

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE de BLIDA 1
Faculté de Sciences et Technologies
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité: Génie Chimique

Intitulé du mémoire

**Etude du processus d'adsorption du cuivre Cu^{2+}
en solution aqueuse sur la poudre de graphite.**

Présenté par :

M^{lle} BOUNATIRO Nesrine
M^{lle} REGUIEG Anfel

Encadré par :

Promotrice : M^{me} MAZROU Samia
Co-Promoteur : M^r OUZZANE Slim

Année universitaire 2019/2020

Dédicaces

Après ce long cursus, ce modeste manuscrit voit enfin le jour.

Je le dédie d'abord à mes deux mères adorées *DOUNANE AMELE* et *DOUNANE FATMA ZOHRA*, à mes grands-parents qui ont été toujours à mes côtés, à mes deux oncles *MOHAMED* et *KAMEL*, à mes frère et sœur, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de vos sacrifices, à toute la famille *DOUNANE* et *BOUNATIRO* et à tous nos amis, pour tout l'encouragement et le soutien qu'on a trouvé auprès de vous. On vous aime tous et on espère que la vie vous préservera plein de bonheur, de réussite, de prospérité et une très bonne santé.

Anfel.

Je dédie ce modeste travail à : Mes très chers Parents sans leurs amours, leurs sacrifices et leurs encouragements je ne serais jamais arrivée à réussir dans mes études. Je sais bien quel que soit les remerciements que je leurs adresse c'est peu, que Dieu les protège et leur donne la santé et une longue vie. Mes chères sœurs. Mon cher frère. Mes grands Parents que Dieu les bénisses. A toute la famille *BOUNATIRO* et *DOUNANE*.

Une spéciale dédicace à une personne qui compte beaucoup pour moi
ABDESSAMEUD Abdelkarim.

Nesrine.

Remerciement

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui nous a aidé à réaliser ce travail.

On remercie d'abord Mr. le Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire de DRARIA de nous avoir accueillis au sein de cette entité de recherche.

On remercie Mme. Mazrou Samia, chercheur principal au niveau du Centre de Recherche Nucléaire de DRARIA pour son savoir-faire, ses conseils, sa tolérance et sa gentillesse et l'attention particulière avec laquelle elle a suivi et dirigé ce travail. Elle nous a permis de réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions. On l'a remercié encore une fois pour l'aboutissement à temps et l'organisation de ce travail.

On remercie également Mr. Ouzzane Slim Docteur à l'université SAAD DAHLEB de BLIDA pour son aide et sa générosité et qu'il trouve ici notre respect pour ses précieux conseils, ses idées nobles, ses orientations claires et toujours judicieuses.

Nous remercions vivement les membres du jury professeurs à l'université de SAAD DAHLEB de BLIDA ; qui nous ont fait le grand honneur d'avoir accepté de juger notre travail, qu'ils trouvent ici l'expression de nos sentiments les meilleures et nos remerciements les plus sincères en guise de notre humble reconnaissance pour la l'intention qu'ils ont prêtée à notre travail.

Notre reconnaissance s'adresse à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce mémoire.

Résumé

Les métaux lourds provenant des effluents industriels représentent une source de danger pour la santé de l'homme et l'environnement. Pour éliminer ces contaminants, la recherche actuelle est orientée vers l'utilisation de matériaux adsorbants à faible cout présentant une grande stabilité et affinité aux ions lourds, dérivés des ressources renouvelable en tenant compte des considérations environnementales. L'objectif principal de ce travail est d'évaluer l'aptitude à l'adsorption de la poudre de graphite pour l'élimination des contaminants en phase liquide et l'optimisation du processus en examinant différents paramètres. La poudre de graphite comme support adsorbant présente plusieurs avantages lies principalement à son abondance, son faible cout et son utilisation sous différentes formes. Différentes technique d'analyses seront utilisées (MEB, BET, FTIR) pour évaluer le taux de rétention de la poudre de graphite.

Mots clés : Graphite, adsorption, ions lourds, surface spécifique.

Abstract

Heavy metals from industrial effluents are a source of danger to human health and the environment. To remove these contaminants, current research is oriented towards the use of low-cost adsorbent materials with high stability and affinity for heavy ions, derived from renewable resources taking environmental considerations into account. The main objective of this work is to assess the adsorption capacity of graphite powder for the removal of contaminants in the liquid phase and the optimization of the process by examining different parameters. Graphite powder as an adsorbent support has several advantages related mainly to its abundance, its low cost and its use in different forms. Different analysis techniques will be used (SEM, BET, FTIR) to assess the retention rate of graphite powder.

Key words: Graphite, adsorption, heavy ions, specific surface.

ملخص

المعادن الثقيلة الناتجة عن المخلفات الصناعية تمثل مصدر خطير على صحة الإنسان والبيئة. لإزالة هذه الملوثات ، يتم توجيه البحث الحالي نحو استخدام مواد ماصة منخفضة التكلفة مع استقرار وثبات عالٍ للأيونات الثقيلة ، المستمدة من الموارد المتجددة مع مراعاة الاعتبارات البيئية. الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تقييم قدرة الامتزاز لمسحوق الجرافيت لإزالة الملوثات في الطور السائل وتحسين العملية من خلال فحص العوامل المختلفة. يحتوي مسحوق الجرافيت كدعم ماص على العديد من المزايا التي تتعلق بشكل أساسي بتوفره وتكلفته المنخفضة واستخدامه في أشكال مختلفة. سيتم استخدام تقنيات تحليل مختلفة لتقييم معدل الاحتفاظ بمسحوق الجرافيت

الكلمات المفتاحية: الجرافيت ، الامتزاز ، الأيونات الثقيلة ، سطح محدد

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre 01 : Etude bibliographique	
1.1. Les ions lourds en solution aqueuse.....	02
1.1.1. Définitions des ions lourds.....	02
1.1.2. Caractérisations principales de certains métaux lourds.....	02
1.1.2.1. Le Zinc.....	02
1.1.2.2. Le plomb.....	03
1.1.2.3. Le cadmium.....	03
1.1.2.4. Le cuivre.....	03
1.1.3. Toxicité des métaux lourds.....	03
1.1.3.1. Le zinc.....	04
1.1.3.2. Le plomb.....	04
1.1.3.3. Le cadmium.....	04
1.1.3.4. Le cuivre.....	05
1.2. Propriétés physiques et chimiques du cuivre.....	05
1.2.1. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement.....	05
1.2.2. Effet du cuivre en milieu aquatique.....	06
1.3. Méthodes d'élimination des ions lourds.....	06
1.3.1. Les procédés de transfert liquide-solide.....	06
1.3.1.1. Echange d'ions.....	07
1.3.1.2. Adsorption.....	07
1.3.2. Procédés de transfert membranaire.....	07
1.3.2.1. Osmose inverse.....	07

1.3.2.2. Electrodialyse.....	07
1.3.3. Procédés biologiques.....	08
1.3.3.1. Phénomène de bio-sorption.....	08
1.4. Le graphite	08
1.4.1. Préparation et origine	09
1.4.1.1. Origine.....	09
1.4.1.2. Préparation	09
1.4.2. Propriétés physico-chimiques.....	09
1.4.2.1. Dureté	09
1.4.2.2. Densité.....	10
1.4.2.3. Conductivité et résistivité.....	10
1.4.2.4. Conductivité thermique.....	10
1.4.2.5. Propriété lubrifiante.....	10
1.4.2.6. Résistance à l'oxydation.....	11
1.5. L'adsorption.....	11
1.5.1. Interactions adsorbat-adsorbant	11
1.5.1.1. Interactions électrostatiques.....	12
1.5.1.2. Liaisons hydrogènes	12
1.5.1.3. Interactions de Van derWaals	12
1.5.2. Rôle des interactions de Van der Waals, électrostatiques et donneur-accepteur et la chimie de surface pour l'adsorption.....	13
1.5.3. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'équilibre d'adsorption.....	14
1.5.3.1. Taille de la molécule.....	14
1.5.3.2. Coefficient de partage octanol/eau.....	15
1.5.3.3. Polarité et polarisabilité.....	15
1.5.3.4. Le pH.....	15
1.5.3.5. La force ionique.....	16

1.5.3.6. La concentration en polluant.....	16
1.5.4. Cinétiques de l'adsorption.....	16
1.5.5. Isothermes d'adsorption.....	17
1.5.6. Adsorption en milieu aqueux.....	18
1.5.7. Rôle de la porosité.....	19
Conclusion.....	20

Chapitre 02 :Matériels et Méthodes

2.1. Matériels et méthodes.....	21
2.2. Activation chimique de la poudre de graphite.....	21
2.2.1. Activation par HCl.....	22
2.2.2. Activation par NaOH.....	22
2.3. Activation par rayonnement gamma (Co-60).....	22
2.3.1. Protocole d'irradiation de la poudre de graphite.....	23
2.3.2. Conditions expérimentales d'irradiation de la poudre de graphite.....	25
2.4. Dosage du cuivre (Cu ²⁺) par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	25
2.4.1. Préparation de la solution mère à 1g /L en Cu ²⁺	25
➤ Réactifs utilisés	25
➤ Matériels.....	25
➤ Mode opératoire.....	25
2.4.2. Préparation de la solution fille à 100 mg/L	26
➤ Courbe d'étalonnage.....	26
2.5. Etude paramétrique de l'adsorption	27
2.5.1. Influence du temps de contact.....	27
2.6. Techniques d'analyses expérimentales.....	28
2.6.1. Analyse par spectroscopie infra-rouge à Transformée de Fourier FTIR	28
2.6.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	29
2.6.3. Analyse BET de surface spécifique.....	30
2.6.4. Analyse par spectroscopie d'absorption atomique	31
➤ Principe de la technique.....	31
2.6.5. Analyse par DRX	33
➤ Principe de la DRX.....	33

Chapitre 03 : Résultats et discussion

3.1. Caractérisation physico-chimique et structurale de la poudre de graphite.....	34
3.1.1. Analyse par la DRX.....	35
3.1.2. Analyse FTIR.....	36
3.1.3. Analyse de la surface spécifique BET	38
3.1.4. Analyse morphologique par MEB.....	38
3.2. Travaux antérieurs.....	39
Conclusion.....	41
Conclusion générale	42

Listes des figures

Chapitre 01 :

Figure 1.1 : feuillets hexagonaux : graphènes.....	08
Figure 1.2 : structure cristalline du graphite A. forme hexagonale, B. forme rhomboédrique.....	09
Figure 1.3 : Four électrique à électrodes de carbone.....	09
Figure 1.4 : Schéma des interactions de Van der Waals (a) Dipôle-dipôle (Keesom) (b) Dipôle-dipôle induit (Debye) et (c) Dispersion (London), μ représente le moment dipolaire, r la distance entre dipôles, θ et φ la possibilité de rotation autour d'un axe, α un dipôle fixe.....	12
Figure 1.5 : les différents types d'isothermes selon l'UPAC.....	17
Figure 1.6 : Molécules dans un solvant avec et sans interaction avec le carbone. (a) : le carbone active. (b) : les molécules.....	19

Chapitre 02 :

Figure 2.1 : schéma de l'irradiateur pilote du CRNA.....	24
Figure 2.2 : Spectre γ de Co^{60} montrant les raies de 1.1732 et 1.3325MeV.....	24
Figure 2.3 : courbe d'étalonnage du cuivre par SAA.....	27
Figure 2.4 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	29
Figure 2.5 : le schéma de principe d'une microscopie électronique à balayage (MEB).....	30
Figure 2.6 : analyse BET.....	31
Figure 2.7 : principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique SAA.....	32
Figure 2.8 : principe de la DRX (géométrie de Bragg-Brentano).....	34

Chapitre 03 :

Figure 3.1 : Spectres DRX de la poudre de graphite: (a) Brute, (b) activée HCl, (c) activée NaOH, (d) irradiée à 5kGy, (e) irradiée à 25kGy.....	35
Figure 3.2 : Spectres FTIR de la poudre de graphite : (a) brute, (b) activée par HCl, (c) activée par NaOH, (d) irradiée à 5kGy, (e) irradiée à 25kGy.....	37
Figure 3.3 : Les images MEB de la poudre de graphite : (a) brute, (b) activée HCl, (c) activée NaOH, (d) irradiée à 5kGy, (e) irradiée à 25kGy.....	39
Figure 3.4 : Cinétique d'adsorption du plomb et du cadmium.....	40
Figure 3.5 : Effet du pH sur l'adsorption du plomb et du cadmium.....	40

Liste des tableaux

Chapitre 01 :

Tableau 1.1 : Principales propriétés physico-chimiques du cuivre ordinaires.....05

Tableau 1.2 : Conductivité thermique du graphite et d'autre substances (en watt/cm°C à température ambiante).....10

Tableau 1.3 : Energies d'interactions pour différentes interactions non covalentes.....12

Chapitre 02 :

Tableau 2.1 : les propriétés du cobalt⁶⁰22

Chapitre 03 :

Tableau 3.1 : Groupements fonctionnels identifiés par analyse FTIR.....36

Liste des Abréviations et symboles

CRND	: Centre de Recherche Nucléaire de Draria	
DRX	: diffraction des rayons X	
EDS	: Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy	
FTIR	: la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier	
MEB	: la microscopie électronique à balayage	
ORIS	: Office de Rayonnements Ionisants	
SAA	: la spectrométrie d'absorption atomique	
SEM	: Scanning Electron Microscopy	
C	: concentration	[mg/L]
D	: taille des cristallites	[nm]
d	: distance entre deux plans cristallographiques	[nm]
H	: la constante de Planck	
hkl	: distance inter-réticulaire	[nm]
K	: valeur de la constante de Scherrer 0.8, 0.9, 1.	
M	: masse molaire	[g/mol]
m	: masse	[g]
n	: ordre de réflexion (nombre entier)	
Q	: taux d'adsorption	[%]
V	: volume	[ml]
ν	: la fréquence du photon absorbé	
λ	: longueur d'onde des rayons-X-, K (α) Cu= 0.154	[nm]
θ	: Angle de déviation	[degrés]
β	: largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic	[rad]
θ	: angle de Bragg de diffraction des rayons-X- diffractés	[degrés]
KGy	: kilo gray	
MI	: métaux lourds	
PG	: poudre graphite	

Introduction générale

Les métaux lourds provenant des effluents industriels représentent une source de danger pour la santé de l'homme et l'environnement. Pour éliminer ces polluants et réduire le risque de contamination, il est nécessaire de rechercher de nouvelles techniques simples, efficaces et à faible coût. Il existe déjà plusieurs méthodes, parmi lesquelles : l'échange d'ions, l'osmose inverse, la filtration membranaire, l'adsorption et l'évaporation qui ont fait l'objet de plusieurs études au cours de ces dernières années.

