

UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie Des Procédés

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Industrielle

Fonctionnalisation des nanotubes de carbone biparois : Application au développement d'un nanocomposite pour l'élimination de certains polluants

Par

SEFFAH Karima

Devant le jury composé de :

Bouras	Omar	Professeur	Université Blida 1	Président
Zerizer	Abdellatif	Professeur	U.M.B. Boumerdès	Examineur
Boucheffa	Youcef	Professeur	USTHB/Alger	Examineur
Cheknane	Benamar	MCA	Université Blida 1	Examineur
Flahaut	Emmanuel	Professeur	CIRIMAT/Toulouse	Co-Directeur de thèse
Hadj-Ziane	Amel	Professeur	Université Blida 1	Directrice de thèse

Blida, Juin 2018

À mes très chers parents qui ont consacré leur vie pour bâtir la mienne...

À mes sœurs et mes frères

À mes nièces et mes neveux

À ma petite sœur FELLA

À tous ceux qui ont cru en moi et m'ont soutenu jusqu'au bout...

Je dédie ce modeste travail.

REMERCIEMENTS

Je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Génie Chimique de L'université Blida 1 et le CIRIMAT, Université Paul Sabatier de Toulouse dans le cadre d'un Projet de coopération Algéro-Français (Tassili). Je remercie vivement les personnes des deux parties Algérienne et Française qui ont mis à nos dispositions les moyens et ont facilité les procédures administratives pour nos déplacements.

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux encadreurs ; ma directrice de thèse Mme Amel Hadj-Ziane-Zafour, Professeur à l'université Blida 1, qui a dirigé cette thèse, elle a su m'orienter dans mes recherches, tout en me faisant confiance et en me donnant les moyens d'y parvenir. Elle a toujours été disponible lorsque j'en avais le plus besoin et Dr Emmanuel Flahaut, Directeur de recherches au CNRS et Centre de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je le remercie pour sa patience, sa compréhension, sa grande disponibilité, son aide indispensable qui ont rendu ce travail de thèse très enrichissant, sa compétence scientifique et son expérience m'ont été d'une grande aide.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr le Professeur Omar BOURAS pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger et de présider le jury de cette Thèse de Doctorat.

Je remercie également Mr Abdelatif ZERIZER, Professeur à l'université M'hamed Bougara de Boumerdes qui me fait l'honneur de juger ce travail. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et mon grand respect.

Merci également à Mr Youcef BOUCHEFFA, Professeur à l'université Houari Boumediène (USTHB), qu'il trouve entre ces lignes l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner cette thèse et faire partie de ce jury.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Benamar CHEKNANE, Maître de Conférences A à l'université Blida 1, d'avoir accepté d'être examinateur de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude et de mon profond respect.

J'aimerais remercier également Mr Abdelhak SKENDER , Madame Faiza ZERMANE et Melle Nabila BENSACIA, enseignants chercheurs au département pour leur aide et leurs compétences scientifiques. Je tiens aussi à remercier les membres de l'équipe du laboratoire de Génie Chimique de l'université Blida

C'est avec un grand plaisir que je rend hommage aux personnes que j'ai eu le plaisir de connaître au cours de mes séjours au CIRIMAT, Tifania Bortholamiol, Vincent Baylac, Laure Latapie, Marie-Claire Barthélémy et Floriane Bourdiol. Je les remercie pour leurs disponibilités et pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de mes expériences.

Merci à tous mes amies qui m'ont entouré pendant toutes ces années , qui ont toujours répondu présent et que je suis heureuse de les compter dans mon entourage proche.

Je voudrais enfin remercier tous le staff administratif et technique du département de Génie Des Procédés (chef de département, chercheurs, techniciens, ingénieurs et doctorants) qui m'ont aidé, chacun dans sa discipline à avancer pour mes travaux de recherche.

Sans oublier bien évidemment ma famille, pour le soutien et l'aide inconditionnelle qu'elle m'apporte chaque jour, aucun mot ni expression ne pourra exprimer mes sentiments et reconnaissance. En un seul mot Merci.

RESUME

De nouveaux nanomatériaux à base de nanotubes de carbone biparois DWNTCs ont été élaborés. Il s'agit de (DWNTCs / NiFe_2O_4), (DWCNTs / oxyde de fer) et (DWCNTs/ β -FeOOH). La caractérisation des produits synthétisés a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier diffraction des rayons X, détermination de la surface spécifique, du potentiel zêta et par microscopie électronique à transmission. Les résultats ont montré que les nanomatériaux élaborés regroupent les structures et propriétés des NTCs et de NiFe_2O_4 et oxyde de fer respectivement. Les nanomatériaux ont été utilisés en tant qu'adsorbants pour l'élimination des colorants organiques (le méthylorange et rouge solophényle) et d'un métal lourd ; le cadmium.

La cinétique d'adsorption du colorant méthylorange à une concentration initiale de 10 mg.L^{-1} sur 100 mg du support (DWNTCs / NiFe_2O_4) a révélé une capacité maximale de $7,77 \text{ mg.g}^{-1}$ à pH 5. De plus, le processus d'adsorption obéit à un modèle de second ordre, la modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Freundlich semble être le plus adéquat avec $R^2 = 0,97$.

La capacité d'adsorption du rouge solophényle sur le (DWCNTs/ β -FeOOH) était de l'ordre de $18,94 \text{ mg.g}^{-1}$. La cinétique d'adsorption de ce colorant sur le (DWCNTs/ β -FeOOH) est bien décrite par le modèle du second ordre. L'étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich est le plus représentatif pour l'adsorption du rouge solophényle sur le (DWCNTs/ β -FeOOH).

Des expériences en batch avec le support (DWCNT / oxyde de fer) ont été réalisées afin d'évaluer la capacité d'adsorption des nanotubes de carbone assemblés aux propriétés magnétiques de l'oxyde de fer pour l'élimination du cadmium. L'influence des paramètres opératoires tels que le pH, la quantité de l'adsorbant, la concentration initiale en métal et la vitesse d'agitation ont été étudiés. Les conditions optimales sont une concentration en ions cadmium de 20 mg.g^{-1} , un pH neutre de 7 et un temps de contact de 50 minutes. La quantité maximale adsorbée est de l'ordre de $22,76 \text{ mg.g}^{-1}$. Le modèle de Langmuir reproduit le mieux les données expérimentales.

Mots clés :

Nanotubes de carbone biparois, DWCNT / oxyde de fer, DWCNTs/ β -FeOOH, DWNTCs / NiFe_2O_4 , nanomatériaux, adsorption

ABSTRACT

New nanomaterials based on bipolar carbon nanotubes DWNTCs have been developed. These are (DWNTCs / NiFe₂O₄), (DWCNTs / iron oxide) and (DWCNTs / β-FeOOH). The characterization of the synthesized products was carried by Fourier transform infrared spectroscopy X-ray diffraction, determination of the specific surface, the zeta potential and transmission electron microscopy. The results showed that the engineered nanomaterials combine the structures and properties of NTCs and NiFe₂O₄ and iron oxide respectively. Nanomaterials have been used as adsorbents for the removal of organic dyes (methyl orange and red solophenyl) and a heavy metal; cadmium.

The kinetics of adsorption of the methylorange dye at an initial concentration of 10 mg.L⁻¹ on 100 mg of the support (DWNTCs / NiFe₂O₄) revealed a maximum capacity of 7.77 mg.g⁻¹ at pH 5. In addition, the adsorption process obeys to a second-order model, the modeling of the adsorption isotherms showed that the Freundlich model seems to be the most adequate with R² = 0.97.

The adsorption capacity of solophenyl red on (DWCNTs / β-FeOOH) was of the order of 18.94 mg.g⁻¹. The adsorption kinetics of this dye on DWCNTs / β-FeOOH is well described by the second-order model. The study of adsorption isotherms shows that the Freundlich model is the most representative for the adsorption of solophenyl red on DWCNTs / β-FeOOH.

Batch experiments with the support (DWCNT / iron oxide) were carried out in order to evaluate the adsorption capacity of carbon nanotubes assembled to the magnetic properties of iron oxide for the elimination of cadmium. The influence of operating parameters such as pH, amount of adsorbent, initial metal concentration and stirring speed were studied. The optimal conditions are a concentration of cadmium ions of 20 mg.g⁻¹, a neutral pH of 7 and a contact time of 50 minutes. The maximum adsorption capacity is of the order of 22.76 mg.g⁻¹. The Langmuir model best replicates the experimental data.

Key words

Double- walled carbon nanotubes, DWCNTs / oxyde de fer , DWCNTs/ β-FeOOH, DWNTCs / NiFe₂O₄ .

الملخص

المواد النانوية الجديدة القائمة على أساس الأنابيب النانوية الكربونية الثنائية القطب تم توليفها هي (DWCNTs / β -FeOOH) و (DWCNTs / oxide de fer) و (DWNTCs / NiFe₂O₄). تمت دراسة خصائص المواد المنتجة عن طريق الأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية و الوزن الجزيئي و إمكانيات زيتا و المجهر الإلكتروني. بينت النتائج المتحصل عليها أن المواد النانوية التي تم توليفها لها خصائص على النحو التالي NTC و NiFe₂O₄ و أكسيد الحديد استخدمت المواد النانوية لامتناس الصبغة العضوية (المثيل البرتقالي و الأحمر السانوفيل) و المعدن الثقيل (الكاديوم). أظهرت حركية الامتزاز لصبغة المثيل البرتقالي بتركيز أولي قدره 10 mg.L⁻¹ على 100 mg على دعم (DWNTCs / NiFe₂O₄) قدرة الامتناس القصوى تبلغ 7.77 mg.g⁻¹ عند PH=5. بالإضافة إلى ذلك فان عملية الامتزاز تمثل لطرز من الدرجة الثانية و أظهرت النمذجة أن نموذج فرنديتش يبدو الأكثر ملائمة مع R²=0.97 إن قدرة الامتزاز لأحمر سانوفيل على (DWCNTs/ β -FeOOH) تقدر ب 18.94 mg.g⁻¹. تم وصف حركية امتزاز هذه الصبغة بشكل جيد في النموذج الترتيبي الثاني تبين دراسة الايزوترم للامتزاز أن نموذج فرنديتش هو الأكثر تميلًا لامتصاص الأحمر السانوفيل على (DWCNTs/ β -FeOOH) وأجريت تجارب الامتزاز على (DWCNTs / oxide de fer) من أجل تقييم قدرة امتصاص الانابيب النانوية الكربونية المجهزة للخصائص المغناطيسية الكسيد الحديد من اجل التخلص من الكاديوم. تم دراسة العديد من المعلمات مثل درجة الحرارة، الحموضة، والتركيز الأولي، وحركية الامتزاز وكمية الممتزات. الظروف المثلى هي: تركيز الكاديوم 20 mg.g⁻¹ ودرجة الحموضة PH=7 و قدر وقت التوازن ب 50 دقيقة و قدرت الكمية القصوى ب 22.76 mg.g⁻¹. أفضل نموذج لانغموير يكرر لبيانات التجريبية.

الكلمات الرئيسية

أنابيب الكربون - أكسيد الحديد - الامتزاز - المواد النانوية- (DWNTCs / NiFe₂O₄)
(DWCNTs / oxide de fer)- (DWCNTs/ β -FeOOH).

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

Introduction générale	16
Chapitre1: Etude bibliographique	19
1.1. Les nanotubes de carbone	19
1.1.1. Structure des nanotubes de carbone	19
1.1.1.1. Formes allotropiques du carbone	19
1.1.1.2. Structure des nanotubes de carbone	20
1.1.2. Synthèse des nanotubes de carbone	22
1.1.2.1. Synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur	22
1.1.2.2. Synthèse par arc électrique	23
1.1.2.3. Synthèse par ablation laser	23
1.1.3. Propriétés et applications des nanotubes de carbone	23
1.1.3.1. Propriétés et applications mécaniques	24
1.1.3.2. Propriétés et applications électroniques	24
1.1.3.3. Propriétés et applications thermiques	24
1.1.3.4. Propriétés et applications biomédicales	24
1.1.4. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone	24
1.1.4.1. Covalente	24
1.1.4.2. Non covalente	26
1.2. Généralités sur les phénomènes d'adsorption	26
1.2.1. Adsorption	26
1.2.1.1. Adsorption chimique	27
1.2.1.2. Adsorption physique	27
1.2.2. Description du mécanisme d'adsorption	27
1.2.3. Isothermes d'adsorption	28
1.2.3.1. Classification des isothermes d'adsorption	29
1.2.3.2. Modèles d'isothermes	30
1.2.3.3. Cinétique d'adsorption	31

1.3. Etat de l'art sur la problématique abordée	33
1.3.1. Généralités sur les oxydes et oxyhydroxydes de fer	33
1.3.2. Généralités sur les nickel ferrites	33
1.3.3. Etude critique des travaux réalisés sur l'adsorption	35
CHAPITRE 2 : Matériel et Méthodes	41
2.1. Produits chimiques utilisés	41
2.1.1. Les nanotubes de carbone	41
2.1.1.1. Synthèse des nanotubes de carbone par CCVD	41
2.1.1.2. Séparation des nanotubes de carbone	42
2.1.1.3. Oxydation des nanotubes de carbones bi-parois	43
2.1.2. Les polluants modèles	45
2.1.2.1. Les colorants	45
2.1.2.2. Le métal : lourd cadmium	46
2.2. Préparation des nanomatériaux	47
2.2.1. Synthèse de nanomatériau A (DWCNT / oxyde de fer)	47
2.2.2. Synthèse de nanomatériau B (DWNTCs/NiFe ₂ O ₄)	47
2.2.3. Synthèse de nanomatériau C (DWNTCs / β -FeOOH)	47
2.3. Caractérisation des nanomatériaux	48
2.3.1. Spectroscopie Infrarouge	48
2.3.2. Spectroscopie Raman	48
2.3.3. Microscopie électronique à transmission	50
2.3.4. Microscopie électronique à balayage	50
2.3.5. Analyse par diffraction des rayons X	50
2.3.6. Mesure des surfaces spécifiques	50
2.3.7. Point de zéro charge pH PZC	51
2.3.8. Analyses thermique différentielle et gravimétrie	51
2.4. Adsorption des polluants par les nanomatériaux synthétisés	51
2.4.1. Méthodes de dosages	51
2.4.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible	51
2.4.1.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme	51
2.4.2. Cinétique d'adsorption	52
2.4.3. Isothermes d'adsorption	52
2.5. Le magnétisme dans le traitement des eaux	53

CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSION	54
3.1. Caractérisation des nanotubes de carbone	54
3.1.1. Nanotubes de carbone bruts	54
3.1.2. Caractérisation des DWNTCs oxydés	59
3.2. Cratérisation des nanomatériaux synthétisés	60
3.2.1. Nanomatériau A DWNTs/oxyde de fer	63
3.2.2. Application du nanocomposite A dans l'élimination du cadmium	63
3.2.2.1. Effet du temps du contact	64
3.2.2.2. Effet de la quantité d'adsorbant	65
3.2.2.3. Effet de la vitesse d'agitation	66
3.2.2.4. Effet du pH	67
3.2.2.5. Etude comparative des performances du nanomatériau A avec les données de la littérature	69
3.2.2.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption	70
3.2.2.7. Etablissement des isothermes adsorptions	72
3.2.3. Nanomatériau B (DWNTCs/NiFe ₂ O ₄)	76
3.2.4. Application de nanocomposite B dans l'élimination du méthyle orange	76
3.2.4.1. Détermination du temps d'équilibre	76
3.2.4.2. Effet de la masse de l'adsorbant	76
3.2.4.3. Effet du pH	76
3.2.4.4. Effet de la concentration du colorant	78
3.2.4.5. Etude comparative de la capacité d'adsorption du méthyle orange sur le (Ni-Fe ₂ O ₄) et le (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄)	79
3.2.4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption	79
3.2.4.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	81
3.2.4. Nanomatériau DWNTCs/ β -FeOOH	83
3.2.5. Application de nanocomposite B DWNTCs/ β -FeOOH dans l'élimination du rouge solophène	87
3.2.5.1. Détermination du temps de contact	87
3.2.5.2. Influence de la masse de l'adsorbant	88
3.2.5.3. Influence de la concentration en colorant	89
3.2.5.4. Influence du pH	90
3.2.5.5. Etude de l'adsorption du rouge solophène sur le β -FeOOH	91

3.2.5.6. Etude de la cinétique d'adsorption	91
3.2.5.7. Isothermes Adsorption	93
3.3. Discussion des résultats obtenus	95
CONCLUSION GENERALE	98
RÉFÉRENCES	101
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	140

LISTE DES ILLUSTRATION GRAPHIQUE ET TABLEAUX

LISTE DES ILLUSTRATION GRAPHIQUE

Figure 1.1: Schéma montrant les différentes structures d'un nanotube monoparoi, et définition des vecteurs a_1 et a_2	20
Figure 1.2 : Représentation des différents NTCs synthétisés, à savoir les NTCs monoparois (SWNTs), biparois (DWNTs) et multi-parois (MWNTs)	21
Figure 1.3: Exemple d'applications commerciales des NTC	22
Figure 1.4 : Différentes stratégies de fonctionnalisation développées pour les nanotubes monoparoi : 1) covalente via les défauts (A) et via des réactions chimiques (B) ; 2) non covalente via des surfactant (C), ou des polymères (D) ; 3) interne avec des C 60 (E)	25
Figure 1.5 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	28
Figure 1.6: Classification des isothermes d'adsorption	29
Figure 2.1: Réacteur utilisé pour la synthèse des DWCNTs à partir CH_4 . Four tubulaire (FT), où l'en introduit la nacelle avec le catalyseur alimenté par N_2 ou CH_4+H_2 . Débitmètre massique (DBM). Flacon laveur pour vérifier la circulation du gaz (FVG). Flacon antiretour de l'eau dans le réacteur (FG)	42
Figure 2.2 : Principe de l'extraction des NTC par HCl et lavage	43
Figure 2.3 : Modification chimique de nanotubes de carbone	44
Figure 2.4 : Oxydation des nanotubes de carbones bi-paroi	45
Figure 2.5 : Structure moléculaire du méthylorange ; (a) forme anionique ; (b) forme zwitterionique	46
Figure 2.6 : Structure chimique de la molécule du Rouge Solophényle 3 BL	46
Figure 2.8 : Exemple de filtration magnétique	53
Figure 3.1: Images MET de DWNTs brut	55
Figure 3.2: Images MEB de DWNTs bruts	56
Figure 3.3: Spectre Raman des nanotubes de carbone bi- parois	57
Figure 3.4: Spectre FTIR des nanotubes de carbones bi-parois bruts	58
Figure 3.5: Diffractogrammes des nanotubes de carbones bi-parois bruts	59
Figure 3.6 : Spectre FTIR des nanotubes de carbones bi-parois	59
Figure 3.7: Courbes de l'analyse thermique ATG de nanomatériau A	60
Figure 3.8 : Images MET (a) Nanotubes de carbone double oxydé; (b, c, d): DWNTs /oxyde de fer nanocomposite	62
Figure 3.9: Diffractogramme de DWNTs /oxyde de fer nanocomposite. +: magnetite [01-079-0416]; o: Fe(O)OH[01-074-3080]; #: maghemite [01-089-5894]. Le pic à 54° correspond a hematite	63

Figure 3.10 : Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du cadmium (Dose d'adsorbant 50 mg, pH 7 et 150 rpm)	64
Figure 3.11 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption du cadmium à pH 7	65
Figure 3.12 : Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption du cadmium	65
Figure 3.13 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du cadmium	66
Figure 3.14: Isothermes d'adsorption du cadmium sur le nanomatériau A	67
Figure 3.15 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre pour le DWNTs /oxyde de fer	69
Figure 3.16 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du second ordre pour le DWNTs /oxyde de fer	70
Figure 3.17: Modélisation de l'adsorption du cadmium par le modèle Freundlich	71
Figure 3.18: Modélisation de l'adsorption du cadmium par le modèle Langmuir	71
Figure 3.19: Spectre FTIR du DWNTCs/NiFe ₂ O ₄	72
Figure 3.20 : Diffractogrammes du nanomatériau (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄)	73
Figure 3.21: Thermogramme du (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄)	74
Figure 3.22 : Images de MET du (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄)	75
Figure 3.23: Capacité d'adsorption de méthyle orange sur le (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄) pH=5, m=100mg, C ₀ =10 mgL ⁻¹	77
Figure 3.24 : Effet de la masse du (DWNTCs/NiFe ₂ O ₄) sur l'adsorption du méthyle orange. pH= 5, t=5h, C ₀ =10 mg.L ⁻¹	77
Figure 3.25: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du méthyle orange sur le (DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄). m=100mg, C ₀ =10 mg.L ⁻¹ , t=5h	78
Figure 3.26: Effet de la concentration initiale du méthyle orange sur la capacité d'adsorption du DWNTCs/NiFe ₂ O ₄) pH=5, m=100 mg, t=5h	78
Figure 3.27: Capacité d'adsorption du méthyle orange sur (Ni-Fe ₂ O ₄) et le DWNTCs/NiFe ₂ O ₄ en fonction de la concentration initiale	79
Figure 3.28: Modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄ par le modèle pseudo premier ordre à pH=5	80
Figure 3.29: Modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄ par le modèle pseudo second ordre à pH=5	81
Figure 3.30: Modélisation de l'adsorption du méthyle orange par le modèle Freundlich	82
Figure 3.31: Modélisation de l'adsorption du méthyle orange par le modèle Langmuir	83
Figure 3.32: Modélisation de l'adsorption du méthyle orange par le modèle Temkin	83
Figure 3.33 : Spectre FTIR des nanotubes de carbone bi-parois DWNTCs/ β-FeOOH	84
Figure 3.34: Diffractogramme DRX du DWNTCs/ β-FeOOH	85
Figure 3.35 : Courbes de l'analyse thermique ATG de du DWNTCs/β-FeOOH	86

Figure 3.36 : Image de MET de du DWNTCs/ β -FeOOH	87
Figure 3.37: Capacité d'adsorption du rouge solophènyle sur DWNTCs/ β -FeOOH en fonction de temps	88
Figure 3.38 : Capacité d'adsorption du rouge solophènyle sur (DWNTCs/ β -FeOOH) en fonction de la masse d'adsorbant	89
Figure 3.39 : Capacité d'adsorption du rouge solophènyle sur (DWNTCs/ β -FeOOH) en fonction de la concentration initiale	90
Figure 3.40 : Capacité d'adsorption du rouge solophènyle sur (DWNTCs/ β -FeOOH) en fonction de pH	90
Figure 3.41: Capacité d'adsorption du rouge solophènyle sur le β -FeOOH et le DWNTCs/ β -FeOOH en fonction de la concentration initiale	91
Figure 3.42: Modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge solophenyl par le modèle pseudo premier sur le DWNTCs/ β -FeOOH	92
Figure 3.43: Modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge solophenyl par le modèle pseudo second sur le DWNTCs/ β -FeOOH	93
Figure 3.44: Modélisation de l'adsorption de rouge solophènyle sur DWNTCs/ β -FeOOH en utilisant le modèle de Freundlich	94
Figure 3.45: Modélisation de l'adsorption de rouge solophènyle sur DWNTCs/ β -FeOOH en utilisant le modèle de Langmuir	94
Figure 3.46: Modélisation de l'adsorption de rouge solophènyle sur DWNTCs/ β -FeOOH en utilisant le modèle de Temkin	95

LISTE DES ILLUSTRATION TABLEAUX

Tableau 1.1: Oxyhydroxydes et oxydes de fer	33
Tableau 3.2: Comparaison de la capacité d'adsorption DWNTs /oxyde de fer avec les données de la littérature	68
Tableau 3.3: Paramètres des modèles pseudo premier ordre et second ordre du DWNTs /oxyde de fer	70
Tableau 3.4: Paramètres de la modélisation relatives aux deux isothermes d'adsorption du DWNTs /oxyde de fer	71
Tableau 3.5: Paramètres des modèles pseudo premier ordre et second ordre du DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄	80
Tableau 3.6: Paramètres de la modélisation relatifs aux isothermes d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe ₂ O ₄ à T=25°C et pH =5	82
Tableau 3.7: Paramètres de cinétique d'adsorption	92
Tableau 3.8: les coefficients d'isotherme pour le rouge solophène	93

INTRODUCTION GENERALE

De nombreux nanomatériaux sont à divers stades de recherches et développements, chacun possédant des fonctionnalités uniques qui sont potentiellement applicables à l'assainissement des eaux usées industrielles, des eaux souterraines, des eaux de surface et de l'eau potable [1]. L'objectif principal pour la plupart de ces recherches est de développer à faible coût, des matériaux écologiques pour l'élimination des tous les polluants.

En effet, l'augmentation de la pollution est due à l'accroissement du nombre de sites industriels et des activités humaines, ayant un impact néfaste sur l'environnement, suite aux quantités importantes d'espèces toxiques générées et émises dans la nature, sous différents états : gazeux, solides ou liquides [2].

Les contaminants sont de natures et tailles différentes, ils sont présents dissous dans l'eau, sous forme de particules et de natures organique ou inorganique.

D'une part, les polluants inorganiques sont principalement les métaux lourds présentant un caractère dangereux de par leur toxicité sur les organismes vivants provoquant des maladies de la peau et le cancer [3].

D'autre part, les eaux de rejets provenant des secteurs de teintures, de l'impression ou du textile sont généralement très chargées en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants, ces derniers sont très toxiques et difficilement biodégradables [4].

Afin de traiter ces eaux, les chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes, ou à l'origine de troubles graves, aussi bien pour les animaux que pour l'être humain.

Trouver des méthodes et des procédés de dépollution efficaces et à faible coût constitue toujours un enjeu majeur pour les chercheurs.

De nombreuses techniques sont utilisées actuellement pour la décontamination des eaux polluées, à savoir l'oxydation, l'extraction par solvant, la séparation membranaire ou l'adsorption. Cette dernière même considérée comme classique reste toujours l'une des technologies les plus attractives.

Les travaux les plus récents tendent à combiner des adsorbants entre eux ou avec des objets possédant des propriétés physiques originales de façon à obtenir des matériaux composites multifonctionnels. En particulier, la préparation d'adsorbants

magnétiques est en cours de développement pour une utilisation dans des procédés de séparation magnétique.

Une attention particulière a été portée aux adsorbants à base de nanotubes de carbone (NTCs). Ce sont des nanomatériaux qui ont connu un développement considérable ces dernières années [5], ils ont déjà été utilisés comme adsorbants prometteurs pour divers polluants, possèdent des caractéristiques différentes qui contribuent à leurs capacités supérieures ; avec une forme fibreuse, grande surface externe accessible, et une mésoporosité bien développée. Cependant le coût très élevé de ces matériaux constitue un vrai obstacle pour leur utilisation dans le domaine du traitement des eaux.

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est de combiner ces nanotubes de carbone à d'autres matrices afin de préparer des nanocomposites qui rassemblent plusieurs propriétés, et développer des nanomatériaux originaux qui pourront être intégrés dans une filière de traitement des eaux en mettant à profit l'aspect magnétique pour leur extraction du milieu à dépolluer.

Ce travail est réparti en trois chapitres :

Le premier consiste en une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur le thème abordé. Le contexte général concerne principalement des généralités sur les nanotubes de carbone. Un intérêt particulier est porté à leurs structures, leurs propriétés, leurs applications potentielles et les techniques disponibles à ce jour pour les produire.

Après un aperçu sur la technique d'adsorption, la fin du chapitre est dédiée à la présentation de l'état de l'art sur les différents travaux ayant déjà utilisé les nanotubes de carbone dans la dépollution des eaux.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes expérimentales et le matériel pour la synthèse des nanomatériaux à base de nanotubes de carbone bi-parois avec une description détaillée des différentes techniques de caractérisation et les essais d'adsorption avec les nanomatériaux pour l'élimination des polluants choisis comme modèles.

Dans le dernier chapitre sont présentés les principaux résultats obtenus lors des différentes étapes expérimentales lors de la synthèse des différents nanomatériaux et lors des études d'adsorption.

Une discussion et des interprétations ont permis de comparer nos résultats aux travaux antérieurs déjà réalisés dans ce contexte.

Enfin, cette thèse est achevée par une conclusion générale qui résume les principaux résultats auxquels cette étude a permis d'aboutir et qui met en évidence

l'originalité par rapport à l'état d'art, tout en proposant des recommandations et perspectives pour la poursuite et la continuité des travaux.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTCs) représentent une nouvelle classe de matériaux possédant d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électroniques. Grâce à ces propriétés étonnantes et leurs applications potentielles, les recherches qui concernent les NTCs touchent à de nombreux domaines. Ils suscitent un intérêt considérable dans le monde de la recherche, comme dans celui de l'industrie [5].

1.1.1. Structure des nanotubes de carbone

1.1.1.1. Formes allotropiques du carbone

Le carbone, sixième élément chimique dans l'ordre du tableau périodique est le quatrième élément le plus abondant dans l'univers et dans notre système solaire [6,7]. On le trouve à l'état pur sous forme solide sous différentes formes cristallines appelées formes allotropiques : le diamant et le graphite en sont les exemples les plus connus [8]. Le diamant est un arrangement polyédrique d'atomes de carbone hybridés sp^3 . Le graphite, quant à lui, est formé d'une superposition de feuillets de graphène constitués eux-mêmes d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone sp^2 (structure en nid d'abeille). Les atomes de carbone sont reliés entre eux, au sein d'un même feuillet de graphène, par liaison covalente (longueur de liaison de 1,4 Å), alors que ce sont des interactions faibles de type π - π stacking qui assurent la cohésion des feuillets entre eux (distance inter-feuillets de 3,4 Å) [9]. Ce sont ces interactions faibles qui rendent le graphite peu résistant et permettent ainsi une exfoliation des feuillets de graphène [10].

Deux autres formes allotropiques du carbone, de nature artificielle, ont été découvertes à partir des années 80.

En effet, Kroto et al. [11] ont mis en évidence les fullerènes C_{60} , synthétisés par ablation laser du graphite, et constitués comme leur nom l'indique de soixante atomes de carbone arrangés en forme de sphère. Et en 1991, Iijima et al. [12] ont décrit pour la première fois les nanotubes de carbone

1.1.1.2. Structure des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont constitués d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes formant ainsi un cylindre creux fermé à chacune des deux extrémités par un demi-fullerène [9].

La façon dont est enroulé le NTC définit sa structure. Les différentes façons d'enrouler le feuillet de graphène pour former un nanotube de carbone sont définies par un vecteur et un angle d'hélicité, respectivement notés C_h et θ . Le vecteur de chiralité est défini par la relation suivante : $C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$, avec n et m deux entiers positifs caractéristiques du tube, et a_1 et a_2 les deux vecteurs unitaires définissant le plan du graphène (Figure 1.1) [9]. A partir de ce vecteur d'hélicité, il est possible de distinguer trois catégories de NTCs:

- NTCs de type zigzag : $(n,0)$ et $\theta = 0^\circ$,
- NTCs de type armchair : (n,n) et $\theta = 30^\circ$,
- NTCs chiraux : (n,m) et $0 < \theta < 30^\circ$.

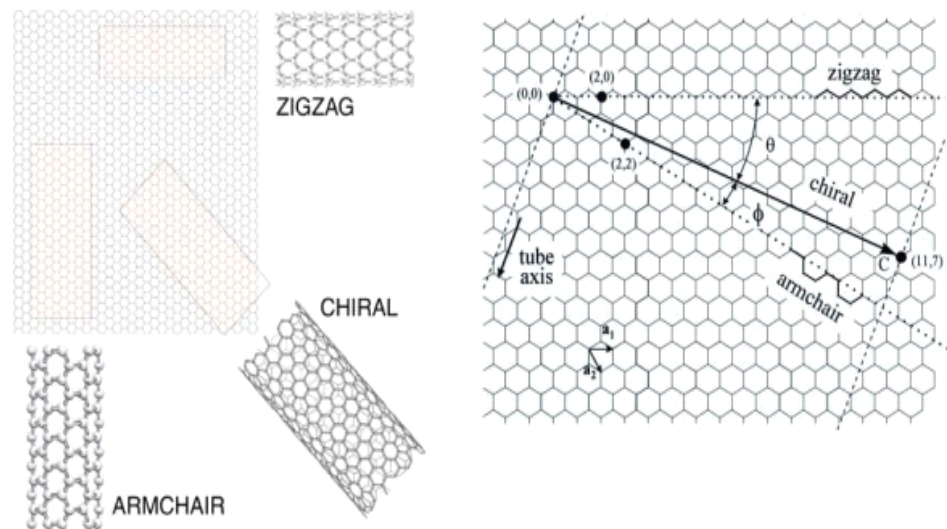


Figure 1.1 :Schéma montrant les différentes structures d'un nanotube monoparoî, et définition des vecteurs a_1 et a_2 [13].

