



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Université Saad Dahlab - Blida
Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département des Sciences de l'Eau et de l'Environnement

MEMOIRE DU MASTER

Filière : Génie des procédés
Spécialité : Eau-Environnement et Développement Durable

THEME

Etude préliminaire des performances de
l'adsorption des micropolluants inorgano –
organiques par les nanotubes de carbone à
double parois (DWCNT)

Réalisé par :

M^{elle} ALHOUSSEIN Manel

Encadré par :

Pr NACEUR M. Wahib

Promotion 2010-2011

Si nous retirons un avantage immédiat de l'objet fabriqué [...], si même cet avantage est tout ce que l'inventeur cherchait, il est peu de choses en comparaison des idées nouvelles, des sentiments nouveaux que l'invention peut faire surgir de tous côtés, comme si elle avait pour effet essentiel de nous hausser au-dessus de nous même et, par là, d'élargir notre horizon.

par Henri Bergson.



Remerciements

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je tiens à remercier très sincèrement le Professeur NACEUR M. Wahib, mon encadreur et directeur de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et de ma profonde gratitude, pour son orientation, sa disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils qui m'ont été indispensables. Je lui serai reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoignée. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation de ce mémoire. Les excellentes conditions de travail existant au laboratoire 206 et particulièrement l'ambiance de travail sont, je pense, liées à votre politique de direction.

Je remercie également les membres de jury ; président et examinateurs qui ont bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

Je remercie tout particulièrement Dr. Bouras Omar pour son aide, son accueil et sa serviabilité. Professionnellement, j'ai beaucoup appris avec lui tout au long de ces deux années d'études, où à maintes reprises son expérience et ses conseils m'ont été d'une grande utilité et d'un apport inestimable pour ma formation du Master.

J'adresse mes remerciements aussi à tout le personnel de l'institut de chimie industrielle et du département des sciences de l'eau et de l'environnement ; mes enseignants, les ingénieurs et les techniciens. Avec une mention spéciale pour M^{me} zermane, M. Lezhari et Dr. Houari.

A mes chers parents, sœurs et mon frère.

A tous mes amis .

Ma promotion 2010/2011 sans exception

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes tendres parents : eux qui par leur présence et soutiens ont rendu chaque moment de ma vie un véritable bonheur.

Pour l'éducation qu'ils m'ont inculqué ainsi que les vrai valeurs de la vie.

Pour leurs soutiens moraux et matériels dont j'ai bénéficié.

Pour les encouragements qui m'ont donné la force d'aller jusqu'au bout,

Pour le dévouement qu'ils m'ont insufflé.

Pour tous les sacrifices, et l'amour dont ils m'ont nourrie, leur confiance, et consolation quand j'avais le plus besoin,

Je vous dis mille merci, en sachant que quoi que je fasse je ne vous remercierai jamais assez.

**A mes sœurs Souha et Lamis en eux souhaitant beaucoup de réussite.*

**A mon cher et unique frère Yacine, que dieu le protège.*

**Et je ne pourrai oublier la prunelle de mes yeux, mon âme Assil Razan qui savait toujours m'épanouir avec ses petits sourires.*

**A toute ma famille : mes grands pères et mères, oncles, tantes, cousins et cousines.*

A toi Nassima,

qui est toujours à mes côtés malgré la distance qui nous éloigne, à toi qui a su enrichir ce qui était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond.

A vous Sarah et Meriem qui n'ont jamais cesser de me soutenir et de m'encourager

Enfin, un petit coucou à toutes les personnes qui ne font pas parti du cadre du travail mais qui étaient toujours présents pour me soutenir : Mme Hidayat Foufa, Dr.Kazi Wahid, les filles : Fadhila et imane

*Ainsi à tous ceux qui me sont chers
Chacun par son nom.*

ملخص:

الغرض الرئيسي من هذه الدراسة الأولية هو تقييم قدرات الكربون نانوتيوب ثنائي الجدار مع خصائص عازلة عالية ، من أجل تطوير أجهزة الاستشعار متناهية الصغر الكهروكيميائية في مجال المراقبة والرصد في مجال البيئة. أظهرت دراسات الحركية والأيزوتارم إمتزاز أيونات المعادن (النحاس والكاديوم والزنك) للتعقب والأحماض الدبالية أن مردود إمتزاز الأنواع المعدنية على DWCNT تتحرك في الاتجاه التسلسل التالي: $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ مع تفضيل واضح للنحاس، ولوحظ أنّ الحركية سريعة جدا. لدرجة حموضة اكبر من نقطة تساوي الكهربائية، لوحظت الإمتزاز التنافسية بالتأثير الكهربائي بين الكاتيونات المعدنية وأيونات H^+ ضدّ مواقع سالبة متواجدة على سطح DWCNT. بطريقة مماثلة، أظهرت إمتزاز الأحماض الدبالية على DWCNT المحبة للعنصر الكربوني مردود جيد يقدر بحوالي 81%. الحركية الملاحظة تكون أبطأ مما كان عليه في حالة إمتزاز العناصر المعدنية. تم استخدام نموذجي الإمتزاز Freundlich و Langmuir للحصول على علاقة مناسبة مع النتائج التجريبية. من جهة أخرى لم يتمّ تحديد نماذج إمتزاز ال HA على DWCNT.

الكلمات المفتاحية:

أجهزة الإستشعار الكهروكيميائية متناهية الصغر، الإمتزاز، أنابيب الكربون DWCNT، أيونات المعادن، الأحماض الدبالية.

Résumé :

Le but principal de cette étude préliminaire consiste à évaluer les capacités adsorptionnelles des nanotubes de carbone biparois ayant de fortes propriétés diélectriques, en vue d'élaborer des microcapteurs électrochimiques dans le domaine de la surveillance et du monitoring dans le domaine de l'environnement.

Les études cinétiques et des isothermes d'adsorption des ions métalliques (Cu, Cd et Zn) à l'état de traces et des acides humiques ont montré que les l'efficacité de l'adsorption des espèces métalliques sur les DWCNT évolue dans le sens séquentiel suivant : $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$, avec une nette préférence pour le Cu^{2+} . Il est à noter que les cinétiques observées sont très rapides.

Par ailleurs, pour un pH supérieur au point isoélectrique une adsorption compétitive préférentielle par effet électrostatique entre les cations métalliques Cu^{2+} , Cd^{2+} ou Zn^{2+} et les ions H^+ vis-à-vis des sites libres chargés négativement qui existent au niveau de la surface des DWCNT est observée.

D'une manière similaire, l'adsorption des acides humiques sur les DWCNT organophiles étudiés, a montré une très bonne efficacité de l'ordre de 81%. Les cinétiques observées sont plus lentes que dans le cas de la sorption des éléments métalliques. Deux modèles d'adsorption ont été utilisés à savoir, les modèles de Freundlich et Langmuir afin d'en d'écrire les corrélations correspondantes. D'une manière générale, ces modèles rendent bien compte des résultats obtenus.

En revanche les mécanismes mis en jeu dans la sorption des AH sur les DWCNT ne peuvent pas être décrits par les modèles retenus.

Mots clés : microcapteurs électrochimiques, adsorption, nanotube de carbone DWCNT, ions métalliques, acides humiques.

Abstract:

The main purpose of this preliminary study is to assess the adsorption capabilities of double walled carbon nanotubes having strong dielectric properties, in order to develop electrochemical microsensors in the field of surveillance and monitoring in the environmental field.

Kinetic studies and adsorption isotherms of metallic ions (Cu, Cd and Zn) in the state of trace and humic acids showed that the efficiency of adsorption of metal species on DWCNT is moving in the direction following sequence: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, with a clear preference for Cu^{2+} . It should be noted that the kinetics observed are very fast.

In addition, for a pH superior than the isoelectric point, a preferential competitive adsorption preferred by electrostatic effect between the metal cations Cu^{2+} , Cd^{2+} or Zn^{2+} and H^+ ions with respect to the free sites negatively charged which exist at the surface of DWCNT is observed.

In a similar way, the adsorption of the humic acids on the studied organophilic DWCNT showed a very good efficiency of around 81 %. The observed kinetics is slower than in the case of the sorption of metallic ions. Two adsorption models namely, Langmuir and Freundlich were used in order to write the corresponding correlations. In general, these models are well aware of the results.

On the other hand, the mechanisms put stakes in the sorption of HA on DWCNT can't be described by the models selected.

Keywords: electrochemical microsensors, adsorption, carbon nanotube DWCNT, metal ions, humic acids.

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentations (a) d'un feuillet graphène; (b) d'un NTC monoparoi fermé par deux demi-fullerènes ; (c) du fullerène C ₆₀	2
Figure I.2 : (d) Représentation des paramètres géométriques d'un nanotube de carbone, (e) les différents types de nanotube de carbone.....	3
Figure I.3 : Représentations schématiques d'un nanotube de carbone (f) biparoi et (g) multi-Parois.....	4
Figure I.4 : Evolution de la surface spécifique des NTC en fonction du nombre de parois et du diamètre.....	5
Figure I.5 : (a) Image MET de NTC bi-parois (DWCNT), (b) Histogramme de nombre de parois pour une population de 96 NTC, (c) Diamètre interne et externe pour la même population dans b, (d) diamètre interne et externe pour la population de DWCNT.....	8
Figure I.6 : Schéma d'un nanotube avant purification et d'un nanotube après purification....	9
Figure I.7 : Principe d'un capteur.....	11
Figure I.8 : Structure d'un capteur.....	12
Figure II.1 : Aspect du cuivre.....	18
Figure II.2 : Aspect du cadmium.....	21
Figure II.3 : Aspect du zinc.....	25
Figure II.4 : Modèle hypothétique d'un acide humique.....	28
Figure II.5 : Modèle de structure de l'acide humique proposé par Stevenson.....	28
Figure II.6 : Modèle de structure d'acide humique proposé par Andreux (1994).....	29
Figure II.7 : Modèle de structure en 3D d'acide humique proposé par Schulten et Schnitzer.....	29
Figure III.1 : Schéma représentatif du phénomène d'adsorption ; 1 : diffusion à la surface du grain, 2 : diffusion interne (dans les pores), 3 : adsorption.....	38
Figure III.2 : Classification des isothermes d'après Giles.....	39
Figure IV.1 : Schéma représentatif de l'absorption atomique, PYE UNICAM SP9.....	45

Figure IV.2 : Schéma représentatif d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700.....	51
Figure V.1 : Etude cinétique montrant l'évolution de la concentration du métal étudié en fonction du temps.....	54
Figure V.2 : Isothermes d'adsorption du Cu, Cd et Zn sur les DWCNT (Pour $[C_0]=1\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{CNTs}}=1\text{mg}$ et $\text{pH}=5$).....	57
Figure V.3 : Cinétique d'adsorption des AH sur les DWCNT (Pour $[C_0]=10\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{CNTs}}=1\text{mg}$, $T=26\text{ }^\circ\text{C}$).....	58
Figure V.4 : Evolution du rendement d'élimination des AH par les DWCNT en fonction du temps.....	58
Figure V.5 : Isotherme des AH sur les DWCNT (Pour $[C_0]=10\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{CNTs}}=1\text{mg}$, $T=26\text{ }^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=3,5$).....	59
Figure V.6 : Modélisation d'isotherme d'adsorption du Cu sur les DWCNT selon Langmuir et Freundlich.....	61
Figure V.7 : Modélisation d'isotherme d'adsorption du Cd sur les DWCNT selon Langmuir et Freundlich.....	61
Figure V.8 : Modélisation d'isotherme d'adsorption du Zn sur les DWCNT selon Langmuir et Freundlich.....	62

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

AF : Acides Fulviques

AH : Acides Humiques

1/n : Intensité d'adsorption

b : Constante d'équilibre ($L \cdot mg^{-1}$)

C₀ : Concentration initiale du soluté ($mg \cdot L^{-1}$)

C_e : Concentration résiduelle du soluté ($mg \cdot L^{-1}$)

CCVD : dépôt chimique catalytique en phase vapeur (Catalytic Chemical Vapour Deposition)

CVD : dépôt chimique non catalytique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition)

DWCNT : Nanotube de carbone biparois (Double Walled Carbon Nanotube)

ETM : Element Trace Métallique

FET : Field Effect Transistor

H : Humine

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

K : Capacité d'adsorption de Freundlich

MET : Microscopie Electronique à Balayage

MWCNT : Nanotube de carbone multi-parois (Multi-Walled Carbon Nanotube)

NNC : Nanocomposites Nanotubes de Carbone.

NTC : Nanotubes de Carbone

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

pH : Potentiel d'Hydrogène

pKa : Constante d'acidité

Q_e : Quantité du soluté adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($mg \cdot g^{-1}$)

Q_{max} : Quantité maximale d'adsorption à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$)

R² : Coefficient de corrélation

R(%) : Taux d'élimination

SH : Substances Humiques

SWCNT : Nanotube de carbone mono-paroi (**S**ingle **W**alled **C**arbon **N**anotube)

T : Température ambiante (°C)

TPa : Module de Young

THM : Trihalométhanes

UV : Ultra-Violet

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Propriétés des nanotubes de carbone.....	8
Tableau II.1 : Provenance des métaux lourds dans l'environnement.....	14
Tableau II.2 : Principaux effets associés aux éléments listés.....	15
Tableau II.3 : Concentrations en métaux définissant les limites de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS).....	16
Tableau II.4 : Propriétés chimiques du cuivre.....	17
Tableau II.5 : Propriétés chimiques du cadmium.....	21
Tableau II.6 : Propriétés chimiques du zinc.....	24
Tableau II.7 : Teneurs moyennes des éléments chimiques rapportées par Stevenson et Steelink.....	30
Tableau III.1 : Différences entre la physisorption et la chimisorption.....	36
Tableau III.2 : Classification des micropores suivant leurs ouvertures.....	42
Tableau IV.1 : Gamme de concentration pour le dosage des éléments Cu, Cd et Zn par spectrophotomètre d'absorption atomique.....	45
Tableau V.1 (A', B', C') : Résultats des isothermes d'adsorption du Cu, Cd et Zn sur les DWCNT. (A') : Cas du cuivre, (B') : Cas du cadmium et (C') : Cas du zinc.....	56
Tableau V.2 : Résultats de l'isotherme d'adsorption des AH sur les DWCNT.....	59
Tableau V.3 : Modèles de Langmuir et Freundlich.....	60
Tableau V.4 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.....	62

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE BIBIOGRAPHIQUE	
Chapitre I : LES NANOTUBES DE CARBONE	
I.1. Généralités sur les nanotubes de carbone	2
I.1.1. Structure	2
I.1.2. Propriétés	4
I.1.3. Applications	6
I.2. Voies de synthèse	6
I.2.1. Différentes méthodes de synthèse des NTC	6
I.2.2. Synthèse CCVD de nanotubes de carbone biparois	7
- Nanotubes de carbone double parois du CIRIMAT-DWCNT.....	7
- Caractéristiques des nanotubes de carbone.....	8
I.3. Modifications chimiques des nanotubes de carbone	9
I.3.1. Purification	9
I.3.2. Fonctionnalisation	9
I.4. Problèmes environnementaux et sanitaires	10
I.5. Adsorption sur les nanotubes de carbone	10
I.6. Généralités sur les capteurs	11
I.6.1. Définition	11
I.6.2. Structure d'un capteur	11
Chapitre II : LES PRINCIPAUX TYPES DE POLLUANTS	
II.1. Les éléments traces métalliques (ETM)	13
II.1.1. Généralités	13
II.1.2. Sources d'émission	13
II.1.3. Les rejets des ETM dans l'eau	14
II.1.4. La toxicité par les ETM	15
II.1.5. Valeurs réglementaires et recommandations de l'OMS	16
II.1.6. Les ETM étudiés	16

II.1.6.a. Le cuivre.....	16
II.1.6.b. Le cadmium.....	20
II.1.6.c. Le zinc.....	23
II.2. Les acides humiques.....	26
II.2.1. Définition.....	26
II.2.2. Structure des acides humiques.....	27
II.2.3. Composition élémentaire des acides humiques.....	29
II.2.4. Propriétés physico-chimiques des acides humiques.....	30
II.2.5. Effets de la présence des acides humiques dans l'eau.....	31
 Chapitre III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION	
III.1. Généralités.....	33
III.2. Définition de l'adsorption.....	34
III.3. Adsorbants.....	35
III.4. Types d'adsorption.....	35
III.4.1. Adsorption physique ou physisorption.....	35
III.4.2. Adsorption chimique ou chimisorption.....	35
III.5. Facteurs influençant l'adsorption.....	36
III.6. Cinétique d'adsorption.....	37
III.7. Classification des isothermes.....	38
III.8. Modèles d'adsorption.....	40
III.8.1. Modèle de Langmuir.....	40
III.8.2. Modèle de Freundlich.....	41
III.9. Mécanisme d'adsorption.....	41
 PARTIE EXPERIMENTALE	
Chapitre IV : MATERIELS ET METHODES	
IV.1. Les nanotubes de carbone à double parois DWCNT.....	43
IV.2. Application à l'adsorption.....	43
IV.2.1. Etude de l'adsorption des ions métalliques (Cu, Cd, Zn) sur les DWCNT.....	43
IV.2.1.1. Dosage des solutions aqueuses de Cu (II), de Cd (II) et de Zn (II).....	43
IV.2.1.1.1. Préparation des solutions aqueuses mères de Cu (II), de Cd (II) et de Zn (II).....	43
IV.2.1.1.2. Techniques d'analyse.....	44
IV.2.1.2. Méthodes expérimentales.....	46
IV.2.1.3. Exploitation mathématique des isothermes d'adsorption.....	48

IV.2.2. Adsorption des acides humiques sur les nanotubes de carbone à double paroi...	49
IV.2.2.1. Préparation des solutions.....	49
IV.2.2.2. Méthode d'analyse utilisée	
SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE.....	49
IV.2.2.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	51
IV.2.2.4. Protocoles expérimentaux.....	51
Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
V.1. Introduction.....	53
V.2. Adsorption des cations métalliques.....	53
V.2.1. Etude de la cinétique d'adsorption.....	53
V.2.2. Isothermes d'adsorption.....	55
V.3. Adsorption des acides humiques (AH).....	57
V.3.1. Etude cinétique.....	57
V.3.2. Isothermes d'adsorption sur les DWCNT.....	58
V.4. Modélisation mathématique.....	60
CONCLUSION GENERALE.....	64
REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

Introduction générale



INTRODUCTION GENERALE

Depuis leur découverte en 1991, les nanotubes de carbone (CNT) ne cessent de provoquer un réel engouement dans les laboratoires de recherches grâce à leurs propriétés exceptionnelles qui dépassent celles de beaucoup d'autres matériaux existants. Ces propriétés permettent d'envisager leurs éventuelles utilisations dans de multiples applications.

Plusieurs procédés de synthèse ont été développés, optimisés et commercialisés. Certains d'entre eux permettent de produire, à grande échelle, des CNT avec des puretés élevées (certains échantillons contiennent plus de 90 % massique en carbone).

Les microcapteurs électrochimiques constituent sans doute une solution séduisante pour proposer des systèmes simples, rapides et sélectifs pour le dosage et le suivi d'espèces d'intérêt dans le domaine de l'environnement.

Le développement d'un microcapteur nécessite, néanmoins, l'optimisation de deux composantes: une partie sélective (couche sensible), et un système transducteur. Par conséquent, l'étude des propriétés d'adsorption des nanotubes de carbone s'avère intéressante en vue d'applications de ces matériaux dans le domaine de l'analyse environnementale.

Dans ce contexte, l'objectif principal que nous nous sommes fixés est l'étude de l'adsorption des espèces inorganiques (cuivre, cadmium et zinc) et une espèce organique représentée par les acides humiques sur les nanotubes à double parois DWCNT synthétisés au laboratoire CNRS CIRIMAT-LCMIE - Université Paul Sabatier, Toulouse.

