

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Eau Environnement et Développement Durable

Intitulé du mémoire

**SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN
ADSORBANT A BASE DE (NANOTUBES DE
CARBONE/NICKEL FERRITE). APPLICATION A
L'ELIMINATION DU METHYLE ORANGE A
PARTIR DES EAUX CONTAMINEES.**

Présenté par:

-BOUHAMIDI Nabila

Encadré par:

-Mme N. BENSACIA

Co-Encadré :

-Melle K.SEFFAH

Année universitaire 2015/2016

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A ma mère et mon père qui ont toujours été présents pour me soutenir, me conseille, se sont sacrifiés pour moi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade d'éducation.

A mes sœur Rima, Salsabile et Faiza

A mes chers frères Rabah, Younece et Amine

A Aissam

A mes amies Hafida , Mariem et nabila

Remerciements

Je remercie mon DIEU le tout puissant de nous avoir donné patience, santé et volonté tout au long de nos vie.

J'adresse mes remerciements à ma promotrice madame N.BENSACIA et Co-promotrice K.SAFFAH. Je voudrais leurs exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accepté, m'encadré et orienté ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur O.BOURAS, Pour ses bonnes orientations et ces bons conseils.

Toute ma gratitude et mes remerciements à madame HADJ ZIANE, responsable du laboratoire 226, pour sa gentillesse et de m'avoir accepté au niveau de son laboratoire.

Je remercie les membres du jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail

ملخص

ويشمل هذا العمل تركيب أنابيب الكربون النانوية ثنائية الجدران / النيكل الفريت بواسطة التكتيف الرجوع لمدة 45 دقيقة تميزت مكثف توليفها من قبل الفحص العياني للانتقال الإلكترونيات. التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و تحويل فورييه و الزيتا المحتملة. الأدمصاص الميثيل البرتقالي على أنابيب الكربون النانوية الجدران ثنائية / النيكل الفريت من خلال دراسة تأثير وقت الاتصال، وقد وجد أن الحد الأقصى لسعة الامتزاز من أجل من لتساوي كتلة من أنابيب الكربون. ودرجة الحموضة، كتلة والتركيز الأولي تم الكشف عن أن عملية الامتزاز يحكمها نموذج حركي. النانوية ثنائية - الجدران / الفريت النيكل والميثيل البرتقالي التركيز الأولي نمذجة الامتزاز الأيسوثرم لتحديد نوع الامتزاز وهو ما يتفق مع نموذج من فروندليتش. الدرجة الثانية نماذج أفضل

كلمات البحث: أنابيب الكربون النانوية ثنائي الجدران- الامتزاز -المثل البرتقالي -

abstract

This work involves the synthesis of carbon nanotubes bi walls / nickel ferrite (DWNTCs / Ni-Fe₂O₄) by refluxing for 45min. the adsorbent synthesized was characterized by transmission electron microscopy (TEM) Fourier transform Infrared spectroscopy (FTIR) and zeta potential. The adsorption of methyl orange on the (DWNTCs / Ni-Fe₂O₄) was proposed by studying the effect of contact time, pH, mass and initial concentration. It has been found that the maximum adsorption capacity is 7.77 mg / g, for pH = 5, a 10 mg mass of (DWNTCs / Ni-Fe₂O₄) and a methyl orange initial concentration of 10 mg / L. It was revealed that the adsorption process is governed by the kinetic model of the second order. The modeling of adsorption isotherms to determine the type of adsorption which is in agreement with the model of Freundlich which has better modeling with an $R^2 = 0.91$

Keywords: Double walled carbon nanotubes (DWNTCs) - Adsorption - Methyl orange

Résumé

Ce travail consiste à la synthèse des nanotubes de carbones bi parois /nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) par chauffage à reflux pendant 45min. l'adsorbant synthétisé a été caractérisé par microscopie électronique à transmission (MET) Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) et potentiel zeta. L'adsorption de méthyle orange sur les nanotubes de carbones bi parois /nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) a été envisagée en étudiant l'effet du temps de contact, pH, masse et concentration initiale. Il a été trouvé que la capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de 7.77 mg/g pour un pH égal à 5, une masse de 10mg des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) et une concentration initiale de méthyle orange de 10 mg/L. Il a été révélé que le processus d'adsorption est régit par le modèle cinétique du second ordre. La modélisation des isothermes d'adsorption permet de déterminer le type d'adsorption qui est en accord avec le model de Freundlich qui présente mieux la modélisation avec un $R^2 = 0.91$.

Mots clés: Nanotubes de carbone bi- parois (DWNTCs)- Adsorption – Méthyle orange

LISTE DES ABREVIATIONS

MET	: Microscopie Electronique à Transmission
NTC_s	: Nanotubes de Carbone
SWNTC_s	:Nanotubes de Carbone mono-paroi (Single-Walled Carbon Nanotube
MWNTC_s	: Nanotubes de Carbones multi-parois (Multi-Walled Carbon Nanotube)
DWNTC_s	: Nanotubes de carbone bi- parois (Dabel- Walled Carbon Nanotube)
Ch	: vecteur chiral
CCVD	: Dépôt chimique en phase vapeur (Catalytic Chemical Vapour Deposition)
GPa	: giga pascale
pH	: potentiel hydrogène
DBO₅ (mg/L)	: Demande Biochimique en Oxygène en 5 eme jour
DCO	: Demande Chimique en Oxygène
CIRIMAT	: Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux
FTIR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier
UV	: Ultra Violet

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Représentations (a) d'un feuillet graphène; (b) d'un NTC mono-paroi fermé par deux demi-fullerènes ; (c) du fullerène C60	10
Figure I.2	Représentations schématiques d'un nanotube de carbone (a) mono-parois (b) bi-parois et (c) multi-parois	11
Figure I.3	Synthèse des NTCs par arc électrique	12
Figure I.4	Synthèse des nanotubes de carbone (NTCs) par CCVD.	13
Figure. I.5	Mécanisme de transport d'un adsorbat au sien d'un grain solide	18
Figure I.6	Les quatre types d'isothermes	20
Figure I.7	Les dangers des rejets textiles	24
Figure II.1	Principe de purification des nanotubes de carbone bi- parois par HCl	28
Figure II.2	Synthèse des nanotubes de carbone bi- parois/ nickel ferrite	29
Figure III.1	Images des nanotubes de carbone bi- parois bruts	27
Figure III.2	Spectre FTIR des nanotubes de carbone bi- parois bruts	28
Figure III.3	Image MET de Nanotubes de carbone bi - parois oxydés	29
Figure III.4	Spectre FTIR des nanotubes de carbone bi - parois oxydés	30
Figure III.5	Spectres FTIR de nanotubes de carbone bi - parois (a) bruts (b) oxydés	41
Figure III.6	Images MET pour des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄)	42

Figure III.7	Spectre FTIR des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄)	43
Figure III.8	Potentiel zêta des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄ en fonction de différents pH	44
Figure III.9	Courbe d'étalonnage de méthyle orange	45
Figure III.10	Cinétique d'adsorption de méthyle orange par des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/NiFe ₂ O ₄)	45
Figure III.11	Effet de la masse des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/NiFe ₂ O ₄) sur l'adsorption du méthyle orange	46
Figure III.12	Solutions de méthyle orange avec différents pH a : avant l'ajout du DWNTCs/Ni- Fe ₂ O ₄ . b : l'ajout du DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄ . C : Filtrats de méthyle orange	48
Figure III.13	Effet du pH sur la capacité d'adsorption du méthyle orange sur (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄).	49
Figure III.14	Capacité d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄ en fonction de la concentration initiale.	49
Figure III.15	Capacité d'adsorption du méthyle orange sur la nickel ferrite (Ni-Fe ₂ O ₄) et le DWNTCs/NiFe ₂ O ₄ en fonction de la Concentration initiale.	50
Figure III.16	Modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni- Fe ₂ O ₄ par le modèle pseudo premier ordre à pH=5.	51
Figure III.17	Modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni- Fe ₂ O ₄ par le modèle pseudo second ordre à pH=5.	52

Figure III.18	Modélisation de l'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄ par le modèle de Langmuir.	53
Figure III.19	Modélisation de l'adsorption du méthyle orange sur le (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄) par le modèle de Freundlich	54
Figure III.20	Modélisation de l'adsorption du méthyle orange su (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄) par le modèle de Temkin.	54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.2	Valeurs limites des paramètres de rejets textiles.....	16
Tableau II.1	Propriétés physico-chimiques de méthyle orange étudié.....	23
Tableau III.1	Propriétés des nanotubes de carbone bi – parois bruts.....	26
Tableau III.2	Paramètres des modèles pseudo première ordre et second ordre respectivement.....	41
Tableau III.3	Paramètres de la modélisation relatifs aux isothermes d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/NiFe ₂ O ₄ à T=25°C et pH =5.....	44

Introduction Générale

L'eau est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire est sans cesse rappelée. Sa pollution par les activités industrielles et agricoles constitue un sujet de préoccupation majeur de nos sociétés développées, de ce fait, un vaste sujet d'étude pour réduire cette pollution à la source si possible ou dans les effluents si nécessaire avec des traitements curatifs appropriés.

Les colorants sont utilisés dans diverses industries dans le but de colorer les produits, les objets et textiles. Par conséquent, de grandes quantités d'eaux résiduares colorées sont produites. La présence de ces colorants dans l'eau, même à des concentrations très faibles, est hautement indésirable et la nécessité de l'élimination est indispensable [1]. De nombreux procédés de traitement ont été mis au point à des fins de décontamination, comme l'adsorption, la dégradation, la coagulation, la précipitation, la filtration, l'électrodialyse, la séparation de la membrane et l'oxydation. L'adsorption est l'un des plus des processus efficaces qui peuvent être utilisés pour éliminer les colorants à partir des solutions aqueuses dans les techniques mentionnées ci-dessus [2]. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à d'autres matériaux comme adsorbants. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant

Le nickel- ferrite est un ferrite doux ayant une bonne propriétés magnétiques et de haute résistivité électrique [3] d'une part. D'autre part les nanotubes de carbone bi- parois ont montré de bonne propriétés mécanique, électrique et une grande surface spécifique.

Dans cette étude, en raison de la simplicité de la synthèse de nanocomposite à base de nanotubes de carbone bi- parois/ nickel- ferrite (DWNTCs/ Ni -FeO₂) et aussi leurs propriétés préférées telles que la perméabilité et résistivité, nous avons étudié l'utilité de ce nanocomposite pour l'adsorption de méthyle orange à partir des eaux contaminées.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé. Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les nanotubes de carbone et leurs propriétés ensuite une partie sur les propriétés des composés à base de nickel- ferrite, puis un aperçu sur l'adsorption, en passant par les colorants et leurs effets sur l'environnement, la fin du chapitre est dédié à la présentation de quelques travaux basés sur

l'utilisation de nanotube de carbones bi- parois et nickel- ferrite dans l'élimination des colorants à partir des eaux usées . Le deuxième chapitre englobe la synthèse des nanotubes de carbone bi- parois DWCTNs/ Ni-Fe₂O₄ et les différentes techniques de caractérisation. Le troisième chapitre est consacré principalement à l'interprétation des résultats d'adsorption ainsi l'étude de modélisation et enfin on achève ce mémoire par une conclusion.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

NANOTUBE DE CARBONE

I.1. Généralités sur les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone peuvent être décrits comme étant un ou de plusieurs plans de graphène enroulés et refermés sur eux-mêmes formant ainsi un ou des cylindres co-axiaux uniquement constitués d'atomes de carbone [4]. Ils ont été observés au microscope électronique à transmission (MET) en 1991 par S. Iijima lors de ses travaux sur les fullerènes [5].

I.1.1. Structure

Depuis leur découverte par Iijima en 1991 [6], les nanotubes de carbone (NTC) suscitent un grand intérêt scientifique du fait de leurs propriétés exceptionnelles. Le diamètre moyen des NTC varie du nanomètre (NTC mono-paroi) à quelques dizaines de nanomètres (NTC multi-parois) et leur longueur de quelques microns à quelques centaines de micron (pouvant atteindre le centimètre dans certains cas [7, 8]), leur conférant ainsi un facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) extrêmement élevé ($10^3 - 10^5$). Ils sont ainsi considérés comme des objets monodimensionnels. Il est possible de décrire simplement la structure d'un NTC comme un feuillet de graphène (Figure I.1 (a)) enroulé sur lui-même, formant un cylindre creux (Figure I.1 (b)) fermé à ses extrémités par des demi-fullerènes ou des structures plus complexes (exemple de fullerène : C₆₀, Figure I.1 (c)).

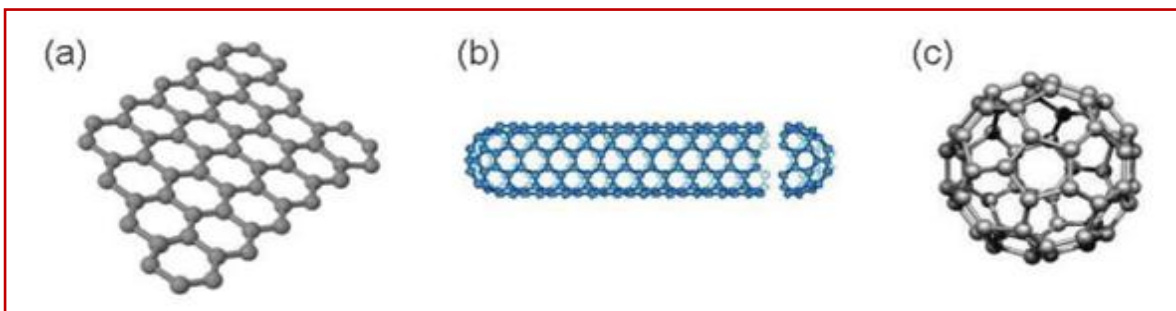


Figure I.1 : Représentations (a) d'un feuillet graphène; (b) d'un NTC mono-paroi fermé par deux demi-fullerènes ; (c) du fullerène C₆₀.

La structure du NTC est définie par un vecteur chiral (Ch) qui s'exprime dans la base du feuillet graphène à l'aide de deux indices entiers n et m : $Ch = na_1 + ma_2$. Le vecteur chiral définit, par rapport à l'axe du tube, un angle θ , appelé angle chiral, qui détermine l'hélicité du NTC. Les valeurs des entiers n et m permettent de classer les NTC en différents types :

- si $m = 0$, le NTC est dit de type zig-zag
- si $m = n$, le NTC est dit de type armchair
- Dans les autres cas les NTC sont dits chiraux.

