الـجـمـهــوريــة الـجـزائــريــة الديمقراطية الشــعــبــيــة
وزارة التعليـم العـالي و البحـث العلمـي

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامـعـة سعد دحـلـب البـلـيـدة
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

PROJET DE FIN D'ETUDE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

SPECIALITE : CHIME INDUSTRIELLE
OPTION : CHIMIE POUR LES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

ELABORATION DE NANOCOMPOSITES A BASE DE NANOTUBES DE CARBONE BIPAROIS APPLICATION DANS L'ELIMINATION DU CADMIUM PAR ADSORPTION

Dirigé par :

D^r^. Hadj-Ziane- Zafour. A

D^r^.Houari. M

Présenté par :

ACHOUR ABDELGHANI TAREK

OCTOBRE 2011

Remerciements

Je remercie Dieu Tout Puissant pour Son Infinie Mansuétude en ce qu'il nous a offert : la vie et son extraordinaire agencement.

Je remercie également Mr E.Flahaut qui a eu la générosité de nous envoyer les nanotubes de carbone.

Mes remerciements à monsieur le président de jury Mr.R. ISaadi ainsi qu'à tous les membres : Mr. Moloud Lezhari et Mme. Zerman Faiza.

Ma gratitude va aussi à Mme Amel Hadjzian.Zafour pour son aide et son soutien indéfectible, je remercie aussi Mr Mohamed Houari pour sa grande disponibilité, son ouverture d'esprit.

Je remercie vivement toutes les personnes qui ont permis d'enrichir mon travail et mes connaissances

Mon grand merci va à mes parents qui ont cru en moi, ainsi qu'a ma sœur Marwa et mon frere Nacer, sans oublier de remercier Melle Leila ouzri et Mr yahiaoui .S pour leurs aide.

Je remercier tous mes amies : Amel, Soraya, Amira, Zahida, Amina, Taki, Hanan, Salima, leatitia, Aziz, Mme fouzia et tout les collègues du CSE qui ont été la dans mes moments de joies et de solitudes.

Je remercie également toute personne qui a contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

« L'art de la réussite consiste à savoir s'entourer des meilleurs »

(John Fitzgerald KENNEDY)

ملخص

هذا العمل يخصّ استعمال نانوكمبوسيت مركبةً على أساس أنابيب الكربون ثنائيات الجدران وأكاسيد الحديد،و هذا من أجل دراسة معالجة المياه والمساهمة في القضاء على المعادن الثقيلة بطريقة الامتزاز.

تمت تقوية عملية التركيب في الظروف المثلى من خلال تطوير مواد مركبة في دراجات حموضة مختلفة (6 ، 8 ، 9، 10 ، 11).

أظهرت النتائج بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و أيضا بتحديد نقطة الصفر أن 6.82 = pHPZC و أن درجة الحموضة أصغر من درجة حموضة PZC على سطح الممتزات المشحونة سالبا و هذا ما يعطي أفضل مردود للإزالة مع الكادميوم , و أن الرقم الهيدروجيني أكبر من درجة حموضة PZC الشحنة الموجبة و هذا ما يأثر على الامتزاز. وأظهرت الاختبارات أن كفاءة الامتصاص من امتزاز الكادميوم للتركيز الأولي من 20 مغ/ل هو 94.41 % ، 81.50 %، 75.4 %,82.4%على التوالي لدرجات الحموضة NC11 ,10NC , 8 NC و 6 NC لفترة 90 دقيقة من التوازن لجميع التجارب ، امتزاز الأيسوثرم مع المسلة التي هي على غرار النموذج انجميور باستثناء NC8 مع نموذج فروندليتش.

مفتاح الكلمات : أنابيب الكربون, الامتزاز, الكادميوم والأشعة تحت الحمرا

Abstract

This study consists in the development of nanocomposites based on carbon nanotubes and iron oxide materials and their usage as adsorbents for the removal of cadmium. The synthesis under optimal conditions was carried out at different pH (6,8,9,10and11).