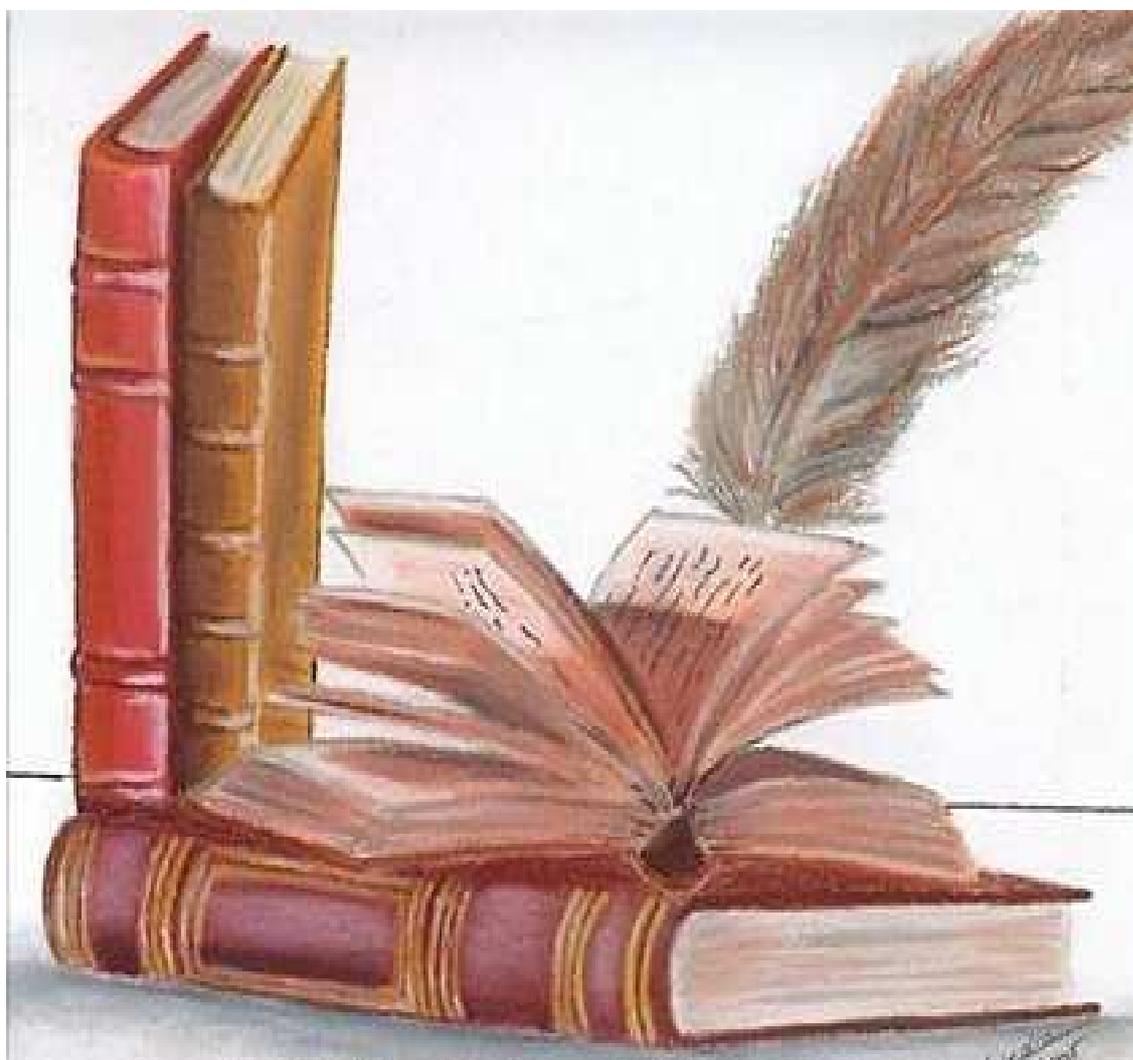
Dans un premier temps, nous chercherons à comprendre l'effet de l'affinité et la sélectivité des nanotubes étudiés vis-à-vis de ces espèces métalliques et organiques. Dans un second temps, nous nous intéresserons particulièrement à effectuer une modélisation de nos résultats expérimentaux ainsi que les performances de l'adsorption sur les DWCNT testés.

Ce manuscrit est structuré en deux parties principales dont voici une brève description:

- La première partie est divisée en trois chapitres : Le premier chapitre présente des rappels sur la structure, les techniques de synthèse, les propriétés des nanotubes et quelques notions de base sur les capteurs seront présentées. Dans ce chapitre, nous rappellerons quelques travaux concernant l'adsorption sur les CNT. Le deuxième chapitre résume quelques propriétés des polluants inorganiques et organiques, suivi d'un troisième chapitre sur l'adsorption.
- Dans la deuxième partie, nous présentons en premier lieu les techniques et les méthodes expérimentales et en second lieu les résultats et discussions. Les résultats sont consacrés à l'étude de l'adsorption des espèces métalliques et des acides humiques et la modélisation de l'adsorption sur des nanotubes à double parois purifiés et fonctionnalisés.

Enfin, une conclusion et des perspectives achèvent ce présent mémoire.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE I

LES NANOTUBES DE CARBONE

LES NANOTUBES DE CARBONE

I.1. Généralités sur les nanotubes de carbone

Elément chimique parmi les plus abondants, le carbone est à la base de presque tous les composants essentiels à la vie, comme l'ADN, les protéines et les huiles. Cependant il n'existe que sous deux formes pures à l'état naturel: le graphite et le diamant [1] [2].

I.1.1. Structure

Depuis leur découverte par Iijima en 1991 [3], 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 monoparoi) à quelques dizaines de nanomètres (NTC multiparois) et leur longueur de quelques microns à quelques centaines de microns, 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 [4].

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 : C_{60} , Figure I.1 (c)). [5]

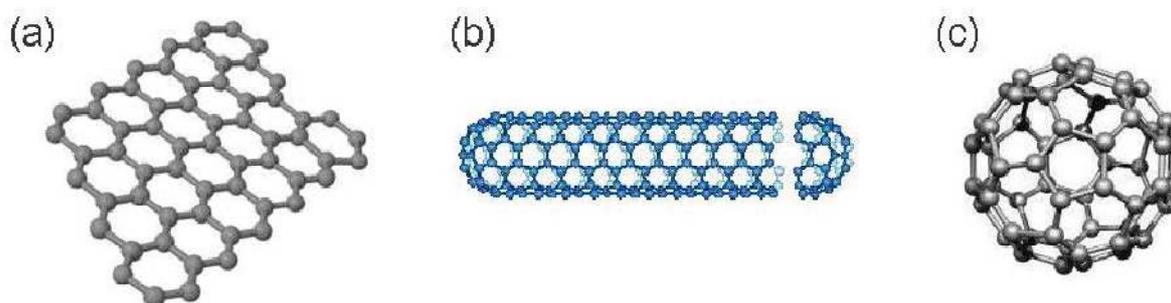


Figure I.1 : Représentations (a) d'un feuillet graphène; (b) d'un NTC monoparoi fermé par deux demi-fullerènes ; (c) du fullerène C_{60} .

L'hybridation des atomes de carbone d'un NTC idéal, est sp^2 et chaque atome de carbone présente une liaison double et deux simples avec les atomes voisins. Un NTC mono-paroi (SWCNT) est constitué d'un feuillet de graphène enroulé. Selon la façon dont le feuillet est enroulé ceci engendre la formation de NTC de type zigzag, armchair ou chiral (Figure I.2). Les NTC multi-parois (MWCNT) sont constitués de tubes concentriques de NTC mono-paroi reliés entre eux par des liaisons de Van der Waals.

Les nanotubes de carbone double-parois (DWCNT) constituent une classe particulière de (MWCNT) [6] [7].

La structure du NTC est définie par un vecteur chiral (\vec{C}_h) qui s'exprime dans la base du feuillet graphène à l'aide de deux indices entiers n et m : $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ (Figure I.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 [5] [8].

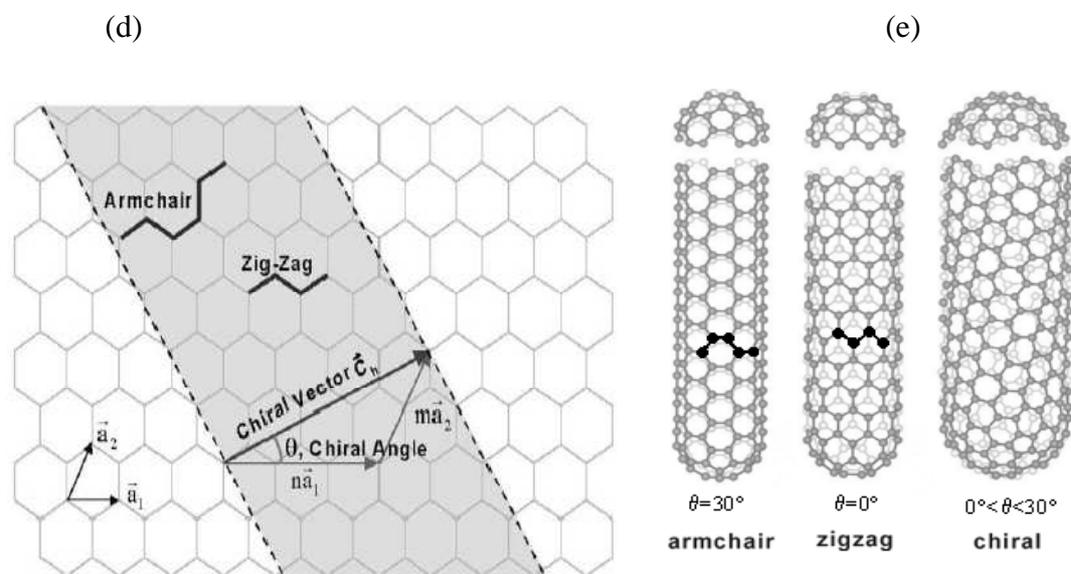


Figure I.2 : (d) Représentation des paramètres géométriques d'un nanotube de carbone. (e) les différents types de nanotube de carbone [9] [10] [11].

Un NTC peut être composé d'une paroi unique, on parle de NTC monoparoi (SWNT pour "single-walled", Figure I.1 (b)), ou de plusieurs parois concentriques et on parle alors de NTC multiparois (MWNT pour "multi-walled", Figure I.3 (g)). Les NTC double parois ou biparois (DWNT pour "double-walled", Figure I.3 (f)) sont un cas particulier à la frontière entre les SWNT et les MWNT en général.

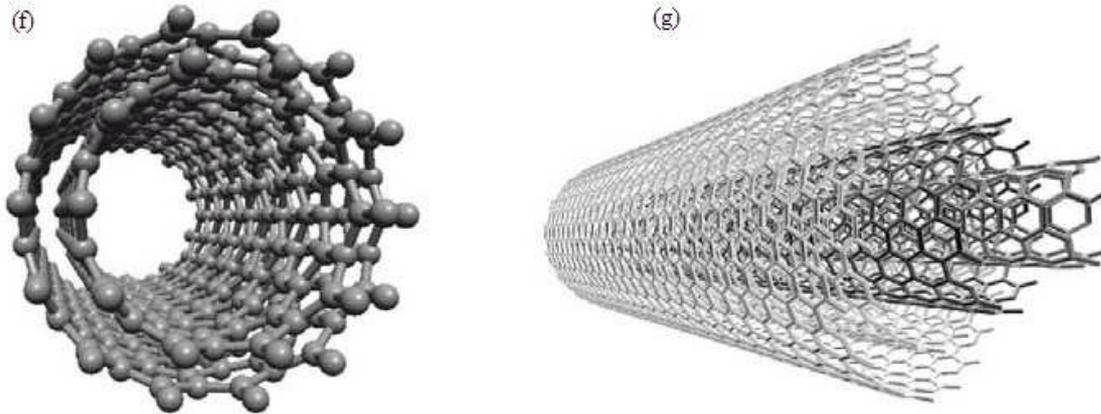


Figure I.3 : Représentations schématiques d'un nanotube de carbone (f) biparois et (g) multiparois.

I.1.2. Propriétés

Les NTC présentent généralement une grande surface spécifique, pouvant atteindre théoriquement $1310 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour des SWCNT fermés et isolés. En pratique, les NTC sont souvent regroupés en faisceaux et contaminés par des sous-produits de synthèse, conduisant à des valeurs de surfaces spécifiques plus modestes. L'augmentation du nombre de parois et à un moindre degré celle du diamètre, conduit aussi à une diminution de la surface spécifique des NTC (Figure I.4) [5].

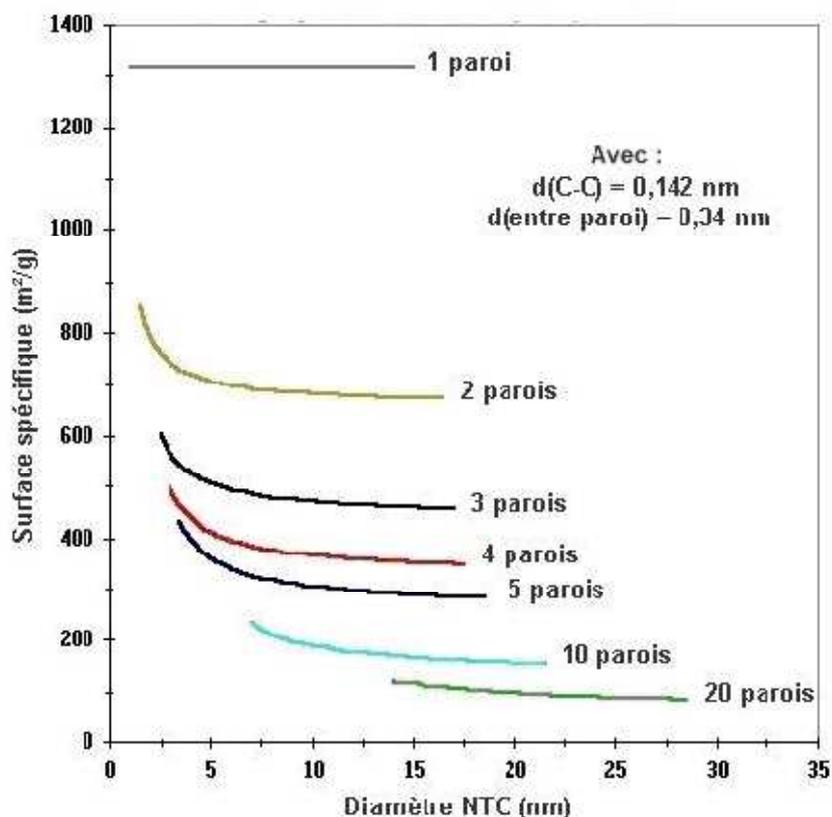


Figure I.4 : Evolution de la surface spécifique des NTC en fonction du nombre de parois et du diamètre [5] [12].

De la structure des NTC vont dépendre la plupart de leurs propriétés et en particulier les propriétés électriques. Ainsi, ils sont de type métallique si la différence $n - m$ est un multiple de 3 et de type semi-conducteur dans les autres cas (deux tiers dans le cas des SWNT). Pour les semi-conducteurs, la largeur de la bande d'énergie interdite diminue lorsque le diamètre du NTC augmente [5] [13].

Les propriétés mécaniques des NTC sont exceptionnelles. Ils ont un module de Young de l'ordre du TPa (celui de l'acier est de l'ordre de 0,2 TPa) et leur limite élastique peut atteindre 20 fois celle de l'acier [5].

En règle générale, les propriétés exceptionnelles des NTC ont tendance à se dégrader lorsque le nombre de parois augmente, pour tendre progressivement vers celles du graphite. Pour les propriétés thermiques : comme pour la conductivité électrique, la conductivité thermique a d'abord été mesurée sur un film dense d'agrégat de nanotubes. Dans ce cas, la valeur mesurée de $35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est bien inférieure à la valeur théorique de $6000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Mais les mesures sur des nanotubes multi parois individuels [16] montrent des valeurs de $3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, proches de la théorie [9] [14].

I.1.3. Applications

Les applications des NTC sont de plus en plus nombreuses et diverses. Ils peuvent être utilisés:

- Comme vecteurs médicamenteux et thérapeutiques ;
- Pour le stockage et le transport de l'énergie ;
- Dans la conception de matériaux composites ;
- En nanoélectronique dans la conception de FET (Field Effect Transistor) par exemple, dans le cas de NTC semi-conducteurs, ou encore comme interconnexions pour les NTC métalliques ;
- Comme pointe pour de la microscopie en champ proche.

Différentes applications en médecine (vectorisation de médicaments, reconstruction tissulaire, ...) sont envisagées puisque plusieurs auteurs ont démontré la biocompatibilité de certains NTC [15].

D'autre part, les NTC sont utilisés dans la fabrication d'objets usuels. Ils sont utilisés dans certains équipements sportifs tels que les raquettes de tennis, les battes de baseball, les clubs de golf, les carrosseries de formule 1, les cadres de vélo (un vélo dont le cadre contenait des NTC, lui permettant d'avoir une masse inférieure au kilogramme, a été utilisé lors du Tour de France 2005 par l'équipe Phonak). Ils se retrouvent également dans des pneumatiques pour faciliter l'écoulement des charges électriques et les renforcer mécaniquement. Des prototypes d'écran plats sont déjà opérationnels (Samsung, Motorola), les NTC y jouent un rôle de nanocanons à électrons [5] [16].

I.2. Voies de synthèse

I.2.1. Différentes méthodes de synthèse des NTC

Les synthèses des NTC se réalisent principalement selon trois voies : l'arc électrique, l'ablation laser et le dépôt chimique en phase vapeur, catalytique ou non (CCVD ou CVD).

Par la méthode de l'arc électrique, les MWNT sont fabriqués courts et rigides entre deux électrodes de graphite et des SWNT en présence de catalyseur dans les électrodes. Dans l'ablation laser, le carbone est vaporisé avec un faisceau laser. Dans le cas

d'une cible en graphite non dopée, les MWNT sont obtenus, et de longs SWNT sont regroupés en faisceaux si la cible en graphite est associée à des métaux catalytiques [5]. Ceux-ci sont des méthodes "haute température" et de rendement limité. De plus. Dans le cas de l'arc électrique, la proportion de NTC ne dépasse généralement pas 30%.

Le dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD) est une voie permettant de synthétiser des nanofibres, des MWNT ou des SWNT selon les conditions opératoires et les catalyseurs utilisés.

Cette méthode permet aussi la synthèse de NTC à grande échelle. C'est la technique principale pour la synthèse industrielle des NTC [5].

I.2.2. Synthèse CCVD de nanotubes de carbone biparois

Les DWNT représentent une catégorie à part des NTC. Ils sont proches des SWNT en ce qui concerne leurs morphologies et la plupart de leurs propriétés, avec l'avantage d'avoir une paroi externe à laquelle de nombreuses modifications peuvent être apportées sans toucher à la paroi interne.

L'équipe Nanocomposites Nanotubes de Carbone (NNC) du CIRIMAT a développé la première synthèse de DWNT en grande quantité (1 g de DWNT pour 10 g de catalyseur) par décomposition d'un mélange H_2/CH_4 sur un catalyseur Co/Mo-MgO, avec une grande sélectivité (environ 80 % des NTC sont biparois, Figure I.5). L'équipe a initialement développé ces catalyseurs à base de MgO afin de permettre une élimination facile et totale du support oxyde [5].

La synthèse, l'extraction et les techniques de caractérisation des nanotubes de carbone DWCNT du CIRIMAT sont évoquées en annexe 1 [17].

Nanotubes de Carbone double parois du CIRIMAT – DWCNT

Un des éléments différenciant de ces travaux de thèse menée en partenariat avec le CIRIMAT est que les nanotubes de carbone sont directement produits par eux même (CIRIMAT). Dans la quasi-totalité des études relatives aux polymères thermodurcissables chargés de nanotubes de carbone, les nanotubes sont approvisionnés auprès de divers fournisseurs tels que RICE, Nanocyl, ARKEMA ou Future Carbon. Dans tels cas, il est plus rare que les auteurs de travaux relatifs aux thermodurcissables chargés de NTC aient entrepris une quelconque caractérisation des NTC qu'ils emploient.

Les informations se limitent très généralement au type de NTC, mono, double ou multi parois. Or, des données telles que la pureté et les caractéristiques géométriques sont des paramètres à prendre en considération lorsqu'on cherche à étudier l'influence des nanotubes sur les différentes propriétés de la matrice.

La production de nanotubes de carbone biparoi (DWCNT) a donc été réalisée au CIRIMAT par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (*Catalytical Chemical Vapour Deposition*) CCVD. Une première étape de la synthèse est l'élaboration de catalyseurs à base de Co et de MgO. Ces catalyseurs sont déposés dans un four CVD. Sous certaines conditions de température, pression et de flux de gaz (hydrocarbure et azote), la synthèse de Nanotube de Carbone à majorité biparoi se produit [17].

Caractéristiques des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone produit au CIRIMAT seront employés pour toutes les étapes expérimentales de ces travaux de thèse (Tableau I.1) et (Figure I.5).

Tableau I.1 : Propriétés des nanotubes de carbone [17]

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

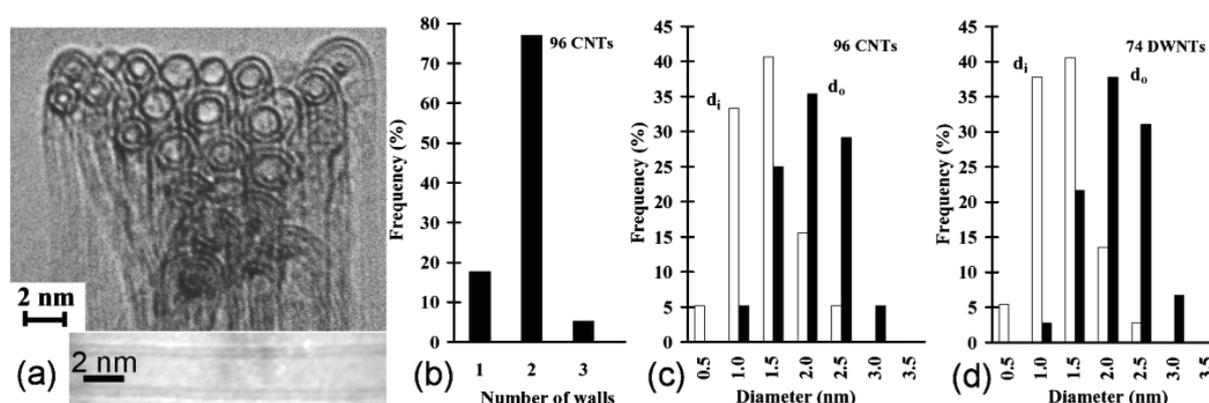


Figure I.5 : (a) Image MET de NTC bi-parois (DWCNT), (b) Histogramme de nombre de parois pour une population de 96 NTC, (c) Diamètre interne et externe pour la même population dans b, (d) diamètre interne et externe pour la population de DWCNT [5] [17].