L'adsorption est considérée comme l'un des procédés les plus efficaces et les plus attrayants par rapport aux technologies classiques et semble être le traitement le plus approprié pour les effluents contenant des métaux lourds.

De nombreux adsorbants naturels ou synthétiques sont utilisés, le graphite comme support adsorbant présente plusieurs avantages liés principalement à son abondance, son faible coût et son utilisation sous différentes formes. Le but du processus de l'adsorption par la poudre de graphite est l'élimination des contaminants en phase liquide et l'optimisation des différents paramètres affectant ce procédé. Ce matériau trouve aussi d'autres applications dans diverses branches industrielles.

Ce présent manuscrit est structuré en trois chapitres: le premier présente une étude bibliographique sur :

- ✓ Les ions lourds en solution aqueuse et les méthodes d'élimination de ces ions.
- ✓ La poudre de graphite : préparation, origine, propriétés physico-chimiques et texturales.
- ✓ L'adsorption : rôle, effet, types et classification de ces procédés.

Le deuxième chapitre présente les protocoles expérimentaux et les méthodes d'activation de la poudre de graphite, notamment l'activation chimique et au moyen des irradiations par la source de Co-60 ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées.

Le dernier chapitre est consacré aux principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

On terminera le présent travail par une conclusion générale qui résume tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

1.1. Les métaux lourds en solution aqueuse

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [1].

1.1.1. Définitions des métaux lourds

Les métaux lourds sont parfois désignés par les appellations suivantes : métaux ou éléments traces², métaux de transition, micronutriments et métaux toxiques. Rigoureusement, un métal dit lourd se définit comme un métal dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm^3 , à l'exception des éléments alcalino-terreux en regard du tableau périodique.

Cette définition regroupe 59 éléments à titre de métaux lourds (ML), lesquels appartiennent aux métaux de transition (groupes IB à VIII B). Ces derniers présentent un important potentiel de réaction attribuable à une configuration électronique particulière (tendance à perdre leurs électrons); le comportement des ML peut être influencé selon leur affinité pour l'oxygène, le soufre ou l'azote [1].

1.1.2. Caractérisations principales de certains métaux lourds

1.1.2.1. Le Zinc

Le zinc est un élément chimique métallique bleuâtre, de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est un élément de transition [2]. Il n'existe pas à l'état métallique dans la nature; il n'est présent qu'à l'état divalent (ZnII) [3]. Le zinc est, dans la nature, habituellement associé à d'autres métaux tels que le cuivre et le plomb. Parmi ces composés, citons :

- L'oxyde de zinc : ZnO (blanc de zinc ou blanc de neige),
- Le chlorure de zinc : ZnCl₂,

- Le sulfure de zinc: ZnS (blende),
- Le sulfate de zinc : ZnSO₄ [4].

1.1.2.2. Le plomb

C'est un métal gris bleuâtre, brillant, mou et ductile. Il constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques. Il ne se trouve pas à l'état natif, il existe sous forme de sulfate et peut être associé à d'autres éléments tels que le zinc, l'arsenic, le cuivre et l'argent [3].

1.1.2.3. Le cadmium

Le cadmium est un métal relativement rare, mais il est utilisé très utilisé. Dans sa forme pure, c'est un métal blanc argenté avec une couleur bleuâtre. Le cadmium est également très malléable. Le cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées [5].

1.1.2.4. Le cuivre

C'est un élément chimique métallique de couleur rouge-brun, de symbole Cu et NA29. Il est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments). Il existe à l'état natif et extrait d'une grande variété de minerais [6]. Il peut être présent dans l'eau à partir du contact avec des minéraux porteurs de cuivre ou de déchets minéraux provenant de la production de cuivre. Il peut se concentrer dans les eaux naturelles généralement à des teneurs inférieures à 1mg/l et ses principales sources anthropiques sont les industries, les traitements agricoles et la corrosion des tuyauteries [7].Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et sa conductibilité électrique et thermique[6].

1.1.3.Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- ✓ Leur non-dégradabilité.
- ✓ Leur toxicité à faible concentration.
- ✓ Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques.

1.1.3.1. Le zinc

Des cas de mortalité ont été rapportés chez l'homme après inhalation de vapeurs de composés de zinc (chlorure de zinc). Une partie d'entre eux sont décédés par détresse respiratoire; ils présentaient à l'autopsie, une fibrose pulmonaire interstitielle et intra alvéolaire, ainsi qu'une occlusion des artères pulmonaires. En milieu professionnel, certaines opérations très spécifiques (découpage, soudure d'acier galvanisé par exemple) peuvent conduire à la formation de fumées contenant des particules ultrafines d'oxyde de zinc. L'exposition à ces fumées peut entraîner « la fièvre du fondeur » caractérisée par les symptômes suivants : gorge sèche et douloureuse, toux, dyspnée, fièvre, douleurs musculaires, céphalées et goût métallique dans la bouche. Des effets cardiaques et gastro-intestinaux peuvent aussi être associés à une exposition à ces fumées [8].

1.1.3.2. Le plomb

L'essentiel des données rapportées dans la littérature fait état d'absorption de plomb ou ses dérivés par voie orale. Les troubles digestifs sont les symptômes les plus précoces : fortes coliques associées à des douleurs, crampes abdominales et des vomissements. Il peut également y avoir des atteintes rénales (lésions tubulaires), des atteintes au niveau du système nerveux central (encéphalopathie convulsive, coma) ainsi que des atteintes hépatiques (réduction de la métabolisation de certains médicaments). Ces différentes atteintes peuvent dans certains cas se révéler mortelles selon la sévérité des lésions [9].

1.1.3.3. Le cadmium

Le cadmium est très toxique. Il est caractérisé par une longue demi-vie biologique (approximativement 20 à 30 ans), un faible taux d'excrétion par l'organisme et un stockage prédominant dans les tissus mous (surtout le foie et les reins). Le cadmium a un large éventail d'effets de toxicité : la néphrotoxicité, le risque cancérigène, la tératogénicité, la toxicité endocrinienne et la toxicité de l'appareil reproductif [10]. Il peut également infecter le système immunitaire. Les effets de ce métal sont corrélés à une anomalie des réponses humorales ou cellulaires, bien que les données disponibles sont rares et dans une certaine mesure controversées [11].

1.1.3.4. Le cuivre

C'est dans le monde végétal, aquatique et pour les micro-organismes que le cuivre présente une toxicité véritablement remarquable. L'utilisation de cuivre à des fins pesticides (purification de l'eau, bouille bordelaise...) a conduit à un enrichissement spectaculaire de certains milieux [12]. Il a été montré que la toxicité du cuivre ne dépendait pas uniquement de sa concentration totale dans le milieu, mais que les variables physico-chimiques et biologiques devaient être intégrées dans l'estimation de l'impact réel d'une contamination sur le vivant. Ce sont principalement la forme solvate $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ et les petits complexes organiques capables de traverser les membranes cellulaires qui sont les plus biodisponibles. Tout facteur capable de modifier l'abondance de ces espèces labiles est susceptible d'augmenter ou de diminuer la toxicité du cuivre. Le pH, le potentiel d'oxydoréduction (Eh), la composition et la concentration des solutés (i.e. l'activité de tous les ions dans la phase aqueuse) sont, de ce point de vue, des paramètres déterminants sur lesquels il est possible d'intervenir pour atténuer l'effet d'une contamination.

1.2. Propriétés physiques et chimiques du cuivre

Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre aux conditions de pression et température ordinaires sont présentées sur le tableau 1.1.

Tableau 1.1: Principales propriétés physico-chimiques du cuivre ordinaires

Numéro atomique	29
Masse atomique	63,546 g/mol
Electronégativité de Pauling*	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C
Conductivité électrique	59,6.10 ⁵ S.m ⁻¹
Conductivité thermique	401 Wm ⁻¹ K ⁻¹

1.2.1. Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement

Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique. Ses sels minéraux et principalement les sels solubles,

donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre. Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie. L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés respiratoires. La présence d'une certaine quantité de cuivre dans l'eau potable peut donner à l'eau une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1 et 2 mg/L et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/L[13].

1.2.2.Effet du cuivre en milieu aquatique

Le cuivre introduit dans le milieu aquatique par suite de l'activité humaine provient notamment des effluents des usines de traitement des eaux usées, de l'emploi d'algicides aquatiques à base de cuivre, des bains de placage, de l'utilisation agricole de pesticides à base de cuivre et des effluents industrielles [14].

L'origine des métaux lourds peut être géologique. C'est ainsi que certaines eaux souterraines peuvent contenir quelques dizaines de µg/L. Par contre, dans les eaux de surface, les teneurs en éléments métalliques signent le plus souvent des contaminations d'origine anthropique [15].

1.3. Méthodes d'élimination des ions lourds

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation des méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients. Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement :

- les procédés de transfert liquide-solide,
- les procédés de transfert membranaire,
- les procédés biologiques [16].

1.3.1. Les procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [16].

1.3.1.1. Echange d'ions

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente. Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage connue sous l'appellation de boue. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté.

Les échangeurs d'ions utilisés pour la déminéralisation des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie sont:

- ✓ échangeur cationique fortement acide à base de résine polystyrénique.
- ✓ échangeur anionique faiblement à moyennement basique à base de résine polystyrénique et de préférence de structure macroporeuse [17].

1.3.1.2. Adsorption

Celle-ci est réalisée sur des matériaux aussi bien naturels que synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé [18].

1.3.2. Procédés de transfert membranaire

1.3.2.1. Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression [16]. C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires [19].

1.3.2.2. Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse [20]. L'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface [19].

1.3.3. Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champignons et levures), qui sont capables de fixer et accumuler les métaux. Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus recommandés pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays [21]. Parmi ceux-ci, le processus de la bio-sorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption.

1.3.3.1. Phénomène de bio-sorption

Le terme général « bio-sorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs [22]. La bio-sorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou bio-sorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents industriels, à un coût économiquement acceptable.

1.4. Le graphite

Le graphite naturel est la variété allotropique la plus stable et la plus répandue du carbone. Sa structure est constituée de feuillets hexagonaux non compacts nommés graphènes, régulièrement espacés d'environ 3,36 Å (figures 1.1 et 1.2). Ces plans de graphènes sont maintenus par de faibles liaisons de type Van der Waals qui rendent possible l'intercalation de composés. Sur un même plan, chaque atome de carbone forme de fortes liaisons covalentes, d'une longueur de 1,42 Å, avec trois autres atomes de carbone pour former une structure hexagonale. Les tailles de particule du graphite sont de l'ordre de 400 µm pour une densité de 2,25 g.cm⁻³[23].

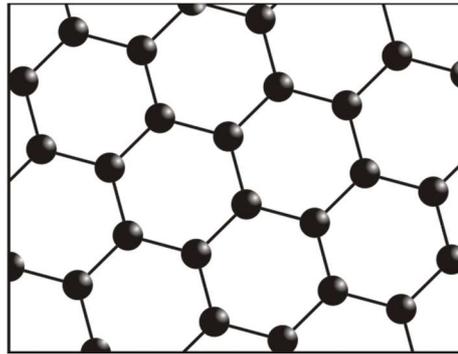


Figure 1.1: Feuillet hexagonaux : graphènes

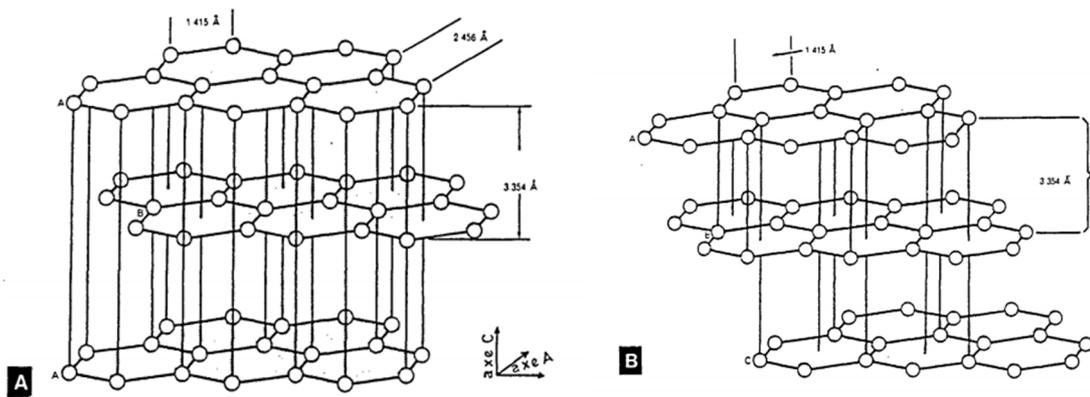


Figure 1.2 : structure cristalline du graphite (A: forme hexagonale - B: forme rhomboédrique)

1.4.1. Préparation et origine

1.4.1.1. Origine

Le graphite est obtenu à partir des exploitations minières des roches contenant cette substance, à l'opposé du graphite synthétique obtenu par graphitisation de coke de pétrole [25].

1.4.1.2. Préparation

Pour obtenir du graphite synthétique, un mélange d'antracite (charbon) et d'une petite quantité de sable sont placés dans un four électrique pourvu de deux électrodes en carbone (figure 1.3).

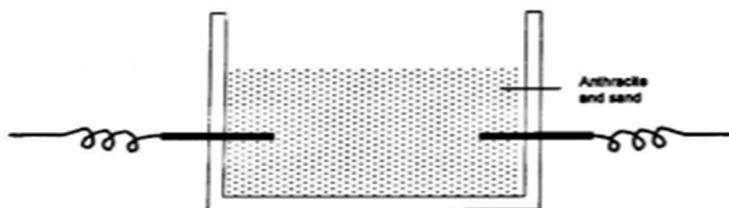


Figure 1.3 : Four électrique à électrodes de carbone

Lorsque le courant électrique passe, la température monte à environ 3000°C et le charbon se combine avec du sable pour produire le carbure de silicium (SiC). Le carbure se décompose pour donner du carbone sous forme de graphite [24].

1.4.2. Propriétés physico-chimiques

1.4.2.1. Dureté

Le graphite est un corps très tendre, de dureté 1 à 2 dans l'échelle de dureté de MOHS [25].

1.4.2.2. Densité

Elle varie entre 2,1 et 2,3 selon le degré de cristallinité et de graphitisation [25].

1.4.2.3. Conductivité et résistivité

Le graphite est considéré comme un bon conducteur électrique avec une faible résistivité (résistivité=1/conductivité).

