

Dépollution d'une eau contaminée à partir de billes magnétiques

Thème de l'année : La ville

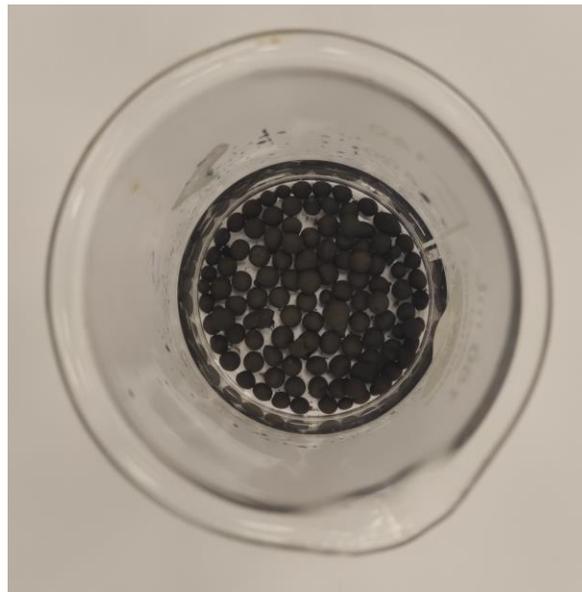
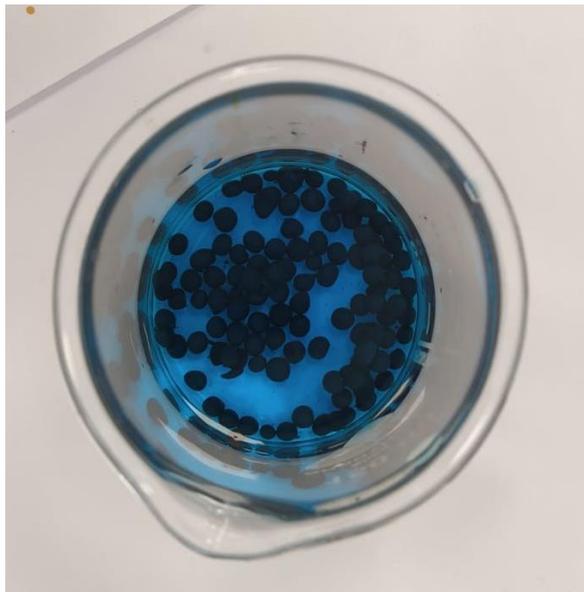


Figure 1 – Solution de bleu de méthylène avant et après action des billes magnétiques dépolluantes

Contexte scientifique

12,6 milliards
d'euros
dépensés par an
pour
l'assainissement
de l'eau



Usines textiles
responsables de
17 à 20 % de la
pollution des
eaux



Magnétite

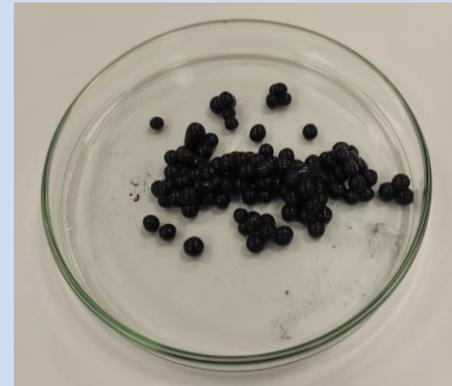
Alginate de sodium

Charbon actif



Billes magnétiques dépolluantes

Figure 2 –
Billes magnétiques



Problématique

Comment former **des billes magnétiques** à partir de ferrofluide ? Dans quelle mesure peut-on alors utiliser ces billes magnétiques pour **décontaminer une eau polluée** par du bleu de méthylène, de la fluorescéine ou des ions cuivre (II) ?

Objectifs

1.

Former des **billes magnétiques** dépolluantes

2.

Comprendre les phénomènes intervenant dans **l'adsorption** et la **séparation magnétique**

3.

Tester et évaluer leur **capacité de dépollution** sur différentes molécules

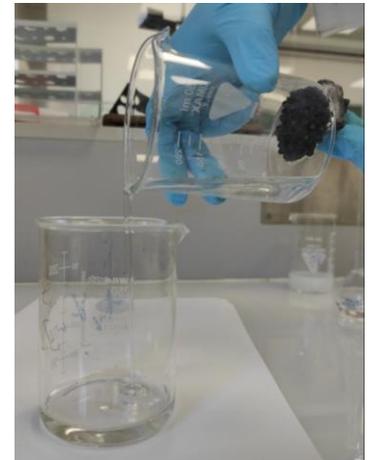


Figure 3 –
Séparation magnétique

Plan

A

Synthèse du ferrofluide et formation des billes magnétiques

B

Dépollution d'une solution de bleu de méthylène

C

Dépollution d'une solution de la fluorescéine

D

Dépollution d'une solution d'ions cuivre II

 = Objectif personnel

Synthèse du ferrofluide

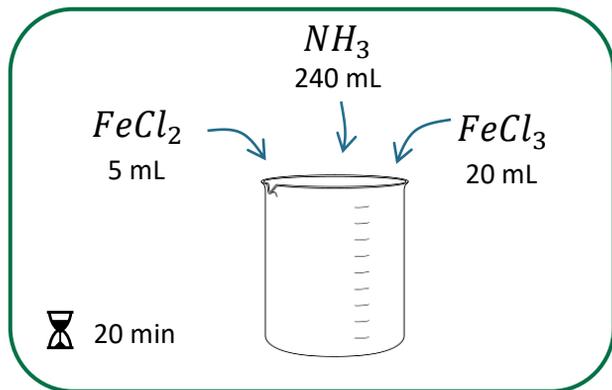
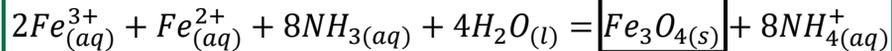
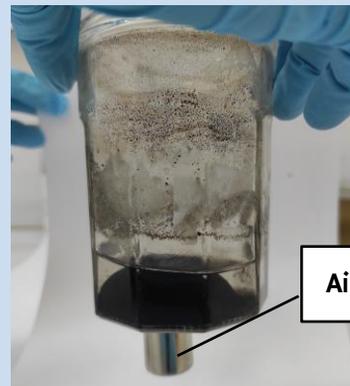