I.3. Modifications chimiques des nanotubes de carbone

I.3.1. Purification

Les échantillons de NTC bruts de synthèse contiennent en général des espèces carbonées autres que des NTC, telles que du carbone amorphe, des nanofibres de carbone et des nanoparticules métalliques. Plusieurs méthodes d'élimination du catalyseur et/ou du support en modifiant au minimum les propriétés NTC sont disponibles, par voie sèche ou humide.

Par voie sèche, la purification des NTC peut s'effectuer par chauffage d'une poudre de NTC sous atmosphère contrôlée. Cette étape est souvent suivie d'un lavage acide. L'air, l'oxygène, la vapeur d'eau sont les méthodes les plus utilisées. Le lavage ultérieur par HCl des échantillons ainsi traités permet aussi d'éliminer les métaux résiduels.

Dans le cas de la voie humide, les NTC sont traités par une solution acide et oxydante, par exemple de HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 , KCr_2O_7 ou H_2O_2 , ou encore d'un mélange de ces différentes solutions. Il n'y a pas de technique universelle, elles dépendent fortement de chaque échantillon et de sa méthode d'élaboration [18].

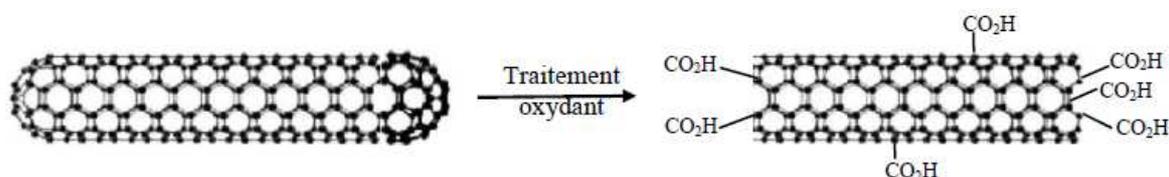


Figure I.6 : Schéma d'un nanotube avant purification et d'un nanotube après purification [9].

I.3.2. Fonctionnalisation

La fonctionnalisation des DWNT permet de modifier uniquement les propriétés de la paroi externe sans toucher à la paroi interne, ce qui devrait permettre de conserver la majeure partie de leurs propriétés. Nous distinguons deux types de fonctionnalisation.

En ce qui concerne la fonctionnalisation covalente, divers traitements oxydants (HNO_3 , $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2O_2 , solution piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$), eau régale,...etc.) peuvent attaquer les extrémités ainsi que les défauts de structure à la surface des NTC. Ils endommagent donc les NTC tout en greffant des groupements chimiques oxygénés ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, etc.) qui pourront servir de point d'ancrage pour une fonctionnalisation covalente ultérieure. L'halogénéation: les cyclo-additions, ou les additions radicalaires peuvent aussi

permettre une fonctionnalisation covalente des NTC. La fonctionnalisation covalente des NTC modifie leurs propriétés électroniques, leurs comportements vis-à-vis des solvants ainsi que leurs propriétés mécaniques (fragilisation).

La fonctionnalisation non-covalente est basée sur l'adsorption (π - π stacking ou autre). Cette approche est utilisée essentiellement pour la séparation des faisceaux de NTC et la préparation de suspensions de NTC, ainsi que pour la réalisation de matériaux composites. Différentes molécules peuvent ainsi s'adsorber de façon non-covalente à la surface des NTC : des polymères, des composés aromatiques, des tensioactifs ou des biomolécules [19].

I.4. Problèmes environnementaux et sanitaires

Les nanotubes de carbone ont des propriétés qui suscitent beaucoup d'espoirs industriels, mais- outre leurs couts élevés en début et fin de cycle de vie notamment, ou en cas de dispersion accidentelle, les nanotubes, comme d'autres nanomolécules, présentent des risques de pollution nanométrique. Compte tenu de leurs petites tailles, les nanotubes peuvent facilement être adsorbés par l'organisme, et compte tenu de leurs caractères de cycle benzénique polymérisé, la question de l'intercalement entre les cycles d'ADN et des risques élevés de cancers en résultant sont objet à interrogations [20].

I.5. Adsorption sur les nanotubes de carbone

Li. Y & al. (2003) [21] ont trouvé dans leurs résultats expérimentaux que la capacité d'adsorption du cadmium sur les CNT oxydé augmente, en raison des groupements fonctionnels présentés par l'oxydation.

Lu .C & Chiu. H, (2006) [22] ont étudié l'adsorption du zinc (II) sur les nanotubes de carbone purifiés pour retirer les caractéristiques d'adsorption du zinc sur les SWCNT et MWCNT.

Issa Kandah.M et al. (2007) [23] ont caractérisé les CNT par MET et d'autres techniques et par la suite, ils ont étudié les effets du temps d'adsorption, du pH de la solution et des concentrations d'ions de nickel initiales sur l'assimilation d'adsorption de Ni^{2+} et après la modélisation, ils ont constaté que les deux modèles de Langmuir et de Freundlich correspondent aux valeurs expérimentales très bien, ses résultats ont montrés que les CNT peuvent être utilisé comme un effectif adsorbant en raison de la haute capacité d'adsorption aussi bien que le temps court d'adsorption pour réaliser l'équilibre.

D'après **Purnachadra Rao.G & al.** (2007) [24] les capacités d'adsorption des éléments métalliques sur les CNT sont remarquablement accrues après leurs oxydations par NaOCl, HNO₃ et des solutions KMNO₄ et une telle surface des CNTS montre le grand potentiel comme adsorbant pour des applications de protection de l'environnement.

Wu.C (2007) [25] a évalué l'efficacité d'adsorption du Cu²⁺ sur les CNT et ceux modifiés par HNO₃ et NaOCl, il a comparé ces deux adsorbants et il a constaté que le HNO₃ et NaOCl ont augmenté le volume de pore et la taille de pore moyenne des CNT.

Tofighy.M et al. (2011) [26] ont utilisé les modèles de Langmuir et Freundlich pour décrire le comportement d'adsorption des ETM (Element Trace Metallique) par des CNT oxydées et les résultats obtenus ont confirmé que les CNT oxydés peuvent être utilisés comme un adsorbant efficace pour l'élimination des ions métalliques de l'eau. Donc, les CNT ont la bonne application potentielle dans la protection environnementale.

I.6. Généralités sur les capteurs

I.6.1. Définition

Par définition, un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique, biologique... en une grandeur électrique, généralement une tension ou un courant (Figure I.7 présente le principe d'un capteur) [27]

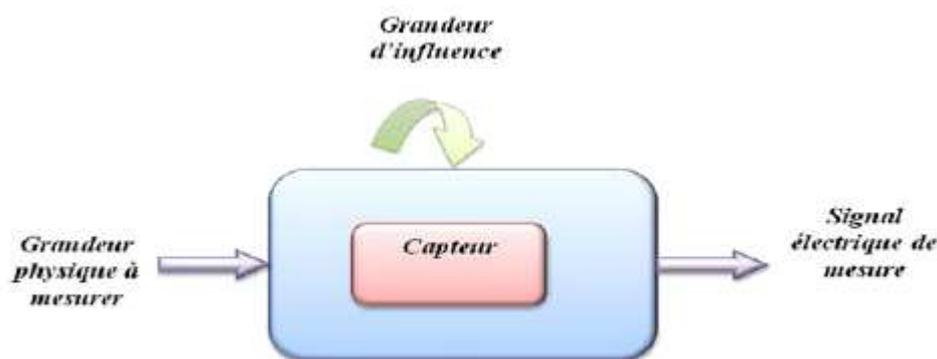


Figure I.7 : Principe d'un capteur

I.6.2. Structure d'un capteur

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous (Figure I.8) [27]

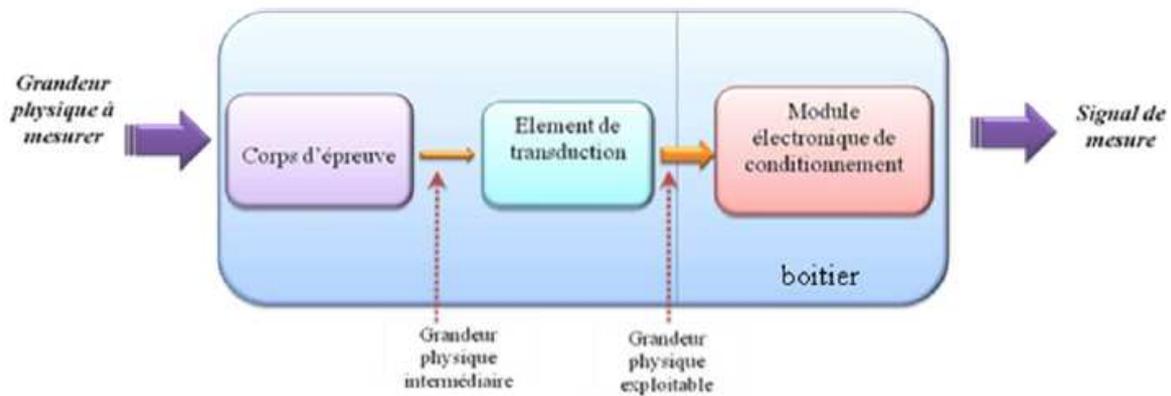


Figure I.8 : Structure d'un capteur

I.6.2.1. Le corps d'épreuve

Le corps d'épreuve est un élément sensible qui régit à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable.

I.6.2.2. Transducteur

Le transducteur est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.

I.6.2.3. Le boîtier

Le boîtier est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.

I.6.2.4. L'électronique de conditionnement

C'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait le lien entre le capteur et le système de contrôle commande. Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique.

CHAPITRE II

LES PRINCIPAUX TYPES DE POLLUANTS

LES PRINCIPAUX TYPES DE POLLUANTS

II.1. Les éléments traces métalliques (ETM)

II.1.1. Généralités

On appelle éléments traces métalliques les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g.cm^{-3} [28]. Ils se retrouvent le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces. Ces éléments sont en général : l'arsenic (As), **le cadmium (Cd)**, le chrome (Cr), **le cuivre (Cu)**, le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se) et **le zinc (Zn)** et les plus toxiques d'entre eux sont : le mercure, **le cadmium** et le plomb [29].

II.1.2. Sources d'émission

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries, l'industrie verrière, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, La circulation routière génère elle aussi des pollutions aux plombs et zinc [28].

L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les procédés physico-chimiques et la concentration-évaporation mais la diversité des polluants complexifie davantage les méthodes de traitement. En règle générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles [28].

Ceux-ci sont présents dans l'eau, l'air, le sol, les sédiments et sous forme de minerais dans les roches [30]. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Selon leurs cheminements, ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants [28].

Outres ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas d'éléments métalliques traces participent aussi à leurs diffusion dans l'environnement. Les sources des ETM dans l'environnement sont diverses; le tableau II.1 en donne quelques exemples.

Tableau II.1 : Provenance des métaux lourds dans l'environnement [30].

Elément	Sources
Cd	Extraction et fonderie du plomb et du zinc, décharges industrielles, déchets miniers
Cr	Additif des eaux de refroidissement
Cu	Déchets domestiques et industriels, mines, lixiviation de minéraux
Hg	Déchets industriels, mines, pesticides, charbon
Ni	Sources géologiques naturelles, industries, mines
Pb	Industrie, mines, plomberie, charbon, essence
Zn	Déchets industriels, plomberie

II.1.3. Les rejets des ETM dans l'eau

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 ETM, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les ETM 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 [28].

II.1.4. La toxicité par les ETM

La toxicité des ETM a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge,...etc [28]. Dans la plupart des cas, la présence des ETM dans les eaux entraîne une toxicité soit aigue ou chronique et ce en fonction de leurs concentrations, de leurs durées d'exposition et des conditions environnantes [31].

Le tableau suivant (Tableau II.2) présente une synthèse des effets majeurs sur la santé mis en évidence pour les éléments considérés.

Tableau II.2 : Principaux effets associés aux éléments listés [32].

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommages sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr(VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aiguë
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	-Essentiel à faibles doses ; -Toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à de fortes teneurs

II.1.5. Valeurs réglementaires et recommandations de l'OMS

Le Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, impose des concentrations inférieures ou égales aux limites de qualité définies dans le tableau II.3.

Ce tableau présente également les teneurs limites recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (WHO. Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact Sheets).

Tableau II.3 : Concentrations en métaux définissant les limites de qualité d'une eau potable (Législation Française, OMS) [32].

Elément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS
As	10 $\mu\text{g.L}^{-1}$	10 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Cd	5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$	3,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Cr	50 $\mu\text{g.L}^{-1}$	50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (chrome total)
Cu	2,0 mg.L^{-1}	2,0 mg.L^{-1}
Hg	1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (mercure total)	1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (mercure total)
Ni	20 $\mu\text{g.L}^{-1}$	20 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Pb	10 $\mu\text{g.L}^{-1}$	10 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Se	10 $\mu\text{g.L}^{-1}$	10 $\mu\text{g.L}^{-1}$
Zn	Non précisée	Non précisée Pas d'effets néfastes sur la santé observés pour les teneurs généralement mesurées dans l'eau destinée à la consommation

II.1.6. Les ETM étudiés

II.1.6.a. Le cuivre

a.1. Introduction

Le cuivre Cu est un élément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il

entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg.L^{-1} sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniac, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [28].

a.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous [28] :

Tableau II.4 : Propriétés chimiques du cuivre

Numéro atomique	29
Masse atomique	$63,546 \text{ g.mol}^{-1}$
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	$8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20 °C
Température de fusion	1083 °C
Température d'ébullition	2595 °C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0,128 nm
Rayon ionique	0,096 nm (+1) ; 0,069(+3)
Isotopes	2
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Energie de première ionisation	$743,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Energie de deuxième ionisation	1946 kJ.mol^{-1}
Potentiel standard	$+0,522\text{V (Cu}^+/\text{Cu)} ; +0,345\text{V (Cu}^{2+}/\text{Cu)}$
Découverte	Connu dès la préhistoire



Figure II.1 : Aspect du cuivre

a .3. Effet sur la santé

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple).

La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture.

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition. Les gens qui vivent dans des maisons ayant encore des tuyauteries en plomb sont exposés à des niveaux de cuivre plus élevés. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux. L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent.

Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. Ils n'ont pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène [28].

a .4. Impact sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées.

Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé.

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples: l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure.

Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre. Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près

des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés.

Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des micro-organismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations [28].

II.1.6.b. Le cadmium

b.1. Introduction

Le cadmium est un métal blanc argenté, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air. Il a des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C.

Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de 8 650 kg/m³. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Les principaux composés du cadmium utilisés dans l'industrie sont l'oxyde (CdO), le sulfure (CdS), le chlorure (CdCl₂), le bromure (CdBr₂) et le sulfate (CdSO₄). La production du cadmium s'est considérablement amplifiée depuis la seconde guerre mondiale. Dans le monde occidental elle s'élevait à 15000 tonnes en 1990 [28].

b.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. La masse molaire atomique du cadmium (Cd) est de 112,4 g.mol⁻¹ [28].

Tableau II.5 : Propriétés chimiques du cadmium

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de fusion	321 °C
Température d'ébullition	767 °C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,097 nm (+2)
Isotopes	
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Energie de première ionisation	866 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,402 V
Découverte	1817. Son nom vient de la mine de zinc de Kadmos près de Thèbes

**Figure II.2 Aspect du cadmium****b.3. Effet sur la santé**

On peut trouver principalement le cadmium dans la croûte terrestre. Il est toujours présent en combinaison avec du zinc. Il est présent aussi dans l'industrie comme sous-produit inévitable de l'extraction du zinc, du plomb et du cuivre. On le trouve dans les pesticides et les engrais, il peut donc pénétrer dans l'environnement par le sol.

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humains. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées.

On est exposé à un niveau significativement plus élevé de cadmium lorsque des gens fument. Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent du fait d'une alimentation riche en cadmium.

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort.

Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps [28].

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont:

- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants
- Fracture des os
- Echec de reproduction et même, probablement, infertilité
- Problèmes au système nerveux central
- Problèmes au niveau du système immunitaire
- Désordre psychologique
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer

b.4. Impact sur l'environnement

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an et la moitié Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche. De plus le cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines. Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais bio-industriels.

Du calcium peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Grâce à la mise en place de règle, peu

de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries.

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouve dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production.

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols.

Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait. Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci a des conséquences pour la structure du sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol.

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio accumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier entre les organismes aquatiques. Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce. Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau [28].

II.1.6.c. Le zinc

c .1. Introduction

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2. Le nom dérive du mot Zinke en ancien allemand,

ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable. La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels...etc. Le laiton, alliage de cuivre et de zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles,) représentent 14 % de la consommation de zinc, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11%. Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). C'est le sulfure le plus fréquent sur la surface de la terre. Il peut contenir des impuretés métalliques.

c .2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du zinc sont données dans le tableau ci-dessous [28].

Tableau II.6 : Propriétés chimiques du zinc

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de fusion	420 °C
Température d'ébullition	907 °C
Rayon atomique (Van Der Waals)	0,138 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+2)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Energie de première ionisation	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,763 V
Découverte	Connu dès l'antiquité



Figure II.3: Aspect du zinc

c .3. Effet sur la santé

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires [28]. Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait.

c .4. Impact sur l'environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau.

Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer.

Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles.

Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés. Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait[28].

II.2. Les acides humiques

II.2.1. Définition

L'acide humique est une macromolécule organique complexe, constituante des substances humiques, provenant de la décomposition des débris végétaux. Les AH sont des macromolécules chargées négativement et de poids moléculaire très élevé, de couleur gris, noir et brun foncé, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides. Les acides humiques sont riches en carbone et en groupements fonctionnels tels que les fonctions acides (COOH) et hydroxyles (OH).

Leur grande réactivité avec les métaux, dans les sols et les milieux aquatiques, et la diversité de leurs propriétés physiques sont remarquables. Ils fixent les métaux lourds, les pesticides et les herbicides et inactivent les enzymes microbiennes, une propriété exploitée dans l'épuration biologique et la préparation d'eau potable.

Les acides humiques (AH) donnent à l'eau de certaines rivières une coloration jaune brun en même temps qu'une acidité pouvant aller jusqu'à pH 4.

Les AH gris sont peu mobiles dans le sol, mais ils peuvent se lier fortement avec les éléments présents dans cette matrice tels que les argiles pour former des complexes argilo-humiques très stables, tandis que les acides humiques **bruns** donnent des complexes relativement peu stables [33].

II.2.2. Structure des acides humiques

Jusqu'à présent, en raison de l'instabilité et la complexité de la matrice du sol, la structure moléculaire des acides humiques est mal définie. Dans ce cadre, en utilisant différentes méthodes, plusieurs travaux ont été développés pour déterminer une structure pour les acides humiques. Ces études montrent que les acides humiques sont des polymères constituant plusieurs chaînes aliphatiques (hydrocarbures, acides et esters), groupements polymérisés tels que les polyphénols, polyquinones et de nombreuses fonctions carboxyliques ainsi que les noyaux benzéniques simples, les quinolinones, les coumarines et les flavones. Le modèle hypothétique et les structures proposés par Stevenson, Andreux et Schulten et Schnitzer sont représentés dans les figures (II.4, II.5, II.6, II.7) [33].

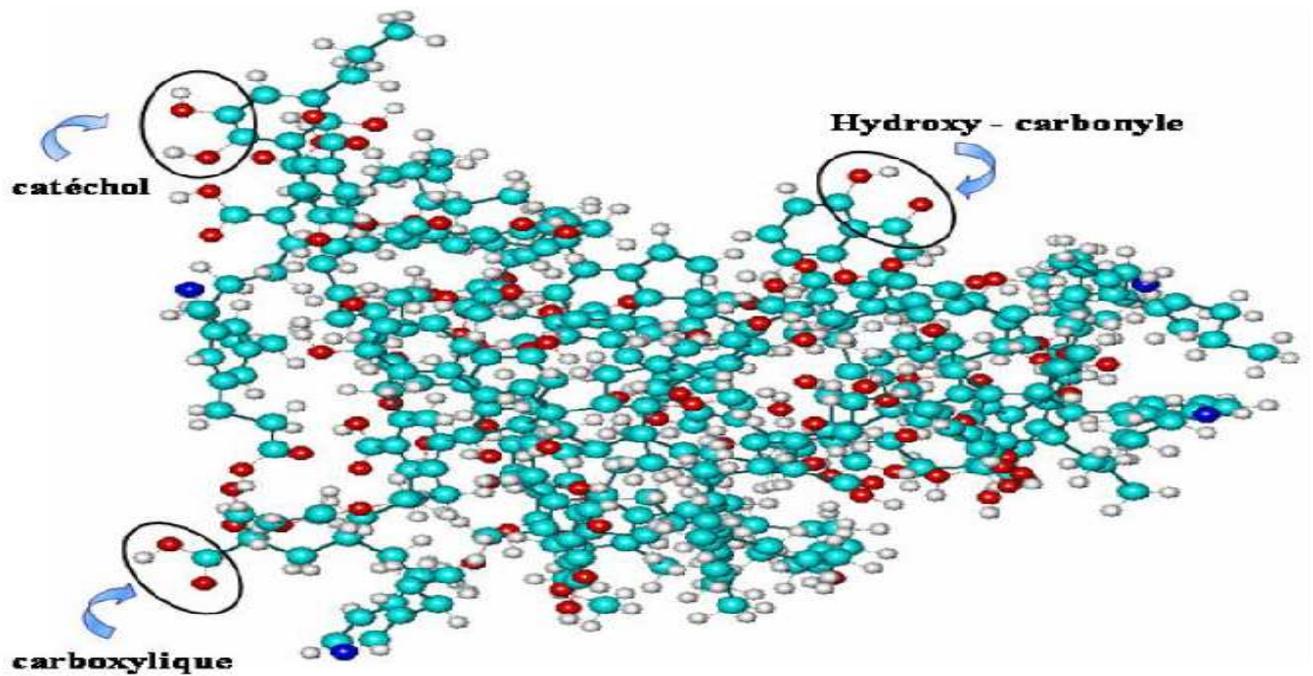


Figure II.4 : Modèle hypothétique d'un acide humique [34].