Un NTC peut être composé d'une paroi unique, on parle de NTCs monoparois (SWNT pour "single-walled"), ou de plusieurs parois concentriques et appelés alors des NTCs multi parois (MWNT pour "multi-walled"). Les NTCs double parois ou biparois (DWNT pour "double-walled") sont un cas particulier à la frontière entre les SWNT et les MWNT en général (figure 1.2).

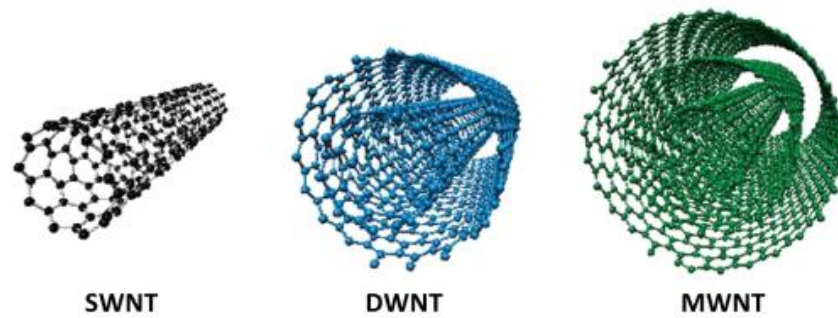


Figure 1.2 :Représentation des différents NTCTs monoparois (SWNT), biparois (DWNT) et multi-parois (MWNT) [13].

1.1.2. Synthèse des nanotubes de carbone

De nombreuses méthodes ont été mises au point pour synthétiser les NTCs, cependant elles sont toutes basées sur le même principe nécessitant : une source carbonée sous forme solide ou gazeuse, de l'énergie, sous forme de chaleur et/ou de pression et un catalyseur.

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

Cette technique de synthèse est l'une des méthodes les plus répandues, notamment à l'échelle industrielle [14], permettant de préparer des SWNTs ou des MWNTs selon les conditions opératoires, et ce en grandes quantités (de l'ordre du kg), et sans forcément avoir besoin de purifier les NTCs par la suite.

Cette méthode ne permet pas de contrôler la structure des NTCs obtenus sauf dans des cas très rares en utilisant un catalyseur adapté [15]. La CCVD permet d'obtenir des NTCs à des températures de l'ordre de 600°C à 1200°C, bien que les plus basses températures ne permettent pas des réarrangements structuraux et favorisent donc la synthèse de tubes de moindre qualité [15]. De nombreuses sources de carbone sont utilisées, on peut citer l'éthylène [16], l'acétylène [16,17], le méthane [18], l'éthanol [19] ou encore le benzène [20]. Le gaz carboné est généralement dilué dans du dihydrogène ou dans un gaz inerte [15]. De même, de très nombreux catalyseurs peuvent être utilisés [21]. Ceux-ci peuvent soit être formés de particules métalliques directement mises en contact avec le gaz, soit être générés à partir de précurseurs qui vont produire des particules catalytiques lors de la synthèse. Ainsi, on peut citer les particules de Fe et Co directement déposées sur un substrat [22] ou encore la synthèse à base de Co et Mo [23].

1.1.2.2. Synthèse par arc électrique

Cette méthode consiste à créer un arc électrique entre deux électrodes en graphite, sous atmosphère inerte et faible pression. Le plasma (dont la température peut atteindre 6000°C) génère entre les deux électrodes et permet la sublimation de l'anode, et les produits carbonés de différentes natures se condensent, pour finalement se déposer dans le réacteur.

Cette méthode fut dans un premier temps utilisée pour la synthèse des fullerènes [24] avant que Iijima ne découvre qu'elle permettait également la synthèse de NTCs [12]. L'ajout de catalyseurs métalliques dans l'anode a permis par la suite de synthétiser les premiers SWNTs [25, 26].

1.1.2.3. Synthèse par ablation laser

Le principe de la synthèse par ablation laser est similaire à celui par arc électrique [15]. En effet, dans un four chauffé à une température avoisinant les 1200°C, une pastille de graphite est vaporisée sous l'action d'un rayonnement laser (continu ou pulsé), de forte énergie. Les produits carbonés obtenus par la sublimation du graphite sont ensuite entraînés par un flux de gaz inerte et récupérés au niveau d'un collecteur en cuivre refroidi avec de l'eau [27]. Des SWNTs peuvent être synthétisés en ajoutant un catalyseur métallique dans la pastille de graphite [28].

1.1.3. Propriétés et applications des nanotubes de carbone

Ces dernières années, les NTCs sont arrivés à maturité et des applications commerciales ont commencé à voir le jour. Cela s'est reflété par une production mondiale annuelle qui dépasse les milliers de tonnes [29]. Il existe déjà des produits commerciaux à base de NTCs (Figure 1.3) utilisant leurs propriétés électroniques, thermiques et mécaniques exceptionnelles.

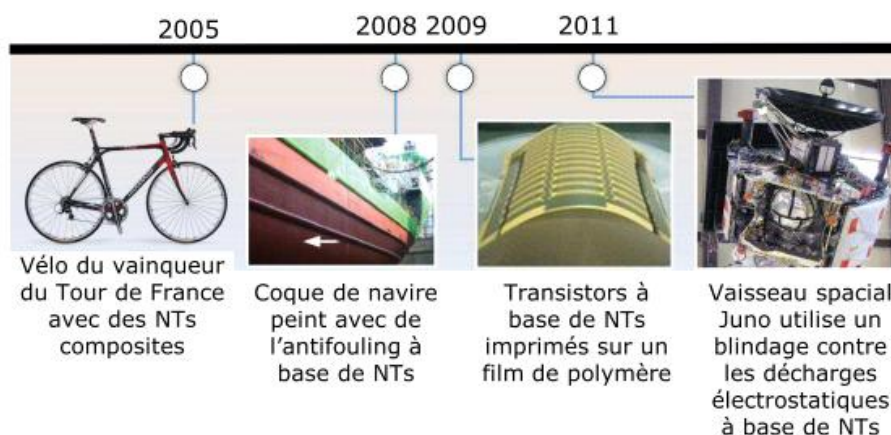


Figure 1.3 : Exemples d'applications commerciales des NTCs [29].

1.1.3.1. Propriétés et applications mécaniques

La forme tubulaire et le diamètre nanométrique confèrent aux NTCs leur caractère unidimensionnel. Les scientifiques se sont rapidement intéressés aux propriétés mécaniques de ces nanoparticules particulières et se sont rendus compte à quel point elles étaient exceptionnelles.

Leur résistance aux déformations, sans modification structurale, s'est révélée 100 fois supérieure à celle de l'acier, à section égale, avec une masse 6 fois plus faible [30].

Les propriétés mécaniques des NTCs permettent donc de les utiliser comme renfort dans les fibres car ils supportent bien la compression et accroissent la dureté des composites en absorbant l'énergie.

1.1.3.2. Propriétés et applications électroniques

Les propriétés électroniques des NTCs dépendent fortement de leur angle d'enroulement et leur diamètre, ce qui leur confère un caractère semi-conducteur ou métallique. Tous les NTCs de configuration « Armchair » sont métalliques, alors que les NTCs de types « Zigzag » ou « chiraux » sont soit semi-conducteurs ou métalliques. Dans le cas des SWNTs, on retrouve 2/3 de NTCs semi-conducteurs pour 1/3 de NTCs métalliques[15].

Avec les MWNTs, chacun des feuillets peut avoir des propriétés électriques différentes (semi-conductrices ou métalliques). Les NTCs présentent un grand potentiel d'utilisation dans le domaine de la microélectronique, ceux-ci pouvant transporter des densités de courant supérieures à 10^9 A.cm^{-2} , donc 100 fois supérieures à celles transportées par les métaux couramment utilisés tels que le cuivre ou l'argent [31].

1.1.3.3. Propriétés et applications thermiques

La conductivité thermique des NTCs utilisés industriellement est très élevée par rapport à celle des matériaux carbonés et des fibres de graphite. La conductivité thermique calculées pour un NTC isolé est de $6600 \text{ W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$ contre $3000 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour le graphite et elle est comparable à un feuillet de graphène isolé [32].

A titre comparatif, les NTCs sont donc 5 fois plus conducteurs de chaleur que le cuivre et 30 fois plus que le fer. C'est pour cette raison que les NTCs sont de bons prétendants pour dissiper la chaleur dans des circuits électroniques[29].

1.3.3.4. Propriétés et applications biomédicales

Un grand intérêt a été porté aux NTCs ces dernières années dans les domaines de la biologie et de la recherche médicale [13]. Les propriétés électroniques remarquables des NTCs, leur sensibilité à l'environnement extérieur et leur dimension nanométrique, en font des composés très attractifs pour les biocapteurs pour la détection de biomolécules [33]. Ainsi, les biocapteurs à base de NTCs développés jusque-là permettent de détecter des protéines [34], du glucose [35], de l'ADN [36, 37], de l'urée [38]. Les NTCs peuvent être utilisés aussi pour la vectorisation des médicaments.

1.1.4. Fonctionnalisation des nanotubes de carbone

On distingue différentes voies de fonctionnalisation des NTCs permettant de fixer des molécules d'intérêts pratiques : les fonctionnalisations covalente et non-covalente. D'un côté, la fonctionnalisation covalente permet de greffer des molécules aux parois externes et aux extrémités des NTCs via la création de liaisons fortes (covalentes). La formation de ces liaisons a pour conséquence une modification de la structure des NTCs et donc de leurs propriétés intrinsèques. D'un autre côté, il existe la fonctionnalisation non-covalente qui elle est basée sur des interactions faibles (π - π stacking, interactions hydrophobes, ioniques, etc...) qui n'ont qu'un impact limité sur la structure et le réseau électronique des NTCs [39].

1.1.4.1. Covalente

La fonctionnalisation covalente implique la création d'une liaison chimique entre les nanotubes de carbone et le groupement greffé. En jouant sur la réactivité chimique des atomes de carbone, cette fonctionnalisation peut mettre en jeu des réactions classiques ou des réactions utilisant les défauts structurels des nanotubes : défauts, groupements chimiques déjà présents (Figure 1.4) [40].

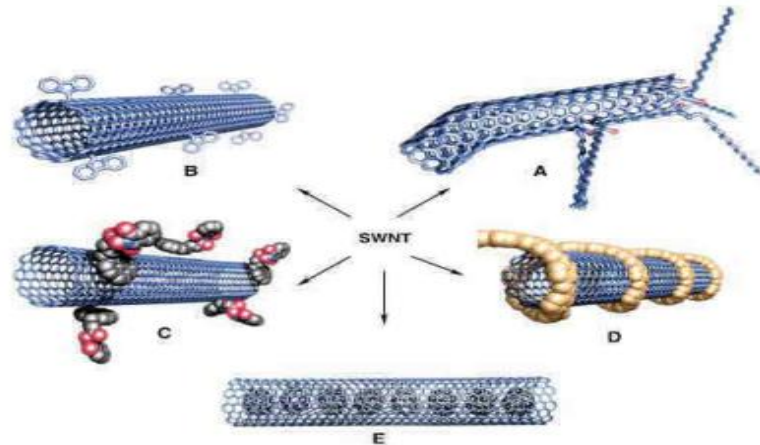


Figure 1.4: Différentes stratégies de fonctionnalisation développées pour les nanotubes monoparoï : 1) covalente via les défauts (A) et via des réactions chimiques (B) ; 2) non covalente via des surfactants (C), ou des polymères (D) ; 3) interne avec des C₆₀ (E) [40] .

L'oxydation est également l'une des premières méthodes de fonctionnalisation des nanotubes à avoir été utilisée, elle consiste à traiter les nanotubes de carbone par un mélange d'acide nitrique et sulfurique pour augmenter la quantité de défauts oxygénés à la surface des nanotubes [40].

D'autres voies d'oxydation ont également été testées en utilisant d'autres oxydants. Après ce traitement oxydant, les nanotubes présentent de nombreuses fonctions oxygénées principalement carboxyliques mais aussi alcools et cétones [40]. Ces dernières fonctions impliquent la présence de trous plus ou moins importants à la surface des nanotubes, créés par le traitement acide[40]. De très nombreuses autres réactions telles que l'estérification, l'amidation, l'halogénéation ou la cycloaddition sont possibles et largement traitées et compilées dans la littérature [41]. Les buts de telles modifications et ajouts chimiques sont très variés. Il peut s'agir d'une modification de certains paramètres physiques des NTCs tels que les propriétés conductrices [42], de la solubilité [40] ou encore des propriétés optiques [43].

La fonctionnalisation covalente des NTCs peut également servir à y accrocher d'autres objets, molécules ou fonctions afin de conjuguer leurs propriétés. Ainsi, de nombreuses applications des NTCs nécessitent une ou plusieurs étapes de fonctionnalisation préalablement à leur mise en œuvre [40].

1.1.4.2. Non covalente

La fonctionnalisation non-covalente des NTCs peut s'avérer nécessaire pour éviter de dégrader certaines de leurs propriétés en ayant recours à des réactions induisant des modifications de leur structure. Dans ce type de fonctionnalisation, les forces de Vander Waals sont responsables de l'adsorption des espèces à la surface des tubes. Le caractère sp^3 partiel des liaisons C=C (uniquement dans les pentagones aux extrémités des NTCs) rend ces dernières relativement importantes. Elles sont par ailleurs responsables de la très grande force d'adhésion entre NTCs ou entre un NTC et une surface [44]. La structure des NTCs n'est globalement pas perturbée par ces fonctionnalisations, et leurs propriétés intrinsèques restent inchangées [45] même si la présence de molécules adsorbées change certains de leurs comportements.

On peut par exemple observer une variation de leurs conductivités. Ainsi la fonctionnalisation non covalente de la surface des NTCs permettra leur utilisation en tant que capteurs et renforts mécaniques dans des composites ou leur dispersion en milieu liquide et aussi comme supports adsorbants.

1.2. Généralités sur les phénomènes d'adsorption

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et avec les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce contexte, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'élimination des substances toxiques comme les métaux lourds et les colorants des eaux usées [46].

1.2.1. Adsorption

L'adsorption à une interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [47]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [48]. Ce comportement spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption (adsorption chimique) et la physisorption (adsorption physique).

1.2.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.

Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [49].

La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal. mol⁻¹ [47, 48, 50]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

1.2.1.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [47, 49]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Vander Waals [50, 51].

La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modifications des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes peuvent rejoindre celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

1.2.2. Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide

Parmi, on peut citer l'adsorption [52] :

- Par échange d'ions ;
- Mettant en jeu une paire d'électrons ;
- Par polarisation des ponts d'hydrogène ;
- Mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1.5 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interactions avec le solide.

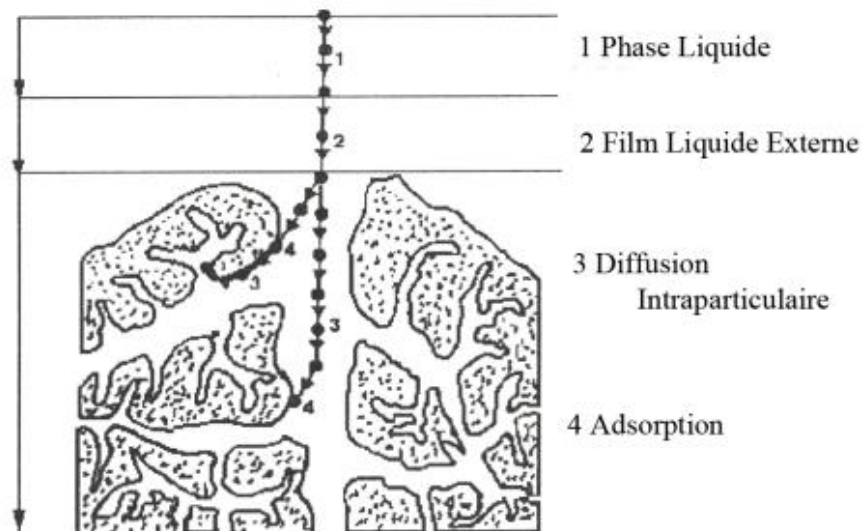


Figure 1.5 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux[53].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

1.2.3. Isothermes d'adsorption

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

1.2.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 1.6 illustre la forme de chaque type d'isotherme [54].

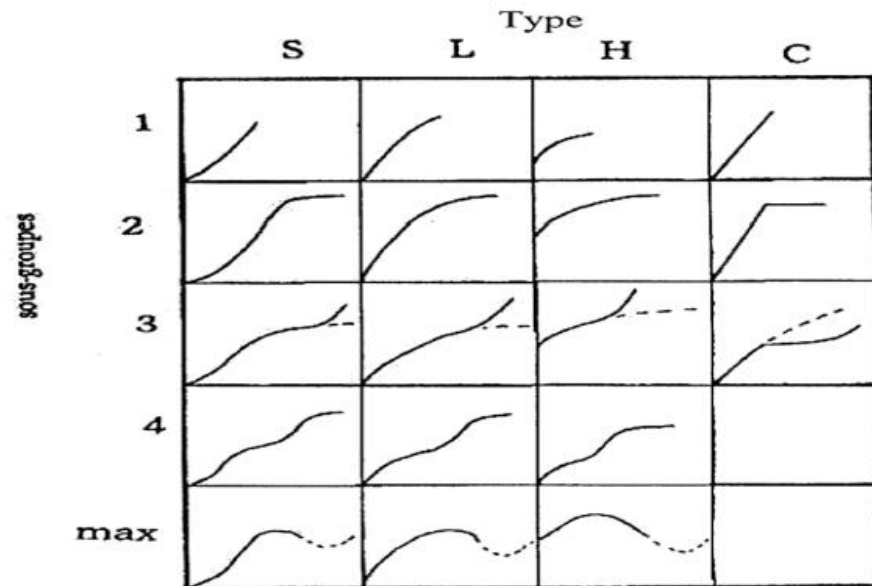


Figure 1.6: Classification des isothermes d'adsorption [54].

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [54]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées qui se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [55]. Il s'agit de l'isotherme de Langmuir.

Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut [55].

Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution [55].

Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une répartition constante entre la solution et le substrat jusqu'à atteindre un palier [55].

1.2.3.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée.

Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse [56]

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [57]:

- Adsorption de soluté en sites localisés et d'une seule molécule par site,
- Adsorption de soluté en couche monomoléculaire,
- Energie d'adsorption équivalente pour tous les sites,
- Absence d'interactions à la surface entre les molécules adsorbées.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Eq.1.1}$$

La transformation linéaire de ce modèle conduit à l'équation 1.2 [58]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K Q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad \text{Eq.1.2}$$

En portant $1/Q$ en fonction de $1/C_e$, on obtient une droite de pente $1/KQ_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Isotherme de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [59]

La description mathématique de cette isotherme est la suivante :

$$Q = K_f C_e^{1/nf} \quad \text{Eq.1.3}$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

K_f et $1/nf$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La linéarisation de cette équation permet de vérifier la validité de cette équation, elle est obtenue par passage à l'échelle logarithmique [58]:

$$\ln Q = \ln K_f + 1/nf \ln C_e \quad \text{Eq.1.4}$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/nf$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$

Isotherme de TEMKIN

Le modèle de Temkin [60] repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement.

L'équation du modèle Temkin peut être écrite comme suit :

$$Q_e = B \ln K + B \ln C_e \quad \text{Eq.1.5}$$

Où B est la constante de Temkin, liée à la chaleur de sorption ($J \cdot mol^{-1}$); Les constantes A et B sont respectivement tirées de l'interception et de la pente du plateau.

1.2.3.3. Cinétique d'adsorption

Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Dans le cas d'une réaction de pseudo-ordre 1, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut donc être décrite par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_f) \quad \text{Eq.1.6}$$

Où :

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

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g^{-1})

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1})

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites :

$q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_e$ à $t = t$, devient

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{Eq.1.7}$$

Certains auteurs proposent de déterminer la constante de vitesse globale à partir de l'équation suivante [61]:

$$\ln\left(1 - \frac{C_0 - C}{C_0 - C_e}\right) = -K_0 t \quad \text{Eq.1.8}$$

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

C : Concentration au temps t (mg. L^{-1})

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

t : Temps (min)

K_0 : Constante de vitesse globale (min^{-1})

L'équation est équivalente à la relation de Lagergren car :

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_e} = \frac{q}{q_e} \quad \text{Eq.1.9}$$

Les constantes K_0 et K_1 sont toutes les deux des constantes de vitesse d'adsorption.

Modèle cinétique de pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo deuxième ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre.

L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq.1.10}$$

Où :

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t ,

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre

En intégrant l'équation et en appliquant les conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t = 0$

et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq. 1.11}$$

1.3. Etat de l'art sur la problématique abordée

1.3.1. Généralités sur les oxydes et oxyhydroxydes de fer

Treize oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer sont connus à ce jour. Dans le cas des oxyhydroxydes, certains sont présents dans le milieu naturel (comme α -FeOOH, γ -FeOOH et plus occasionnellement β -FeOOH) et d'autres sont obtenus uniquement au niveau du laboratoire, avec des conditions de synthèse plus ou moins sévères (comme ε -FeOOH, élaboré sous haute pression, à 80 kbar, et à température élevée relativement 400°C) [62].

Dans le cas des oxydes, les plus connus sont l'hématite (α Fe₂O₃), la maghémite (γ Fe₂O₃) et la magnétite (Fe₃O₄). Ces variétés sont regroupées dans le tableau ci-dessous (Tableau 1.1).

Tableau1.1 : Oxyhydroxydes et oxydes de fer [62]

Oxyhydroxydes	Oxydes
α FeOOH : Goethite	α Fe ₂ O ₃ : Hématite
β FeOOH : Akaganéite	γ Fe ₂ O ₃ : Maghémite
γ FeOOH : Lépidocrocite	Fe ₃ O ₄ : Magnétite
δ FeOOH : Feroxyhyte	

La goethite deux doubles bandes sont reliées par les sommets de manière à former un tunnel d'octaèdres (2x1) traversé par les ponts « hydrogène » (les tunnels dans la goethite sont juste assez larges pour laisser passer des protons).

L'akaganéite contient des canaux liés par des doubles octaèdres, résultant de réarrangements. Ces canaux (2x2) sont stabilisés par une contribution variable d'eau et d'ions chlorure.

La lépidocrocite est formée de doubles bandes d'octaèdres partageant leurs arêtes en formant des couches en zig-zag, reliées entre elles par des liaisons hydrogène.

La ferroxhyte a une structure découlant de l'hématite (hexagonal compact) consistant en des plans d'oxygène. Les ions Fe^{3+} sont situés dans les interstices octaédriques selon $z=2$ ($c = 0,46\text{nm}$).

L'hématite est constituée de couches d'octaèdres (FeO_6) liées par des faces et des arêtes (à la manière de $\alpha-Al_2O_3$). Deux tiers des octaèdres contiennent un atome de fer (III). La mise en commun des électrons est faite grâce à une petite distorsion des octaèdres causée par le déplacement régulier des ions fer. La distorsion et l'absence de liaison hydrogène conduisent à une structure compacte, ce qui induit une densité élevée pour ce composé.

La magnétite a une structure cubique (spinnelle inverse). Dans la magnétite, les positions tétraédriques sont occupées par des atomes de fer (III) et les positions octaédriques sont partagées entre les atomes de fer (II) et (III).

1.3.2. Généralités sur les ferrites

Les ferrites appartiennent à une classe particulière de matériaux magnétiques, qui ont une large gamme d'application technologique. Dû à leur faible coût, les matières en ferrite sont utilisés dans divers dispositifs comme les fours micro-ondes, les noyaux des transformateurs, mémoires magnétiques, isolants des filtres de bruit [63,64].

Les spinelles ferrites nanométriques sont des matériaux magnétiques avec la formule structurale de MFe_2O_4 (M= divalent ion métallique, par exemple Mn, Mg, Zn, Ni, Co, Cu, etc.). Les spinelles ferrites présentent certaines propriétés intéressantes à savoir un point de fusion et température de transition faibles et un coefficient de dilatation relativement élevé

En raison de ces propriétés, les ferrites spinelles ont de nombreuses applications techniques, par exemple dans des dispositifs photo-optiques [66], catalyse[67], les capteurs [68], nano-dispositifs [69], les dispositifs à micro-ondes [70]et des pigments

magnétiques [71]. Les propriétés électriques et magnétiques remarquables des ferrites dépendent de la nature des ions [72]. Le nickel ferrite est l'un des matériaux de ferrite doux polyvalents et technologiquement importants en raison de ses propriétés ferromagnétiques typiques, telles qu'une faible conductivité, stabilité électrochimique élevée, un bon comportement catalytique et une abondance dans la nature.

Il se présente sous forme de spinelle inverse dans lequel huit unités de NiFe_2O_4 entrent dans une cellule unitaire de la structure. La moitié des ions ferriques remplit préférentiellement les sites tétraédriques et les autres occupent les sites octaédriques [73].

La synthèse des nanoparticules spinelles de ferrite a été intensivement étudiée dans les dernières années et le rôle principal des conditions de préparation sur les caractéristiques morphologiques et structurelles des ferrites est évoqué dans plusieurs travaux [74].

L'application à grande échelle des ferrites avec de petites particules et l'adaptation des propriétés spécifiques ont incité le développement de méthodes chimiques largement utilisées, y compris hydrothermales, les réactions sonochimiques, les méthodes sol-gel, le plasma micro-ondes, laco-précipitation, les procédés utilisant des microémulsions, les techniques de précurseur citrate [75] et la mécanosynthèse [76] pour la fabrication de nanoparticules de ferrite spinelle stœchiométrique et chimiquement pures.

La voie hydrothermale est l'une des techniques les plus couramment utilisées en raison de son rendement économique et le degré élevé de contrôle de la composition. En outre, la synthèse hydrothermale ne nécessite pas une température élevée de traitement ou traitement sophistiqué. Par exemple, les ferrites peuvent être préparées par voie hydrothermale à une température de 150°C , alors que le procédé à l'état solide nécessite une température de 800°C [77].

1.3.3. Etude critique des travaux réalisés sur l'adsorption

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés chimiques très attrayantes. Il est en effet possible de fonctionnaliser leur surface par greffage moléculaire, d'intercaler des atomes ou molécules (dopage) entre les nanotubes mono-paroi d'un faisceau (intercalation inter-tubulaire), et aussi de remplir par capillarité le canal central des nanotubes de carbone mono et multi-parois par des atomes ou des composés de façon à obtenir des nanofils encapsulés [40].

La surface spécifique des nanotubes de carbone est élevée, ce qui leur confère de très bonnes capacités d'adsorption. Elle peut atteindre $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les SWNTCs et

est en général inférieure à $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les MWNTCs [78]. Par ailleurs, les nanotubes de carbone présentent une excellente inertie chimique et une très bonne stabilité à haute température sous atmosphère inerte [78].

L'interaction des NTCs avec leur environnement, particulièrement avec des gaz ou des liquides adsorbés sur leurs surfaces internes ou externes, attire une attention croissante. Les NTCs sont généralement associés à d'autres nanotubes en faisceaux, fibres, films, papiers, et ainsi de suite, plutôt que comme une seule entité. Chacune de ces associations a une gamme spécifique de porosités qui détermine les propriétés d'adsorption [78].

Il est bien admis comme décrit précédemment que l'adsorption est reconnue comme une des techniques les plus efficaces pour l'élimination des polluants.

Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants. Dans cette partie, nous présenterons surtout les adsorbants permettant d'éliminer des polluants organiques tels que les colorants et inorganiques tels que les métaux lourds (cadmium) .

Le charbon actif est actuellement l'adsorbant le plus largement utilisé dans le traitement des eaux potables à travers le monde. C'est un adsorbant polyvalent, qui peut éliminer plusieurs types de polluants. On peut citer par exemple les colorants [79], les phénols [80], les tensioactifs [81, 82] et les pesticides [83]. Cependant, l'utilisation du charbon actif se heurte à différents inconvénients, son coût de fabrication est élevé et il est difficile à régénérer.

Ces dernières années, une attention particulière a été portée aux adsorbants à base de nanotube de carbone. Dans ce travail, nous avons développé des nanomatériaux à base de nanotubes de carbone. Ces nanomatériaux sont très efficaces pour l'adsorption des polluants inorganiques et organiques.

Des chercheurs ont étudié le pouvoir adsorbant des nanotubes de carbone bruts ou fonctionnalisés sur différents polluants. Parmi les travaux, on peut citer :

Elimination du cadmium

Yan-Hui Li et al 2003 [84] ont mené une étude sur l'adsorption en mélange simple et sur l'adsorption compétitive sur plusieurs couples de métaux lourds (Pb^{+2} , Cu^{+2} et Cd^{2+}) sur des nanotube de carbone multiparois traités par l'acide nitrique. L'effet du pH, le temps de contact et la force ionique sur le processus d'adsorption compétitive des ions Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} étaient examinés. Le maximum d'adsorption, déterminé selon le

modèle de Langmuir a été estimé à 97,08 mg. g⁻¹ pour Pb²⁺, 24,49 mg. g⁻¹ pour le Cu²⁺ et 10,86 mg. g⁻¹ pour le Cd²⁺ à un équilibre de concentration de 10 mg.L⁻¹

Dans la même année et dans le même laboratoire, **Yan-Hui Li et al 2003** [85] ont réalisé une étude sur l'adsorption du cadmium sur des nanotubes de carbone traités par différents oxydants (H₂O₂, KMnO₄ et HNO₃). Leurs propriétés physico-chimiques ont été déterminées par BET, titrage potentiométrique et des mesures du potentiel zêta. A l'équilibre, la quantité maximale adsorbée était de 1.1mg.g⁻¹ pour NTCs bruts et pour les nanotubes de carbone traités par H₂O₂, HNO₃ et KMnO₄ elle a été évaluée à 2.6, 5.1 et 11 mg. g⁻¹ respectivement.

Gao et al 2009[86] ont traité les nanotubes de carbone par l'acide nitrique HNO₃ à 120°C pendant 4 h. L'adsorption du nickel, du cuivre, du zinc et du cadmium à partir de solutions aqueuses sur ces nanotubes de carbone oxydés a été réalisée dans des systèmes simples, binaires, ternaires et quaternaires. Gao et al, ont trouvé que la quantité maximale d'adsorption du Cd (II) à un pH de 4.5 est de 2.92mg.g⁻¹.

Perez-Aguilaret al 2011 [87] ont greffé des fonctions à la surface de différents types de nanotube de carbone (mono et multi parois) par différents oxydants pour renforcer leurs capacités d'adsorption. Perez-Aguilaret al ont étudié l'effet de la morphologie des nanotubes sur le taux d'adsorption du cadmium.

Les essais d'adsorption en batch réalisés à une température ambiante (25°C) sur des nanotube de carbone dopés à l'azote à pH de 6 ont montré à l'équilibre une quantité maximale adsorbée était de 10.5 mg. g⁻¹.

Al-Khalidi et al 2013[88]. Dans cette étude, quatre matériaux adsorbants carbonés ont été utilisés pour l'élimination des ions cadmium de l'eau. Ces matériaux comprennent les cendres volantes (FA), du charbon actif (CA), des nanofibres de carbone (CNF) et des nanotubes de carbone (NTCs). Les effets du pH, la masse d'adsorbant, le temps de contact et la vitesse d'agitation dans le procédé d'élimination ont été étudiés et optimisés. Un rendement de 95% a été obtenu en utilisant FA à pH de 7, une dose de 50 mg, un temps de contact de deux heures, et une vitesse d'agitation de 150 tours par minute. Dans le cas de NTCs, CNF, et AC, les pourcentages d'élimination ont été estimés à 27, 34, et 38%, respectivement

Dans une étude plus récente, **Ihsanullah et al 2015** [89] ont étudié l'adsorption du cadmium (II) sur des nanotubes de carbone modifiés, des nano fibres de carbone , le charbon actif, et les cendres volantes.

La caractérisation a été réalisée en utilisant la microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la BET.

Plusieurs paramètres expérimentaux tels que la dose de l'adsorbant, le pH, la vitesse d'agitation et le temps de contact pour l'élimination du cadmium ont été étudiés. Les modèles d'adsorption du cadmium (II) en utilisant les isothermes de Freundlich et de Langmuir ont révélé des capacités d'adsorption maximales de 2,02 mg. g⁻¹, 1,98 mg.g⁻¹, 1,22 mg. g⁻¹ et 1,58mg.g⁻¹, pour NTCs, AC, CNF et FA respectivement.