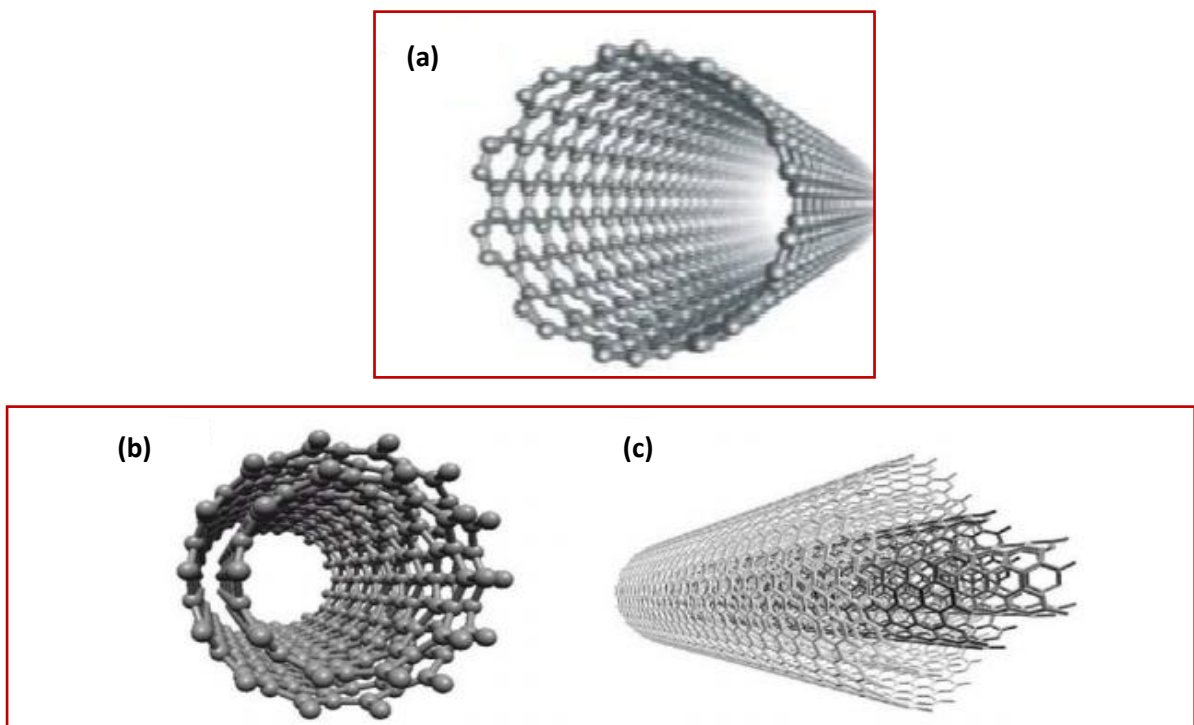


Figure I.2. Représentation schématique d'un nanotube de carbone (a) mono-parois (b) bi-parois et (c) multi-parois [9].

I.2. Synthèse des nanotubes de carbone

Généralement, les éléments de base pour la synthèse des NTC sont : une source de carbone, un catalyseur et une quantité d'énergie suffisante. Il existait deux principales techniques couramment utilisées pour synthétiser les NTC : celle de décharge d'arc électrique mis au point par Iijima en 1991[4] et la technique d'ablation laser développée par la suite.

Actuellement, ces deux techniques sont remplacées par la technique de dépôt chimique en phase vapeur, à basse température ($< 800\text{ °C}$), car l'orientation, l'alignement, la longueur, le diamètre, la pureté et la densité des NTC peuvent être contrôlés avec précision en utilisant cette dernière. Les différentes méthodes de synthèse sont résumées comme suit :

I.2.1 Arc électrique

Ce procédé implique l'utilisation de deux électrodes de graphite de grande pureté (une anode et une cathode) placées ensemble dans une enceinte où règne une atmosphère inerte (argon ou hélium, Figure I.3). Sous l'application d'un fort courant, un arc électrique se forme entre les deux électrodes. L'anode se consume alors pour former un plasma dont la température peut atteindre 6000 °C . Le plasma ainsi généré se condense sur l'autre électrode, la cathode, en un dépôt caoutchouteux et filamenteux évoquant une toile d'araignée. L'extérieur est très dense, semblable à une écorce renfermant à l'intérieur un cœur mou contenant les NTC et d'autres nanoparticules de carbone [10, 11].

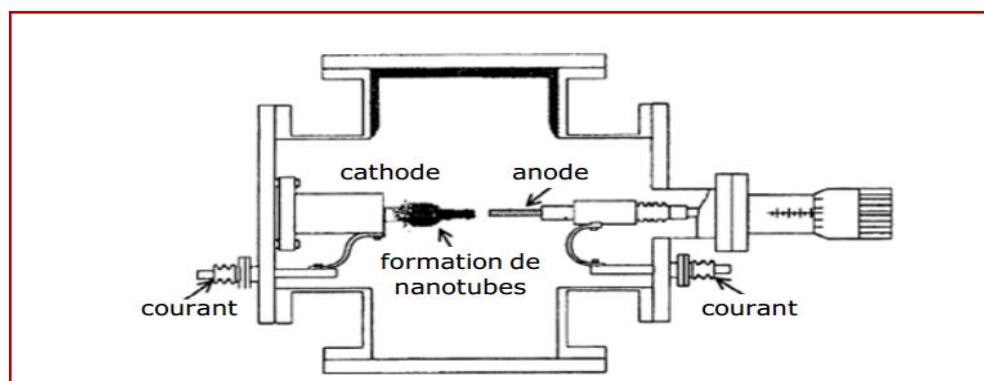


Figure I.3 : Synthèse des NTCs par arc électrique [12].

I.2.2.Synthèse par ablation laser

Initialement développée pour la synthèse de fullerènes par Smalley et ses coéquipiers [13], l'ablation laser implique, comme pour l'arc électrique, la condensation d'atomes de carbone gazeux générés par l'évaporation d'une cible de carbone solide. En effet, un laser est utilisé pour vaporiser une cible de graphite maintenue dans un four sous atmosphère contrôlée à 1200 °C. Puis la matière condensée est collectée sur une cible refroidie à l'eau [14].

I.2.3. Synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur(CCVD)

Cette méthode (Figure I.4) [15] consiste en la décomposition d'un apport carboné sur des particules catalytiques, entraînant la croissance des nanotubes. Si les particules sont suffisamment densément réparties, les nanotubes créés vont progressivement subir un encombrement stérique au fur et à mesure de leur croissance, entraînant un alignement vertical, perpendiculaire à la surface du substrat. L'énergie de décomposition des précurseurs carbonés est fournie par la température, ou par les électrons libres générés par le plasma.

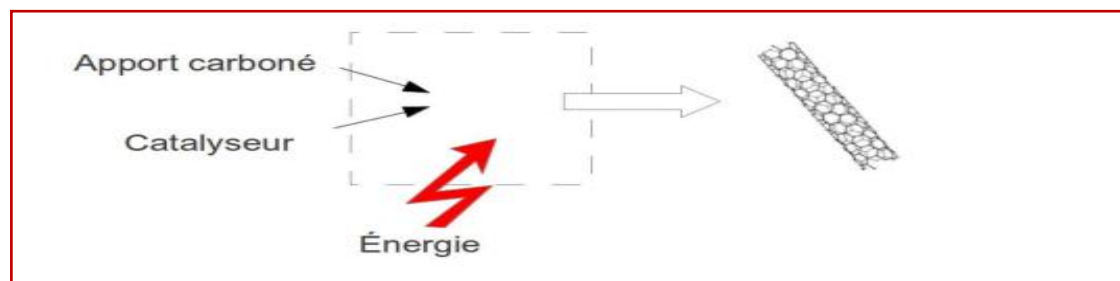


Figure I.4. Synthèse des nanotubes de carbone (NTCs) par CCVD.

I.3.Propriétés

La force des liaisons carbone-carbone donne aux NTC des propriétés mécaniques étonnantes [16]. Aucun matériau précédent n'a affiché une telle combinaison de propriétés mécaniques, thermiques et électroniques [17]. Les NTC sont les matériaux les plus solides jamais découverts par l'être humain. Leur densité peut être inférieure à 1,3 g/cm³ (un sixième de celle de l'acier inoxydable) [16]. Les valeurs de mesure de la rigidité des matériaux (Module de Young) de toutes les

fibres de carbone sont supérieures à 1000 GPa, ce qui rend les NTC cinq fois plus résistants que l'acier et 1,2 fois plus rigides que le diamant [16]. De plus, les NTC ont la propriété d'être d'une grande stabilité chimique et environnementale et d'avoir une conductivité thermique très élevée comparativement au diamant. Ces propriétés, couplées avec la légèreté des NTC, leur donnent un grand potentiel dans différentes applications [17]. Les propriétés électroniques des NTC sont aussi extraordinaires. Certains d'entre eux ont une conductivité électrique plus élevée que le cuivre. De plus, ils ont la particularité remarquable d'être métallique ou semi-conducteur. Tandis que d'autres se comportent davantage comme le silicium qui est le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés et de son abondance naturelle [17]. Ces propriétés électroniques exceptionnelles des NTC sont idéales pour une variété d'applications telles que : fibres de renforcement dans des matériaux composites, additifs pour des polymères conducteurs, électrodes de batteries, senseurs biologiques et filtres.

I.3.1. Propriétés d'adsorption

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés chimiques très attrayantes. Il est en effet possible de fonctionnaliser leur surface par greffage moléculaire, d'insérer des atomes ou molécules (dopage) entre les nanotubes mono-paroi d'un faisceau (intercalation intertubulaire) ainsi qu'entre les différentes parois d'un nanotube multi-parois (intercalation interplanare) et aussi de remplir par capillarité le canal central des nanotubes de carbone mono et multi-parois par des atomes ou des composés de façon à obtenir des nano-fils encapsulés.

La surface spécifique des nanotubes de carbone est de surcroît élevée, ce qui leur confère de très bonne capacité d'adsorption. Elle est voisine de 1000 m²/g pour les nanotubes de carbones mono-paroi (SWNTCs) et en générale inférieure à 500 m²/g pour les nanotubes de carbones multi-paroi (MWNTCs). Par ailleurs, les nanotubes de carbone présentent une excellente inertie chimique et une très bonne stabilité à haute température sous atmosphère inerte [18,19]. L'interaction des NTCs avec leur environnement, particulièrement avec des gaz ou des liquides adsorbés sur leurs surfaces internes ou externes, attire une attention croissante. Les NTCs sont généralement associés à d'autres nanotubes en faisceaux, fibres, films, papiers et ainsi de suite, plutôt que comme une seule entité. Chacune de ces associations a une gamme spécifique de porosités qui détermine ses propriétés d'adsorption.

I.4 Généralités sur les nickel ferrites

Les ferrites appartiennent à une classe particulière de matériaux magnétiques, qui ont une large gamme d'application technologique. Dû de leur faible coût, les matières en ferrite sont utilisés dans divers dispositifs comme micro-ondes, des noyaux de transformateur, mémoires magnétiques, isolement, des filtres de bruit. [20,21]. L'état de verre de spin dans les ferrites présente la propriété magnétique la plus intéressante qui provoque l'irréversibilité de champ élevé, décalage des boucles d'hystérésis et dynamique de relaxation anormales [22,23].

Particules spinelles ferrites nanométriques, une sorte de matériaux magnétiques doux avec la formule structurelle de MFe_2O_4 (M = divalent ion métallique, par exemple Mn, Mg, Zn, Ni, Co, Cu, etc.), sont l'un des plus intéressante classe de matériaux en raison de leurs propriétés intéressantes et importantes comme le faible point de fusion, de chauffage spécifique élevée, un grand coefficient de dilatation, une faible saturation du moment magnétique et une faible température de transition magnétique [24, 25]. En raison de ces propriétés, les ferrites spinelles ont de nombreuses applications techniques, par exemple dans des dispositifs photo-électriques [26] catalyse [27], les capteurs [28], nano-dispositifs [29], les dispositifs à micro-ondes [30, 31] et des pigments magnétiques [32].

Les propriétés électriques et magnétiques remarquables de ferrites dépendent de la nature des ions [33].

Nickel ferrite est l'un des matériaux de ferrite doux polyvalents et technologiquement important en raison de ses propriétés ferromagnétiques typiques, telles que une faible conductivité, stabilité électrochimique élevée, un bon comportement catalytique et son abondance dans la nature [34]. Il est un spinelle inverse dans lequel huit unités de $NiFe_2O_4$ entrent dans une cellule unitaire de la structure de spinelle. La moitié des ions ferriques remplir préférentiellement les sites tétraédriques et les autres occupent les sites octaédriques [35]. La synthèse des nanoparticules spinelles de ferrite a été intensivement étudiée dans les dernières années et le rôle principal des conditions de préparation sur les caractéristiques morphologiques et structurelles des ferrites est discutée dans plusieurs travaux [36-39]. L'application à grande échelle de ferrites avec de petites particules et

l'adaptation des propriétés spécifiques ont incité le développement de méthodes chimiques largement utilisés, y compris hydrothermal, les réactions sonochimiques, les méthodes sol-gel, plasma micro-ondes, co-précipitation, les procédés de microémulsion, les techniques de précurseur citrate [40] et mécanosynthèse [41] pour la fabrication de nanoparticules de ferrite spinelle stœchiométrique et chimiquement pur. La voie hydrothermale est l'une des techniques les plus couramment utilisées en raison de son économie et le degré élevé de contrôle de la composition. En outre, la synthèse hydrothermale ne nécessite pas une température élevée de traitement ou traitement sophistiqué. Par exemple, les ferrites peuvent être préparées par voie hydrothermique à une température de 150 °C, alors que le procédé à l'état solide demande une température de 800 °C [42].

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

ADSORPTION

I.5.Adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation simple et très efficace. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules à partir de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles.

I.5.1.Différents types d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types de processus d'adsorption :

L'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

I.5.1.1.Adsorption physique

L'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ/mol).

I.5.1.2. Adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [43].

I.6.Description du mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficielles du solide et se condense à la surface, ce processus se déroule en trois étapes :

Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté à partir de la solution à la surface externe, le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant,

Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores, elle dépend du gradient de concentration du soluté.

Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface et les pores. Le mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide est donné par la figure suivante.

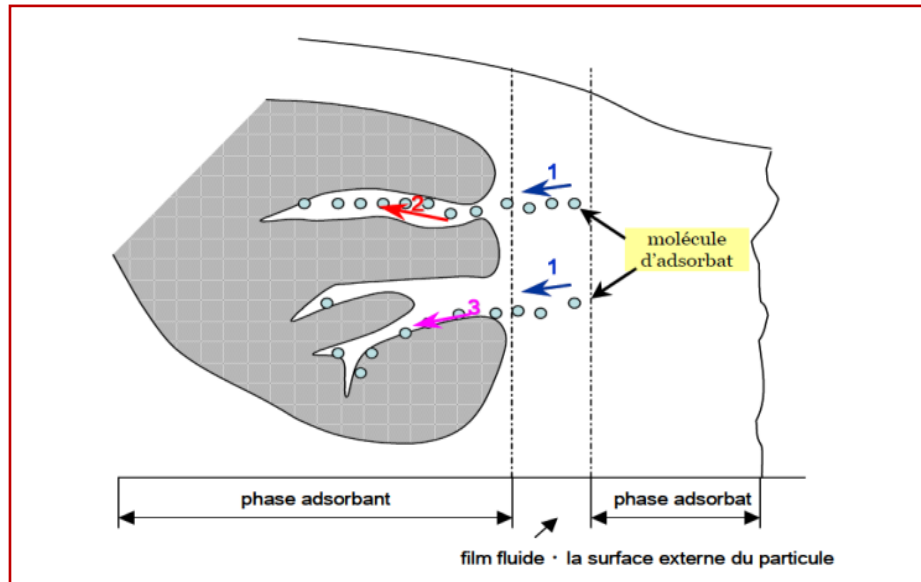


Figure. I.5. Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain solide.