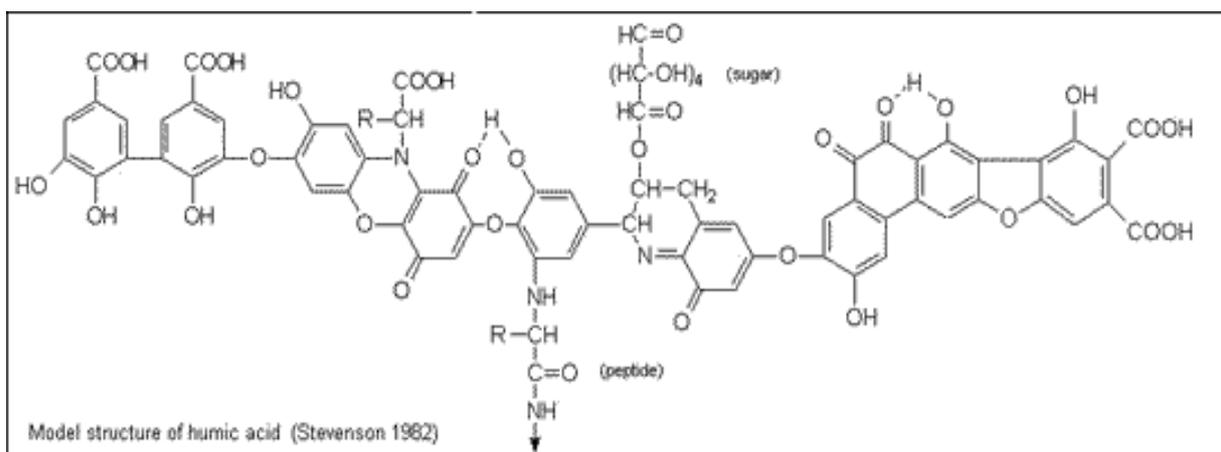


Figure II.5 : Modèle de structure de l'acide humique proposé par Stevenson [35]

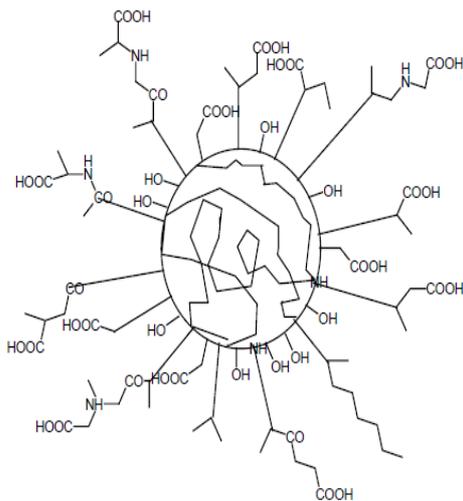


Figure II.6 : Modèle de structure d'acide humique proposé par Andreux (1994).

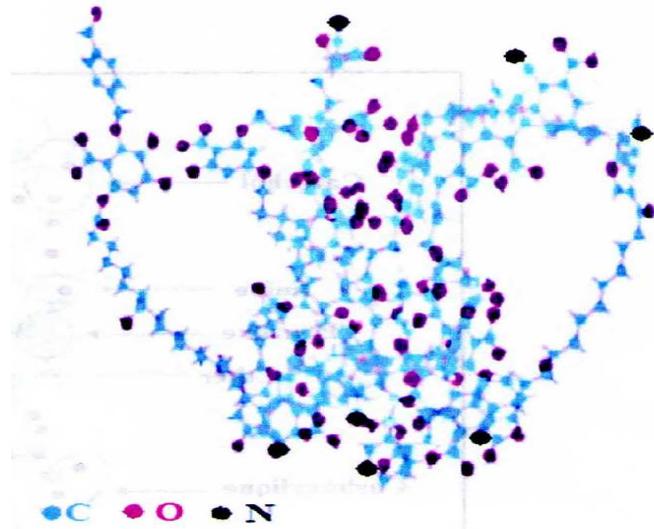


Figure II.7 : Modèle de structure en 3D d'acide humique proposé par Schulten et Schnitzer.

Les acides humiques sont des substances hydrophobes avec un poids moléculaire élevé et sont peu solubles dans l'eau. Leur structure est constituée par un grand nombre de groupements fonctionnels. La formule chimique moyenne est $C_{10}H_{12}O_5N$.

Le rapport atomique O/C est environ de 0,5 [36].

Il existe deux groupes d'acides humiques à propriétés entièrement différentes:

a) Les acides humiques "jeunes": encore peu polymérisés, proches des acides fulviques qui sont peu résistants à la biodégradation microbienne. Ces acides jeunes peuvent provenir de deux sources: dans les milieux biologiquement actifs, ils résultent de la polymérisation rapide de composés hydrosolubles par oxydations enzymatique, dans les milieux acides et peu actifs, ils proviennent d'une fragmentation progressive de molécules de lignite.

b) Les acides humiques "évolués"; à grosses molécules et à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales (acides humiques gris). Ils sont résistants à la biodégradation microbienne et leurs liaisons avec les argiles sont très intimes [37].

II.2.3. Composition élémentaire des acides humiques

Parmi les éléments chimiques essentiels constituant les acides humiques sont le carbone, l'hydrogène, l'azote, le soufre et l'oxygène. Les teneurs moyennes rapportées par Stevenson et Steelink sont données dans le tableau II.7 [36].

Tableau II.7 : Teneurs moyennes des éléments chimiques rapportées par Stevenson et Steelink

Élément constituant l'acide humique	Stevenson (%)	Steelink (%)
Carbone	50,0-60,0	53,8-58,7
Oxygène	30,0-35,0	32,8-38,3
Hydrogène	4,0-6,0	0,8-4,3
Azote	2,0-6,0	0,8-4,3
Soufre	0,0-2,0	0,1-1,5

Les rapports en nombre d'atome des teneurs en éléments chimiques (O/C et H/C) permettent de différencier les acides humiques. La fraction hydrogène/carbone est inversement proportionnelle à l'aromaticité ou au degré de condensation des AH. L'oxygène représente l'élément majeur des groupements fonctionnels et les sites actifs responsables de la réactivité de l'acide humique. En effet, le calcul de la valeur du rapport oxygène/carbone (O/C) peut donner une estimation de l'affinité de l'acide humique pour les ions métalliques. On rappelle que la basicité des AH est assurée par les doublets non liants qui se trouvent sur l'oxygène. Alors la formation des complexes humiques avec les métaux se fait principalement par la coordination des sites chélateurs de l'acide humique ayant les atomes d'oxygènes tels que la fonction acide carboxylique, le groupement catéchol et le groupement hydroxy-carbonyle [36].

II.2.4. Propriétés physico-chimiques des acides humiques

Les propriétés chimiques des acides humiques sont dues à la fois aux divers groupes fonctionnels et à la structure des molécules. *Sposito* souligne que quatre propriétés dominent leur comportement [36] :

- ✓ **Polyfonctionnalité** : l'existence d'une variété de groupements fonctionnels et leur large réactivité typique aux mélanges de polymères hétérogènes.
- ✓ **Charge macromoléculaire**: le développement d'une charge négative sur le squelette macromoléculaire qui affecte la réactivité des groupements fonctionnels et la conformation de la macromolécule ;

- ✓ **Hydrophilicité** : la tendance à former des fortes liaisons hydrogène avec des molécules d'eau solvant les groupes polaires comme COOH et OH ;
- ✓ **Labilité structurale** : la capacité à former des associations intermoléculaires et à changer de conformation moléculaire est en relation avec les changements des conditions de pH, d'oxydoréduction, de concentration d'électrolyte et de complexation de ses groupes fonctionnels

II.2.5. Effets de la présence des acides humiques dans l'eau :

En ce qui concerne la présence des acides humiques (teneurs en substances humiques) dans les eaux destinées à la potabilisation, les conséquences connues sont les suivantes :

- ✓ Ils sont souvent à l'origine de colorations ou de mauvais goûts rebutants pour le consommateur ;
- ✓ Modification du transfert de micropolluants: les matières humiques peuvent absorber d'autres molécules organiques comme les pesticides et inhiber leur dégradation. Elles peuvent également former des complexes solubles ou insolubles avec certains éléments métalliques.
- ✓ En ce qui concerne le traitement, la présence des matières humiques implique un dispositif plus conséquent et donc plus coûteux en structures et en réactifs ;
- ✓ Dans les eaux distribuées, les matières humiques favorisent la formation des trihalométhanes (THM) de toxicité reconnue ;
- ✓ Enfin, les matières organiques servent de nutriment ou de support aux microorganismes présents dans les réseaux de distribution [36].

Afin de pouvoir éliminer les polluants inorgano-organiques présents l'eau, les technologies récentes reposent sur les méthodes de traitement suivantes :

- ❖ L'adsorption sur charbon actif.
- ❖ Précipitations chimiques.
- ❖ Echange d'ions.
- ❖ Méthodes électrochimiques.
- ❖ Technique de la membrane.

L'adsorption est la méthode la plus souvent utilisée dans le traitement des eaux du fait qu'elle présente de nombreux avantages :

- ❖ la purification est réalisée à un degré de pureté très élevé.
- ❖ L'installation est simple à entretenir avec une sécurité de fonctionnement au service et d'une susceptibilité au contrôle automatique [29].

CHAPITRE III

GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION

GENERALITES SUR L'ADSORPTION

III.1. Généralités

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière : le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y a donc une compétition en surface entre les deux adsorptions qui sont concurrentielles, la qualité de chaque composé adsorbé dépend de sa nature chimique de sa concentration et de la température. Le cas le plus important est celui où l'adsorption du soluté est de loin, plus importante que celle du solvant. Par la même méthode que celle utilisée pour l'adsorption des gaz sur les solides, et en faisant un certain nombre d'hypothèses il sera possible d'atteindre la surface spécifique [38].

Les molécules, ions ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de force attractif. Ce champ portée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situées au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface, ce phénomène est appelé *Adsorption* [39].

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé *adsorbat*, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé *adsorbant*. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [40]. L'adsorption est un phénomène physicochimique, se traduisant en particulier par une modification de concentration sur la surface de séparation de deux phases, solides et liquides. L'existence d'une couche adsorbée est due au fait qu'à la surface d'un solide, les molécules ou atomes qui le constituent ont des liaisons incomplètes avec le reste du solide. Les liaisons non complètes tendent à se saturer à l'aide des molécules du fluide imprégnant en les adsorbants. Suivant la nature des forces mises en jeu. L'adsorption sera dite *physique* ou *chimique* [38].

III.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est défini comme étant la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules extraites de la phase liquide ou gazeuse d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu [41]. Elle est exothermique et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système. A l'opposé de l'adsorption qui est un phénomène de profondeur. *La sorption* est la combinaison de ces deux phénomènes (*adsorption*, *absorption*) qui peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant [38].

L'adsorption liquide - solide a été utilisée depuis longtemps, soit pour éliminer, dans un liquide des impuretés donnant des colorations et des odeurs qui sont considérés comme indices de pollution, soit pour récupérer un soluté dans un mélange liquide. Elle peut être aussi utilisée pour traiter des eaux plus ou moins contaminées par des polluants organiques [38].

L'adsorption par un solide peut être défini comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. L'adsorption fait partie des opérations physiques de séparation des mélanges.

Actuellement, l'adsorption n'est utilisée industriellement que dans les domaines de séchage, traitement des huiles et des gaz et aussi dans la séparation des hydrocarbures.

L'adsorption est un phénomène très répandu : il se produit avec plus ou moins d'intensité sur les surfaces séparant deux milieux différents.

L'adsorption d'une molécule sur un solide peut résulter de trois types de forces, physiques (liaisons Van der Waals, pour les molécules polarisées), électrostatique (molécules ionisées) ou chimiques (liaisons hydrogène ou covalentes). Il a été démontré par de nombreuses recherches, que le phénomène d'adsorption était un processus se déroulant en deux temps, avec une première phase très rapide due à la sorption sur les surfaces externes des solides, puis une seconde phase plus lente due à une diffusion au sein de la matrice solide [42].

III.3. Adsorbants

Au sein strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g.

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieurs à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées et les adsorbants à base de polymère. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de tailles uniforme (d'où le nom de tamis moléculaire) [40].

III.4. Types d'adsorption

Une distinction entre deux catégories de forces attractives doit cependant être faite, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

III.4.1. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface solide, elle est dite multimoléculaire par nature faisant intervenir des forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [40] car l'énergie mise en cause est faible (de l'ordre de 1 à 10 kcal/mol). Ce procédé d'adsorption étant peu ou pas spécifique, consiste essentiellement en un phénomène de diffusion dans les pores du matériau [43] et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [28].

III.4.2. Adsorption chimique chimisorption

Le processus résulte d'une interaction chimique avec formation de liens entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [40]. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont de type covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées [44]. Ce type d'adsorption est spécifique et n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées.

L'énergie des forces est importante et supérieure à 10 kcal/mol et l'énergie de liaison est caractérisée par la grande chaleur d'adsorption qui varie de 15 à 50 kcal/mol. Ce procédé d'adsorption est souvent irréversible [45] du fait que les molécules adsorbées de l'adsorbat sont modifiées. Dans ce cas, l'accumulation de ces molécules se fait exclusivement sur une couche d'une molécule d'épaisseur [33].

Selon les multiples données répertoriées dans la littérature, la physisorption et la chimisorption interviennent simultanément, mais d'une façon générale, la physisorption est considérée comme le mécanisme prépondérant [43].

La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique est résumée dans le tableau III.1) suivant [42]:

Tableau III.1 : Différences entre la physisorption et la chimisorption

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
▪ Adsorbant	Tout solide.	Quelques solides.
▪ Adsorbat	Tout gaz au-dessous de la basse température.	Quelques gaz réactifs chimiquement.
▪ Rang de température	Basse température.	Généralement haute température.
▪ Chaleur d'adsorption	Basse ($\Delta H_{\text{condensation}}$)	Haute, de l'ordre de la chaleur de la réaction.
▪ Vitesse, énergie d'activation	Très rapide, énergie basse	Haute énergie
▪ Recouvrement	Multicouches possibles	Monocouche
▪ Réversibilité	Hautement réversible	Souvent réversible
▪ Importance	Pour déterminer de l'aire de surface et la taille des pores	Pour détermination de l'aire des centres actifs et éclaircissement de la cinétique des surfaces de réaction

III.5. Facteurs influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption du gaz ou des vapeurs par les solides [46].

❖ Concentration

Avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative dans le cas d'adsorption en phase liquide [38].

❖ Vitesse d'adsorption

L'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide que celle des gaz sur les adsorbants solides.

❖ Intensité d'adsorption

Elle caractérise la forme avec laquelle l'adsorbant est fixé sur l'adsorbant.

❖ Nature de l'adsorbant

L'adsorbant possédant des groupements polaires ou non polaires, se fixe sur le solide selon son affinité pour ce dernier. Selon la règle de TRAUBE qui dit [39]:

L'adsorption croît avec la longueur de la chaîne c'est-à-dire que la quantité du soluté adsorbée par un solide croît avec la masse moléculaire.

❖ Nature de l'adsorbant

Une substance donnée croît avec la diminution de la grosseur des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution, de pénétrer dans les capillaires de la substance. Les pores étroits ont un grand pouvoir adsorbant [46].

L'adsorbant travaillant en phase liquide, en général, des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. La surface spécifique ou la surface offerte par les pores d'un gramme de solide d'un adsorbant est sa caractéristique la plus importante.

❖ Orientation des molécules adsorbées

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. En chimisorption, l'orientation de molécules ne présente pas de problème, notamment pour les molécules à un seul groupement fonctionnel, ce dernier adhérant au solide. Il en est de même souvent en physisorption. Cependant, dans la réalité des cas différents peuvent se produire. En définitive, l'orientation des molécules en surface, doit vraisemblablement obéir à d'autres facteurs et sa détermination est complexe, d'autres interactions devant intervenir [46].

III.6. Cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se fait essentiellement en trois étapes (Figure III.1): la première consiste à transférer le soluté vers la surface des grains de l'adsorbant (diffusion extragranulaire).

La deuxième étape est basée sur le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs (transfert intragranulaire). Enfin dans la dernière étape, au contact de la matière transférée avec les sites actifs de l'adsorbant (groupements fonctionnels), la réaction d'adsorption se produit en rendant la molécule de l'adsorbat immobile.

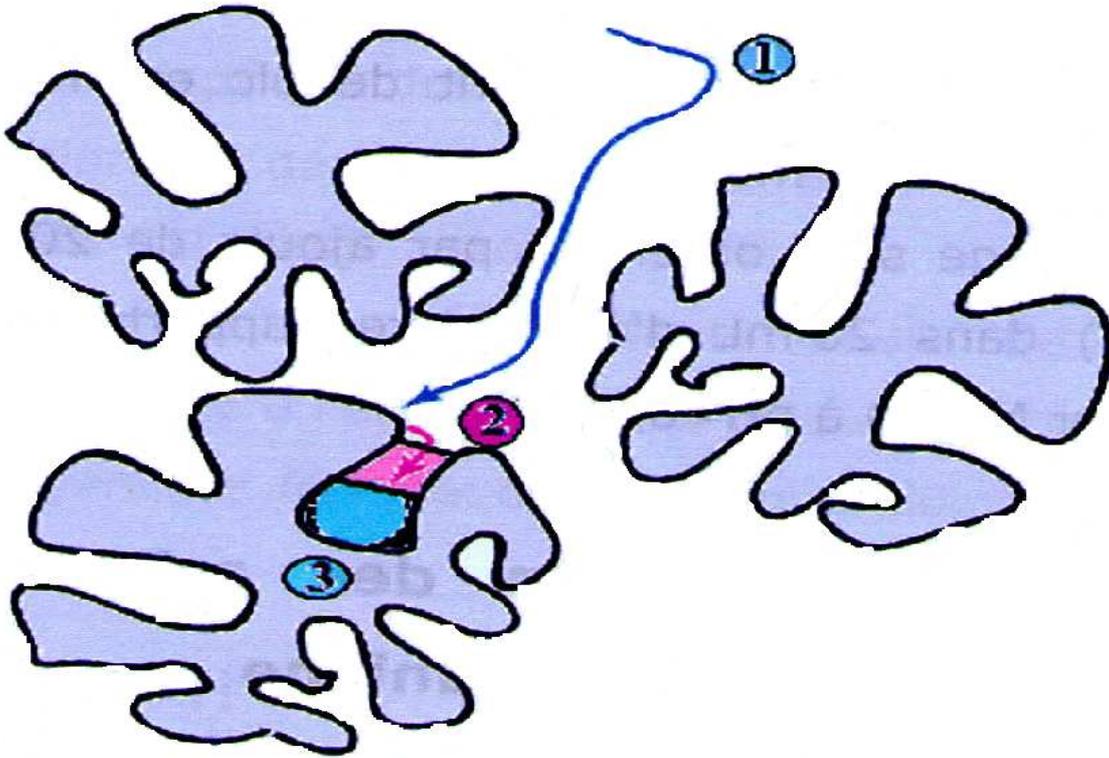


Figure III.1 : Schéma présentatif du phénomène d'adsorption ; 1 : diffusion à la surface du grain, 2 : diffusion interne (dans les pores), 3 : adsorption.

III.7. Classification des isothermes

L'adsorption atteint après un certain temps, un état d'équilibre où les concentrations de l'adsorbat dans la phase solide ne varient plus. Cet état d'équilibre peut être décrit par une isotherme d'adsorption où l'on représente la concentration de l'adsorbat dans la phase solide en fonction de sa concentration dans la phase liquide à l'état d'équilibre.

Une classification des isothermes dans le cas d'adsorption en phase liquide a été élaborée par Giles et ses collaborateurs en 1960. Ils ont classé ces isothermes en quatre types pour les différents solutés à solubilité limitée. Les différents types d'isothermes d'adsorption sont représentés sur figure III.2.

