéro valent. Ensuite nous allons définir les nanoparticules et montrer leurs différentes catégories. Puis nous allons parler de l'élaboration des NZVI et des méthodes de caractérisation qui permettent de qualifier et quantifier leur composition ainsi que leur modification par revêtement de surface.

On s'intéresse ensuite à la réactivité de ces particules vis-à-vis des polluants. Ce paragraphe est suivi de l'application des NZVI pour la remédiation des sols et des eaux sous terraines et enfin nous allons parler du danger que peut présenter ce matériau vis-à-vis du vivant.

### I.2. Propriétés réductrices du NZVI

Le fer est le 4<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre, dans laquelle il est associé à l'oxygène pour former des oxydes de fer tels que l'hématite,  $Fe_2O_3$ , la magnétite,  $Fe_3O_4$  et la limonite,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ . C'est l'élément chimique du numéro atomique 26, de symbole Fe, appartenant à la famille des métaux de transition. Le fer est présent sous de nombreuses formes chimiques, son degré d'oxydation va de 0 à +III.

Les potentiels de références des couples redox du fer par rapport à l'électrode normale à hydrogène sont :

$$E^\circ (Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V et } E^\circ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V.}$$

Ainsi le fer métallique n'est pas stable en milieu aqueux. La spéciation du fer en milieu aqueux est représentée généralement par le diagramme de Pourbaix (Figure I.1).

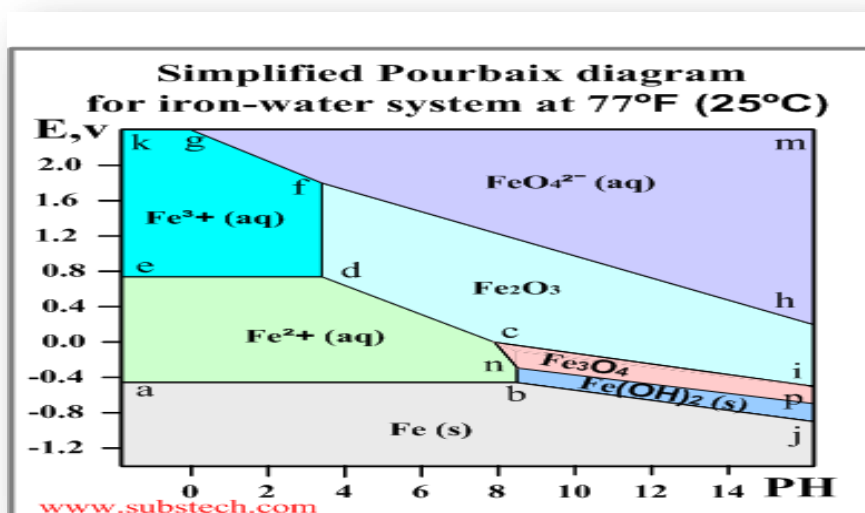


Figure I.1 Diagramme de spéciation du fer (diagramme de Pourbaix)

Il s'agit d'un diagramme de prédominance ou d'existence. Ainsi, dans le cas où les formes oxydées et réduites sont en solution, ce diagramme met en évidence, en fonction du potentiel, la forme oxydo-réductrice majoritaire. Considérons, à titre d'exemple, une solution contenant un mélange des ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$ . Le potentiel pris par une électrode de platine est fourni par la relation :

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad \text{Eq(1)}$$

Si  $E < E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  ceci signifie que  $[Fe^{2+}] > [Fe^{3+}]$  : la forme réduite du couple prédomine

Si  $E > E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  ceci signifie que  $[Fe^{2+}] < [Fe^{3+}]$  : la forme oxydée du couple prédomine.

Le diagramme potentiel-pH fournit également des informations sur le caractère acido-basique des ions présents. Le diagramme du fer fait ainsi apparaître les espèces  $[Fe(OH)_2]_{aq}$ . Et  $[Fe(OH)_3]_{aq}$ . Ce sont des complexes en solution. Cependant, comme ces espèces sont très peu solubles, elle conduisent à la formation d'hydroxyde précipité. Ces formes solides isolent la surface du fer de la solution. Le fer est dit passivé. Ces hydroxydes, en perdant des molécules d'eau, conduisent à différents oxydes. Ces oxydes peuvent être classés en se référant au degré d'oxydation du fer :

Il en existe trois, différant par l'état d'oxydation de leurs atomes de fer :

Oxyde de fer(II)  $FeO$ , également appelé oxyde ferreux, et wüstite sous sa forme minérale, poudre noire inflammable utilisée parfois dans la conception d'explosifs,

Oxyde de fer (II,III)  $Fe_3O_4$  ou  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , parfois appelé oxyde magnétique, et magnétite sous sa forme minérale,

Oxyde de fer(III)  $Fe_2O_3$ , également appelée oxyde ferrique.

Il faut par ailleurs noter que la présence de certains ligands peut conduire, en raison de réactions de complexation, à une modification des potentiels d'oxydoréduction mis en jeu [3].

### I.3. Les nanomatériaux :

Dans l'ensemble des pays industrialisés, on assiste à un essor considérable des nanosciences et nanotechnologies. Elles consistent à construire, comprendre et contrôler la fonctionnalité d'objets de tailles comprises entre 1 et 100 nm.

Les nanomatériaux sont des matériaux constitués pour tout ou partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Parmi les nano-objets, on peut distinguer trois grandes familles :

- a) **Les nanoparticules :** Ce sont des nano-objets dont la taille des particules est inférieure à 100 nm. L'appellation «nanoparticules» est plutôt réservée aux particules synthétisées et destinées à des usages industriels. Ces nanoparticules connues et

produites depuis déjà plusieurs années et dont les tonnages sont élevés comme le dioxyde de titane (ils représentent 95 % du marché des nanoparticules). Les nanoparticules peuvent se présenter sous la forme de poudre, de suspension, de solution ou de gel.

- b) **Les nano-fibres** : les nanotubes, les nano-filaments Ce sont des matériaux dont une des dimensions est inférieure à 100 nm. Cette appellation est généralement, employée pour désigner des nano-objets longilignes dont les dimensions vont de 1 à quelques dizaines de nanomètres pour la section et de 500 à 10 000 nanomètres pour la longueur
- c) **Les nano-films** : les nano-couches dont l'épaisseur est inférieure à 100 nm.

Les nano-objets peuvent être utilisés soit en tant que tels, soit en vue d'élaborer de nouveaux matériaux et habituellement regroupés en trois catégories:

- i. **Les matériaux nano-structurés en surface** Ces nanomatériaux sont recouverts soit d'une ou de plusieurs nano-couches, soit des nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion...) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté etc...). De tels revêtements existent déjà, par exemple pour colorer des emballages en verres, apporter une fonction autonettoyante ou renforcer la surface de polymères.
- ii. **Les nanomatériaux en volume** Ce sont les nanomatériaux qui possèdent une structure intrinsèque nanométrique (microstructure, porosité, réseau monocristallin...) qui leur confère des propriétés physiques particulières. Les nano-objets sont, dans ce cas, les éléments constitutifs du matériau massif.
- iii. **Les nanomatériaux nano-chargés ou nano-renforcés** Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale à fin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques et thermiques. Divers nano-objets sont déjà utilisés dans de nombreuses applications industrielles et environnementales comme par exemple: Le dioxyde de titane utilisé comme protection au rayonnement ultraviolet dans les crèmes solaires et un photo-catalyseur pour la dépollution de l'eau et de l'air sous rayonnement solaire [4].

### I.4. Elaboration de NZVI :

Pour que les applications dans le domaine de la remédiation puissent se développer, il est essentiel de disposer de méthodes fiables et peu coûteuses. Il existe un grand nombre de méthodes de synthèse de nanoparticules de fer zéro-valent (NZVI). On distingue celles qui reposent sur la réduction de taille et celles qui sont basées sur la croissance de nanostructures par voie chimique [3]

**Synthèse par voie mécanique** Les procédés mécaniques par broyage ou par attrition visent à fractionner des particules de fer zéro de tailles milli- ou micrométriques jusqu'à des dimensions nanométriques [5].

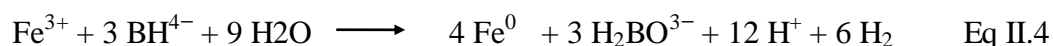
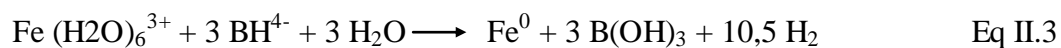
**Synthèse par voie électrochimique** Elle consiste à partir d'une solution de  $\text{FeCl}_3$ , à provoquer la réduction du fer ferrique à la cathode [6].

**Synthèse par condensation de vapeur** Les NZVI peuvent être produites par condensation de vapeur à partir de pentacarbonyl de fer [7].

**Synthèse « verte » de nanoparticules** une technique dite « verte » en utilisant comme réducteurs les polyphénols présents par exemple dans le thé vert [8].

**Synthèse par voie chimique** elle comprend deux méthodes, la première méthode est une synthèse à partir de dithionite de sodium et la deuxième est celle qu'on a adoptée dans ce travail il s'agit de la synthèse par réduction au borohydrure de sodium.

La synthèse de NZVI de  $\text{Fe}^0$  par réduction au borohydrure de sodium [9] est couramment utilisée au laboratoire, préparée à partir de fer ferreux réduit par  $\text{NaBH}_4$ .



Il faut savoir que quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, les particules de fer zéro valent sont oxydées lorsqu'elles sont en contact avec l'air. On considère, en général, qu'elles ont une structure « cœur-coquille » avec un cœur composé de fer métallique et une enveloppe composée d'oxydes et d'hydroxydes de fer (Figure I.2).