Schéma du protocole

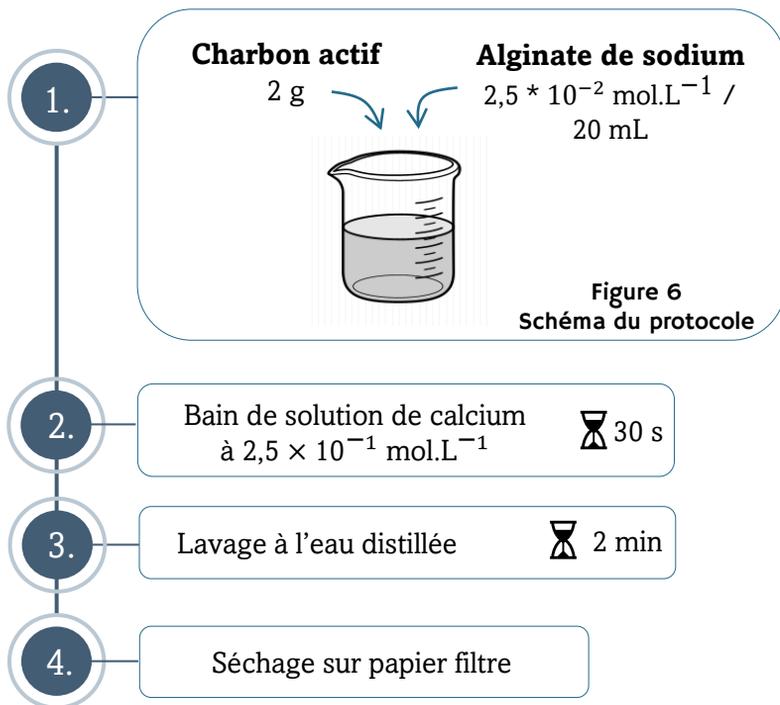
Figure 4 – Obtention de $Fe_3O_4(s)$ 

Aimant

Figure 5 – Décantation par magnétisation

Réactifs	Concentration (mol.L ⁻¹)	Volume (mL)	Quantité de matière (mol)	Equivalents
$FeCl_2$	2	5	$1 \cdot 10^{-2}$	1
$FeCl_3$	1	20	$2 \cdot 10^{-2}$	2
NH_3	1	240	0,24	/

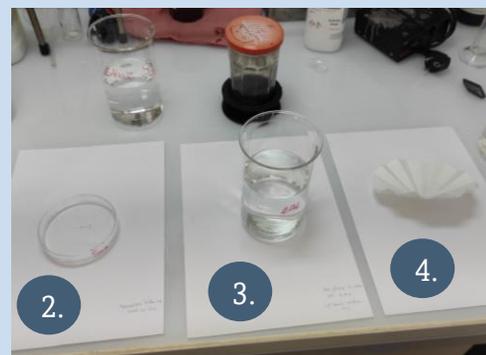
Formation des billes magnétiques



1.

Figure 7 – Ferrofluide obtenu

Figure 8 – Etapes de manipulation



2.

3.

4.

Obtention des billes magnétiques

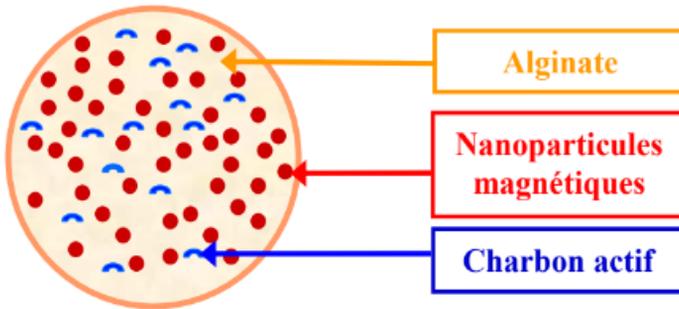
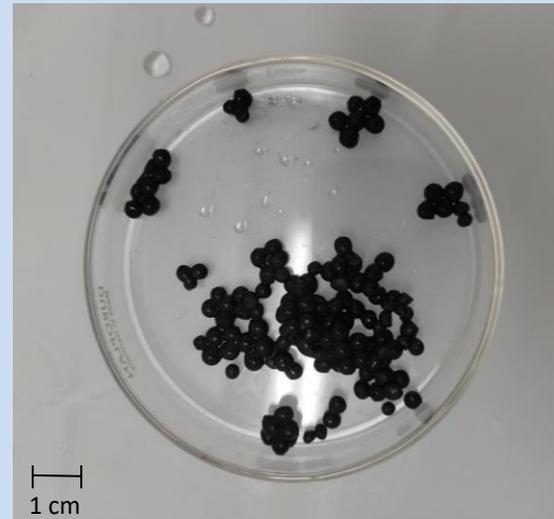


Figure 9 -Schéma bille magnétique

Obtention de billes magnétiques :

Diamètre : 2-3 mm
 Propriétés magnétiques
 Fragilité de certaines billes

Figure 10 -
 Billes magnétiques
 dépolluantes obtenues



Explication de la structure des billes : utilisation de l'alginate

Alginate :

Gélifiant

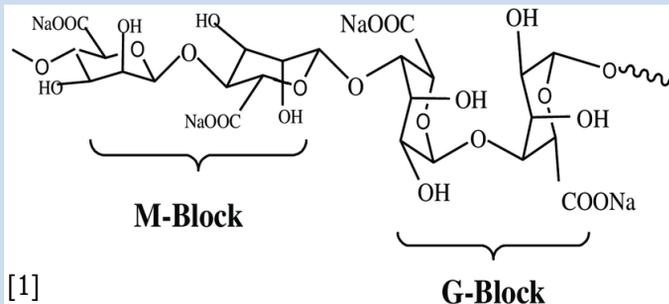
Dépolluant (adsorption)

Création d'interactions :

→ Avec Ca^{2+} : formation d'un
gel

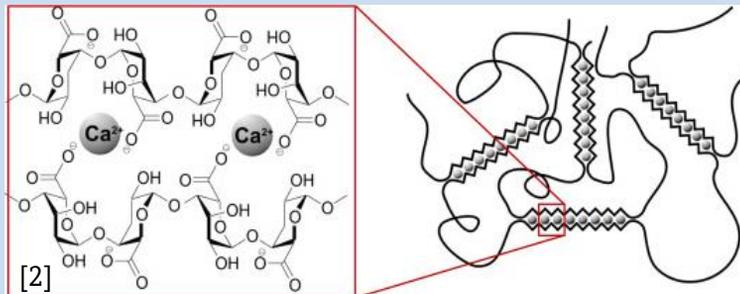
→ Avec Cu^{2+} ou bleu de
méthylène : **dépollution**

Figure II - Chaîne d'alginate



[1]

Figure I2 - Formation d'un hydrogel



[2]

Principe de dépollution avec billes magnétiques

Charbon actif :

Dépolluant

Structure graphite
avec forte porosité

Adsorption des polluants par
création d'interactions
→ **surface spécifique**

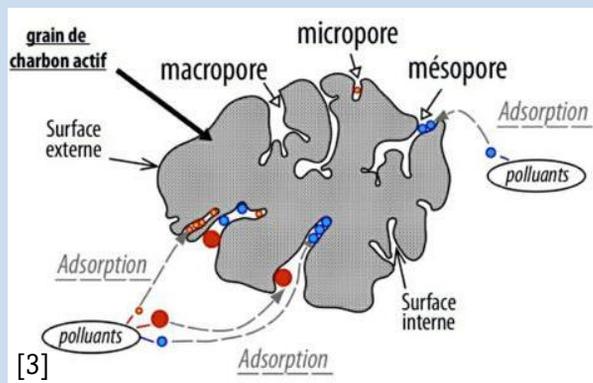


Figure 13 – Structure du charbon actif

Intérêts des billes magnétiques :

- Double adsorbance
- Protection par encapsulation
- Magnétisation

B.1

Modélisation d'une eau polluée par du bleu de méthylène



Figure 14 – Solution de bleu de méthylène à $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