The characterization by infrared spectroscopy has revealed the characteristics of functional groups. The determination of the point of zero charge showed that pH_{PZC} = 6.82 and at pH <pH_{PZC}, the surface of the adsorbent is negatively charged, which allows to reach a better removal efficiency of cadmium and at pH> pH_{PZC}, the charge is positive which disadvantages retention. The adsorption tests showed that the removal efficiency of cadmium to an initial concentration of 20 $mg.L^{-1}$ reached 94.41%, 81.50%, 76.4% and 82.4% respectively for NC11. NC10. NC8. NC6 and an equilibrium time of 90 min.

The modeling results showed that the adsorption obeys the Langmuir model in most cases.

Key words: carbon nanotube, NC nanocomposite, adsorption, cadmium, infrared,

Résumé

Ce travail concerne l'utilisation des nanocomposites synthétisés à base de nanotubes de carbone biparois et les oxydes de fer dans le but d'étudier le traitement des eaux et de contribuer a l'élimination des métaux lourds avec la méthode d'adsorption.

La synthèse dans les conditions optimales a été renforcée par l'élaboration de matériaux composites à différents pH (6, 8, 9, 10, 11).

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge et la détermination du point de charge nulle ont montré que le pH_{PZC} = 6.82 et que à pH< pH_{PZC} la surface d'adsorbant se trouve chargée négativement se qui donne meilleur rendement d'élimination avec le cadmium et à pH> pH_{PZC} la charge est positive se qui défavorise l'adsorption. Les tests d'adsorption ont montré que l'efficacité d'adsorption du cadmium pour une concentration initiale égale à 20 $mg.L^{-1}$ est de 94,41 %, 81,50 %, 76.4% et 82.4% respectivement pour les NC11, NC10, NC 8 et NC 6 pour un temps d'équilibre de 90 min pour l'ensemble des expériences, avec des isothermes d'adsorption qui obéit au model de Langmuir sauf le NC8 qui est modélisé avec le modèle de Freundlich.

Mots clés : nanotube de carbone, NC (nanocomposite), adsorption, cadmium, l'infrarouge.

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Les normes Algériennes des rejets des eaux industrielles…….454

Tableau III.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau III.2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.

Tableau IV.1 : Produits chimiques utilisés…….…26

Tableau IV.2 : La courbe d'étalonnage……...31

Tableau IV.3 : L'effet de masse d'adsorbant……..31

Tableau V.1 : Masses de matériaux obtenus……...34

Tableau V.2 : Comparaison entre les cinétiques d'adsorption……...42

Tableau V.3 : Constantes cinétiques d'adsorption des différents adsorbants pour les deux modèles……..47

Tableau V.4 : Résultats d'application du modèle de diffusion intraparticulaire……50

Tableau. V.5: principaux modèles d'isothermes……54

Tableau V.6 Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption……..57

Liste des figures

Figure I.1 Les différents états du carbone……..…….…..04

Figure I.2 : Les différents types de nanotube de carbone……...……..……..05

Figure I.3 : Propriété mécanique du NTC…….…….…….....06

Figure I.4 : Les propriétés des nanoparticules carbonées…….…..07

Figure III.1: Mécanisme d'adsorption…….……..14

Figure.III.2: Différents zones des isothermes d'adsorption…….…….….22

Figure.III.3 : Les six types d'isothermes par L' IUPAC…….…….....23

Figure IV.1 : Titrage potentiométrique déterminant le PZC……...……..……....30

Figure V.2.A : Spectre FTIR des nanocomposites synthétisés……...……....35

Figure V.2.B : L'agrandissement du spectre FTIR dans la zone 750-400 cm^{-1}……..36