Les NZVI présentent des caractéristiques des oxydes de fer (qui sert de sorbant) et de fer métallique (qui sert de réducteur) [3].

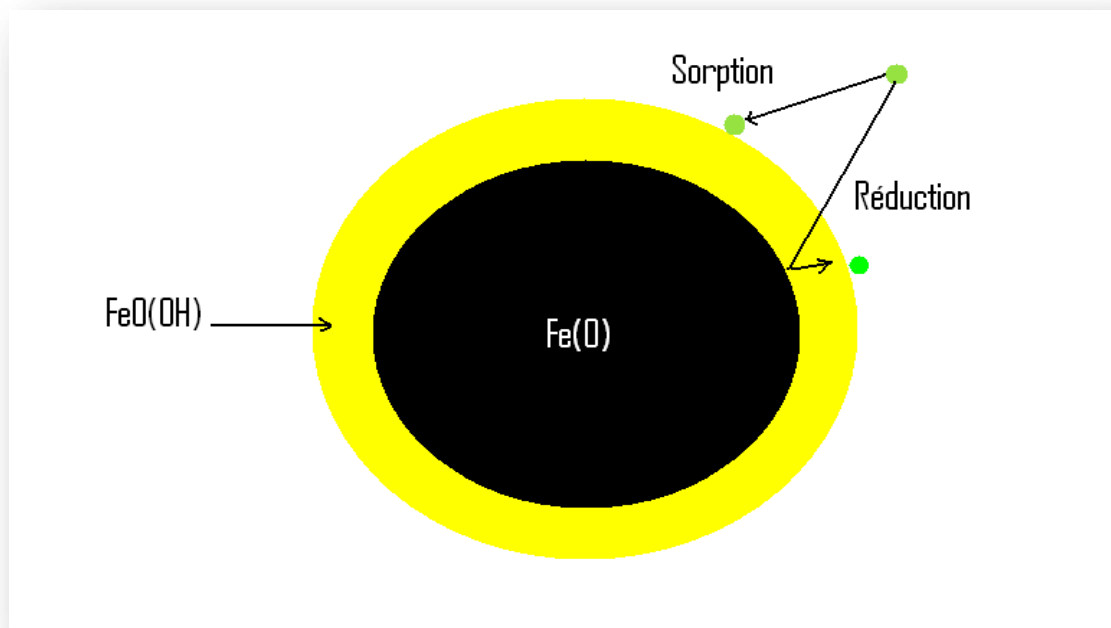


Figure I.2 : Structure cœur-coquille des NZVI en solution aqueuse [10]

### I.5. Méthodes de caractérisation :

Pour caractériser les NZVI, de nombreuses techniques de caractérisation complémentaires peuvent être mises en œuvre. Elles concernent la composition, la taille et la morphologie et enfin les propriétés de surface, surface spécifique.

#### a) Les techniques mises en œuvre pour obtenir leur composition des particules

- La diffraction des rayons x (DRX) : La technique permet d'étudier la structure des cristaux et des molécules.
- Spectrométrie Raman : l'analyse nous renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration des molécules concernées.
- La spectrométrie photoélectronique X (XPS) : permet l'identification de l'état chimique d'un élément.

#### b) Les techniques mises en œuvre pour obtenir leur morphologie

- microscope électronique à balayage (MEB) : permet de visualiser la surface et la forme d'un échantillon.
- microscope électronique à transmission (MET) : permet de visualiser l'aspect de surface du matériau.

#### c) Les techniques mises en œuvre pour obtenir leur surface spécifique

- la méthode BET : mesure la surface spécifique d'un solide poreux est la surface totale (externe et interne) rapportée à la masse [3].

### I.6. Modification des NZVI par revêtement de surface :

Le revêtement permet par le biais d'un polymère d'isoler les NZVI les unes des autres pour éviter les agrégats et avoir par la suite une bonne dispersion et une bonne distribution des particules. La modification se fait selon de processus montré dans la figure I.3.

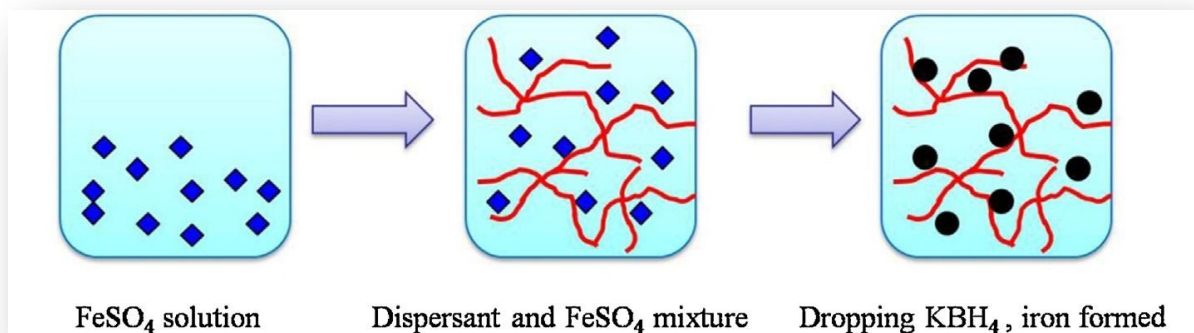


Figure I.3 Diagramme du processus de modification de NZVI [11].

- Dans cette étude la carboxyméthylcellulose a été choisie comme agent de revêtement

### a) la carboxyméthylcellulose

La carboxyméthylcellulose est un polymère naturel dérivé de la cellulose, formé par une chaîne linéaire de D-glucose reliés par des ponts ( $\beta$ -1,6). Il est obtenu par la substitution des groupements hydroxyles (-OH) par des groupes alkyl ou hydroxyalkyl (figure I.4). La présence des groupements carboxyles confère au CMC un caractère anionique en solution aqueuse. Le degré de substitution influence la solubilité du CMC dans l'eau. Les CMC commercialisés ont un degré de substitution (DS) variant de 0,4 – 1,5. Les CMC ayant un faible degré de substitution ( $DS < 0,7$ ) ont une faible solubilité dans l'eau du fait des associations inter chaînes importantes au sein de la molécule de polymère. Les DS plus élevés entraînent une meilleure solubilité du fait de la réduction des interactions intramoléculaire. Le poids moléculaire, le degré de substitution (DS), et la nature chimique des substituant gouvernent les propriétés rhéologiques d'une solution de CMC (viscosité, thixotropie, pseudo plasticité). La viscosité augmente avec le poids moléculaire. La viscosité est également affectée par la température et le pH. De façon générale, la viscosité diminue lorsque la température augmente. Un pH se situant entre 5 et 9 n'a que très peu d'effet sur la solution de CMC. En revanche, un pH en dessous de 4 entraîne une précipitation du polymère. Un pH au dessus de 10 entraîne la dégradation de la cellulose caractérisée par une baisse de la viscosité [12].

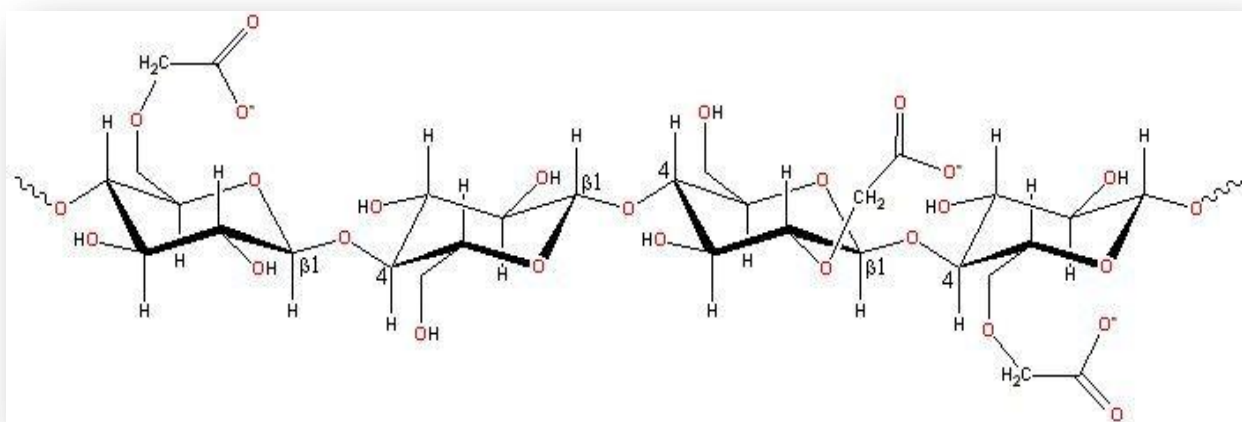


Figure I4: Représentation schématique de la carboxyméthylcellulose [13].

La CMC a été utilisée avec succès comme stabilisant efficace dans la préparation de nanoparticules telles que les NZVI. Elle est également un composé peu coûteux et respectueux de l'environnement. Elle porte des groupes carboxylates en plus des groupes hydroxyle. Ainsi, la CMC peut interagir fortement avec les NZVI et stabiliser plus efficacement les nanoparticules.

La figure I.5 montre un diagramme schématique de la structure de la particule NZVI encapsulée par CMC. Les ions Fe (II) sont absorbés et confinés dans le réseau de la structure moléculaire de la CMC avant d'être réduits par le borohydrure de sodium, en raison de la forte capacité de complexation du Fe (II) des molécules CMC [14].