I.6. Cinétique d'adsorption

I.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre [44] peut être représenté par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303} t \dots \dots \dots (I.1)$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (1/min);

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

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

I.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

L'équation du modèle pseudo second ordre est décrit selon Ho et McKay [45]

Comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \dots \dots \dots (I.2)$$

Avec :

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : quantité adsorbée au temps (mg/g).

K_2 : constante de vitesse de pseudo second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

I.7. isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.7.1 Classifications des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques [46].

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et collaborateurs [47] en quatre principales classes (Figure.I.6). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [48].

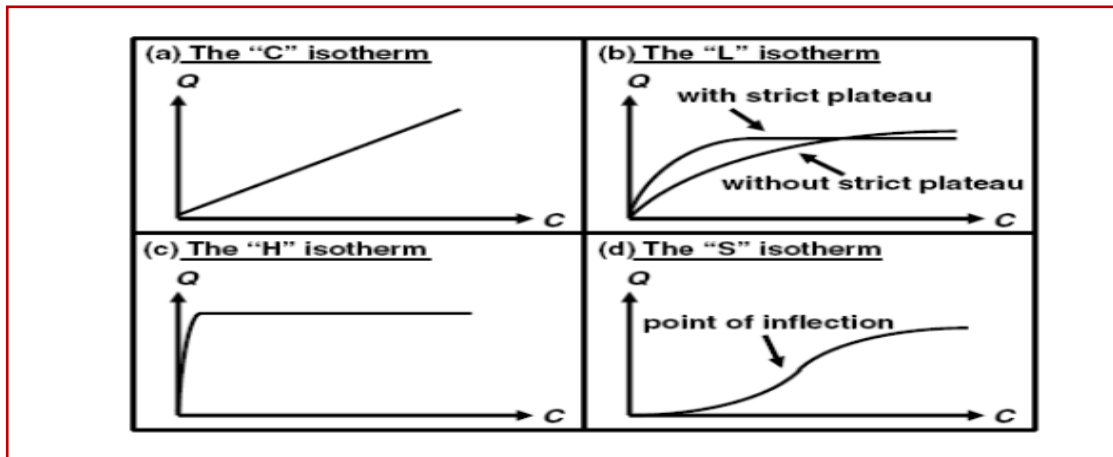


Figure I.6. Les quatre types d'isothermes [49].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [50]: Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté. Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente. L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface. Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe L : Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

Classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

I.8. Modèles d'isothermes

I.8.1. Modèle de LANGMUIR

Ce modèle suppose bien sûr que l'adsorption de chacun des constituants pris séparément obéit à un isotherme de type Langmuir (adsorption monocouche et surface d'adsorbant homogène), que les espèces du mélange sont en compétition pour les mêmes sites et que la capacité maximale d'adsorption est identique pour toutes. Il n'est rigoureusement exact d'un point de vue thermodynamique que si la 3^{ème} conditions est vérifiée. Dans ce cas, la forme étendue du modèle de Langmuir pour la compétition entre N espèces est la suivante [51-52]:

$$q_e = \frac{q * b * c}{b * c} \dots \dots \dots (I.3)$$

Avec

q_e : la quantité de substance adsorbée (mg g^{-1}),

C : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg L^{-1}),

b : constante d'énergie (L mg^{-1}).

Le paramètre b dépend de la température selon la relation suivante :

$$b = k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$$

avec K_{ads} et K_{des} les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption.

I.8.2. Modèle de FREUNDLICH

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich. [53,54]

Le modèle de Freundlich, qui permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, est exprimé par les équations suivantes :

$$q_e = k * C_e^{1/n} \dots \dots \dots (I.4)$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée (mg g^{-1}),

C : Concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg L^{-1}),

K et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

I.8.3.Modèle de TEMKIN

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich). Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbant. Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \text{Ln}(AC_e) \text{ ou } q_e = B_1 \text{Ln} A + B_1 \text{Ln} C_e \dots \dots \dots (I.5)$$

Avec

$$B = RT/b$$

q_e (mg g^{-1}) et C_e (mg L^{-1}) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre T est la température (K), R est la constante des gaz ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). La constante B est lié à la chaleur d'adsorption.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

LES COLORANTS

I.9. Les colorants

Dans la pollution des eaux, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [55,56]. En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

I. 10. Toxicités et impact sur l'environnement

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes / an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [57,58]. Ces rejets, composés de composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et traces de métaux, sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [59]. L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [60].

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en

oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau. L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales. [61] on a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture [62].

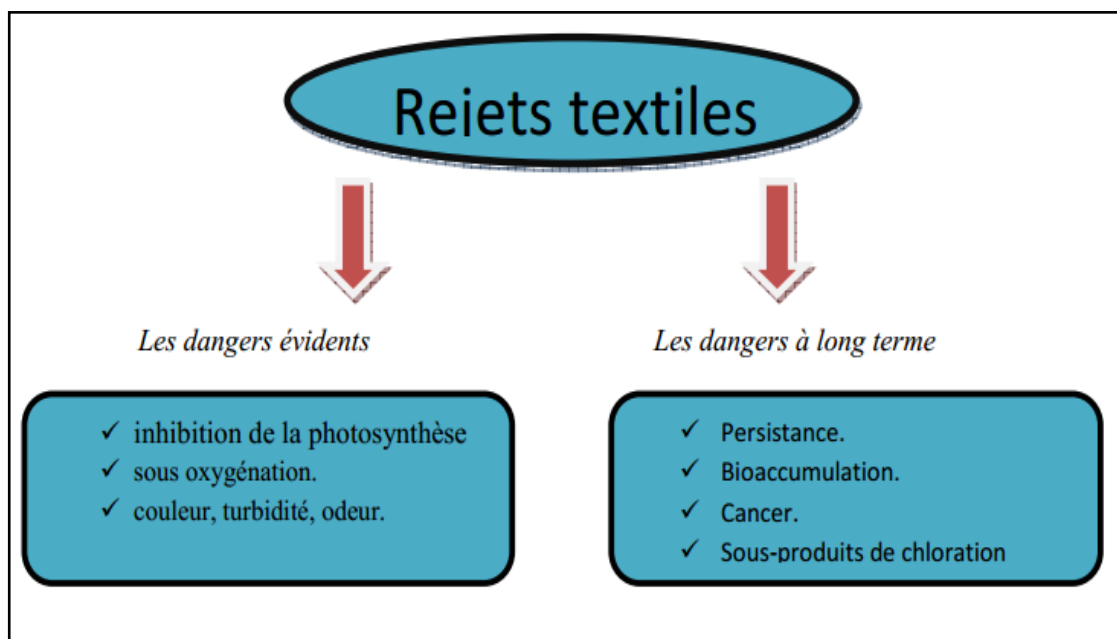


Figure I.7. Les dangers des rejets textiles.

I.11. Législation

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation **06-141** sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau ci dessous précise les limites réglementaires de ces rejets.

Tableau I.2. Valeurs limites des paramètres de rejets textiles

Paramètres	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installation
Température (°c)	30	35
pH	6.5-8.5	6-9
DBO ₅ (mg/L)	150	200
DCO (mg/L)	250	300
Matière décanale (mg/L)	0.4	0.5
Matière non dissoute (mg/L)	30	40
Oxydabilité (mg/L)	100	120
Permanganate (mg/L)	20	25

QUELQUES TRAVAUX REALISES EN UTILISANT LES NANOTUBES DE CARBONES COMME ADSORBANTS POUR LES COLORANTS

Les nanotubes de carbones multi- parois ont été utilisés pour l'élimination du méthyle orange par D. Zhao et ses coéquipiers [63], il a été remarqué que l'adsorption de méthyle orange diminue de 55,2 à 29,7 mg g⁻¹ lorsque la concentration initiale de la solution de méthyle orange augmente de 0,15 g L⁻¹ à 0,3g L⁻¹.

Y.Yao et ses collaborateurs [64], ils ont étudié le comportement d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes de carbone MWCNT_s. L'étude a porté sur l'effet de concentration, la température et le temps de contact sur le processus d'adsorption, l'étude cinétique et thermodynamique a été effectuée. Il a été trouvé que la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant à base des nanotubes de carbone est de l'ordre de 35.4-64.7 mg/g à pH =7.

Une étude sur le greffage de la gomme guar magnétique sur les nanotubes de carbone multi- parois (MWCNTs) a été faite par L. Yan et ses coéquipiers [65]. L'adsorbant a été synthétisé à partir de l'éthylène et du propylène gazeux par l'intermédiaire catalytique du (Fe/Al₂O₃). Les propriétés magnétiques de Fe₃O₄-GG-MWCNT ont été envisagées dans l'élimination des colorants à partir des eaux.

Une autre étude réalisée par C-Y Kuo et ses coéquipiers [66], ils ont été intéressés par l'utilisation des nanotubes de carbone afin de les utilisés comme adsorbant pour deux colorants à savoir; le DR224 et le DY86. Il a été trouvé que la capacité d'adsorption était de l'ordre de 56,2 et 61,3 mg/g pour le DY86, DR224 respectivement dans une gamme de pH (3-10).

CHAPITRE II

METHODES ET ANALYSES

II.1. Produits chimiques

Pour cette étude, nous avons utilisé des nanotubes de carbone bi- parois. La synthèse de ces derniers a été réalisée au CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (Catalytical Chemical Vapour Deposition) (CCVD).

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Hydroxyde de sodium NaOH ont été fournis par Panreac Quimica. L'acide chlorhydrique concentré (HCl 37%), l'acide nitrique (HNO_3 , 65%), l'acide sulfurique (H_2SO_4 , 95%) et le méthyle orange ont été fournis par Sigma Aldrich.

II.2. Protocole de synthèse

II.2.1. Purification des nanotubes de carbone bi- parois

La purification des nanotubes de carbone est l'étape de leur extraction à partir du catalyseur. La magnésie (MgO) est éliminée facilement par dissolution dans de l'acide chlorhydrique concentré (HCl 37%). Ce dernier permet également d'éliminer les particules métalliques qui n'ont pas réagi lors de la CCVD, c'est-à-dire qui ne sont pas encapsulées par du carbone ou qui n'ont pas servi à la croissance des NTC. Les poudres composites (NTC-M-MgO) obtenues par CCVD contiennent une teneur massique en carbone, déterminée par analyse chimique. En considérant que tout le carbone est présent sous forme de NTC, il est alors possible de calculer la masse de poudre composite correspondante à une masse souhaitée de NTC en suspension dans l'eau (NTC/eau). Une fois cette masse de poudre composite pesée, elle est purifiée par HCl, puis en procédant à plusieurs lavages à l'eau on récupère enfin une suspension de nanotubes de carbone (conservée dans l'eau) contenant une masse connue de NTC, le protocole est schématisé sur la Figure II.1.

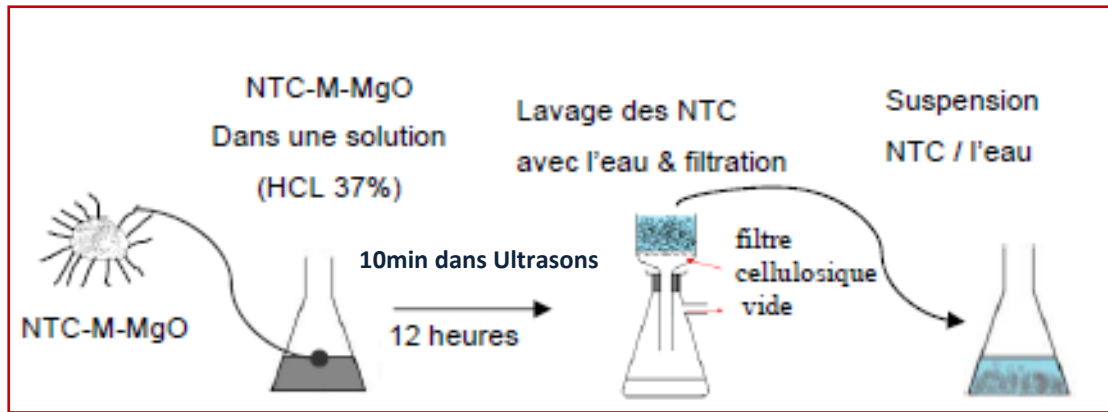


Figure II.1 : Principe de purification des nanotubes de carbone bi- parois par HCl [67].

II.2.2. Oxydation des nanotubes de carbone bi- parois

Une masse de 100 mg de nanotubes de carbones bi- parois (DWNTCs) bruts secs (lyophilisés) a été introduite dans un ballon de 250 mL. Puis, 100 mL d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés HNO_3 65% / H_2SO_4 95% (1 : 3) respectivement et un barreau aimanté ont été ajoutés. La suspension a été soniquée à l'aide d'un homogénéiseur Ultrason pendant 15 min afin de casser les agglomérats et de disperser au mieux les nanotubes de carbone bi- parois bruts. La suspension a été ensuite portée à reflux à 70°C pendant 5h. Une fois la réaction terminée, la suspension a été refroidie à température ambiante. Le contenu du ballon a été dilué lentement dans 400 mL d'eau distillée (réaction exothermique et dégagement de vapeurs nitreuses) puis la suspension a été abandonnée pour la nuit afin de favoriser la décantation des nanotubes de carbones bi- parois oxydés. La suspension a été par la suite filtrée sur une membrane en polypropylène (Merk Millipore, $0,45 \mu\text{m}$). Il faut noter que le filtrat sortant a été de couleur marron-orange et que la filtration a été très lente. Les nanotubes de carbones bi- parois oxydés retenus sur la membrane ont été lavés avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore et neutre ensuite ils ont été récupérés dans une pilule en verre.

II.2.3. Synthèse des nanotubes de carbone bi-parois/ nickel ferrite DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ nanocomposites

Les masses 5 g et 2.07g de Fe(NO₃)₃.9H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O respectivement ont été solubilisées dans 100 mL d'eau distillée, ensuite 10 mL du NaOH de (9N), a été ajouté afin d'avoir un pH de l'ordre de 12 Une quantité de 50 mg de nanotubes de carbone bi- parois (DWNTCs) a été ajoutée sous agitation. La solution ainsi obtenue est hydrolysée par chauffage à reflux pendant 45min. Un précipité noir a été formé. Ce dernier a été récupéré par centrifugation et il a été rincé avec l'eau distillée plusieurs fois et ensuite avec de l'éthanol trois fois. Le produit résultant a été séché dans l'étuve à 60°C sous air. Après séchage, le produit a été broyé et la quantité récupérée est de l'ordre de 600mg. La figure ci-dessous représente le montage de synthèse.



Figure II.2. Synthèse des nanotubes de carbone bi- parois/ nickel ferrite.

II.4. Caractérisation

Les nanotubes de carbone bi – parois qui sont la base de notre adsorbant synthétisé ont été caractérisés dans l'état brut et oxydés. Le matériau ainsi synthétisé a été caractérisé par plusieurs techniques à savoir :

II.4.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est basée sur l'absorption résultant de phénomène de vibration et de rotation des molécules. Une molécule ne peut absorber un rayonnement infrarouge et entrer en résonance vibrationnelle que si son moment dipolaire peut varier. Les spectres IR permettent ainsi de déterminer à la fois la nature des liaisons chimiques composant une molécule et sa structure moléculaire [68]. Le spectre FTIR de l'adsorbant synthétisé a été enregistré sur un appareil JASCO 4000 en utilisant des pastilles en Kbr.