La résistivité décroît avec la température entre 500 et 1000°C pour regagner la valeur qu'elle a, à température ambiante entre 1500 et 2000°C [25].

1.4.2.4. Conductivité thermique

Le tableau (1.2) donne les principales valeurs de la conductivité thermique du graphite comparé à celle d'autres minéraux [25].

Tableau 1.2 : conductivité thermique du graphite et d'autre substances (en watt/cm°C à température ambiante).

Substance	Axe A	Axe C
Monocristal de graphite	4,0	0,8
Graphite naturel	4,0	0,8
Graphite de synthèse	4,0	0,02 à 0,04
Cuivre	3,9	3,9
Aluminium	2,4	2,4

Fer	0,8	0,8
Brique	~0,007	~0,007
Verre	~0,007	~0,007

1.4.2.5. Propriété lubrifiante

Le graphite est un excellent lubrifiant; cette propriété est liée à deux facteurs :

- ✓ La faible cohérence entre les feuillets, lesquels glissent très facilement les uns par rapport aux autres.
- ✓ la présence de gaz absorbé sur les surfaces des feuillets (les qualités lubrifiantes disparaissent lorsque ces gaz sont enlevés sous vide).

Cette propriété est mesurée par le coefficient de friction statique (rapport des forces nécessaires pour provoquer des mouvements entre corps aux forces de pression s'exerçant sur ces corps). Pour le graphite naturel, le coefficient de friction est égal à 0,15, valeur très basse, quasiment invariable à des températures de l'ordre de 1000°C [25].

1.4.2.6. Résistance à l'oxydation

Le taux d'oxydation (à l'air ou dans l'oxygène) varie en fonction de la dimension des particules et de la température; certaines impuretés augmentent ce taux par effet de catalyse :

- ✓ La diminution de la taille des particules augmente le taux d'oxydation par l'augmentation des surfaces disponibles pour l'attaque par l'oxygène.
- ✓ L'oxydation est imperceptible à 400°C, et très rapide à 850°C; c'est une réaction exothermique qui s'auto-entretient et peut devenir rapidement incontrôlable [25].

1.5. L'adsorption

1.5.1. Interactions adsorbat-adsorbant

Les forces d'interactions entre deux corps sont de trois types : les forces purement électrostatiques (interactions entre charges, ion, dipôle permanent, quadripôle, etc.), les forces purement d'origine entropique (résultant d'un comportement de plusieurs molécules et qui ne peuvent être décrites en terme de force entre deux molécules) et enfin les forces décrites par la mécanique quantique (liaisons covalentes, interactions de Van der Waals, acide-base, transfert de charge et les interactions répulsives résultant du principe d'exclusion de Pauli)[26].

Pour l'adsorption sur la poudre de graphite, la composante principale des forces attractives résulte de forces non covalentes, dont les énergies sont comprises entre 4 et 20 kJ/mol. Des énergies d'interactions non covalentes sont résumées dans le tableau (1.3). L'énergie cinétique moyenne des molécules à 25°C est d'environ 2,5 kJ/mol, les molécules ont donc assez d'énergie pour briser des liaisons non covalentes [27]. La formation de complexes stables est due à l'addition des surfaces d'interactions qui crée une liaison difficilement à rompre [28]. Par exemple, en biochimie, plus le nombre de liaisons est important, plus un complexe protéines-protéines est stable [27].

Tableau 1.3 : Energies d'interactions pour différentes interactions non covalentes.

Types d'interactions	Energies mises en jeu (kJ/mol)
Electrostatiques	4-80
Liaisons hydrogènes	4-13
Van der Waals	2-4
π - π	8-12

1.5.1.1. Interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques apparaissent entre deux charges. Une force d'attraction est observée entre deux charges de signe opposé, une force de répulsion entre deux charges de même signe. Ces interactions sont généralement fortes par rapport aux autres interactions non covalentes [29] et sont comprises entre 4 kJ/mol et 80 kJ/mol.

1.5.1.2. Liaisons hydrogènes

Une liaison hydrogène implique un atome d'hydrogène et un atome électronégatif. Sa force se situe entre celle d'une liaison ionique et celle d'une liaison de Van der Waals. Son énergie est comprise entre 4 et 13 kJ/mol [30]. Pour les poudres graphites, les interactions spécifiques entre les sites oxygénés de surface et l'eau déterminées par calorimétrie d'immersion sont de l'ordre de 12 kJ/mol [31].

1.5.1.3. Interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals existent entre tous les atomes et molécules et sont de faibles intensités (2 à 4 kJ/mol [30]). Trois types d'interactions peuvent être différenciés: les interactions de Keesom, Debye et London (figure 1.4).

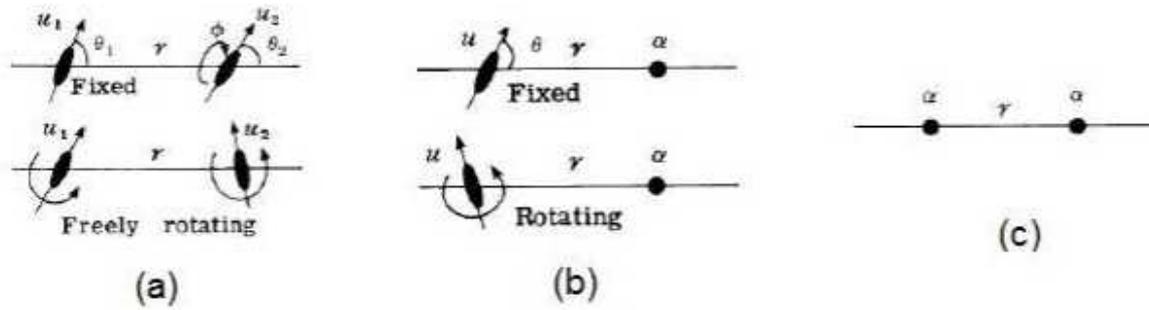


Figure 1.4. Schéma des interactions de Van der Waals : (a) Dipôle-dipôle (Keesom); (b) Dipôle-dipôle induit (Debye) ; (c) Dispersion (London) (u représente le moment dipolaire, r la distance entre dipôles, θ et ϕ la possibilité de rotation autour d'un axe, α un dipôle fixe)[26].

1.5.2. Rôle des interactions de Van der Waals, électrostatiques et donneur-accepteur et la chimie de surface pour l'adsorption

Les interactions entre une molécule ou un ion et la poudre de graphite peuvent être de plusieurs types ont classé ces interactions en trois types [32] :

- Les interactions dispersives entre les cycles aromatiques des composés et les électrons π des feuillets de graphène.
- Les interactions donneur-accepteur entre les cycles aromatiques et les surfaces non acides des poudres.
- Les interactions électrostatiques répulsives/attractives entre les charges de surface de la poudre et les ions en solution.

Notons que l'adsorbat est entouré de molécules de solvant et interagit également avec lui. Radovica a montré que si la surface spécifique et la taille de pores sont des paramètres importants contrôlant la quantité adsorbée, la chimie de surface est aussi influente. Elle affecte les interactions électrostatiques et dispersives. Radovica a aussi montré, en étudiant l'adsorption de l'aniline (sous forme cationique) et du nitrobenzène (neutre) sur un carbone oxydé (de charge globalement nulle au pH de travail) et un carbone nitruré (de charge positive), que les interactions électrostatiques sont importantes dans le mécanisme d'interaction adsorbat/adsorbant, mais que les interactions dispersives π - π sont prédominantes et contrôlent l'adsorption. En effet, l'aniline est le mieux adsorbée sur un carbone oxydé à pH proche du pH_{pzc} , montrant deux types d'interactions : des interactions électrostatiques entre le cation aniline et les fonctions de surfaces de la poudre chargée négativement et des interactions dispersives entre le cation et les feuillets de graphène du carbone. Pour la molécule neutre de nitrobenzène, l'adsorption se fait également en plus grande quantité à pH

proche du pH_{pzc} de l'adsorbat montrant l'importance des interactions dispersives π - π dans l'adsorption [33].

Une étude a permis de résumer l'importance de trois mécanismes dans l'adsorption de molécules organiques sur les poudres de graphite : interactions dispersives π - π , formation de liaisons hydrogènes (solvant compris), formation de complexes donneurs-accepteurs. Ces mécanismes sont principalement basés sur l'étude de l'adsorption de phénols sur les poudres de graphites présentant des différents niveaux d'oxydation. En faisant l'hypothèse que les phénols s'adsorbent selon des interactions π - π , les groupes oxygénés se trouvant sur les bords des feuillets de graphène attireraient les électrons, ce qui conduirait à la formation de trous (positif) dans la bande conductrice des feuillets de graphènes, diminuant ainsi l'adsorption. Une autre hypothèse consiste à accorder de l'importance aux liaisons hydrogènes. Des molécules d'eau s'adsorbent sur les groupes oxygénés, formant ainsi des complexes pouvant obstruer l'accès à la porosité de la poudre et réduisant ainsi la quantité adsorbée. Enfin, la dernière hypothèse considère les groupes de surfaces carbonyles comme des donneurs d'électrons et les cycles aromatiques des adsorbats comme des accepteurs. Une fois que les molécules ont interagi avec tous les groupes carbonyles, elles forment des complexes donneurs accepteurs avec les cycles aromatiques de l'adsorbant. Ainsi, la diminution de la quantité adsorbée de phénol avec l'oxydation du carbone résulterait de l'oxydation des sites carbonyles en sites carboxyliques, empêchant la formation de ces complexes [30] et [34].

Ridder a étudié la part des interactions acide/base et de Van der Waals à partir de l'énergie libre des interactions molécules/carbone. Les tensions de surface ont été séparées en composante apolaire (γ_{LW}), accepteur d'électron (γ^+) et donneur d'électron (γ^-) et obtenues par calorimétrie d'immersion et par des données expérimentales trouvées dans la littérature. Dans cette théorie, les interactions entre les différentes composantes du système dépendent uniquement des interactions apolaire et acide base (dont les liaisons hydrogènes) [35].

1.5.3. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'équilibre d'adsorption

Dans le but d'étudier l'équilibre d'adsorption, un système à trois composants (l'adsorbant, l'adsorbat et le solvant) est considéré. Pour l'adsorbant, ses propriétés texturales et ses fonctionnalités sont déterminantes pour l'adsorption. Pour l'adsorbat, plusieurs paramètres physico-chimiques sont à prendre en compte. L'influence de ces paramètres peut être déterminée en connaissant les propriétés de l'adsorbant, la nature du solvant et de l'environnement.

1.5.3.1. Taille de la molécule

De manière générale, les dimensions de la molécule ne doivent pas dépasser les dimensions des pores de l'adsorbant. L'effet de « tamis » est régulièrement passé en revue dans la bibliographie. Par exemple, Chen et al. montrent que le composé le plus volumineux d'une étude (le 1,2,4,5-tetrachlorobenzène) s'adsorbe en bien plus grande quantité sur des nanotubes de carbones double paroi que des nanotubes simple paroi montrant une restriction d'accès dans le canal central de ces derniers [36].

1.5.3.2. Coefficient de partage octanol/eau

Ce coefficient (Log Kow ou log P) est un rapport entre les concentrations d'une molécule dans l'octanol et dans l'eau. Il permet d'appréhender le caractère hydrophile et hydrophobe d'une molécule. En adsorption sur poudre de graphite, l'adsorption est généralement meilleure pour des molécules hydrophobes. Les travaux ont montré qu'un composé relativement hydrophile comme le méthyl tert-butyl éther [37] (solubilité ≈ 50000 mg/L [38] et un $\log P = 1,18$ [39]) s'adsorbe moins bien que le trichloroéthène qui est plus hydrophobe (solubilité ≈ 1200 mg/L [40] et un $\log P = 2,18$ selon [39]) sur des fibres et grains de poudre de graphite. Cette mesure peut être reliée à la solubilité. En effet, plus le log Kow est grand, plus le composé est hydrophobe et plus faible est sa solubilité. Dans la majorité des cas, plus la solubilité est faible, meilleure est l'adsorption.

1.5.3.3. Polarité et polarisabilité

L'adsorption d'une molécule sur une poudre de graphite se fait principalement par les forces de Van der Waals. Ainsi, la surface de la poudre interagit avec une molécule ayant un moment dipolaire permanent (molécule polaire) et/ou un moment dipolaire induit (molécule polarisable). Quinlivan et al. montrent l'influence de la polarité de deux molécules de taille similaire sur l'adsorption: le méthyl tert-butyl éther (moment dipolaire de 1,37 Debye) et le trichloroéthène (0,95 Debye). Le premier s'adsorbe mieux sur des fibres de poudre de graphite montrant ainsi qu'une forte polarité (un fort pourcentage en oxygène) induirait la formation de clusters autour de la molécule empêchant l'accès à certains pores. Ce résultat est attendu dans la mesure où la polarité est reliée au log Kow [41]. Pour des molécules aromatiques, la quantité adsorbée dépend de la valeur de la polarisabilité. Les molécules plus polarisables comme le nitrobenzène (polarisabilité de $12,20 \times 10^{-24}$ cm³) et le nitrotoluène (polarisabilité de $13,96 \cdot 10^{-24}$ cm³) s'adsorbent en plus grande quantité sur des nanotubes de

carbone que le benzène (polarisabilité de $10,40 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) et le toluène (polarisabilité de $12,12 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) [36]. Enfin, concernant le solvant, la température, le pH, la force ionique, la concentration en molécules et la présence d'autres corps interviennent dans l'équilibre d'adsorption.

1.5.3.4. Le pH

Le pH est le facteur d'influence le plus étudié dans la littérature sur l'adsorption. En effet, il détermine la spéciation du polluant, mais également la nature des fonctions de surface de l'adsorbant. L'adsorption peut être réduite ou améliorée selon que les interactions électrostatiques entre adsorbat et adsorbant soient répulsives ou attractives [42]. Des effets directs de la dissociation d'une molécule et d'une répulsion entre molécule et carbone ont été mis en évidence sur l'adsorption du phénol et de l'aniline sur des fibres de poudre de graphite [30]. Pour le phénol ($pK_a = 9,95$), une diminution de moitié de la quantité adsorbée a été mesurée entre un pH 2 et un pH 12. La diminution de l'adsorption résulte du fait que le phénol dissocié et la surface des carbones étudiés sont chargés négativement à ce pH élevé. Inversement, l'adsorption d'aniline ($pK_a = 4,6$) est diminuée de 14 à 38 % en passant d'un pH 2 à un pH 12 sur des carbones chargés positivement à faible pH.