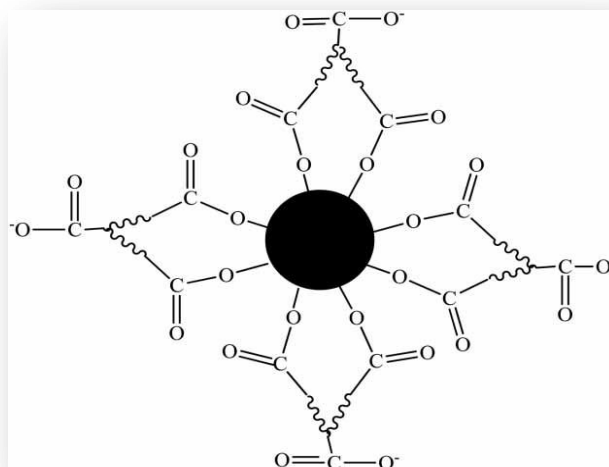


Figure I.5 Schéma de la structure d'une particule de NZVI encapsulée par CMC. La microsphère noire au centre de la structure est représentative de la particule  $Fe^0$  [14]

### I.7. Interactions entre les nanoparticules de fer zéro-valent et les polluants

Les NZVI interagissent avec une grande variété de polluants (Tableau I) potentiellement présents dans les nappes et les sols selon plusieurs types de processus : l'adsorption, la réduction électrochimique et la dégradation anaérobie. Les contaminants cibles ainsi que les solutés présents dans les nappes (tels que :  $Cl^-$ ,  $HCO_3^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $HPO_4^{2-}$ ) affectent aussi bien la réactivité que la longévité des des NZVI [15].

Tableau I: Principaux polluants traités par les NZVI [16]

Famille de polluants	Exemples
Méthanes chlorés	Tétrachlorure de Carbone ( $CCl_4$ ) Chloroforme ( $CHCl_3$ ) Chlorométhane ( $CH_3Cl$ ) Dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ )
Benzènes chlorés	Hexachlorobenzène ( $C_6Cl_6$ ) Pentachlorobenzène ( $C_6HCl_5$ ) Tétrachlorobenzène ( $C_6H_2Cl_4$ ) Trichlorobenzène ( $C_6H_3Cl_3$ ) Dichlorobenzène ( $C_6H_4Cl_2$ ) Chlorobenzène ( $C_6H_5Cl$ )
Pesticides	DDT ( $C_{14}H_9Cl_5$ ) Lindane ( $C_6H_6Cl_6$ )

Colorants organiques	Orange II (C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S) Chrysoïdine (C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> ) Tropaeoline O (C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>5</sub> S)
Métaux lourds	Mercure (Hg <sup>2+</sup> ) Nickel (Ni <sup>2+</sup> ) Argent (Ag <sup>+</sup> ) Cadmium (Cd <sup>2+</sup> )
Trihalométhanes	Bromoforme (CHBr <sub>3</sub> ) Dibromochlorométhane (CHBr <sub>2</sub> Cl) Dichlorobromométhane (CHBrCl <sub>2</sub> )
Ethènes chlorés	Tétrachloroéthène (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ) Trichloroéthylène (C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> ) Cis-Dichloroéthène (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) Trans-Dichloroéthène (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) 1,1-Dichloroéthène (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) Chlorure de vinyle (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl)
Autres hydrocarbures polychlorés	PCB Dioxine Pentachlorophénol (C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O)
Autres contaminants organiques	N-nitrosodiméthylamine TNT (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> )
Anions inorganiques	Dichromate (Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ) Arsenic (AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) Perchlorate (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) Nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )

### I.8. Application des NZVI pour la remédiation des sols et des eaux souterraines

Dans le domaine environnemental, les nanoparticules manufacturées sont des objets prometteurs capables d'apporter des solutions à un grand nombre de problèmes comme la dépollution des eaux profondes et des sols, le traitement des eaux de consommation, le contrôle de la pollution ou encore le recyclage des déchets. Dans ces applications, les nanoparticules sont utilisées en tant que membranes nanostructurées, catalyseurs ou nano-adsorbants (Figure I.6) [17]



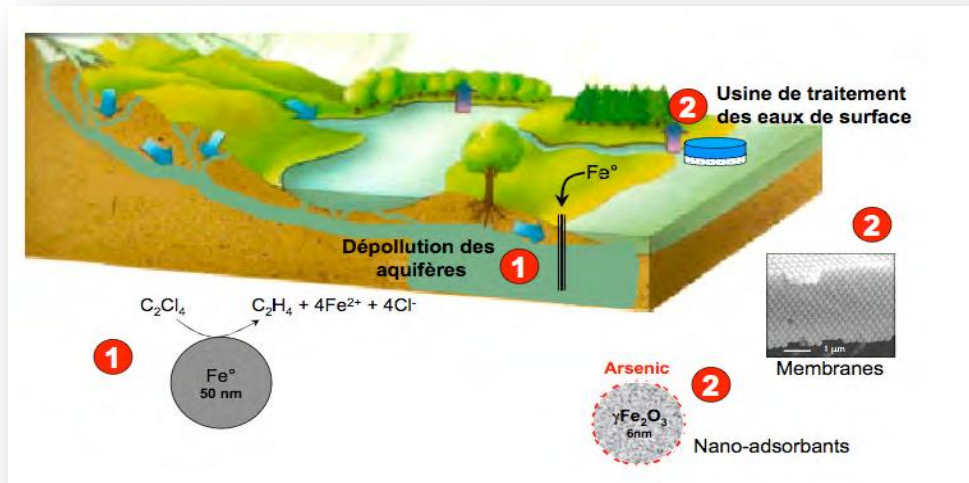


Figure I6 : Schéma illustrant la fonctionnalisation des nano-oxydes de fer et leur reconnaissance par des cellules cibles [17].

La dépollution par les NZVI est devenue assez répandue avec des techniques spécifiques d'injection

#### a) Dimensionnement et techniques d'injection

La faisabilité d'un traitement par NZVI dépend

- Des volumes de sols/eaux contaminés, du type et de la concentration des contaminants et de leur masse totale, du type de phases en présence (aqueuse/non aqueuse)
- Des caractéristiques de l'aquifère
- De la composition des eaux souterraines.
- Les principales techniques sont l'injection par gravité ou sous pression dans les nappes et le malaxage de sols. Les particules doivent être manipulées sous forme de suspension et remaillages avant injection, ce qui nécessite des infrastructures adaptées.

Soléo Services [18] a déposé le nom du procédé MIXIS® comme procédé innovant de dépollution. le cœur de la zone source est traité par la technique de malaxage de sol. Le principe est de malaxer in-situ le sol avec un réactif (oxydant ou réducteur tel que le fer zéro valent), à l'aide d'une machine adaptée. La Figure I.7 présente l'exécution de la solution proposée [3].

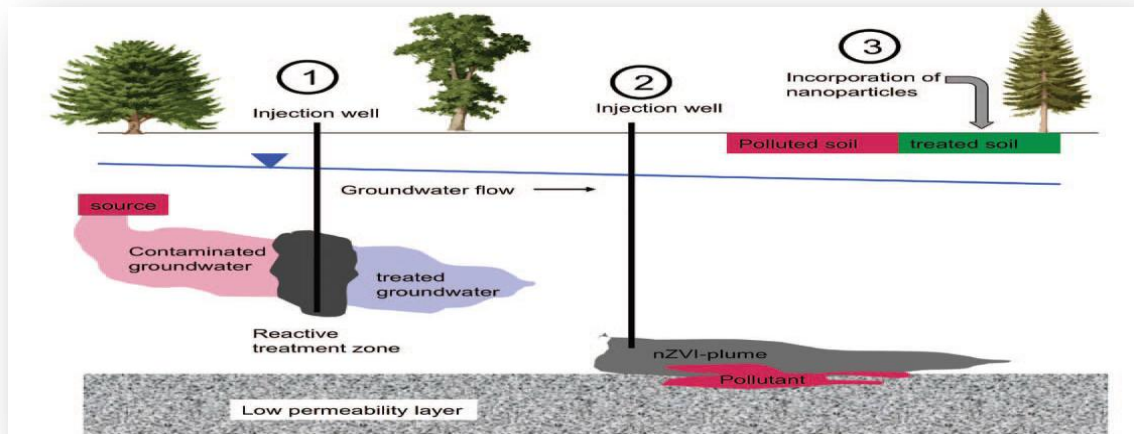


Figure I7 : Injection in-situ des NZVI (1) formation d'une barrière réactive par injection de NZVI (2) formation d'un panache de NZVI (3) introduction de NZVI dans la couche arable du sol pour dégrader les polluants [19]

## I.9. Toxicité

Actuellement, on connaît encore peu de choses sur d'éventuelles interactions non maîtrisées entre des nanoparticules manufacturées et les organismes vivants. Pourtant, certaines de leurs caractéristiques les distinguent fortement des matériaux macroscopiques et rendent leur comportement unique vis-à-vis du vivant.

### a) Risques pour la santé

Selon Kirchner il y'a des facteurs trois principaux facteurs qui contribuent à la toxicité des nanoparticules absorbées par un organisme :

- Un premier facteur de toxicité serait lié à la composition chimique. Par exemple, pour les nanomatériaux peu solubles (tel que le fer), l'émission d'ions toxiques liés à la décomposition partielle des nanomatériaux pourrait être favorisée par leur rapport surface / volume élevé.
- une toxicité cellulaire non liée à la composition chimique, résulte du potentiel d'adhésion des nanoparticules aux cellules ou à leur incorporation cellulaire.
- Finalement, ils rapportent une toxicité liée à la forme des nanoparticules [19].