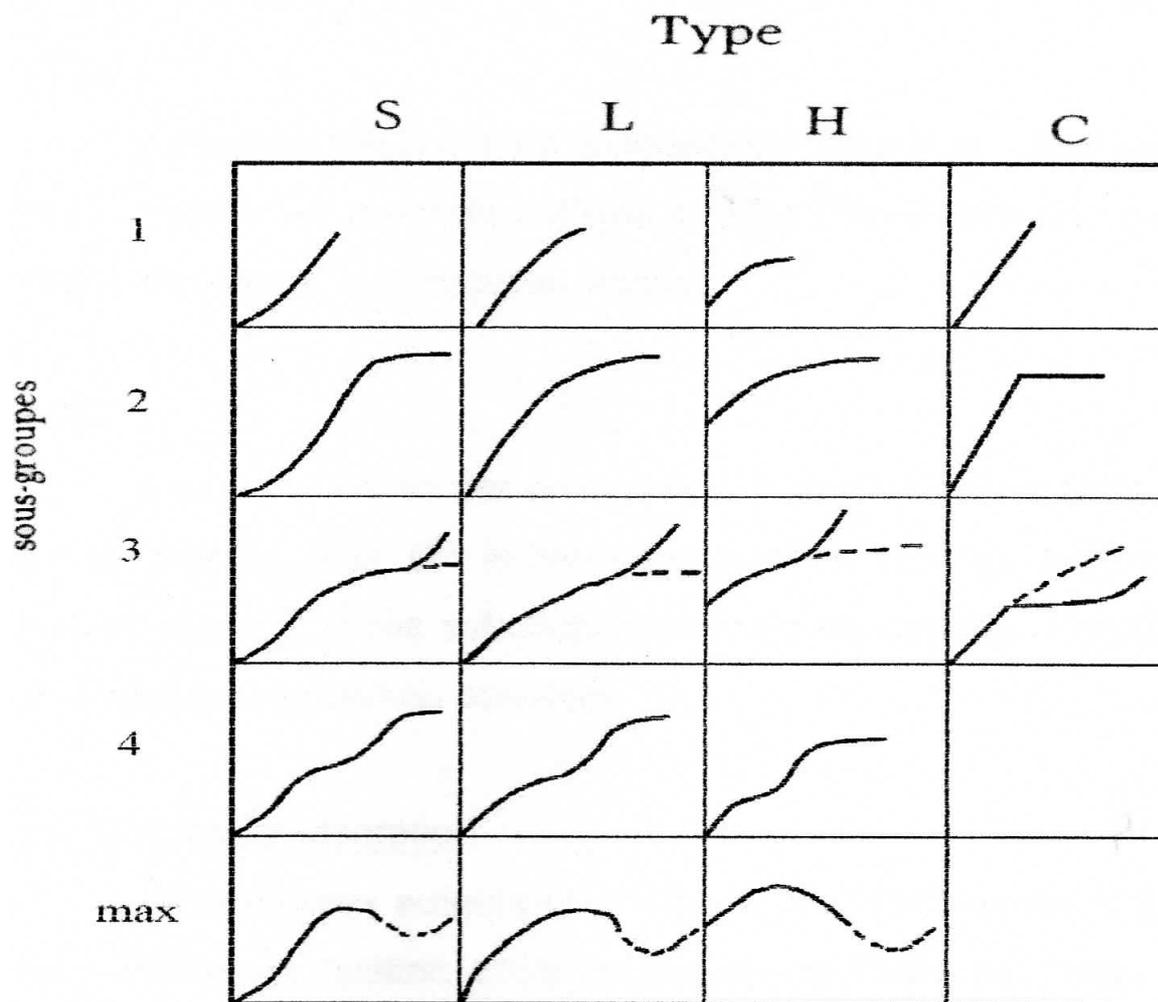


Figure III.2 : Classification des isothermes d'après Giles [47].

Les quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter comme suit :

Les courbes de type S

Elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ce cas l'adsorption du solvant est appréciable, l'effet coopératif explique le fait que l'adsorption devient progressivement facile. Ainsi donc, lorsque la quantité adsorbée croît, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale, ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

Les courbes de type L (dite de LANGMUIR)

L'isotherme de type L est la plus fréquente et l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

Les courbes de type C

D'après Giles et ses collaborateurs cette classe est caractérisée par un substrat microporeux, une grande affinité pour le substrat par rapport au solvant et une linéarité de l'isotherme qui s'explique par le fait que le nombre de sites reste constant après saturation.

Les courbes de type H

Ce type de courbe se réalise lorsque les micelles adsorbées sur la surface de l'adsorption sont de signes contraires avec ceux de la solution. Une fois la première couche est adsorbée il y aura agglomération en micelles ioniques, ce qui amène à la réalisation d'une seconde couche avec difficulté.

L'adsorption initiale de soluté dans les pores du solide, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer.

III.8. Modèles d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbat/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption.

✓ III.8.1 Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé [48] [49]. Les quantités adsorbées et les concentrations résiduelles en solution sont liées par la relation :

$$Q_e = Q_m \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e)$$

Dans le cas de faible adsorption, le terme b est très inférieur à 1 et est donc négligeable. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$Q_e = Q_m \cdot b \cdot C_e$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme b devient largement supérieur à 1. Cela implique que Q_e tend vers Q_m .

Avec :

Q_m : capacité maximum d'adsorption (mg.g^{-1})

b : constante d'équilibre [L.mg^{-1}].

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes [50] [51] :

- un seul type de sites de surface;
- un seul type d'adsorbant;
- réaction instantanée et réversible;
- pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

✓ III.8.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle est souvent employé dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme [43] :

$$Q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

Où

K : capacité d'adsorption.

$1/n$: intensité d'adsorption

K , $1/n$ représentent les constantes de Freundlich.

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonction puissance, elle ne tend pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration augmente.

III.9. Mécanisme d'adsorption

La séparation par adsorption est réalisée par l'un des trois mécanismes suivant :
Effet stérique, effet d'équilibre ou effet cinétique.

- **Effet stérique** : Dans ce cas, seulement les molécules de petites tailles peuvent diffuser dans l'adsorbant alors que les autres molécules sont totalement exclues à partir de l'entrée interne des pores de l'adsorbant (dimension et géométrie des pores d'adsorbant, permettant la sélection des molécules d'adsorbat).
- **Effet cinétique** : Cet effet est réalisé par la différence de vitesse de diffusion de différentes molécules dans la structure microporeuse des adsorbants c'est-à-dire basé sur les coefficients de diffusivité (vitesse avec laquelle le soluté se déplace dans les pores d'adsorbant).
- **Effet d'équilibre** : est basé sur la différence de capacité d'adsorption entre les adsorbats et l'affinité de ces derniers envers les adsorbants. Par référence à la classification internationale (IUPAC, 1972) ; la subdivision des pores se fait par leurs dimensions. Les macropores ont un diamètre $> 500\text{Å}$, les mésopores se situent entre 500 et 20Å , les supermicropores de 20 à 8Å , et les ultra micropores ont un diamètre inférieur à 8Å . Les micropores sont classés en cinq groupes selon leur ouverture comme le montre le (Tableau III.2) suivant :

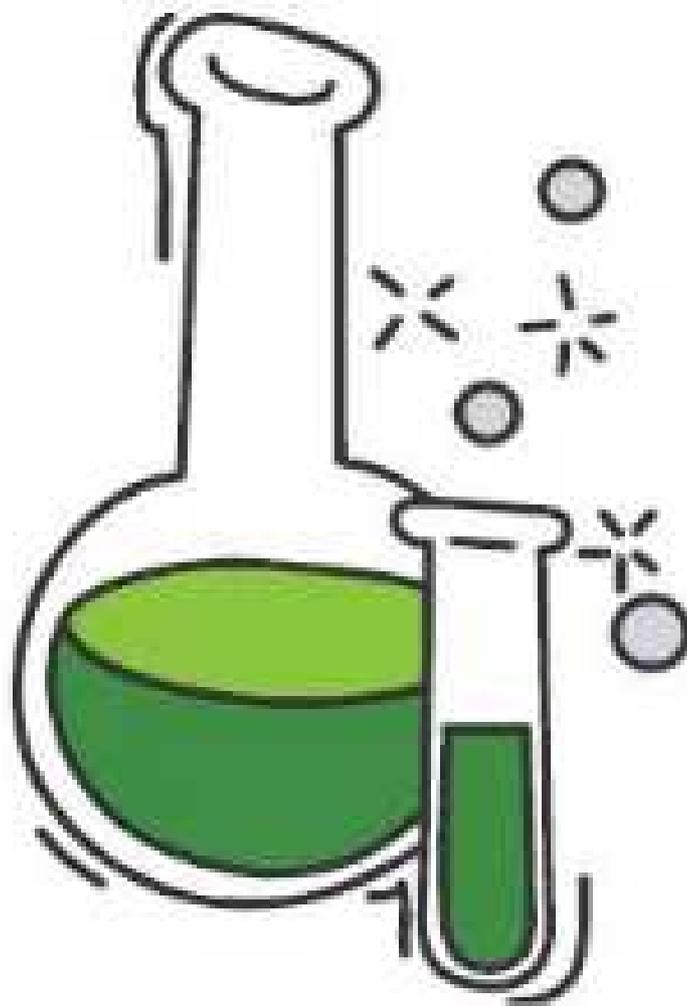
Tableau III.2 : Classification des micropores suivant leurs ouvertures.

Pores	Largeur (nm)	Groupes
Ultra micropores	0,354-0,708	I
Supermicropores	0,708-1,06	II
	0,106-1,41	III
	1,41-1,77	IV
	1,77-2,12	V

PARTIE *EXPÉRIMENTALE*



MATÉRIELS ET MÉTHODES



MATERIELS ET METHODES

IV. Méthodes et techniques expérimentales

Introduction

Ce chapitre expose la nature et les propriétés des matériaux et des réactifs utilisés, la procédure et le protocole expérimental concernant les capacités adsorptionnelles des nanotubes de carbones à double parois DWCNT vis-à-vis du Cu, Cd, Zn et AH.

IV.1. Les Nanotubes de carbone à double parois : DWCNT

Les DWCNT utilisés ont été fournis par l'université Paul Sabatier de Toulouse (France) dans le cadre d'une coopération de recherche avec notre laboratoire. La technique de synthèse et d'élaboration des DWCNT est consignée dans l'annexe 1.

IV.2. Application à l'adsorption

IV.2.1. Etude de l'adsorption des ions métalliques (Cu, Cd, Zn) sur les DWCNT

IV.2.1.1. Dosage des solutions aqueuses de Cu (II), de Cd (II) et de Zn (II)

IV.2.1.1.1. Préparation des solutions aqueuses mères de Cu (II), de Cd (II) et de Zn (II)

Les solutions aqueuses de tous les métaux (micropolluants inorganiques) utilisés sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités. Des solutions de concentrations de 10 mg.L^{-1} sont préparées à partir des solutions mères de concentrations initiales égales à 100 mg.L^{-1} . Ces solutions préparées de $\text{pH} \leq 6$ permettent à l'élément métallique d'exister sous sa forme libre suivant les diagrammes de répartition des espèces des différents éléments en annexe 2 [52] [53] [54]. Le pH de la solution est ajusté au besoin soit quelques gouttes d'acide nitrique HNO_3 ou quelques gouttes de soude caustique NaOH de marque Panreac dans le cas où le pH atteint le pH de précipitation du métal. L'eau distillée utilisée dans les préparations des solutions synthétiques du cuivre, du cadmium et du zinc est caractérisée par un pH variant entre 6 et 7.

IV.2.1.1.1. a. Préparation de la solution aqueuse du Cuivre (II)

La solution aqueuse mère de cuivre est de concentration molaire de 100 mg.L^{-1} du cuivre est préparée en dissolvant 90 mg (en utilisant une balance analytique de marque SARTORIUS CP 2245) de nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $M = 241,60 \text{ g.mole}^{-1}$ de marque Rectapur (PROLABO)) à 98 % massique de pureté dans 250 mL d'eau distillée. Celle-ci est agitée avec un barreau aimanté pour une bonne homogénéisation puis filtrée par la suite à l'aide d'un papier filtre afin d'éliminer les fractions-solides encore présentes. Les mêmes procédures sont employées pour les solutions de Cd et de Zn.

IV.2.1.1.1. b. Préparation de la solution aqueuse du Cadmium (II)

La solution aqueuse mère de cadmium de concentration molaire de 100 mg.L^{-1} du cadmium est obtenue en faisant dissoudre dans 250 mL d'eau distillée 60 mg de nitrate de cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $M = 308,49 \text{ g.mole}^{-1}$ de marque Janssen Chimica) à 98% massique de pureté.

IV.2.1.1.1. c. Préparation de la solution aqueuse du Zinc (II)

La solution aqueuse mère du zinc de concentration molaire de 100 mg.L^{-1} du Zinc est préparée en faisant dissoudre dans 250 ml d'eau distillée 110 mg de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $M=297,47 \text{ g.mole}^{-1}$ de marque Fluka AG, Buchs SG) à 98% massique de pureté.

IV.2.1.1.2. Techniques d'analyse

Les concentrations résiduelles des espèces métalliques étudiées sont mesurées par absorption atomique du type PYE UNICAM SP9 vu les faibles concentrations résiduelles (état de trace) pouvant être enregistrées. Les mesures de ces concentrations en Cu, Cd et en Zn ont été réalisées aux longueurs d'ondes du maximum d'absorption (λ_{max}) : 324 ; 228,2 et 213,1 nm respectivement à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique. Au préalable, un étalonnage spécifique à l'élément choisi est effectué avant chaque série de mesure de façon de déterminer la gamme de dosage (tableau IV.1) pour laquelle la courbe $A = f(C)$ représente une droite et qui obéit à la relation de Beer Lambert.

L'absorption atomique est menée d'un calculateur qui fait les calculs lui même et qui trace la courbe d'étalonnage et la garde dans sa mémoire.

Tableau IV.1 : Gamme de concentration pour le dosage des éléments Cu, Cd et Zn par spectrophotomètre d'absorption atomique.

Élément	Gamme de dosage (mg.L ⁻¹)
Cu	0,2 - 15
Cd	0,2 - 15
Zn	0,2 - 3

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique, PYE UNICAM SP9 est montré dans la figure IV.1 suivante :



Figure IV.1 : Schéma représentatif de l'absorption atomique, PYE UNICAM SP9

IV.2.1.2. Méthodes expérimentales

➤ Etude cinétique

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse, qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide, mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption des polluants inorgano-organique sur des nanotubes de carbone à double parois permet d'examiner l'influence du temps de contact sur ses rétentions. Cette étude est menée en examinant les effets de certains paramètres tels que, la concentration initiale et le temps de contact (ou temps de pseudo-équilibre) dans lequel s'adsorbe une quantité maximale des cations métalliques par les nanotubes de carbone. Il existe d'autres paramètres tels que le pH, la température, la granulométrie, le rapport solide/liquide et la vitesse d'agitation. Dans cette étude préliminaire les quantités de nanotubes requises pour l'étude de plusieurs paramètres, ont été insuffisantes pour une étude plus détaillée. A cet effet, cette étude de faisabilité s'est limitée la variation de la concentration en fonction du temps de contact.

La procédure opératoire de l'étude de la cinétique d'adsorption a consisté d'introduire dans une série d'erlenmeyers de capacité 50 mL des mêmes masses ($m = 1\text{mg}$) des nanotubes de carbone bruts (en utilisant des lunettes de protection, des gants stérilisés et un masque de protection spéciale pour les nanoparticules) auxquelles sont ajoutés des mêmes volumes ($V = 10\text{ mL}$) de solutions de Cu, Cd ou Zn de mêmes concentrations ($C = 1\text{mg.L}^{-1}$). Le pH est ajusté au besoin entre 6 et 7 en ajoutant quelques gouttes de NaOH et /ou de HNO_3 . L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante ($24 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$), dans un secoueur (de marque HEIDOLPH VIBRAMAX 100) fonctionnant à des agitations de 300 coups par minute (cps.min^{-1}). Les pH des suspensions sont mesurés avant et après adsorption en utilisant le pH mètre de marque EUTECH PH 510.

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps de contact. Après filtration avec un filtre millipore de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ de marque COSTAR (Syrfil-MF), les filtrats sont analysés après par absorption atomique selon la procédure mentionnée précédemment.

Pour chaque prélèvement, la même analyse est effectuée trois fois pour chaque micropolluant et chaque point expérimental correspond à la moyenne arithmétique des différentes analyses effectuées dans les mêmes conditions.

Les efficacités d'élimination des ions métalliques sont calculées à partir de la relation suivante :

$$R(\%) = ((C_0 - C_e) / C_0) * 100 \%$$

Où :

C_0 : représente la concentration initiale de la solution du micropolluant (mg.L^{-1}).

C_e : représente la concentration résiduelle à l'équilibre de la solution du micropolluant (mg.L^{-1}).

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes :

$$C=f(t) \text{ ou } \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 = f(t)$$

➤ Les isothermes d'adsorption

Afin d'obtenir les isothermes d'adsorption, dans une série d'erenmeyers de capacité 50 mL munis de bouchons, des masses identiques d'adsorbant (1mg) sont mis en contact avec 10 mL de la solution chargée en ions métalliques (Cu, Cd, Zn) à différentes concentrations initiales (allant de 0,2 à 1,8 mg.L^{-1}) et à $\text{pH}=5$. Ce dernier est ajusté par l'ajout de quelques gouttes de NaOH ou de HNO_3 .

Les flacons sont agités à l'aide d'un secoueur fonctionnant avec une vitesse de 300 cps.min^{-1} , à la température ambiante de 24°C pendant les temps d'équilibre préalablement déterminés relatifs aux adsorbats. A l'équilibre, les échantillons sont filtrés après avoir mesuré le pH du mélange et les filtrats recueillis sont analysés par la spectrométrie d'absorption atomique.

✓ Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante [50]:

$$Q_e = (C_0 - C_e) * V / m$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre du micropolluant par unité de masse de solide (en mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du métal (mg.L^{-1})

C_e : Concentration résiduelle du métal à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe:

$$Q_e = f(C_e)$$

IV.2.1.3. Exploitation mathématique des isothermes d'adsorption

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption du micropolluant par les NTC, l'isotherme d'adsorption a été examiné à différentes concentrations.

Les résultats expérimentaux ont été analysés selon les modèles de Langmuir et de Freundlich [28] [50] [55].

✓ Modèle de Langmuir

✓ Modèle de Freundlich

IV.2.2. Adsorption des acides humiques sur les nanotubes de carbone à double paroi

Les substances humiques (SH) représentent la majeure partie du carbone organique globalement distribué dans les environnements aquatiques et terrestres. Elles sont formées par des réactions de polycondensations au cours de la décomposition des résidus végétaux et animaux et par des transformations microbiologiques des biomolécules provenant de ces matériaux. En général, ces substances sont des mélanges très complexes dont la composition est fortement influencée par les processus d'humification. Selon leur solubilité dans l'eau, les SH sont classées en trois fractions distinctes [48] :

- Acides Fulviques (AF) : fraction soluble dans toute la gamme du pH ;
- Acides Humiques (AH) : fraction soluble en milieu alcalin et insoluble en milieu acide ($\text{pH} < 2,0$) ;
- Humine (H) : fraction insoluble quel que soit le pH du milieu.

Les acides humiques AH utilisés, de solubilité dans l'eau $S_{\text{eau}} = 5 \text{ g.L}^{-1}$ et de longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$, ont été obtenus après purification des AH de type ACROS.

IV.2.2.1. Préparation des solutions

La solution des AH utilisés est préparée à des concentrations inférieures à leur solubilité, dans des flacons teintés ou sombres. Cette solution, de concentration molaire 10 mg.L^{-1} est préparée à partir d'une solution mère de 1 g.L^{-1} préalablement préparée (1 g solide des acides humiques synthétique de marque « ACROS-Sodium Salt. New Jersey USA $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}$ » dilué dans 62,4 mL de NaOH (2N), complété à 1 L de l'eau distillée. La solution obtenue est mise sous agitation pendant 48 heures, avec une couverture anti-lumière (utilisation du papier aluminium) afin d'éviter la dégradation des acides humiques par les UV. La conservation de la solution se fait dans un endroit sombre et à une température de $4 \text{ }^\circ\text{C}$). L'eau distillée utilisé pour la préparation des solutions a un $\text{pH} = 6$.

IV.2.2.2. Méthode d'analyse utilisée

○ SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

La spectrophotométrie est une méthode de dosage directe qui ne nécessite pas la détermination de standard [50]. Elle est basée sur l'étude de la variation d'absorption de la

lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un composé dont le domaine du spectre UV (entre 200-400 nm) et celui du visible (entre 400-700nm) .

La concentration d'une substance donnée est calculée en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

En analyse spectrophotométrique, la lumière utilisée est monochromatique. Cette analyse permet de travailler sur de faibles quantités de substances et elle est sans incidence sur l'échantillon.

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur les transitions électroniques des électrons de valence par absorption. Pour avoir des spectres UV-Visible, on procède de la manière suivante :

Une source de lumière est rendue monochromatique à travers un système dispersent (prisme) ou un système diffractant (réseau). Le faisceau est alors dédoublé. Un faisceau traverse la cuve de solvant. Un photomultiplicateur enregistre le spectre de transmittance ($T=I/I_0$) puis traite l'information pour donner les absorptions aux différentes longueurs d'ondes. Les spectres des acides humiques ne présentent pas des bandes d'absorption bien définies [33].

Dans ce travail, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700 en utilisant des cuves en quartz ($c=1\text{cm}$). Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps [48]. Dans ce cas les agents organiques présentent un spectre UV très net et peuvent être aisément dosés à 254 nm.

Le dispositif expérimental utilisé apparaît dans la figure IV.2 suivante :



Figure IV.2 : Schéma représentatif d'un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700.