Figure V.2.C : Spectre FTIR du nanotube de carbone biparoie……..…….....36

Figure V.3 : Détermination du PZC…….....…….……..36

Figure V.3.1 : Rendement d'élimination du cadmium en fonction du rapport (masse/volume de la solution) (C_0 = 20mg/l, pH initial)..……...39

Figure V.4A : Cinétiques d'adsorption du cadmium sur lNC11,NC8…….....40

Figure V.4B : Cinétiques d'adsorption du cadmium sur le NC6, NC10…….41

Figure V.4C : Cinétiques d'adsorption du cadmium sur le NTC……..……..41

Figure V.4 : Cinétique de comparaison entre le NTC et le NC11……...……..……..43

Figure V.4.(1,2,7,8) : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier et second ordre pour le NC11, NC8..……..……..…..44

Figure V.4.(3.4.9.10): Trace de la forme linéaire du modele cinetique du premieret second ordre pour le NC6, NC10…….…….…….…….…….45

Figure V.4.(5.6.11.12): Trace de la forme linéaire du modele cinetique du premier et second ordre pour le NTC……..……..……..……46

Figure V.5.1 : Tracé de la forme linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire du NC11, NC8…….……..48

Figure V.5.2 : Tracé de la forme linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire du NC6, NC10……..…….48

Figure V.5.3 : Tracé de la forme linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire du NTC…….49

Figure V.6 : Isotherme d'adsorption du cadmium concentration de (20ppm) sur le NC11, NC8, NC6, NC10.....51
Figure V.7. Mécanisme de formation de l'isotherme d'adsorption de type L……52
Figure V.8. Comparaison entre les trois isothermes d'adsorption du NTC et NC11 avec concentration de 20mg.L^{-1}……..…….…….53
Figure V.9. (1, 2): Linéarisation de l'isotherme de Langmuir et Freundlich du cadmium sur le NC11, NC8 …….…….55
Figure V.9. (3, 4): Linéarisation de l'isotherme de Langmuir et Freundlich du cadmium sur le NC6, NC10……..……..56
Figure V.10 *:* Quantité du cadmium adsorbée en fonction du pH…….……58
Figure V.11 : tracé de la quantité adsorbée en fonction du pH de synthèse (adsorbant).……..……59
Figure V.12 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du cadmium…….……..60

INTRODUCTION GENERALE

De nombreux nanomatériaux sont à divers stades de recherche et développement, chacun possédant des fonctionnalités uniques potentiellement applicables à l'assainissement des eaux usées industrielles, des eaux souterraines, des eaux de surface et de l'eau potable. L'objectif principal pour la plupart de ces recherches est de développer, à faible coût, des matériaux écologiques pour l'élimination de tous les polluants tels que les métaux lourds dans l'eau.

L'eau potable ou souterraine peut être contaminée par des ions de métaux lourds tels que le plomb, le chrome, le cadmium et l'arsenic rejetés par les eaux usées industrielles. Ces ions de métaux lourds sont considérés comme des polluants hautement toxiques car ils peuvent causer un large éventail de problèmes de santé en cas d'accumulation à long terme dans l'organisme.

Parmi les différents agents de décontamination disponibles, les oxydes métalliques hiérarchiquement structurés ont été largement utilisés et leur capacité de suppression a été jugée relativement faible. Pour ce type d'agent de décontamination, le mécanisme d'élimination des ions de métaux lourds est supposément la formation d'un lien solide entre les ions métalliques et la surface des oxydes métalliques. Cette formation de liens forts est avantageuse mais elle présente un inconvénient si l'on veut concevoir un agent réutilisable par réactivation du site de la réaction des ions de métaux lourds. Précisément parce que le mécanisme d'élimination est basé sur la formation de liens solides entre l'ion métallique et la surface de l'oxyde.