Elimination des colorants :

Chao-Yin K et al 2008 [90] ont étudié l'adsorption de deux colorants anioniques, le Direct jaune DY86 et le rouge 224 sur des nanotubes de carbone multiparois ayant une surface spécifique de 82.2 m².g⁻¹.

Les modèles d'adsorption de Freundlich et Langmuir ont été utilisés pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption et les constantes d'isotherme étaient aussi évaluées. Il a été remarqué que l'adsorption de Direct jaune DY86 diminue de 55,2 à 29,7 mg. g⁻¹ lorsque la concentration initiale de la solution de Direct jaune DY86 augmente de 0,15 g. L⁻¹ à 0,3 g. L⁻¹.

Machado F. M al 2011 [91] ont réalisé l'étude des cinétiques et l'isothermes d'adsorption du rouge M-2BE sur des nanotubes de carbone multiparois synthétisés par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CCVD). Leur surface spécifique a été évaluée à 180.9 m².g⁻¹, et le pHPZC de 6.85. La comparaison des différents modèles d'isothermes a révélé que le modèle de Liu correspond le mieux aux résultats expérimentaux [91].

Dans le même contexte et en utilisant des nanotubes de carbone multiparois d'une surface spécifique de 165 m².g⁻¹, **Zhao D et al 2013** [92] ont effectué une étude sur l'adsorption du méthyle orange. Les effets de la vitesse d'agitation, de la masse de l'adsorbant, de la température et de la concentration initiale en colorant ont été étudiés en système batch. A l'équilibre, la quantité maximale adsorbée est de 49.91 mg.g⁻¹ à 293K. Les résultats thermodynamiques indiquent que l'adsorption est spontanée et endothermique.

Yao Y et al 2010 [93] se sont intéressés à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur des nanotubes carbone multiparois purifiés. A travers les résultats obtenus, ils ont constaté que la quantité du colorant éliminée augmente avec l'augmentation de la température.

Les essais d'équilibre en batch étaient corrélées aux isothermes de Langmuir et Freundlich et la capacité d'adsorption de Langmuir est de 35.4 mg. g^{-1} à une température de 273K.

Dans le même contexte **Wang S et al 2012** [94] ont étudié l'adsorption de deux colorants bleu de méthylène et acidrouge183. Le but de cette étude était de comprendre le mécanisme qui régit l'élimination des deux colorants et ont trouvé que le modèle cinétique adéquat est celui de Langmuir. Les quantités maximales adsorbées du bleu de méthylène et acidrouge183 étaient de 59.7 et 45.2 mg. g^{-1} respectivement.

Etudes sur des adsorbants magnétiques

Des chercheurs tentent de développer de plus en plus des adsorbants magnétiques performants. Les oxydes de fer magnétiques, comme la mahémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite Fe_3O_4 , facilement préparés par coprécipitation alcaline sont les plus connus [95], Ils peuvent être utilisés seuls. A titre d'exemple, **Ngomsik A et al** [96] ont adsorbé des métaux tels que Co^{2+} , Ni^{2+} , Eu^{3+} par des nanoparticules magnétiques.

Faraji M et al. [97] ont adsorbé des colorants anioniques avec des particules de maghémite en présence de cétyltriméthylammonim. **Yean S et al.** ont éliminé le As (III) avec des nanoparticules de maghémite [98].

Les oxydes de fer peuvent être associés à d'autres matériaux. **Tavallali H et Danechyar A** [99] ont greffé des tensioactifs cationiques à la surface de nanoparticules pour renforcer leur capacité d'adsorption vis-à-vis des colorants anioniques. Des zéolithes magnétiques ou des argiles magnétiques ont été développées pour adsorber des métaux [100, 101].

Du charbon actif magnétique a été synthétisé pour éliminer du trinitrophénol [102] et de l'aniline [103]. Récemment **Manohar R. P et Shrivastava V. S** [104] ont étudié l'adsorption du vert du malachite par le complexe polyaniline–nickel ferrite.

Etudes sur adsorbants magnétiques à base nanotubes de carbone

Une étude sur le greffage de la gomme guar magnétique sur les nanotubes de carbone multiparois (MWCNTs) a été réalisée par **Yan Let al 2012** [105]. L'adsorbant a été synthétisé à partir de l'éthylène et du propylène gazeux par l'intermédiaire catalytique du (Fe/Al₂O₃). Les propriétés magnétiques de Fe₃O₄-GG-MWCNT ont été utilisées dans l'élimination des colorants des eaux usées avec une capacité de 50mg/g pour un temps d'équilibre estimé à 120 min.

Bahgat M et al 2013 [106] ont synthétisé un nanomatériau à base de nanotubes de carbone multiparois et nickel ferrite NiFe₂O₄-CNTs par précipitation des hydroxydes métalliques suivis d'un traitement hydrothermique. Les échantillons ont été caractérisés en utilisant XRD et TEM. Le nanomatériau NiFe₂O₄-CNTs et les nanotubes de carbone multiparois purifiés et fonctionnalisés en utilisant un mélange d'acides concentrés ont été utilisés pour l'élimination du vert de méthyle. Les résultats expérimentaux ont été exploités moyennant les équations de Langmuir et Freundlich et il s'est avéré que modèle de Langmuir était le plus représentatif.

Un nanocomposite à base de nanotubes de carbone multiparois et β-ferrite oxyhydroxyde (β-FeOOH) a été élaboré par **Hao-Jie Song et al 2012** [107], le nanocomposite préparé a été utilisé pour l'élimination du rouge de congo avec une capacité de 65 mg/g. L'équilibre a été atteint au bout de 90 minutes environs avec une efficacité d'élimination avoisinant les 98%, ce résultat remarquable a encouragé l'utilisation de ces matériaux.

CHAPITRE 2 :

MATERIEL ET METHODES

La partie expérimentale présentée dans cette thèse est répartie en deux principales étapes à savoir :

- ✓ Préparation des supports adsorbants par incorporation des nanotubes de carbone et caractérisation des structures obtenus
- ✓ Application de ces supports pour l'élimination de deux polluants modèles ; un métal lourd (le cadmium) et deux colorant (le méthylorange et rouge solophényle). Les différents paramètres influençant cette opération ont été étudiés et un modèle mathématique a été établi.

2.1. Produits chimiques utilisés

2.1.1. Les nanotubes de carbone

2.1.1.1. Synthèse des nanotubes de carbone par CCVD

Les nanotubes de carbones biparois (DWCNTs) ont été préparés au niveau du CIRIMAT de Toulouse

La synthèse a été réalisée dans un four tubulaire horizontal par dépôt chimique catalytique en phase vapeur CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) en utilisant comme catalyseur une poudre de composition élémentaire $Mg_{0,99}(Co_{3/4} Mo_{1/4})_{0,01}$ et à partir de méthane. Elle a été préparée par combustion [21] à partir des précurseurs suivants :

- Heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté $((NH)_6 Mo_7O_{24}, 4H_2O)$;
- Nitrate de cobalt hexahydraté $(Co(NO_3)_2, 6H_2O)$;
- Nitrate de magnésium hexahydraté $(Mg(NO_3)_2, 6H_2O)$.

Le protocole expérimental consiste à dissoudre à chaud (150°C) de l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) dans de l'eau désionisée, il convient d'ajouter, sous agitation magnétique, l'heptamolybdate d'ammonium, du fait de sa faible solubilité, avant de transférer simultanément les autres précurseurs.

Le chauffage et l'agitation sont arrêtés lorsque la solution devient homogène et limpide. L'étape suivante est la combustion citrique qui a eu lieu dans un four à moufle (550°C).

De ce fait, 15min sont nécessaires pour que l'eau, puis les produits de la réaction (oxydes d'azote principalement) soient éliminés et que la réaction d'oxydoréduction auto-propageant et exothermique transforme cette solution portée à ébullition en un solide spongieux très friable et volumineux. Enfin, Le produit brut est broyé manuellement pour le réduire sous forme de poudre. L'étape finale est la calcination de la poudre de catalyseur, qui est une étape nécessaire à l'élimination des traces de carbone résiduel formées lors de la décomposition de l'acide citrique présent en excès. Elle est réalisée dans un four à moufle (450°C, 1h) sous flux d'air. Enfin, Les catalyseurs sont placés dans une nacelle en alumine, au centre d'un four tubulaire en silice, en position horizontale pour la synthèse des DWNTCs à partir de CH₄ (Figure 2.1)[13]. L'approvisionnement du réacteur en hydrogène permet la réduction et donc l'activation des catalyseurs métalliques, sur lesquels croissent les DWCNTs à partir du carbone issu de la décomposition du méthane à haute température. Les débits de ces gaz (débit total de 15 l/h) sont réglés de façon à ce que le mélange de gaz soit composé de 18% de CH₄ [21].

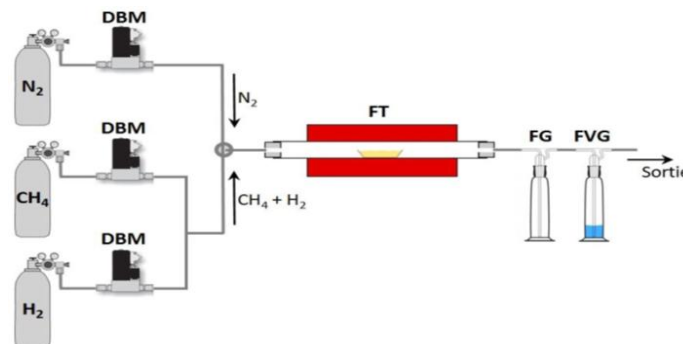


Figure 2.1 : Réacteur utilisé pour la synthèse des DWCNTs à partir CH₄.Four tubulaire(FT), où l'en introduit la nacelle avec le catalyseur alimenté par N₂ ou CH₄+H₂. Débitmètre massique(DBM). Flacon laveur pour vérifier la circulation du gaz (FVG). Flacon antiretour de l'eau dans le réacteur (FG)[13].

2.1.1.2. Séparation des nanotubes de carbone

Les poudres composites (NTCs-M-MgO) obtenues par CCVD contiennent une teneur massique en carbone sont purifiée selon le protocole schématisé sur la Figure 2.2.

La première étape consiste en la dissolution du support (magnésie ou oxyde de magnésium) et des particules catalytiques résiduelles. Pour ce faire, on ajoute du HCl à 37% qui permet d'éliminer les particules métalliques qui n'ont pas réagi lors de la CCVD (qui n'ont pas servi à la croissance des NTCs) d'une part, et d'autre part, MgO est

facilement éliminé par dissolution dans de l'acide chlorhydrique concentré. Où un excès d'acide chlorhydrique (HCl, 37% ; 15 mL HCl/g poudre composite) est utilisé pour réaliser l'attaque chimique de la poudre composite dans un erlenmeyer. Cette réaction est très exothermique, et la poudre composite étant très volatile, il convient de la mouiller légèrement à l'eau avant l'ajout progressif de HCl. Par ailleurs, une étape de filtration sous vide de la suspension permet de récupérer les NTCs mouillés qui ne traversent pas la membrane en nitrate de cellulose (Whatman, diamètre des pores de 0,45 μm), mais également les sous-produits de synthèse non éliminés lors de l'extraction. Finalement, l'ensemble est rincé à l'aide de l'eau d'ionisée jusqu'à neutralité du pH. Par ailleurs, l'HCl n'ayant pas un caractère oxydant, et l'étape l'extraction n'entraîne pas de dommages au niveau de la structure des NTCs, et ne permet ni l'élimination des particules métalliques encapsulées dans du carbone ni celle des nano-fibres de carbone et du carbone désorganisé présent sous forme de voile de carbone

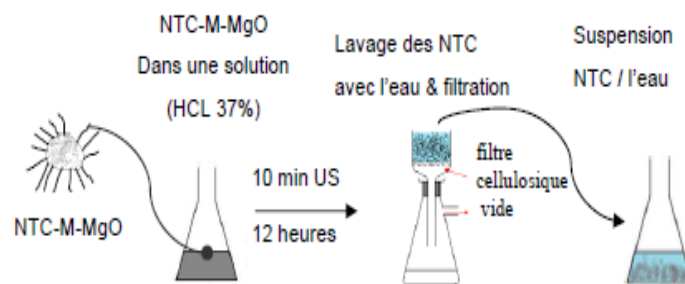


Figure 2.2 : Principe de l'extraction des NTCs par HCl et lavage

2.1.1.3. Oxydation des nanotubes de carbones bi-parois

L'oxydation de la surface de nanotubes de carbone élimine les impuretés de la surface [108], modifie cette dernière par substitution avec des groupes carbonyle et hydroxyle et rend la surface plus hydrophile. Le schéma suivant illustre la manière dont les nanotubes de carbone ont été modifiés (Figure 2.3).

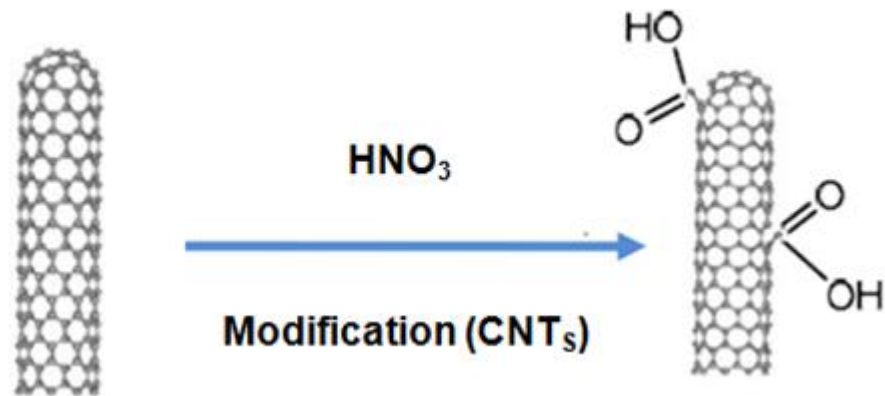


Figure 2.3 : Modification chimique de nanotubes de carbone (CNTs).

Méthode 1

Les nanotubes de carbone double paroi utilisés pour la synthèse du nanomatériau A ont été oxydés selon les procédés décrits dans la littérature[108]. Les nanotubes de carbone à double paroi ont été oxydés avec une solution concentrée d'acide nitrique HNO_3 à 70°C pendant 12 heures. Après filtration et lavage avec de l'eau distillée, les NTCs ont subi une lyophilisation pendant 24 heures.

Méthode 2

Pour la synthèse des nanomatériaux B et C, la modification des nanotubes de carbones bi- parois avec des groupements carbonyle et hydroxyle a été effectuée selon le protocole suivant: une masse de 100 mg de nanotubes de carbones bi- parois DWNTCs bruts secs (lyophilisés) a été introduite dans un ballon de 250 mL. Puis, 100 mL d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés HNO_3 65% / H_2SO_4 95% (1:3) respectivement.

La suspension a été agitée à l'aide d'un homogénéiseur ultraturax pendant 15 min afin de casser les agglomérats et de disperser au mieux les nanotubes de carbones biparois bruts. La suspension a été ensuite portée à reflux à 70°C pendant 5h. Une fois la réaction terminée, la suspension a été refroidie à température ambiante.

Le contenu du ballon a été dilué lentement dans 400 mL d'eau distillé (réaction exothermique et dégagement de vapeurs nitreuses) puis la suspension a été laissée au repos pendant toute la nuit afin de favoriser la décantation des nanotubes de carbones bi-parois oxydés[108]

La suspension a été par la suite filtrée sur une membrane en nitrate de cellulose (Merck Millipore, 0,45 μm). Il faut noter que le filtrat sortant a été de couleur marron-orange et que la filtration a été très lente. Les nanotubes de carbones bi-parois oxydés retenus sur la membrane ont été lavés avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore et neutre. Les nanotubes de carbones biparois oxydés ont été récupérés dans un pilulier en verre. La figure ci-dessous représente le montage d'oxydation des nanotubes de carbones bi-parois.



Figure 2.4 : Oxydation des nanotubes de carbones bi-parois.

2.1.2. Les polluants modèles

Des polluants de natures différentes ont été utilisés, nous avons choisi d'une part de travailler avec des polluants organiques pour évaluer la capacité maximale d'adsorption de nos nanomatériaux (adsorbants) et un métal lourd tel que le cadmium.

2.1.2.1. Les colorants

Les colorants synthétiques ; le méthylorange et le rouge solophényle 3 BL ont été sélectionnés comme colorants modèles au cours de notre partie pratique. En effet, ces derniers sont très utilisés dans plusieurs domaines tels que les industries du textile, des matières plastiques et du cuir. Les colorants cités ci-dessus sont aussi utilisés dans les domaines de la pharmacie, la cosmétologie, l'agroalimentaire ou encore l'imprimerie. Les structures chimiques des deux colorants utilisés sont représentées ci-dessous :

Le colorant méthylorange

Le méthylorange (MO) appelé aussi hélianthe appartient à la famille des colorants azoïques. C'est un indicateur coloré utilisé dans les dosages acide-base. Il présente une couleur rose-rouge en milieu acide et jaune-orange en milieu basique. Son pKa est voisin de 3,4 [109]. Sa forme acide est zwitterionique et sa forme basique est anionique (figure 2.5).

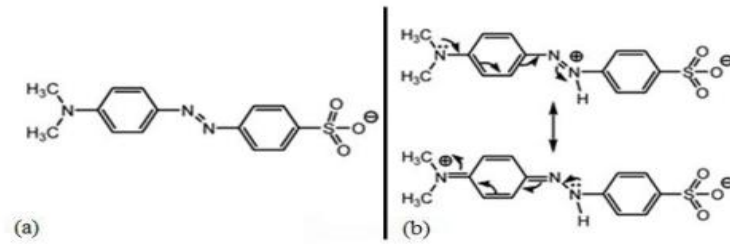


Figure 2.5 :Structure moléculaire du méthylorange ; (a) forme anionique ; (b) forme zwitterionique [109]

Le colorant rouge solophényle 3 BL

Le colorant rouge solophényle 3 BL appartient à la classe des colorants azoïques, soluble dans l'eau, dont l'indice colore et le nom commercial sont respectivement le "direct red 80" et le Rouge Solophényle 3 BL. Sa solubilité dans l'eau est de 60,00 g. L⁻¹ à 20 °C.

Il est aussi appelé sel Hexasodique, de numéro CAS: 2610-10-8. Sa formule est : C₄₅H₂₆O₂₁N₁₀S₆Na₆ et sa masse molaire est de 1373g. mol⁻¹[110]. Sa structure chimique macromoléculaire est présentée sur la Figure (2.6).

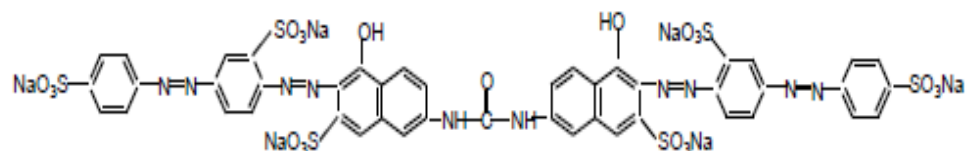


Figure 2.6 : Structure chimique de la molécule du Rouge Solophényle 3 BL[110].

2.1.2.2. Le métal lourd : Cadmium

C'est un élément qui n'existe pas à l'état natif dans la nature. Il existe dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm où il est souvent associé au zinc et au plomb [111].

Le cadmium est présent sous forme de sulfure dans la greenockite, minéral très rare, il est principalement extrait comme sous-produit des minerais de zinc, de plomb ou de cuivre. C'est un métal blanc qui ternit au contact de l'air se recouvrant ainsi d'une couche protectrice le rendant inoxydable par les conditions atmosphériques.

Cette propriété lui confère de nombreuses applications dans les traitements de surface. Le cadmium est principalement utilisé dans les piles et accumulateurs, dans divers

composants électroniques et, dans certains alliages avec le cuivre à de faibles teneurs. Outre sa forme métallique, il n'existe qu'à l'état d'oxydation II.

Les principales sources de rejet sont la sidérurgie, la métallurgie et les industries extractives [111]. Bien que son utilisation soit en déclin, les apports de cadmium dans les milieux aquatiques vont perdurer en raison notamment de la présence d'apports diffus très importants causés par des utilisations anciennes.

2.2. Préparation des nanomatériaux

2.2.1. Synthèse de nanomatériau A (DWCNT / oxyde de fer)

La préparation du nanocomposite A (DWCNTs / oxyde de fer) a été réalisée selon le protocole suivant: une solution mixte de 0,1 M de chlorure ferrique hexahydraté et 0,05 M de chlorure ferreux tétrahydraté avec un rapport molaire de 1/2 a été préparée. Par la suite, des quantités spécifiques de DWCNTs oxydés selon la méthode 1 ont été ajoutées respectivement à la solution. Le pH final du mélange a été ajusté à des valeurs convenables par l'addition de NaOH 0,1 N ou de HClO, 1N. Le mélange a été agité pendant 2 h. Par la suite, à 70°C, une solution 5M de NH₄OH a été ajouté goutte à goutte pour précipiter les oxydes de fer.

Après l'achèvement de la réaction, la suspension a été refroidie. Le produit a été séparé par centrifugation, ensuite lavé par l'eau distillée et l'éthanol respectivement. Le nanocomposite obtenu a été séché dans une étuve à 60°C pendant 2 h.

2.2.2. Synthèse du nanomatériau B (DWNTCs/NiFe₂O₄)

Pour synthétiser le nanomatériau B (DWNTCs/NiFe₂O₄), des masses de 5 g et 2,07g de Fe(NO₃)₃.9H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O respectivement ont été solubilisées dans 100 mL d'eau distillée, ensuite 10 mL de NaOH (9N) ont été ajoutés afin d'avoir un pH de l'ordre de 12. Une quantité de nanotubes de carbones biparois oxydés selon la méthode 2 a été ajoutée sous agitation. La suspension ainsi obtenue est hydrolysée par chauffage à reflux pendant 45 min. Un précipité noir a été formé. Ce dernier a été récupéré par centrifugation et il a été rincé avec l'eau distillée plusieurs fois et ensuite avec de l'éthanol. Le produit résultant a été séché dans l'étuve à 60°C sous air. Après séchage, le produit a été broyé.

2.2.3. Synthèse de nanomatériauC (DWNTCs / β-FeOOH)

Le nanomatériau DWNTCs / β-FeOOH a été synthétisé selon le protocole suivant: Une masse de 5,41 g de FeCl₃, 6H₂O a été dissoute dans 200 mL d'eau distillée, en

ajoutant 0,2 mL d'acide chlorhydrique (6M) ensuite une masse de 50 mg de nanotubes de carbones biparois oxydés selon la méthode 2 a été ajoutée avec agitation.

La suspensions ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux pendant 5 heures. Le précipité a été récupéré par centrifugation et rincé avec l'eau distillée et l'éthanol jusqu'à observation de la redissolution partielle (fraction de rinçage colorée, soit après 3 rinçages avec d'eau distillée et de l'éthanol). Le précipité a été séché dans une étuve à 60°C sous air. Après séchage, le produit a été broyé.

2.3. Caractérisation des nanomatériaux

Les différentes techniques utilisées pour déterminer les propriétés de nos nanomatériaux sont brièvement décrites dans cette partie. La caractérisation a été réalisée par Diffraction des rayons X, Spectroscopie Infrarouge, Spectroscopie Raman, par la microscopie électronique a transmission et la surface spécifique a été déterminée par la méthode B.E.T. Le comportement thermique des différents nanomatériaux synthétisés a été suivi à l'aide d'analyses thermiques effectuées par analyse thermo gravimétrique (ATG).

2.3.1. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est basée sur l'absorption résultant de phénomènes de vibration et de rotation des molécules. Ces derniers ne peuvent absorber un rayonnement infrarouge et entrer en résonance vibrationnelle que si leur moment dipolaire peut varier. Les spectres d'absorption IR permettent ainsi de déterminer à la fois la nature des liaisons chimiques composant une molécule et la structure moléculaire [13].

Les analyses de spectroscopie I.R ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type JASCO 4200 couplé à un ordinateur digital permettant le tracé des spectres entre 4000 et 400 cm^{-1} .

2.3.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman constitue avec la spectroscopie infrarouge l'une des techniques de spectroscopie de vibration. Pour observer l'effet Raman, un échantillon est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique, ou radiation excitatrice, qui n'est autre qu'une source laser.

L'acquisition des spectres Raman a été réalisée au Service Commun de spectroscopie de l'Université Paul Sabatier France avec un spectromètre LabRAM HR 800 (Jobin et Yvon). La longueur d'onde utilisée du laser est de 633 nm (laser rouge).

Le spectre Raman des NTCs apporte de nombreux renseignements (figure 2.7) :

- Les RBM (Radial Breathing Mode) ou modes de respiration radiale. Ils se situent toujours aux faibles nombres d'onde entre 100 et 300 cm^{-1} . La position de chacune de ces bandes est directement reliée au diamètre ainsi qu'à une chiralité (n,m) spécifique des NTCs correspondants [40].
- La bande D ou bande de Désordre se situe entre 1320 et 1340 cm^{-1} . Comme son nom l'indique, cette bande est proportionnelle tant en largeur qu'en intensité aux défauts présents dans la structure de carbone sp^2 . Elle est donc directement reliée à la quantité de C sp^3 présent dans ce réseau de carbone [40].
- La bande G ou bande Graphite se situe entre 1575 et 1590 cm^{-1} . Elle est spécifique au réseau hexagonal de carbone sp^2 donc caractéristique du graphite et des NTCs [40].
- La bande G' ou 2D se situe entre 2620 et 2640 cm^{-1} . Elle correspond à la deuxième harmonique de la bande D. Alors que l'intensité de la bande D est proportionnelle à la quantité de défauts présents dans la structure du matériau, celle de la bande G' n'est quant à elle pas affectée par ce facteur.

Pour la préparation de l'échantillon de NTCs bruts, une suspension peu concentrée a été préparée dans de l'éthanol. Quelques gouttes de suspension sont déposées sur une lame en verre, puis l'éthanol est évaporé sous une lampe infrarouge pour qu'il ne reste plus qu'un dépôt fin collé à la lame de verre.

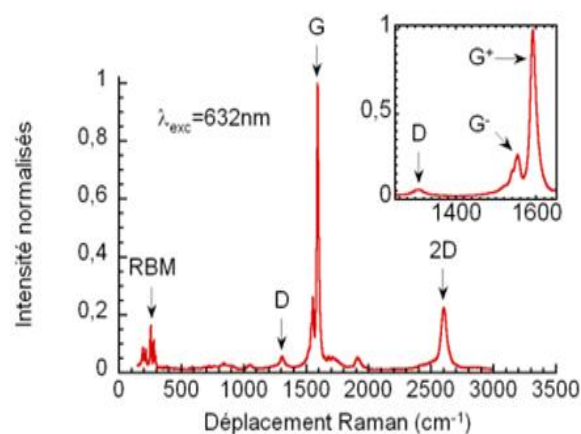


Figure 2.7: Spectre Raman pour une excitation à 632 nm d'un échantillon de nanotubes de carbone monoparoi bruts produits par décomposition du monoxyde de carbone (procédé HiPCO) [40].

2.3.3. Microscopie électronique à transmission MET

Toutes les images de microscopie électronique à transmission ont été prises sur les microscopes JEOL TEM 1400 au Service Commun de microscopie électronique de l'Université Paul Sabatier France.

Les échantillons à observer ont été dispersés par ultrasons (cuve) dans de l'éthanol. Quelques gouttes de la suspension ont été déposées sur une grille porte-échantillon en cuivre comportant un film de carbone percé de trous (Lacey).

2.3.4. Microscopie électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage occupe une position privilégiée dans la caractérisation microstructurale des matériaux. Le principe de fonctionnement repose sur le fait, que sous le faisceau d'électrons incidents, l'échantillon émet divers signaux électroniques et électromagnétiques suite à l'interaction électron-matière [55].

Un microscope électronique de type Philips XL30 ESEM FEG (au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou) a été utilisé pour l'observation des échantillons des nanotubes de carbone bruts.

2.3.5. Analyse par diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallisées est effectuée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K\alpha_1$ du cuivre (0,15418 nm). L'expérience a été effectuée directement sur l'échantillon étudié dans la gamme de 2θ qui varie de 2° jusqu'à 91° .

2.3.6. Mesure des surfaces spécifiques

La surface spécifique, qui est l'une des caractéristiques les plus importantes d'un support solide adsorbant, joue un rôle essentiel dans l'élimination des polluants indésirables par rétention. La mesure de la surface spécifique est basée sur la détermination du volume gazeux nécessaire pour former à 78 K une monocouche de gaz adsorbé à la surface de l'échantillon, selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

La mesure de la surface spécifique a été effectuée au CIRIMAT avec un appareil automatique Micromeritics Flow Sorb II 2300, par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide.

2.3.7. Point isoélectrique

Le point isoélectrique noté PZC est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

L'effet du pH sur la variation du potentiel zêta (ξ) permet de déterminer le point isoélectrique (PIE). Celui-ci est défini comme étant la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta est nul.

Les mesures de potentiel zêta ont été réalisées au CIRIMAT sur des volumes de l'ordre de 6ml de suspension, à l'aide d'un appareil (Horiba Scientific Nano Particle Analyzer SZ-100) en fonction du pH. Les suspensions ne doivent pas être trop concentrées (focalisation impossible du faisceau Laser) ni trop diluées (absence de signal) et la durée de mesure est de l'ordre de 5 minutes.

2.3.8. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)

Cette technique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé sous atmosphère contrôlée.

L'étude est réalisée au CIRIMAT à l'aide d'un appareil type SETARAM TAG 16 qui permet de travailler dans un domaine de température allant de 25 à 1250°C. L'échantillon a été chauffé de 25°C à 1000 °C en fixant, durant l'analyse, une vitesse de chauffage de 10°C/min.

2.4. Adsorption des polluants par les nanomatériaux synthétisés

2.4.1. Méthodes de dosages

2.4.1.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Le principe de la spectroscopie UV-visible repose sur l'absorption de la lumière par des espèces chimiques (essentiellement des formes ioniques de métaux de transition, des composés organiques fortement conjugués et des complexes) dans le domaine allant de 200 à 800 nm. Toutes les mesures UV-visibles ont été effectuées sur un spectrophotomètre SHIMADZU UV SPECTROPHOTOMETER, UV-1800.

2.4.1. 2. Spectrophotométrie d'absorption atomique de flamme (SAA)

Cette technique a été choisie pour doser les ions de cadmium. L'appareil utilisé est un Varian Spectr. AA 220. Avant de faire les analyses, une gamme d'étalonnage a été préparée afin d'assurer la linéarité de l'appareil.

2.4.2. Cinétique d'adsorption

Le procédé consiste à préparer des suspensions contenant 0.1 g de nanomatériaux (A, B et C) avec 100 mL de la solution contaminée. La concentration initiale en polluant dépend de la nature de ce dernier et dépend de la valeur approximative pouvant se retrouver dans les eaux usées. A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, des prélèvements sont effectués et filtrés. Les quantités de polluants retenues ont été déterminées par des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes appropriées pour les colorants et par absorption atomique pour le cadmium.

Influence du pH

La même procédure en système batch, le pH de chacune des solutions est ajusté par une solution 0,1 N de NaOH ou bien de 0,1 N de HCl à l'aide d'un pH-mètre (de marque HANNA ; HI 2211). Les pH des différentes solutions varient entre 2 et 13.

Influence de la vitesse d'agitation

L'expérience a été réalisée en système batch ; 0,1 g d'adsorbant ont été mis en contact avec des solutions contaminées, en faisant varier la vitesse d'agitation de 200 à 450 tpm.

Influence de la quantité initiale du nanomatériau

Plusieurs suspensions ont été préparées en faisant varier les masses de l'adsorbant de 5 jusqu'à 100 mg en utilisant un volume de 100 mL de solution.

2.4.3. Isothermes d'adsorption

Pour chaque adsorbat, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer plusieurs suspensions en faisant varier les masses de nanomatériaux de 5 à 100 mg avec volumes de 100 mL de chaque adsorbat. Le pH de chaque suspension est ajusté au besoin par l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (0,01N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,01N).

Les différents prélèvements réalisés sont ensuite filtrés puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales d'absorption précitées pour les différents adsorbats organiques. Le suivi de la concentration résiduelle du Cd est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique.

Les quantités adsorbées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W} \quad \text{Eq. 2.1}$$

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

2.5. Le magnétisme dans le traitement des eaux

Nous proposons donc dans ce travail de préparer des adsorbants magnétiques. En effet, la combinaison au sein d'un même matériau de propriétés magnétiques et de propriétés adsorbantes est un défi majeur qui pourrait permettre de surmonter les problèmes de récupération des adsorbants chargés en polluants.