IV.2.2.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour dresser la courbe d'étalonnage, une série de six solutions des AH de concentrations différentes allant de 2 ; 4 jusqu'à 10 mg.L⁻¹ est préparée par dilutions successives dans des fioles teintées ou sombres à partir d'une solution mère de concentration donnée. Ces solutions étalons sont, par la suite, analysées par spectrophotométries UV-Visible, ce qui permet d'obtenir l'absorbance qui correspond à chaque concentration (annexe 3)

IV.2.2.4. Protocoles expérimentaux

➤ Etude cinétique

L'adsorption des acides humiques sur les NTC en fonction du temps de contact a été effectuée suivant les modes opératoires décrits ci-dessous.

L'adsorption des acides humiques est réalisée dans des erlenmeyers teintés ou sombres de capacité 50 mL à la température ambiante de $T=25 \pm 2$ °C. la procédure consiste à mélanger des masses de 1 mg du support DWCNT avec des volumes de 10 mL d'une solution

d'AH de 10 mg.L^{-1} . L'ensemble est soumis à une agitation moyenne de 300 cps.min^{-1} . Les pH des suspensions sont mesurés avant et après adsorption. Après chaque prélèvement, la suspension est filtrée et la solution obtenue est analysée par spectroscopie UV-Visible. Les résultats obtenus pour le polluant organique étudié, tracés sous forme de la courbe $C_e = f(t)$ montrent que l'équilibre est atteint au bout de 3 heures de contact.

➤ **Etablissement des isothermes d'adsorption**

L'opération est réalisée dans une série d'erenmeyers de capacité 50 mL. L'étude se déroule à température ambiante de $26 \text{ }^\circ\text{C}$. Le procédé consiste à mélanger des volumes de 10 mL des solutions en acides humiques de concentrations, variant de 2 à 14 mg.L^{-1} , aux mêmes masses de DWCNT (1mg). Le pH de la suspension est ensuite ajusté à 3,5 par ajout de quelques gouttes de HNO_3 ou de NaOH . Ces flacons sont placés sur la table d'agitation d'un secoueur fonctionnant à $300 \text{ coups.min}^{-1}$ pendant un temps de contact de 3 h préalablement déterminé. Par la suite, les mesures du pH des contenus de chaque suspension sont effectuées avant de procéder à la filtration. Au terme de cette opération, les filtrats sont analysés par UV-VIS à la même longueur d'onde $\lambda=254 \text{ nm}$. Les courbes des isothermes d'adsorption des AH sont obtenues en traçant les quantités adsorbées à l'équilibre Q_e en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre C_e : $Q_e = f(C_e)$.

*RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS*



RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Introduction

Des nanotubes de carbone à double parois, synthétisés initialement au laboratoire de CNRS CIRIMAT-LCMIE - Université Paul Sabatier-Toulouse, seront utilisés dans l'adsorption vis-à-vis de certains polluants inorganiques et organiques. L'objectif primordial étant d'examiner et d'étudier leurs capacités et leur affinités afin de les utiliser éventuellement dans la mise en œuvre des microcapteurs électrochimiques dans le domaine du monitoring.

Dans cette étude, il s'agit de suivre la cinétique et les isothermes d'adsorption des espèces inorganiques (Cu, Cd et Zn) et des acides humiques sur ces nouveaux supports adsorbants.

V.2. Adsorption des cations métalliques

V.2.1. Etude de la cinétique d'adsorption

Les résultats des cinétiques d'adsorption du Cu, Cd et Zn sont regroupés dans le tableau en (Annexe 4). Ils sont traduits sous forme de courbes $C_e = f(t)$ et sont présentés dans la figure V.1 ci-après :

A la lumière de ces résultats, il apparaît, que la fixation des ions métalliques considérés est décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. D'une manière générale, les temps d'équilibre relatifs à l'adsorption du Cu, Cd et Zn sont respectivement de l'ordre de 60, 90 et 30 minutes.

Sur la base de ces études cinétiques considérées, la variation des quantités adsorbées en fonction du temps de contact avec les DWCNT, dans les conditions opératoires déjà citées, révèle deux zones distinctes: Une première zone, située entre 0 et 2 heures, correspondant à une augmentation exponentielle très rapide pour atteindre des efficacités d'adsorption variant de 50 à 90% selon l'espèce métallique considérée. La deuxième zone se présente sous forme d'un état d'équilibre quasi-stationnaire où les quantités adsorbées à l'équilibre (Q_e) du Cu, Cd et Zn sont respectivement de l'ordre de 9 ; 8 et 5 mg.g^{-1} .

A ce stade, il existe une phase de pseudo équilibre où l'adsorption des ions métalliques continue toujours mais de façon très lente. Ces résultats sont en parfait accord

avec ceux déjà obtenus antérieurement dans d'autres études relatives à l'adsorption de certains ions métalliques sur les nanotubes à base de carbone [21] [22] [25] [56] [57].

En se basant sur ces résultats, il apparaît nettement que l'affinité de l'adsorbant DWCNT vis-à-vis de ces trois éléments métalliques étudiés évoluent dans le sens séquentiel suivant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, avec une nette préférence pour le Cu^{2+} .

Il est à noter aussi que le pH de la solution n'évolue pratiquement pas au cours de l'étude cinétique d'adsorption pour les trois ions métalliques étudiés et reste pratiquement constant. A cet effet, les valeurs du pH enregistrées sont comprises dans l'intervalle [6 – 6,5]. Cette légère variation équivalente à une unité de pH est vraisemblablement liée aux propriétés des DWCNT et la fixation des ions H^+ sur les sites actifs chargés négativement.

En ce basant sur les résultats de ces études cinétiques, les temps de contact sont de l'ordre de 60, 90 et 30 min respectivement pour les éléments Cu, Cd et Zn. Ces temps sont considérés comme des temps optimums à l'équilibre et traduisent ainsi des cinétiques très rapides.

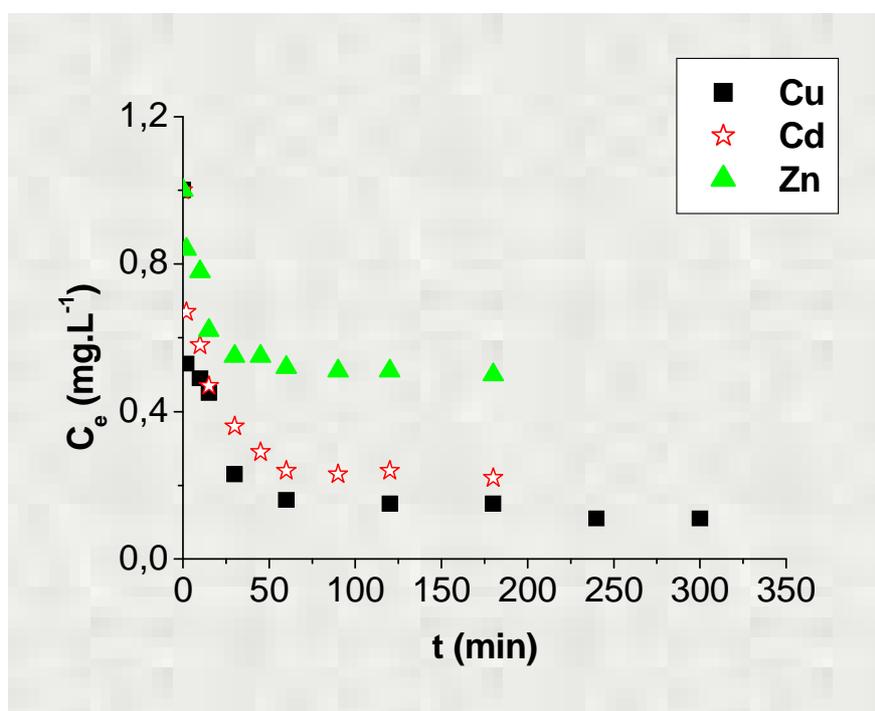


Figure V.1 : Etude cinétique montrant l'évolution de la concentration du métal étudié en fonction du temps. Cas du cuivre (Pour $[C_0]=1\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{CNTs}}=1$ mg, $T=24$ °C et $\text{pH}=5$), Cas du cadmium (Pour $[C_0]=1\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{CNTs}}=1$ mg, $T=26$ °C et $\text{pH}=5$) et (C), (Pour $[C_0]=1\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{CNTs}}=1$ mg, $T=27$ °C et $\text{pH}=5$).

V.2.2. Isothermes d'adsorption

Afin de tracer les isothermes d'adsorption, l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre Q_e (mg.g^{-1}) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg.L^{-1}) des trois adsorbats a été étudiée. Les résultats correspondants sont dressés dans le tableau V.1 (A' , B' , C') et sont traduits sous forme de courbes $Q_e = f(C_e)$ dans la figure V.2.

L'examen de ces résultats montre clairement que les DWCNT s'avèrent efficaces envers l'adsorption des trois espèces métalliques. Les différentes isothermes obtenues sont de deux types et s'approchent des formes S (cas du cuivre et du zinc) et L (cas du cadmium) selon la classification de Giles.

De façon plus globale, l'étude comparative de ces différentes isothermes montre la supériorité dans la rétention des ions de cuivre avec des taux d'adsorption obtenus après la saturation sont élevés. En effet les quantités retenues sont de l'ordre de 14 mg.g^{-1} obtenues à des concentrations résiduelles de l'ordre de $0,37 \text{ mg.L}^{-1}$.

L'isotherme d'adsorption du cadmium, quant à elle, présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche relative à une quantité de 8 mg.g^{-1} obtenue à une concentration résiduelle de $0,98 \text{ mg.L}^{-1}$. En revanche, la quantité adsorbée des ions de zinc augmente continuellement.

Au pH étudié ($\text{pH} = 5 > \text{PIE} = 4,8$), les DWCNT présentent des sites de surface chargés négativement. Dans de telles conditions, il y'aura une adsorption compétitive préférentielle par effet électrostatique entre les cations métalliques Cu^{2+} , Cd^{2+} ou Zn^{2+} et les ions H^+ vis-à-vis des sites libres chargés négativement qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant. Ainsi donc, pour des $\text{pH} < \text{PIE}$, des répulsions électrostatiques pourraient avoir lieu entre les cations Zn^{2+} , Cd^{2+} ou Cu^{2+} et les sites de surface chargés positivement.

A ce stade, il est bon de signaler que lorsque le pH est supérieur à 7; $\text{pH} 8$; $\text{pH} 5,5$, les ions Cu^{2+} , Cd^{2+} ou Zn^{2+} évoluent respectivement vers d'autres espèces. Au-delà des pH, ces trois cations se précipitent sous formes oxydes $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [52] [53] [54].

Tableau V.1 (A', B', C') : Résultats des isothermes d'adsorption du Cu, Cd et Zn sur les DWCNT. (A') : Cas du cuivre, (B') : Cas du cadmium et (C') : Cas du zinc.

(A)

$[C_0]$ (mg.L^{-1})	0,2	0,6	0,8	1,2	1,8
$[C_e]$ (mg.L^{-1})	0,05	0,13	0,13	0,26	0,37
Q_e (mg.g^{-1})	1,5	4,7	6,7	9,4	14,3

(B')

$[C_0]$ (mg.L^{-1})	0,2	0,4	0,6	1,2	1,6	1,8
$[C_e]$ (mg.L^{-1})	0,10	0,17	0,25	0,43	0,78	0,98
Q_e (mg.g^{-1})	1	2,3	3,5	7,7	8,2	8,2

(C')

$[C_0]$ (mg.L^{-1})	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,8
$[C_e]$ (mg.L^{-1})	0,16	0,21	0,35	0,50	0,65	0,98
Q_e (mg.g^{-1})	0,4	1,9	2,5	3	5,5	8,2

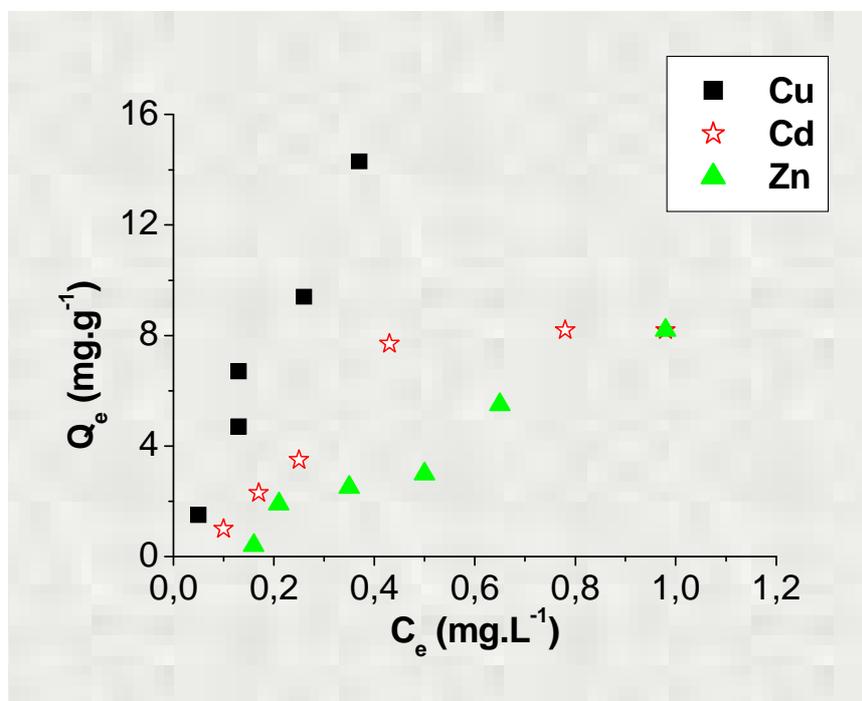


Figure V.2 : Isothermes d'adsorption du Cu, Cd et Zn sur les DWCNT (Pour $[C_0]=1\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{CNTs}}=1\text{mg}$ et $\text{pH}=5$).

V.3. Adsorption des acides humiques (AH)

V.3.1. Etude cinétique

Les résultats des essais de l'adsorption des AH sur les DWCNT ont été obtenus à une température ambiante de 26 °C, à $\text{pH} = 3,5$ et à une concentration $[C_0] = 10\text{mg.L}^{-1}$. Celle-ci correspond souvent à la concentration de la matière organique dans les eaux naturelles. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau en (Annexe 5) et traduits sous forme de courbes $C_e = f(t)$ et $R\% = f(t)$ sont présentées dans les figures V.3 et V.4.

L'étude cinétique montre clairement que la concentration diminue dès les premiers instants pour atteindre un temps d'équilibre de 3 heures. Dans ces conditions d'équilibre, la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) des AH sur les DWCNT est d'environ 81 mg.g^{-1} .

L'évolution du rendement d'élimination des AH par les DWCNT en fonction du temps est illustrée par la figure V.4. Celle-ci montre la grande efficacité des DWCNT à adsorber les molécules des AH pour un rendement de l'ordre de 81 % aux conditions utilisées.

Dans la partie suivante relative au tracé des isothermes, le temps d'équilibre de 3 heures sera maintenu et utilisé dans le tracé des isothermes d'adsorption correspondantes.

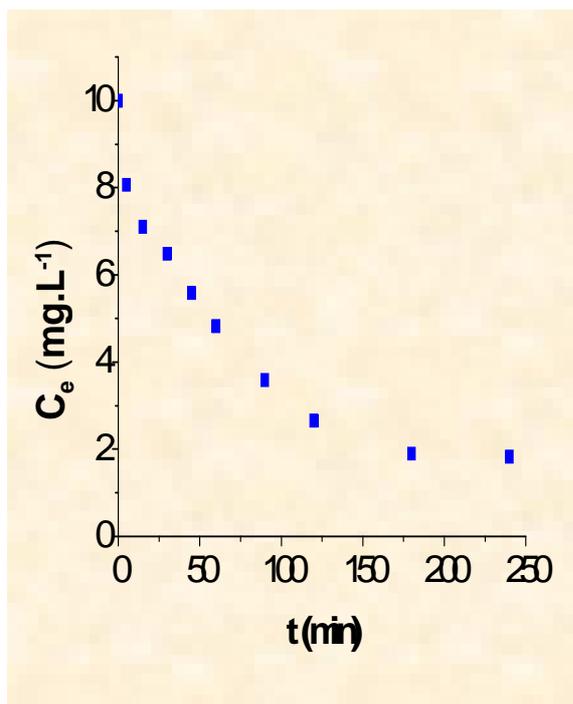


Figure V.3 : Cinétique d'adsorption des AH sur les DWCNT (Pour $[C_0]=10\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{CNTs}}=1 \text{ mg}$, $T=26 \text{ }^\circ\text{C}$)

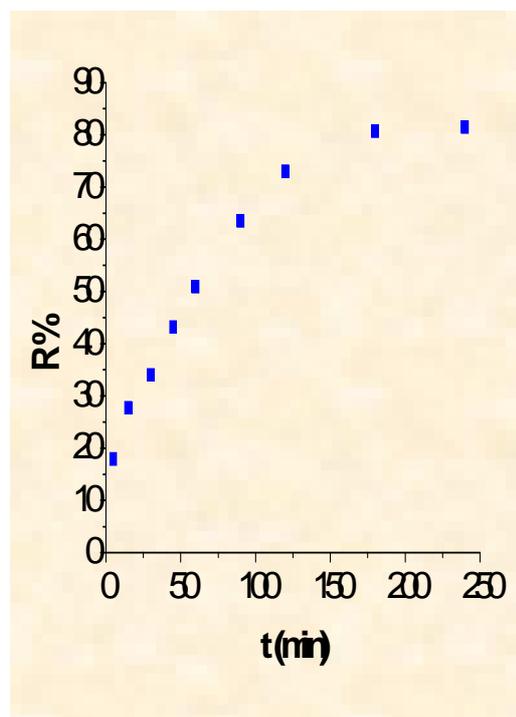


Figure V.4 Evolution du rendement d'élimination des AH par les DWCNT en fonction du temps

V.3.2. Isothermes d'adsorption sur les DWCNT

Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau V.2 et sont présentés dans la figure V.5. Au pH étudié ($\text{pH} = 3,5 < \text{PIE des DWCNT} = 4,8$), les sites de surface du DWCNT utilisé sont chargés positivement alors que les acides humiques ($\text{pK}_a = 4,3$) se trouvent majoritairement sous forme neutres [58]. Dans de telles conditions, l'adsorption pourrait être due aux interactions entre les DWCNT et les groupements fonctionnels des acides humiques (oléfiniques et les groupements carboxyliques). Par ailleurs, l'adsorption physique reste très privilégiée dans ces conditions.

La quantité à l'équilibre augmente continuellement en fonction de la concentration résiduelle. Elle passe de 3,11 mg .g⁻¹ ($C_e=1,689$ mg.L⁻¹) à 115,87 mg.g⁻¹ ($C_e=2,413$ mg.L⁻¹). Cette augmentation très importante est due au fait que les AH très organophiles s'adsorbent facilement sur les sites actifs accessibles des DWCNT.

Tableau V.2. Résultats de l'isotherme d'adsorption des AH sur les DWCNT

V(ml)	2	4	6	8	10	12	14
[C] (mg.L⁻¹)	2	4	6	8	10	12	14
Abs (nm)	0,049	0,073	0,078	0,075	0,076	0,072	0,070
[C_e] (mg.L⁻¹)	1,689	2,517	2,689	2,586	2,620	2,482	2,413
Q_e (mg.g⁻¹)	3,11	14,83	33,11	54,14	73,8	95,18	115,87

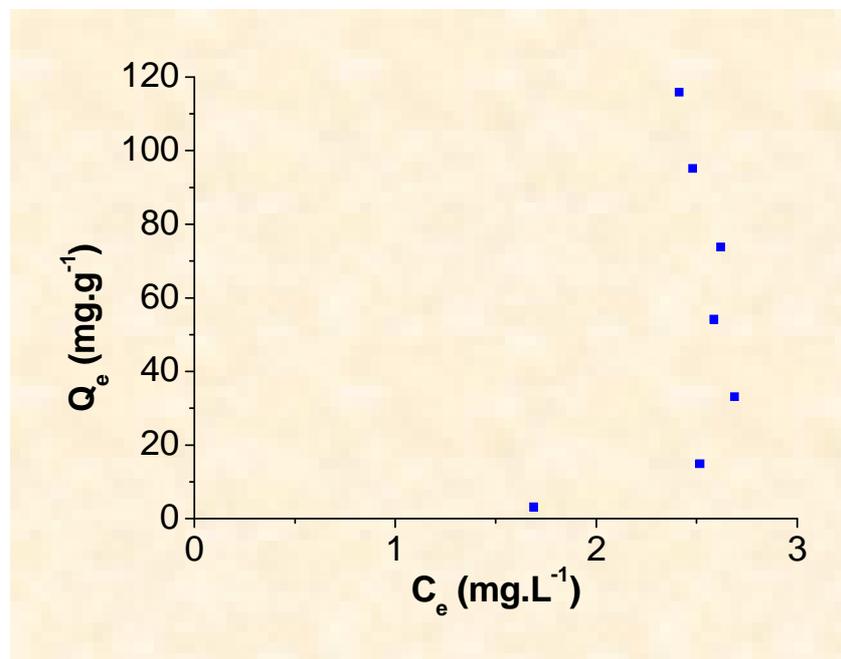


Figure V.5 Isotherme des AH sur les DWCNT (Pour $[C_0]=10\text{mg.L}^{-1}$, $m_{\text{CNTs}}=1$ mg, $T=26$ °C et $\text{pH}=3,5$)

V.4. Modélisation mathématique

Il est impérativement intéressant de vérifier si certains modèles mathématiques de la littérature scientifique permettent la description mathématique des résultats expérimentaux.