1.5.3.5. La force ionique

Les charges de l'adsorbant peuvent être également masquées par l'ajout d'une espèce ionique comme NaCl (effet écran). Cet effet s'observe également en présence de molécules non chargées. Bautista-Toledo et al ont ainsi montré que le bisphénol A sous sa forme moléculaire s'adsorbe mieux sur une poudre de graphite chargé positivement en présence de NaCl. L'augmentation de la concentration en sel rend encore l'adsorption meilleure, ce qui pourrait montrer que l'adsorption est améliorée par la diminution de la solubilité du bisphénol A liée à la présence de NaCl dans la solution [43].

1.5.3.6. La concentration en polluant

La quantité adsorbée sur le carbone activé dépend de la concentration initiale en polluant ce qui est vérifiable par le tracé d'une isotherme d'adsorption pour un grand nombre de molécules et de carbones activés dans diverses eaux usées [44].

1.5.4. Cinétiques de l'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la

spécificité des interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant et d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [45].

D'après l'étude, la vitesse d'adsorption du soluté est déterminée soit par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers la couche limite (première étape) et/ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur du grain (deuxième étape).

La cinétique d'adsorption proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante; divers modèles cinétiques sont proposés [46].

1.5.5. Isothermes d'adsorption

La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbé par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide. L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est, en général, destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression P de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression.

$$N_a = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}}$$

Selon le couple adsorbant/adsorbat étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leurs allures (figure 1.5). Les six types d'isothermes sont répertoriés par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [47]. Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique.

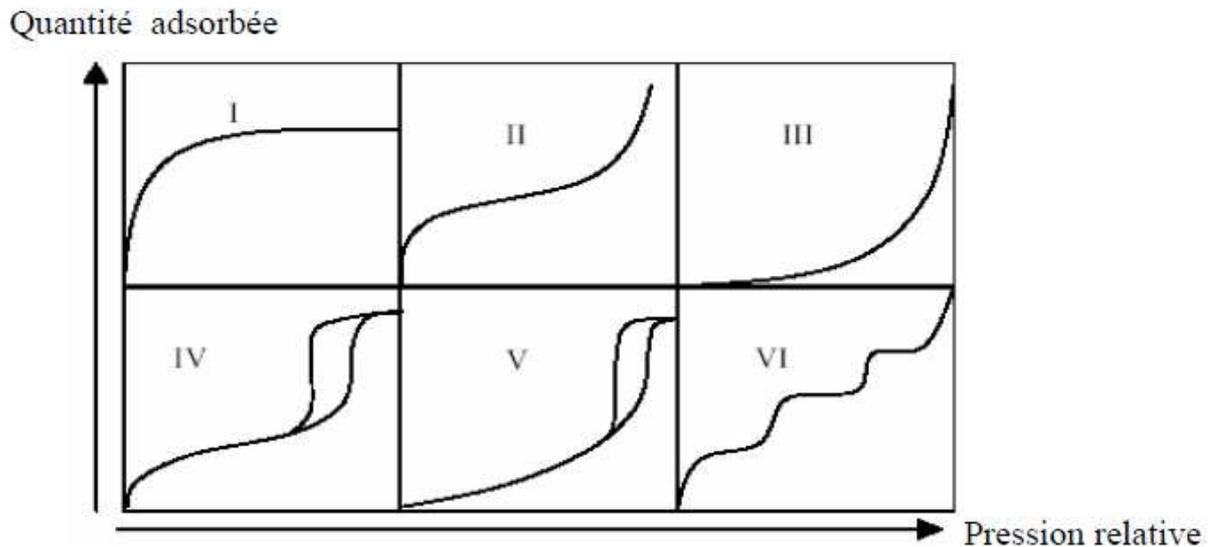


Figure 1.5 .les différents types d'isothermes selon IUPAC [47].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà, de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [48] :

- Les isothermes de type **I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isotherme est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.
- Les isothermes de type **II**, au contraire, correspondent en général, à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type **II** peut aussi résulter d'une somme d'isothermes **I + II** (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- Les isothermes de type **III** reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).
- Les isothermes de type **IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type **I** (adsorption forte, mais limitée) et de type **V**. C'est le cas de l'eau sur les charbons riches en oxygènes [49].
- Les isothermes de type **V** reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats.
- Les isothermes de type **VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

1.5.6. Adsorption en milieu aqueux

Une étude a permis de trouver l'adsorption en milieu gazeux de l'adsorption dans un liquide en trois points [30] :

- pour l'adsorption en milieu liquide, plusieurs espèces peuvent s'adsorber sur la poudre de graphite. En solution diluée, l'eau et le soluté peuvent donc rentrer en compétition et l'adsorption peut être vue comme un processus d'échange. L'adsorbat est adsorbé par affinité avec la poudre et/ou par « rejet » de l'eau,
- les isothermes d'adsorption peuvent être non idéales en raison des interactions latérales entre molécules adsorbées,
- l'adsorption multicouche est moins fréquente dans le cas de l'adsorption liquide que pour l'adsorption en phase gazeuse à cause d'un effet d'écrantage important des sites d'adsorption par les molécules d'adsorbat.

Plusieurs méthodes décrites dans la littérature ont permis de déterminer les enthalpies de solvatation. Lorsque l'on plonge une poudre (hydrophobe) dans de l'eau, des liaisons hydrogènes de l'eau vont être cassées à cause de la présence de la poudre, libérant de l'énergie; c'est une transformation endothermique, car de l'énergie est fournie au système. Alarcón et al ont montré que les molécules d'eau s'ordonnent à la surface d'un plan de graphène; le système perd de l'entropie et ΔS_0 est donc négatif. ΔH_0 (énergie d'adsorption de l'eau sur une poudre de graphite) étant faible comparée à $T \times \Delta S_0$, ΔG_0 dépend uniquement de ΔS_0 (qui est fortement négatif) et on a alors une valeur de ΔG_0 positive. La réaction n'est donc pas spontanée. Lorsqu'un soluté hydrophobe est mis en solution, les molécules de soluté et la poudre de graphite entre en interaction, ΔH_0 augmente (car certaines liaisons de l'eau à la surface de la poudre se cassent), l'entropie augmente, ΔS_0 devient positif et augmente fortement et ΔG_0 est alors négatif. La réaction est donc spontanée (figure 1.6) [50].

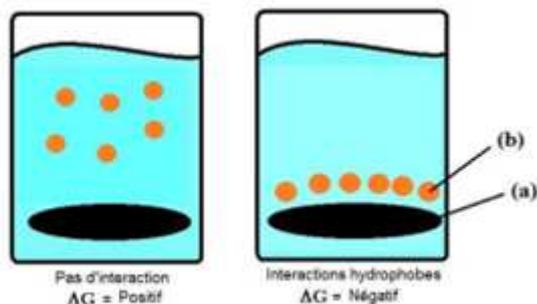


Figure 1.6 : Molécules dans un solvant avec et sans interaction avec le carbone. (a) : le carbone actif. (b) : les molécules[51].

L'adsorption physique est un processus spontané qui rend le système adsorbat-adsorbant plus stable. Une interaction adsorbat-adsorbant est créée, l'adsorption est donc généralement exothermique.

1.5.7. Rôle de la porosité

La distribution de la taille de pores est très importante pour l'étude de l'adsorption dans la mesure où elle peut jouer un rôle de tamis moléculaire comme il a été montré dans certains travaux [52]. La distribution de taille de pore permet de prédire les quantités adsorbées de composés organiques non polaires sur les poudres de graphite [53]; elle contrôle majoritairement, l'adsorption dans le cas d'une microporosité étroite. L'adsorption est contrôlée par la chimie de surface de la poudre de graphite dans le cas d'une microporosité large qui facilite l'accès aux sites d'adsorption pour les solutés [52]. La meilleure adsorption pour un composé donné est réalisée pour un grand nombre de pore de la taille légèrement plus grande que l'adsorbat [34]. L'adsorption dans les micropores est réalisée en remplissant complètement les pores [54]. Dans la mesure où la taille des micropores est de l'ordre de grandeur des molécules d'adsorbat, tous les atomes d'une molécule sont susceptibles d'interagir avec l'adsorbant et l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbant est élevée. L'adsorption est donc contrôlée par le volume des molécules. Avec l'augmentation de la taille des pores, on observe un changement vers une adsorption de surface. Pour les molécules plus grandes qui n'ont pas accès aux plus petits pores, l'adsorption est donc limitée et principalement surfacique.

La surface interne (accessible par diffusion à l'intérieur du matériau) est généralement bien supérieure à la surface externe (directement accessible par l'extérieur). C'est cette surface interne qui détermine la quantité adsorbée de micropolluants [43]. De plus, c'est le transfert interne dans les pores qui contrôle la cinétique d'adsorption.

Conclusion

Dans ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimie-sorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répandus, on trouve la poudre de graphite.

Ce chapitre présente les protocoles expérimentaux et les différentes méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation physico-chimique de la poudre de graphite brute et activée, notamment, l'analyse par la diffraction des rayons -x- (DRX), la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces différentes analyses ont été effectuées au Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) et à l'Université de Blida.

2.1. Matériau et produits utilisés

Le matériau adsorbant utilisé dans cette étude est la poudre de graphite qui est le noir de carbone de taille micro métrique. Ce matériau a été activé chimiquement avec de la soude (NaOH) et l'acide chloridrique (HCl). Ce matériau a subi aussi un autre traitement par irradiation en utilisant la source de cobalt 60 (Co-60).

Les caractéristiques des produits utilisés sont les suivants: le graphite (pureté 99%, Flucka), la soude (pureté $\geq 98\%$, Sigma Aldrich) de formule NaOH, l'acide chloridrique 37% (Merck) de formule HCl ($d=1.19$ g/ml à 20°C), l'acide nitrique 69 % (Sigma Aldrich) de formule HNO_3 ($d=1.41$ g/ml à 20°C), sulfate de cuivre pentahydraté (pureté 99%, PROLABO) de formule ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

2.2. Activation chimique de la poudre de graphite

L'activation chimique est un traitement en phase liquide; le matériau précurseur est imprégné dans l'agent activant. Ce traitement a pour but d'améliorer la capacité de la poudre de graphite à fixer les métaux lourds par l'activation des sites fonctionnels d'adsorption. Les paramètres d'activation chimique sont le choix de l'agent chimique, sa concentration, le temps d'activation et le rapport adsorbant/solution activant. Ces paramètres conditionnent les propriétés de l'adsorbant en termes de volume poreux, de répartition de la taille des pores et la composition chimique de la surface.

2.2.1. Activation par HCl

- On pèse exactement 5g de la poudre et on la transvase dans une fiole avec 500ml de la solution de HCl 0,1 N.
- On met sous agitation à 300 tr/min pendant 1 heure à température ambiante.
- La poudre est filtrée puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à un pH=7 pour éliminer toutes les traces d'acide.
- La poudre activée est séchée dans une étuve à 80°C pendant 24 heures.

2.2.2. Activation par NaOH

Dans ce cas, nous avons suivi le même protocole que celui utilisé pour le traitement acide, mais on fait varier le milieu en immergeant 5g de la poudre de graphite dans une solution de 500 ml de NaOH 0,1N sous agitation continue. Tous les échantillons traités et non traités sont caractérisés par spectroscopie infra-rouge (IR) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

2.3. Activation par rayonnement gamma (Co-60)

Le rayonnement γ est une radiation électromagnétique de haute énergie émise par des noyaux radioactifs. Les sources classiques de rayonnement gamma sont les noyaux radioactifs de longue durée tels que : le Cobalt-60 (^{60}Co) ou le Césium (^{137}Cs). Dans ce travail, nous avons utilisé la source gamma de Co-60 dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau (2.1).

Tableau 2.1: Propriétés de la source du ^{60}Co [3]

	^{60}Co
Période radioactive	5.27 ans
Activité massique	$4.19 \times 10^{13} \text{ Bq.g}^{-1}$
Précurseurs	$^{60\text{m}}\text{Co}$ (issu du ^{60}Fe)
Descendants	^{60}Ni
Emissions principales par désintégration (probabilité d'émission %)	β^- 318 keV (99.9%) γ 1332 keV (100%) et 1173 keV (99.9 %)

Le traitement par irradiation gamma est un nouveau mode de fonctionnalisation des matériaux inorganiques et polymères appliqué dans différents domaines. L'interaction de ces radiations avec la matière induit la rupture des liaisons, la production des radicaux et la réticulation du réseau, ce qui se traduit par la modification de la structure. L'exposition au rayonnement gamma peut avoir un effet bénéfique sur la structure des matériaux en améliorant certaines propriétés mais dans d'autres cas, ce processus peut aussi induire leurs dégradations. Par conséquent, les dommages induits dépendent de plusieurs paramètres tels que : la nature du matériau, la dose absorbée et le temps d'exposition. La dose absorbée correspond à la quantité d'énergie déposée par unité de masse. L'unité de la dose est le gray (Gy) qui correspond à l'absorption d'une énergie de 1 Joule par kilogramme de matière (J/kg). Le débit de dose correspond à la quantité d'énergie déposée par unité de temps. Le débit de dose s'exprime en $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) dans le système international (S.I), cependant l'unité couramment utilisée est $\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ [55].

2.3.1. Protocole d'irradiation de la poudre de graphite

Dans cette étude, l'irradiateur pilote du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) a été utilisé pour irradier nos échantillons. Le schéma de l'irradiateur est illustré sur la figure (2.1). Cette installation est composée de trois sources cylindriques de cobalt (^{60}Co) de type COP₄ fabriquées par ORIS (Office de Rayonnements Ionisants, France).

Ces sources sont disposées verticalement dans un porte-source en acier inoxydable, de dimensions 384 mm de hauteur et de 26,6 mm de diamètre qui, ainsi disposées, forment une hauteur active de 1152 mm. Pour des raisons pratiques, une cale de 85 mm a été déposée sous la source du bas. Cette installation est plongée dans une piscine de 6,5 m de profondeur pour un volume d'eau de 30 m³.