Le principe de base de la séparation magnétique en dépollution consiste à ajouter au milieu des particules magnétiques qui adsorbent divers polluants (organiques ou inorganiques) puis de les extraire grâce à l'application d'un gradient de champ magnétique. La séparation solide-liquide est réalisée directement par utilisation d'un aimant (Figure 2.8).

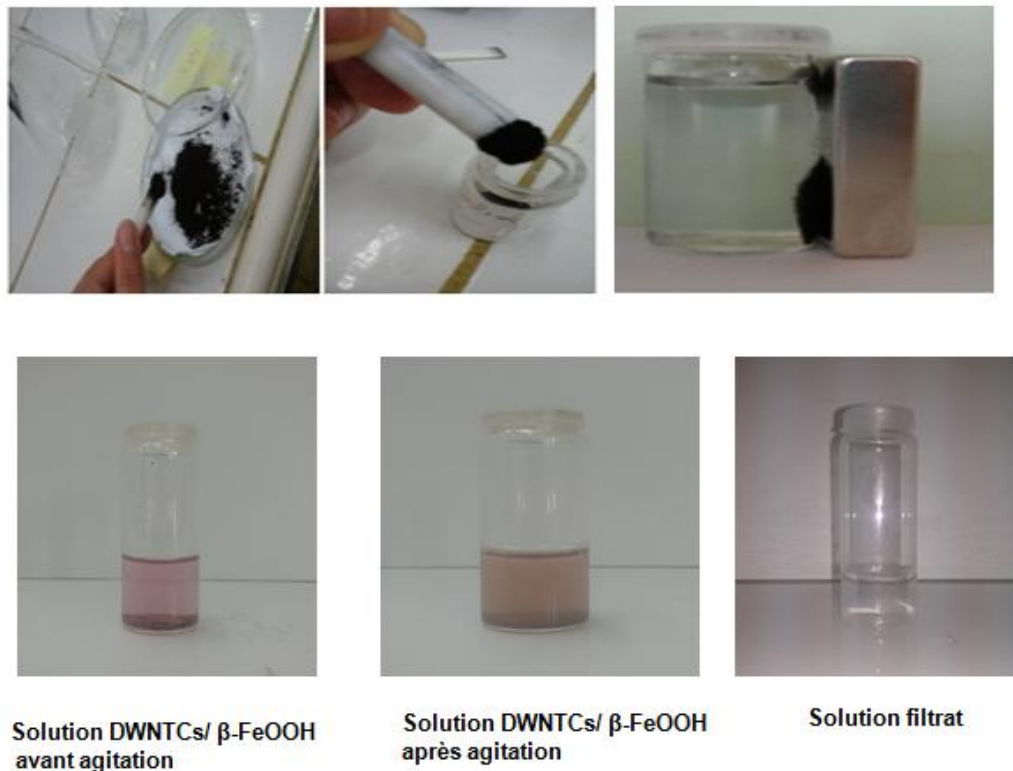


Figure 2.7 : Exemple de filtration magnétique.

CHAPITRE 3:

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus lors des différentes étapes de ce travail de thèse et qui peuvent être résumés comme suit :

- Synthèse et caractérisation des nanotubes de carbone biparois
- Synthèse et caractérisation des nanomatériaux
- Application des nanomatériaux synthétisés en tant qu'adsorbants de polluants modèles à savoir les colorants et un métal lourd

3.1. Caractérisation des nanotubes de carbone

3.1.1. Nanotubes de carbone bruts

Les méthodes décrites au chapitre 2 ont été utilisées pour la caractérisation de nos différents nanomatériaux

Ainsi, les nanotubes de carbone utilisés dans les expériences ont fait l'objet d'une analyse par microscopie électronique à transmission. Sur la Figure 3.1 sont illustrées quelques images obtenues après extraction des produits de synthèse.

Il apparait clairement que les échantillons de DWNTCs bruts contiennent du carbone désorganisé, aussi appelé voile de carbone mais également des particules de Co et de Mo résiduelles encapsulées dans des coques de carbone (Fig. 3.1(c) par exemple). Le carbone désorganisé, qui peut être comparé à du graphène froissé, est toujours présent dans les échantillons de DWNTCs bruts sous la forme d'agglomérats assez imposants (de l'ordre de plusieurs microns) dans lesquels les DWNTCs sont entremêlés. Avec un diamètre externe entre 1.2 à 3.2 nm pour une longueur approximative de l'ordre de 100 μm .

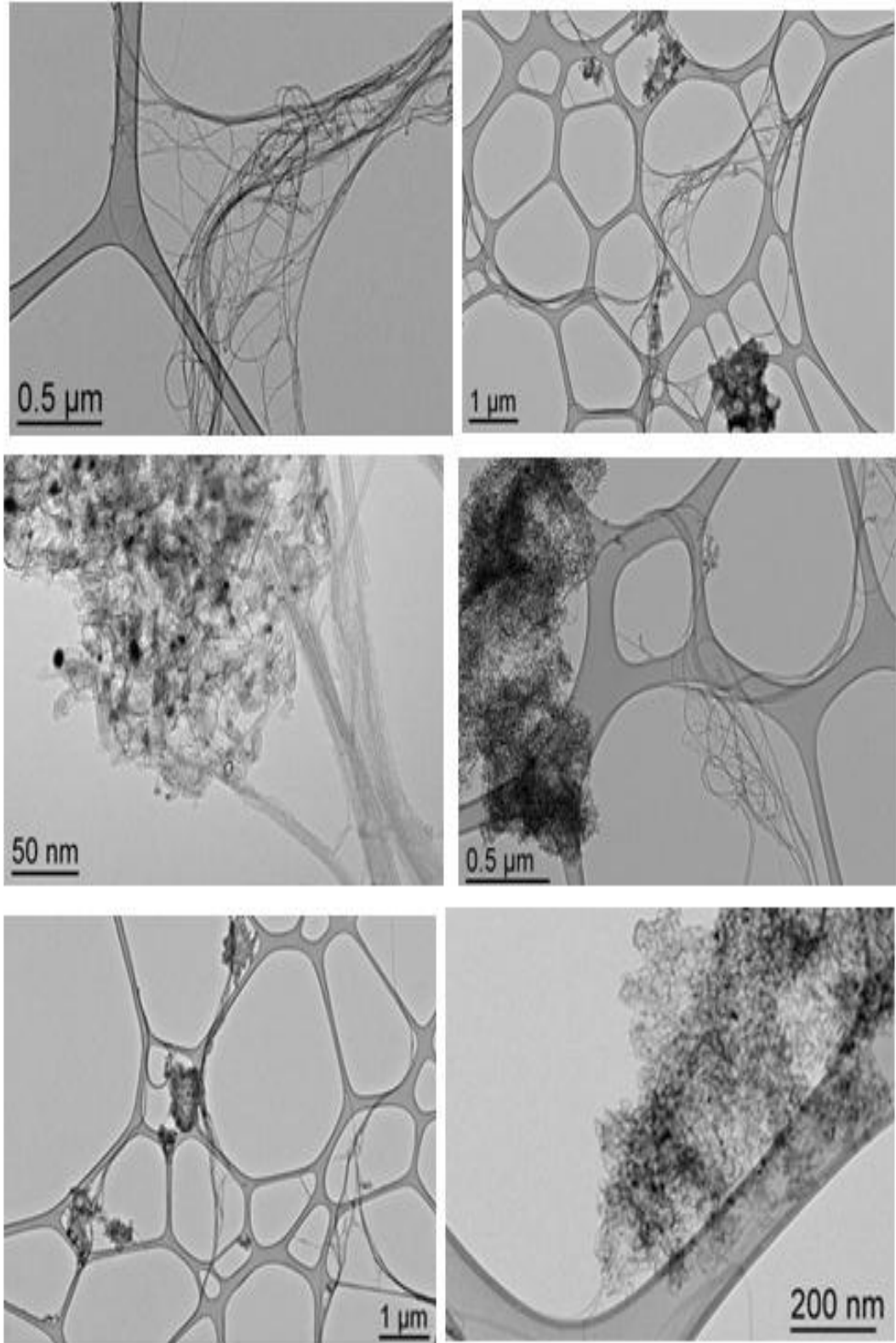


Figure3.1: Images MET de DWNTCs bruts.

La figure 3.2 illustre les observations au MEB. Les images obtenues montrent des grains, de morphologie plutôt sphérique.

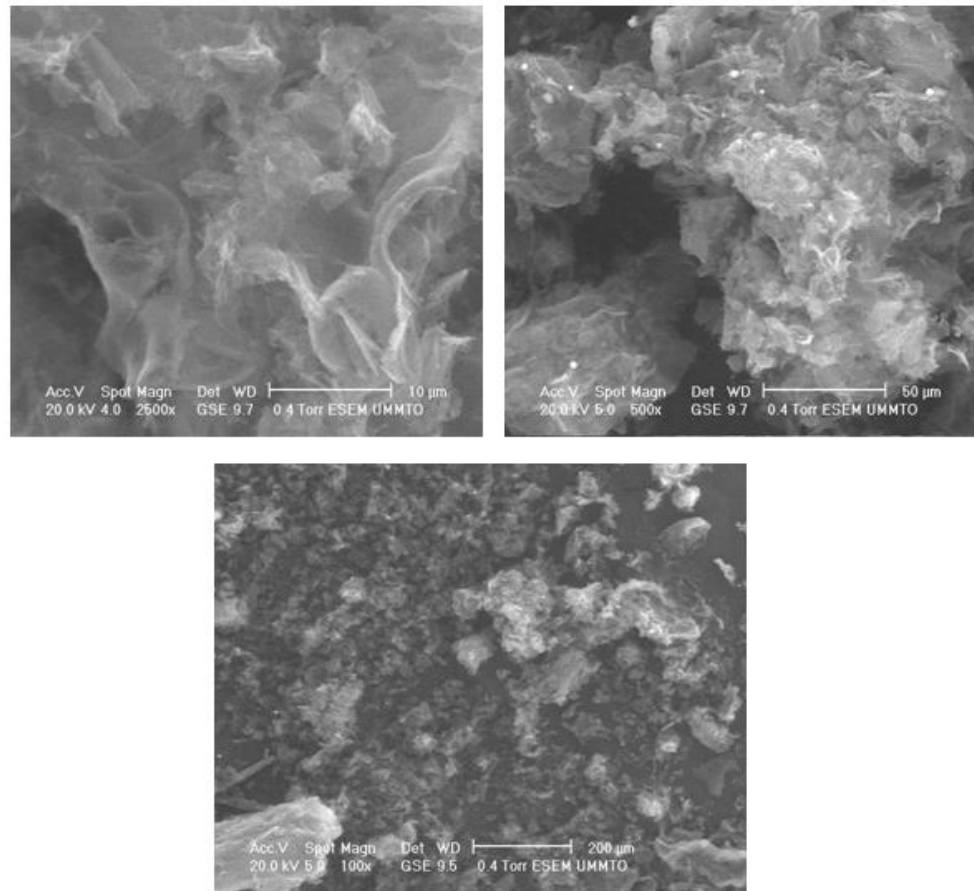


Figure 3.2: Images MEB de DWNTCs bruts.

La surface spécifique des nanotubes de carbone synthétisés a été mesurée à $565 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les échantillons ont été dégazés pendant 1 heure à 120°C afin d'éviter tout risque d'oxydation des DWNTCs.

Le spectre Raman des DWNTCs bruts obtenus pour $\lambda = 633 \text{ nm}$ et illustré sur la figure 3 montre que toutes les bandes caractéristiques des DWNTCs bruts sont clairement visibles (RBM, bandes D, G et G'). Le rapport $I_{D/G}$ est calculé à partir de cinq spectres Raman obtenus à cinq endroits différents dans l'échantillon. Le rapport de l'intensité des pics $I_{D/G}$ est égal à 0,25, la valeur de ce rapport signifie que les DWNTCs bruts présentent assez peu de défauts.

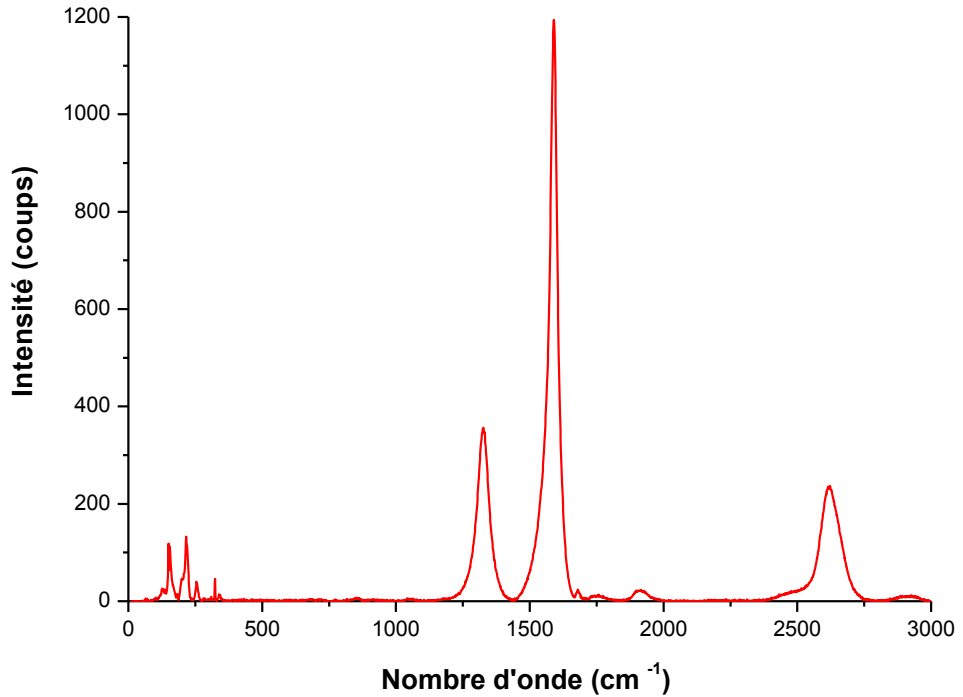


Figure 3.3 : Spectre Raman des nanotubes de carbone bi- parois.

La détermination des teneurs en métaux Cobalt et Molybdène, en carbone et en oxygène dans les échantillons de DWNTCs a été réalisée par microanalyse élémentaire.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.1

Tableau 3.1 : Microanalyse élémentaire des DWCNTs bruts

Élément analysé	Teneur massique (%)
C	91,87 ± 0,50
O	2,16 ± 0,30
Co	3,5 ± 0,1
Mo	1,0 ± 0,1

En effectuant la somme de ces teneurs massiques, un total de 98,53 % est obtenu. Les 0,47% qui manquent et en tenant compte des incertitudes, correspondent très certainement aux impuretés contenues dans les produits de départ utilisés pour la synthèse des DWNTCs. D'après les fiches techniques des fabricants, il peut s'agir de traces de Cl, SO₄, PO₄, Pb, Cu, Fe, Ni, Ca.

L'analyse par spectroscopie infrarouge des nanotubes de carbones biparois (DWNTCs) montre plusieurs bandes caractéristiques de l'échantillon (Figure 3.4) telles que les élongations de type :

- C=C Bandes comprise entre 1450 et 1500 cm^{-1} ,
- C=O Conjuguée : Bande à 1650 cm^{-1} ,

Les mêmes observations ont été faites par d'autres auteurs [108] confirmant ainsi les groupements caractéristiques des nanotubes de carbone.

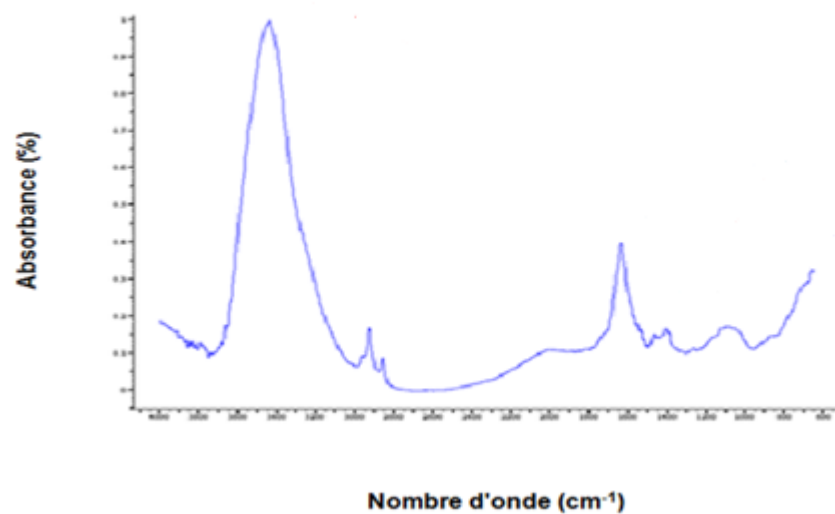


Figure 3.4 : Spectre FTIR des nanotubes de carbones bi-parois bruts

L'analyse par DRX des nanotubes de carbone bi-parois bruts (Figure 3.5) révèle uniquement les deux pics intenses. Un pic vers 26° il s'agit de la réflexion (002) du carbone et un pic vers $44,2^\circ$ il s'agit de la réflexion (111) du métal Co. Ces deux réflexions correspondent à des pics caractéristiques des nanotubes de carbone [108]

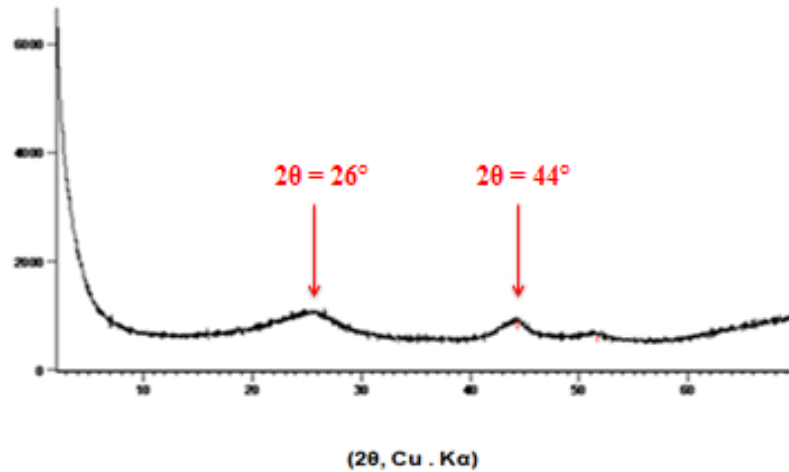


Figure 3.5 : Diffractogramme des nanotubes de carbones bi-parois bruts.

3.1.2. Caractérisation des DWNTCs oxydés

Il a été bien démontré que les traitements des nanotubes de carbone par des acides oxydants créent des groupements fonctionnels oxygénés, surtout carboxyliques, localisés au niveau des extrémités et des défauts des DWNTCs [108]. La fonctionnalisation des DWNTCs par ces groupements a été mise en évidence par spectroscopie IR. Les analyses ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour les DWNTCs bruts, à savoir sous la forme de pastilles dans du KBr. Sur la figure 3.6 sont présentés les spectres IR des DWNTCs bruts, et des DWNTCs oxydés par la Méthode 2.

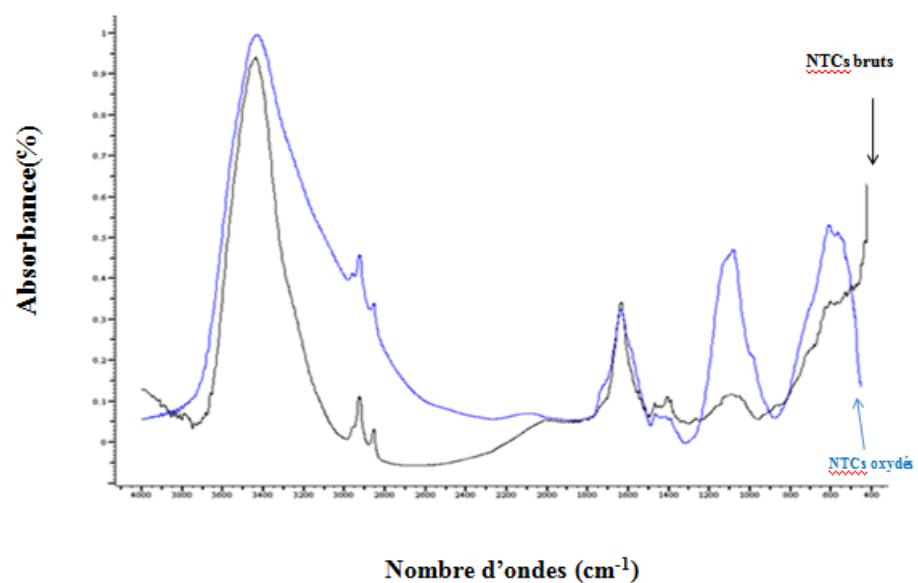


Figure 3.6 : Spectre FTIR des nanotubes de carbones bi-parois.

Les deux spectres IR des DWNTCs bruts et oxydés représentés sur la figure 3.6 sont assez similaires l'un à l'autre par la présence des bandes correspondant aux élongations des liaisons C=C (entre 1430 et 1544 cm^{-1}), C-H des carbones sp^3 (entre 2846 et 2955 cm^{-1}), =C-H et O-H (vers 3440 cm^{-1}).

Cependant, ces deux bandes ressortent du lot par leur intensité dans les échantillons de DWNTCs oxydés par rapport aux intensités des autres bandes. Ces deux bandes étant beaucoup plus accentuées après oxydation sont la preuve de la création de fonctions oxygénées, plus précisément de fonctions carboxyliques, sur les DWNTCs.

3.2. Cratérisation des nanomatériaux synthétisés

3.2.1. Nanomatériau A DWNTCs/oxyde de fer

Une fois synthétisé, le nanomatériau A a été caractérisé par différentes méthodes permettant ainsi de l'identifier qualitativement et quantitativement. Un simple essai préalable réalisé par des observations visuelles a montré qu'une certaine masse de nanocomposite a été attirée par un aimant, ce qui confirme ses propriétés magnétiques.

Analyse ATG

L'analyse ATG des DWNTCs/oxyde de fer réalisée entre 25 et 1000°C avec une rampe de 1°C/minute sous courant d'air. Le résultat correspondant est présenté sur le thermogramme de la figure 3.7 ci-dessous.

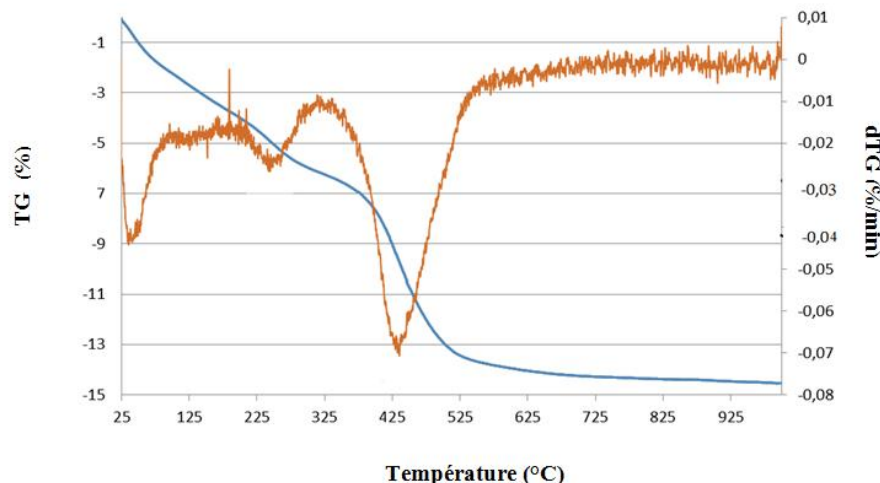


Figure 3.7 : Courbes de l'analyse thermique ATG de nanomatériau A.

L'analyse ATG a permis d'estimer la quantité de DWNTCs à environ 8-10 wt.% dans l'adsorbant.

Observations au microscope électronique à transmission

Le nanocomposite A a été également caractérisé par l'identification de sa structure par des observations au microscope électronique à transmission MET. Une comparaison avec les réactifs de départ a été réalisée.

La morphologie des nanotubes de carbone doubles oxydés est illustrée sur la figure 3.8(a). Après oxydation par $H_2SO_4 \cdot HNO_3$, il apparaît clairement que l'échantillon ne montre pas de différences significatives par rapport aux nanotubes bruts.

Les observations MET (figure.3.8 (b-d)) DWNTCs/oxyde de fer nanocomposite présente un réseau enchevêtré de nanotubes de carbone oxydés avec des grappes de nanoparticules d'oxydes de fer qui s'y rattachent à la surface d'une manière tout à fait homogène et les nanoparticules semblent avoir un diamètre essentiellement allant de 10 à 30 nm.

Détermination de la surface spécifique

La méthode utilisée pour la détermination de la surface spécifique est celle de BET décrite précédemment. La surface déterminée a été estimée à $127m^2 \cdot g^{-1}$, cette valeur montre que l'adsorbant possède de bonnes caractéristiques pour l'élimination des polluants

Le point isoélectrique pZC

C'est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Le point isoélectrique a été déterminé et est de l'ordre de $pH = 6$.

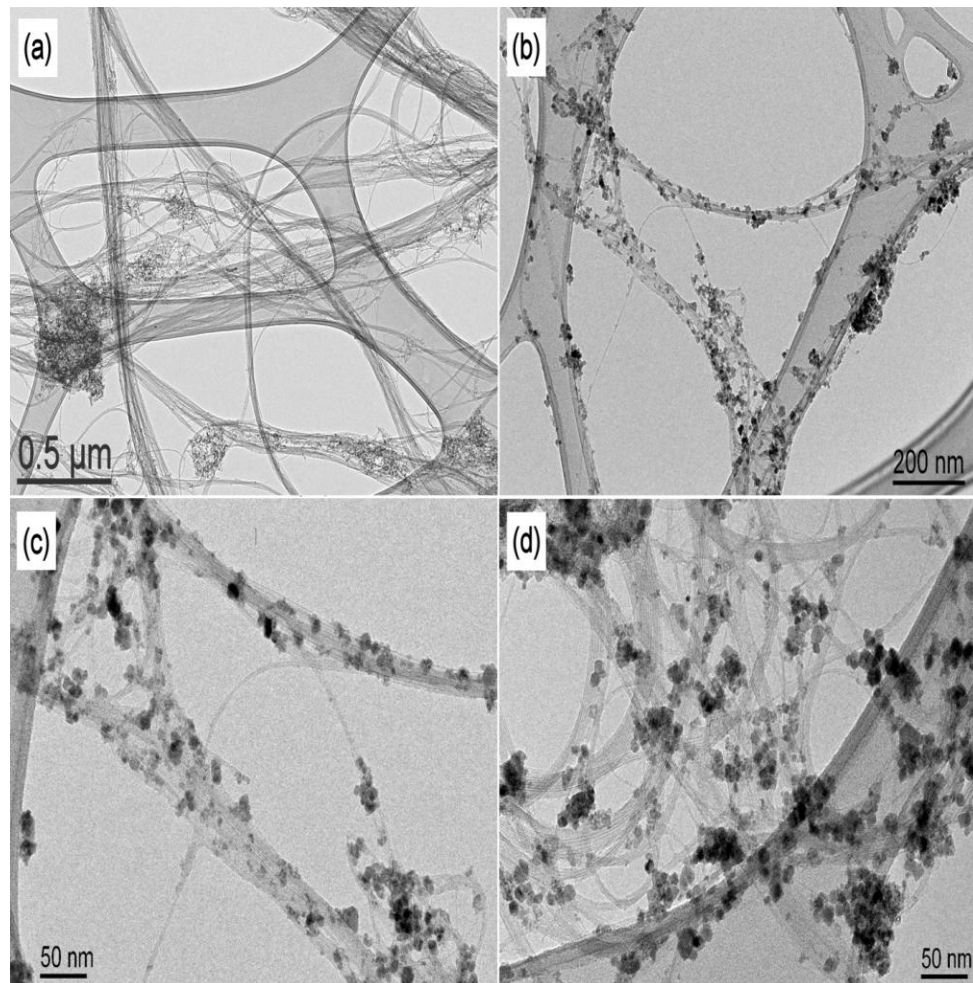


Figure 3.8 : Images MET (a) Nanotubes de carbone double oxydé; (b, c, d) DWNTCS/oxyde de fer nanocomposite.

Analyse par DRX :

La taille moyenne des nanoparticules d'oxyde de fer dans le nanocomposite DWNTCS/ oxyde de fer a été déterminée en utilisant la formule de Debye Scherrer [112] est de 22 nm.

Le diffractogramme DRX obtenu est représenté sur la figure 3.9. Dans les conditions de réaction utilisées, quatre oxydes de fer sont couramment formés. Ce sont Fe_3O_4 (magnétite), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghémite), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite) et $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (goéthite [112, 113]). Le diagramme de diffraction des rayons X du nanomatériau DWNTCS/oxyde de fer montre que tous les pics peuvent être associés aux quatre oxydes de fer mentionnés ci-dessus. Il existe des chevauchements entre ces 4 structures. Les pics correspondants aux DWNTCS ne peuvent être observés dans ce diffractogramme en raison de leur très faible intensité (002) pour les nanotubes de carbone et résiduelle (Co et Mo).

L'analyse DRX indique donc que le revêtement sur les nanotubes de carbone double parois est un mélange de différents oxydes de fer.

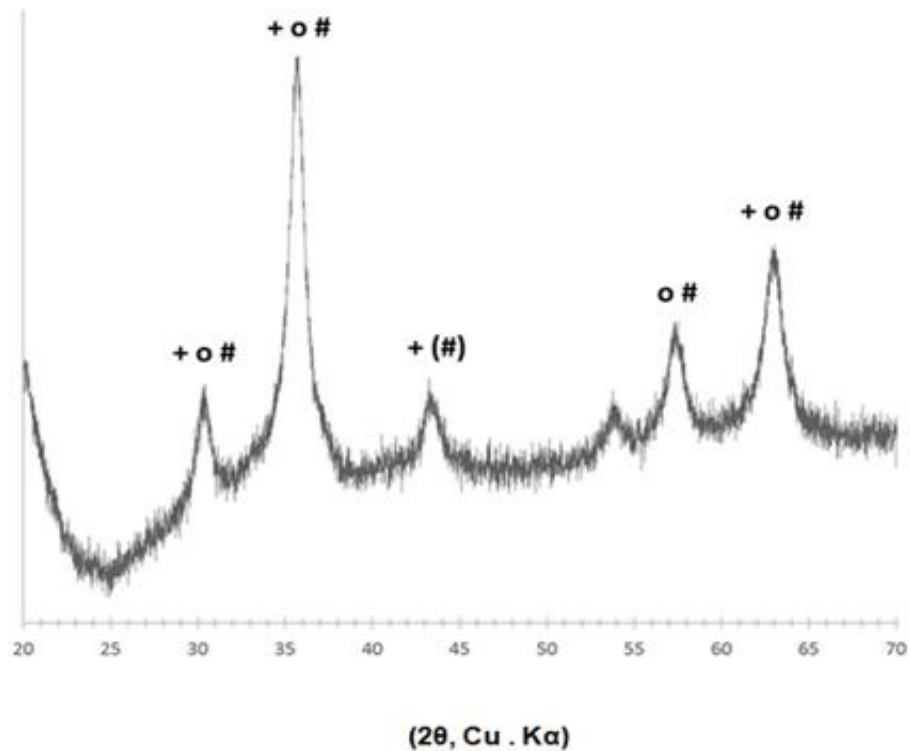


Figure 3.9 : Diffractogramme de DWNTCs/oxyde de fer nanocomposite. +: magnetite {01-079-0416}; o: Fe(O) OH{01-074-3080}; #: maghemite {01-089-5894}. Le pic à 54° correspond à hematite.

3.2.2. Application du nanocomposite A dans l'élimination du cadmium

Dans cette partie, l'aptitude du nanocomposite A à adsorber le cadmium a été étudiée.

Les expériences ont été réalisées en système fermé (batch). Au préalable, des études cinétiques ont été effectuées afin d'atteindre le point de pseudo-équilibre d'adsorption et ainsi déterminer le temps de contact qui est un des paramètres essentiels dans une opération d'adsorption.