II.5.2.Microscopie électronique à transmission (MET)

L'interaction des électrons avec un solide cristallisé se décrit par un phénomène de diffraction comme dans le cas des rayons X, L'immense avantage de la microscopie électronique par rapport à la diffraction des rayons X et la possibilité de focaliser les électrons à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques qui peut être assimilé à des lentilles minces ,dés alors, le microscope électronique à transmission permet de visualiser aussi bien des sections de l'espace réciproque que l'image directe de l'objet correspondant. Tous les faisceaux diffractes par chaque point de l'objet se recombinent en phase et en amplitude pour converger dans le plan focal de la lentille « objectif » magnétique qui forme une première image intermédiaire. Cette image est par la suite reprise par des lentilles dites « intermédiaire » et de « projection » qui donnent l'image finale agrandie observable sur l'écran fluorescent se situant au bas de la colonne. La modification des courants traversant les lentilles « objectif » et de « projection » permet respectivement la mise au point et le choix du grandissement.

Les échantillons des nanotubes de carbones brut et oxydés ainsi les nanotubes de carbone bi- parois/ nickel ferrite ont été analysés par un appareil de marque JOEL 2100F.

II.4.3.Mesure du potentiel de Zêta

Le potentiel zêta mesure l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules. Il donne une description détaillée du mécanisme de la dispersion et constitue un élément essentiel dans le contrôle de la dispersion électrostatique. Le potentiel zêta mesure l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules. Il donne une description détaillée du mécanisme de la dispersion et constitue un élément essentiel dans le contrôle de la dispersion électrostatique.

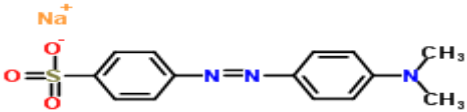
Les mesures de potentiel zêta ont été réalisées sur un instrument "HORIBA NANO PARTICLE SZ-100", en utilisant des volumes de l'ordre de 10 mL de solution. Ces dernières ne doivent pas être trop concentrées (focalisation impossible du faisceau Laser) ni trop diluées (absence de signal) et la durée de mesure est de l'ordre de 5 minutes. Le pH de différentes solutions étudiées a été réalisé à l'aide d'une solution NaOH (0.1M) ou bien HCl (0.1M). Les pH étudiés varient de 2 jusqu'à 11.

II.5.Adsorption

II.5.1.Aperçu sur le méthyle orange

Le tableau ci- dessous englobe les propriétés physico-chimiques de méthyle orange.

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques de méthyle orange étudié.

Nom	Méthyle orange
Famille	Anionique
Formule brut	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire (g/mol)	327.334
Solubilité dans l'eau	Soluble
λ_{max} (nm)	464
Structure	

II.5.2. Essais d'adsorption du méthyle orange sur les nanotubes de carbone bi-parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄)

Les essais d'adsorption ont été réalisés à température égale à 25°C en utilisant une masse d'adsorbant de 10 mg dans 10 mL de solution de méthyle orange de concentration initiale $C_0 = 10$ mg/L. Après filtration à l'aide d'une pompe à vide, les solutions ont été analysées directement par spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde λ égale à 464 nm. La quantification du méthyle orange de différents échantillons étudiés a été faite en utilisant un instrument de marque 1800 UV spectrophotomètre SHIMADZU.

Le pourcentage d'élimination du méthyle orange étudié est calculé comme suit

:

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (II.1)$$

La capacité d'adsorption du nanocomposite est calculée comme suit :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad \dots\dots\dots(II.2)$$

Avec

q_e est la capacité d'adsorption (mg. g^{-1}), C_0 et C_e sont la concentration initiale et à l'équilibre (mg.L^{-1}) respectivement, V est le volume de la solution (L) et W est la masse de l'adsorbant en g.

II.5.2.1. Influence du pH

Pour voir l'effet du pH sur l'adsorption de méthyle orange sur les nanotubes de carbone bi-parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄). Un volume de 10 mL d'une solution de méthyle orange de concentration initiale de 10 mg/L a été mis dans un flacon en ajoutant à ce dernier 10 mg de l'absorbant, le pH initial des solutions a été ajusté en utilisant des solutions de NaOH (0,1N) et HNO₃ (0.1N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (4, 5,12).

Les suspensions ont été mises sous agitation pendant 24 h et les pH ont été mesurés, par un pH mètre de marque HANNA 2210.

II.5.2.2. Influence de temps de contact

Les essais d'adsorption ont été réalisés à température égale à 25 °C en utilisant une masse d'adsorbant égale à 10 mg, un volume de 10 mL de solution de méthyle orange de concentration initial $C_0 = 10 \text{mg/L}$, Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps bien déterminés, les solutions ont été analysées directement par spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde de 464nm.

II.5.2.3. Influence de la masse

La variation de la quantité des nanotubes de carbone bi- parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) a été étudiée. Les masses étudiées sont comme suit: 5, 10, 30, 50, 80,100 et 140 mg en gardant la température égale à 25°C et le volume de 100 mL

II.5.2.4. Influence de la concentration

Différentes concentrations ont été préparées 2, 5,10 et 15 mg/L de solution de méthyle orange, un volume de 10 mL de solution a été mis dans un flacon, en ajoutant 10 mg de l'adsorbant, Les suspensions ont été mises sous agitation pendant 24 h Après filtration à l'aide d'une pompe à vide, les filtrats ont été analysés à longueur d'onde de 464nm.

II.6. Etude d'adsorption de nickel ferrite (Ni-Fe₂O₄)

Afin d'exploiter les propriétés magnétique du de nickel ferrite (Ni-Fe₂O₄), un essai d'adsorption de méthyle orange sur ce matériau à été réalisé comme suit :

Une quantité de 10 mg de nickel ferrite (Ni-Fe₂O₄) a été mise dans 10 mL de la solution de méthyle orange à différente concentration (2, 5,10 et 15 mg/L) ensuite les suspensions ont été agitées durant 24h puis filtrés.

Les filtrats ont été analysés directement par spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde de 464nm.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Au cours de ce travail, nous avons utilisé des nanotubes de carbone bi- parois qui ont été synthétisés au sein de CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (Catalytical Chemical Vapour Deposition) CCVD.

III. 1. Les nanotubes de carbone bi- parois (DWNTCs) bruts

Les propriétés des nanotubes de carbone bi- parois sont présentées dans le tableau suivant

Tableau III-1 : Propriétés des nanotubes de carbone bi-parois bruts

Teneur de carbone dans la poudre	12% à 14% massique en carbone
Pureté	98% atomique en carbone
Surface spécifique	700 m ² /g
Type de NTC	80% de nanotubes de carbones bi- parois (DWCNTs)

Les nanotubes de carbone bi- parois bruts ont été caractérisés par microscope électronique de transmission (MET) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) avant d'être oxydés ensuite caractérisés par les mêmes techniques afin d'avoir l'effet de l'oxydation des nanotubes de carbone utilisés au cours de cette étude.

III.1.1. Caractérisation des nanotubes de carbone bi - parois (NTCs) bruts

Microscope électronique de transmission (MET)

Les images MET des nanotubes de carbone NTCs bruts sont représentées sur la figure III.1. L'observation de cette dernière montre la présence des impuretés (le reste du catalyseur) et la présence du carbone amorphe.

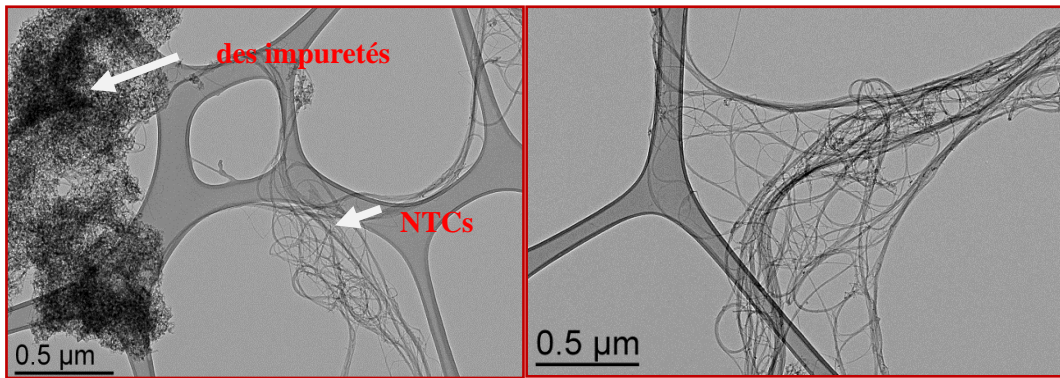


Figure III.1. Images du MET des nanotubes de carbone bi- parois bruts.

Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

La figure III.2 ci dessous enregistre le spectre FTIR des nanotubes de carbone bi -parois bruts. L'analyse par spectroscopie FTIR des nanotubes de carbone bi-parois bruts étudiés montre plusieurs bandes caractéristiques telles que les élongations de type:

- C=C : Bandes comprises entre 1190 et 1544 cm^{-1} ,
- C=O conjuguée : bande à 1650 cm^{-1} ,
- C–H des carbones sp^3 : bande autour 2900 cm^{-1} ,
- =C–H des carbones sp^2 aromatiques : bandes comprises entre 3050 et 3400 cm^{-1} .

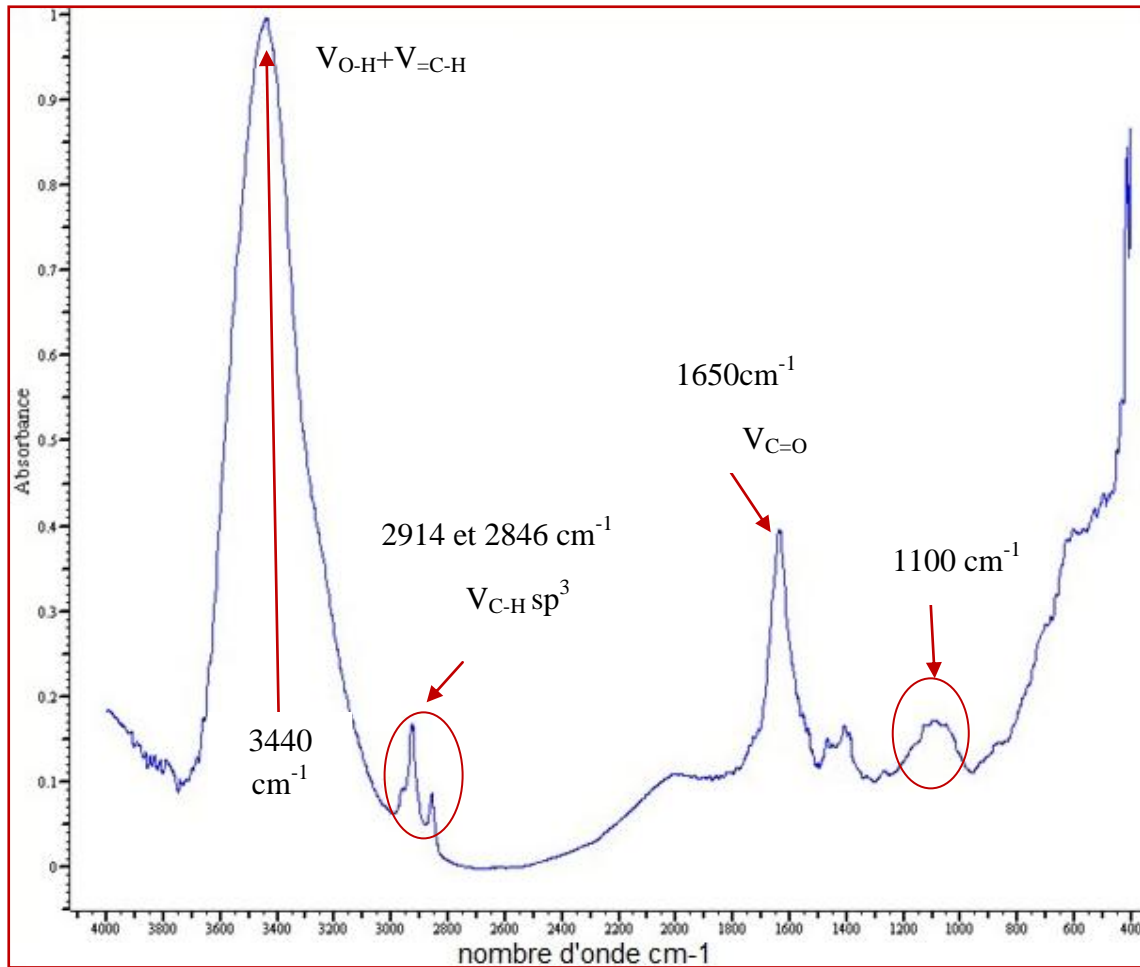


Figure III.2. Spectre FTIR des nanotubes de carbone bi- parois bruts.

III.2. Nanotube de carbone bi - parois (NTCs) oxydés

Microscope électronique de transmission (MET)

La figure III.3 ci dessous représente l'image du MET pour les nanotubes de carbone bi- parois oxydés en utilisant le protocole expérimental décrit dans le chapitre II. A l'aide de la figure III.3, nous avons remarqué la diminution des particules métalliques.

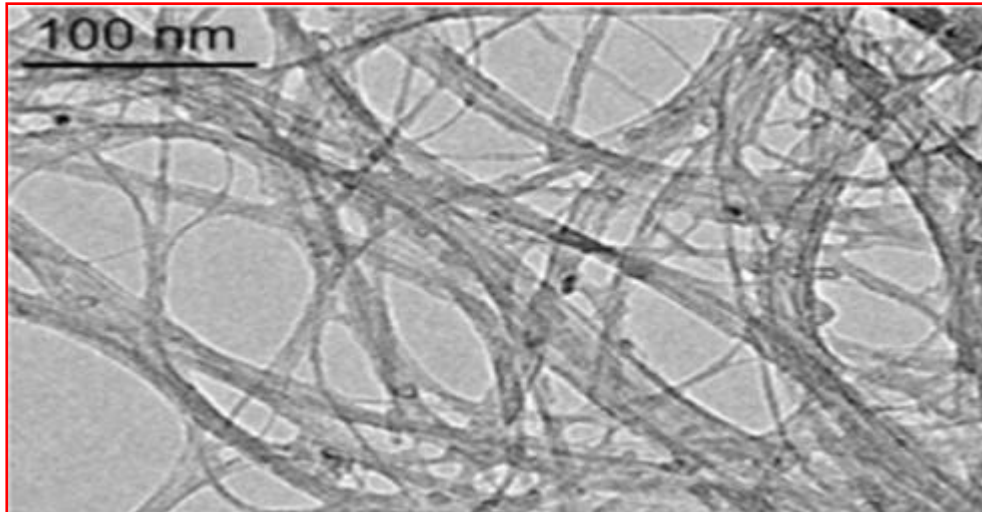


Figure III.3 : Image MET de Nanotubes de carbone bi - parois oxydés.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone bi - parois oxydés est mise en évidence par la spectroscopie FTIR concrétisée par la figure III.4, en analysant le spectre, il a été révélé plusieurs bandes telles que :

- C=O conjuguée : bande à 1650 cm^{-1}
- C-H des carbones sp^3 : bandes autour 2900 cm^{-1} ,
- =C-H des carbones sp^2 aromatiques : bandes comprises entre 3050 et 3400 cm^{-1} .
- C-O : bande située à 1059 et 1284 cm^{-1} .