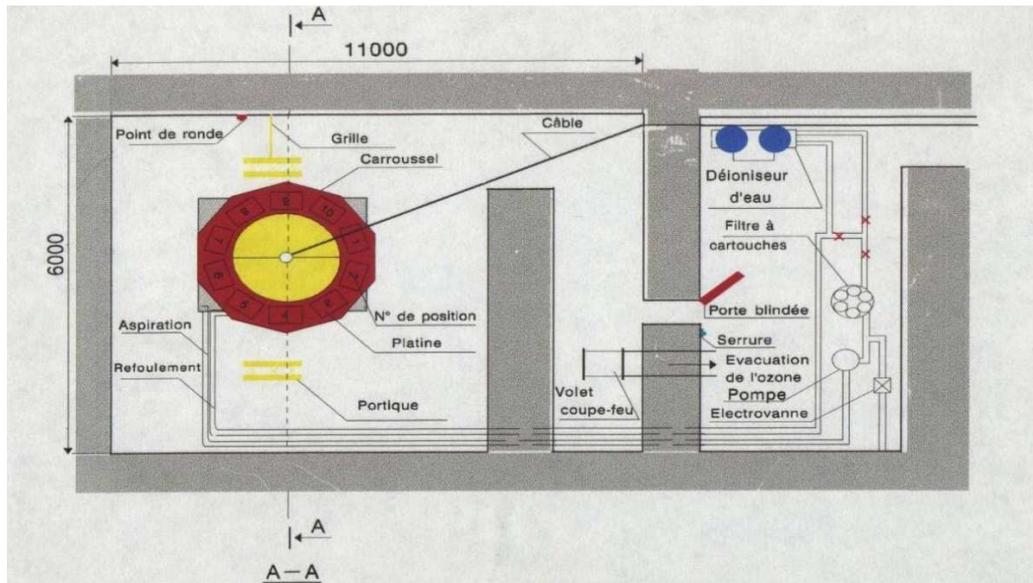


Figure 2.1 : Schéma de l'irradiateur pilote du CRNA.

En position d'irradiation, la partie inférieure de la source se trouve à 350 mm au-dessus de la platine. L'activité initiale de la source à la date de l'installation le (08.10.2002), était de $13,32 \cdot 10^{14}$ Becquerels (Bq) soit 35990 Curie (Ci). La source γ (^{60}Co) ayant une énergie de désintégration $\gamma_1 = 1,17$ MeV, $\gamma_2 = 1,33$ MeV et une période radioactive de 5,26 ans.

Le spectre typique de ^{60}Co est représenté sur la figure (2.2) indiquant les deux photons γ avec des énergies de 1,17 MeV et 1,33 MeV.

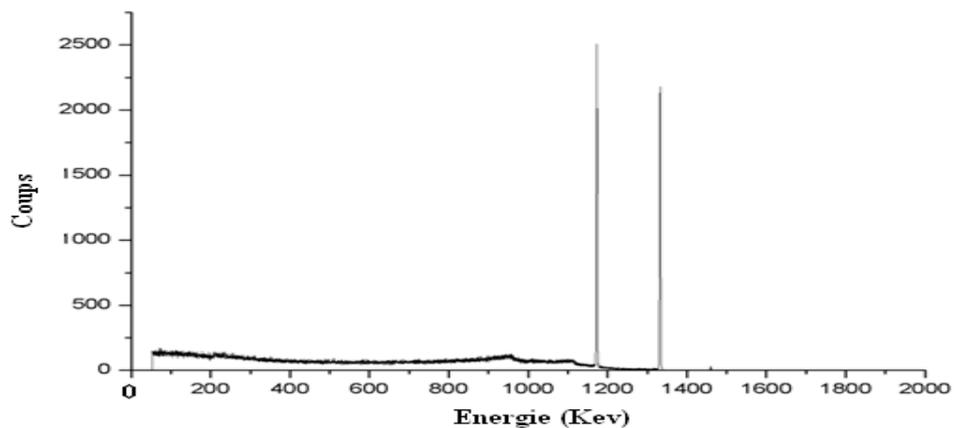


Figure 2.2 : Spectre γ de ^{60}Co montrant les raies de 1,1732 et 1,3325 MeV.

2.3.2. Conditions expérimentales d'irradiation de la poudre de graphite

Le traitement par irradiation a été réalisé sur des poudres de graphite traitées à une dose de 5 kGy et 25kGy. Les irradiations ont été réalisées dans les conditions expérimentales suivantes:

- Un débit de dose de l'ordre de 20 Gy/min soit 1,2 kGy/heure à une distance de 10 cm par rapport à la source et une hauteur de 90 cm;
- L'activité de la source était de 7600 Ci offrant ainsi la possibilité de sélectionner le débit de dose pour l'irradiation des échantillons;
- La dose déposée est estimée par des dosimètres de type « RedPerspex ». Ces derniers sont fabriqués à partir d'un matériau sensible aux radiations: le PolyMethylMethAcrylate (PMMA).

2.4. Dosage du cuivre (Cu²⁺) par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

2.4.1. Préparation de la solution mère à 1g/L en Cu²⁺

➤ **Réactifs utilisés**

- Sulfate de cuivre (CuSO₄.5H₂O), 99% de pureté ;
- Eau distillée;
- Acide nitrique (HNO₃) concentré.

➤ **Matériels**

- Fioles de 1000 ml, 250 ml, 100 ml ;
- Balance analytique ;
- Pipettes de (02 - 05 - 10) ml
- Agitateurs magnétiques
- Plaque chauffante
- pH mètre.

2.4.2. Préparation de la solution fille à 100 mg/L

- Pour préparer la solution fille à 100 mg/L dans un volume de 250 mL à partir de la solution mère à 1g/L, on applique la relation suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

- Le volume prélevé est introduit dans une fiole de 250 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

➤ **Courbe d'étalonnage**

- Le cuivre est dosé par absorption atomique en utilisant un spectrophotomètre type Sigma Avanta à l'aide d'une lampe de cathode creuse mono couche, utilisant la flamme oxydante: air-C₂H₂ à la longueur d'onde de 324,8 nm.
- Les solutions étalons ont été préparées à partir de la solution fille à 100 mg/L à différentes concentrations dans des fioles de 100 ml en milieu acide. Les volumes prélevés sont ensuite réajustés avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Les échantillons sont analysés en lisant l'absorbance de l'échantillon après avoir réglé le zéro de l'échelle des absorbances avec de l'eau distillée (le blanc).

➤ **Les étalons préparés sont :**

Etalon N°1 : 0 mg/L (le blanc)

Etalon N°2 : 30 mg/L

Etalon N°3 : 50 mg/L

Etalon N°4 : 70 mg/L

Etalon N°5 : 100 mg/L

- La droite d'étalonnage obtenue (figure 2.3) représente l'absorbances (Abs) en fonction de la concentration en Cu²⁺ de chaque étalon.

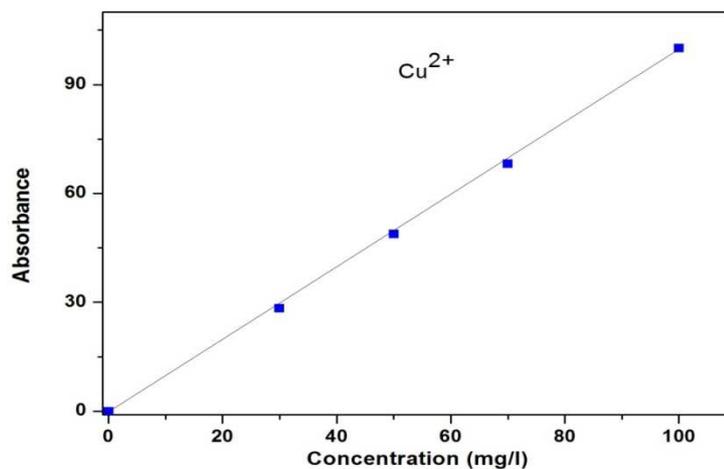


Figure 2.3. Courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre par la SAA.

2.5. Etude paramétrique de l'adsorption

2.5.1. Influence du temps de contact

L'analyse a été réalisée en Batch à 295 K sur des échantillons de poudre de graphite (PG) activées chimiquement et par irradiation- γ . Les essais ont été effectués en mettant en contact une masse de 0.5 g de PG dans un bécher contenant un volume de 50 ml de la solution synthétique de Cu^{2+} à 100 mg/L obtenue par dissolution du sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau distillée. Le tout est maintenu sous agitation continue à 300 tr/min (pH=4) à différents intervalle de temps (10 min, 40 min, 60 min et 120 min). Les échantillons sont ensuite analysés et le taux d'adsorption des ions Cu^{2+} par unité de masse d'adsorbant est calculé à partir des concentrations dans les solutions avant et après adsorption selon l'équation (1).

$$Q = \frac{C_0 - C_i}{m} * V \quad (2.1)$$

Où:

Q : le taux d'adsorption des ions Cu^{2+} sur l'adsorbant (mg /g de sorbant) ;

C_0 et C_i : sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre du Cu^{2+} en solution (mg/L) ;

m : est la masse de l'adsorbant (g) ;

V : est le volume de la solution de Cu^{2+} (ml).

2.6. Techniques d'analyses expérimentales

2.6.1. Analyse par spectroscopie infra-rouge à Transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie FTIR est une technique d'analyse quantitative et qualitative, sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Cette méthode permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels présents dans l'échantillon à analyser. Dans ce travail, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer UATR TWO (figure 2.4) dans la gamme spectrale $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} [56].

Le principe de cette méthode consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière. Les atomes dans la molécule vibrent avec une fréquence qui dépend de la masse, de la longueur d'onde et de la force de la liaison formée. La région infrarouge se divise en trois parties : le proche IR ($15600\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$), le moyen IR

(4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}) et l'IR lointain (400 cm^{-1} - 40 cm^{-1}). Chacune d'elles dispose de sources, d'un système de détection et d'un diviseur de faisceau spécifique dont le principe est schématisé sur la figure (2.4).

La méthode de préparation des échantillons consiste à mélanger quelques milligrammes d'échantillon en poudre dans un mortier en agate avec un excès de bromure de potassium KBr (grade FTIR - Alfa Johnson Mathey) dans le rapport poudre/KBr, 1: 100mg). Le mélange est ensuite soumis à une pression de 8 tonnes afin de former une pastille homogène et translucide d'environ 1cm de diamètre. Le choix du bromure de potassium (KBr) est lié à son large intervalle de transmission (43500 cm^{-1} - 400 cm^{-1}). Les pastilles sont stockées avant analyse dans un dessiccateur [57].

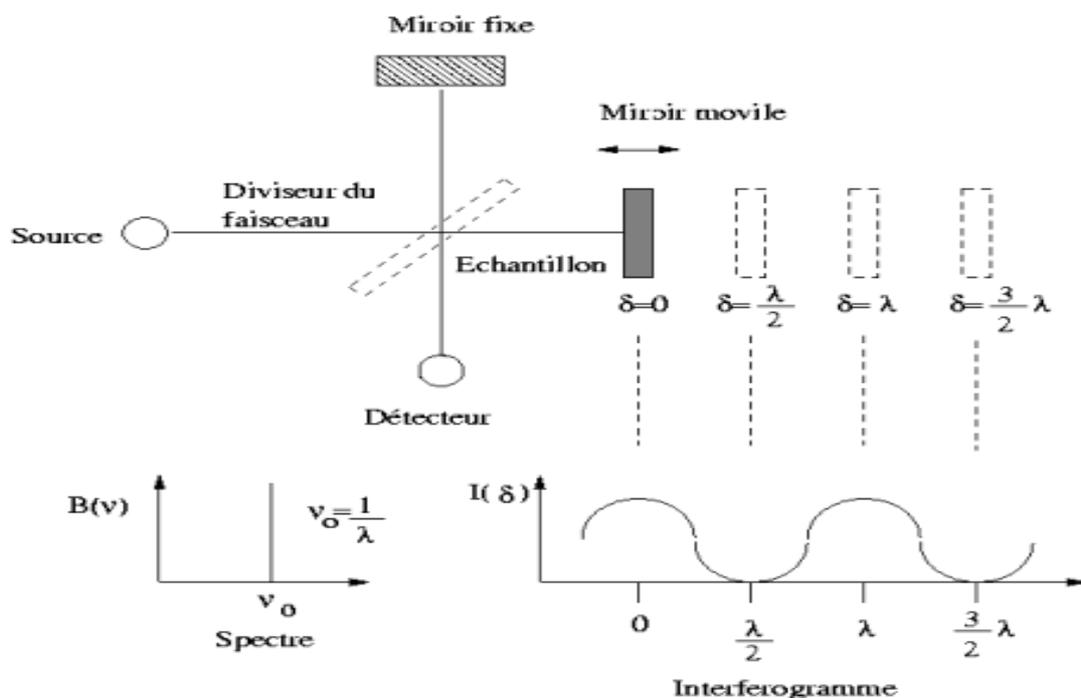


Figure 2.4 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

2.6.2. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Dans ce travail, le MEB utilisé est de marque quanta 200 couplé à un dispositif de microanalyse par spectroscopie à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet d'identifier la composition de la poudre analysée.

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) schématisée par la figure (2.5), est une technique puissante d'observation de la morphologie

et de la texture d'un matériau. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Le MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon [58]. L'observation du microrelief d'une surface est impossible à fort grossissement avec microscope optique conventionnel. En effet, le pouvoir séparateur est limité à environ $0.2 \mu m$ et, au grossissement maximal de 1500, la profondeur de champ est limitée à environ $1 \mu m$. Tous deux dépendent de la longueur d'onde des rayonnements visibles et de l'ouverture numérique du faisceau et ne peuvent être améliorés. C'est pourquoi s'est développée l'idée de former une image d'un échantillon à partir :

- Soit d'un faisceau d'électrons suffisamment accélérés pour que la longueur d'onde associée soit inférieure au nanomètre.
- Soit d'un pinceau d'électrons très fin presque parallèle qui balaye l'échantillon et permet à partir des électrons secondaires émis de former une image point par point

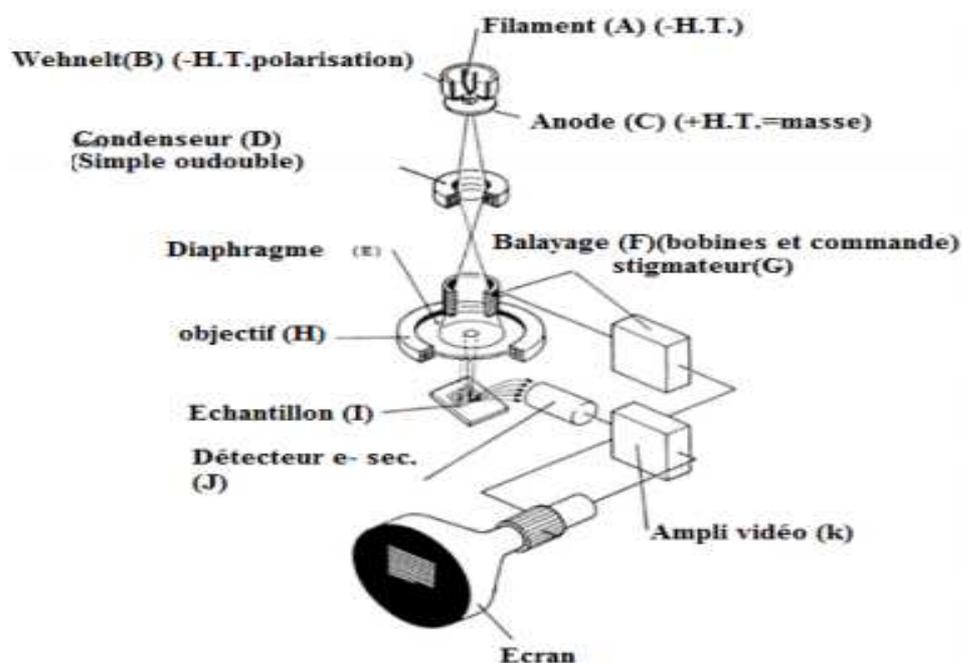


Figure 2.5 : le schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [58].