3.2.2.1. Effet du temps du contact

L'efficacité de l'élimination du cadmium par le composite DWNTCs /oxyde de fer à divers temps de contacts a été étudiée. La figure 3.10 représente la courbe de la cinétique qui exprime la capacité d'adsorption du cadmium en fonction du temps. L'allure de la figure ci-dessus, montre une adsorption maximale à 50 min avec une capacité d'adsorption d'environ 19.79 mg. g⁻¹, suivie d'un palier qui met en relief une saturation

d'adsorption du cadmium. La première phase d'adsorption a lieu en quelques dizaines de minutes (50 minutes). On observe ainsi une seconde phase stationnaire au-delà de 50min qui correspond à la saturation des sites de rétention présents à la surface du matériau, l'effet du temps du contact devient insignifiant, ce qui justifie que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 50 minutes. De façon générale, l'étude cinétique d'adsorption indique qu'un temps de contact de 2 heures est largement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Celui-ci sera maintenu et utilisé pour l'ensemble de nos tests d'adsorption ultérieurs.

3.2.2.2. Effet de la quantité d'adsorbant

Pour étudier l'effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, différentes quantités allant de 10 à 100 mg d'adsorbants ont été utilisées dans des expériences par lots. Le temps de contact, le pH et la vitesse d'agitation étaient fixés à 2 heures, 7 et 150 tours par minute respectivement. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.11.

La quantité de l'adsorbant est un paramètre important car il détermine sa capacité pour une concentration initiale de l'adsorbat donné [55] et donc peut donner une vision sur la rentabilité du solide utilisé.

On peut constater que la capacité d'adsorption du cadmium augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant jusqu'à atteindre 50 mg.

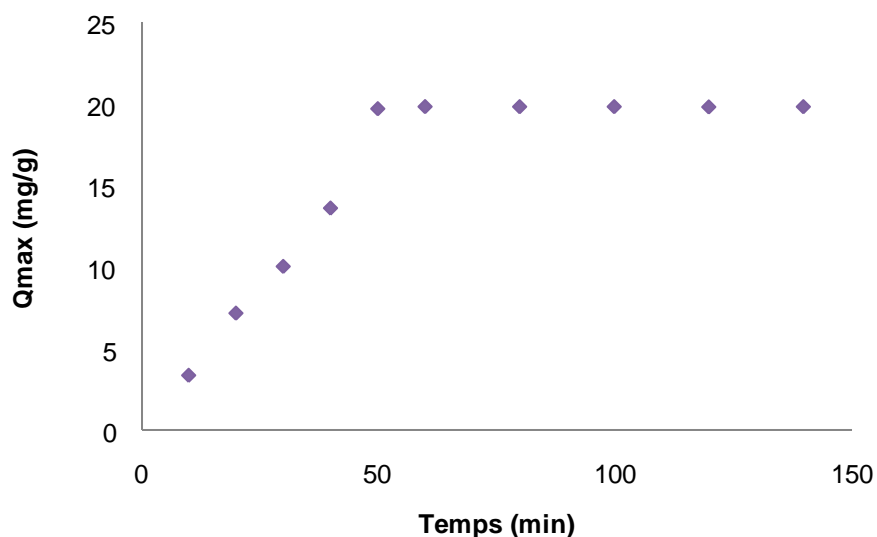


Figure 3.10 : Effet du temps du contact sur la capacité d'adsorption du cadmium (Dose d'adsorbant 50 mg, pH 7 et 150 rpm)

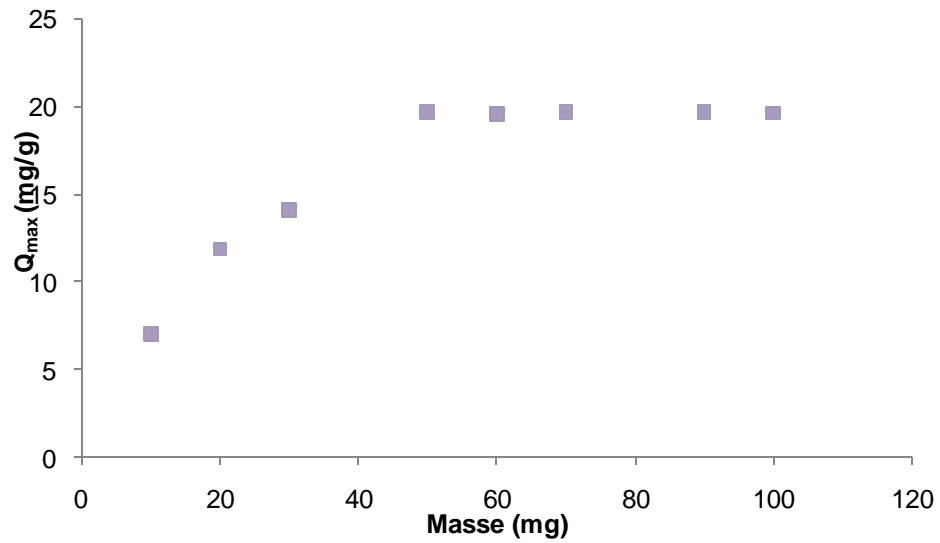


Figure 3.11 : Effet de la masse sur la capacité d'adsorption du cadmium à pH 7.

3.2.2.3. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation de la solution sur l'adsorption du cadmium a été étudié dans un domaine allant de 50 tours/min à 200 tours/min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.12. La capacité d'adsorption du cadmium augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à 150 tours par minute. La quantité maximale d'adsorption a été obtenue pour une vitesse d'agitation de 150 tours par minute.

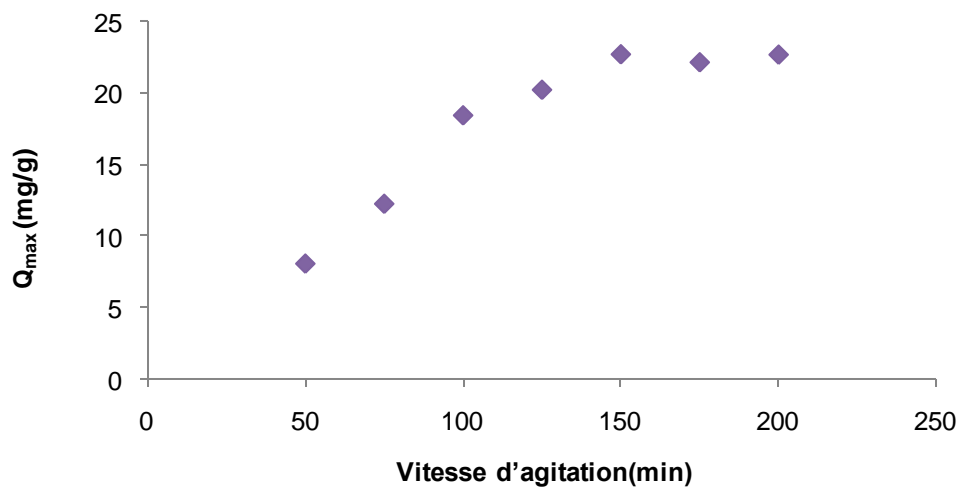


Figure 3.1. Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption du cadmium à pH 7.

3.2.2.4. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat [3].

Il est connu que les espèces du cadmium présentes dans une solution aqueuse existent sous les formes suivantes : Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ [3]. La forme Cd^{2+} sera majoritaire lorsque le $\text{pH} < 6$. Aux pH basiques par contre, le cadmium se précipite sous forme de $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$. Dans la gamme $6 < \text{pH} < 8$, le Cd se trouve principalement sous forme de Cd^{2+} et $\text{Cd}(\text{OH})^+$ [3]. Une récente étude [3] a confirmé que les ions de cadmium précipitent aux pH supérieurs à 8. Il a montré que le pH idéal pour l'adsorption d'une solution de cadmium à la fois pour l'adsorbant est dans la gamme de 6 à 8. L'effet de la variation du pH dans la gamme allant de 2 à 8 sur l'adsorption de Cd^{2+} sur le nanomatériau A a été étudiée avec une concentration initiale de cadmium de 20 mg. L^{-1} et un temps de contact de 2h. L'effet du pH sur le comportement d'adsorption de Cd^{2+} est illustré sur la figure 3.13. La capacité d'adsorption de Cd^{2+} a fortement augmentée de 4.92 mg. g^{-1} (pH=2) à 19.80 mg. g^{-1} (pH=8). Il a été observé que la capacité d'adsorption de Cd^{2+} augmente avec l'augmentation du pH.

A pH neutre $\text{pH} = 7$ ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PIE}}$), le cadmium qui existe plutôt sous deux formes cationiques Cd^{2+} et $\text{Cd}(\text{OH})^+$ [86] s'adsorbe préférentiellement par l'intermédiaire de fortes interactions électrostatiques qui s'établissent entre ces cations positifs et les charges de surface négatives du nanomatériau. La grande capacité d'adsorption a été obtenue à un pH de 7. L'augmentation du pH augmente la charge négative à la surface, et par conséquent, la capacité d'adsorption est maximale en raison de l'interaction électrostatique.

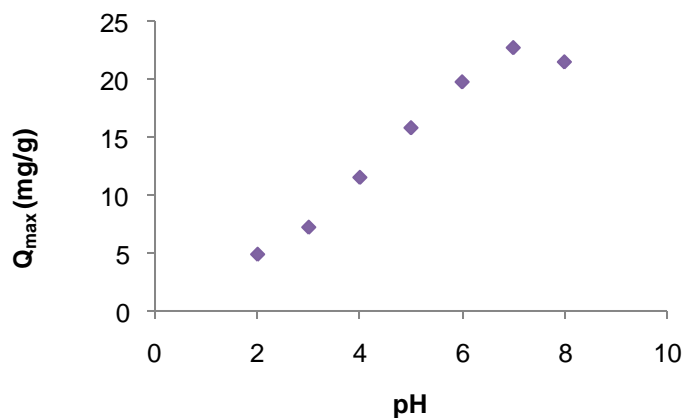


Figure 3.13 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du cadmium à 150 rpm.

3.2.2.5. Etude comparative des performances du nanomatériau A avec les données de la littérature

A la lumière de la figure 3.14 illustrée ci-dessous, la capacité d'adsorption maximale du nanomatériau DWNTCs /oxyde de fer est de l'ordre de $20,76 \text{ mg. g}^{-1}$. En comparant cette valeur q_{max} avec les données de la littérature (Tableau 3.2). On remarque que les valeurs obtenues dans la littérature ne peuvent pas être comparées directement, en raison des différentes conditions expérimentales utilisées dans ces études.

Dans nos conditions expérimentales, le nanomatériau utilisé montre un rendement plus élevé que les autres adsorbants. Le seul matériau ayant une capacité similaire est celui obtenu avec les nanotubes multiparois et les MWCNTs de l'éthylènediamine fonctionnalisés [114]. L'avantage constaté avec notre nanomatériau A concerne la séparation très facile à la fin du processus qui constitue l'originalité pour ce type d'adsorbants à ceux classiques.

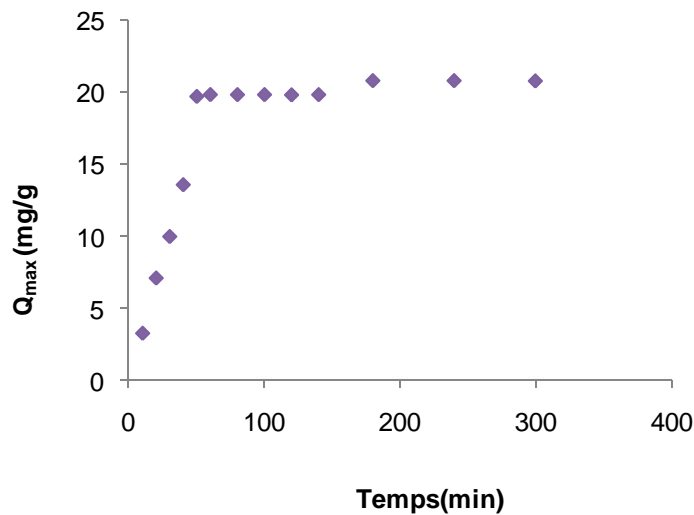


Figure 3.14 : Cinétique d'adsorption du cadmium sur le nanomatériau A.

Tableau 3.2: Comparaison de la capacité d'adsorption DWNTCs/oxyde de fer avec les données de la littérature.

Adsorbent	q (mg.g ⁻¹)	Conditions	References
CNT (HNO ₃)	2.92	pH 4.50 et Adsorbent 0.15g	[86]
Acid modified CNTs	2.02	pH 7, Adsorbent 50 mg	[89]
Raw CNTs	1.661	pH 7, 1 mg L ⁻¹ et Adsorbent 50 mg	[88]
CNT (KMnO ₄)	11	pH 5.5 et 4 mg L ⁻¹	[84]
MWCNT (HNO ₃)	10.86	pH 5, 10 mg L ⁻¹ et Température ambiante	[85]
Ethylenediamine-functionalized MWCNTs	21.23	5 mg L ⁻¹ et Température 45 °C	[114]
Oxidized nitrogen-doped MWCNTs	10.5	pH 6, Temp 40 min, Vitesse d'agitation 200 rpm et Température 25 °C	[87]
CNTs (H ₂ O ₂)	2.6	pH 5.5 et 4 mg L ⁻¹	[88]
Hematite	0.24	1 m mol L ⁻¹ , 40 g L ⁻¹ Temp : 2.0 h Température 20°C et pH 9.2	[115]
Fe ₃ O ₄ CdTe	8.02	5–100 mg L ⁻¹ , Adsorbent 1.670 g L ⁻¹ Temp: 30 min Temperature 30 °C et pH: 5.8	[116]
Iron oxide activated red	13.15	Adsorbent 6 g L ⁻¹ , temp 90 min, Température 20 pH 6.0 et 100–500 µ g L ⁻¹	[3]
Amino-functionalized silica	18.28	5 g L ⁻¹ , Adsorbent 50mg and pH 5	[117]
Manganoxide mineral	6.8	Adsorbent 50 mg L ⁻¹ , 300 rpm, 1 g and température 25 °C	[118]
Iron oxide coated sewage sludge	14.7	pH 7 et temp 60 min	[119]
Sludge of Miyamachi DWTP	5.3	pH 6 et temp 120 min	[120]
Sludge of Nishino DWTP	9.2	pH 6 et temp 120 min	[120]
Na-zeolitic tuff	18	5 mg/L, pH 6.5 et temp 60 h	[121]
Carbonaceous material	15	5 mg/L, pH 6.5 et temp 60 h	[121]
DWCNT /iron oxide	20.76	20 mg.L⁻¹ et adsorbent 50 mg	Dans ce travail

3.2.2.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption permet d'identifier les mécanismes mis en jeu et qui peuvent contrôler la vitesse de l'adsorption.

Les deux modèles cinétiques (premier et second ordre) décrits précédemment ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, afin de donner des informations essentielles sur ce nouveau support dans le domaine d'adsorption étudié. Les différentes expériences d'adsorption réalisées dans cette étape ont été effectuées à la même vitesse d'agitation de 200 tours. min⁻¹.

Les résultats cinétiques (pseudo premier et second ordre) et l'ensemble des paramètres cinétiques déterminés sont rassemblés dans le tableau 3.3. Sur ce dernier, on peut remarquer que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle du deuxième ordre est plus proche à 1 que ceux du modèle du premier ordre. On peut donc conclure que le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

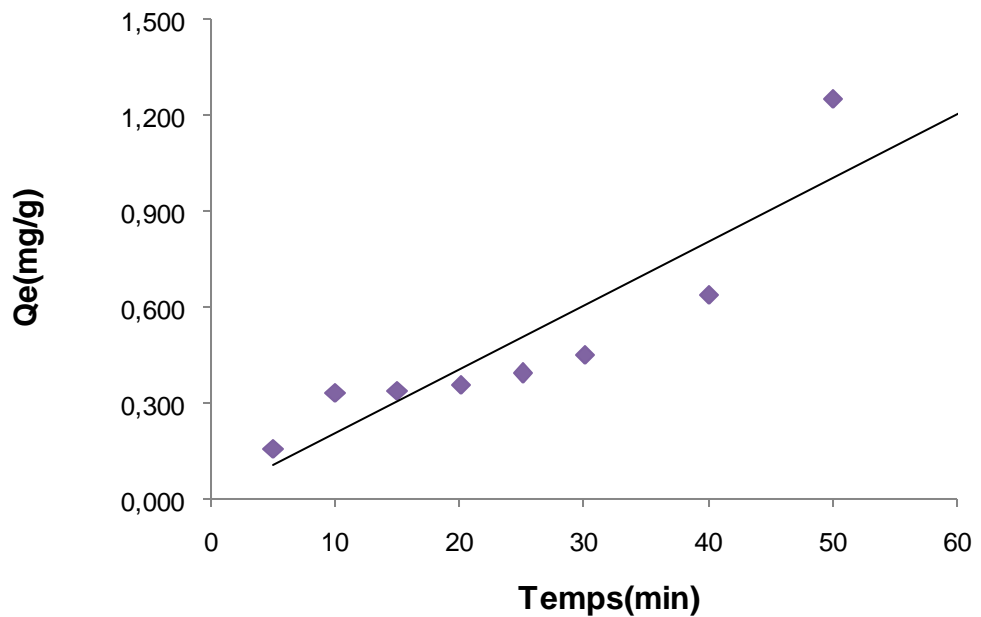


Figure 3.15 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre pour leDWNTCs/oxyde de fer.

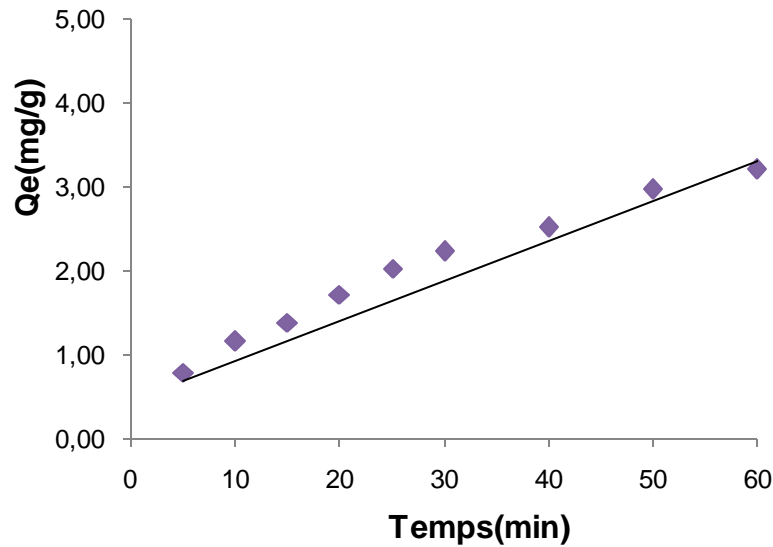


Figure 3.16 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du second ordre pour le DWNTCs/oxyde de fer.

Tableau3.3 : Paramètres des modèles pseudo premier ordre et second ordre du DWNTCs/oxyde de fer.

DWNTCs/oxyde de fer	Modèle pseudo ordre 1		Modèle pseudo ordre 2			
	K_1	R^2	$K_2 (10^{-3})$	$Q_{e_{cal}}$	$Q_{e_{exp}}$	R^2
	0.019	0.815	4.92	21.27	20.78	0.999

3.2.2.7. Etablissement des isothermes adsorptions

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat (le rapport entre la quantité adsorbée et celle qui reste dans la solution à l'équilibre). Dans cette partie, les deux modèles connus et décrits précédemment ont été étudiés à savoir Langmuir (Figure 3.17) et Freundlich (Figure 3.18).

Les paramètres de la modélisation relatives aux deux isothermes d'adsorption étudiés pour les ions Cd^{2+} sont regroupés dans le tableau 3.4.

Les résultats trouvés indiquent que le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Langmuir qui montre une homogénéité de la distribution des groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface de l'adsorbant étudié.

Tableau 3.4: Paramètres des modélisations relatives aux deux isothermes d'adsorption du DWNTCs/oxyde de fer.

Freundlich			Langmuir		
R^2	K_F	n	R^2	b L mg ⁻¹	Q_m mg g ⁻¹
0,73	$3.8 \cdot 10^7$	2.89	1	5	20.8

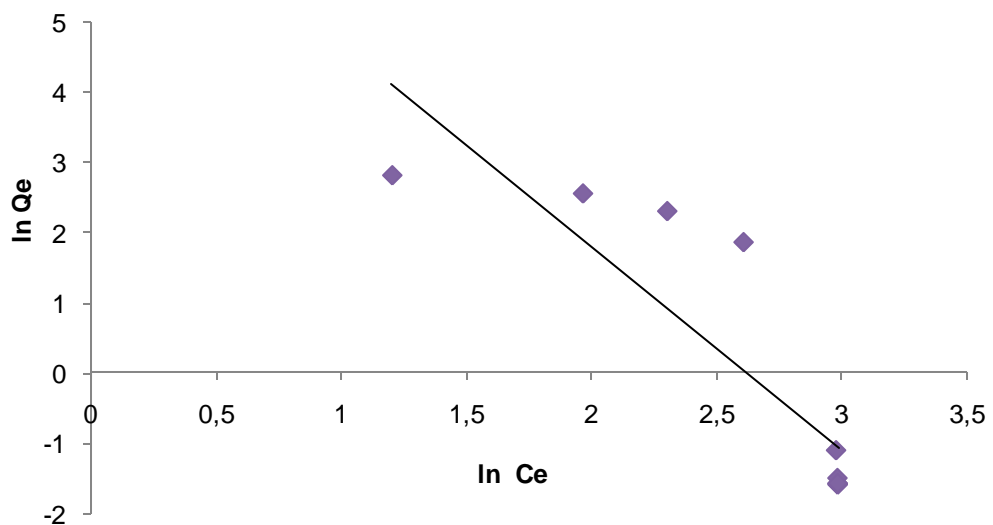


Figure 3.17: Modélisation de l'adsorption du cadmium par le modèle Freundlich.

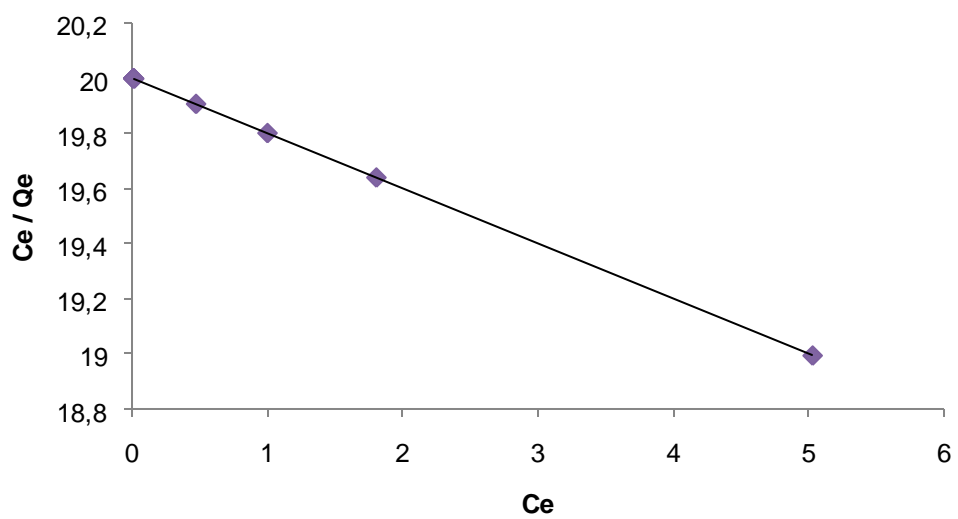


Figure 3.18: Modélisation de l'adsorption du cadmium par le modèle Langmuir.

3.2.3. Nanomatériau B (DWNTCs/NiFe₂O₄)

Plusieurs techniques déjà décrites précédemment ont été utilisées pour caractériser le nanomatériau B (DWNTCs/NiFe₂O₄).

Un essai simple a été également réalisé au préalable et a mis en évidence les propriétés magnétiques du nanomatériau DWNTCs/NiFe₂O₄ qui a été attiré par l'aimant.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'étude du spectre FTIR du DWNTCs/NiFe₂O₄ illustré sur la figure 3.19 montre la présence des vibrations et élongations de divers groupements fonctionnels tels que les bandes correspondantes aux élongations des liaisons C=C (entre 1430 et 1544 cm⁻¹), C-H des carbones sp³ (entre 2846 et 2955 cm⁻¹), =C-H et O-H (vers 3440 cm⁻¹)[108].

Les pics enregistrés à 450 cm⁻¹ et 650 cm⁻¹ confirment la présence des liaisons Fe-O tétraédriques et octaédriques respectivement. Les résultats trouvés sont conformes avec ceux des résultats publiés par d'autres auteurs [122, 123]

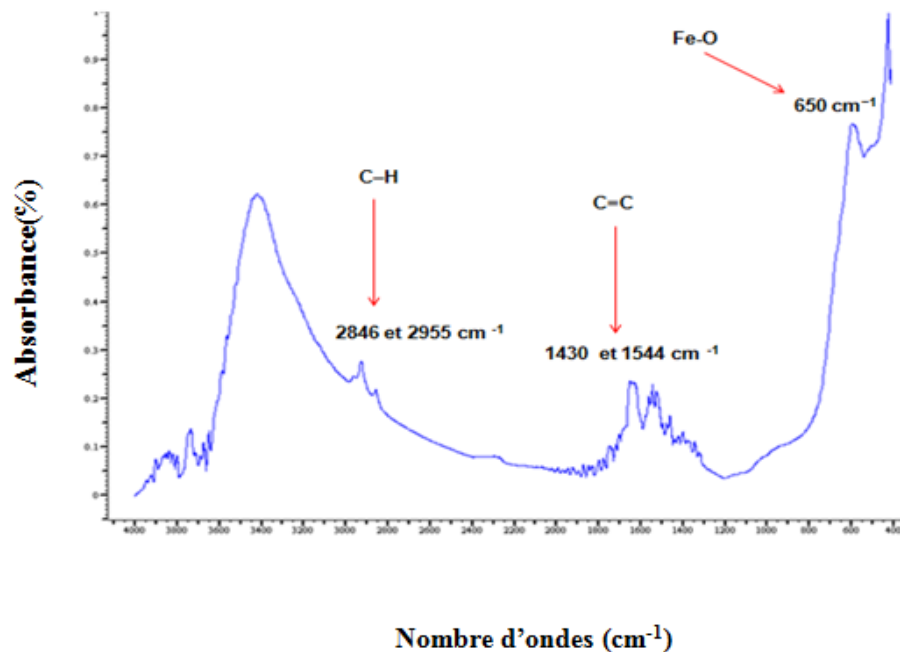


Figure 3.19: Spectre FTIR du DWNTCs/NiFe₂O₄.

Analyse par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X du nanomatériau DWNTCs/NiFe₂O₄ séchés et broyés est représentée sur le spectre de la figure 3.20. Le diffractogramme obtenu a été indexé. Les pics, situés à 2θ égal à 18.4 ; 30.3 ; 35.6 ; 43.3 ; 53.5 ; 57.3 et 62.41 ont été attribués respectivement aux plans réticulaires (111), (220), (311), (400), (422), (511) et (440).

L'enregistrement de ces pics indique la structure spinelle de NiFe₂O₄ (fiche JCPDS 54-0964) [124, 125]. Le pic situé à 2θ égal à 26 est le pic typique des nanotubes de carbone, il est attribué au plan réticulaire (002)[126]. A partir De ce spectre et en utilisant la relation de Debye [127], la taille moyenne des particules du DWNTCs/NiFe₂O₄ a été estimée à 22nm.

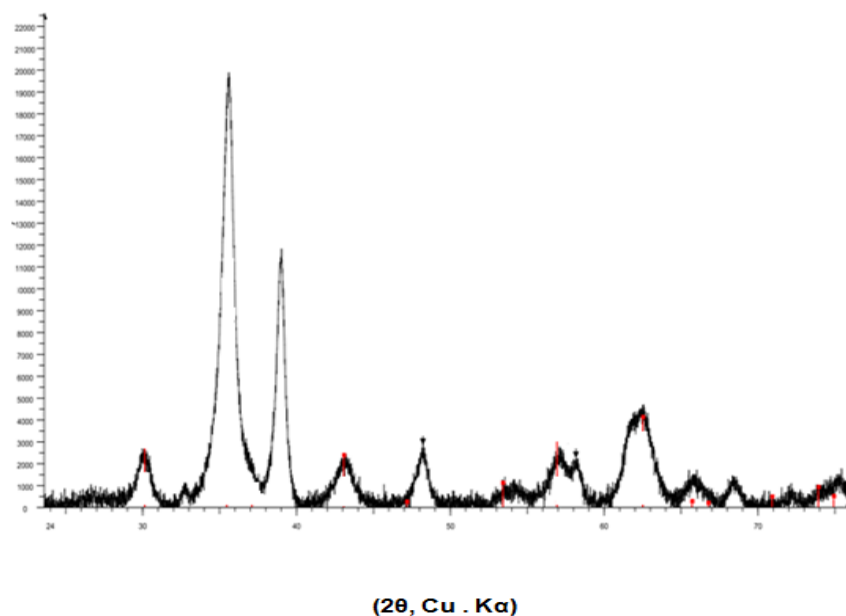


Figure 3.20 : Diffractogrammes du nanomatériau (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄).

Détermination de la surface spécifique

La méthode BET nous a permis de déterminer la surface spécifique du nanomatériau estimée à 161 m².g⁻¹. Le point isoélectrique a été déterminé à pH = 6

Analyse ATG/ATD

Le thermogramme ATD/ATG du (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) représenté sur la figure 3.21 indique que la masse des nanotubes de carbone à l'intérieur du nanomatériau élaboré est de l'ordre de 5-10% (en masse).

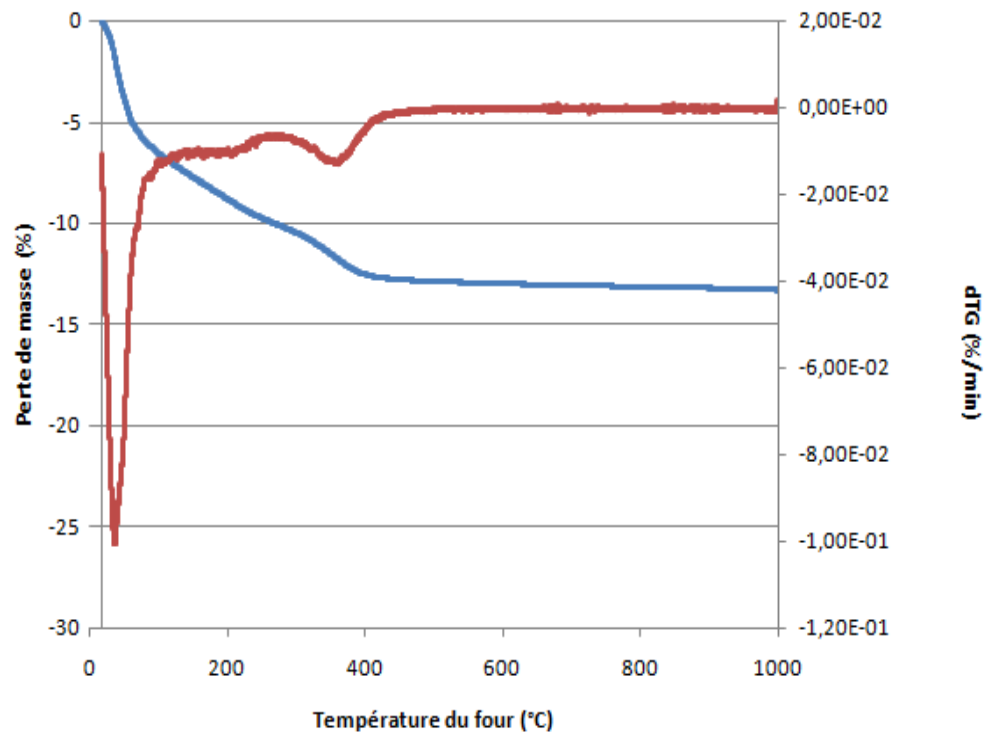


Figure 3.21: Thermogramme du (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄).

Observations par MET

Les observations des images obtenues par des observations au microscope électronique à balayage MET sont représentées sur la figure 3.22 qui montre visiblement que le DWNTCs/NiFe₂O₄ est un réseau enchevêtré de nanotubes de carbone oxydés avec des grappes de nanoparticules qui décorent la surface.