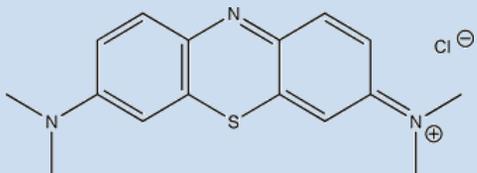
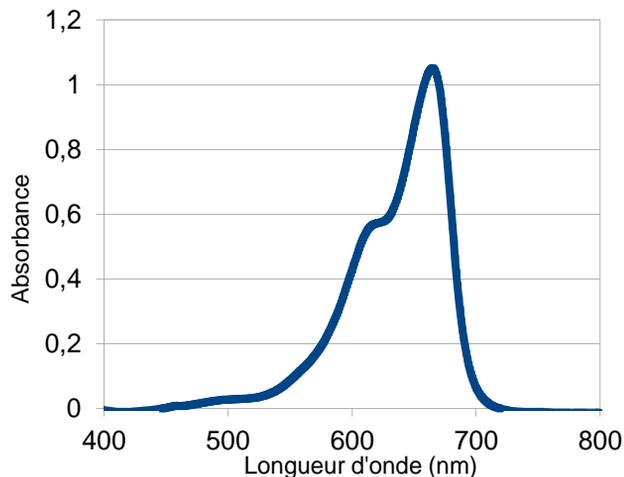


Figure 15 – Structure du bleu de méthylène

Spectre d'absorption du bleu de méthylène à $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$



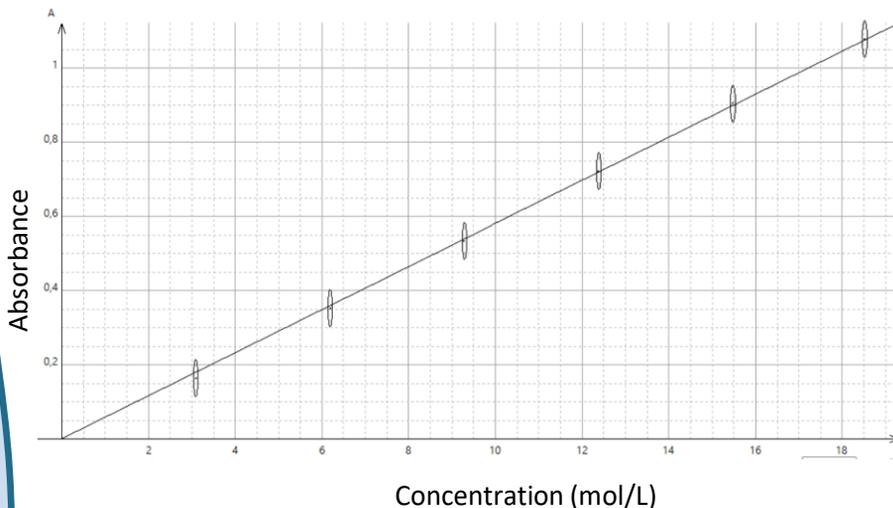
Objectif : Dépolluer 50 mL de solution

$\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$

B.2

Réalisation de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Absorbance en fonction de la concentration (à 665 nm)



Loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon lc$$

A : absorbance

ϵ : coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l : largeur de la cuve (en cm)

C : concentration de l'espèce absorbante (en $mol \cdot L^{-1}$)

Régression linéaire : $A = f(C)$

$$\epsilon = (5,954 \pm 0,013) * 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Suivi de l'absorbance après ajout des billes dépolluantes

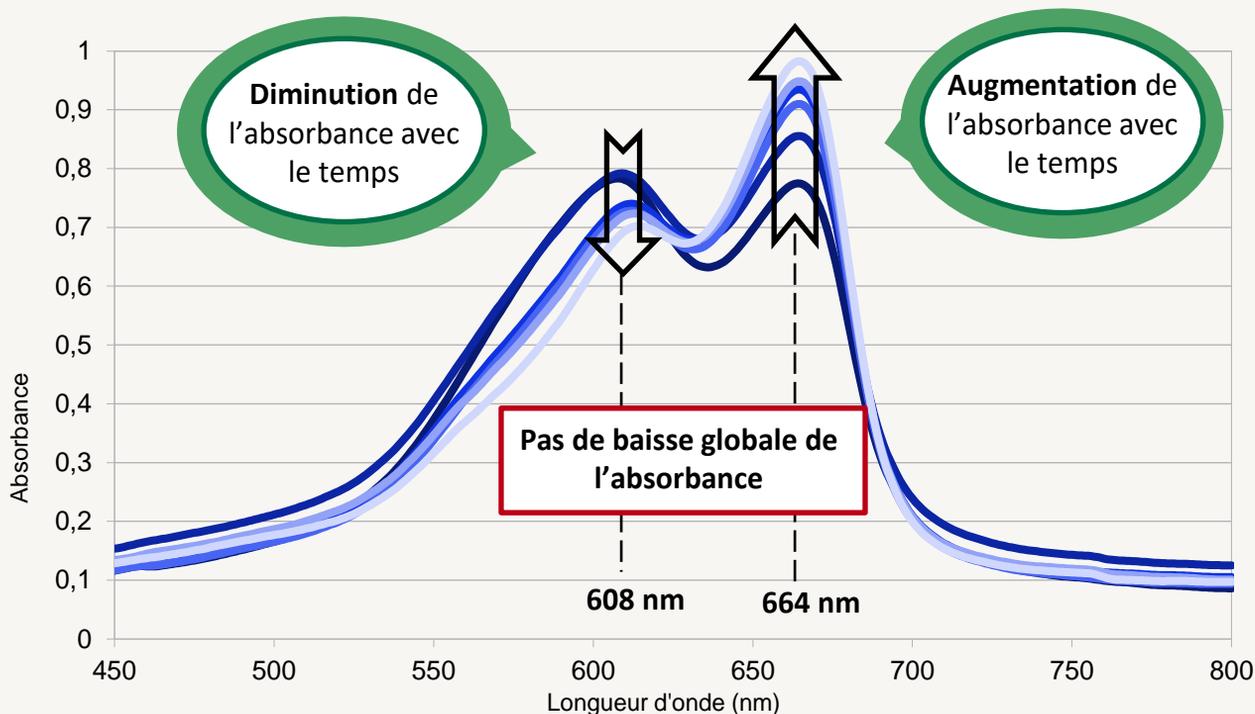


Figure 16 – Evolution temporelle des spectres d'absorption de l'eau polluée après ajout de billes dépolluantes

Dimérisation du bleu de méthylène

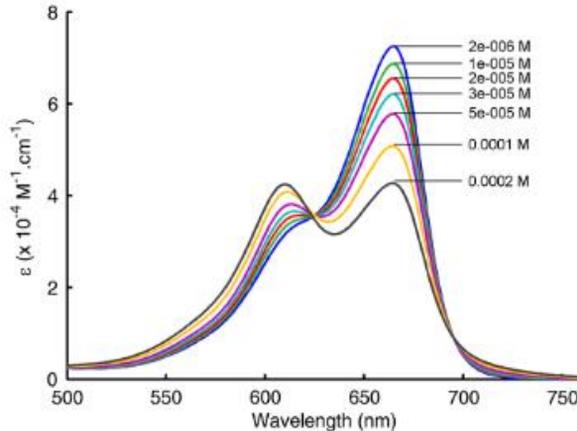


Figure 17 – Coefficient d'extinction molaire du BBM en fonction de la longueur d'onde à différentes concentrations --Journal of Biomedical Optics