En fin, le MEB permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon massif, en donnant l'impression d'une vision en relief avec :

- Un pouvoir de résolution latéral de l'ordre de 3 à 10 nm.
- Un grandissement efficace de 10000 à 40000.
- Une profondeur de champ pouvant varier de plusieurs centimètres à faible grandissement à quelques micromètres au grandissement maximal [59].

2.6.3. Analyse BET de surface spécifique

La détermination de la surface spécifique B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller) représente une tâche majeure pour la caractérisation des solides poreux et finement dispersés. L'adsorption de gaz est la méthode la plus appropriée pour mesurer la surface spécifique BET. Si un gaz entre en contact avec un matériau solide, une partie des molécules de gaz dosées est adsorbée sur la surface de ce matériau. Dans ce travail, la surface spécifique de la poudre de graphite a été examinée en utilisant un analyseur de gaz type ASAP 2010 Micromeritics (Accelerated Surface Area and Porosimetry System). Le dégazage des échantillons a été réalisé à 150°C sous un vide poussé de 10^{-5} Torr pendant 5 heures. Le principe de cette analyse est illustré sur la figure(2.6).

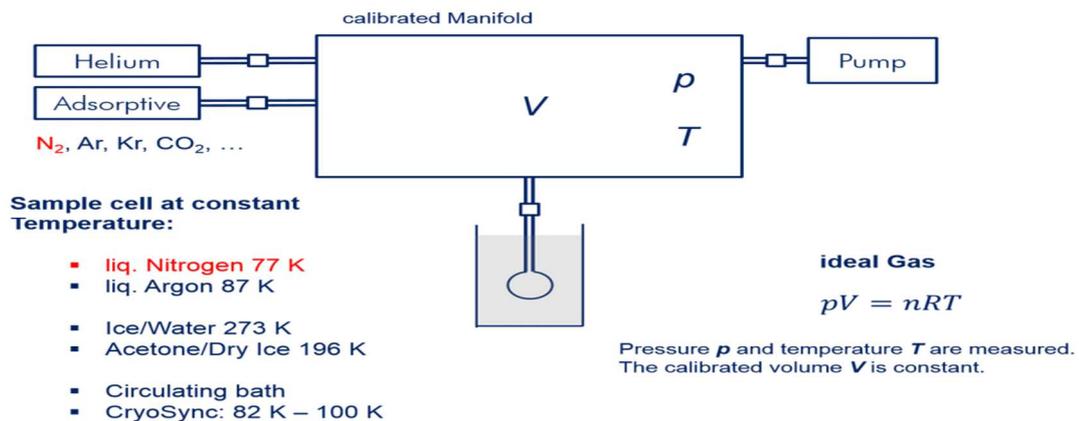


Figure 2.6 : Principe de l'analyse BET.

La quantité de gaz adsorbé dépend de la pression du gaz, de la température, du type de gaz et de la taille de la surface. Après avoir choisi le gaz de mesure et la température, la surface spécifique d'un matériau solide peut être calculé de manière fiable et comparable à partir de l'isotherme d'adsorption.

Pour des raisons pratiques, l'adsorption de l'azote à une température de 77 K (azote liquide) a été établie comme méthode pour la détermination des surfaces spécifiques [60].

2.6.4. Analyse par spectroscopie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la première fois par Walsh (1955). La SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm) [61].

➤ Principe de la technique

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'une analyse (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier d'une quantité ΔE au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre avec :

$$\Delta E = h\nu$$

où ν est la fréquence du photon absorbé et h , la constante de Planck.

Généralement, seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter [61]. La solution contenant l'élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. Elle est ensuite pulvérisée à très grande vitesse à travers une chambre où s'éliminent les grosses gouttes grâce à une bille brise-jet. La solution ainsi vaporisée est entraînée par le combustible à travers le brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion. Après dissociation thermique dans la flamme, les radiations incidentes qui sont fournies par une lampe à cathode creuse qui émet le spectre de l'élément que l'on veut doser sont absorbées. La

mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l'élément à doser [62].

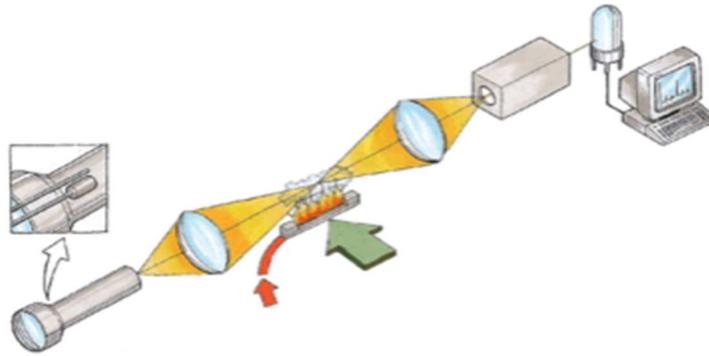


Figure 2.7 : Principe de fonctionnement d'un Spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).

2.6.5. Analyse par DRX

La diffraction des rayons X est une technique d'étude, sans contact, utilisée couramment pour identifier les espèces minérales d'une manière solide. Cette méthode est largement utilisée pour identifier la structure cristalline ainsi que l'orientation des cristallites des couches minces étudiées. Elle permet également de discriminer des espèces minérales de même composition chimique mais de structures cristallines différentes.

En général, l'analyse DRX s'applique aux milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels [63].

➤ Principe de la DRX

Cette technique consiste à irradier un échantillon solide réduit en poudre très fine à l'aide d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) orienté sous un angle d'incidence (θ). Lors de l'irradiation du matériau cristallin, le faisceau de rayons X se verra diffracté selon un angle θ spécifique de la distance interréticulaire d (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et à la longueur d'onde λ du faisceau incident.

La condition de diffraction des rayonnements X est définie par la loi de Bragg exprimée par l'équation suivante :

$$2d_{hkl}\sin \theta = n\lambda$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du faisceau incident en nm ($\lambda=1,5406$)

d_{hkl} : est la distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (en Å)

hkl : indices de Miller désignent la direction considérée dans le cristal

θ : Est l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant (en $^\circ$), le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 90° .

A partir de cette relation liant la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances interréticulaires de la famille de plans (hkl), nous pouvons calculer les distances interfoliaires d_{001} ainsi que les plans hkl correspondants. De même, l'intensité diffractée est mesurée en fonction de l'angle 2θ , selon la géométrie de Bragg-Brentano (figure 2.8)[63].

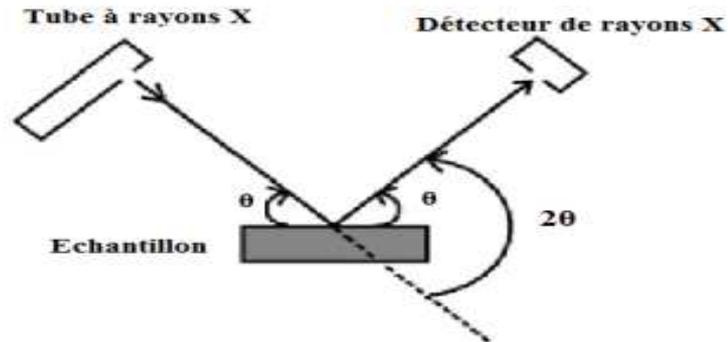


Figure 2.8: Principe de la DRX (géométrie de Bragg-Brentano).

3.1. Caractérisation physico-chimique et structurale de la poudre de graphite

3.1.1. Analyse par la DRX

Nous présentons, sur la figure (3.1), les spectres de diffraction des rayons X de la poudre de graphite (PG) brute, activée chimiquement et par irradiation γ à différentes doses.

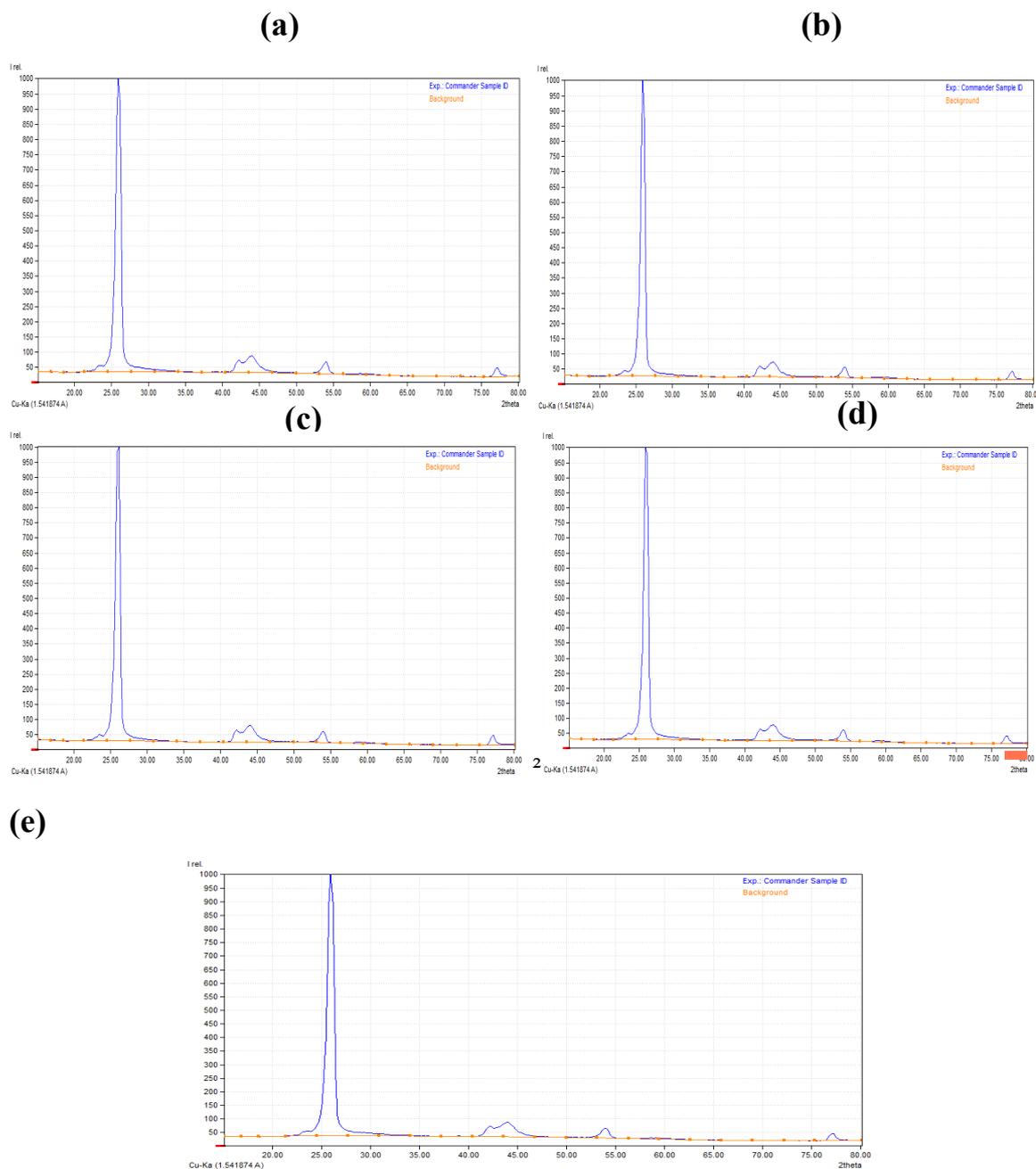


Figure 3.1 : Spectres DRX de la poudre de graphite: (a) Brute, (b) activée HCl, (c) activée NaOH, (d) irradiée à 5kGy, (e) irradiée à 25kGy.

Les spectres enregistrés sont dominés par un pic étroit et intense à $2\theta = 26,5^\circ$ caractéristique du graphite [64] et [65]. On constate que l'intensité et le profil des spectres enregistrés évoluent sans aucun changement remarquable, ce qui confirme que les différents traitements d'activation chimique ou par irradiation- γ n'ont pas d'influence sur la cristallinité de la poudre de graphite.

3.1.2. Analyse FTIR

Les spectres infrarouges de la PG brute et activée (figure 3.2) ont été réalisés dans un domaine spectral compris entre 4000 et 400 cm^{-1} . L'analyse a été effectuée pour identifier les groupements fonctionnels et observer les différents changements qui peuvent apparaître après le traitement d'activation de la poudre de graphite. Le tableau (3.1) présente les différentes bandes d'absorption des groupements fonctionnels identifiés dans la poudre de graphite brute et activée.

Tableau 3.1 : Groupements fonctionnels identifiés par analyse FTIR

Bande d'absorption (cm^{-1})	Groupement	Identification
3847	OH	Fonction hydroxyle
2664	C-H	Aldéhyde
2322	$\text{C}\equiv\text{N}$	Triple liaison des Nitriles
2080	$\text{C}=\text{C}$	Vibration du cycle aromatique
1966	$\text{C}=\text{O}$	Anhydride d'acide cyclique
1717	$\text{C}=\text{O}$	Vibration du cycle aromatique/acide carboxylique
1539	$\text{C}=\text{C}$	Vibration du cycle aromatique
1069	C-O-C	Groupement cyclique

L'analyse est dominée par la présence des groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles à la surface de la PG. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Marcano et al. [66], Song et al. [67] et Bao et al. [68]. L'analyse montre une augmentation de l'intensité des fonctions enregistrées après le traitement chimique et par irradiation γ . On note que la nature et la concentration de ces groupements dépendent du mode d'activation. La bande à 513 cm^{-1} peut être assignée à la présence d'un minéral argileux

associée au graphite comme impureté dont l'intensité diminue après le traitement avec l'acide HCl[69]. L'intensité de cette bande devient très élevée à faible dose (5kGy) ce qui peut s'expliquer par la cristallisation de ce minéral sous l'effet d'irradiation γ .