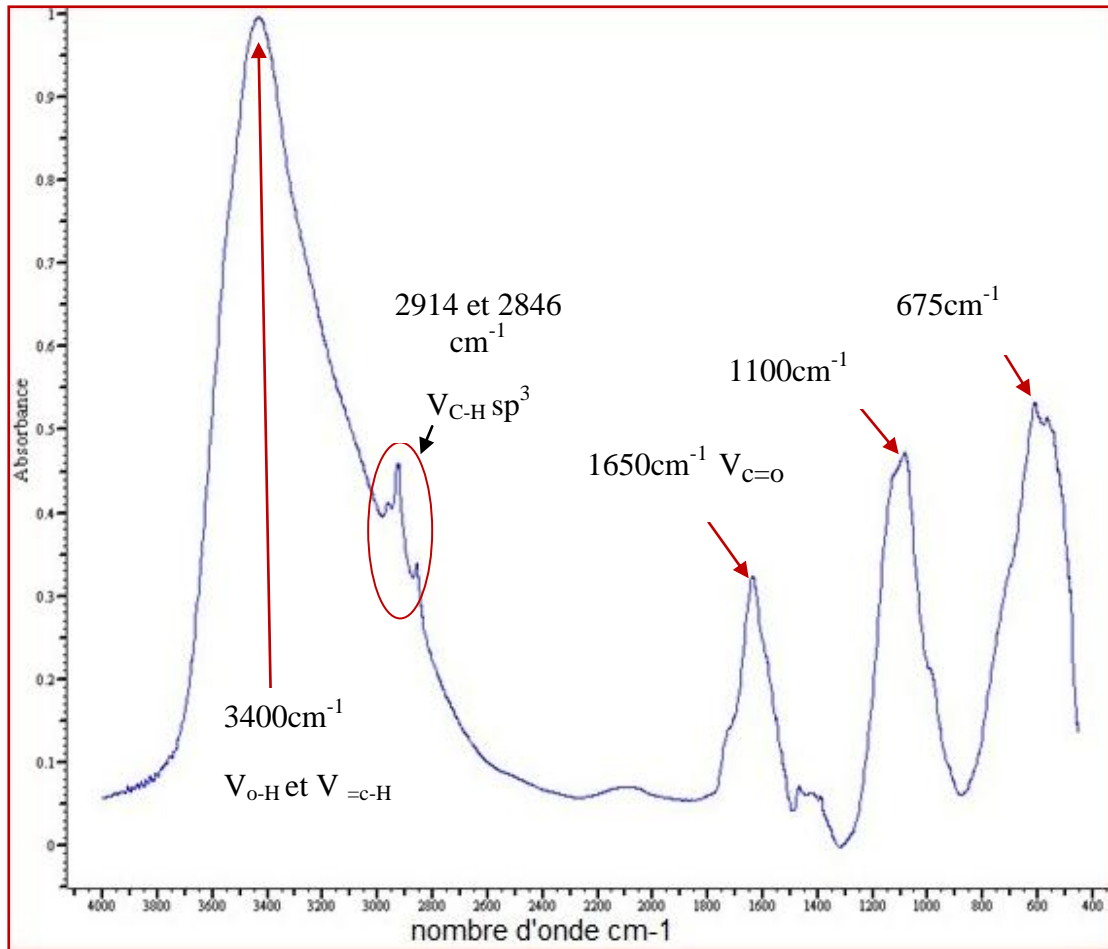


Figure III.4. Spectre FTIR des nanotubes de carbone bi - parois oxydés.

Afin de mettre en évidence l'oxydation des nanotubes de carbone, les deux spectres ont été superposés sur la figure III .5. Analysant la figure, il a été remarquée que les spectres FTIR des DWNTs bruts et oxydés sont similaires à savoir les bandes correspondantes aux élongations des liaisons C=C (entre 1450 et 1500 cm^{-1}), C–H des carbones sp^3 (entre 2850 et 2920 cm^{-1}), =C–H et O–H (vers 3450 cm^{-1}).

Cependant, la bande enregistrée sur le spectre du NTCs oxydés située entre 1050 et 1200 cm^{-1} . Cette bande (C–O) étant beaucoup plus accentuée après oxydation est la preuve de la création des fonctions oxygénées, plus précisément de fonctions carboxyliques, sur les DWNTs oxydés.

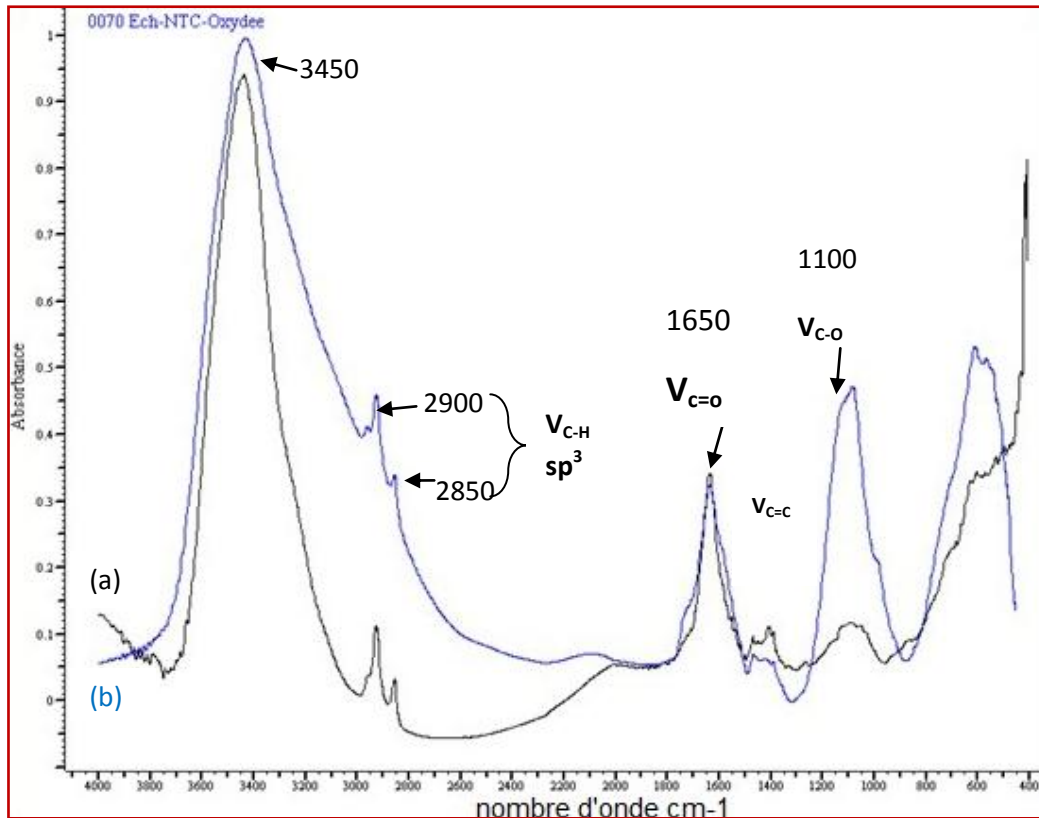


Figure III.5. Spectres FTIR de nanotubes de carbone bi - parois (a) bruts (b) oxydés.

III.3 Synthèse des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/ Ni-Fe₂O₄)

Le protocole expérimental suivi pour la synthèse des NTCs bi- parois (DWNTCs/ Ni-Fe₂O₄) a été effectué et une masse de l'ordre de 600 mg a été récupérée.

III.3.1 Caractérisation des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄)

L'adsorbant synthétisé a été caractérisé par plusieurs techniques à savoir :

Microscope électronique de transmission (MET)

Les images MET représentés par la figure ci dessous montre des taches noir qui ont probablement due à la grande échelle utilisée lors de l'analyse qui est de l'ordre de 200µm, cependant la caractérisation de ce genre d'adsorbant nécessite un agrandissement beaucoup plus grand de l'ordre de 0.5 µm selon la bibliographie étudié et de ce fait les images sont non significatives.



Figure III.6. Images MET pour des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄).

Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)

La figure III.7 ci dessous enregistre le spectre FTIR du DWNTCs/Ni-Fe₂O₄, ce dernier englobe plusieurs bandes caractéristiques de l'échantillon telles que les elongations de type :

- C=C : bande comprise entre 1190 et 1544 cm⁻¹.
- C=O conjuguée : bande à 1650 cm⁻¹.
- -C-C=C- : bandes comprises entre 1412-1500cm⁻¹.
- Fe-O : 550-650cm⁻¹.
- O-H et =C-H : 3440cm⁻¹.

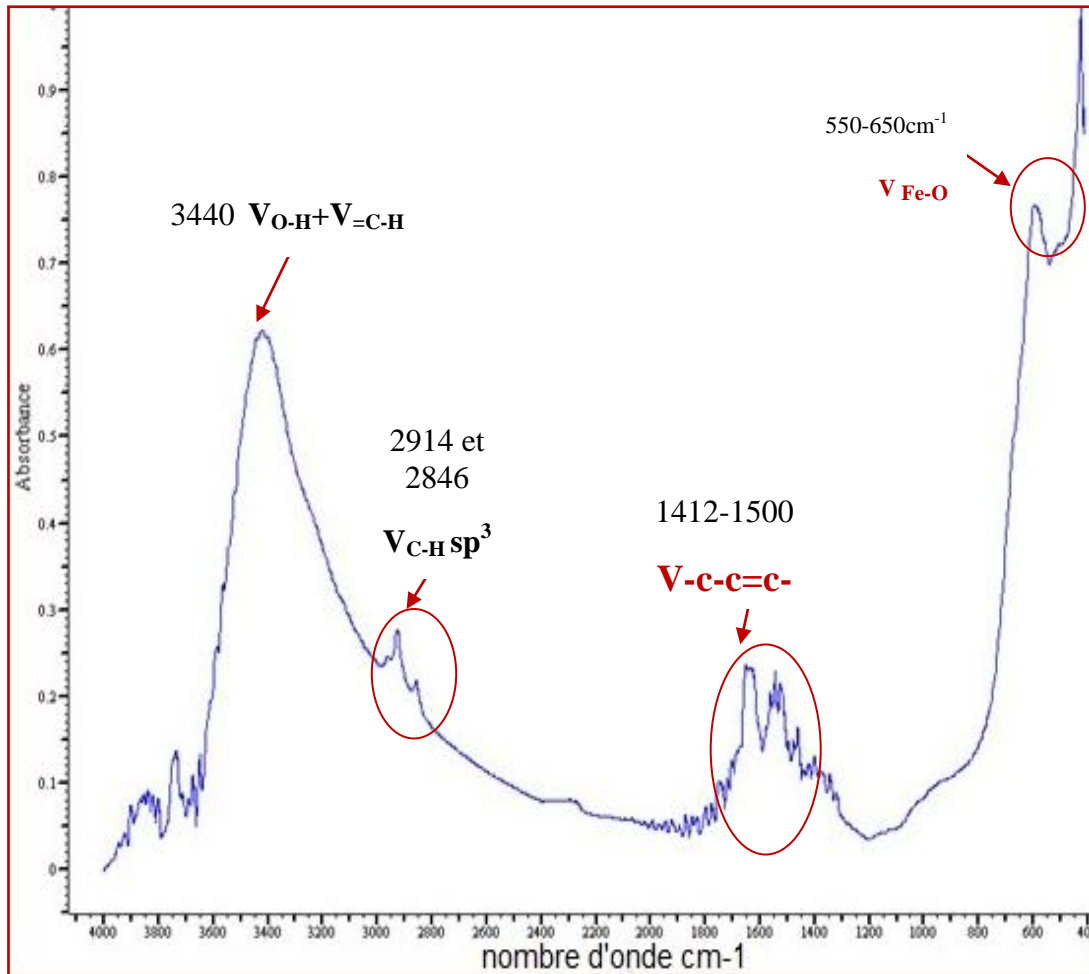


Figure III.7. Spectre FTIR des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄).

Potentiel zêta

En général, les suspensions avec un potentiel de zêta au-dessus de 30 mV (valeur absolue) sont physiquement stables. Les suspensions avec un potentiel au-dessus de 60 mV montrent une excellente stabilité. Les suspensions au-dessous de 20 mV sont de stabilité limitée, au-dessous de 5 mV les suspensions subissent une agrégation prononcée.

La figure III.8 représente la variation du potentiel zeta en fonction de différents pH étudiés, analysant la figure le pH isoélectrique pour le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ a été trouvé de l'ordre de 6.

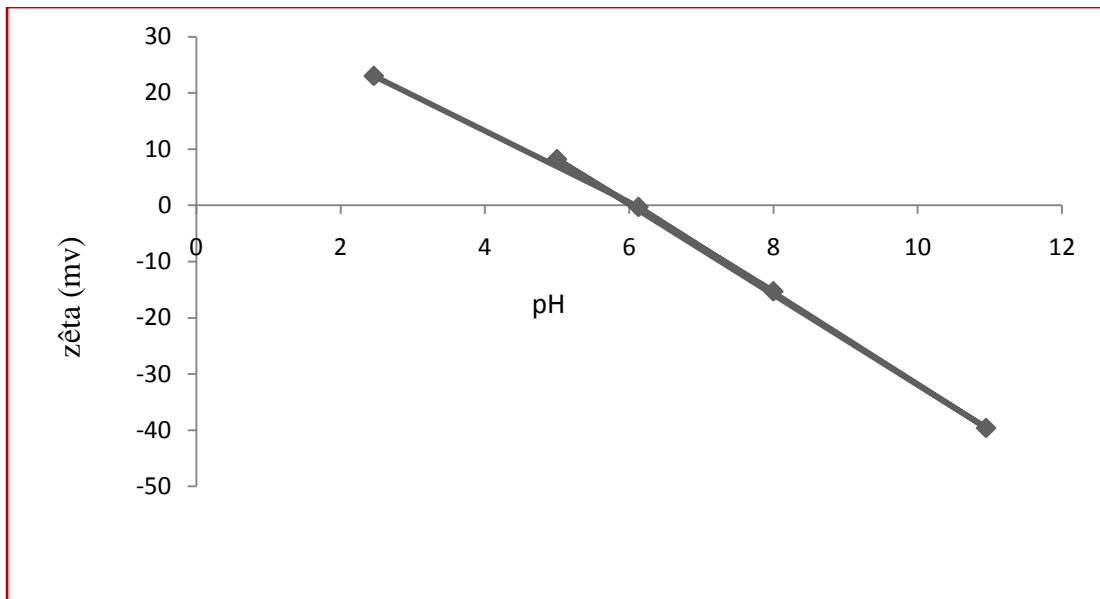


Figure III.8. Potentiel zêta des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ en fonction de différents pH.

III.4.Adsorption

III.4.1.Préparation des solutions contaminées par le méthyle d'orange

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de 50 mg/L de méthyle orange de pH égal à 5 à partir de la quelle, nous avons préparé, par dilution successive, une série de solutions filles de concentration variée. D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont analysées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde $\lambda = 464\text{nm}$. Par la suite, nous avons établi des courbes d'étalonnages représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution et cela pour chaque paramètre étudié.