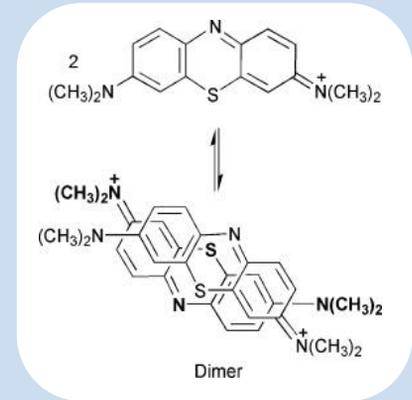


Figure 18 – Dimérisation du bleu de méthylène

B.4

Deuxième tentative de dépollution (du bleu de méthylène)

Suivi visuel de la dépollution

$$m_{\text{billes}} = 6,27 \text{ g}$$

$$V_{\text{solution polluée}} = 50 \text{ mL}$$

Changements :
Gélification et lavage des billes plus long



0'

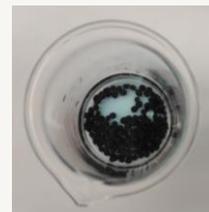
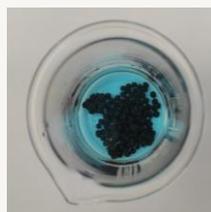
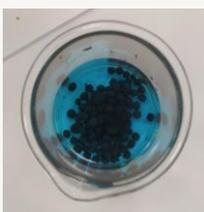
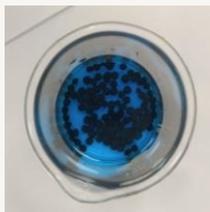
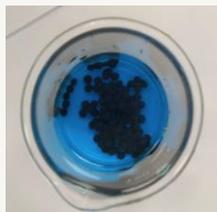
40'

80'

120'

150'

190'



B.4

Deuxième tentative de dépollution (du bleu de méthylène)

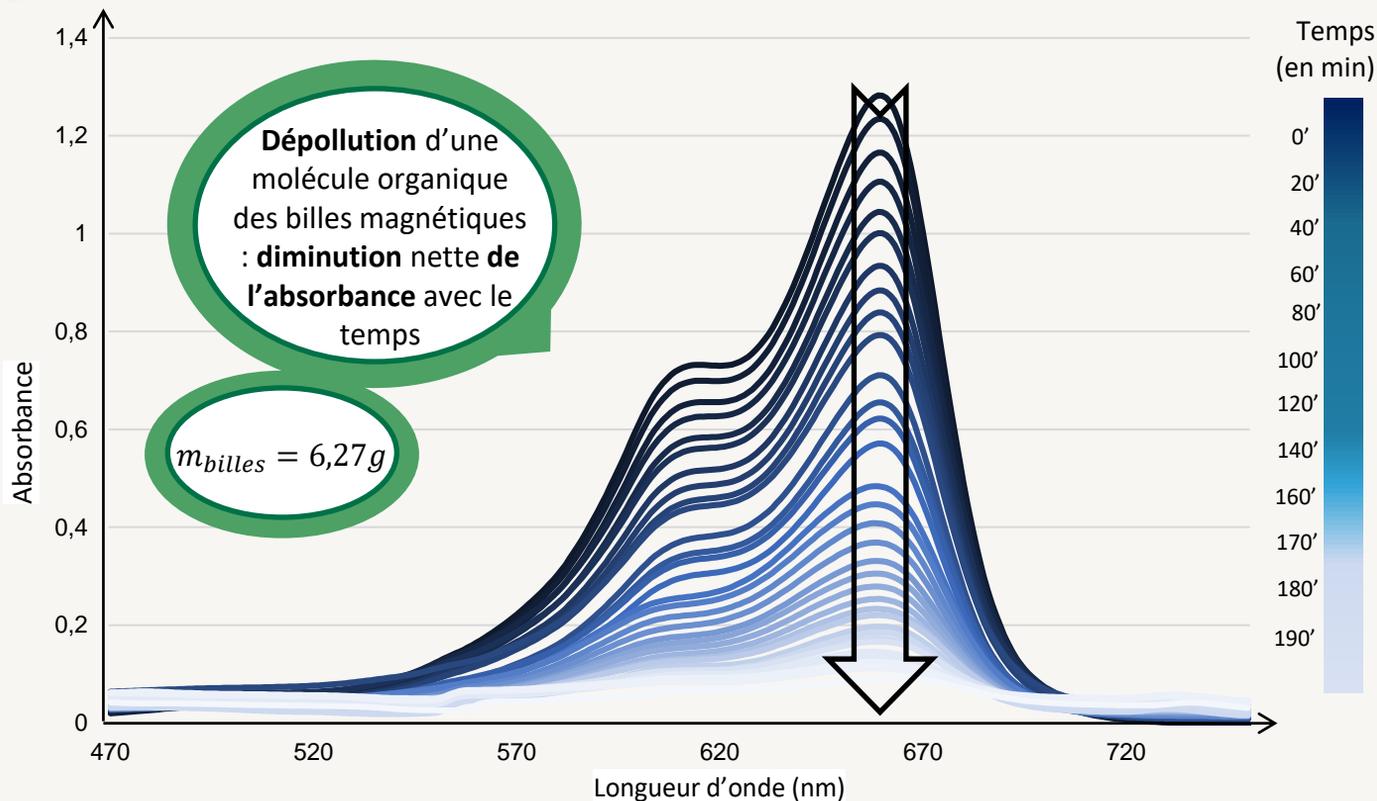


Figure 19 – Evolution temporelle des spectres d'absorption de l'eau polluée après ajout de billes dépolluantes