Les Résultats obtenus montrent que les différents traitements favorisent la formation des groupements fonctionnels. La présence de ces groupements explique la capacité de cet adsorbant à fixer l'adsorbat et jouent donc le rôle de site d'adsorption.

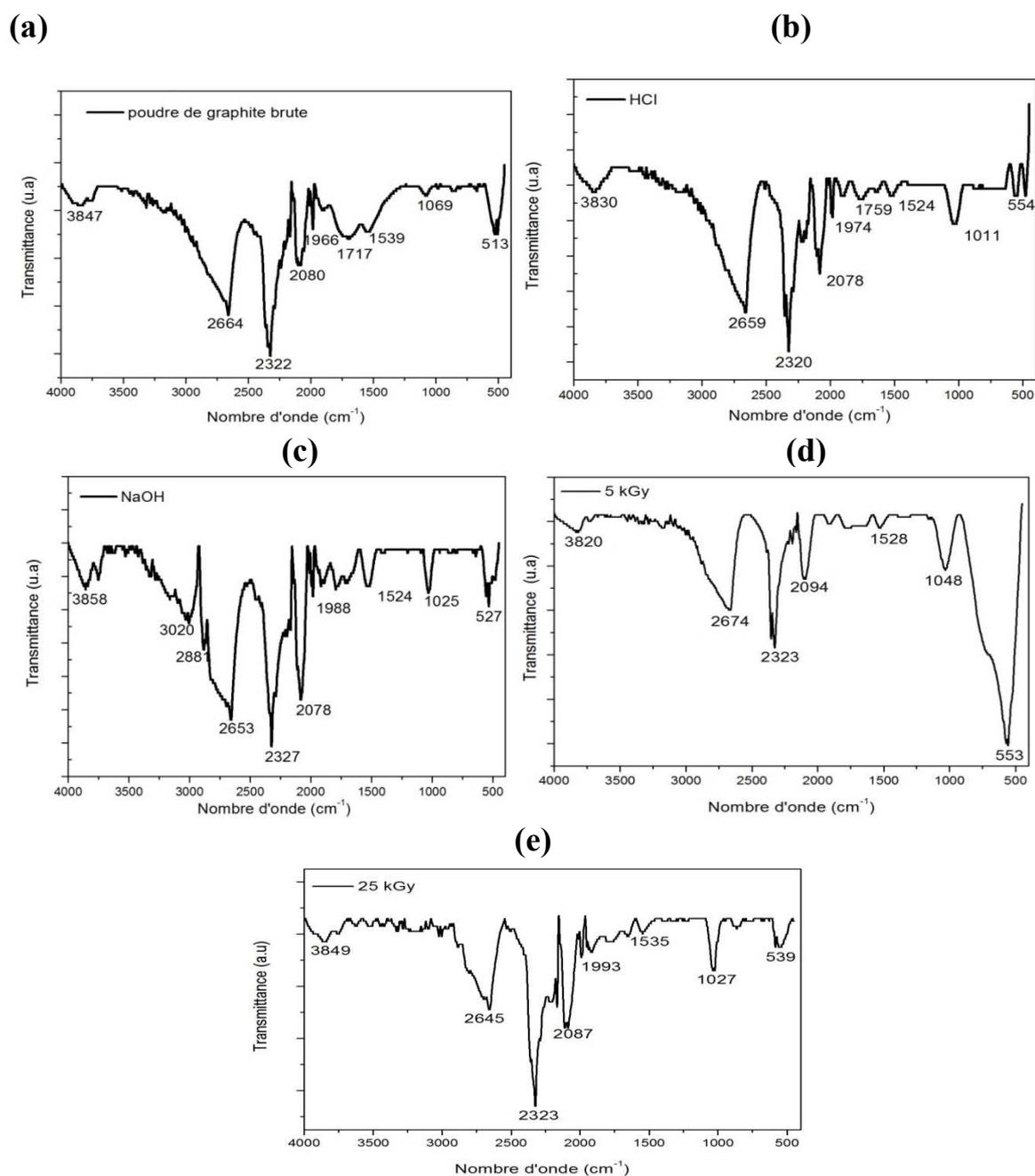


Figure 3.2 : Spectres FTIR de la poudre de graphite : (a) brute, (b) activée par HCl, (c) activée par NaOH, (d) irradiée à 5kGy, (e) irradiée à 25kGy.

3.1.3. Analyse de la surface spécifique BET

La surface spécifique a été déterminée sur des échantillons de graphite à l'état brut et activé. Les résultats montrent que la poudre brute présente une surface moyennement faible de $84,24 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Les poudres activées chimiquement par HCl et NaOH présentent une surface de $90,35 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et $120,96 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivement. Par contre, les poudres activées par irradiation à des doses de 5 kGy et 25 kGy présentent des surfaces plus importantes de $180,92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ et $250,54 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Les résultats obtenus montrent que la modification de la poudre de graphite par traitement chimique ou par irradiation- γ favorise la porosité, ce qui améliore la capacité de fixation du matériau vis à vis des polluants à éliminer.

3.1.4. Analyse morphologique par MEB

La figure (3.3) montre la structure de la poudre de graphite brute, activée chimiquement et par irradiation γ obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations montrent que :

- la PG brute présente une structure fine et homogène avec une microporosité,
- la poudre de graphite activée chimiquement par NaOH montre une augmentation de la porosité qui peut s'expliquer par la diffusion des ions hydroxyles.
- la PG irradiée présente une morphologie différente avec des cavités remarquables dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la dose absorbée.

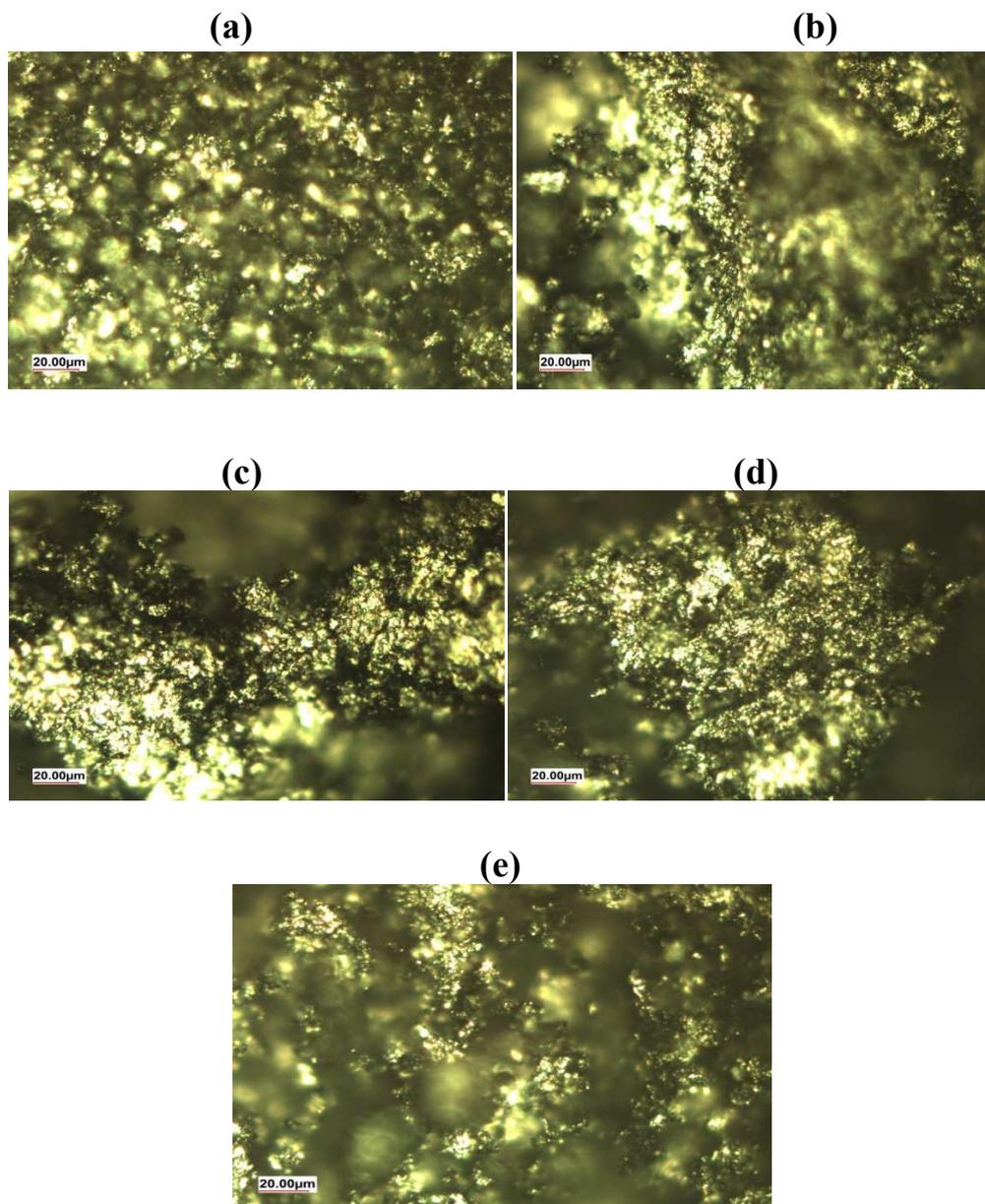


Figure 3.3 :Images MEB de la poudre de graphite : (a) brute, (b) activée HCl, (c) activée NaOH, (d) irradiée à 5kGy, (e) irradiée à 25kGy.

3.2. Travaux antérieurs

Georgeaud et al [70] ont étudié l'adsorption des métaux lourds sur des oxydes magnétiques dans le but d'une application du magnétisme aux polluants métalliques dans les milieux anthropiques. L'utilisation des matériaux ferrimagnétiques ont été testés sur des boues urbaines résiduelles et sur des cendres de centrale thermique. Dans les phases extraites, l'enrichissement en métaux lourds (Cd, Cr, Ni, Pb, Zn, et Cu) a atteint des valeurs allant de 2 à 20 fois la valeur d'origine.

Virgen et al [71] ont étudié bibliographiquement sur l'élimination de métaux lourds par l'utilisation de procédés d'adsorption assistés par un champ magnétique externe. Ils regroupent les résultats de nombreux travaux sous forme de tableau. A titre d'exemple, la capacité d'adsorption de matériaux composites à base d'une matrice poreuse (comme le charbon actif) et d'éléments à base de fer, vis-à-vis du cuivre est de 99,8 mg/g.

Mimanne et al [72] ont étudié l'adsorption du plomb et du cadmium en solution aqueuse sur du charbon actif et une montmorillonite sodée. Les figures (3.4) et (3.5) illustrent les résultats concernant les cinétiques d'adsorption et l'effet du pH sur la capacité de rétention.

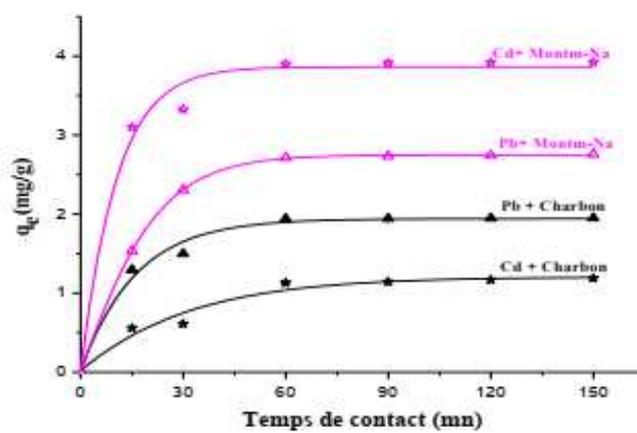


Figure 3.4 : Cinétique d'adsorption du plomb et du cadmium [72]

On constate que l'adsorption que l'équilibre est atteint au bout d'un temps inférieur à une heure et l'adsorption est très faible dans un milieu très acide ($\text{pH} < 3$). Elle augmente et s'améliore à des valeurs du pH comprises entre 3 et 4.

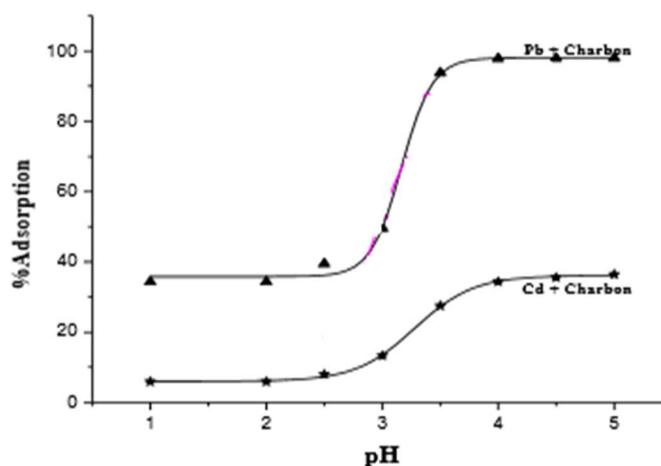


Figure 3.5 : Effet du pH sur l'adsorption du plomb et du cadmium [72]

Sbaa et al [73] ont étudié l'adsorption de métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) sur des substrats minéraux à partir des sols de la ville de Oujda (Maroc) et de substrats organiques à base de compost d'ordures ménagères. Ils ont obtenus des taux de rétention très importants (80 à 100 %). Ceci montre que ces matériaux sont de véritables matrices de piégeage des métaux lourds.

Kyzas et al [74] ont étudié l'effet de l'utilisation de nanobulles sur l'adsorption de métaux lourds sur charbon actif. Ils ont utilisé une solution aqueuse de plomb et un charbon actif bon marché à base de pelures de pomme de terre. Ils ont trouvé que la présence de nanobulles n'avait aucun effet sur la capacité d'adsorption mais qu'elle accélérât le processus de 366 fois. Ce résultat est très intéressant puisqu'il augmente le nombre de cycles d'adsorption-désorption.

Bhandjana et al [75] ont étudié l'adsorption du cadmium en solution aqueuse sur des nanotubes multi-parois qu'ils synthétisés et caractérisés. Ils ont atteint une capacité d'adsorption de 181,8 mg/g.

MyoungEun et al [76] ont étudié l'adsorption de métaux lourds (Pb, Cu et Ni) sur du graphite expansé. L'adsorbant a montré une sélectivité plus importante pour le plomb suivi par le nickel puis le cuivre.