En effet, l'étude expérimentale de l'adsorption des ions métalliques et les acides humiques sur les DWCNT, a permis de traiter des résultats d'adsorption à l'aide de deux modèles : modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich qui sont représentés dans le tableau V.3 suivant :

Tableau V.3 : Modèles de Langmuir et Freundlich

Modèle	Equation	paramètres
Langmuir	$Q = Q_{\max} \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e)$	Q_{\max} b
Freundlich	$Q = K \cdot C_e^{1/n}$	K $1/n$

L'application de ces deux modèles a permis non seulement de se rendre compte de la bonne concordance des modèles suggérés avec les points expérimentaux, mais aussi, de calculer les paramètres liés à chaque modèle. Le calcul de ces paramètres a été obtenu à l'aide du logiciel « ORIGIN 6.0 » dont le principe est basé sur les méthodes d'optimisation non linéaires. Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption réalisées à pH=5 pour les cations métalliques et à pH=3,5 pour les acides humiques sont dressés dans le tableau V.4.

Ces résultats sont traduits sous forme de courbes et présentés dans les figures V.6 –V-8 ci-après :

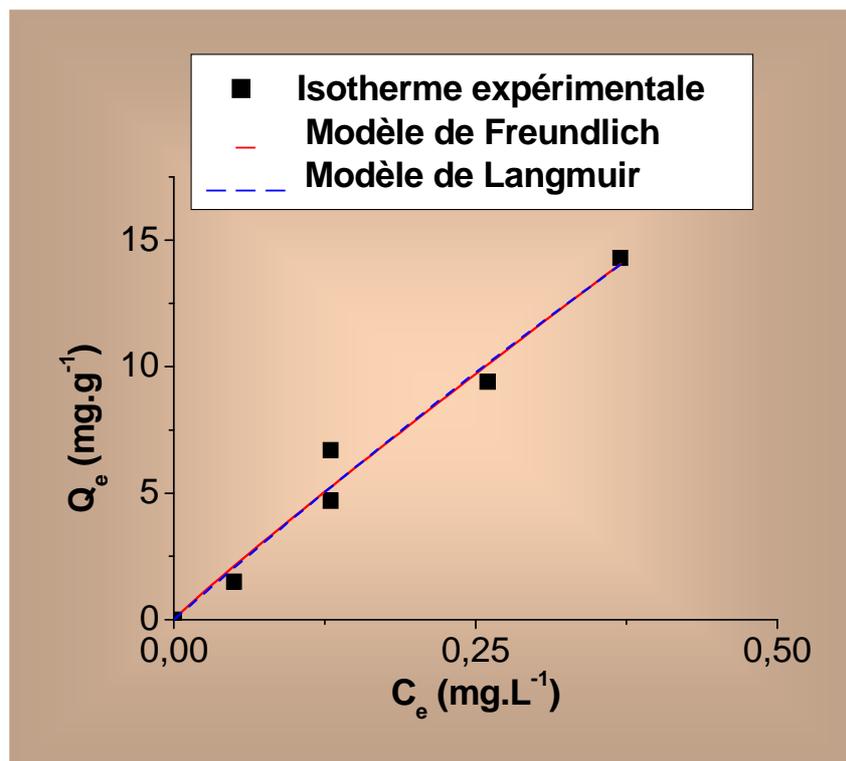


Figure V.6 : Modélisation d’isotherme d’adsorption du Cu sur les DWCNT selon Langmuir et Freundlich.

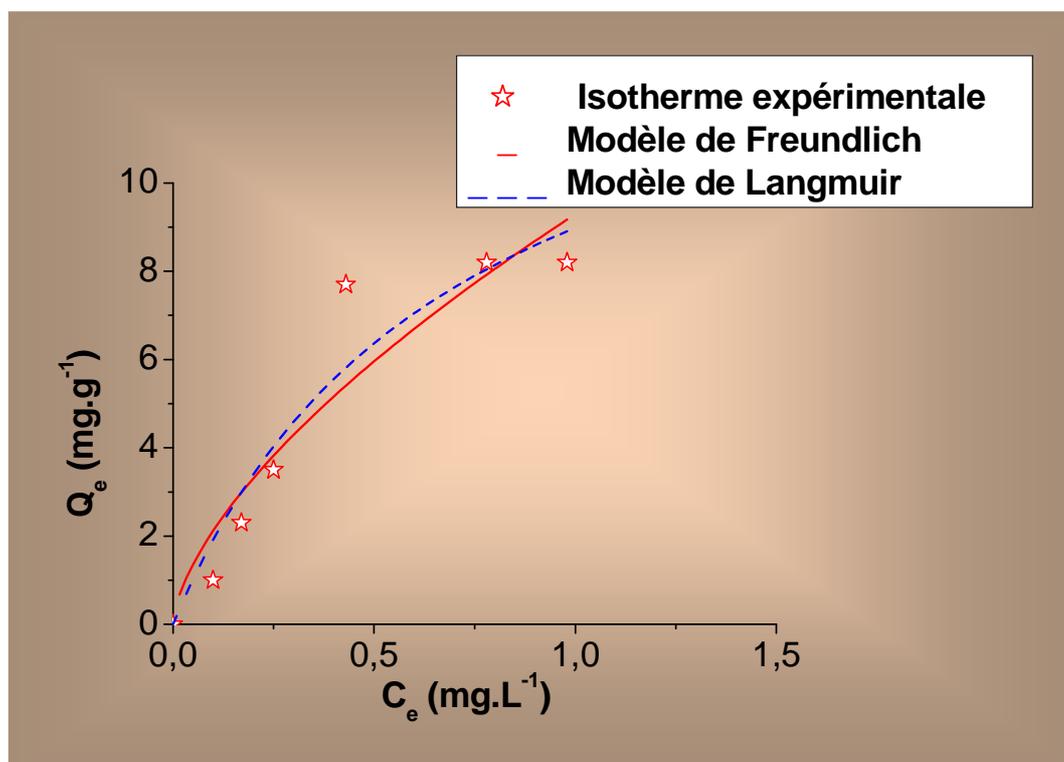


Figure V.7 : Modélisation d’isotherme d’adsorption du Cd sur les DWCNT selon Langmuir et Freundlich.

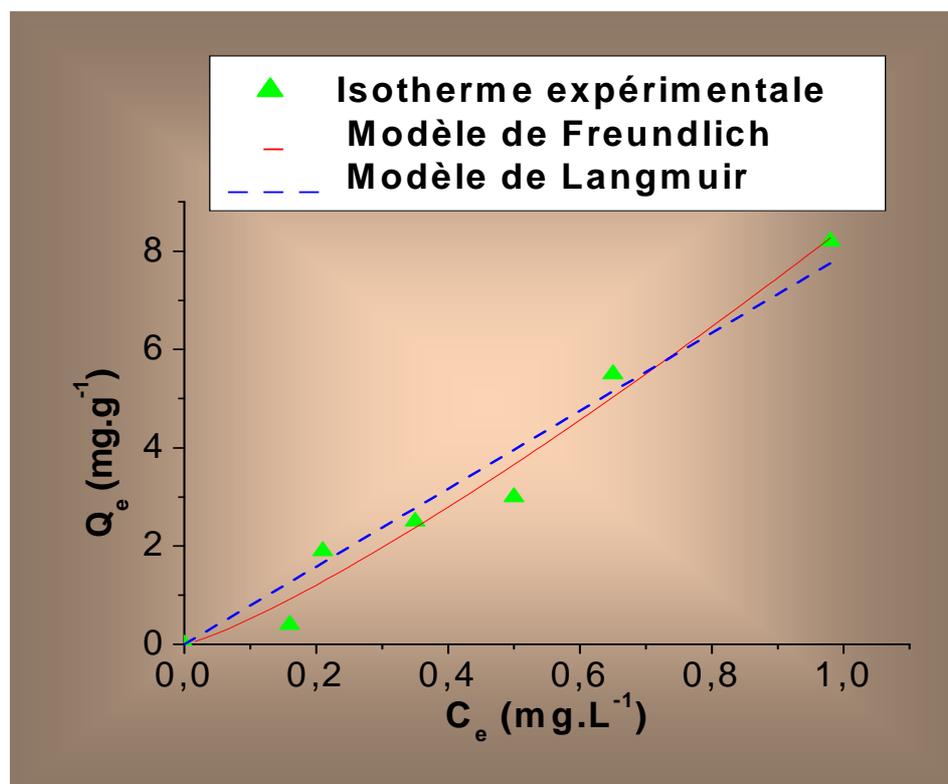


Figure V.8 : Modélisation d'isotherme d'adsorption du Zn sur les DWCNT selon Langmuir et Freundlich.

Les valeurs des constantes (Q_{\max} , $1/n$, k , b et R^2 coefficient de corrélation) sont regroupées dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

Modèle	Langmuir			Freundlich		
	Q_{\max} (mg.g^{-1})	b (L.mg^{-1})	R^2	K (L.mg^{-1})	$1/n$	R^2
Cuivre	156	0,28	0,98	35,96	0,94	0,96
Cadmium	15	1,44	0,93	9,29	0,64	0,85
Zinc	ND	ND	ND	8,47	1,21	0,97
AH	-	-	-	-	-	-

Il apparait clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 traduisent ainsi une assez bonne corrélation des résultats obtenus. En effet, le modèle de Langmuir a mieux répondu sur les résultats relatifs à l'adsorption du Cu et du Cd alors que c'est celui de Freundlich qui semble s'appliquer pour le Zn.

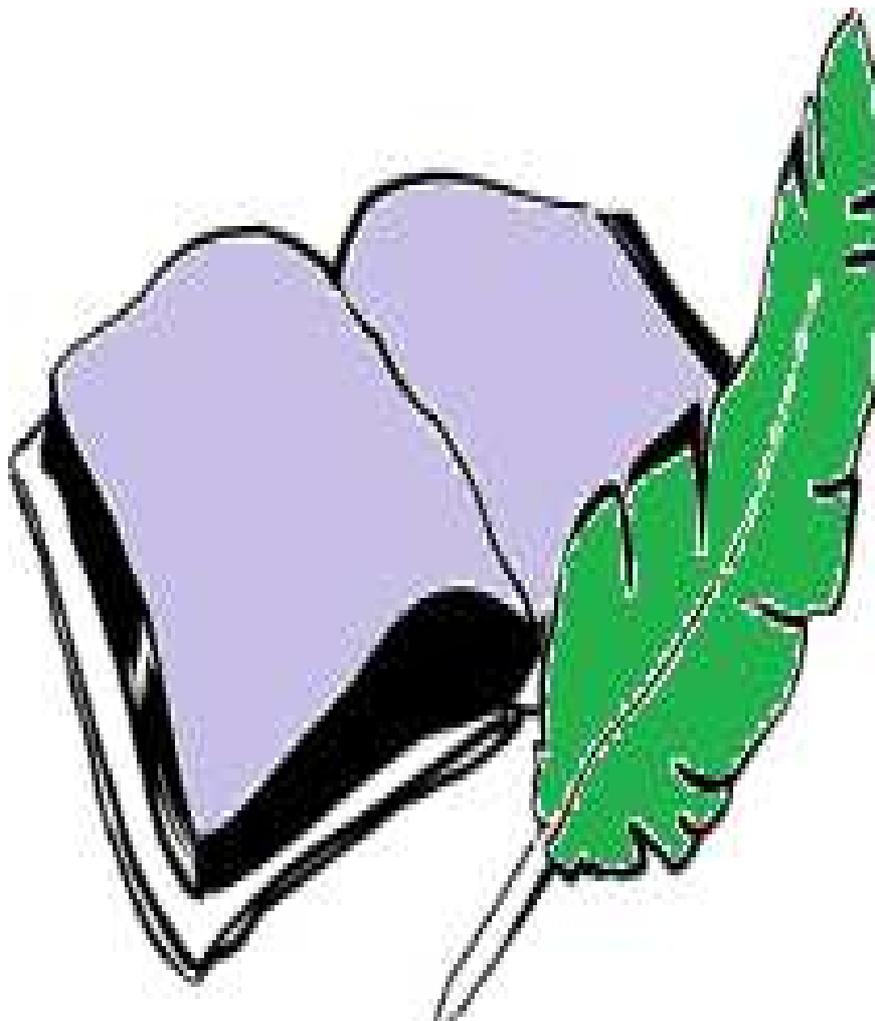
Les valeurs du paramètre de Freundlich ($1/n < 1$) indiquent de façon générale que l'adsorption des ions métalliques (Cu, Cd) est beaucoup plus importante dans le milieu acide qui était choisis (pH=5) sur les DWCNT.

La valeur ($1/n > 1$) de Zn suggère que les liaisons d'adsorption sont fragiles et plutôt de type physiques. Ainsi, la quantité adsorbée augmente et les premières ions fixés facilitent l'adsorption des ions suivants à cause de l'attraction latérale ce qui se traduit par une couche bien adsorbée à laquelle les ions suivants pourraient s'adsorber verticalement. Contrairement à l'élément cadmium où les deux modèles suggèrent la formation de monocouche puisque le $1/n < 1$ et Q_{max} de l'ordre de 15 mg.g^{-1} .

Par ailleurs, la quantité d'adsorption maximale de Zn sur les DWCNT n'est pas atteinte, elle augmente continuellement en fonction de la concentration résiduelle

Pour les AH, les modèles exploités, n'ont permis d'atteindre des valeurs quantités maximales et des constantes qui rendent compte de la réalité. Il nous paraît très prématuré de juger de l'efficacité de la modélisation des substances humiques sur les DWCNT. Certainement d'autres phénomènes sont mis en jeu et d'autres processus sont à prendre en compte dans les études ultérieures.

CONCLUSION



CONCLUSION GENERALE

L'étude préliminaire de l'adsorption des espèces inorganiques et organiques sur les NTC est une étape clé pour la réalisation du capteur électrochimique et donc pour l'obtention de bonnes performances analytiques.

Le travail de ce Master contribue considérablement en abordant l'étude de l'adsorption de certains polluants inorganiques (Cu, Cd et Zn) et organiques (acides humiques) sur les DWCNT. Ceux-ci proviennent d'un procédé de synthèse bien développé et optimisé qui a fait l'objet de plusieurs études au laboratoire CNRS CIRIMAT-LCMIE - Université Paul Sabatier, Toulouse, sous la direction du professeur E. Flahaut.

D'une manière abrupte, il est à signaler que les DWCNT se sont avérés efficaces en tant que matrices adsorbantes envers certaines espèces métalliques à savoir le Cu, Cd, Zn et les acides humiques comme espèce organique.

Globalement, les efficacités d'adsorption sur les DWCNT varient de 50 à 90 % pour les espèces métalliques et 81 % pour les acides humiques avec des cinétiques très rapides. Les différentes isothermes d'adsorption obtenues ont confirmé la grande affinité entre l'adsorbant (DWCNT) et les adsorbats (Cu, Cd, Zn et AH).

Les allures des isothermes d'adsorption de ces solutés sur les DWCNT sont de type L pour le Cd et de type S pour les trois autres adsorbats.

Les résultats expérimentaux obtenus ont été exploités en utilisant les modèles mathématiques de Freundlich et de Langmuir, qui nous ont permis de déterminer les paramètres liés à chaque modèle.

De façon globale, le modèle de Freundlich concorde parfaitement avec les données expérimentales.

L'étude des différents résultats de l'adsorption a montré que les nanotubes de carbones biparois sont un matériau de choix pour les applications de la sorption de micropolluant (Cu, Cd, Zn et AH).

En perspectives, des études pour la mise en œuvre des microcapteurs électrochimiques à bas de nanotubes de carbone biparois sera envisagée. D'autres paramètres opératoires sont à optimiser pour définir au mieux les réponses électrochimiques lors du contact des DWCNT avec des micropolluants de nature inorganique ou organique à l'état de traces.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Antoine Lucas ; « Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone » ; thèse de doctorat ; école doctorale des sciences chimiques de l'université Bordeaux I ; (2009).
- [2] Karell Saint-Aubin ; « Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés » ; thèse de doctorat ; école doctorale des sciences chimiques de l'université Bordeaux I ; (2010).
- [3] S. Iijima ; Nature (London) ; 354 ; (1991) ; P : 56-58.
- [4] G. Chuto, P. Chaumet-Riffaud ; « Les nanoparticules » ; Revue générale Médecine Nucléaire ; 34 ; (2010) ; P : 370–376.
- [5] Périne Landois ; « Synthèse, fonctionnalisation et impact sur l'environnement de nanotubes de carbone » ; thèse de doctorat ; université Paul Sabatier de Toulouse ; (2008).
- [6] Hang Qi, Cheng Qian, Jie Liu; Synthesis of Uniform Double-Walled Carbon Nanotubes Using Iron Disilicide as Catalyst » ; Nano Letters ; N°= 8 ; Vol. 7; (2007); P : 2417-2421.
- [7] A. Charlier, E. McRae, R. Heyd, M.F. Charlier, D. Moretti ; «Classification for double-walled carbon nanotubes »; Carbon ; 37 ; (1999) ; P : 1779–1783.
- [8] Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt A. de Heer; «Carbon Nanotubes--the Route Toward Application» ; Science ; 297; (2002); P : 787-792.
- [9] Anne-Carine Brosse ; « Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide de copolymères triblocs dans des matrices en polyamide : Relation morphologie-propriétés électriques » ; these de doctorat ; université PIERRE et MARIE CURIE ; (2009).
- [10] Hongjie Dai ; « Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties»; Acc. Chem. Res; 35; (2002); P : 1035-1044.
- [11] Benjamin Lassagne ; « Transport électronique dans les nanotubes de carbone, étude sous champ magnétique » ; thèse de doctorat ; Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse; (2006).
- [12] Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney ; «The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter»; Carbon; 48; (2010); P : 2989 –2999.

- [13] Jinqun Wei, Hongwei Zhu, Bin Jiang, Lijie Ci, Dehai Wu ; « Electronic properties of double-walled carbon nanotube films »; Carbon; 41; (2003); P : 2495–2500.
- [14] Jean-Claude Lasjaunias; «Thermal properties of carbon nanotubes » ; C. R. Physique ; 4 ; (2003); P : 1047–1054.
- [15] Pulickel M. Ajayan, Otto Z. Zhou; «Applications of Carbon Nanotubes»; Topics Appl. Phys ; 80; (2001); P : 391–425.
- [16] P. Petit, A. Loiseau ; «Carbon nanotubes: from science to applications » ; C. R. Physique ; 4 ; (2003) ; P : 967–974.
- [17] Ihab EL SAWI ; « Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux » ; thèse de doctorat ; Université Paul Sabatier de Toulouse; (2010).
- [18] A.Loiseau et al; «Understanding Carbon Nanotubes»; Lect.Notes.Phys; Edition Springer; (2006).
- [19] Krystyna PYRZYNSKA; «Application of Carbon Sorbents for the Concentration and Separation of Metal Ions » ; analytical sciences; Vol. 23; (2007).
- [20] Aberkane Cherifa, Khedidji Zineb; « Sythèse de surfactants anioniques à partir de fractions pétrolières algériennes : Caractérisation et application dans la dispersion des nanotubes de carbone » ; PFE ; Faculté des sciences de l'ingénieur de l'université de Blida ; (2010).
- [21] Yan-Hui Li, Shuguang Wang, Zhaokun Luan, Jun Ding, Cailu Xu, Dehai Wu ; « Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes » ; Carbon ; 41 ; (2003) ; P : 1057–1062.
- [22] Chungsyng Lu, Huantsung Chiu ; «Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes»; Chemical Engineering Science ; 61; (2006); P : 1138 – 1145.
- [23] Munther Issa Kandaha, Jean-Luc Meunier ; « Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes»; Journal of Hazardous Materials; 146; (2007); P : 283–288.
- [24] Gadupudi Purnachadra Rao, Chungsyng Lu, Fengsheng Su ; « Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review » ; Separation and Purification Technology; 58; (2007); P : 224–231.
- [25] Chung-Hsin Wu; «Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu²⁺ onto as-produced and modified carbon nanotubes»; Journal of Colloid and Interface Science; 311; (2007); P : 338–346.