Evolution du maximum d'absorption de la solution au cours de la dépollution

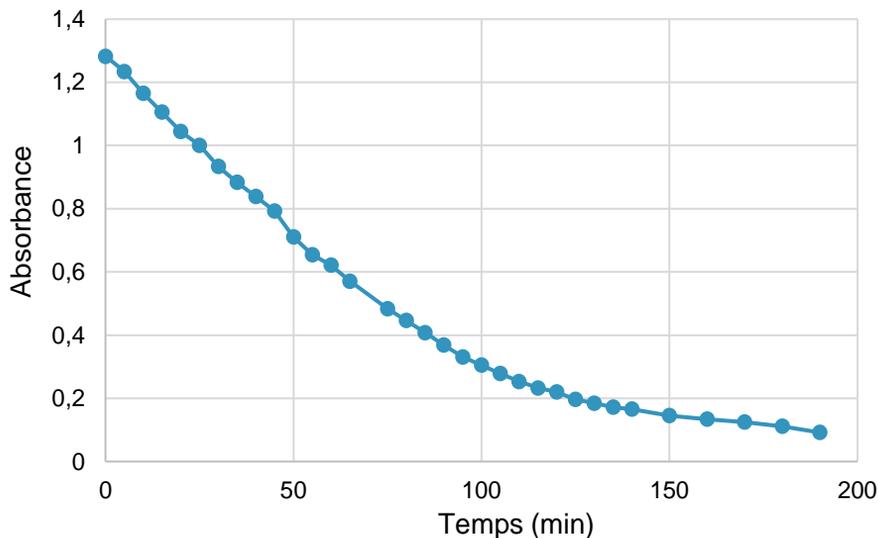


Figure 20 – Evolution temporelle du maximum d'absorbance

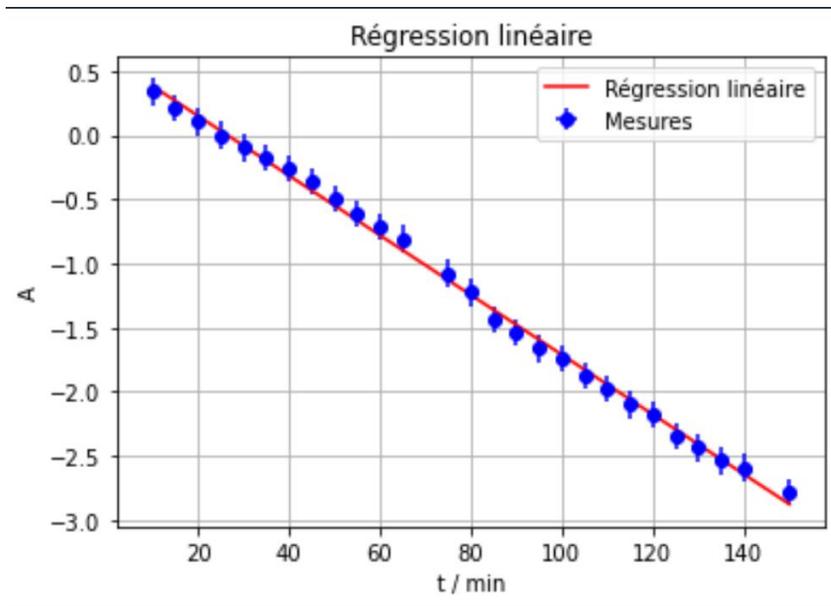
Bilan dépollution



Durée de
dépollution : **190
minutes**

Taux de
dépollution :
 $\eta = 93 \%$

Quantité de polluant retiré:
 $1,230 \pm 0,019 \mu\text{mol}$



Mécanisme limite :
Pseudo-ordre 1

$$\frac{dA(t)}{dt} + k_1 A(t) = 0$$

$$k_1 = 2,33 * 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

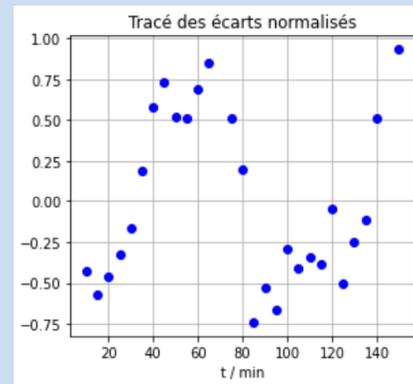


Figure 21 – Tracé des écarts normalisés

Mécanisme limite :
Pseudo-ordre 1

$$\frac{dA(t)}{dt} + k_1 A(t) = 0$$

Etape
cinétiquement
déterminante

$$BBM_{sol} = BBM_{ads}$$

$$v = k[BBM]_{sol}$$

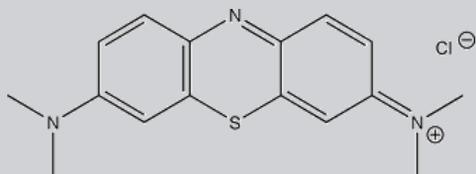
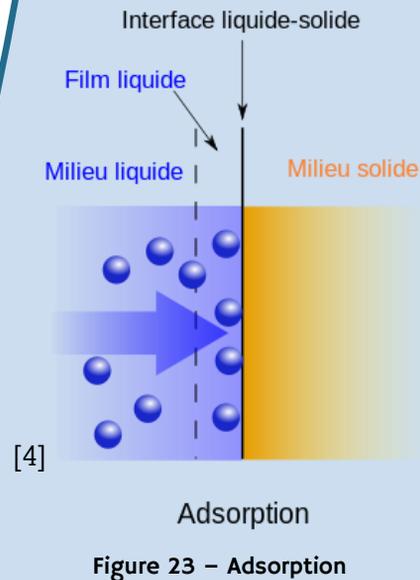


Figure 22 – Structure du bleu de méthylène



C.1

Modélisation d'une eau polluée par une solution de fluorescéine

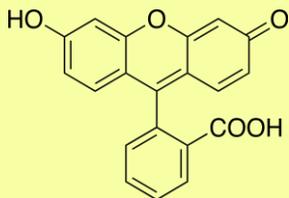


Figure 21 – Structure de la fluorescéine

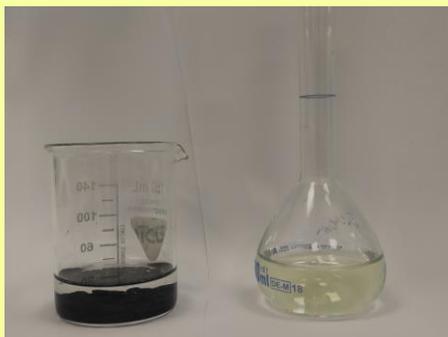
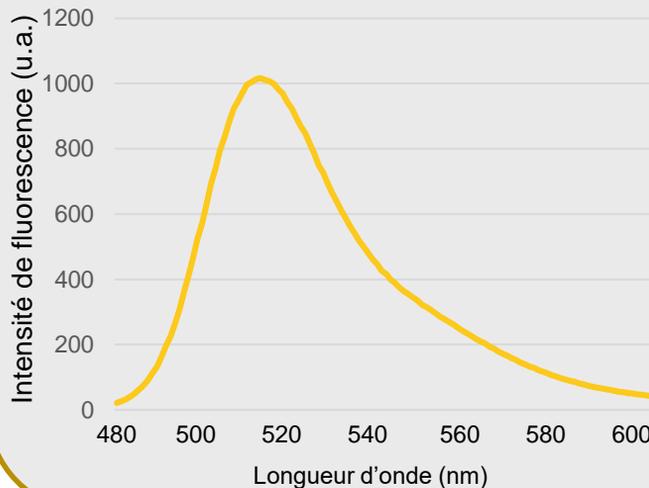


Figure 24 – Solution de fluorescéine à $5,27 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