### b) Comportement vis-à-vis du vivant

- **La taille nanométrique.** Les nanoparticules se situent à une échelle moléculaire comprise entre celle d'une molécule d'ADN de 2.5 nm de large et celle d'un globule rouge humain de 800 nm de diamètre. Cette taille leur permet d'interagir facilement avec les composants biologiques. Cette propriété est très étudiée en médecine et pharmacologie car elle permet d'utiliser les nanoparticules comme vecteurs de médicaments vers des cellules cibles. Le corollaire est que des nanoparticules indésirables pourraient se retrouver distribuées un peu partout dans les organismes et

atteindre les ramifications les plus profondes des voies respiratoires, franchir les barrières épithéliales ou encore passer dans la circulation sanguine.

- **La surface spécifique.** La surface spécifique est la surface totale de la particule normalisée par la masse. Ainsi, une particule de 10 nm de diamètre aura une surface spécifique 10 fois plus importante qu'une nanoparticule de 300 nm de diamètre. Cela représente une surface disponible 10 fois plus grande à masse égale pour interagir avec les membranes, les molécules biologiques ou les organites cellulaires. Des études ont révélé le rôle de la surface spécifique dans la toxicité des particules [20]

Par exemple l'instillation chez des rats de particules de TiO<sub>2</sub> de 20 nm entraîne une réponse inflammatoire plus importante que celle induite par la même masse de particules de TiO<sub>2</sub> de 250 nm de diamètre.

- **La réactivité de surface.** Certaines nanoparticules présentent une réactivité de surface beaucoup plus importante que des particules micrométriques. Il est donc possible que les contacts nanoparticules/composants biologiques soient plus intenses par unité de surface. Des études ont évalué le rôle de la réactivité de surface lors de l'instillation de particules de 20 et 250 nm chez des rats [20] Lorsque les résultats sont exprimés par unité de surface spécifique, les deux tailles de TiO<sub>2</sub> induisent exactement les mêmes effets inflammatoires.

Ces effets similaires montrent que la réactivité de surface dans le cas des nanoparticules de titane n'est pas un paramètre de toxicité prépondérant [17]

### c) **Maîtrise des risques et de l'exposition des nanoparticules :**

De façon générale, les approches concernant la maîtrise des risques et de l'exposition peuvent être classées en :

- Des techniques d'ingénierie comme la conception, le choix de procédés adaptés (par ex. par voie humide plutôt que sèche), l'isolation/encoffrement de la source, la ventilation, le captage à la source, la filtration par filtres à haute performance,
- Des moyens administratifs, comme la réduction des périodes de travail, la modification des pratiques, les mesures d'hygiène personnelle, l'entretien ménager et l'entretien préventif
- Des moyens et équipements de protection individuelle, comme le port de masques avec filtres à haute performance, d'équipements de protection oculaire et cutanée
- La surveillance médicale.

Ces approches complémentaires devraient être considérées dès la conception d'un procédé industriel [3].

Notre travail consiste à étudier la réduction du colorant rouge de telon lumière (RTL) par des NZVI préparées au sein de notre laboratoire.

## **Chapitre II : Matériel et méthodes**

### II. Matériels et méthodes

#### II.1. Matériels utilisés :

##### a. Petit matériel

Verrerie du laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, dessiccateur, ballon tri cols, ampoule à décanter pilulier, papier filtre ...

Thermomètre

##### b. Appareillage

Spectrophotomètre Infrarouge FTIR – Cary série 600

Spectrophotomètre UV-Visible Specord 200

Zeta sizer Malvern

Balance de précision

Centrifugeuse Sigma

Agitateur vibrant Heidolph

Agitateur magnétique chauffant

pH mètre,

#### 1. Spectrophotomètre Infrarouge a transformée de Fourier FTIR

Le spectrophotomètre infrarouge a transformée de Fourier est un appareil utilisé pour analyser les matériaux. Il permet d'identifier le maximum de fonctions chimiques présentes dans notre matériau afin de l'identifier. C'est une méthode non destructive qui nous permet de récupérer notre matériau intacte après l'avoir passé au FTIR. La spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude de l'absorption des radiations électromagnétiques par l'échantillon.



Figure II.1: L'appareil de spectrophotométrie Infrarouge FTIR

### 2. Le spectrophotomètre d'absorption UV visible

Cette analyse est largement utilisée pour la caractérisation des colorants.

La spectroscopie UV-visible ou spectrométrie UV-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe [21,22].

La spectroscopie UV-visible peut être utilisée pour déterminer la concentration d'une solution. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration. La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert (II.1) :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon l c \quad \text{Eq II.1}$$

Ou:

$I/I_0$  : est la transmittance de la solution (sans unité).

$A$  : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$ .

$\varepsilon$ : est le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

$l$  : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

$C$  : est la concentration molaire de la solution (en  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Dans le cas d'un gaz,  $C$  peut être exprimée comme un volume inverse (unités de longueur réciproque au cube,  $\text{cm}^{-3}$ ).

Cette équation est utile pour la chimie analytique. En effet, si  $l$  et  $\varepsilon$  sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite d'une simple mesure d'absorbance à cette longueur d'onde.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité  $I_0$  traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité  $I$  de la lumière transmise (Figure II.2). La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le

spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur [23].

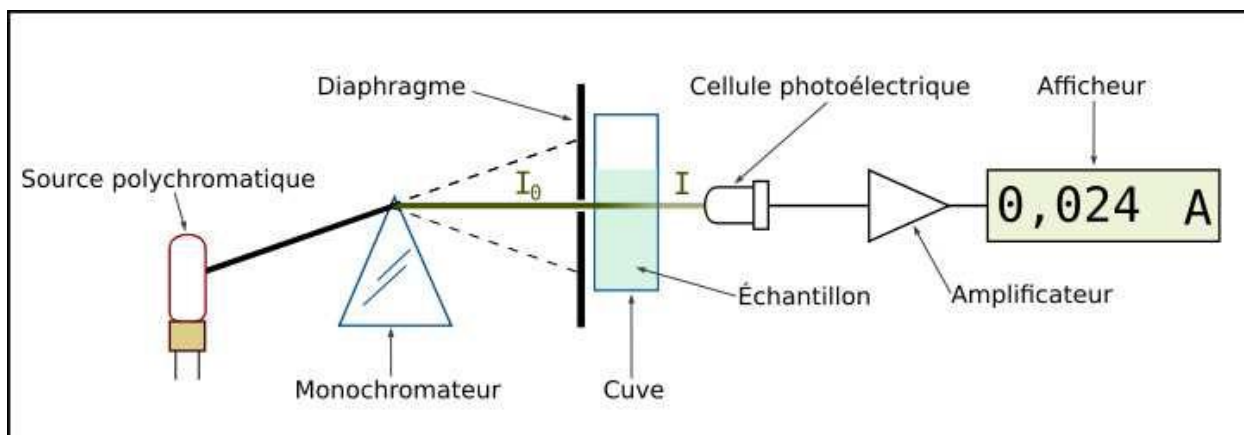


Figure II.2: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau



Figure II.3 : Spectrophotomètre UV-visible

### 1.3. Produit utilisés

Pour la préparation des nanoparticules de fer :

- $\text{FeSO}_4 (7\text{H}_2\text{O})$ ,
- $\text{NaBH}_4$  acheté au près de Sigma Aldrich
- Carboxymethylcellulose (CMC)
- Acétone
- éthanol

Pour l'application :

- Acide chlorhydrique HCl



- La soude NaOH
- Nanoparticules de fer zéro préparées au sein du laboratoire
- Colorant rouge de telon (RTL)

### II.2. Méthodes expérimentales

Dans le but, de trouver un matériau peu couteux et efficace pour la rétention des colorants nous avons pensé a synthétiser des nanoparticules de fer zéro et a les appliquer a un colorant très utilisé dans le domaine du textile qui est le rouge de telon ce qui nous donnera une idée sur sa performance pour la dépollution des eaux usées.

#### A. Préparation des nanoparticules de fer zéro stabilisées :

- Une quantité de 0,01 g de CMC est mise dans 100 ml d'eau distillée sous agitation pour obtenir une solution homogène et visqueuse.
- Dissoudre 1 g de  $\text{FeSO}_4$  dans 100 ml d'eau.
- On mélange les deux solutions aqueuses dans un ballon tricol lié a un générateur d'azote et on met sous agitation pendant 30 mn.
- On dissous 0,27g de  $\text{NaBH}_4$  Dans 100 ml d'eau.
- On place une ampoule à décanter au dessus du ballon tricol et on y met le  $\text{NaBH}_4$
- On règle l'écoulement du  $\text{NaBH}_4$  sur le (fer+CMC) en mode goutte a goutte pendant 30mn .
- On remarque le changement de couleur de la solution la solution dès les premières gouttes de  $\text{NaBH}_4$ .
- La couleur noir apparus est due a la réduction du fer par le  $\text{NaBH}_4$



Figure II.4 : (fer / CMC) avant l'ajout de  $\text{NaBH}_4$



Figure II.5: (fer/CMC) après l'ajout de  $\text{NaBH}_4$



### B. Réduction du RTL par NZVI

#### a) Structure du RTL

C'est un colorant acide sous forme solide appartenant à la catégorie des colorants solubles dans l'eau et destiné à la teinture des textiles. Le rouge télon lumière a une formule moléculaire de  $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$  de masse moléculaire 505,4 g/l et de solubilité dans l'eau : 20,00 g/l à 20 °C, le nom chimique est le suivant : sel acide 2-naphthalene sulfonique,-6-amino 4-hydroxy -5-((2-phényl sulfonyl) phényl) azo de sodium.