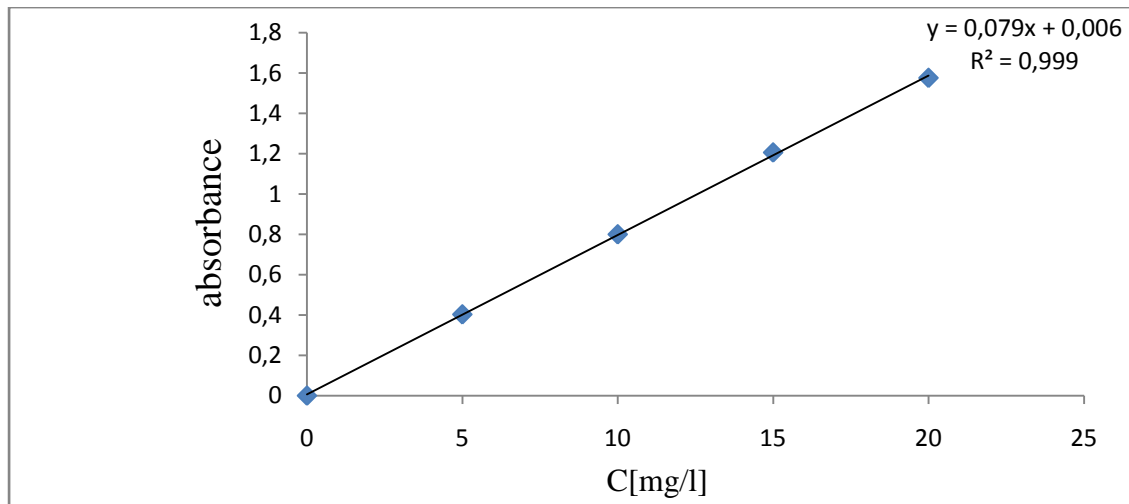


Figure III.9. Courbe d'étalonnage de méthyle orange.

III.4.2. Cinétique d'adsorption

La figure III.10 représente la variation de la capacité d'adsorption de méthyle orange en fonction du temps de l'opération d'adsorption. Cette étude a été effectuée dans le but de déterminer le temps de pseudo-équilibre (adsorbant/adsorbat). Analysant la figure III.10, il a été remarqué que le temps d'équilibre est de l'ordre de 8h qui correspond à un R= 77.79% et une capacité d'adsorption égale à 7.77 mg/g.

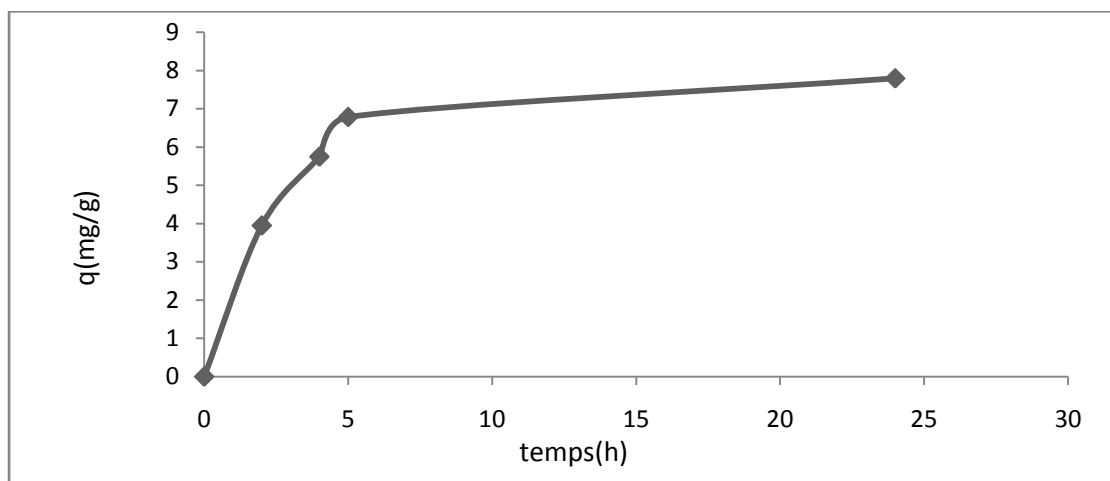


Figure III.10. Capacité d'adsorption de méthyle orange sur les nanotubes de carbone bi-parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄).

III.4.3.Effet de la masse

Les essais d'adsorption ont été effectués en utilisant des masses d'adsorbant allant de 5 jusqu'à 140 mg dans des solutions de concentration initiale de $C_0 = 10$ mg/L et un volume de 100 mL. Les flacons ont été placés dans le secoueur puis ils ont été secoués pendant 8 h. Les différents prélèvements effectués ont été filtrés sur des filtres de marque Merck Millipore (0,45 μm) puis analysés à la longueur d'onde appropriée. La figure III.11 représente la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la masse du DWNTCs/Ni-Fe₂O₄, analysant la figure, il a été remarqué que lorsque la masse augmente la capacité d'adsorption augmente jusqu'à l'équilibre est de ce fait la masse à l'équilibre est de $m=100$ mg.

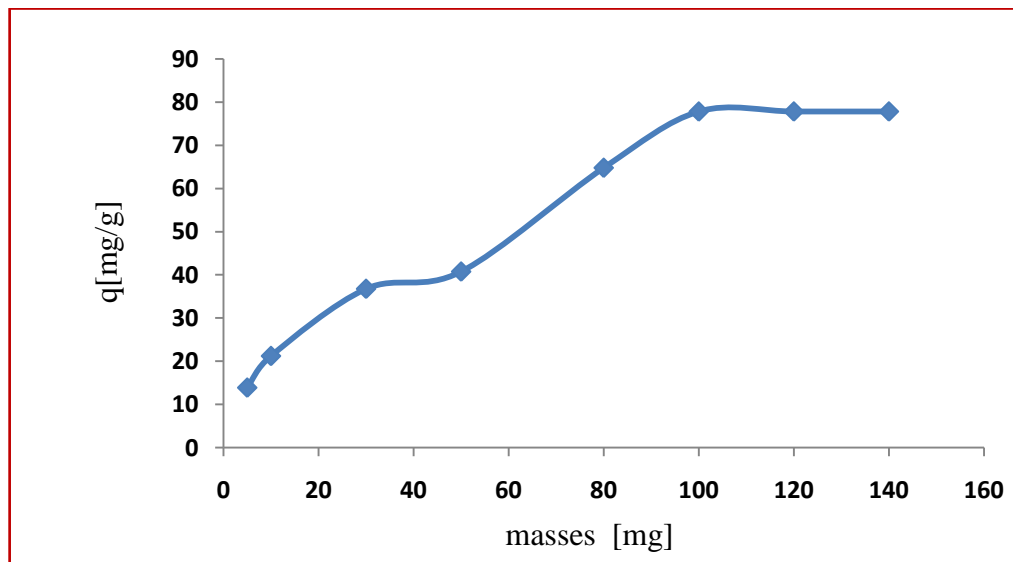


Figure III.11. Effet de la masse du (DWNTCs/NiFe₂O₄) sur l'adsorption du méthyle orange.

III.4.4.Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

La figure (III.12 a) représente les différentes solutions de méthyle orange à différents pH avant de mettre l'adsorbant, la figure (III.12b) indique les mêmes solutions après l'ajout des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/NiFe₂O₄) et la figure (III.12c) englobe les différents filtrats des mêmes solutions étudiées à différents pH, le but de ces images est de voir l'effet de l'ajout des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) au sein de différentes solutions et son effet dans la diminution de l'intensité de la couleur des solutions initialement très colorées ce qui montre l'efficacité de l'adsorbant, cela a été clairement montré sur la figure (III.12c) où les filtrats sont transparents ce qui prouve l'utilité et l'efficacité des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) dans l'élimination du méthyle orange.

Dans cette étude, l'influence du pH de la solution sur l'adsorption de méthyle orange a été effectuée, le pH a été varié de 4, 5, et 12. La figure III.13 ci dessous présente l'influence du pH sur la capacité d'adsorption des nanotubes de carbone bi - parois/ nickel ferrite (DWNTCs/NiFe₂O₄), analysant la figure , il a été remarqué que la capacité d'adsorption augmente jusqu'à pH =6 puis elle diminue , cela est peut être expliqué par le fait que lorsque le pH est inférieur au point isoélectrique de l'adsorbant (égale 6), la surface de l'adsorbant est chargée positivement et le méthyle orange est sous forme d'anions (pka =3.4), l'augmentation de l'allure de la courbe entre pH 4 et 5 est due probablement aux force d'interaction attractives ensuite on remarque une diminution de la capacité d'adsorption entre pH égal 5 et 12 cela est peut être due au forces d'interaction répulsives entre l'adsorbant chargé négativement et les anions du méthyle orange.

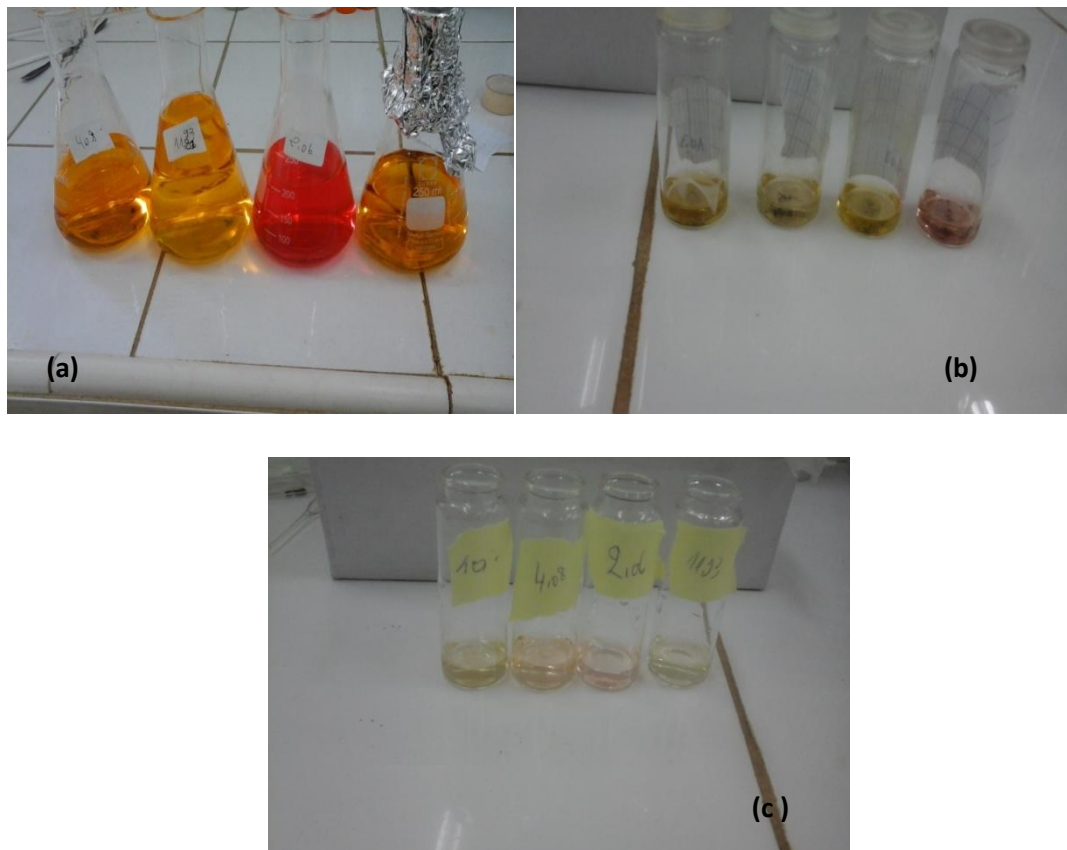


Figure III.12. Solutions de méthyle orange avec différents pH a : avant l'ajout du DWNTCs/Ni-Fe₂O₄. b : Avec le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄. c : Filtrats de méthyle orange.

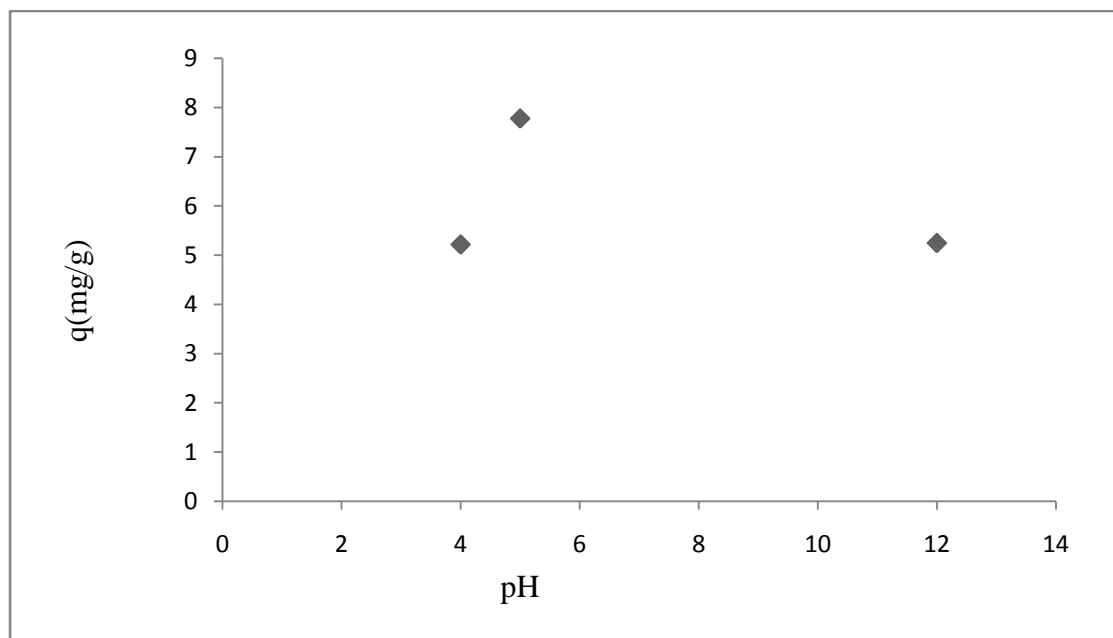


Figure III.13. Effet du pH sur la capacité d'adsorption du méthyle orange sur le (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄).

III.4.5.Effet de la concentration

Pour voir l'effet de la concentration sur l'adsorption de méthyle orange. Les différentes concentrations étudiées sont 2, 5, 10 et 15 mg/L. La masse du DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ est de 10mg. Le pH est égal à 5.

La variation de la capacité d'adsorption en fonction de l'évolution de la concentration initiale est représenté sur la figure (III- 14), analysant cette dernière, on constate que la capacité d'adsorption augmente lorsque la concentration du méthyle orange augmente jusqu'à une concentration égale à 10 mg/L puis l'allure devient constante. Par conséquent, une concentration e 10 mg/L est la concentration optimale.