$$m_{\text{billes}} = 4,58 \text{ g}$$

Spectre d'émission de la fluorescéine $5,27 \mu\text{mol.L}^{-1}$



Objectif : Dépolluer 50 mL de solution

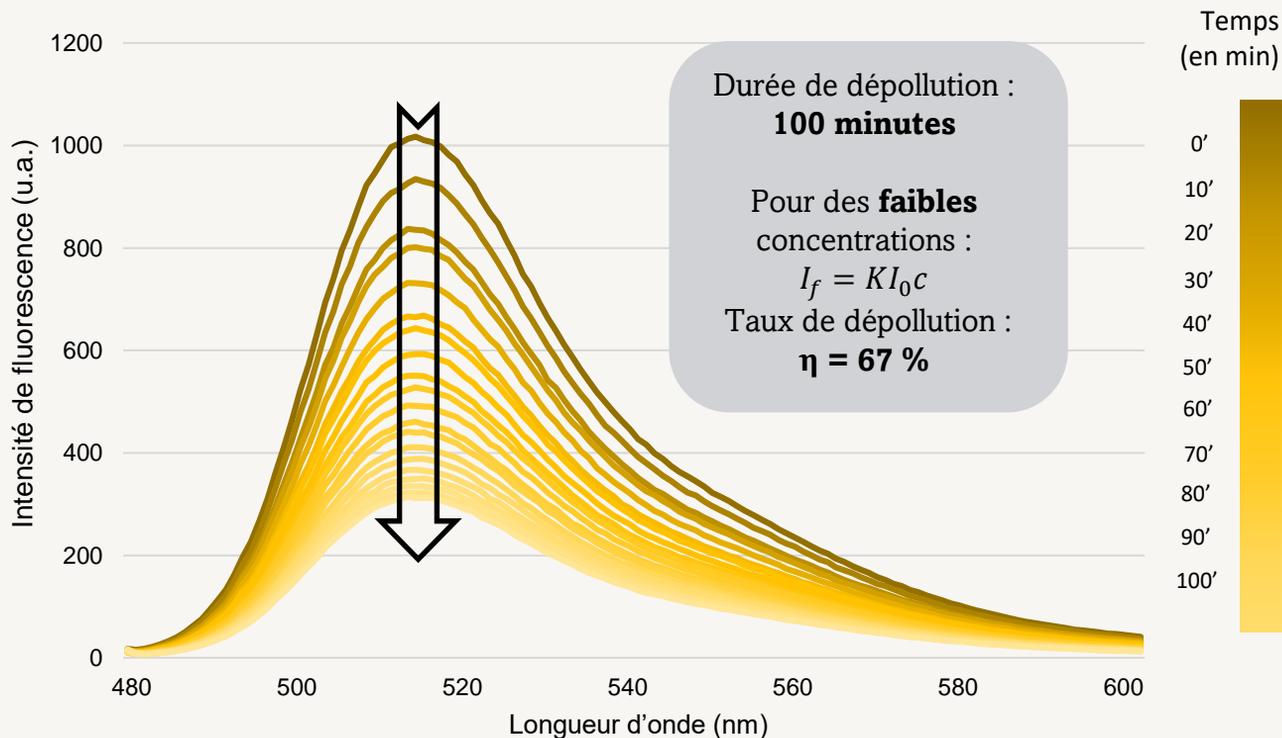


Figure 25 – Evolution temporelle des spectres d'absorption de l'eau polluée après ajout de billes dépolluantes

Evolution du maximum d'absorption de la solution au cours de la dépollution

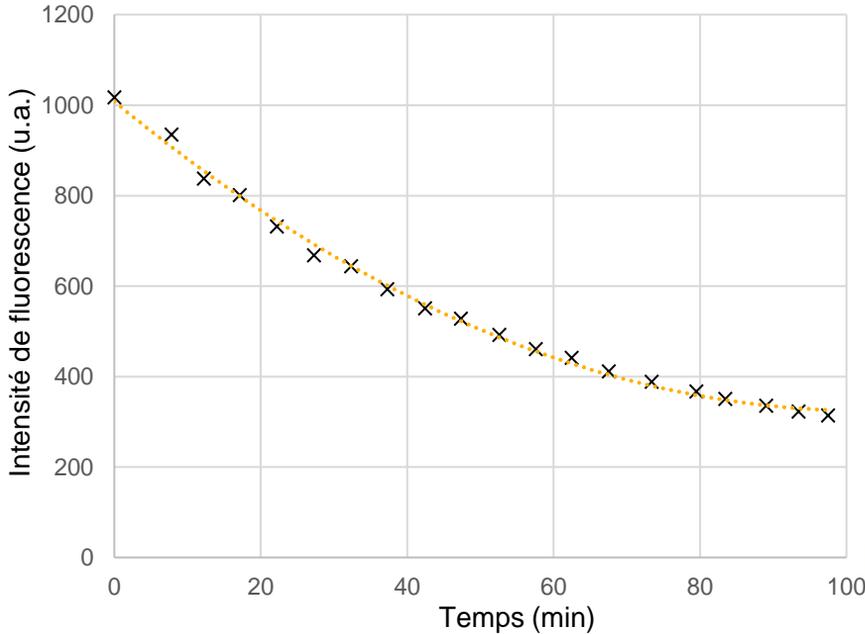


Figure 26 –
Solution
avant
la dépollution

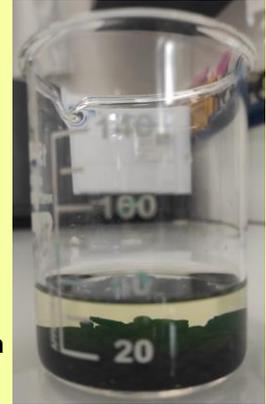
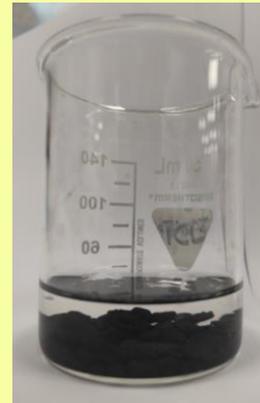
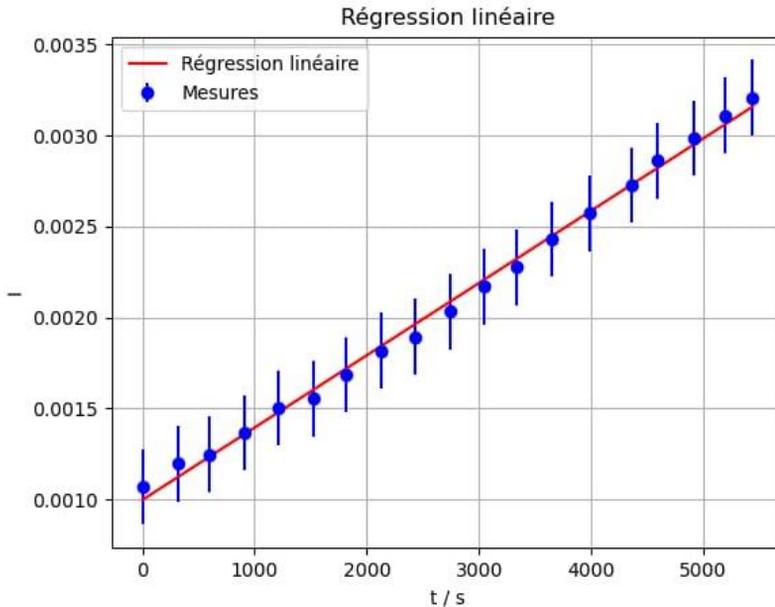


Figure 27 –
Solution
après
la dépollution





Mécanisme limite :
Pseudo-ordre 2

$$\frac{dI_f(t)}{dt} - k_2 I_f^2(t) = 0$$

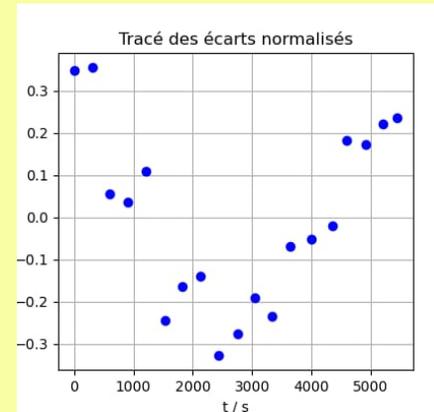


Figure 28 – Tracé des écarts normalisés

Mécanisme limite :
Pseudo-ordre 2

$$\frac{dA(t)}{dt} - k_2 A^2(t) = 0$$

Etape rapide

$$F_{sol} = F_{ads} \gg K = \frac{a(F_{ads})c^0}{[F_{sol}]}$$

Etape
cinétiquement
déterminante

$$F_{sol} + F_{ads} = 2F_{ads}$$

$$v = k * a(F_{ads})[F_{sol}]$$

$$v = k_{app} [F_{sol}]^2$$

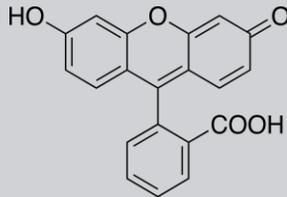
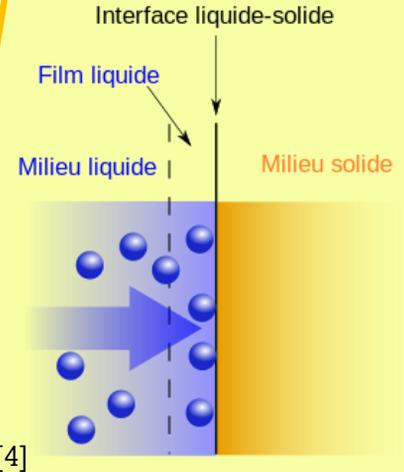