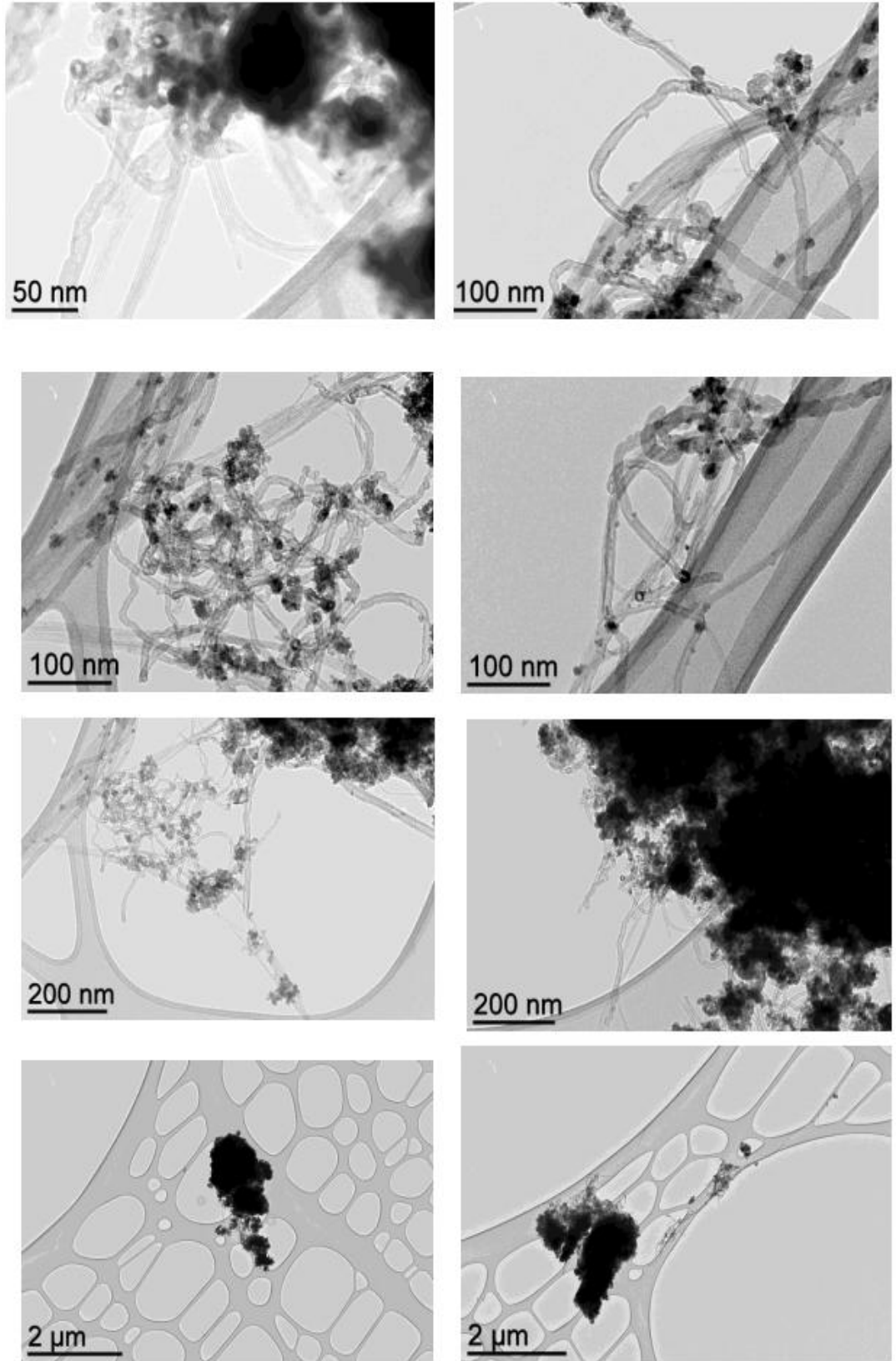


Figure 3.22: Images de METdu (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄).

3.2.4. Application de nanocomposite B dans l'élimination du méthyle orange

Comme bien expliqué précédemment, le phénomène d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui régissent et contrôlent la cinétique d'adsorption tels que : la vitesse d'agitation de la phase aqueuse, les propriétés de la structure de l'adsorbant, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale du polluant à éliminer, le pH de la solution etc.

3.2.4.1. Détermination du temps d'équilibre

La cinétique d'adsorption du méthyle orange à une concentration de 10mg.L^{-1} par le nanocomposite B étudié a été mise en évidence en effectuant des prélèvements à des intervalles de temps réguliers sur le surnageant. La figure 3.23 représente la variation de la capacité d'adsorption du méthyle orange en fonction du temps. Cette étude a été effectuée dans le but de déterminer le temps de pseudo-équilibre (adsorbant/adsorbat). En analysant la courbe illustrée par la figure 3.23, il a été remarqué que le temps d'équilibre est de l'ordre de 5h qui correspond à une capacité d'adsorption égale à 7.77 mg.g^{-1} .

3.2.4.2. Effet de la masse de l'adsorbant

Les essais d'adsorption ont été effectués en utilisant des masses d'adsorbant allant de 5 jusqu'à 140 mg dans des solutions de concentration initiale de $C_0 = 10\text{ mg.L}^{-1}$ et un volume de 100 mL. La figure 3.24 représente la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant, on remarque que lorsque la masse augmente la capacité d'adsorption augmente jusqu'à atteindre un état d'équilibre et sur ce, la masse à l'équilibre a été estimée à 100 mg.

3.2.4.3. Effet du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption de méthyle orange a été réalisée, en variant le pH de 2 à 12. La figure 3.25 illustre la variation de la capacité d'adsorption du colorant sur le nanomatériau en fonction du pH.

En analysant la courbe de la figure 3.25, on remarque que la capacité d'adsorption augmente jusqu'à atteindre un pH égal à 5 puis elle diminue, ce comportement peut être expliqué par le fait que lorsque le pH est inférieur au point isoélectrique de l'adsorbant (pH égal à 6), il s'établit des interactions de types électrostatiques entre le méthyle orange sous forme d'anions ($pka = 3.4$) et la surface de l'adsorbant à priori neutre, cette allure est due probablement aux fortes rétentions de l'adsorbat par le matériau, ensuite on assiste à une diminution de la capacité d'adsorption au-delà du pH égal à 6, ceci peut être du au

forces l'existence d'interactions répulsives entre l'adsorbant et les anions du méthyle orange.

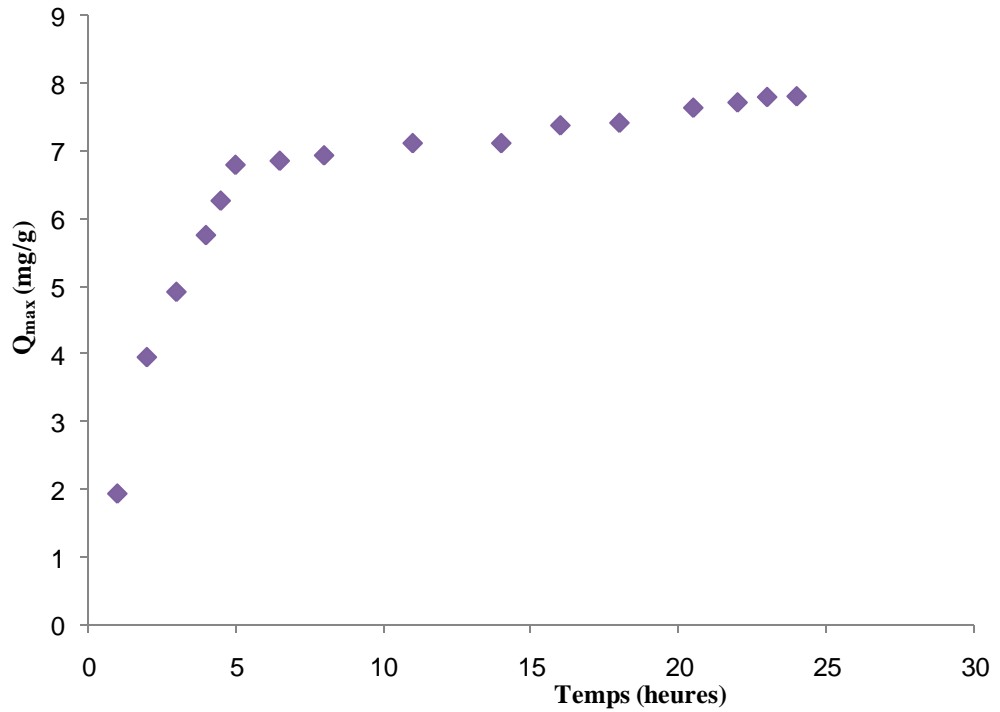


Figure 3.23 : Capacité d'adsorption de méthyle orange sur le (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄).
pH=5, m=100mg, C₀=10 mg. L⁻¹.

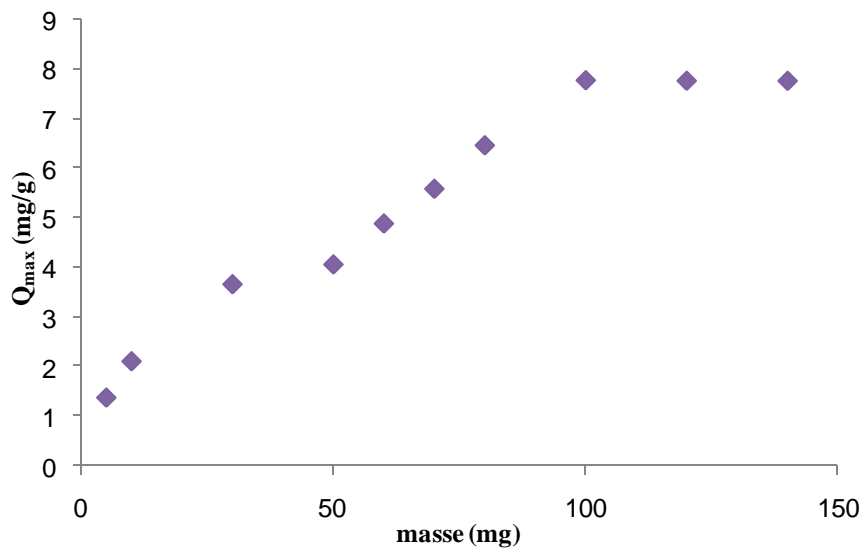


Figure 3.24: Effet de la masse du (DWNTCs/NiFe₂O₄) sur l'adsorption du méthyle orange.
pH= 5, t=5h, C₀=10 mg. L⁻¹.

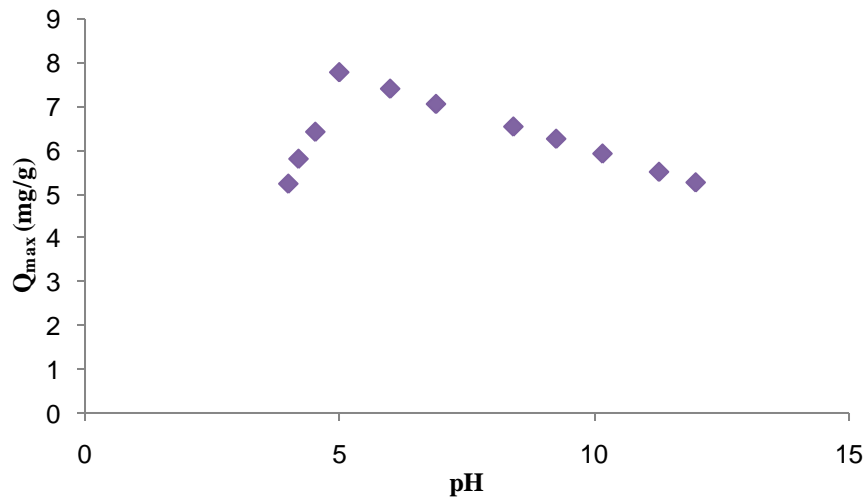


Figure 3.25: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du méthyle orange sur le (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄). $m=100\text{mg}$, $C_0=10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t=5\text{h}$.

3.2.4.4. Effet de la concentration du colorant

La variation de la capacité d'adsorption du colorant sur le nanomatériau B en fonction de l'évolution de la concentration initiale du polluant est représentée sur la courbe de la figure 3.26. En analysant cette dernière, on constate que la capacité d'adsorption croît lorsque la concentration du méthyle orange augmente jusqu'à une concentration égale à $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, puis diminue progressivement au-delà de cette valeur. Par conséquent, une concentration de $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a été considérée comme une concentration optimale.

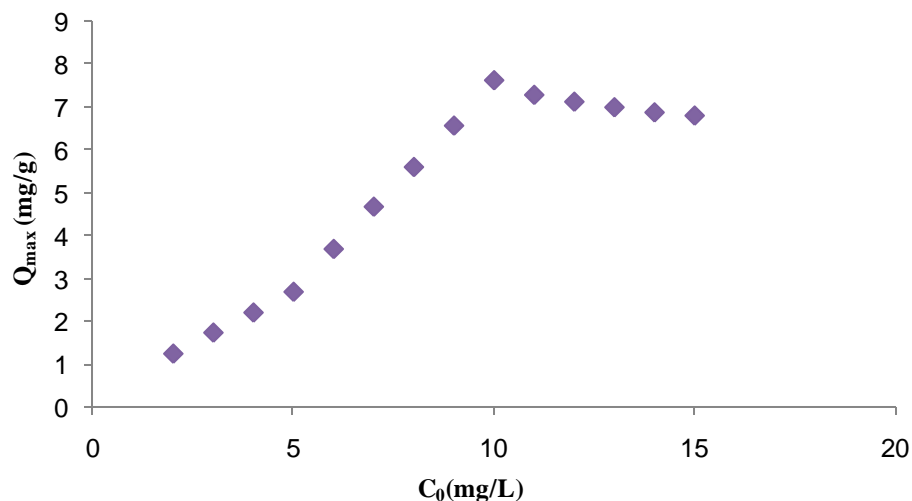


Figure 3.26: Effet de la concentration initiale du méthyle orange sur la capacité d'adsorption du (DWNTCs/NiFe₂O₄) $\text{pH}=5$, $m=100\text{ mg}$, $t=5\text{h}$.

3.2.4.5. Etude comparative de la capacité d'adsorption du méthyle orange sur le (Ni-Fe₂O₄) et le (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄)

Les essais d'adsorption du méthyle orange sur le ferrite de nickel (Ni-Fe₂O₄) ont été réalisés à une température égale à 25°C, à un pH égal à 5, m=100 mg et C₀=10mg.L⁻¹.

La figure 3.27 représente la variation de la capacité d'adsorption en fonction de l'évolution de la concentration initiale en colorant. On constate que la capacité d'adsorption du méthyle orange sur le (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) a été estimée à 7.77 mg. g⁻¹ à 25°C cependant celle sur le Ni-Fe₂O₄ a été de l'ordre de 4.823 mg. g⁻¹, en terme de chiffre le (DWNTCs/Ni-Fe₂O₄) adsorbe 2 fois mieux que le Ni-Fe₂O₄ ce qui confirme bien l'amélioration des propriétés d'adsorption du nickel ferrite par incorporation de nanotubes de carbone.

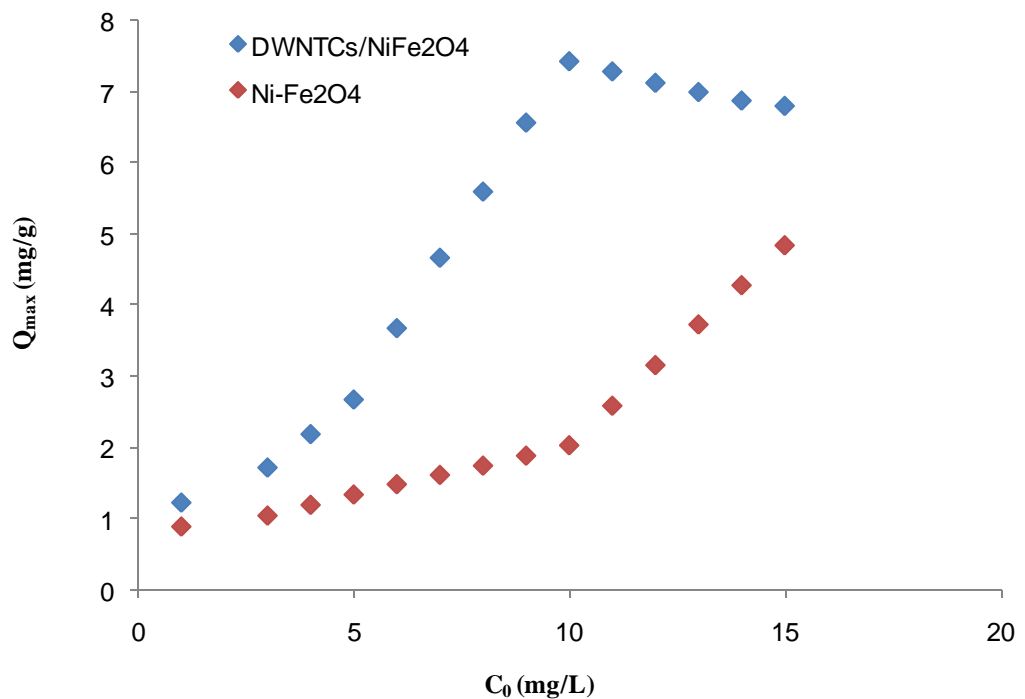


Figure 3.27: Capacité d'adsorption du méthyle orange sur Ni-Fe₂O₄ et le DWNTCs/NiFe₂O₄ en fonction de la concentration initiale.

3.2.4.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les figures 3.28 et 3.29 représentent les courbes des différentes cinétiques d'adsorption. En résumé, le tableau 3.5 récapitule les paramètres des modèles pseudo premier et second ordre.

La variation de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps n'est pas linéaire et le coefficient de régression R^2 n'est pas satisfaisant. On constate que la cinétique d'adsorption ne répond pas au modèle de Lagergren du pseudo premier ordre.

Le modèle cinétique du pseudo second ordre nous a permis de calculer la valeur théorique de la capacité d'adsorption $Q_{\text{éthéo}}$, la valeur calculée est très proche de la valeur expérimentale, de ce fait, nous constatons que l'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ suit une vitesse d'adsorption du second ordre et l'adsorption suit un processus chimique [59]. En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que la cinétique d'adsorption est correctement décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre, avec un coefficient de corrélation égal à 0,99.

Tableau 3.5: Paramètres des modèles pseudo premier ordre et second ordre du DWNTCs/Ni-Fe₂O₄.

Pseudo 1 ^{er} ordre	Pseudo 2 ^{eme} ordre
$K_1=0.257$	$K_2 =0.287$
$Q_e = 0.137 \text{ mg.g.}^{-1}$	$Q_e= 6.02 \text{ mg.g.}^{-1}$
$Q_{e_{\text{exp}}}= 7.78 \text{ mg.g.}^{-1}$	$Q_{e_{\text{exp}}}= 7.78 \text{ mg.g.}^{-1}$
$R^2= 0.94$	$R^2= 0.99$

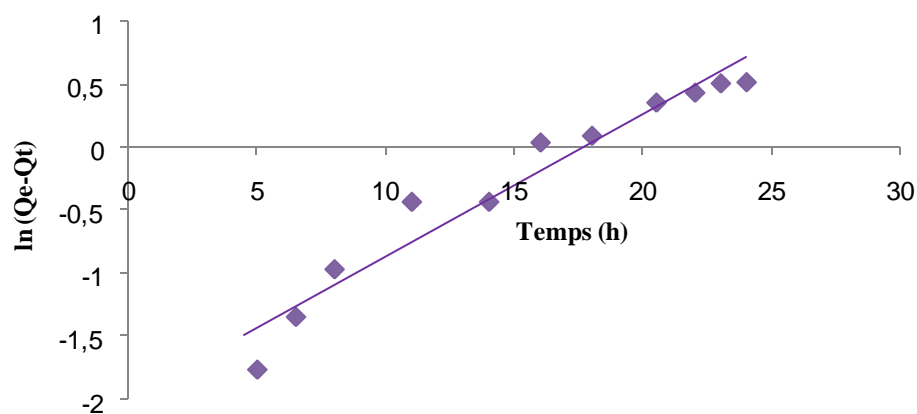


Figure 3.28: Modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ par le modèle pseudo premier ordre à pH=5.

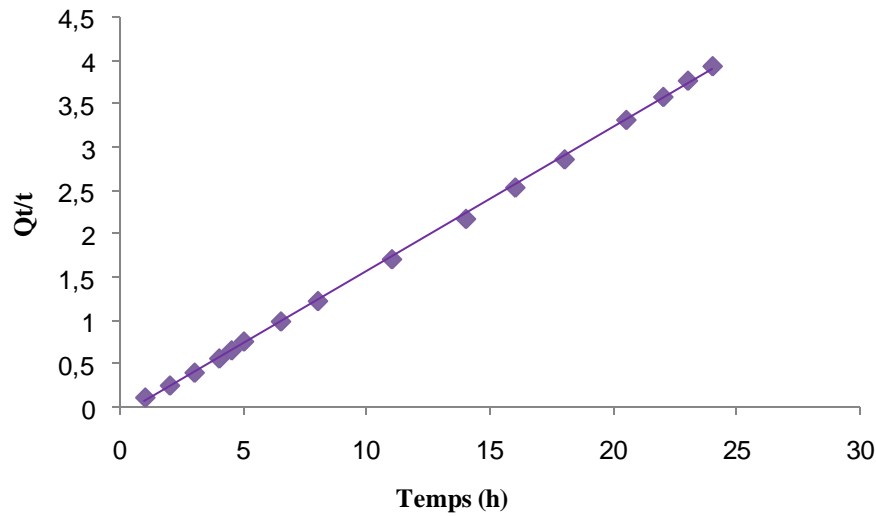


Figure 3.29: Modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ par le modèle pseudo second ordre à pH=5.

3.2.4.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'adsorption du méthyle orange étudié, trois modèles des plus fréquemment utilisés sont étudiés à savoir le modèle de Freundlich, de Langmuir et de Temkin. L'ensemble des expériences ont été réalisées à une température de 25°C, un pH égal à 5 et un temps d'équilibre de 5h. Les figures 3.30, 3.31 et 3.32 représentent les courbes des modèles de Freundlich, de Langmuir et de Temkin respectivement.

Les coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits à partir des tracés linéaires des trois modèles après l'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ sont regroupés dans le tableau 3.6.

En analysant les coefficients de corrélation des trois modèles, il ressort que l'isotherme de Freundlich possède un coefficient de corrélation $R^2 = 0.97$, celui trouvé par Langmuir est $R^2 = 0.76$ et celui correspond au Temkin est de 0.95. A la lumière de ces résultats, le modèle de Freundlich décrit le mieux l'adsorption du méthyle orange sur (DWNTCs/NiFe₂O₄) [128]. La théorie de l'isotherme de Freundlich indique que le rapport du soluté adsorbé sur une masse donnée d'adsorbant pour une concentration de soluté en solution n'est pas constant.

Ce modèle est basé sur la relation entre la quantité adsorbée et la concentration du soluté à l'équilibre. Il décrit des adsorptions réversibles et ne se limite pas à une monocouche.

Ce modèle empirique peut être appliqué pour décrire une adsorption sur multicouches, avec une distribution d'adsorption et d'affinité sur une surface hétérogène [129].

Tableau 3.6 : Paramètres de la modélisation relatifs aux isothermes d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ à T=25°C et pH=5.

Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			Modèle de Temkin		
1/n	K _F	R ²	Q _m	b	R ²	A	B	R ²
0.77	279.25	0.97	5.78	10.25	0.76	9.61*10 ¹⁴	2.9*10 ⁻⁵	0.95

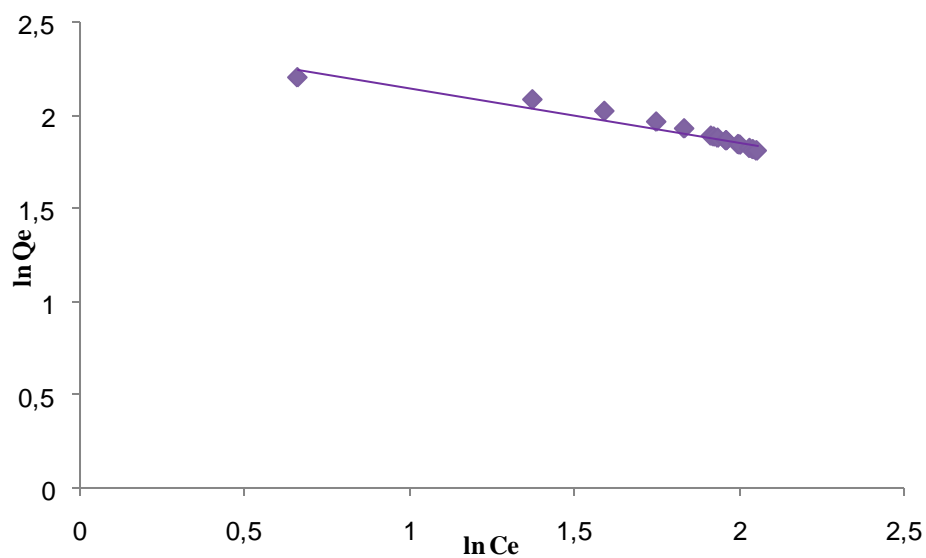


Figure 3.30: Modélisation de l'adsorption du méthyle orange par le modèle Freundlich.

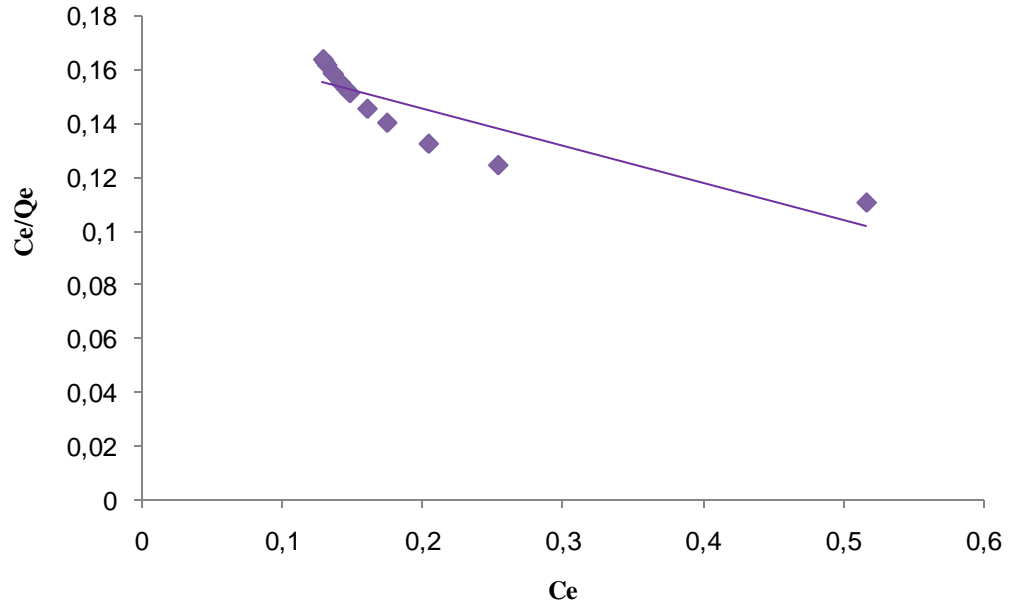


Figure 3.31: Modélisation de l'adsorption du méthyle orange par le modèle Langmuir.

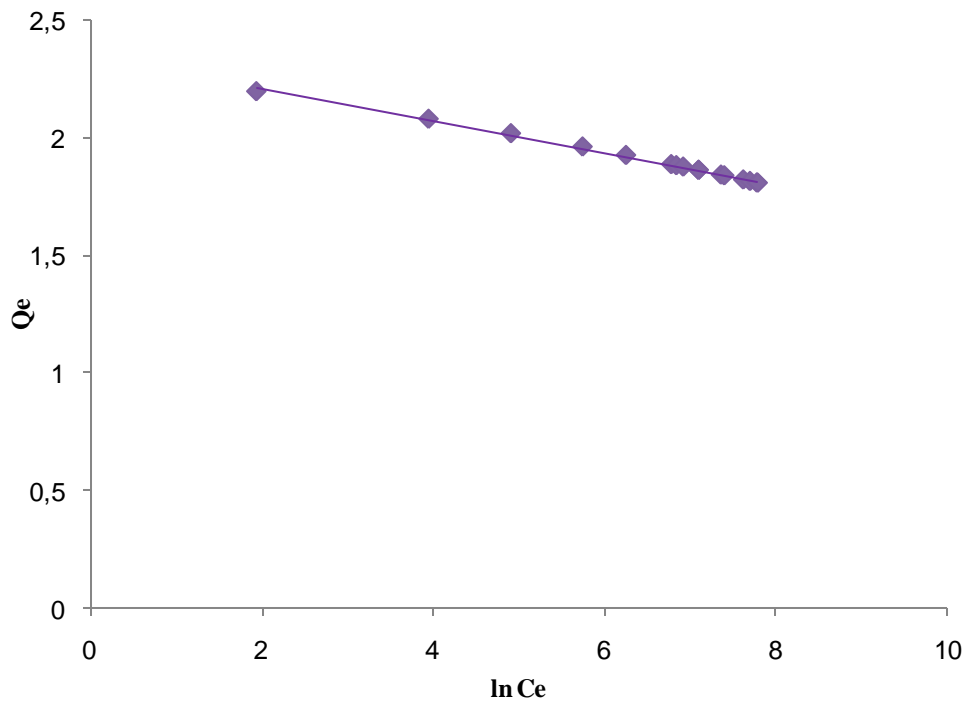


Figure 3.32: Modélisation de l'adsorption du méthyle orange par le modèle Temkin.

3.2.4. Nanomatériau DWNTCs/ β -FeOOH

Le nanomatériau C synthétisé (DWNTCs/ β -FeOOH) a été caractérisé par plusieurs techniques comme précédemment.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre IR du DWNTCs/ β -FeOOH est illustré sur la figure 3.33. En analysant ce dernier on remarque :

Les deux bandes situées vers 3450 cm^{-1} et 3330 cm^{-1} , qui correspondent au stretching du groupement hydroxyde O-H [130].

La bande observée à 1635 cm^{-1} correspond à la molécule d'eau plus fortement liée, il s'agit alors d'un mouvement de vibration H₂O-flexion [130]

Le pic trouvé à 1650 cm^{-1} est un pic de résonance qui peut être affecté à la bande C-C d'étirement et adsorbé des groupes hydroxyles. Un autre pic détecté aussi à 700 cm^{-1} correspondant au mode vibrationnel de Fe-O dans FeOOH [131, 132].

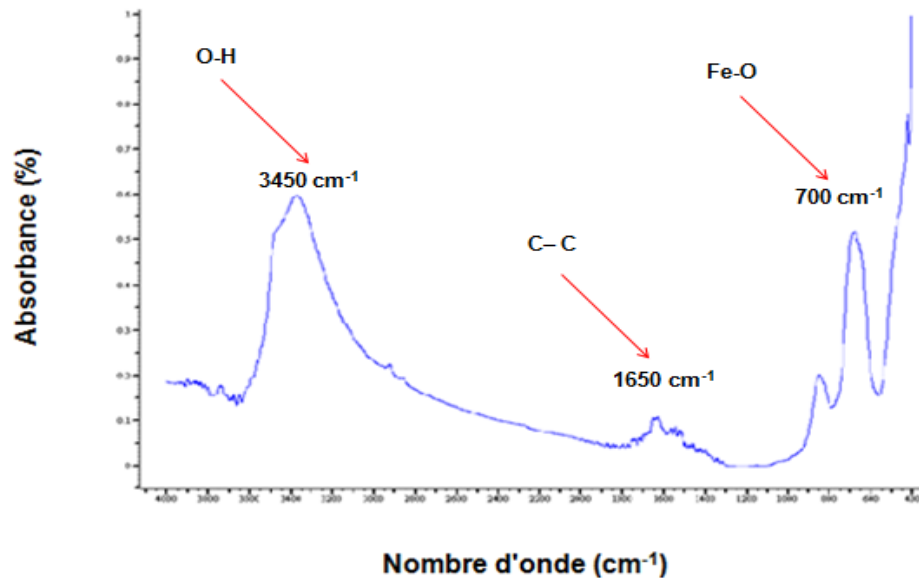


Figure 3.33 : Spectre FTIR des nanotubes de carbone bi-parois DWNTC / β -FeOOH.

Analyse par DRX

Le spectre illustré sur la figure 3.34 représente le diffractogramme du nanomatériau DWNTCs/ β -FeOOH. En analysant le spectre de cette figure, on remarque, les pics de diffraction qui correspondent aux plans réticulaires (110), (200), (220), (310), (400),(211), (420),(301), (321), (411), (600), (521), (002), (541) et (730). Des réflexions correspondent à des pics caractéristiques de la phase tétragonale du β -FeOOH (JCPDS No. 34-1,266) [134]. D'après la largeur du pic du plan (310), la taille moyenne des

nanoparticules du DWNTCs/ β -FeOOH a été estimée à 3.48 nm calculés en utilisant l'équation de Debye.