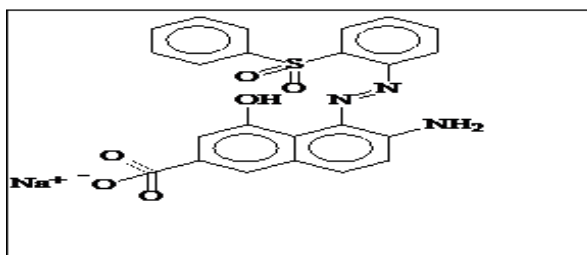


Figure II.6 : formule développée du rouge de telon lumière

#### b) Préparation de la solution mère du colorant

On dissout 100 mg du rouge de telon dans 1L d'eau distillée ; après une bonne agitation on obtient une solution homogène de couleur rouge.

#### c) Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale ( $\lambda_{max}$ )

La longueur d'onde maximale d'adsorption ( $\lambda_{max}$ ), a été déterminée par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration 100 mg/L en colorant.

#### d) Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations, préparées à partir de la solution mère (100 mg/L).

#### e) Calcul du pourcentage de colorant réduit par NZVI :

Un calcul relativement simple permet d'obtenir le pourcentage du colorant réduit par NZVI à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$A_0 = \varepsilon \cdot C_0 \cdot l \quad \text{Eq II.2}$$

$$A_e = \varepsilon \cdot C_e \cdot l \quad \text{Eq II.3}$$

Le pourcentage de décoloration:

$$\% = \frac{A_e - A_1}{A_e} = \frac{C_e - C_1}{C_e} \quad \text{Eq II.4}$$

#### f) Cinétiques d'adsorption du colorant RTL

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant RTL et les nanoparticules de fer zéro, nous avons procédé comme suit :

Nous avons pris 13 piluliers remplis avec 10 mL de colorant mis en contacte avec les même masses de 0,03g de NZVI mis sous agitation dans un agitateur vibrant et sont récupérés

périodiquement pendant 5h, filtré puis dosé par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde d'absorption maximale.

### **g) Influence du pH**

Un volume de 10 ml de la solution de rouge de telon (100 mg/L) est mis en contact avec 0,03g de NZVI, sous agitation, pendant 5h. On fait varier le pH des solutions de colorant de 2 à 12 en utilisant une solution de soude NaOH (0,1M ou 1M) ou une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M ou 0,1M).

### **h) Effet de la concentration initiale du colorant:**

Les concentrations du colorant et de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour démontrer l'effet de la concentration du colorant sur l'adsorption, plusieurs expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant (5, 10, 20, 30, 60, 80,100 mg/L). 0,03g de nanoparticules de fer zéro sont mis en contacte avec 10 mL de la solution de colorant, sous agitation pendant 5h.

### **i) Effet de la masse**

Nous avons fait varier la masse des NZVI (0,01, 0.02, 0.03, 0.04 et 0,05) et on les a mis en contact avec 10 mL de colorant (100 mg/L) sous agitation pendant 5h.

### **j) Effet de la température**

Nous avons établi un système composé d'une plaque chauffante programmable, d'un bain marie et d'un thermomètre pour pouvoir faire varier la température de (25, 35, 45, 55°C) la concentration (100 mg/L) tout en fixant la masse du NZVI (0,03g).

## **Chapitre III : Résultat et discussion**

### III. Résultats et discussions :

#### III.1. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale :

Nous avons établi un spectre d'absorption représenté sur la figure suivante (figure III.1) en traçant l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ )

La concentration de 100mg/L a été choisi pour ce fait.

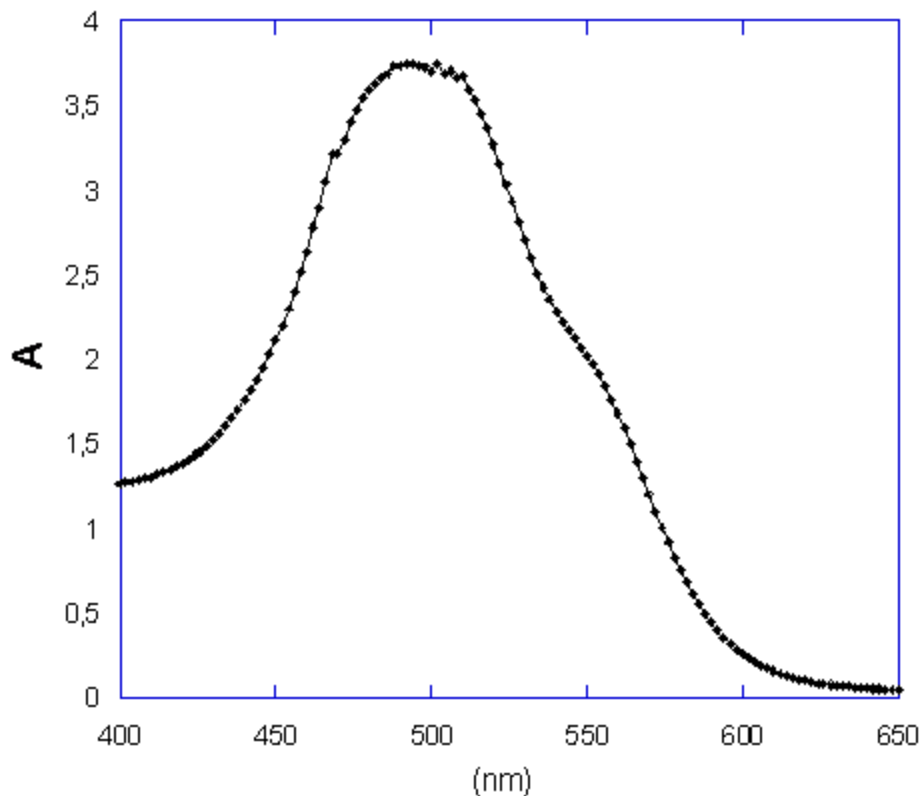


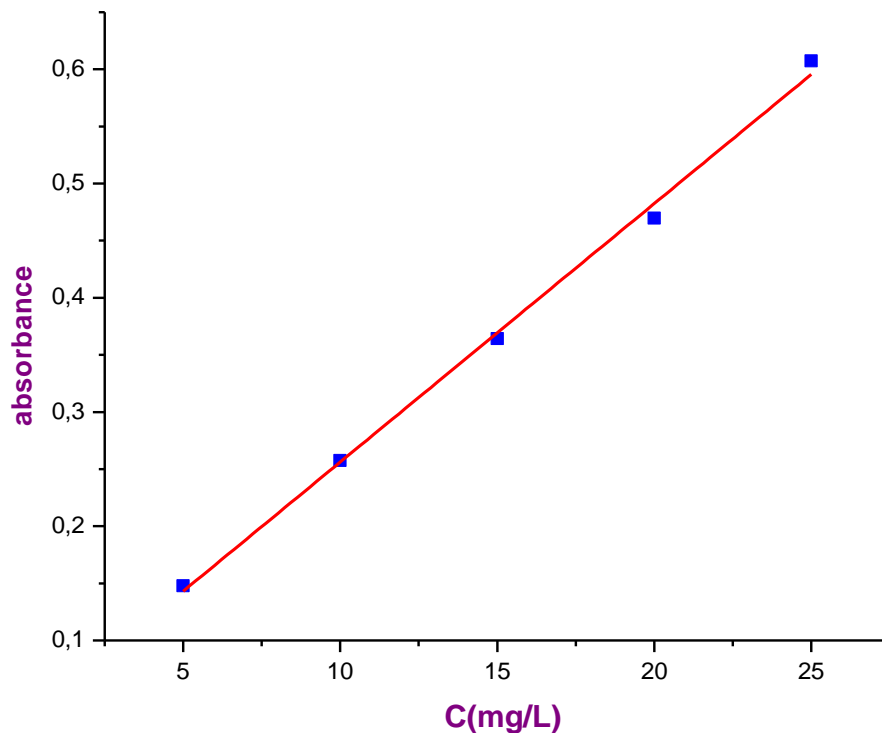
Figure III.1 : Spectre visible d'une solution de colorant

La figure montre que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ .

#### III.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert :

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui va nous permettre de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.

Nous avons mesuré, à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons de solutions de colorant de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (100mg/L).



**Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du rouge de telon à  $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$**

Les résultats qu'on a obtenus montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée dans le domaine 0 à 25 mg/L de concentration en colorant.

La courbe d'étalonnage établie nous a permis de calculer le coefficient d'extinction molaire.

$$\varepsilon = 0,0254 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Sachant que la concentration en colorant C est exprimée en (mg/L) avec le coefficient de régression  $R^2 = 0.996$ .

### III.3. Réduction du RTL par les NZVI :

#### a) L'effet du temps de contact

La figure III.3 montre l'effet du temps de contact des NZVI sur le RTL. On remarque que la réaction de décoloration se déroule rapidement dans les 20 premières minutes, puis diminue graduellement et atteint l'équilibre à  $t = 30 \text{ min}$  avec un rendement de décoloration de 97%.