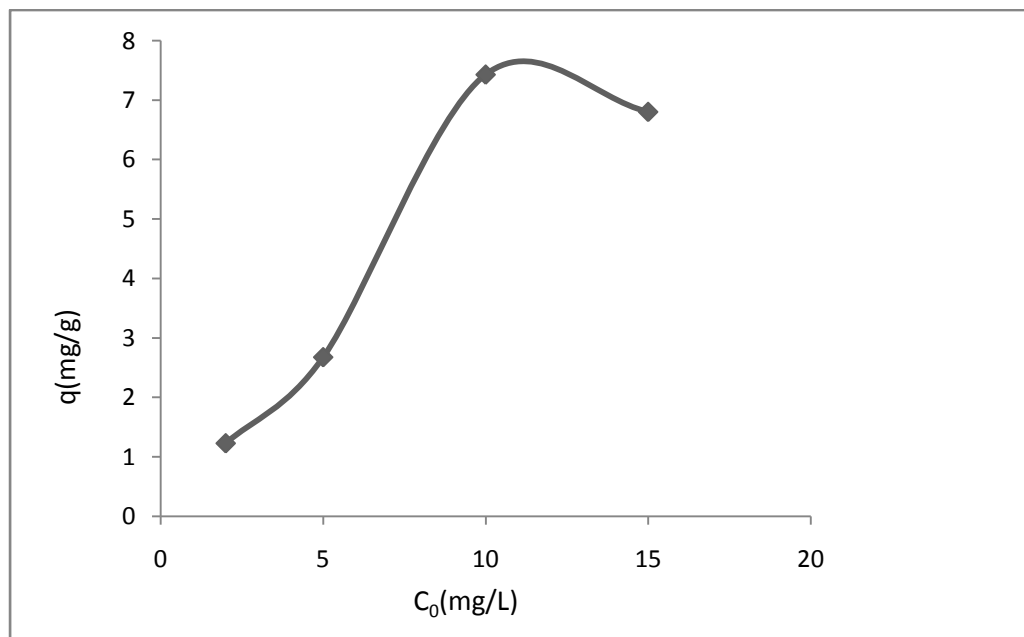


Figure III.14: Capacité d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ en fonction de la concentration initiale.

III.5. Etude de l'adsorption de nickel ferrite (Ni-Fe₂O₄)

Les essais d'adsorption du méthyle orange sur le nickel ferrite (Ni-Fe₂O₄) ont été effectués à une température égale à 25°C, à un pH égale à 5. Nous avons préparé des solutions 2, 5, 10, 15 mg/L. La figure (III.15) représente la variation de la capacité d'adsorption en fonction de l'évolution de la concentration initiale, analysant la figure, on constate que la capacité d'adsorption du méthyle orange sur le (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) était de l'ordre de 7.77 mg/g à 25°C cependant celle sur le Ni-Fe₂O₄ était de l'ordre de 4.823 mg/g, en terme de chiffre le (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) adsorbe 2 fois mieux que le Ni-Fe₂O₄ ce qui indique les propriétés d'adsorption très performantes des nanotubes de carbone dans l'adsorbant (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄).

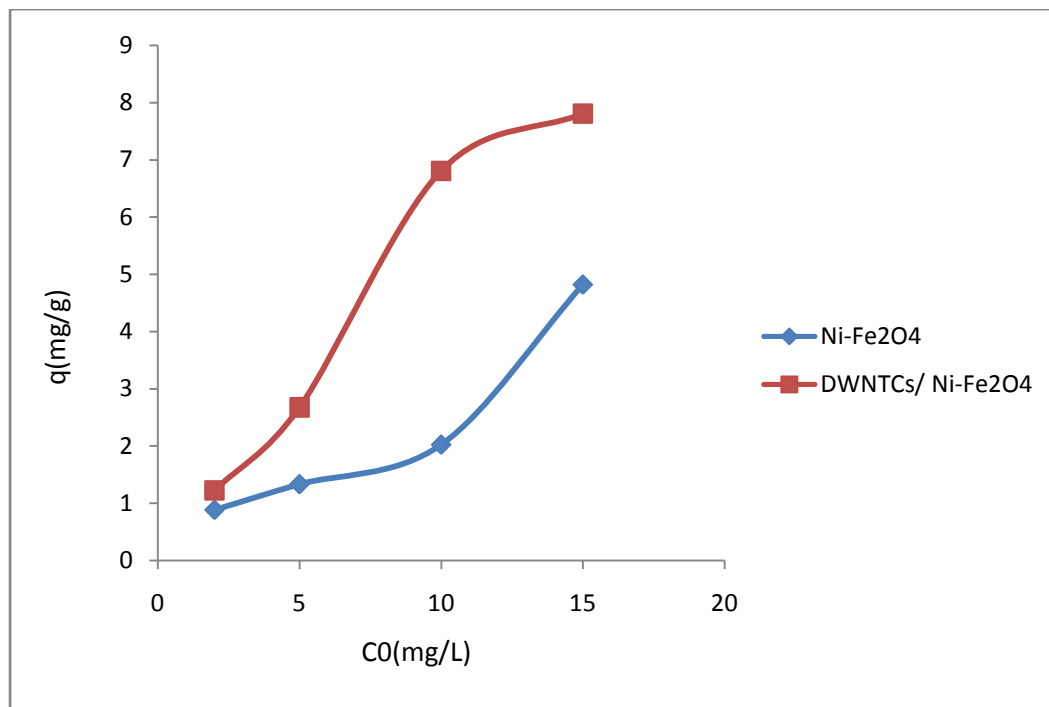


Figure III.15: Capacité d'adsorption du méthyle orange sur le nickel ferrite (Ni-Fe₂O₄) et le DWNTCs/NiFe₂O₄ en fonction de la concentration initiale.

III.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

III.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \dots\dots\dots (III.1)$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

Q_t : quantité adsorbé au temps t (mg/g),

k_1 : constante de vitesse de pseudo premier ordre (min⁻¹).

En traçant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t et si la relation de Lagergren est vérifiée, l'allure des courbes doit être une droite de pente $-K_1$. La figure III.16 ci-dessous, représente la variation de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps

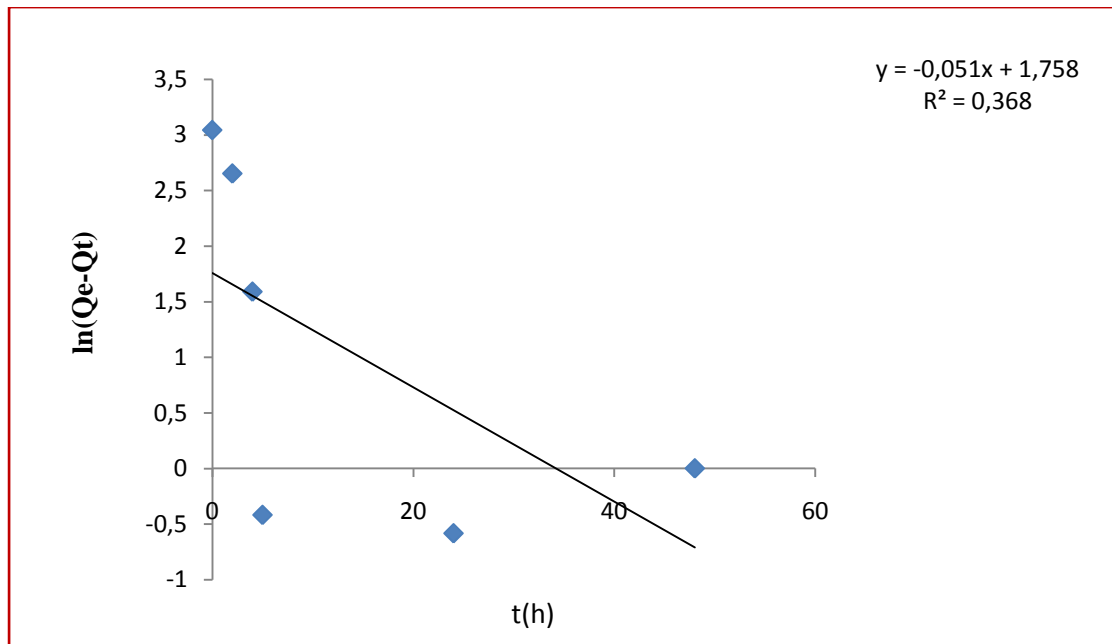


Figure III.16. Modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ par le modèle pseudo premier ordre à pH=5.

III.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

Le modèle est décrit selon Ho et McKay [45] par l'équation (III.2) comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \dots \dots \dots (III.2)$$

Avec :

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : quantité adsorbée au temps (mg/g).

K₂ : constante de vitesse de pseudo second ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹).

La figure III.17 représente la variation du t/Q_t en fonction du temps t .

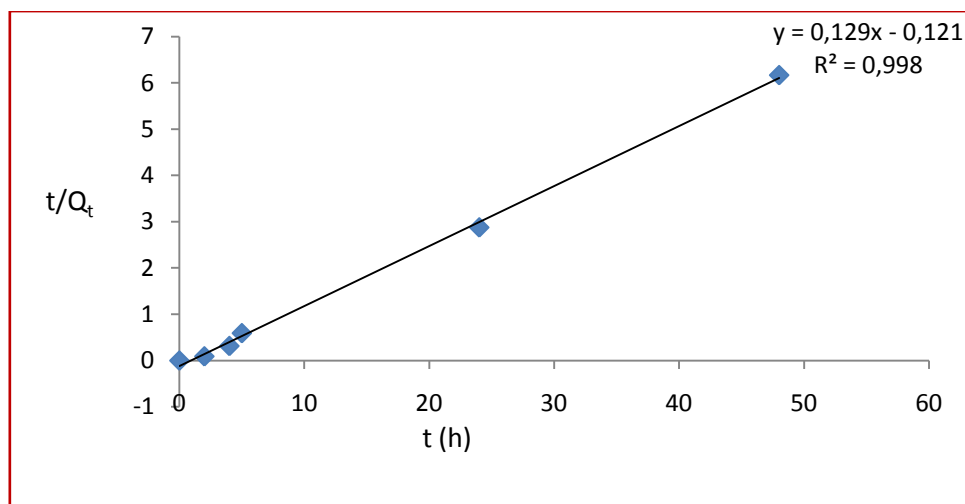


Figure III.17. Modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ par le modèle pseudo second ordre à pH=5.

En résumant le tableau III.2 récapitule les paramètres des modèles pseudo premier ordre et du second ordre.

Tableau III.2. Paramètres des modèles pseudo premier ordre et second ordre

Modèle du pseudo-premier ordre			
K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e théo	Q _e exp
0.81238	0.368	16.810	7.78
Modèle du pseudo-second ordre			
K ₂ (min ⁻¹)	R ²	Q _e theo	Q _e exp
0.13752	0.998	7.7519	7.78

En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que la cinétique d'adsorption du DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ est correctement décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre, avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,998.

III.7.Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'adsorption du méthyle orange étudié, trois modèles les plus fréquemment utilisés sont étudiés à savoir les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. L'ensemble des résultats sont effectués à une température de 25°C, un pH égal à 5 ; le temps de contact de l'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/NiFe₂O₄ étant de 8h. La capacité d'adsorption maximale ou bien l'isotherme à saturation obtenue, est d'environ 7.78 mg/g.

III.7.1.Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{Q_m * b} \dots \dots \dots (III.3)$$

En trace $(C_e/Q_e)=f(C_e)$, le résultat obtenu est représenté par la figure ci-dessous

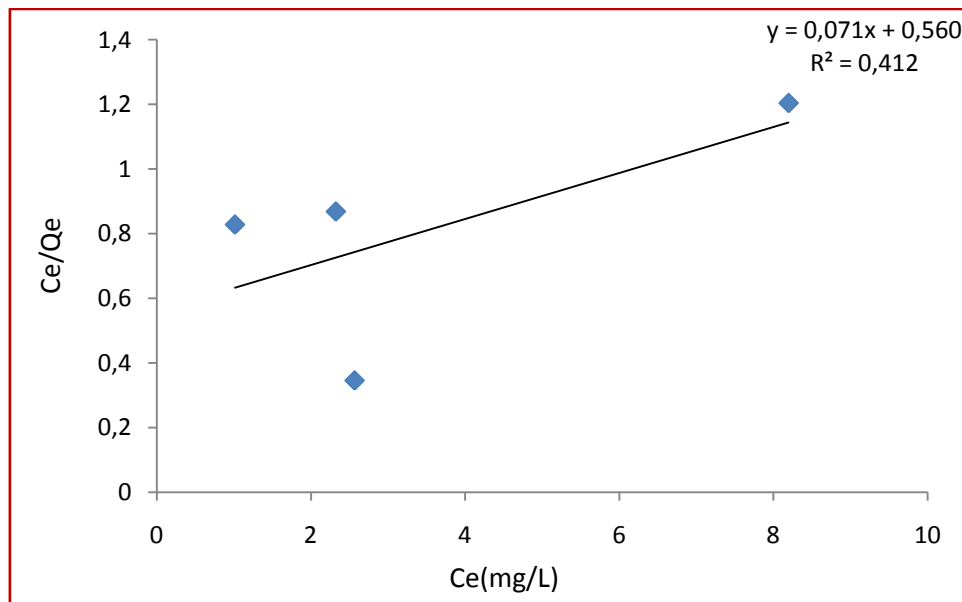


Figure III.18. Modélisation de l'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ par le modèle de Langmuir.

III.7.2.Modèle Freundlich

L'équation de Freundlich est donné par :

$$\ln(q_t) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_t) \dots\dots\dots(III.4)$$

En traçant $\ln(q_e)=f(\ln c_e)$, le résultat est représenté par le figure III.19.

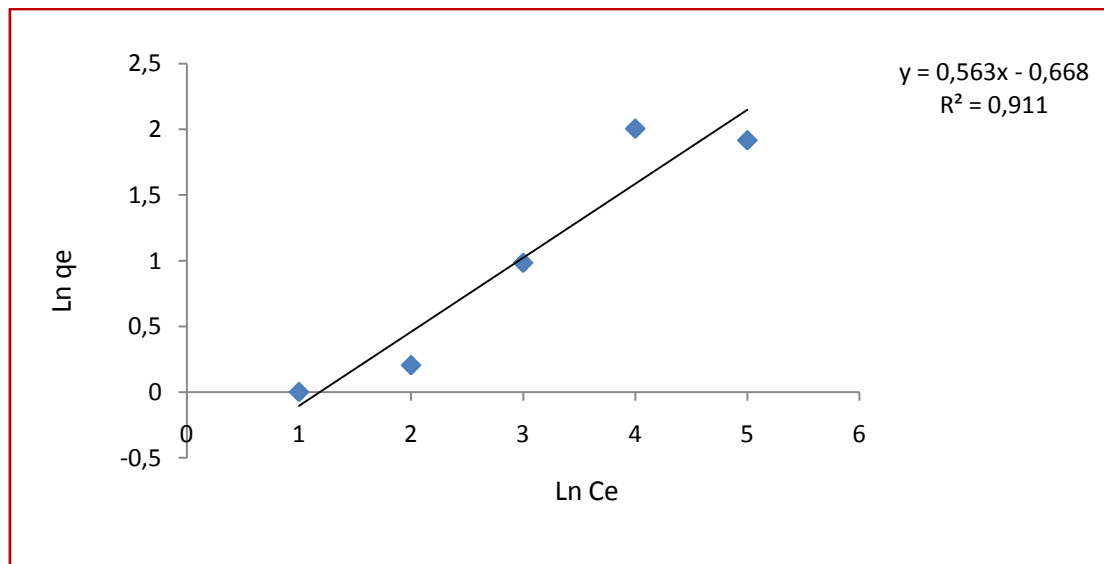


Figure III.19. Modélisation de l'adsorption du méthyle orange sur le (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) par le modèle de Freundlich.

III.7.3.Modèle de Temkin

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = B_1 \ln A + B_1 \ln C_e \dots\dots\dots(III.5)$$

La figure III.20 représente la variation de q_e en fonction de $\ln(c_e)$.