Figure 29 – Structure de la fluorescéine



Adsorption

Figure 30 – Tracé des écarts normalisés

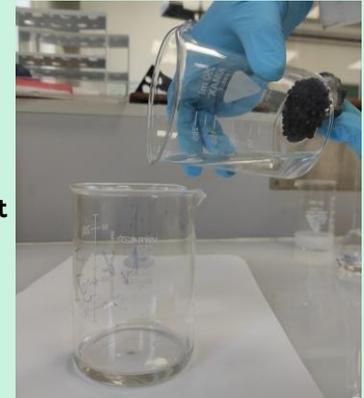
$$k_{app} = k * \frac{K[F_{sol}]}{c^0}$$

Modélisation d'une eau polluée par une solution d'ions cuivre II

1. **Modélisation** par une solution de 50 mL d'ions cuivre II à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
2. **Dépollution** par 8,12 g de billes magnétiques
3. Titrage iodométrique **témoin** de 10 mL de solution
4. Prélèvement de la solution dépolluée
5. **Titration** de la solution dépolluée



1. Figure 31 – Solution avec billes magnétiques

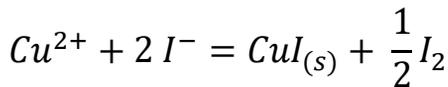


4. Figure 32 – Prélèvement magnétique

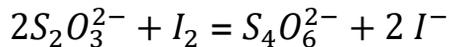
Modélisation d'une eau polluée par une solution d'ions cuivre II

Titration en retour

» Consommation des ions cuivres



» Titration du diode



Solution témoin

$$V_{eq} = 6,300 \pm 0,058 \text{ mL} \quad n_{\text{Cu}-ini} = 19,59 \pm 0,23 \mu\text{mol}$$

Solution dépolluée

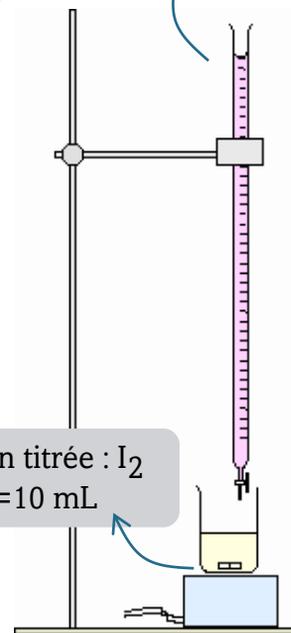
$$V_{eq} = 2,000 \pm 0,058 \text{ mL} \quad n_{\text{Cu}-rest} = 6,22 \pm 0,13 \mu\text{mol}$$

Quantité éliminée en **2 semaines**

$$n_{\text{Cu}-abso} = 66,85 \pm 0,29 \mu\text{mol}$$

Rendement = 68 %

Solution titrante : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
 $c = 3,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



Solution titrée : I_2
 $V_0 = 10 \text{ mL}$

CONCLUSION

Figure 33 – Billes magnétiques

Synthèse de **ferrofluide** et réalisation de **billes magnétiques**



Dépollution de solutions contaminées par des **molécules organiques** et des **ions métalliques**

Assainissement d'une **eau contaminée** en milieu urbain

Perspectives

Régénérer des billes magnétiques

Etudier de l'influence de paramètres (pH, ...)

Sources

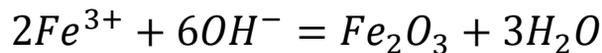
[1] : Microencapsulation of riboflavin using alginate and chitosan -
YC. Danarto, Rochmadi Rochmadi

[2] : Fabrication of patterned calcium cross-linked alginate
hydrogel films and coatings through reductive cation exchange -
Marion Bruchet, Artem Melman

[3] : Les charbons actifs pour le traitement des eaux usées
Valérie Jeanne-Rose, Axelle Durimel, Nady Passé-Courtin et
Sarra Gaspard

[4] : Wikipédia

Réaction 1



Réaction 2

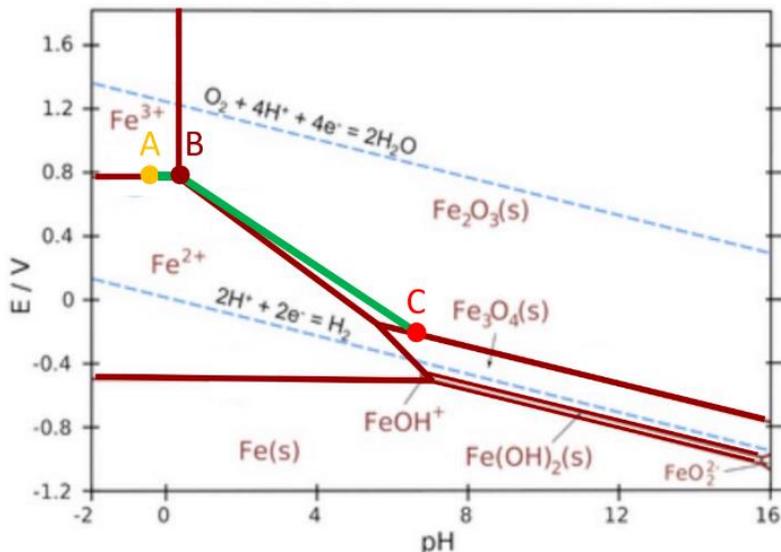


Figure 1 - Diagramme E-pH du fer pour $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$) [2].