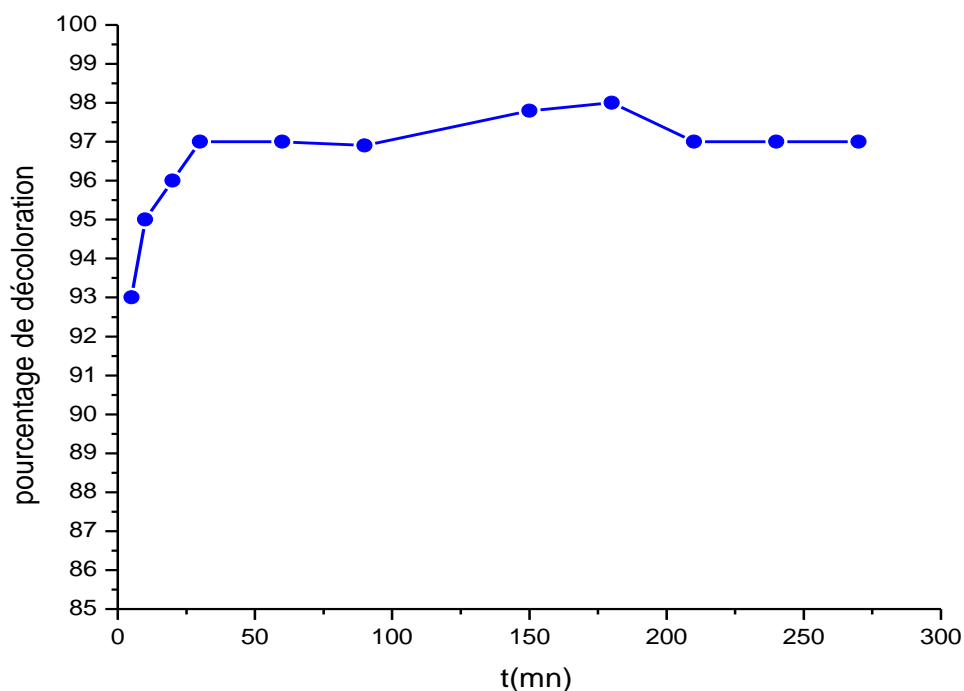


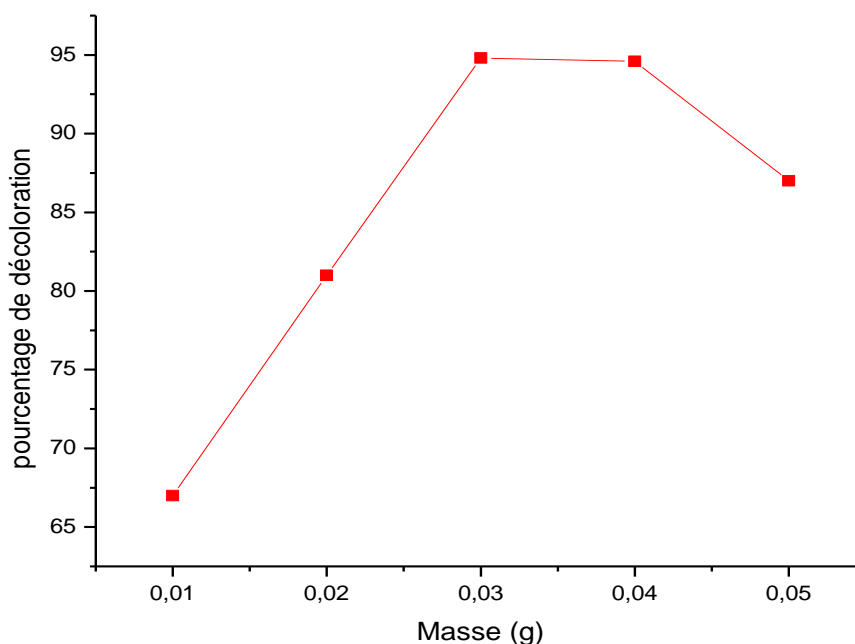
Figure III.3 L'effet du temps de contact des nanoparticules de fer zéro-valent sur RTL

Ceci peut être expliqué par le fait que pendant les premiers stades de la réaction, les molécules de colorant pourraient facilement être en contact avec la surface  $Fe^0$  en raison de la forte capacité d'adsorption et de réduction des NZVI, mais au fur et à mesure que la réaction se déroule les sites de réactivité de surface des particules de NZVI sont progressivement saturés ce qui va entraîner une diminution de la vitesse de réaction.

#### b) L'effet de la masse des NZVI

Afin de fixer la masse des NZVI qui peut être utilisée dans cette étude, une série de d'expériences a été mise au point en introduisant des quantités variables (entre 10g et 50 mg ) dans un volume de 10 ml de solution aqueuse de colorant de concentration 100 mg/L.

Comme le montre la figure III.4, une augmentation remarquable de la décoloration a été observée avec l'augmentation de la concentration de C-NZVI de 10 à 30 mg.



**Figure III.4 L'effet de la masse des NZVI sur la décoloration**

Au fur et à mesure que la masse des NZVI augmente, les sites réactifs augmentent proportionnellement, ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité d'élimination du colorant

Au-delà de 30 mg de masse de NZVI, on remarque que la rétention du colorant diminue suite à une diminution des sites actifs due au recouvrement ou à l'agrégation des chaînes de CMC. En effet, l'adsorption du colorant est réalisée par un procédé de transfert de masse et l'encombrement de ces grandes structures polymères pourrait être un facteur inhibiteur de l'adsorption.

Par conséquent, la charge optimale de NZVI de 30 mg, a été adoptée dans la suite de notre étude.

### c) L'effet de la concentration initiale du colorant

La figure III.4 montre le pourcentage de décoloration en fonction de la concentration initiale RTL. Les résultats montrent que l'élimination du rouge de telon diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant. Le pourcentage de décoloration le plus faible est de 95% à la concentration de 100 mg /L, et de 98% à la concentration initiale la plus faible de 5 mg/L.

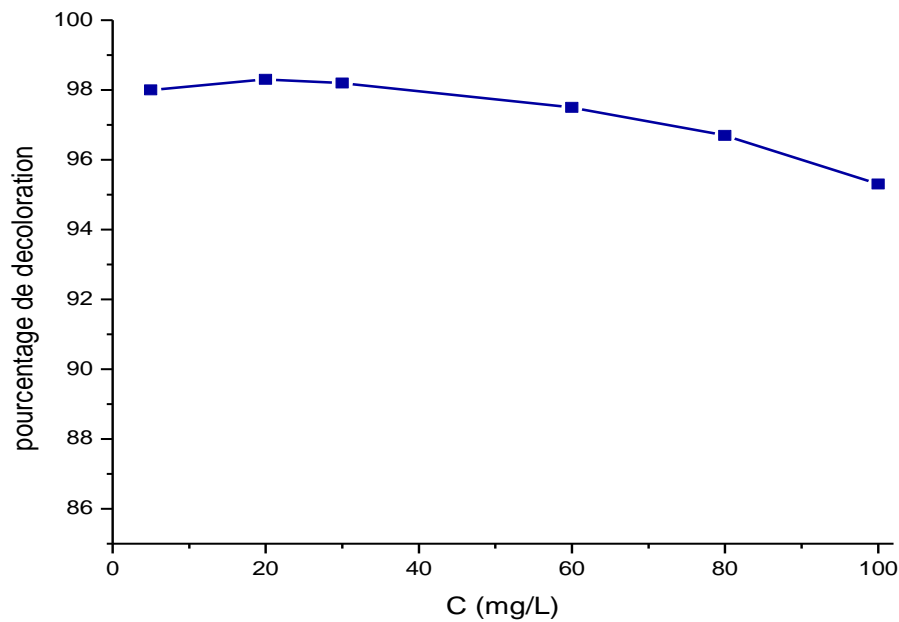


Figure III.4 Le pourcentage de décoloration en fonction de la concentration initial du RTL

L'augmentation de la concentration du colorant engendre la saturation des sites de  $Fe^0$  ce qui explique la diminution du pourcentage de décoloration.

#### d) l'effet du pH

Comme le montre la figure III.5, le pourcentage de décoloration du colorant augmente avec le pH et atteint un niveau maximal à pH 6,5. Le pourcentage de décoloration passe de 95% à 98,33% , à une concentration de 100 mg / L du colorant, lors de l'augmentation du pH de 2 à 6,5. Une diminution de l'efficacité de la décoloration du rouge de telon a été observée à des pH plus élevés (> 6,5)



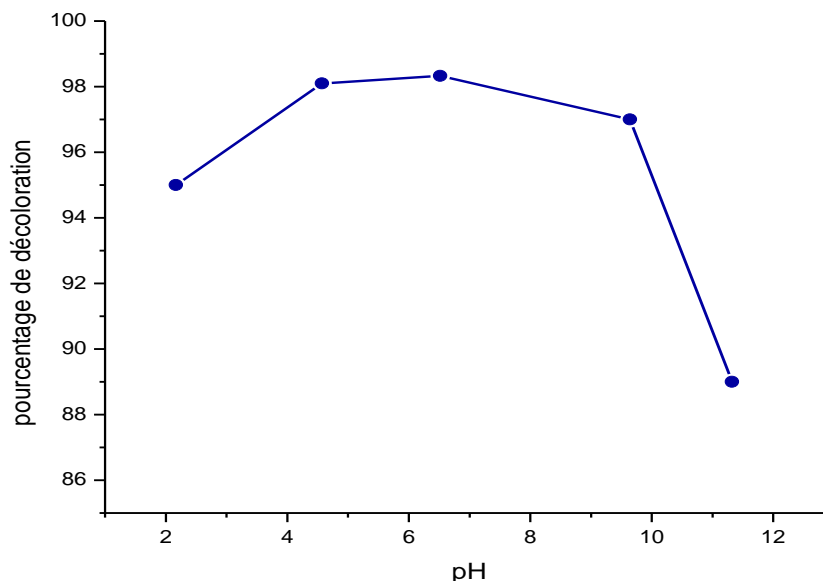
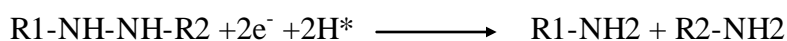
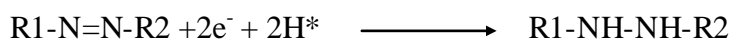


Figure III.5 l'effet du pH sur la décoloration du rouge de telon

pour pouvoir expliquer ce phénomène nous avons besoin de comprendre le mécanisme de fonctionnement de NZVI, la figure III.6 montre un modèle conceptuel pour la réaction du système de décoloration NZVI-colorant.