Conclusion

Cette étude nous a permis d'examiner les propriétés structurales et texturales de la poudre de graphite brute et activée. Les résultats ont montré que le traitement chimique et l'irradiation γ permettent d'activer les sites fonctionnels d'adsorption et améliorent la porosité du matériau, ce qui favorise l'accroissement de la capacité de fixation du matériau vis-à-vis de l'adsorbat. Pour donner suite à ce travail, une étude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la cinétique d'absorption est nécessaire pour la valorisation de la poudre de graphite modifiée comme support adsorbant.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'adsorption du cuivre sur la poudre de graphite activée chimiquement et par irradiation γ . Pour évaluer la capacité de ce matériau pour la rétention des ions Cu^{2+} , la connaissance de la structure et la texture du matériau est primordiale. Pour cela, nous avons commencé notre étude par la caractérisation physico-chimique en utilisant les différentes techniques expérimentales qui ont abouti aux résultats suivants:

- L'analyse de la surface spécifique par la méthode BET montre que la poudre brute présente une surface moyennement faible de $84,24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. L'activation chimique par HCl et NaOH augmente la surface spécifique à $90,35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $120,96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement. L'activation par irradiation γ à 5 kGy et 25 kGy favorise la formation des cavités confirmée par l'analyse MEB et améliore ainsi la surface spécifique qui passe de $180,92 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $250,54 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

- L'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence la structure cristalline de la poudre brute et activée. Les résultats ont montré que l'activation de la poudre par des agents chimiques tels que, HCl et NaOH ainsi que par irradiation γ n'a aucune influence sur la cristallinité de la poudre.

- L'analyse IR a montré que les intensités des groupements fonctionnels carbonyles et carboxyles augmentent après l'activation chimique et par irradiation γ . La nature et la concentration de ses fonctions dépendent du mode d'activation. Les Résultats obtenus montrent que l'activation favorise la formation des groupements fonctionnels qui jouent un rôle important dans la fixation de l'adsorbant.

- La microscopie électronique à balayage montre une structure morphologique fine de la poudre de graphite. L'activation chimique par NaOH augmente la porosité. L'activation par irradiation γ favorise la formation des cavités dont le diamètre augmente avec l'augmentation de la dose absorbée.

Enfin, on conclut que la poudre de graphite activée par irradiation γ présente des propriétés structurales intéressantes comparées à l'activation chimique. En perspective, une étude paramétrique sur les effets des principales variables sur l'efficacité du processus d'adsorption tels que le temps de contact, la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et le pH est nécessaire pour évaluer la capacité de ce matériau comme support adsorbant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **N.Sedira**, "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes", Mémoire de magister de l'Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras (2013)[2]
- R. Galvez-Cloutier et Pierre Jacques Le François**, Département de génie civil, Techni sol Environnement, Université Laval, (2003).....[2]
- [2] **S.Bensaha.**, "La décontamination des eaux usées sur un support naturel", Mémoire de Magister en chimie, Université Abou BakrBelkaid – Tlemcen (2010).....[2]
- [3] **K.AitZiane. Et N. Bouyahia**, "Cycle biogéochimique de quelques métaux lourds dans les eaux Côtières du golfe Bejaia", Mémoire de Master en environnement et santé publique, Université Abderrahmane Mira de Bejaia. (2013).....[2]
- [4] **S.Kribi.**, "Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage». Thèse de Doctorat en Science et Technique du Déchet, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. (2005).....[3]
- [5] **S.Casas.**, "Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *mytilusgalloprovincialis*, en milieu méditerranéen", Thèse de doctorat en Océanologie biologique, Environnement marin. (2005).....[3]
- [6] **B.Elabeled**, "La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba (Sources de contamination des écosystèmes aquatiques)", Thèse de doctorat en Biologie et physiologie des organismes Marins, Université Badji Mokhtar –Annaba. (2010).....[3]
- [7] **J.Rodier, C.Bazin, J.P.Broutin, H.Champsaur ET L. Rodi**, "L'analyse de l'eau, Eaux résiduares, Eaux de mer", 8ème édition, DUNOD, Paris. (2005).....[3]
- [8] INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France (2005).....[4]
- [9] INERIS (Institut National de l'environnement industriel et des risques). Fiches de données toxicologiques et environnementales (2003).....[4]
- [10]**B.Lazou, B., M.H. Henge-Napoli, L. Minaro, H. Mirto, M.P.Barrouillet, et J.Cambar**, -Effects of cadmium and uranium on same in vitro targets. CellBiology and Toxicology(2002).....[4]
- [11]**L.D.Koller**, « Cadmium. Immunotoxicology of Environmental and OccupationalMetals » (1998).....[4]

- [12] **U.Pietrzak, et D.C.McPhail** ."Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia", *Geoderma*,(2004).....[5]
- [13] **R.Perrin,S.P.Schorff**. "Chimie industrielle", 2^{ème} Edition Masson. Octobre (1997)[6]
- [14] Environnement Canada, "Rapport Sommaire : Inventaire national des rejets de polluants. Loi canadienne sur la protection de l'environnement", (1994).....[6]
- [15] **J.Rodier, B.Legube,N.Meriet**, "L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer", 9^{ème}édn, Dunod, Paris (2009).....[6]
- [16] **P.Diard** "Etude de la bio-sorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Bio-sorption à contre-courant", Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France. (1996).....[6]
- [17] **Ch.Oehme**, "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed "Oberfläche-Surface". Lewatit. n°6. (1971).....[7]
- [18] Memento technique de l'eau, Neuvième Edition Tomel, (1989).....[7]
- [19] **S.Azzoug**, "Dialyse de donnant de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG", Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger. (1995).....[7]
- [20] **W.W.Eckenfelder**, "Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles", Tec & Doc, Edition (1982).....[7]
- [21] **J.C.Goudeau**, "Valorisation énergétique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites", 2^{ème} Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 recueil des séminaires (Novembre 1985).....[8]
- [22] **K.Kadirvelu, J.Goel,C.Rajagopal, J.Hazard.Mater**, "Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent", (2008).....[8]
- [23] **Z.Acem**, "Nouveaux composites graphite/sel destinés au stockage de l'énergie thermique à haute température De l'élaboration au développement de méthodes de caractérisation thermique de matériaux conducteurs orthotropes", Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux (2007).....[8]
- [24] **K.Nrendra.Chaudhary**, "Préparation, structure and uses, article Bionorganic and materials chemistry researchs" (2018).....[9]
- [25] **J.F.BecqGiraudon**, "Mémento roches et minéraux industriels", bureau de recherche géographique et manière, (juillet 1989).....[9]
- [26] **J.Israelachvili**, "Intermolecular and Surface Forces", 3rd Edition. ed.AcademicPress (2011).....[11]

- [27] **H.Lodish, A.Berk, S.L.Zipursky, P.Matsudaira, D.Baltimore, J.Darnell**, "Molecular Cell Biology" (2000).....[11]
- [28] **D.H.Williams, E.Stephens, D.P.O'Brien, M.Zhou**, "Understanding non covalent interactions: ligand binding energy and catalytic efficiency from ligand-induced reductions in motion within receptors and enzymes" (2004).....[11]
- [29] **K.Chiad**, "Adsorption of macromolecules on interfaces studied by isothermal titration calorimetry" (2011).....[12]
- [30] **J.M.Berg, J.L.Tymoczko, L.Stryer**, Chemical Bonds in Biochemistry (2002).....[12]
- [31] **C.Moreno-Castilla**, "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials" (2004).....[12]
- [32] **R.C.Bansal, M.Goyal**, "Activated Carbon Adsorption" (2005).....[13]
- [33] **L.R.Radovic, L.F.Silva**, "An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons (1997).....[13]
- [34] **E.J.Bottani, J.M.D.Tascón**, "Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents". Elsevier (2011).....[14]
- [35] **D.J.DeRidder, A.R.D.Verliefde**, "Relation between interfacial energy and adsorption of organic micro pollutants onto activated carbon" (2013).....[14]
- [36] **W.Chen, L.Duan, D.Zhu**, "Adsorption of Polar and Nonpolar Organic Chemicals to Carbon Nanotubes" (2007).....[14]
- [37] **L.Li, P.A.Quinlivan, D.R.U.Knappe**, "Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micro pollutants and natural organic matter (2005).....[15]
- [38] **E.M.Nichols, S.C.Beadle, M.D.Einarson**, "Strategies For Characterizing Subsurface Release Of Gasoline Containing MTBE". American Petroleum Institute Washington DC (2000).....[15]
- [39] (chemicalize.org).....[15]
- [40] **R.P.Schwarzenbach, P.M.Gschwend, D.M.Imboden**, Book Review. Int. J. Environ (1994).....[15]
- [41] **L.Li, P.A.Quinlivan, D.R.U.Knappe**, "Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution" (2002).....[15]
- [42] **A.S.Mestre, J.Pires, J.M.F.Nogueira, A.P.Carvalho**, "Activated carbons for the adsorption of ibuprofen" (2007).....[16]

- [43] **I.Bautista-Toledo, M.A.Ferro-García**, "Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry" (2005).....[16]
- [44] **D.R.U.Knappe, Y.Matsui, V.L.Snoeyink, P.Roche**, "Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters" (1998).....[16]
- [45] **F.Hemmache**, "modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe", Mémoire de magister, Université A.Mira-Bejaia (2006).....[16]
- [46] **J.Delaat**, "contributions à l'étude de mode d'évaluation de molécules organiques, modèles sur charbon actif en grain, interaction entre le processus d'adsorption et de biodégradation", thèse de Doctorat, Université de Poitiers (1988).....[17]
- [47] International Union of Pure and Applied Chemistry (1985).....[17]
- [48] **H.Jankowska, A.Swiatkowski and J.Choma**, "Active Carbon", Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).....[18]
- [49] **F.Stoekli, L.Currit, A.Laederachand, T.A.Centeno**, "Water adsorption in carbons described by the DUBININ-SERPINSKI equations" (1994).....[18]
- [50] **L.M.Alarcón, D.C.Malaspina, E.P.Schulz, M.A.Frechero, G.A.Appignanesi**, "Structure and orientation of water molecules at model hydrophobic surfaces with curvature: from grapheme sheets to carbon nanotubes and fullerenes" (2011).....[19]
- [51] **R.Chang**, "Physical Chemistry for the Biosciences", University Science Books, California (2005).....[19]
- [52] **F.Caturla, J.M.Martín-Martínez, M.Molina-Sabio, F.Rodríguez-Reinoso, R.Torregrosa**, "Adsorption of substituted phenols on activated carbon" (1988).....[19]
- [53] **W.Bunmahotama, W.Hung**, "Predicting the adsorption of organic pollutants from water onto activated carbons based on the pore size distribution and molecular connectivity index" (2015).....[19]
- [54] **C.Pelekani, V.L.Snoeyink**, "Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution" (2000).....[20]
- [55] **V.Chambrette**, département de protection de la santé de l'homme et de dosimétrie, Cobalt 60.....[23]
- [56] **M.Dalibartet L.Servant**, Technique de l'ingénieur, (2005).....[27]
- [57] **J.ADEAN.**, Analytical chemistry handbook. New York : McGraw-Hill, (1995),...[28]

- [58] **J.Faerber.**, «microscopies électroniques à balayage microanalyse x par sonde électronique» ,(2004).....[29]
- [59] **Jacky RUSTE**, Technique d'ingénieur, (2006).....[30]
- [60]**S.Brunauer. P.H.Emmet, E.Teller, J.Amer. Chem. Soc.**, 60, (1938).....[30]
- [61] **A.El Hajji**, "techniques spectroscopiques".....[31]
- [62] **M.Dilhan, D.Bourrier**, "Centrale technologique pour la recherche technologique de base".....[32]
- [63] **A.Ouakouak**, "Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux", Université Mohamed Khider de Biskra, (2017)....[32]
- [64]**Naba Kumar Mondal.**, Samarpita Chakraborty. Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution on graphene oxide (GO) prepared from graphite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, (2020).....[36]
- [65]**Madhab Bera, Chandravati, Pragyane O Gupa and Pradip K. Maji.** Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. *J.of Nanoscience and nanotechnology*, (2018).....[36]
- [66] **D.C.Marcano, D.V.Kosynkin, J.M.Berlin, A.Sinitskii, Z.Sun, A.Slesarev, L.B.Aleman, W.Lu and J.M.Tour,** *ACS Nano*. 4, 4806, (2010).....[36]
- [67] **Jizhong Song, A.Sergei,Kulinich, Li.Jianhai, Liu.Yanli, A.Haibo Zeng.** , General One-Pot Strategy for the Synthesis of High-Performance Transparent-Conducting-Oxide Nanocrystal Inks for All-Solution-Processed Devices. *Angewandte Chemie International Edition*, (2014).....[36]
- [68] **C.Bao, L.Song, W.Xing, B.Yuan, C.A.Wilkie, J.Huang, Y.Guo, Y.Hu, J.Mater,** *Journal of Materials Chemistry*. (2012).....[36]
- [69] **Oluwundayo O.Sonibar, Tobias Haeger, Stephen F. Foley.** Structural Characterization of Nigerian Coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR Spectroscopy. (2010).....[37]
- [70] **V. Georgeaud**, "Adsorption des métaux lourds sur les oxydes magnétiques, vers des procédés magnétiques de décontamination et d'expertise des sites pollués", Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille (1999).....[39]

- [71] **M. Virgen, O. Vázquez, V. Montoya, R. Gómez**, "Removal of Heavy Metals Using Adsorption Processes Subject to an External Magnetic Field", IntechOpen, (2018).....[40]
- [72] **G. Mimanne, K. Benhabib, A. Benghalem, S. Taleb**, "Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien (Study of the Adsorption of Heavy Metals (Pb and Cd) in Aqueous Solution on Activated Carbon and Sodium Montmorillonite from Western Algeria)", J.(2014).....[40]
- [73] **M. SBAA, H. CHERGUI, M. MELHAOUI, A. BOUALI**, "Tests d'adsorption des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur des substrats organiques et minéraux de la ville d'Oujda", Actes Inst. Agron. Vet. (Maroc) (2001).....[41]
- [74] **G. Z.Kyzas, G. Bomis, R.I. Kosheleva, E.K. Efthimiadou, E.P. Favvas, M. Kostoglou, A.C. Mitropoulos**, "Nanobubbles effect on heavy metal ions adsorption by activated carbon", Chemical Engineering Journal, 15 January (2019).....[41]
- [75] **G. Bhanjana, N. Dilbaghi, K. Kim, S. Kumar**, "Carbon nanotubes as sorbent material for removal of cadmium", Journal of Molecular Liquids, September (2017)....[41]
- [76] **L. Myoung-Eun, L. Chae-Young, K. Seok-Tae, K. Sang-Hyoun, C. Yun-Chul, K. Soo-Hong, C. Jae-Woo**, "Adsorption property of heavy metals onto MCM-41 and expanded graphite", Journal of Korean Society of Water and Wastewater, (2012).....[41]