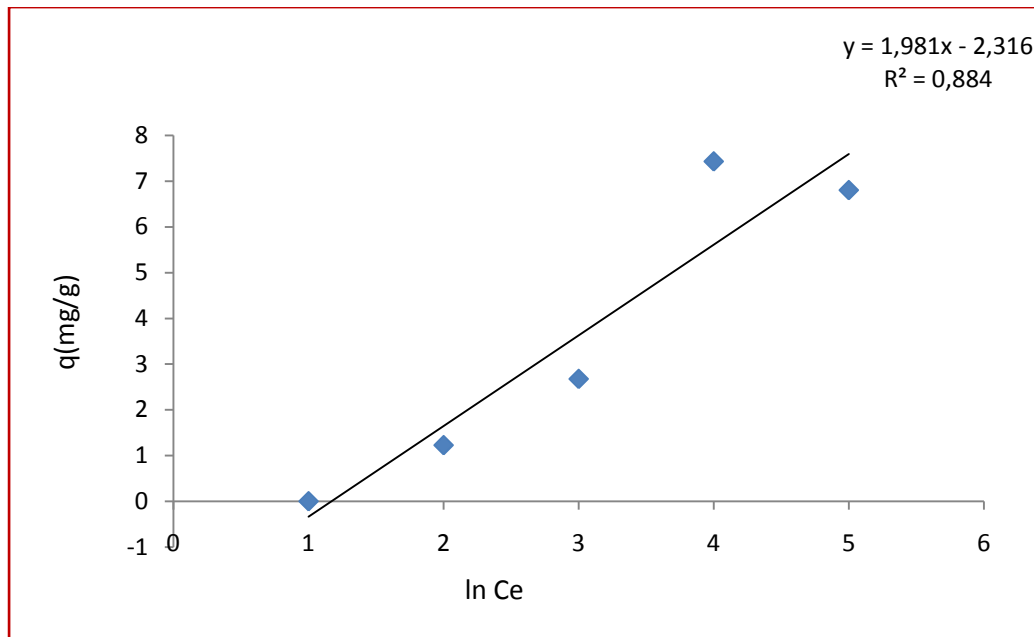


Figure III.20. Modélisation de l'adsorption du méthyle orange sur (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) par le modèle de Temkin.

Le tableau III.3 récapitule les résultats trouvés à partir de la modélisation des trois modèles étudiés à savoir: Langmuir, Freundlich et Temkin.

Tableau III.3 : Paramètres de la modélisation relatifs aux isothermes d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ à T=25°C et pH =5.

Langmuir			Freundlich			Temkin		
q _m (mg/g)	b (L.mg ⁻¹)	R ²	1/n	k _f (mgL-nln/)	R ²	A	B	R ²
14.084	0.1267	0.412	1.7762	0.668	0.911	3.219	1.981	0.884

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat c'est-à-dire le rapport entre la quantité adsorbée et celle qui reste dans la solution à l'équilibre [70].

Dans notre travail, trois modèles ont été étudiés à savoir Langmuir, Freundlich et Temkin où les paramètres de la modélisation sont regroupés dans le tableau III.3 .Analysant les coefficients de corrélation, il a été trouvé que l'isotherme de Freundlich possède un coefficient de corrélation R²=0.91, celui trouvé par Langmuir est R²=0.412 et celui correspond au Temkin est de 0.884. A la lumière de ces résultats, le modèle de Freundlich décrit convenablement l'adsorption du méthyle orange sur des nanotubes de carbone bi-

parois/ nickel ferrite (DWNTCs/ NiFe_2O_4).Il s'agit d'une adsorption multicouches avec possible interactions entre les molécules adsorbés [53,54].

Référence Bibliographique

- [1] : Jain. R. Sarwar, Int. J. Environ. Pollut. 27 (2006) 158–178.
- [2] : Sanghi. R., Bhattacharya B., Color. Technol. 118 (5) (2002) 256–269.
- [3] : Abraham .T., Am J. Ceram. Soc. Bull. 73 (1994) 62–65.
- [4]: Monthieux .M., Serp .P, Flahaut .E, Laurent. C, Peigney. A, Razafinimanana. M, Bacsu.W, Broto. J.M., In B. Chushan, Ed., “Springer handbook of nanotechnology”, 2nd rev. extend. Ed., Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, (2007) 43-112.
- [5]: S. Iijima, Nature 354 (1991) 56-58.
- [6]: S. Iijima, Nature (London), 354 (1991) 56-58.
- [7]: Zheng.L. X., O’Connell .M. J, Doorn S. K., Liao .X. Z., Zhao .Y. H., Akhadov. E. A, Hoffbauer. M. A, Roop B. J, Jia. Q. X, Dye. R. C, Peterson. D. E, Huang .S. M., Liu, Zhu Y. T., Nature Materials, 3 (2004) 673-676.
- [8]: Huang. L, White.B, Sfeir .M. Y, Huang. M., Huang. H. X, Wind. S, Hone. J, Stephen O’Brien, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 11103-11109.
- [9]: Pérez-Bustamante, R.; Estrada-Guel, I.; Antúnez-Flores, W.; Miki-Yoshida, M.; Ferreira, P.; Martínez-Sánchez, R.; J. Alloys and Compounds ,450, 323(2008), – 326.
- [10]: <http://www.onera.fr/conferences/nanotubes/trans25.htm>, (2010).
- [11]: Ebbesen, T. W.; Annual Review of Materials Science, 24, 235(1994)–264.
- [12]: Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W.; “Composites Science and Technology”, 61(2001), 1899–1912.
- [13]: Haufler, R. E.; Chai, Y.; Chibante, L.P. F.; Conceicao, J.; Jin, C.; Wang, L. S.; Maruyama, S.; “Symposium on Clusters and Cluster Assembled Materials: Special Session on Buckminsterfullerene”, 206(1990), 627–637.
- [14]: Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D.; Smalley, R.; Chemical Physics Letters, 243(1995), 49–54.
- [15] : Hata.K, Futaba. D, Mizuno .K, Namai. T, Yumura .M. et Iijima .S. “Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes”. Science,vol. 306(2004), p. 1362–4.
- [16] :Yu M.-F, Lourie O, Dyer .M. J, Moloni.K, Kelly .T. F. et Ruoff. R. S. “Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load”. Science,vol. 287, (2000). p. 637–40.

- [17]: Lu. W, Zu. M., Byun. J.-H., Kim .B.-S, et Chou .T.-W. “State of the Art of Carbon Nanotube Fibers : Opportunities and Challenges”. *Advanced Materials*, vol. 24, (2012).p.1805–33.
- [18]: Chunhua. L., Kefu .Y, Dianbo .R., Cailu. L. Ji, X.et Dehai .W, « Science in China Series » E: Technological Sciences Vol 46, N° 3 (2003).
- [19] : Arepalli .S, Nikolaev. P, Gorelik. O, Hadjiev .V, Holmes .W, Files. B et Yowell L, *Carbon* 42 (2004) 1783-1791.
- [20]: De Guire .M:” The cooling rate dependence of cation distributions in CoFe_2O_4 ”. *J Appl Phys.* (1989), 65 (8): 3167-3172. 10.1063/1.342667.
- [21]: Kim C:” Growth of ultrafine Co-Mn ferrite and magnetic properties by a sol-gel method”. *J Appl Phys.* (1999), 85 (8): 5223-5225. 10.1063/1.369950.
- [22]:Hochepped JF, Bonville P, Pileni MP: Nonstoichiometric Zinc Ferrite Nanocrystals:” Syntheses and Unusual Magnetic Properties”. *J Phys Chem. B* 104 (5) (2000),: 905-912.
- [23]: Kim YI, Kim D, Lee CS: “Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method”. *Phys B(Amsterdam, Neth)*. 337 (1-4): (2003), 42-51.
- [24]: Xu Q, Wei Y, Liu Y, Ji X, Yang L, Gu M: “Preparation of Mg/Fe spinel ferrite nanoparticles from Mg/Fe-LDH microcrystallites under mild conditions”. *Solid State Sci.* 11 (2): 472-478(2009),. 10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.004.
- [25]: Tian MB: *Magnetic Material*. (2001), Beijing: Tsinghua University Press.
- [26]: Hu J, Li L-s, Yang W, Manna L, Wang L-w, Alivisatos AP: Linearly Polarized “Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods”. *Science*. 292 (2001), (5524): 2060-2063. 10.1126/science.1060810.
- [27]: Sloczynski J, Janas J, Machej T, Rynkowski J, Stoch J: “Catalytic activity of chromium spinels in SCR of NO with NH_3 ”. *Appl Catal B*.(2000), 24.
- [28]: Pena MA, Fierro JLG: “Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides”. *Chem Rev.* (2001), 101.
- [29]: Ajayan PM, Redlich P, Ruhle M: “Structure of carbon nanotube-based nanocomposites”. *J Micro.* (1997), 185.
- [30]: Baykal A, Kasapoglu , Durmus Z, Kavas H, Toprak MS, Koseoglu Y: CTAB- “Assisted Hydrothermal Synthesis and Magnetic Characterization of $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Nanoparticles ($x = 0.0, 0.6, 1.0$)”. *Turk J Chem.* 33(2009),: 33-45.

- [31]: Gunjakar JL, More AM, Gurav KV, Lokhande CD: "Chemical synthesis of spinel nickel ferrite (NiFe₂O₄) nano-sheets". *Appl Surf Sci.* 254 (2008).
- [32]: Wang X, Yang G, Zhang Z, Yan L, Meng J: "Synthesis of strong-magnetic nanosized black pigment Zn_xFe_{3-x}O₄". *Dyes Pigm.* 74 (2007).
- [33]: Baykal Al, Kasapoglu N, Koseoglu Yk, Toprak MS, Bayrakdar H: "CTAB-assisted hydrothermal synthesis of NiFe₂O₄ and its magnetic characterization". *J Alloys Compd.* 464(2008).
- [34]: Goldman A: *Modern Ferrite Technology.* 1(1993), New York: Marcel Dekker
- [35]: Alarifi A, Deraz NM, Shaban S: "Structural, morphological and magnetic properties of NiFe₂O₄ nano-particles". *J Alloys Compd.* 2009, 486.
- [36]: Ferreira TAS, Waerenborgh JC, Mendonsa MHRM, Nunes MR, Costa FM: "Structural and morphological characterization of FeCo₂O₄ and CoFe₂O₄ spinels prepared by a coprecipitation method". *Solid State Sci.*(2003).
- [37]: Li S: "Cobalt-ferrite nanoparticles: Structure, cation distributions, and magnetic properties". *J Appl Phys*87 . (2000).
- [38]: Shafi KVPM, Gedanken A, Prozorov R, Balogh J: "Sonochemical Preparation and Size-Dependent Properties of Nanostructured CoFe₂O₄ Particles". *Chem Mater.* (1998).
- [39]: Feltin N, Pileni MP: "New Technique for Synthesizing Iron Ferrite Magnetic Nanosized Particles. *Langmuir*". 13 (15) (1997),: 3927-3933. 10.1021/la960854q.
- [40]: Prasad S, Gajbhiye NS: "Magnetic studies of nanosized nickel ferrite particles synthesized by the citrate precursor technique". *J Alloys Compd.* 265 (1-2) (1998),: 87-92. 10.1016/S0925-8388(97)00431-3.
- [41]: Shi Y, Ding J, Liu X, Wang J: "NiFe₂O₄ ultrafine particles prepared by coprecipitation/mechanical alloying". *J Magn Magn Mater.* 205 (2-3) (1999),: 249-254. 10.1016/S0304-8853(99)00504-1.
- [42]:Fu Y-P, Pan K-Y, Lin C-H: "Microwave-induced combustion synthesis of Ni_{0.25}Cu_{0.25}Zn_{0.5} ferrite powders and their characterizations". *Mater Lett.* 57(2002), (2): 291-296. 10.1016/S0167-577X(02)00780-2.
- [43]: Leonard, Lauwerys. ("Caricnogenicity and mutagenicity of chtromium". *Mut. Res.*, 76, (1980)-227-239.
- [44]: Langergen. et Svenska B.K;."About the theory of so-called adsorption of soluble substance",*Handlingar* 24,(1898),1-39.

- [45]: Ho, Y.S.; McKay, G. "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochem.* 34, (1999), 451-465.
- [46]: Slejko E. L. et Dekker M., "Adsorption Technology; A step by step approach to process evaluation and application" (1985).
- [47]: Otabbong E. "Chemistry of Cr in some Swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate". *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, 21(9,10) (1990), 687 - 703.
- [48]: Schubert G.E., Sinner E., Otten G. "Resistenz des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach Folsäureinjektion". *Virch. Arch. Abt. Path. Anat.*, 353, 207- (1997) 220.
- [49]: (d'après Giles et al, 1974, extrait de LIMOUSIN et al., 2007).
- [50]: Norseth T. "The carcinogenicity of chromium. *Environmental Health Perspectives*", 40, (1981)- 121 - 130.
- [51]: WEBER J.R., MORRIS J.C., "Kinetics of adsorption on carbon from solution", *J. of Sanitary Engineering Division*, 89 (SA2), 31(1963).
- [52]: Sarkara M., Acharya P.M., Bhattacharya B., "Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters", *J of Colloid and Interface Science*, 266, (2003). 28-32.
- [53]: Boucif A., Allam, «Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre », mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, (2008), pp 13-14.
- [54]: Amirouche L., Outioua, « Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes », mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, (2011), p 20.
- [55]: Ahmed M. J., Dhedan S. K. "Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons". *Fluid Phase Equilibria* 317 (2012) 9-14.
- [56]: Kushwaha A.K., Gupta N., Chattopadhyaya M.C. "Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*". *J of Saudi Chemical Society* (2011) xxx, xxx-xxx.
- [57]: Zollinger H, "Color chemistry," *Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments*" (1987).

- [58]: Cooper P., "Colour in dyehouse effluent, the society of dyers and colourists", (1995).
- [59]: IARC, "World Health Organization International Agency for research on cancer"(1982).
- [60]: Combes, R.D., Haveland-Smith, R.B. J. Mutation Research, Amsterdam,(1982).
- [61]: Willmott Nj, Guthrie Jt, Nelson G (1998).
- [62]: Ahmed M.N., Ram R.N., J. Env. Pollut, (1992).
- [63]: Donglin Zhao et al "procedia Environmental Sciences " 18(2013)890-895.
- [64]: Yao Y. et al "bioresource technologi "101(2010)3040-3046.
- [65]: Yan L et al " carbohydrate polymers "87(2012) 1919-1924.
- [66]: Kuo C-Y et al "J of colloid and interface Science" 327(208)308-315.
- [67]: LUKANOV.P.; "Synthèse de nanotubes de carbone remplis et de nanoparticules encapsulées dans des coques de carbone pour applications biomédicales" ; Thèse de doctorat ,(2010).
- [68]: Jeffery.G.H;Bassett;Mendham.j;Denney.R.C « Vogel's textbook of quantitative chemical analysis »fifth edition p 741-757(1989) Longman Scientific and technical Copublished in the United states with John Wiley and Sons ,Inc New York.
- [69]: Yian Zheng, Shuibo Hua, Aiqin Wang, Yian Zheng ,Shheng ,Shuibo Hua ,Aiqin Wang "Adsorption behavior of Cu^{2+} from solution onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate "Desalination 263,(2010),170-175.