A la surface de NZVI et en présence d'oxygène  $Fe^0$  s'oxyde en  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  cette oxydation engendre une libération d'électrons, ces derniers sont à leur tour utilisés pour la formation de l'intermédiaire hautement réactif  $H^*$ .

$H^*$  entraîne le clivage du chromophore du RTL selon le mécanisme



Ce qui explique pourquoi le milieu acide est favorable à la décoloration.

Lorsque le pH est basique on a formation d'une couche de  $FeOOH$  à cause de la réaction de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  avec  $OH^-$ , cette couche empêche le contact entre la surface de NZVI et le colorant ce qui explique la forte chute du pourcentage de décoloration à pH fort.

Sauf qu'on remarque que le pourcentage de décoloration est légèrement faible en milieu très acide. Ceci peut être dû au fait que la solubilité et la viscosité de NZVI seraient sérieusement influencées par des valeurs de pH trop élevées ou trop basses.

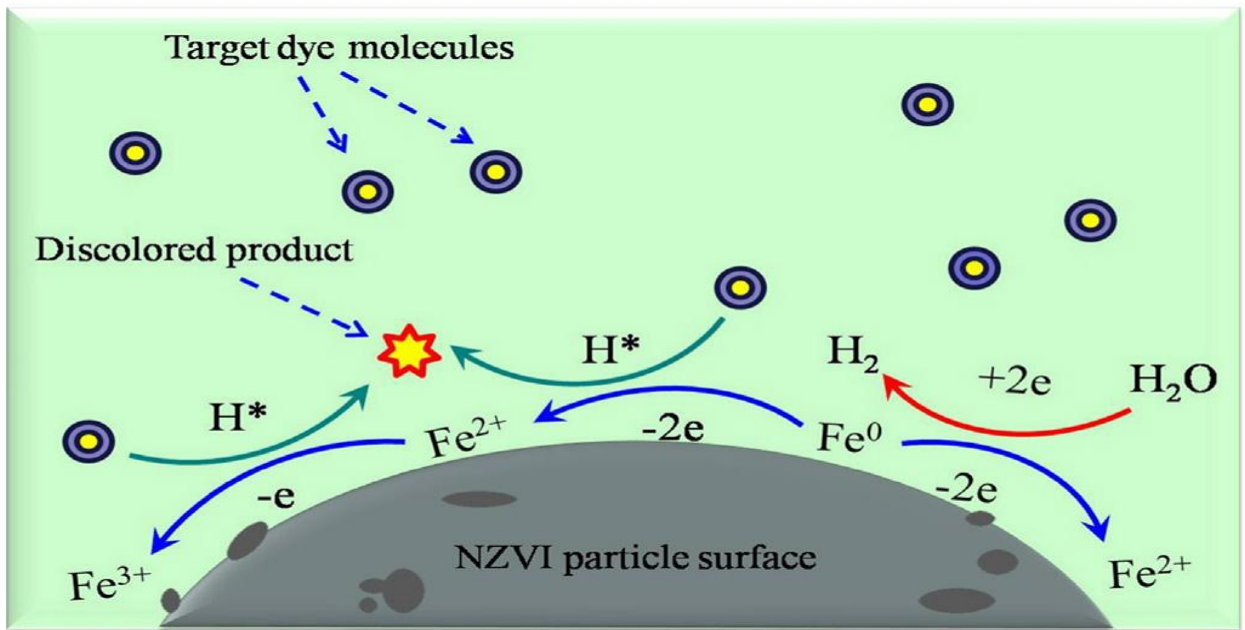


Figure III.6 modèle conceptuel pour la réaction du système de décoloration NZVI-colorant.

e) effet de la température

On remarque que notre réaction est exothermique car l'augmentation de la température correspond à une diminution de l'efficacité de décoloration. Ce phénomène peut être expliqué par une augmentation de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la température.

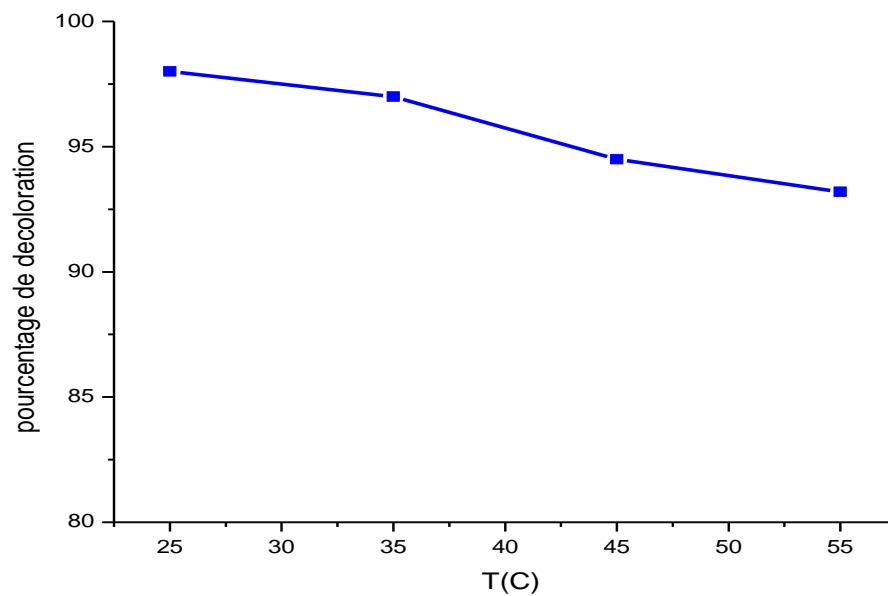


Figure III.7 : effet de la température sur l'efficacité de la décoloration

**f) Validation des modèles cinétiques**

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais de deux modèles les plus courants

**i. Modèle pseudo premier ordre**

En général, la décoloration des colorants par les NZVI est supposée être une réaction de premier ordre par rapport à la concentration de colorant, en ignorant la concentration de NZVI [24]

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad \text{Eq III.1}$$

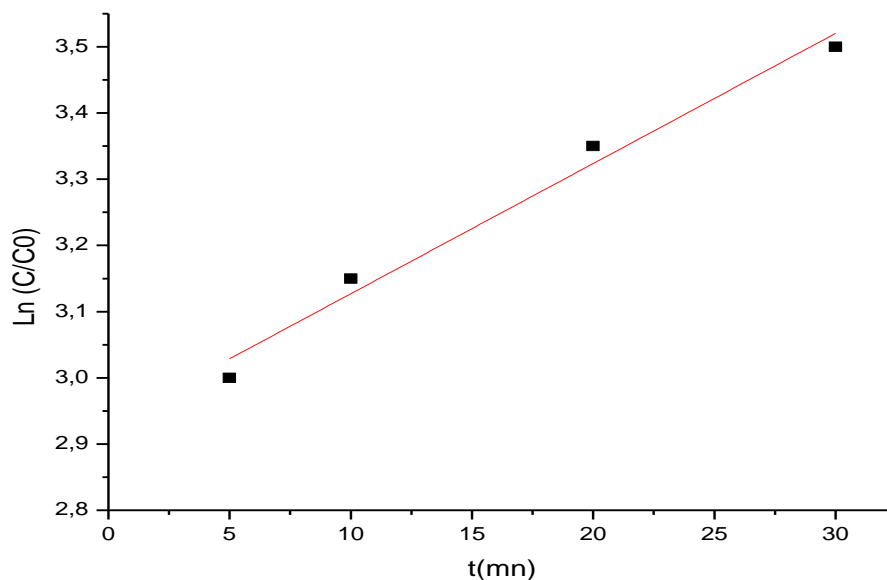
où  $C_0$  et  $C_t$  sont respectivement la concentration initiale et résiduelle de colorant (mg / L) à l'instant  $t$  (min),  $k$  désigne la constante de vitesse de pseudo-premier ordre observée ( $\text{min}^{-1}$ ). Lorsque la réaction se produit dans l'interphase eau / NZVI, il est difficile d'atteindre 100% d'efficacité de dégradation en raison des limitations du transfert de phase solide-liquide. Ainsi, l'équation (III.1) est modifiée en tant qu'équation (III. 2)

$$C_t = C_0 e^{-kt} \times \alpha \quad \text{Eq III. 2}$$

où  $\alpha$  est le coefficient de variation de la cinétique idéale du premier ordre.

Après l'intégration et le réarrangement, l'équation (III.2) devient:

$$\text{Ln} (C_t/C_0) = kt - \ln \alpha \quad \text{Eq III.3}$$



**Figure III.8 : Modèle pseudo-premier-ordre pour la décoloration du rouge de telon par NZVI.**

La figure représente le modèle pseudo-premier-ordre pour la décoloration du rouge de telon par NZVI.

$$y=0,0196x+2,930$$

Le modèle du premier ordre modifié est bon pour modéliser la cinétique de l'ensemble du processus. La valeur  $k$  de  $0,0196 \text{ min}^{-1}$  et la valeur  $\alpha$  de  $2,930$  ont été obtenues.