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# Données
# A absorbance à lambda max (autour de 660 nm)

A = np.array([1.28199, 1.23409, 1.16544, 1.10561, 1.04398, 1.00063, 0.933917, 0.88345, 0.838395,
0.792617, 0.710275, 0.654719, 0.621598, 0.570958, 0.484048, 0.447425, 0.368547, 0.331148,
0.30528, 0.27876, 0.253224, 0.253212, 0.232915, 0.2200689697, 0.196507, 0.184531, 0.171943,
0.165869, 0.145492, 0.134186, 0.124923, 0.111683, 0.0919732])

# temps : (en minutes)
t = np.array([0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115,
120, 125, 130, 135, 140, 150, 160, 170, 180, 195])

# Incertitudes-type sur les mesures

deltaA = 0.05
u_A = deltaA * np.sqrt(3)
deltat = 1
u_t = deltat * np.sqrt(3)
```

```
## Tracé graphique avec barres d'incertitudes
plt.errorbar(t,A,xerr=u_t,yerr=u_A,fmt='bo')
plt.xlabel("t / min")
plt.ylabel("A")
plt.title("Tracé de l'absorbance en fonction du temps")
plt.grid()
plt.show()

## Régression linéaire et tracés des résidus et des écarts normalisés
a, b = np.polyfit(t,np.log(A),1) # a est la pente et b est l'ordonnée à l'origine

print("Les paramètres de la régression linéaire valent :")
print("Pente : a = ",a,"1/min")
print("Ordonnée à l'origine : b = ",b)

# Graphe : régression linéaire et mesures
plt.plot(t, b + a*t, 'r', label='Régression linéaire')
plt.errorbar(t,np.log(A), xerr=u_t, yerr=u_A,fmt='bo',label='Mesures')
# Attention à bien tracer les incertitudes-types
plt.legend()
plt.grid()
plt.xlabel("t / min")
plt.ylabel("A")
plt.title("Régression linéaire")
```

```
## Obtention des incertitudes-type sur les paramètres de la régression linéaire
## -----

# Nombre de simulations

N = 10000

# Initialisation des listes de flottants contenant a et b

a_sim,b_sim = np.array([0.]*N), np.array([0.]*N)

# Simulation Monte Carlo

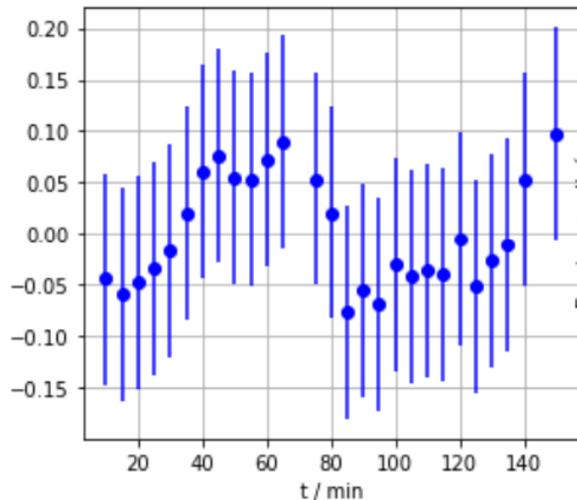
for i in range(N):
# Simulation du temps et des absorbances suivant une loi uniforme et régression linéaire
t_sim = t + u_t*np.sqrt(3)*np.random.uniform(-1, 1, len(t))
A_sim = np.log(A) + u_A*np.sqrt(3)*np.random.uniform(-1,1,len(A))
a_sim[i],b_sim[i] = np.polyfit(t_sim,A_sim,1)

print("Incertitudes-type :")
u_a,u_b = np.std(a_sim, ddof=1),np.std(b_sim, ddof=1)

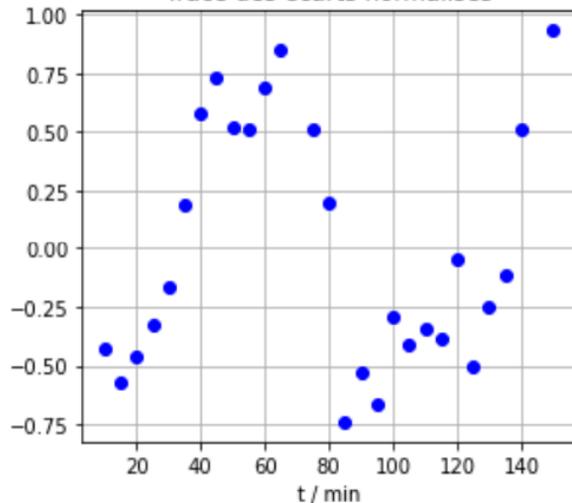
print("Pente : u(a) = ",u_a,"1/min")
print("Ordonnée à l'origine : u(b) = ",u_b)
```

Bleu de méthylène

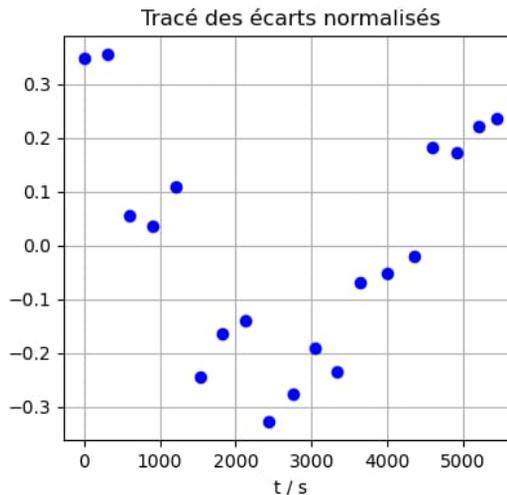
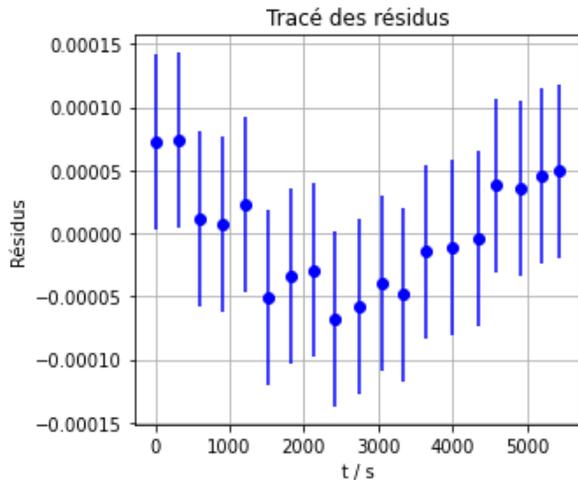
Tracé des résidus



Tracé des écartés normalisés

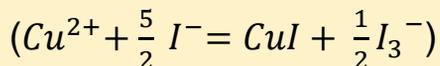
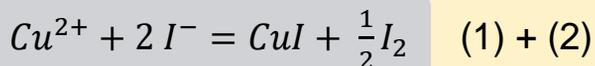
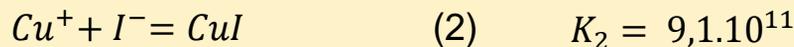


Fluorescéine

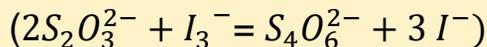
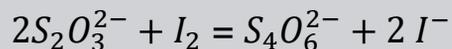


$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 2,4 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,621 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0,82 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,08 \text{ V} \quad \text{pKs}_{\text{CuI}} = 11,96$$



$$K = K_1 \cdot K_2 = 1,3 \cdot 10^{42}$$



$$K_{\text{titrage}} = 2,2 \cdot 10^{18}$$

$$\frac{u(c_0)}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{u(c)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2} = 6,658 * 10^{-3} \text{ pour la solution témoin}$$

$$= 2,047 * 10^{-2} \text{ pour la solution dépolluée}$$

Car

$$c_0 = \frac{c * V_{eq}}{V_0}$$

$$u(V_{eq}) = \frac{\sqrt{\Delta(burette)^2 + \Delta(lecture)^2}}{\sqrt{3}} = 4,099 * 10^{-2} \text{ mL}$$

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2}$$

$$\text{Car } c = \frac{m}{V_1 * M}$$

$$\frac{u(n)}{n} = \sqrt{\left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2}$$

$$= 6,757 * 10^{-3} \text{ pour la solution témoin}$$

$$= 2,05 * 10^{-2} \text{ pour la solution dépolluée}$$