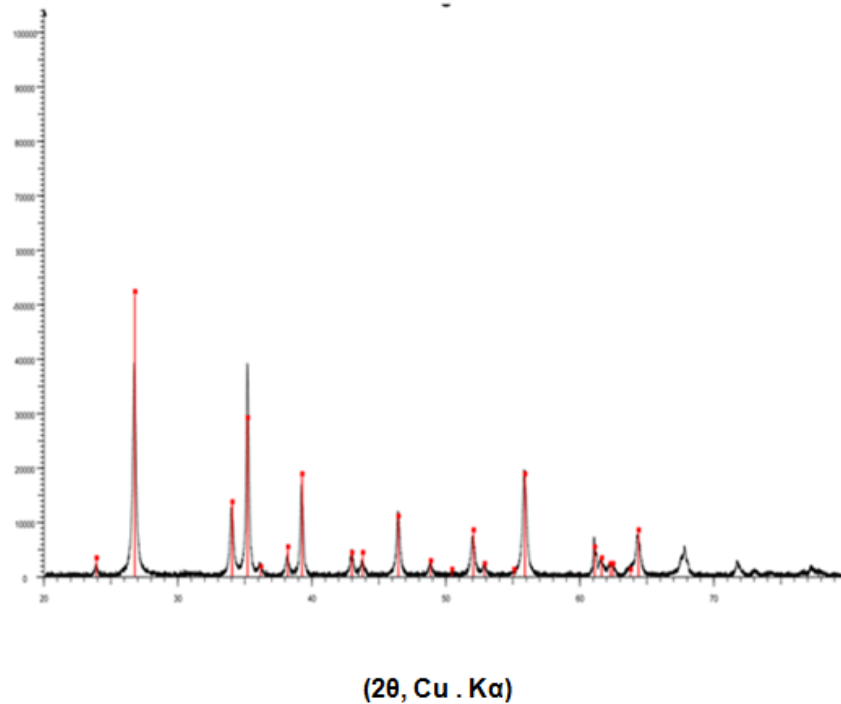


Figure 3.34: Diffractogramme DRX du DWNTCs/ β -FeOOH.

Le point isoélectrique

Le point isoélectrique pour le nanomatériau élaboré DWNTCs/ β -FeOOH a été déterminé en utilisant la mesure du potentiel zêta à différents pH. Le point isoélectrique a été détecté à un pH 6.97, ce qui indique qu'à pH < 6.97, le DWNTCs/ β -FeOOH porte une charge positive à la surface, toutefois à pH > 6.97 le DWNTCs/ β -FeOOH porte une charge négative.

Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique du DWNTC / β -FeOOH a été déterminée par BET et a été estimée à $77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Analyse ATG

Le thermogramme ATG du (DWNTC / β -FeOOH) représenté sur la figure 3.35 indique que la masse des nanotubes de carbone à l'intérieur du nanomatériau est de l'ordre de 22 % (en masse).

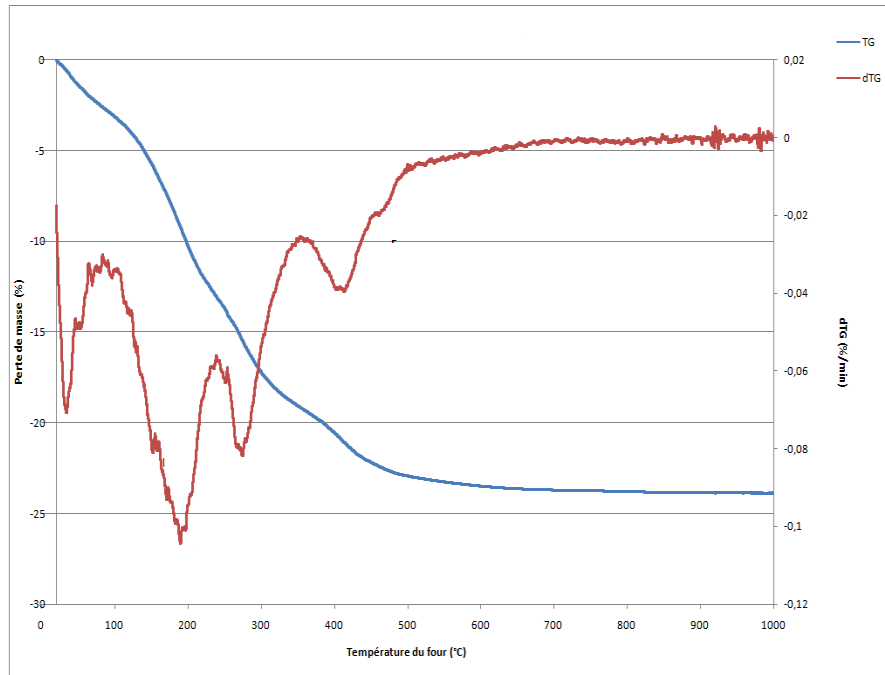


Figure 3.35 : Courbes de l'analyse thermique ATG du DWNTCs/ β -FeOOH.

Observations par microscopie électronique à transmission

Les observations des images du MET du nanocomposite (DWNTCs/ β -FeOOH) représentées sur la figure 3.36 fournissent des informations plus détaillées sur la structure du nanocomposite. Les figures prouvent clairement que les nanoparticules de β -FeOOH sont de forme allongée, et ces dernières sont très petites et fortement dispersées sur les surfaces entières des CNTs.

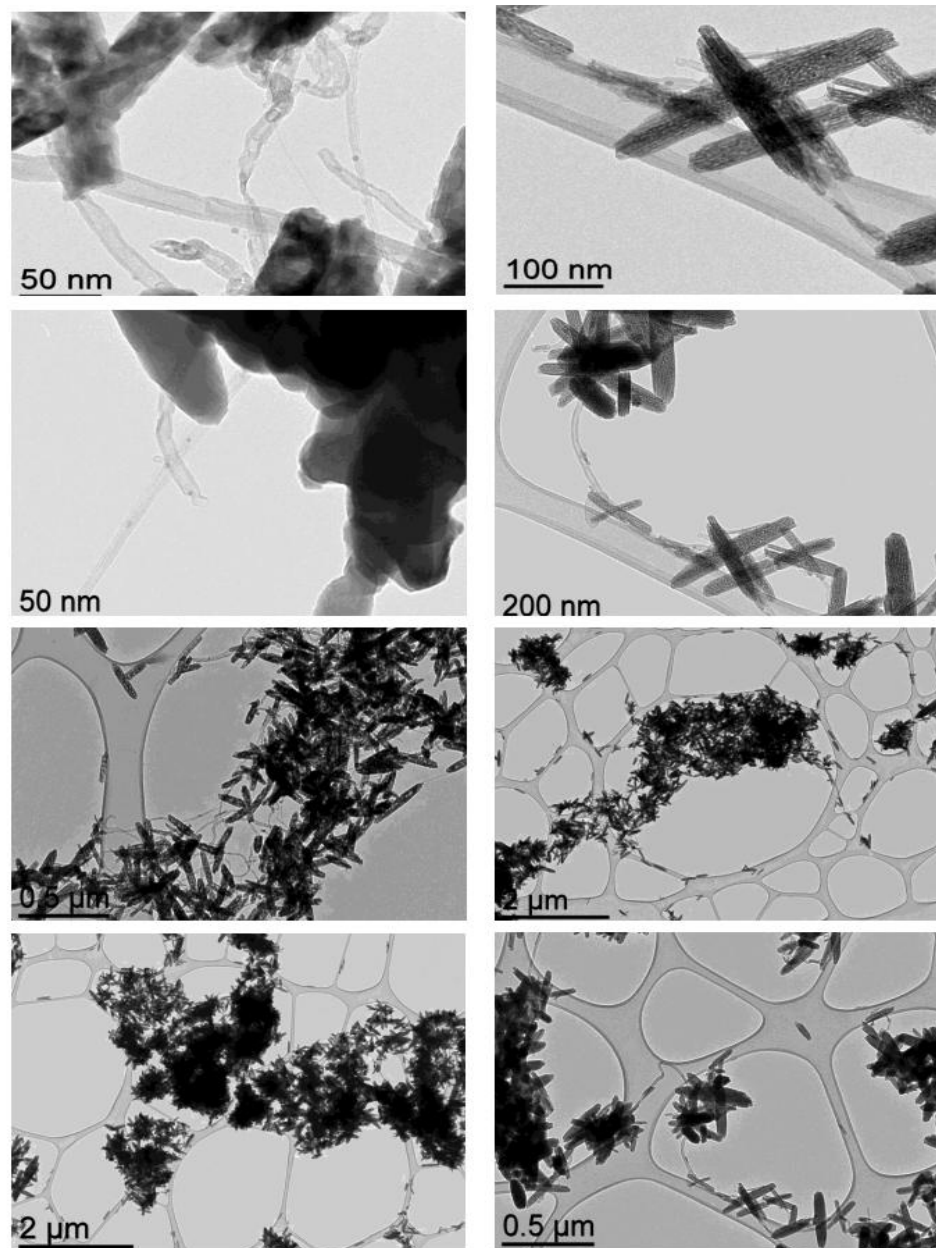


Figure 3.36 : Image de MET du DWNTCs/ β -FeOOH.

3.2.5. Application de nanocomposite B DWNTCs/ β -FeOOH dans l'élimination du rouge solophényle

3.2.5.1. Détermination du temps de contact

La détermination du temps de pseudo équilibre a été effectuée à une température de 25°C et un pH égal à 3. Le temps de contact a été varié de 5 min à 24 h. La courbe représentée sur la figure 3.37 illustre la variation de la capacité d'adsorption du rouge de solophényle sur le DWNTCs/ β -FeOOH en fonction du temps. En analysant cette dernière, on remarque que la capacité d'adsorption augmente lorsque le temps croit jusqu'à

atteindre une valeur constante au bout de 70 min environs, la capacité d'adsorption pour ce temps a atteint une valeur égale à 18.294 mg g^{-1} et de ce fait le temps à l'équilibre a été estimé à 60 min

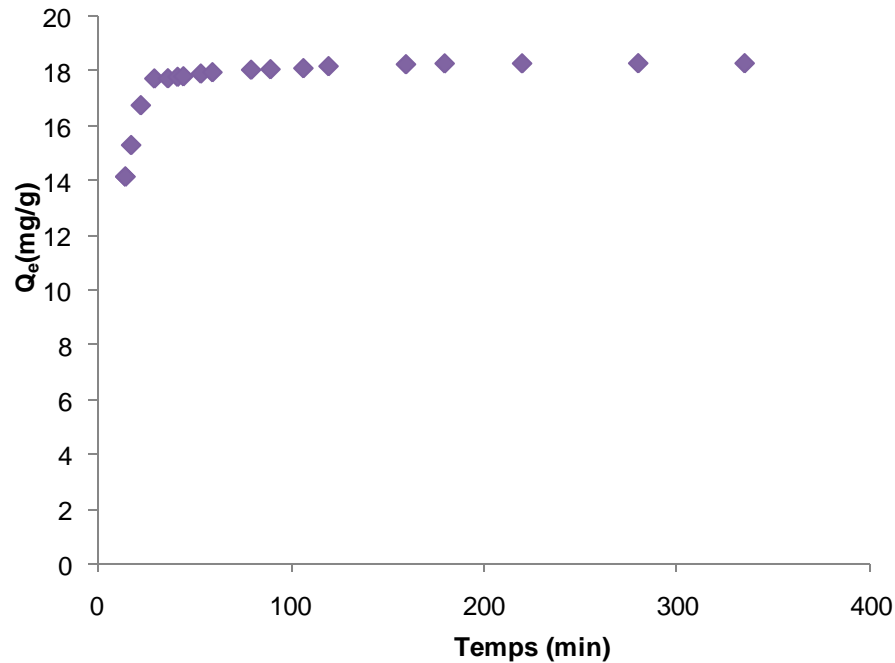


Figure 3.37 : Capacité d'adsorption du rouge solophényle sur DWNTCs/ β -FeOOH en fonction de temps.

3.2.5.2. Influence de la masse de l'adsorbant

Pour mettre en évidence l'influence de la quantité d'adsorbant sur l'élimination du rouge solophényle avec le DWNTCs/ β -FeOOH, des quantités d'adsorbant variant de 5 mg à 100 mg ont été utilisées. La courbe de figure 3.38 illustre la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant. En analysant la figure, on constate que la capacité d'adsorption du rouge solophényle augmente lorsque la masse augmente jusqu'à atteindre une valeur de $16,64 \text{ mg. g}^{-1}$ qui correspond à une masse de 50 mg, au delà de cette valeur, la capacité d'adsorption reste constante. Ce comportement est peut être dû aux nombres de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à une masse de 50 mg, à partir de laquelle les sites deviennent saturés.

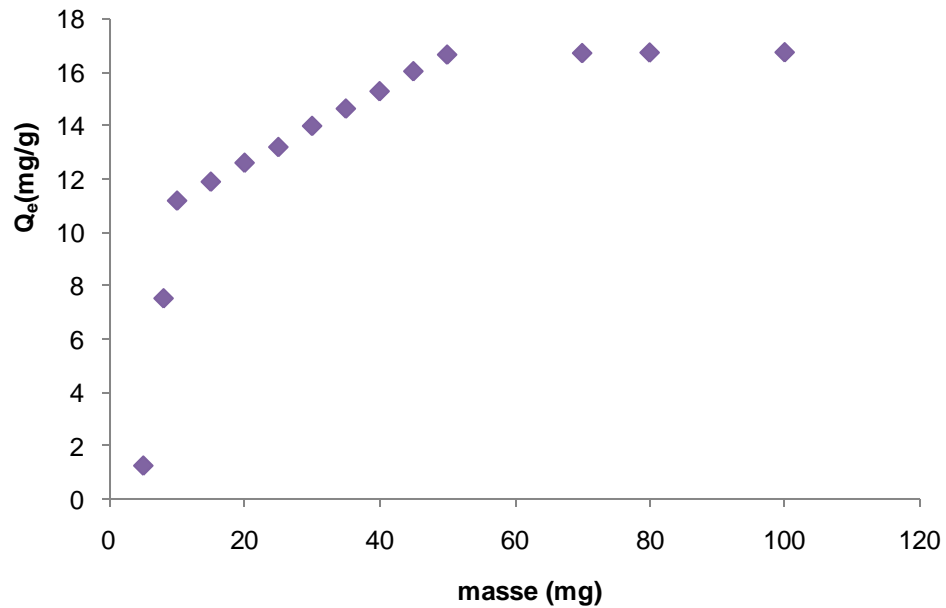


Figure 3.38: Capacité d'adsorption du rouge solophène sur (DWNTCs/ β -FeOOH) en fonction de la masse d'adsorbant.

3.2.5.3. Influence de la concentration en colorant

L'influence de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'élimination a été étudiée, la concentration initiale du rouge solophène a été variée de 3 à 20 mg. L⁻¹. La courbe de la figure 3.39 illustre la variation de la capacité d'adsorption en fonction de l'évolution de la concentration initiale. En analysant la courbe, on constate que la capacité d'adsorption augmente lorsque la concentration du rouge solophène augmente, il a été remarqué que l'équilibre n'a pas été atteint, ce comportement peut être expliqué par le fait que l'adsorbant étudié n'est pas encore saturé à 20 mg. L⁻¹ et nécessite encore des concentrations plus élevées. Faute de quantités disponibles de nanomatériaux, les expériences n'ont pas pu être complétées afin d'atteindre l'équilibre.

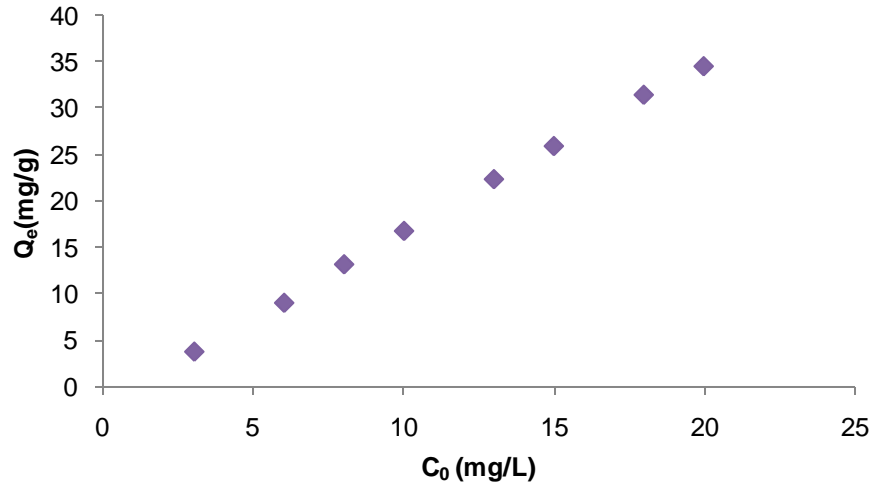


Figure 3.39: Capacité d'adsorption du rouge solophényle sur (DWNTCs/ β -FeOOH) en fonction de la concentration initiale.

3.2.5.4. Influence du pH

La courbe de la figure 3.40 représente la variation de la capacité d'adsorption du rouge solophényle sur le DWNTCs/ β -FeOOH en fonction du pH. A partir de cette dernière, on peut remarquer que la capacité d'adsorption augmente lorsque le pH de la solution croît jusqu'à le point du pH isoélectrique de 6.97, au-delà de cette valeur, on remarque une diminution de la capacité d'adsorption. L'adsorbant est chargé positivement jusqu'à une valeur de pH de 6.97, dans cette gamme de pH, il peut se lier avec le rouge solophényle qui est chargé négativement. Cependant au-delà de cette valeur, la charge du DWNTCs/ β -FeOOH devient négative, par conséquent la capacité d'adsorption est faible.

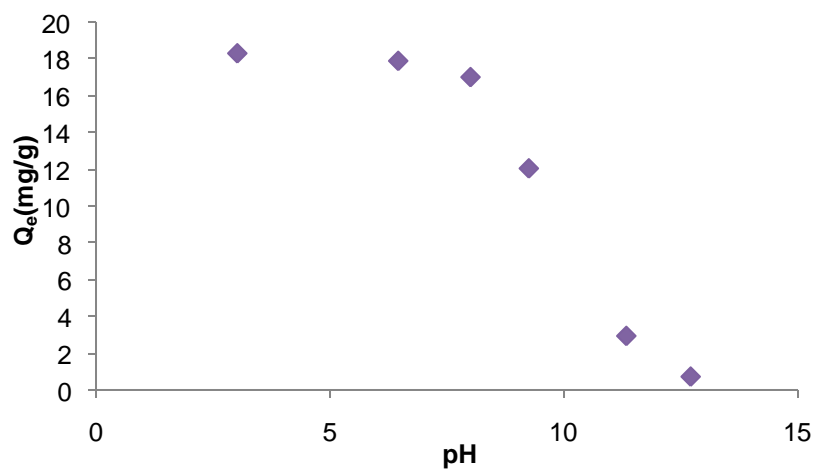


Figure 3.40: Capacité d'adsorption du rouge solophényle sur (DWNTCs/ β -FeOOH) en fonction de pH.

3.2.5.5. Etude de l'adsorption du rouge solophényle sur le β -FeOOH seul

La courbe de la figure 3.41 illustre la variation de la capacité d'adsorption en fonction de l'évolution de la concentration initiale. En analysant la figure, on constate d'une part que la capacité d'adsorption augmente lorsque la concentration du rouge solophényle augmente, d'autre part l'adsorbant DWNTCs/ β -FeOOH est plus efficace que l'adsorbant β -FeOOH à savoir pour une concentration de 20 mg. L⁻¹, la capacité d'adsorption du rouge solophényle sur le DWNTCs/ β -FeOOH est de l'ordre de 34.46 mg. g⁻¹, cependant celle sur le β -FeOOH était de l'ordre de 6 mg. g⁻¹ en terme de chiffre le DWNTCs/ β -FeOOH adsorbe presque 6 fois mieux que le β -FeOOH, ce qui montre clairement l'amélioration des propriétés du nanomatériau dû à l'existence des nanotubes de carbone dans l'adsorbant DWNTCs/ β -FeOOH.

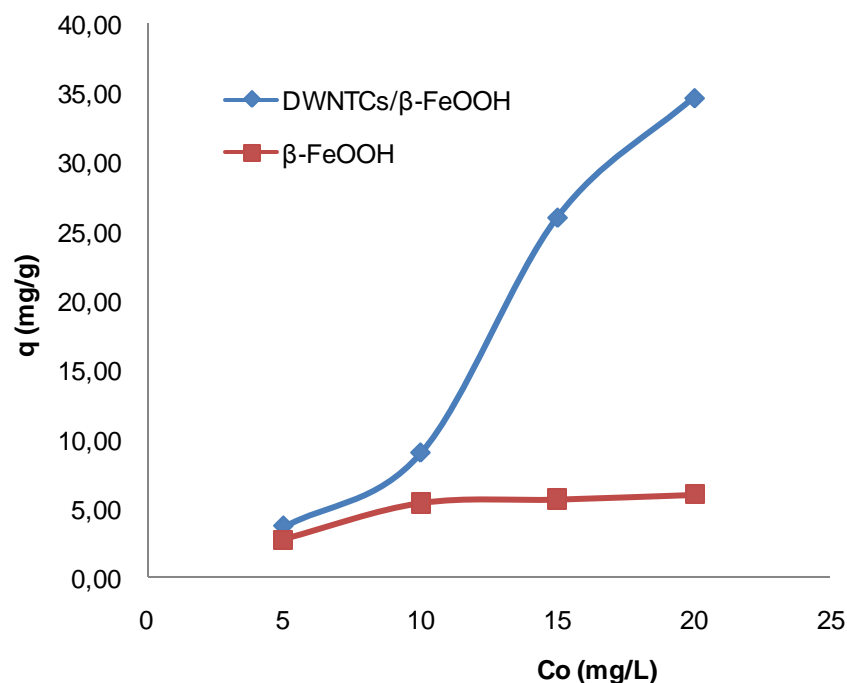


Figure 3.41: Capacité d'adsorption du rouge solophényle sur le β -FeOOH et le DWNTCs/ β -FeOOH en fonction de la concentration initiale.

3.2.5.6. Etude de la cinétique d'adsorption

Les courbes des figures 3.42 et 3.43 représentent les variations des quantités adsorbées en fonction du temps. Comme précédemment, les paramètres de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption ont été déterminés et sont présentés dans le tableau 3.7.

Le coefficient de corrélation pour le modèle pseudo-second ordre est beaucoup plus élevé que celui pour le modèle pseudo-premier ordre. La valeur expérimentale du Q_e du modèle pseudo-premier ordre ne correspond pas avec la valeur théorique calculée. Par conséquent, le mécanisme d'adsorption du rouge de solophényle sur le DWCNTs / β -FeOOH est bien décrit par le modèle de pseudo-second ordre.

Tableau 3.7: Paramètres de cinétique d'adsorption

Pseudo-premier- ordre	Pseudo-second-ordre
$Q_{e,cal} = 0.9656 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$Q_{e,cal} = 18.510 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
$Q_{e,exp} = 18.294 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$Q_{e,exp} = 18.294 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
$K_1 = 2.1344$	$K_2 = 0.0378$
$R^2 = 0.86$	$R^2 = 1$

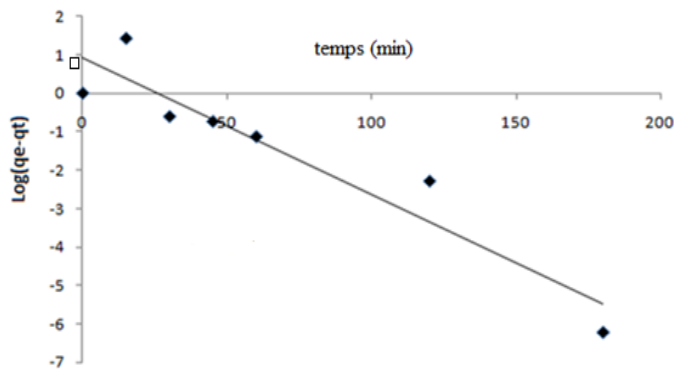


Figure 3.42: Modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge solophényle par le modèle pseudo-premier sur le DWCNTs/ β -FeOOH.

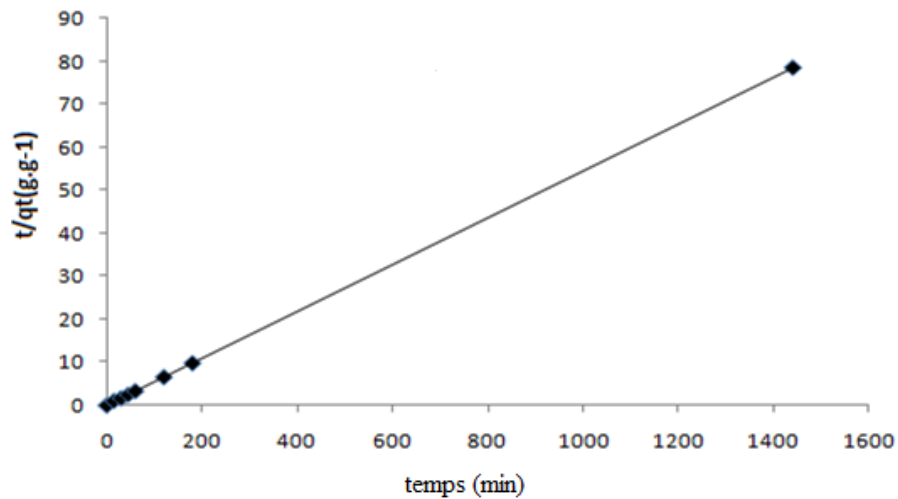


Figure 3.43: Modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge solophenyl par le modèle pseudo second sur le DWCNTs/ β -FeOOH.

3.2.5.7. Isothermes Adsorption

Les données expérimentales pour l'adsorption du rouge solophényle sur DWCNTs/ β -FeOOH ont été analysées en utilisant les modèles Freundlich, Langmuir et Temkin. Les paramètres des modélisations relatives aux trois isothermes d'adsorption sont regroupés dans le tableau 3.8. Les coefficients de corrélation (R^2) ont été estimés à 0,99, 0,74 et 0,98 pour le modèle de Freundlich, modèle de Langmuir et le modèle de Temkin, respectivement.

Les résultats trouvés mettent en évidence que le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Freundlich, qui confirme une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et d'affinité sur une surface hétérogène.

Tableau 3.8: Les coefficients d'isotherme pour le rouge solophényle.

Q_{exp} $mg.g^{-1}$	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	$1/n$	K_f	R^2	Q_m $mg.g^{-1}$	B $L.mg^{-1}$	R^2	A	B	R^2
18	0.3650	2.5625	0.99	6.6225	0.3420	0.74	0.9757	37.2	0.98

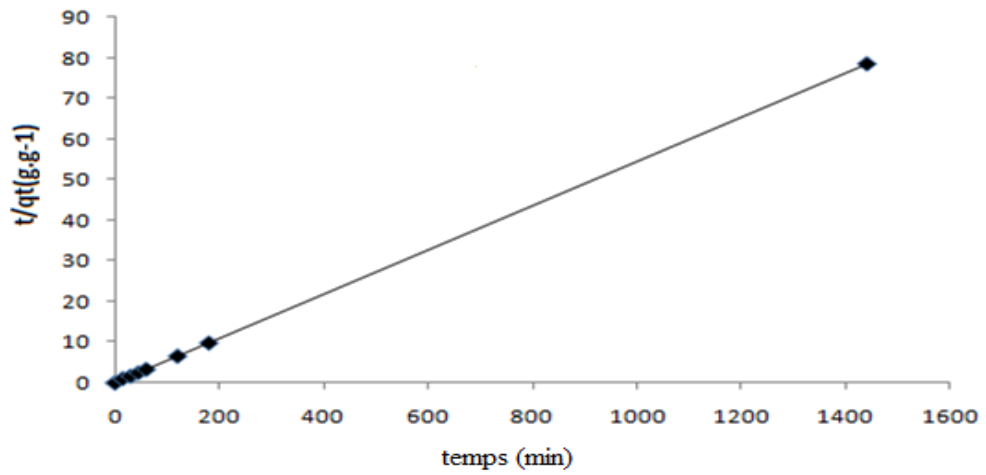


Figure 3.44: Modélisation de l'adsorption de rouge solophényle sur DWCNTs/ β -FeOOH en utilisant le modèle de Freundlich.

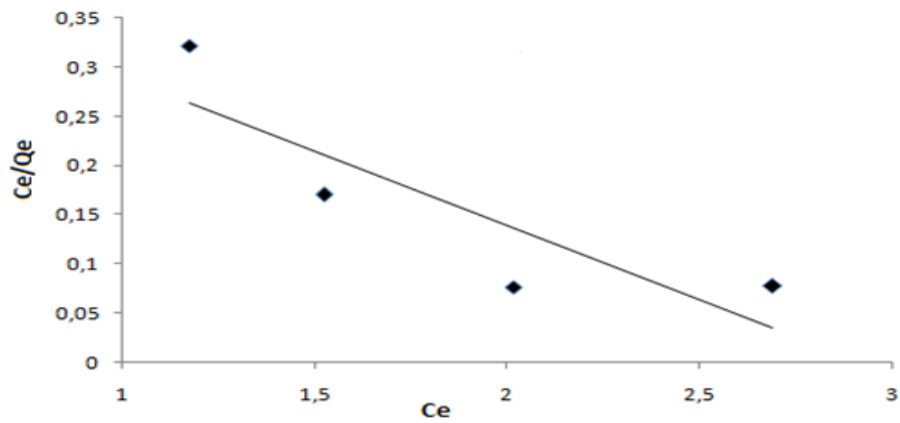


Figure 3.45 : Modélisation de l'adsorption de rouge solophényle sur DWCNTs/ β -FeOOH en utilisant le modèle de Langmuir.

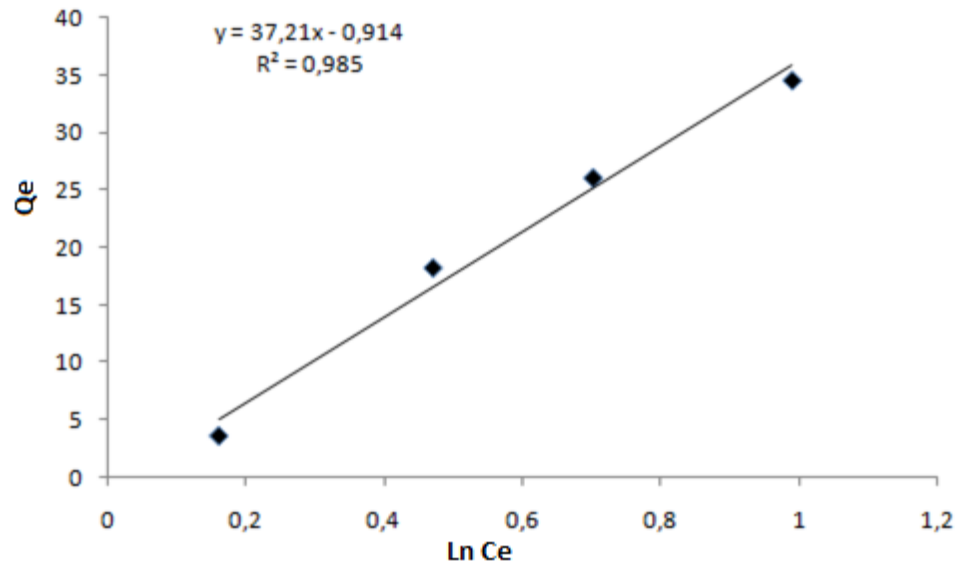


Figure 3.46: Modélisation de l'adsorption de rouge solophène sur DWCNTs/ β -FeOOH en utilisant le modèle de Temkin.

3.3. Discussion des résultats obtenus

Le nanomatériau A (DWNTCs/oxyde de fer) a été caractérisé par différentes méthodes. Les données de l'analyse par XRD ont suggéré que la phase magnétique est principalement composée de la maghémite, de la magnétite, de l'hématite et de la goéthite. L'analyse ATG a permis d'estimer la quantité de nanotube de carbone à environ 8-10 % m dans le nanomatériau A.

L'optimisation des conditions expérimentales de l'adsorption du cadmium par DWNTCs/oxyde de fer et sont une concentration en ions de cadmium de $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, un pH de 7 et un temps de contact de 50 minutes. La quantité maximale adsorbée est d'ordre de $22.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$

Les isothermes d'adsorption pour l'élimination du cadmium ont été étudiées à une température de 25°C sur DWNTCs/oxyde de fer. Nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en simulant les équations des isothermes de Langmuir et Freundlich. Le modèle de Langmuir est celui qui reproduit le mieux les données expérimentales.