### ii. Modèle pseudo second ordre

En général, le modèle cinétique d'adsorption de pseudo-deuxième ordre pourrait mieux établir le pronostic du processus d'adsorption [5],

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq III.4}$$

où  $q_e$  et  $q_t$  sont la capacité d'adsorption (mg / g)

et  $k_2$  (g / mg . min) représente la constante de vitesse de l'adsorption. Les valeurs de  $k_2$  et  $q_e$  peuvent être calculées de  $t / qt$  en fonction de  $t$ . Le taux d'adsorption initial  $h$  (mg /g . min) peut être obtenu selon l'équation suivante :

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad \text{Eq III.5}$$

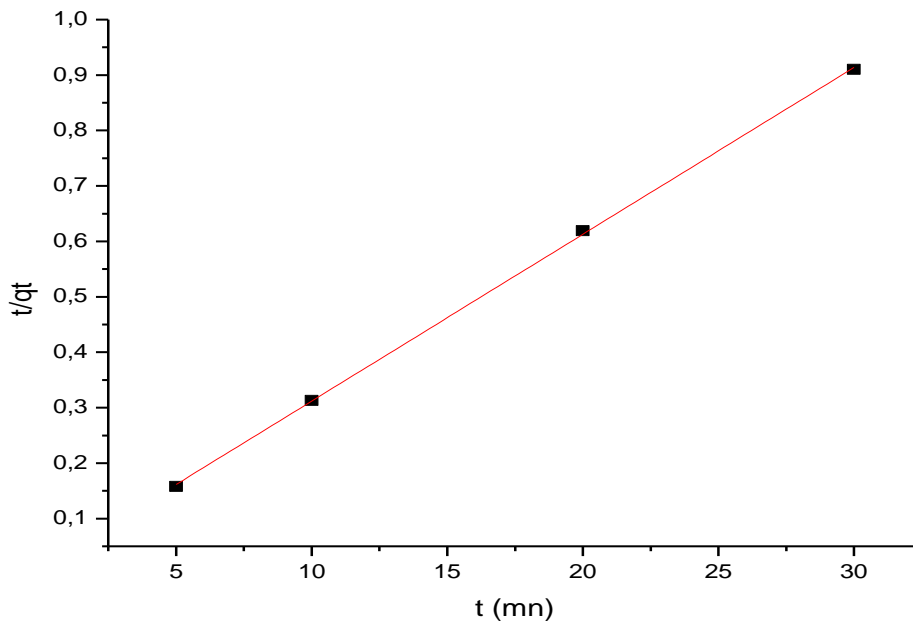


Figure III.9 : Modèle pseudo-premier-ordre pour la décoloration du RTL par NZVI

Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre	
$k_1$ (mn <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_2$ (mn <sup>-1</sup> .g.mg)	R <sup>2</sup>
0,0196	0,9747	$3,13.10^{-5}$	0,9997

D'après les données de régression linéaire des deux modèles et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de corrélation qui sont proches de l'unité, on peut conclure que les cinétiques d'adsorption du colorant sont mieux décrites par le modèle de pseudo deuxième ordre que celui du pseudo premier ordre.

### IV .conclusion générale

Ce travail est fait dans le but de contribuer à la protection de l'environnement en général, et aux traitements des eaux en particulier, nous avons orienté ce travail vers la rétention d'un colorant, du rouge de telon, par des nanoparticules de fer zéro valent.

L'accent a été mis sur l'étude de l'influence de certains paramètres (temps de contact, l'effet de la masse du matériau, le pH, la concentration initiale du colorant et l'effet de la température)

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- Le taux d'adsorption/réduction augmente avec l'augmentation du temps de contact.
- La capacité de rétention maximale est obtenue avec  $m = 0,03$  g de NZVI
- L'étude de l'influence du pH a donné comme résultat un pH optimal de 6.5 à température ambiante.
- L'effet de la concentration initiale a eu une influence sur la de rétention du rouge de telon.
- Les cinétiques de rétention du colorant sont décrites par les modèle de pseudo premiers et pseudo deuxième ordre.

On peut dire que les résultats de notre étude, peuvent être qualifiés d'importants, encourageants

- [1] MOULIN, S., ROZEN-RECHELS,D., STANKOVIC,M., Traitement des eaux usées, 2012-2013.
- [2] BOUYARMANE, H., Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO<sub>2</sub>-Apatite, 2014.
- [3] T KABECHE, Procédé de traitement in situ des sites pollués par réduction chimique à l'aide de micro et nanoparticules de fer zérovalent, thèse de doctorat, université de lorraine., 2014.
- [4] K.ELGHENIJI, Préparation et caractérisation des nanomatériaux à base de dioxyde de Titane modifié par des éléments non métalliques (N,F et P) et métallique (Fe) pour la dépollution par photocatalyse UV-Visible et Solaire 2012.
- [5] Mende, S., Stenger, F., Peukert, W., Schwedes, J., Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills. Powder Technology 2003.132, 64-73.
- [6] Chen, S.S., Hsu, H.D., Li, C.W., A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. Journal of Nanoparticle Research 2004.6, 639-647.
- [7] Choi, C.J., Dong, X.L., Kim, B.K., Microstructure and magnetic properties of Fe nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation. Materials Transactions 2001.42, 2046 2049.
- [8] Hoag, G.E., Collins, J.B., Holcomb, J.L., Hoag, J.R., Nadagouda, M.N., Varma, R.S., Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. Journal of Materials Chemistry 2009. 19, 8671-8677
- [9] Wang, C.B., Zhang, W.X., 1997. Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. Environmental Science and Technology 31, 2154-2156.
- [10] Sun, Y.P., Li, X.q., Cao, J., Zhang, W.x., Wang, H.P.,. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. Advances in Colloid and Interface Science 2006.,120, 47-56.
- [11] Wang,X., Wang,P., Ma,J., Liu,H., Ning,P., Synthesis, characterization, and reactivity of cellulose modified nanoscale zero-valent iron for dye discoloration., 2015 10.1016/j.apsusc.2015.03.131
- [12] K. Andréa, FORMULATION D'UN ADJUVANT PHYTOSANITAIRE SOUS FORME D'EMULSION ET OPTIMISATION DE LA PULVERISATION 2013.
- [13] P. LANDOIS, Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l'environnement de nanotubes de carbone 2008.

- [14] Cheng, Y., Lu, M., Jiao, C., Liu, H. J., Preparation of stabilized nano zero-valent iron particles via a rheological phase reaction method and their use in dye decolorization, *Environmental Technology* 2013, 34:4, 445-451
- [15] Liu, Y., Phenrat, T., Lowry, G. V., Effect of TCE concentration and dissolved groundwater solutes on NZVI-promoted TCE dechlorination and H<sub>2</sub> evolution. *Environmental Science and Technology* 2007.41, 7881-7887.
- [16] Zhang, W. X., Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research* 2003. 5, 323-332.
- [17] M. Auffan, «Nanoparticules d'oxydes métalliques : relations entre la réactivité de surface et des réponses biologiques», (2007).
- [18] Mueller, N. C., Nowack, B., Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. *Elements* 2010.6, 395-400.
- [19] Kirchner, C. cytotoxicity of nanoparticle-loaded polymer capsules. 2005. 10.1016
- [20] Oberdörster, G., Oberdörster, E. and Oberdörster, J., Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*, (2005), 113(7).
- [21] Skoog, et. al., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 169(2007)173.
- [22] Skoog, et. al., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 349(2007)351.
- [23] Skoog, et. al., *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, (2007)351.
- [24] H. Y. Shu, M. C. Chang, C. C. Chen, and P. E. Chen, Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010), pp. 499–505.



## Résumé :

Dans cette étude, le matériau NZVI (nanoparticules de fer zéro valent – stabilisé par la CMC) a été préparé pour la décoloration du rouge de telon lumière (RTL). Le pourcentage de décoloration maximal obtenu est de 98% pour une concentration initiale de 100mg/L. Une masse de 30 mg de NZVI, un temps de contact de 30 mn et un pH de 6,52 à une température ambiante sont les conditions optimales obtenus dans ce travail. Les résultats montrent aussi qu'à pH trop élevé ou trop faible la décoloration du colorant est affectée. Les paramètres thermodynamiques montrent que la réaction de décoloration est exothermique. Le modèle cinétique adéquat pour cette réaction est le modèle pseudo-second ordre.

## Abstract

In this study, the NZVI (Zero Iron Nanoparticles Worth - Stabilized by CMC) was prepared for the decolorization of acid red (RTL). The percentage of maximum discoloration obtained is 98% for an initial concentration of 100 mg / l. A charge of 30 mg of NZVI, a contact time of 30 minutes and a pH of 6.52 at room temperature this are the optimal conditions obtained in this work. The results also showed that at too high or too low pH affect the discoloration of the dye. The thermodynamic parameters showed that the discoloration reaction is exothermic. The appropriate kinetic model for this reaction is the pseudo-second order model.

## نبذة مختصرة

في هذه الدراسة ، أعد NZVI (الجسيمات الحديد صفر النانوية قيمتها استقرت بواسطة CMC) لإزالة اللون الأحمر الحمضي (RTL). النسبة المئوية للتغير الأقصى في اللون الذي تم الحصول عليه هو 98% للتركيز الأولي البالغ 100 ملجم / لتر. شحنة من 30 ملغ من NZVI ، ووقت الاتصال 30 دقيقة ، ودرجة حموضة من 6.52 في درجة حرارة الغرفة هذه هي الظروف المثلى التي تم الحصول عليها في هذا العمل. وأظهرت النتائج أيضا أن درجة الحموضة في درجة عالية جدا أو منخفضة جدا تؤثر على تلوّن الصبغة. أظهرت المعلمات الديناميكية الحرارية أن تفاعل اللون هو طارد للحرارة. النموذج الحركي المناسب لهذا التفاعل هو نموذج الطلب الثاني.