- [26] Maryam Ahmadzadeh Tofighy, Toraj Mohammadi; «Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets »; Journal of Hazardous Materials; 185; (2011); P : 140–147.
- [27] Hafaid Imen; « Etudes physico-chimiques de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales »; thèse de doctorat, spécialité nanomatériaux ; (2009).
- [28] Arris Sihem ; «Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales » ;thèse de doctorat ;(2008) ; P : 7-58.
- [29] Aroun Imene, Bezaz Asma ; « Modifications chimiques du biopolymère amidon et son application dans l'adsorption du cadmium » ; PFE ; Université de Blida ; (2006) ; P 18.
- [30] Soraya Sebih ; « Transport du cuivre a travers un sol : Etude des principaux paramètres physico-chimiques et mécanismes en vue d'une modélisation » ; PFE ; USTHB ; (2008) ; P : 4-5.
- [31] Abdelhamid TALBI Azzeddine SAMEUT BOUHAIK ; « Biosorption du Cu(II), Zn(II), et de Ni(II) sur la biomasse pleurotus mutilus immobilisée dans Ca-alginate » ; PFE ; Ecole Nationale Supérieure Polytechnique ; (2009).
- [32] A. BURNOL, L . DURO, M. GRIVE ; « Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines » ; Guide méthodologique ; (2006).
- [33] Terbouche Achour ; « Complexes bio-inorganiques de Ni(II), Zn(II) et Cd(II) et leur application dans la protection de l'environnement » ; thèse de doctorat ; USTHB ; (2010) ; P : P : 12-96.
- [34] Alexandra Caudron ; « Etude par spectroscopies moléculaires de la complexation de l'aluminium (III) par l'acide caféique- Compétition avec les substances humiques » ; thèse de doctorat ; Université des sciences et technologies de LILLE ; (2004).
- [35] Boris Eyheraguibel ; « Caractérisation des substances humiques biomimétiques - effets sur les végétaux » ; thèse de doctorat ; Institut National Polytechnique de Toulouse ; (2004).
- [36] Rehi Rafik, Hamadache Abdelkader ; « Réduction de l'acide humique synthétique par adsorption sur charbon actif et sa régénération par voie thermique et nucléaire » ; PFE ; université de Blida ; (2006).
- [37] Ph. DUCHAUFOR ; « Humification et écologie » ; Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Pédol ; Vol. 8 ; N°= 4 ; (1970).
- [38] Leclourec. P ; Polycopé adsorption ; Ecole des mines de Nantes ; (1996)

- [39] C. E. CHITTOUR ; « Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse » ; 2^{ème} Edition ; (1981) ; P : 97.
- [40] LIAN-MING SUN et FRANCIS MEUNIER ; « Adsorption Aspects théorique » ; Technique de l'ingénieur ; J 2730-3 ; (2003).
- [41] Dégremont SA ; « Memento technique de l'eau-Tomes 1 » ; 10^{ème} Edition ; (2005) ; P : 231.
- [42] Radji Ghania ; « Modélisation mathématique de l'adsorption en phase liquide. Application à l'adsorption du pentachlorophenol sur argiles pontées mixtes » ; PFE ; université de Blida ; (2007) ; P : 35.
- [43] David Abiven; « Adsorption de pesticides sur charbon actif: acquisition et étude des paramètres d'équilibre et de cinétique mise en œuvre du lit fluidisé en continu »; thèse de doctorat ; Université de Rennes 1 ; (2002) ; P : 30-40.
- [44] Fatma Zohra Hoceine, Khdaouedj Assameur ; « Adsorption du pentachlorophénol en réacteur continu sur des supports adsorbants innovants à base d'argiles à pilier d'aluminium et d'alginate de sodium » ; PFE ; Université de Blida ; (2008).
- [45] Valentin N.Popov & Philippe Lambin ; « Carbon Nanotubes From Basic Research to Nanotechnology » ; series II: Mathematics, Physics and Chemistry - Vol. 222; Edition Springer; (2005).
- [46] C. E. CHITTOUR ; « Physico-chimie des surfaces : les interactions gaz-solide et liquide-solide »; Edition OPU ; (1992).
- [47] Sabiha Hamidouche ; « Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants organophiles à base d'argiles pontées et d'alginate de sodium. Application à l'adsorption du pentachlorophenol » ; mémoire de magister ; Université de Blida ; (2008).
- [48] Omar BOURAS ; « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation » ; thèse de doctorat ; Université de Limoges ; (2003) ; P : 59-64.
- [49] Ararem Abderrahmane ; « Etude de la rétention du radiocésium sur supports argileux modifiés à base d'une bentonite algérienne » ; mémoire de magister ; (2008).
- [50] Talidi Abdellah ; « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée » ; thèse de doctorat ; université mohammed v – Agdal, Rabat-Maroc; (2006) ; P : 38,45.
- [51] Amirouche Leila ; « 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 Mammerri de Tizi-Ouzou ; (2011).

- [52] Xue Song Wang, Lei Zhu, Hai Jie Lu ; « Surface chemical properties and adsorption of Cu (II) on nanoscale magnetite in aqueous solutions » ; Desalination ; 276 ; (2011) ; P : 154–16.
- [53] Donglin Zhao, Shaohua Chen, Shubin Yang, Xin Yang, Shitong Yang ; « Investigation of the sorption behavior of Cd(II) on GMZ bentonite as affected by solution chemistry » ; Chemical Engineering Journal ; 166; (2011); P : 1010–1016.
- [54] Miguel A. Álvarez-Merino, Victoria López-Ramón, Carlos Moreno-Castilla ; « A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions»; Journal of Colloid and Interface Science; 288; (2005); P : 335–341.
- [55] Souaad Khier; « Preparation de capsules gelifiées hydrophobes à base d'argile pontée et d'alginates. Application à l'adsorption de methyl orange » ; PFE ; Université de Blida ; (2007).
- [56] Xuemei Ren, ChanglunChen, MasaakiNagatsu, XiangkeWang ; « Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review » ; Chemical Engineering Journal ; (2010) ; P : 1-16.
- [57] Chao-Yin Kuo ; « Water purification of removal aqueous copper (II) by as-grown and modified multi-walled carbon nanotubes » ; Desalination; 249; (2009); P : 781–785.
- [58] Omar Bouras, Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu ; « Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites »; Applied Clay Science; 50; (2010); P : 58-63.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE 1 :

a. Méthode d'élaboration des nanotubes de carbone

- **Synthèse et Extraction**

Synthèse des poudres de catalyseurs de type $Mg_{0,99}(Co_{3/4}Mo_{1/4})_{0,01}O$

La méthode de synthèse de la poudre du catalyseur utilisé est la combustion. Dans cette méthode les nitrates métalliques (Co, Mg) sont dissous, de l'heptamolybdate d'ammonium et de l'acide citrique dans l'eau déminéralisée dans un cristallisateur. Cette solution est agitée et chauffée sur une plaque chauffante. Lorsque la solution est limpide, le cristallisateur est introduit dans un four à moufle préchauffé à 550 °C pendant 15 minutes. Au-delà de ce temps la solution se met à bouillir et la réaction d'oxydoréduction auto-propageante et exothermique permet d'obtenir un solide spongieux très friable. Le produit brut est broyé manuellement pour le réduire en poudre.

Réduction sélective et formation des nanotubes de carbone(CCVD)

Les poudres de catalyseur préparées sont placées dans une nacelle en alumine, au centre d'un four tubulaire en quartz, en position horizontale. Les poudres composites NTC-Métal-MgO obtenues après réduction sélective du catalyseur correspondant sont préparées par réduction à l'aide d'un mélange H_2/CH_4 (18 % CH_4 , 15 $L.h^{-1}$) selon le cycle thermique suivant chauffage et refroidissement à 300 °C. h^{-1} jusqu'à 1000 °C, sous H_2/CH_4 .

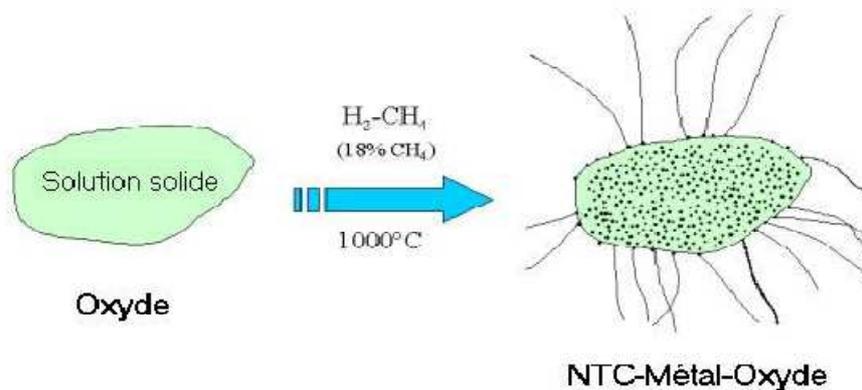


Figure 1: Obtention d'une poudre composite NTC-Métal/MgO par réduction sélective d'un catalyseur (CCVD).

Extraction des nanotubes de carbone

La poudre composite obtenue est un mélange de catalyseur n'ayant pas réagi, de nanoparticules métalliques n'ayant pas réagi avec le carbone, de NTC et de nanoparticules métalliques encapsulées dans des coques graphitisées. L'extraction sert à séparer les NTC (ainsi que les nanoparticules métalliques encapsulées) de tout le reste. La poudre composite est placée dans un erlenmeyer, est mélangée avec 2 à 3 grammes d'eau déminéralisée et de l'acide chlorhydrique concentré (HCl 37%) à raison de 15 mL par gramme de poudre. A noter tout de même que les structures des nanotubes de carbone ne sont pas endommagées par l'attaque acide. Celui-ci n'étant pas un acide oxydant. La suspension est ensuite homogénéisée aux ultrasons pendant 15 minutes et abandonnée pendant une nuit. A cause de cobalt et du molybdène. La suspension finale est colorée en bleu/vert. La suspension est filtrée sous vide sur une membrane en polypropylène ayant une porosité de 0.45 μm . Pour laver l'acide et retrouver un pH neutre, la suspension est rincée plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée. Les NTC sont récupérés et conservés dans un volume d'eau minimum. Les NTC ainsi préparés sont nommés "tubes bruts humides" pour les manipulations ultérieures. Les "tubes bruts secs" sont obtenus par un rinçage à l'éthanol suivi d'un séchage à 80 °C dans une étuve pendant une nuit, le protocole est schématisé sur la Figure 2.



Figure 2 : Principe de l'extraction des NTC par HCl et lavage.

- **Oxydation**

Les NTC commerciaux sont souvent purifiés grâce à un traitement à l'acide nitrique (HNO_3), afin de les conduire à leur fonctionnalisation. Cette méthode peut attaquer les extrémités sphériques des NTC et introduire des défauts sous forme de groupements oxygénés (principalement des groupes carboxyliques). A cause de cette modification sur les surfaces, les NTC bruts, initialement hydrophobes, deviennent plus hydrophiles après l'oxydation.

Le procédé consiste à chauffer les NTC dans HNO_3 (3M) à reflux à 120°C pendant 24 heures. A la suite de ce traitement d'oxydation, les NTC sont filtrés et lavés plusieurs fois jusqu'à la neutralisation du filtrat comme décrit précédemment.

b. Techniques de caractérisation des nanotubes de carbone DWCNT du CIRIMAT

b.1 Mesures du potentiel zêta

Les potentiels zêtas de suspensions aqueuses (10 mg.L^{-1}) de DWNT brut sont mesurés en fonction du pH.

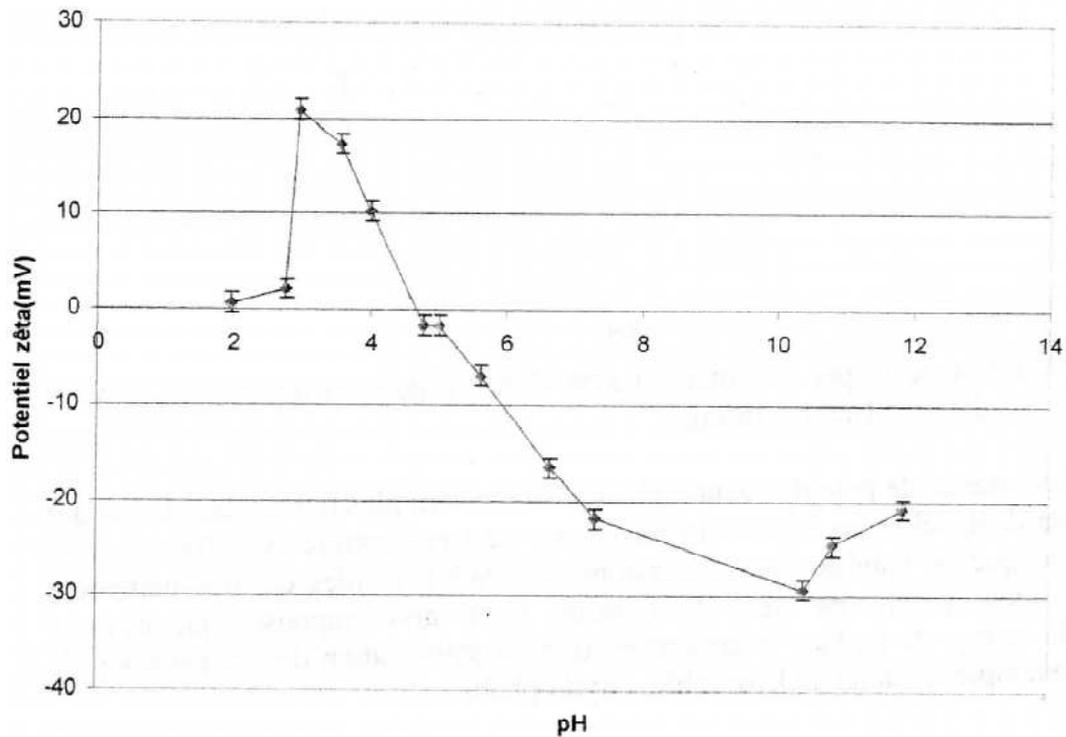


Figure 3: Variation du potentiel zéta d'une suspension aqueuse de DWNT bruts en fonction du pH.

Les résultats expérimentaux (DWNT bruts) confirment cette description (Figure 3) et suivent la même tendance lorsque le pH augmente entre 3 et 12. L'examen de cette courbe montre que le point isoélectrique des DWCNT se situe autour de $\text{pH} = 4,8$.

b.2 Analyses chimiques

La teneur en carbone des poudres composites ainsi que celle des NTC extraits, ont été mesurées au laboratoire de Chimie de Coordination (CNRS, Toulouse) par combustion éclair de l'échantillon. C'est un chauffage de l'échantillon à $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant environ 1 seconde, après un préchauffage à 925°C . La précision sur les mesures est évaluée à 2%. Les teneurs pondérales en métaux de transition, Mg ou autres ont été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique au Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison 69). La précision des mesures (% m) dépend de l'élément dosé (par exemple, $\text{Mg} = 45 \pm 1\text{ \% m}$, $\text{Co} = 0,54 \pm 0,03\text{ \% m}$, $\text{W} = 1,7 \pm 0,1\text{ \% m}$).

b. 3 Mesure de surface spécifique

La mesure de la surface spécifique est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former à 78 K une monocouche du gaz adsorbé à la surface de l'échantillon, selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET). La mesure de la surface spécifique des poudres d'oxydes a été effectuée avec un appareil automatique Micromeritics Flow Sorb II 2300, par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide. Les échantillons ont été dégazés pendant 1 heure à 120 °C seulement afin d'éviter tout risque d'oxydation des NTC. La précision sur les mesures de surface spécifique est estimée à 3%.

b.4 Analyse par diffraction des rayons X (poudres)

L'identification des phases cristallisées est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D4 ENDEAVOR. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K\alpha_1$ du cuivre (0,15418 nm).

b.5 Spectroscopie Raman

L'acquisition en routine des spectres Raman a été réalisée au Service Commun de spectroscopie de l'Université Paul Sabatier avec un spectromètre LabRAM HR 800 (Jobin et Yvon). La longueur d'onde utilisée du laser est de 633 nm (laser rouge). Il est aussi possible de réaliser des mesures avec un laser vert à 514 nm.

b.6 Spectroscopie UV-visible

Une méthode basée sur des mesures d'absorbance a été mise en place afin d'évaluer le maintien en suspension de NTC en fonction du temps (sédimentation). Des suspensions étalons de concentrations 1 – 5 – 10 – 15 et 20 mg.L⁻¹ de DWNT ont été préparées. La longueur d'onde pour les mesures a été fixée à 850 nm en raison de la réponse linéaire de l'absorbance des suspensions dans ces conditions.

Les mesures d'absorbance sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 2 UV-VIS.

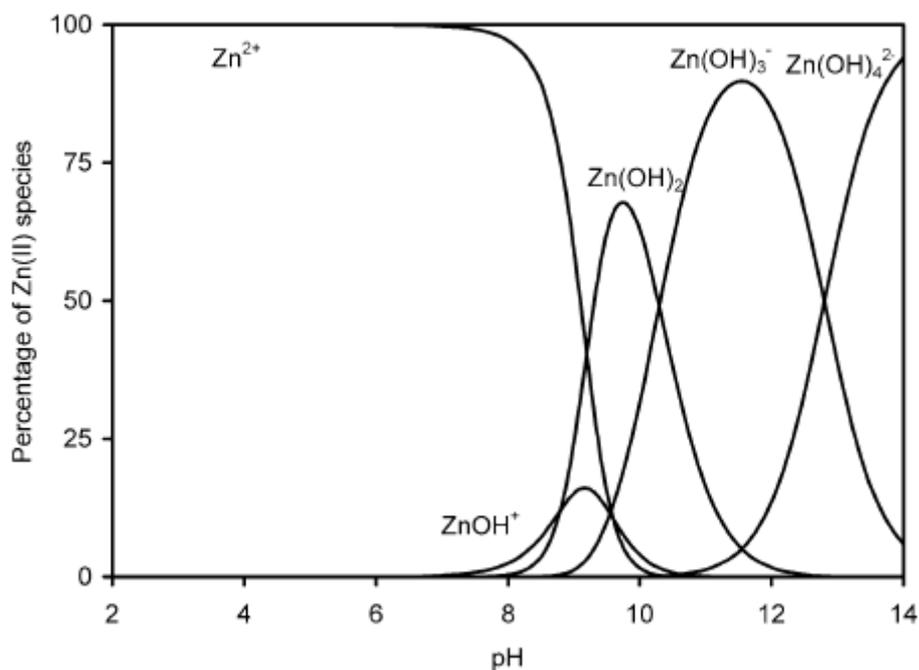


Figure 3 : Diagramme de spéciation du zinc en fonction du pH

ANNEXE 3

Courbe d'étalonnage des Acides Humiques

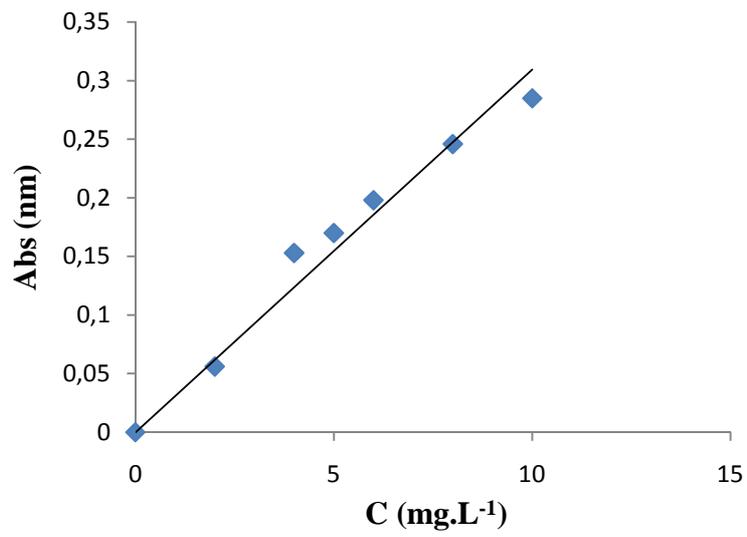
Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère avec un pH du milieu et de $T^{\circ}=25,3^{\circ}\text{C}$ tel que le $\text{pH}_{\text{eau distillée}}=6$

L'analyse par l'UV a donné les résultats suivants :

Résultats de la courbe d'étalonnage ($\lambda=254\text{ nm}$)

V (ml)	4	8	10	12	16	20
[C] (mg/L)	2	4	5	6	8	10
Abs (nm)	0,056	0,153	0,170	0,198	0,246	0,285

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :



La forme linéaire de cette courbe donne l'équation suivante :

$$Y = 0,030x$$

$$R^2 = 0,969$$

ANNEXE 4

Résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du Cu, Cd et Zn sur les DWCNT (A) : Cas du cuivre, (B) : Cas du cadmium et (C) : Cas du zinc

(A)

t (min)	2	10	15	30	60	120	180	240	300
[C _e] (mg.L ⁻¹)	0,53	0,49	0,45	0,23	0,16	0,15	0,15	0,11	0,11
Q _e (mg.g ⁻¹)	4,7	5,1	5,5	7,7	8,4	8,5	8,5	8,9	8,9
R(%)	47	51	55	77	84	85	85	89	89

(B)

t (min)	2	10	15	30	45	60	90	120	180
[C _e] (mg.L ⁻¹)	0,67	0,58	0,47	0,36	0,29	0,24	0,23	0,24	0,22
Q _e (mg.g ⁻¹)	3,3	4,2	5,3	6,4	7,1	7,6	7,7	7,6	7,8
R(%)	33	42	53	64	71	76	77	76	78

(C)

t (min)	2	10	15	30	45	60	90	120	180
[C _e] (mg.L ⁻¹)	0,84	0,78	0,62	0,55	0,55	0,52	0,51	0,51	0,50
Q _e (mg.g ⁻¹)	1,6	2,2	3,8	4,5	4,5	4,8	4,9	4,9	5
R(%)	16	22	38	45	45	48	49	49	50

ANNEXE 5 :

Résultats de l'étude cinétique de l'adsorption des AH sur les DWCNT

t (min)	5	15	30	45	60	90	120	180	240
Abs (nm)	0,234	0,206	0,188	0,162	0,140	0,104	0,077	0,055	0,053
R(%)	17,89	27,71	34,03	43,15	50,87	63,5	72,98	80,70	81,40
[C_e] (mg.L⁻¹)	8,068	7,103	6,482	5,586	4,827	3,586	2,655	1,896	1,827
Q_e (mg.g⁻¹)	19,32	28,97	35,18	44,14	51,73	64,14	73,45	81,04	81,73