Le modèle de Langmuir qui indique une homogénéité de distribution des groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface de l'adsorbant étudié.

La caractérisation de l'adsorbant B DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ a montré l'existence des particules de nanotubes de carbone d'une part, et d'autre part l'apparition des molécules de Fe-O qui indiquent la présence du Ni-Fe₂O₄. Le pourcentage de nanotube de carbone est de l'ordre de 5 à 10% (w/w). Les essais d'adsorption ont permis de mettre en évidence l'efficacité du DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ dans l'élimination du méthyle orange à savoir une capacité d'adsorption de l'ordre 7.77 mg.L⁻¹ pour un temps d'équilibre de 5 h et une concentration initiale égale à 10 mg. L⁻¹. En comparant le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ et le Ni-Fe₂O₄, on constate que DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ adsorbe 2 fois mieux que le Ni-Fe₂O₄, ce qui indique l'importance de l'incorporation des nanotubes de carbone dans l'adsorbant DWNTCs/Ni-Fe₂O₄.

La cinétique d'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ a été bien décrite par le modèle cinétique du second ordre. L'étude des isothermes d'adsorption montre que l'isotherme de Freundlich permet de mieux d'écrire l'adsorption du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄ qui indique une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et d'affinité sur une surface hétérogène.

Pour l'adsorbant C DWCNTs)/β-FeOOH, les différentes techniques de caractérisation utilisées ont prouvé que la synthèse effectuée du DWNTCs/ β-FeOOH a révélé la présence des particules de nanotubes de carbone et aussi l'existence du β-FeOOH. La masse DWNTCs a été estimée à 22 % mass. Les tests d'adsorption en batch ont servi à établir l'affinité du nanomatériau vis à vis du colorant rouge solophényle pour optimiser son élimination.

L'influence de certains paramètres tels que le pH, la cinétique de d'adsorption, la masse d'adsorbant et la concentration initiale de rouge de solophényle sur la capacité d'adsorption du DWCNTs)/ β-FeOOH a été étudiée et les résultats ont permis de tirer les points suivants : Le temps d'équilibre pour l'adsorption a été rapide pour le (DWCNTs)/β-FeOOH) étudié à savoir 180 min et une capacité d'adsorption de l'ordre de 18.3mg.g⁻¹.

La capacité d'adsorption du rouge solophényle sur le DWCNTs/ β-FeOOH était de l'ordre de 34.5mg.g⁻¹, cependant celle sur le β-FeOOH était de l'ordre de 6 mg. g⁻¹, en terme de chiffre le DWCNTs/ β-FeOOH adsorbe 6 fois mieux que le β-FeOOH, ce qui montre bien l'efficacité des nanotubes de carbone dans l'adsorbant DWCNTs/ β-FeOOH.

La cinétique d'adsorption du rouge solophène sur le DWCNTs/ β -FeOOH est bien décrite par le modèle cinétique du second ordre. L'étude des isothermes d'adsorption montre que l'isotherme de Freundlich est favorable pour d'écrire l'adsorption du rouge solophène sur le DWCNTs/ β -FeOOH.

CONCLUSION GENERALE

L'impact de la pollution sur les eaux et la santé humaine est une problématique mondiale toujours d'actualité. Développer des nouveaux outils de détection précoce et de prédiction des conséquences d'un ensemble de polluants tels que les métaux lourds et les colorants constitue un défi majeur. Une solution probable à ce problème réside dans l'élaboration des nouveaux matériaux de plus en plus efficaces et plus économiques pour l'adsorption des métaux lourds et des molécules organiques tels que les colorants.

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux pour la dépollution des eaux contaminées par des cations métalliques tels que le cadmium ou des colorants. Le procédé classique d'adsorption a été utilisé. La performance et l'efficacité de cette technique dépendent en grande partie de la nature du support utilisé comme adsorbant.

De par son importance dans ce travail, l'incorporation de nanotubes de carbone biparois dans une matrice telle que l'oxyde de fer, le ferrite du nickel et l'akaganéite est l'objectif principal de ce travail de thèse. Après synthèse des trois nanomatériaux, la caractérisation par différentes méthodes à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la diffraction des rayons X, mesure de surface spécifique par BET, la mesure du le potentiel zêta et la microscopie électronique à transmission.

Au terme de cette étude, les conclusions suivantes ont pu être tirées :

Le protocole de synthèse des nanoparticules d'oxyde de fer par co-précipitation de sels de fer permet d'obtenir des nanoparticules qui rassemblent à la fois les propriétés magnétiques du fer et celle d'adsorption des nanotubes de carbone avec les qualités suivantes.

➤ Les analyses spectroscopiques ont mis en évidence la présence de groupements fonctionnels caractérisant la matrice de départ et les NTCs

➤ Les observations par microscopie électronique à transmission ont montré la localisation des NTCs au niveau de la surface

➤ Les surfaces spécifiques déterminées par BET sont assez importantes et sont comparable à celles des adsorbants commerciaux

➤ Une bonne stabilité des nanomatériaux pendant une longue période

➤ Une réponse magnétique relativement forte assurant une bonne efficacité pour leur séparation magnétique ;

➤ Une affinité suffisante avec les polluants modèles justifiée par les capacités d'adsorption relativement élevées.

L'étude de l'adsorption, nous a permis d'identifier des facteurs externes aux matériaux c'est-à-dire les conditions du milieu favorisant l'adsorption, il a été constaté que :

➤ Lorsque la dose d'adsorbant augmente, le nombre de sites d'adsorption disponibles et l'aire de la surface des mésopores augmentent au fur et à mesure et par conséquent la quantité de colorant adsorbé augmente.

➤ Lorsque le pH milieu $> \text{pH}_{\text{PZC}}$, la surface des nanomatériaux peut développer une charge négative. Cette charge est responsable de la présence de forces électrostatiques de répulsion entre le soluté chargé négativement.

➤ La cinétique d'adsorption pour les trois supports est du pseudo-second ordre justifié par le coefficient de corrélation proche de l'unité

➤ La modélisation selon les modèles classiques a montré à travers les résultats trouvés que l'isotherme de Freundlich est favorable pour décrire l'adsorption du rouge solophényle sur le DWCNTs/ β -FeOOH et du méthyle orange sur le DWNTCs/Ni-Fe₂O₄. Le modèle de Langmuir est celui qui reproduit le mieux les données expérimentales de l'élimination du cadmium sur DWNTCs/oxyde de fer

Enfin, L'ajout de nanotubes de carbone à un rôle très important pour l'amélioration de l'efficacité d'adsorption et d'élimination des polluants justifié par la cinétique d'adsorption. On a constaté que le temps d'équilibre à été réduit considérablement et la capacité d'adsorption à été augmentée. L'akaganéite et le ferrite de nickel éliminent 6 fois plus et deux fois respectivement par rapport à leur utilisation seuls.

En dernier, il y a lieu de souligner que ce travail de thèse n'est qu'une modeste contribution qui a montré le résultat clé en une phrase : **l'incorporation des nanotubes de carbone en très faible quantité permet d'améliorer les performances de l'adsorption**

Partant de cette idée, plusieurs perspectives sont envisagées et mêmes des axes de recherches bien orientés.

✓ L'exclusivité de synthèse du CIRIMAT des nanotubes de carbone biparois qui sont la classe très onéreuse a constitué un obstacle pour la synthèse de grandes quantités de nanotubes de carbone et diversifier les expériences. Sur ce plan, on recommande l'utilisation des NTCs multiparois jugés bon marché.

✓ Il serait souhaitable aussi de tester chaque adsorbant pour les trois polluants afin de tirer des conclusions sur les mécanismes mis en jeu dans les phénomènes de rétention

✓ Etudier l'effet de compétitivité lors de la présence de deux polluants de natures différentes (un colorant et un métal lourd) et identifier les comportements antagonistes ou synergiques des deux polluants.

➤ Faire des études de désorption pour détecter le nombre de fois que ces derniers peuvent être recyclés et utilisés.

Enfin, ce travail modeste qu'il soit constitue une nouvelle pierre pour la construction d'un environnement sain pour l'avenir des futures générations car il est vrai que nous n'héritons pas la planète, on l'emprunte à nos enfants.

RÉFÉRENCE

1. Stafiej, A., et Pyrzynska, K., “ Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes”, *Separation and Purification Technology*, V.58, n° 1 (2008), 49-52.
2. Tofighy, M.A., et Mohammadi, T., “Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets”, *Journal of Hazardous Materials*, V.185, n°1,(2011),1140-147.
3. Khan, T. A., Chaudhry, S.A., Ali, I., “Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution”, *Journal of Molecular Liquids*, V.202, (2015),165-175.
4. Jain, R., et Sikarwar, S., “Photocatalytic and adsorption studies on the removal of dye Congo red from wastewater”, *International Journal of Environment and Pollution*, V.27,(2006),158-178.
5. Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, V.354, (1991), 56-58.
6. Lodders, K., “ Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements”, *The Astrophysical Journal*, V.7, n° 591 ,(2003),1220-1247.
7. Suess, H.E., et Urey, H.C., “Abundances of the Elements”, *Reviews of Modern Physics*, V.28,(1956),53.
8. Roussel, F., “Elaboration et etude des proprietes electriques d’un materiau composite nanotubes de carbone alignés époxy”, thèse de doctorat, École Polytechnique, France,(2013).
9. Monthieux, M., Serp, P., Flahaut, E., Razafinimanana, M., Laurent, C., “Introduction to carbon nanotubes”, *Springer Handbook of Nanotechnology*, (2010), 47-118.
10. Hernandez, Y., Nicolosi, V.; Lotya, M., Blighe, F., Sun, Z., “Production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotech*, V.3,(2008), 563-568.

11. Kroto, H., Heath, J., O'Brien, S., Curl, R., "C₆₀ Buckminsterfullerene", *Nature*, V. 318, (1985), 162-163.
12. Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, V. 354, (1991), 56-58.
13. Bortolamiol, T., "Nanotubes de carbone biparois : fonctionnalisation et détection in vitro", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2015).
14. Seo, J., Magrez, A., Milas, M., Lee, K., "Catalytically grown carbon nanotubes: synthesis to toxicity", *Journal of Physics D: Applied Physics*, V. 6, n° 40, (2007), 109-120.
15. Seichepine, F., "Réalisation d'interconnexions de faible résistivité à base de nanotubes de carbone biparois pour la microélectronique", thèse de doctorat, Université Toulouse III Paul Sabatier, France, (2011).
16. Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J.B., Bemaerts, D., Fudala, A., "Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support", *Zeolite*, V. 17, (1996), 416-423.
17. Couteau, M., Hernadi, K., Seo, J.W., Thiên-Nga, L., Mikó, C., Gaál, R., Forró, L., "synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production", *Chemical Physics Letters*, V. 378, (2003), 9-17.
18. Flahaut, E., Govindaraj, A., Peigney, A., Laurent, C., "Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions", *Chemical Physics Letters*, V. 300, (1999), 236-242.
19. Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol", *Chemical Physics Letters*, V. 360, (2002), 229-234.
20. Díaz, G., Benaissa, M., Santiesteban, J.G., "Carbon nanotubes prepared by catalytic decomposition of benzene over silica supported cobalt catalysts", *Fullerene Science and Technology*, V. 6, n° 5, (1998), 853-866.
21. Flahaut, E., Bacsa, R., Peigney, A., "Gram-scale CCVD synthesis of double walled carbon nanotubes", *Chemical Communications*, (2003), 1442-1443.

22. Ivanov, V., Nagy, J., Lambin, P., Lucas, A., Zhang, X., Bernaerts, D., "The study of carbon nanotubes produced by catalytic method", *Chemical Physics Letters*, V.223, (1994), 329 - 335.
23. Dai, H., Hafner, J.H., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., "Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy", V.384, *Nature*, (1996), 147-150.
24. Kratschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K., "Solid C₆₀ : A new form of carbon", *Nature*, V.347, (1990), 354-358.
25. Bethune, D.S., Klang, C.H., Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, V.363, (1993), 605-607.
26. Iijima, S., et Ichihashi, T., "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, (1993), 603-605.
27. Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A.G., Tomanek, D., Colbert, D.T., "Self-assembly of tubular fullerenes", *The Journal of Physical Chemistry*, V.99, (1995), 10694-10697.
28. Monthieux, M., Serp, P., Flahaut, E., Razafinimanana, M., Laurent, C., Peigney, A., "Introduction, to carbon nanotubes", *Springer Handbook of Nanotechnology* Ed Bhushan B, (2007).
29. Darchy, L., "Nanotubes de carbones semi-conducteurs pour cellules solaires organiques", thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Paris Tech, France, (2013).
30. Aitken, R.J., Chaudhry, M.Q., Boxall, A.B.A., Hull, M., "Manufacture et use of nanomaterials" : current status in the UK and global trends, *Occupational Medicine* , V.56, n° 56, (2006), 300-306.
31. Wei, B.Q., Vajtai, R., A. PM., "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes", *Applied Physics Letters*, V.79, n°8, (2001), 1172-1174.
32. Berber, S., Kwon, Y.K., Tomanek, D., "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes", *Physical Review Letters*, V.84, (2000), 4613-4616.

33. Lu, F., Gu, L., Mezziani, M.J., Wang, X., Luo, P.G., Veca, L.M., "Advances in bioapplications of carbon nanotubes", *Advanced Materials*, (2009), 139-152.
34. Arkan, E., Saber, R., Karimi, Z., Mostafaie, A., Shamsipur, M., "Multiwall carbon nanotube-ionic liquid electrode modified with gold nanoparticles as a base for preparation of a novel impedimetric immunosensors for low level detection of human serum albumin in biological fluids", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, V.92, (2014), 74-81.
35. Masoomi-Godarzi, S., Khodadadi, A.A., Vesali-Naseh, M., Mortazavi, Y., "Highly stable and selective non-enzymatic glucose biosensor using carbon nanotubes decorated by Fe₃O₄ nanoparticles", *Journal of the Electrochemical Society*, V.161, n°1, (2014), B19-B25.
36. Zhang, Q.D., Piro, B., Noë, V., Reisberg, S., Pham, M.C., "Functionalization of single-walled carbon nanotubes for direct and selective electrochemical detection of DNA", *Analyst*, V.136, (2011), 1023-1028.
37. Baek, Y.K., Jung, D.H., Yoo, S.M., Shin, S., Kim, J.H., Jeon, H.J., Choi, Y.K., Lee, S.Y., Jung, H.T., "Label-free detection of DNA hybridization using pyrene-functionalized single-walled carbon nanotubes : effect of chemical structures of pyrene molecules on DNA sensing performance", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, V.11, (2011), 4210-4216.
38. Reza, K.K., Srivastava, S., Yadav, S., "Biofunctionalized carbon nanotubes platform for biomedical applications", *Materials Letters*, V.126, (2014), 126-130.
39. Karousis, N., et Tagmatarchis, N., "Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes", *Chemical Reviews*, V. 110, (2010), 5366-5397.
40. Voiry, D., "Solubilisation et fonctionnalisation covalente de nanotubes de carbone et autres formes de carbone nanostructurées", thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France, (2010).
41. Georgakilas, V., Kordatos, K., Prato, M., Holzinger, M., Hirsch, A., "Organic functionalization of carbon nanotubes". *Journal of the American Chemical Society*, V.120, n°5, (2002), 760-761.

42. Wei, L., et Zhang, Y., "Covalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes via one-electron reduction of benzophenone by potassium", *Chemical Physics Letters*, V.446, n° 1, (2007), 142-144.
43. Christopher, A.D., et James, M.T., "Unbundled and highly functionalized carbon nanotubes from aqueous reactions", *Nano Letters*, V.9, n° 3, (2003), 1215-1218.
44. Liu, P., Nakajima, M., Yang, Z., Fukuda, T., Arai, F., "Evaluation of van der Waals forces between the carbon nanotube tip and gold surface under an electron microscope", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems*, V.222, (2008), 33-38
45. Star, A., Stoddart, J.F., Steuerman, D., Diehl, M., Boukai, A., Wong, E.W., Yang, X., Chung, S.W., Choi, H., Heath, J.R., "Preparation and properties of polymer wrapped single Walled carbon Nanotubes", *Angewandte Chemie International Edition*, V.40, (2001), 1721-1725
46. Losi, M.E., Amrhein, C., Frankenberger, W.T., "Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils", *Journal of Environmental Quality*, V.23, (1994) 141-1150.
47. Montgomery, Y.J.M., "Water treatment principles and designs", Ed. J. Wiley & Sons, New York, (1985).
48. Weber, W.J., Ginley, P.M., Katz, L.E., "Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport", *Water Research*, V.25, (1991), 499-528.
49. Calvet, R., Terce, M., Arvieu, J.C., "Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants", *Annales Agronomiques* 31, (1980), 385-427.
50. Lemlikchi, W., "Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie, (2012).
51. Senesi, N., Chen, Y., Senesi, N., "Interactions of toxic chemicals with humic substances, Editors Springer-Verlag, Berlin (1989), 37-90.

52. De Flora, S., Wetterhahn, K.E., "Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity", *Life Chemistry Reports*, V.7,(1989),169- 244.
53. Weber, W.J., et Vanvliet B.M., " In activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase", Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
54. Navauo, R.R., Sumi, K., Matsumura, M., "Heavy Metal sequestration properties of a new amine-type chelating adsorbent", *Water Science and Technology* , V.38,(1998),195-201.
55. Aksas, H., "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels", thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara Boumerdes, Algérie,(2013).
56. Barka, N., "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté", thèse de doctorat, Faculté des Sciences, Agadir, Maroc,(2008).
57. Zermane, F., "Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique", thèse de doctorat, Université Saad Dahlab Blida, Algérie,(2010)
58. Stumm, W., et Morgan, J.J., "Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters", *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science Journal, Wiley & sons,(1981).
59. Freundlich, H., "Over the adsorption in solution", *Journal of Physical Chemistry*, V.57, (1906), 385-470.
60. Temkin, M., et Pyzhev, V., "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst", *Acta Physico- Chimica* , V.12,(1940), 327-56.
61. Khan, S.A., Rehman, R., Khan, M.A., "Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite", *Waste Management* , V.15,(1995), 271-282.
62. Benoit, C., "Etude des propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux nanostructures à base de fer préparés par chimie douce et utilisables comme électrode

positive d'accumulateurs au lithium”, thèse de doctorat, Université Paris Sud11, France, (2007).

63. Kim, C., “Growth of ultrafine Co-Mn ferrite and magnetic properties by a sol-gel method”, *Journal of Applied Physics*, V.85, n°8, (1999), 5223-5225.
64. Hocheplied, J.F., Bonville, P., Pileni, M.P., “Nonstoichiometric Zinc Ferrite Nanocrystals: Syntheses and unusual magnetic properties”, *Journal of Physical Chemistry*, V.5, (2000), 905-912.
65. Xu, Q., Wei, Y., Liu, Y., Ji, X., Yang, L., “Preparation of Mg/Fe spinel ferrite nanoparticles from Mg/Fe-LDH microcrystallites under mild conditions”, *Solid State Sciences*, V.11, n° 2, (2009), 472-478.
66. Hu, J., Li, L.s., Yang, W., Manna, L., Wang, L.w., “Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods”, *Science*, V.292, (2001), 2060-2063.
67. Sloczynski, J., Janas, J., Machej, T., Rynkowski, J., “Catalytic activity of chromium spinels in SCR of NO with NH₃”, *Applied Catalysis B*, V.24, (2002).
68. Pena, M.A., et Fierro, J.L.G., “Chemical structures and performance of provskite oxides”, *Chemical Reviews*, V.101, 2001.
69. Ajayan, P.M., Redlich, P., Ruhle, M., “Structure of carbon nanotube-based nanocomposites”, *Journal of Micro*, V.185, (1997).
70. Gunjekar, J.L., More, A.M., Gurav, K.V., “Chemical synthesis of spinel nickel ferrite (NiFe₂O₄) nano-sheets”, *Applied Surface Science*, V.254, (2008).
71. Wang, X., Yang, G., Zhang, Z., Yan, L., “Synthesis of strong-magnetic nanosized black pigment Zn_xFe(3-x)O₄, *Dyes and Pigments*, V.74, (2007), 269-272.
72. Baykal, A.I., Kasapoglu, N., Koseoglu, Y.k., Toprak, M.S., Bayrakdar, H., “CTAB-assisted hydrothermal synthesis of NiFe₂O₄ and its magnetic characterization”, *Journal of Alloys and Compounds*, V.464, (2008).
73. Alarifi, A., Deraz, N.M., Shaban, S., “Structural, morphological and magnetic properties of NiFe₂O₄ nano-particles”, *Journal of Alloys and Compounds*, (2009), 486.

74. Ferreira, T.A.S., Waerenborgh, J.C., Mendonsa, M.H.R.M., Nunes, M.R., “Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method”, *Solid State Sciences*,(2003).
75. Prasad, S., et Gajbhiye, N.S.,“Magnetic studies of nanosized nickel ferrite particles synthesized by the citrate precursor technique”, *Journal of Alloys and Compounds*, (1998), 265.
76. Shi, Y., Ding, J., Liu, X., Wang, J., “ NiFe_2O_4 ultrafine particles prepared by coprecipitation/mechanical alloying”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,249-254.
77. Fu, Y.P., Pan, K.Y., Lin, C.H.,“Microwave-induced combustion synthesis of $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}$ ferrite powders and their characterizations”,*Materials Letters*,(2002), 57.
78. Nguyen, T.T., “Utilisation de nanotubes de carbone pour la préparation de catalyseurs confinés”,thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse,France,(2003).
79. Gomez, V., Larrechi, M.S., Callao, M.P.,“Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon”, *Chemosphere*,V.69(2007),1151.
80. Dabrowski,A., Podkoacielnny P., Hubicki, Z., Barczak, M.,“Adsorption of phenolic compounds by activated carbone”, *Chemosphere*,V.58,(2005),1049.
81. Malhas, A.N., Price, R.A.A., “Removal of detergents from protein extracts using activated charcoal prior to immunological analysis”,*Journal of Immunological Methods*,V.246, (2002),37.
82. Bele, A., Kodre, J., Grdadolnik, S.,“Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide on carbon black from aqueous solution”, *Carbon*, V.36,(1998), 1207.
83. Ouakouak, A.E.K., Youcef, L., Achour, S.,“Elimination de l'atrazine par adsorption sur charbon actif en poudre”, *Larhyss Journal* , V.9,(2010),121.

84. Li, Y.H., Ding, J., Luan, Z., “Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes”, *Carbon*, V.41, (2003), 2787-2792.
85. Li, Y.H., Wang, S., Luan, Z., Ding, J., Xu, C., “Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes”, *Carbon*, V.41, (2003), 1057-1062.
86. Gao, Z., Bandosz, T.J., Zhao, Z., Han, M., “Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes”, *Journal of Hazardous Materials*, V.167, (2009), 357-365.
87. Perez-Aguilar, N.V., Diaz-Flores, P.E., Rangel-Mendez, J.R., “The adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbon nanotubes”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2011), 364, 279-287.
88. Al-Khalidi, F.A., Abu-Sharkh, B., Abulkibash, A.M., “Cadmium removal by activated carbon, carbon nanotubes, carbon nanofibers, and carbon fly ash: a comparative study”, *Desalination and Water Treatment*, (2013), 1-13.
89. Hsanullah, I., Al-Khalidi, F.A., Abusharkh, B., “Adsorptive removal of cadmium (II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents”, *Journal of Molecular Liquids*, V.204, (2015), 255-263.
90. Kuo, C.Y., Wu, C.H., Wu J.Y., Xu, C., “Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 327, (2008), 308-315.
91. Machado, F.M., Bergmann, C.P., Fernandes, T.H.M., “Adsorption of reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon”, *Journal of Hazardous Materials*, V.192, (2011), 1122-1131.
92. Zhao, D., Zhang, W., Chen, C., “Adsorption of methyl orange dye onto multiwalled carbon nanotubes”, *Procedia Environmental Sciences*, V.18, (2013), 890-895.
93. Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z., “Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes”, *Bioresource Technology*, V.101, (2009), 3040-3046.

94. Wang, S., Ng, C.W., Wang, W., Li, Q., "Synergistic and competitive adsorption of organic dyes on multiwalled carbon nanotubes", *Chemical Engineering Journal*, V.197, (2012), 34-40.
95. Ambashta, R.D., et Sillanp, M., "Water purification using magnetic assistance", *Journal of Hazardous Materials*, V.180, (2010), 38.
96. Ngomsik, A.F., Bee, M.D.A., Cote, V.C.G., "Magnetic nano and microparticles for metal removal and environmental applications", *Comptes Rendus Chimie*, V.8, (2005), 963.
97. Faraji, M., Yamini, Y., Tahmasebi, E., Saleh, A., "Nourmohammadian, Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal of reactive dyes from the textile companies wastewaters", *Journal of the Iranian Chemical Society*, V.7, (2010), 130.
98. Yean, S., Cong, L., Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., "Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate", *Journal of Materials Research*, V.20, (2005), 3255.
99. Tavallali, H., et Daneshyar, A., "Fast removal and recovery of congo red by modified iron oxide magnetic nanoparticles", *International Journal of ChemTech Research*, V.4, (2012), 1174.
100. Faghihian, H., Moayed, M., Firooz, A., Irvani, M., "Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies", *Comptes Rendus Chimie*, V.17, (2014), 108.
101. Nah, I.W., Hwang, K.Y., Jeon, C., Choi, H.B., "Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite", *Minerals Engineering*, V.19, (2006), 1452.
102. Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V.K., "Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water", *Chemical Engineering Journal*, V.172, (2012), 1111.
103. Kakavandi, B., Rezaei, R.K., Nasser, S., Ameri, A., "Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous

solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies". Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, V.10,(2013),19.

104. Manohar, R.P., et Shrivastava, V.S., "Adsorption of malachite green by polyaniline–nickel ferrite magnetic nanocomposite: an isotherm and kinetic study", Applied Nanoscience, V.5, (2015), 809-816.
105. Yan, L., Chang, P.R., Zheng, P., "Characterization of magnetic guar gum-grafted carbon nanotubes and the adsorption of the dyes", Carbohydrate Polymers, V.87,(2012),1919-1924.
106. Bahgat, M., Farghali, A.A., Rouby, E.I., Khedr, M., "Adsorption of methyl green dye onto multi-walled carbon nanotubes decorated with Ni nanoferrite", Applied Nanoscience, V.3,(2013), 251-261.
107. Song, H.J., Liu, L., Jia, X.H., Min, C., "Synthesis of multi-walled carbon nanotubes/ β -FeOOH nanocomposites with high adsorption capacity", Journal of Nanoparticle Research, V.14, (2012),1290.
108. Bortolamiol, T., Lukanov, P., Galibert, A.M., Lonchambon, L., Flahaut, E., "Double-Walled Carbon Nanotubes: Quantitative purification assessment, balance between purification and degradation and solution filling as an evidence of opening", Carbon, V.78,(2014),79-90.
109. Obeid, L., "Synthese et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux", thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, (2014).
110. Benaissa, A., "Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif", thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2011).
111. Astier, C., "Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique", thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2010).

112. Gupta, V.K., Agarwal, S., Saleh, T.A., "Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes", *Water Research*, V.45, (2011), 2207-2212.
113. Perez, O.P., Umetsu, Y., Sasaki, H., "Precipitation and densification of magnetic iron compounds from aqueous solution at room temperature", *Hydrometallurgy*, V.50, (1998).
114. Vuković, G.D., Marinković, A.D., Čolić, M., Ristić, M.Đ., Aleksić, R., "Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes", *Chemical Engineering Journal*, V.157, (2010), 238-248.
115. Singh, D.B., Rupainwar, D.C., Prasad, G., Jayaprakas, K.C., "Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption", *Journal of Hazardous Materials*, V.60, (1998), 29-40.
116. Luo, X., Guo, B., Wang, L., Deng, F., Qi, R., "Synthesis of magnetic ion-imprinted fluorescent CdTe quantum dots by chemical etching and their visualization application for selective removal of Cd(II) from water", *Physicochemical and Engineering Aspects*, V.462, (2014), 186-193.
117. Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, Z., "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nanomesoporous silica", *Chemical Engineering Journal*, V.153, (2009), 70-79.
118. Sönmezay, A., Öncel, M.S., Bektaş, N., "Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solutions using manganoxide minerals", *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, V.22, (2012), 3131-3139.
119. Phuengprasop, T., Sittiwong, J., Unob, F., "Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge", *Journal of Hazardous Materials*, V.186, (2011), 502-507.
120. Siswoyo, E., Mihara, Y., Tanaka, S., "Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water", *Applied Clay Science*, (2014), 146-152.

121. Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz, A., "Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge", *Journal of Environmental Management*, V.97, (2012), 6-13.
122. Nejati, K., et Zabihi, R., "Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method", *Chemistry Central Journal*, V.6, (2012), 23.
123. Lingamdinne, L.P., et Koduru, J.R., "Studies on removal of Pb(II) and Cr(III) using graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nano-composite as sorbent", *Hydrometallurgy*, V.165, (2015), 64-72.
124. Verma, K.C., Singh, V.P., Ram, M., Shah, J., Kotnala, R.K., "Structural, microstructural and magnetic properties of NiFe₂O₄, CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄ nanoferrite thin films", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V. 323, (2011), 3271- 3275.
125. Peng, T., Zhang, X., Lv, H., Zan, L., "Preparation of NiFe₂O₄ nanoparticles and its visible light driven photoactivity for hydrogen production", *Catalysis Communications*, V.28, (2012), 1161-19.
126. Jitianu, A., Cacciaguerra, T., Benoit, R., Delpeux, S., Beguin, F., "Synthesis and characterization of carbon nanotube-TiO₂ nanocomposites", *Carbon* V.42, (2004), 1147-1151.
127. Yu, C.H., Al-Saadi, A., Shih, S.J., Qiu, L., "Immobilization of BSA on silica-coated magnetic iron oxide nanoparticle", *Journal of Physical Chemistry C*, V.113, (2009), 537-543.
128. Ding, H., Li, X., Wang, J., Zhang, X., "Adsorption of chlorophenols from aqueous solutions by pristine and surface functionalized single-walled carbon nanotubes", *Journal of Environmental Sciences*, V.43, (2016), 187-98.
129. Moulay, S., et Bensacia, N., "Removal of heavy metals by homolytically functionalized poly(acrylic acid) with hydroquinone", *International Journal of Industrial Chemistry*, V.4, (2016), 369-389.

130. Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., Kim, S.J., "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation", *Carbon*, V.53, (2013), 38-49.
131. Mohapatra, M., Mohapatra, L., Anand S., Mishra, B.K., "One-pot synthesis of high surface area nano-akaganeite powder and its cation sorption behavior", *Journal of Chemical & Engineering*, (2010), 1486-1491.
132. Musi, S., Krehula, S., Popovi, S., "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl_3 solutions", *Materials Letters*, V.57, (2003), 1096-1102.
133. Chen, B., Zhu, Z., Ma, J., Yang, M., Hong, J., "One-pot, solid-phase synthesis of magnetic multiwalled carbon nanotube/iron oxide composites and their application in arsenic removal", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.434, (2014), 9-17.
134. He, F., Fan, J., Ma, D., Zhang, L., Leung, C., "The attachment of Fe_3O_4 nanoparticles to graphene oxide by covalent bonding", *Carbon*, V.48, (2010), 3139-3144.

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

ATD-ATG : Analyses thermique différentielle et gravimétrique

ATG : Analyse thermogravimétrique

β FeOOH : Akaganéite

AC : Charbon actif

FA : Cendres volantes

MFe₂O₄ : Ferrites (M= divalent ion métallique, par exemple Mn, Mg, Zn, Ni, Co, Cu, etc.)

δ FeOOH : Feroxyhyte

α FeOOH : Goethite

α Fe₂O₃ : Hématite

γ Fe₂O₃ : Maghémite

Fe₃O₄: Magnétite

MET : Microscopie électronique à transmission

MEB : Microscope électronique à balayage

FESEM : Microscopie électronique à balayage à émission de champ

NTCs : Nanotubes de carbone

SWNTs : Nanotubes de carbone monoparois

MWNTs : Nanotubes de carbone multi paroies

DWNTs : Nanotubes de carbone double-walled

CNF : Nano fibres de carbone

γ FeOOH : Lépidocroite

ξ : Potentiel zêta

CCVD : Synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur

SAA : Spectrométrie d’Absorption Atomique

IR : Spectroscopie infrarouge