Plusieurs adsorbants naturellement disponibles comme la laine, sciure de bois, aiguilles de pin, écorces d'amandes, feuilles de cactus, de charbon de bois, les algues, ont été utilisés pour l'élimination des métaux lourds sachant que la présence d'oxydants puissants peut changer l'état des ions métalliques, mais bon nombre de ces adsorbants naturellement disponible ont une faible capacité d'adsorption et une cinétique lente, en raison d'une grande surface, de petits creux, et en couches structurées.

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des nanomatériaux qui ont connu un développement considérable ces dernières années, ils ont déjà été utilisés comme adsorbants prometteurs pour divers polluants possédant des caractéristiques différentes qui contribuent à la capacité supérieure avec une forme fibreuse, grande surface externe accessible, et un mésopore bien développée. Cependant le coût très élevé de ces matériaux constitue un vrai obstacle pour leur utilisation dans le domaine de traitement des eaux. D'autre part, l'application de la technologie des particules magnétiques pour résoudre les problèmes d'environnement a reçu une attention considérable ces dernières années.

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude est de préparer des adsorbants qui rassemblent les fortes capacités d'adsorption des nanotubes de carbone et les propriétés magnétiques du fer ; il s'agit de nanocomposites à base de nanotubes de carbone en très faible quantité et d'oxyde de fer et par la suite mettre en évidence leurs capacités pour l'élimination du cadmium par le procédé d'adsorption.

Ce mémoire a été structuré en deux parties : théorique et expérimentale.

La partie théorique comprend trois chapitres :

- *Le premier donne un aperçu sur les nanocomposites et une présentation structurale des nanotubes de carbone.*
- *Le second traite la pollution des eaux contaminées par les métaux lourds et l'impact sur l'Homme et l'environnement.*
- *Le troisième étudie les phénomènes d'adsorption.*

La partie expérimentale qui regroupe les différents protocoles expérimentaux ainsi que tous les résultats auxquels ce travail a abouti.

Enfin, ce travail est achevé par une conclusion générale et des perspectives et recommandations pour la continuité de la recherche dans cet axe.

Synthèse Bibliographique

Chapitre I. Les nanotubes de carbone

I. Introduction

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone font l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique, notamment du fait de leurs multiples propriétés remarquables. Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement à leurs propriétés électroniques et mécaniques dont nous rappelons quelques aspects parmi les plus intéressants, faisant du nanotube de carbone un excellent candidat pour étudier le transport électronique à l'échelle moléculaire.

I. 1. Définition

Jusqu'en 1985, seulement les deux états cristallins du carbone connus étaient le graphite et le diamant, mais ces dernières années, la découverte des fullerènes a été le début d'une science qui a changé énormément le domaine de la recherche des nanotechnologies et ce n'est qu'en 1991 que le professeur Lijimaa découvert les nanotubes de carbones. **[1,2]**

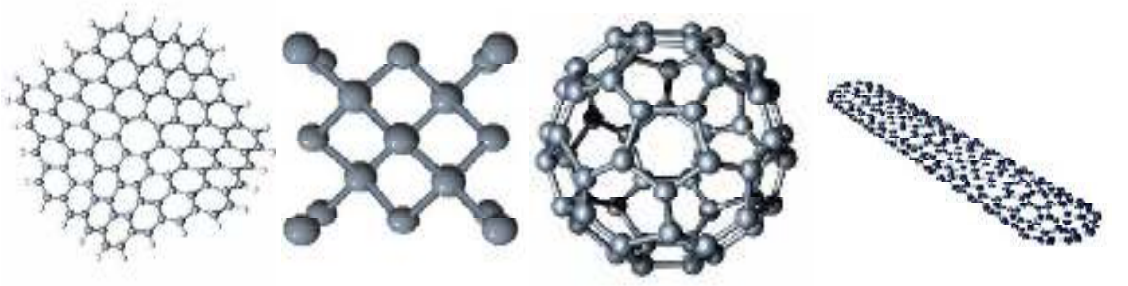


Figure I.1 : Les différents états du carbone. [3]

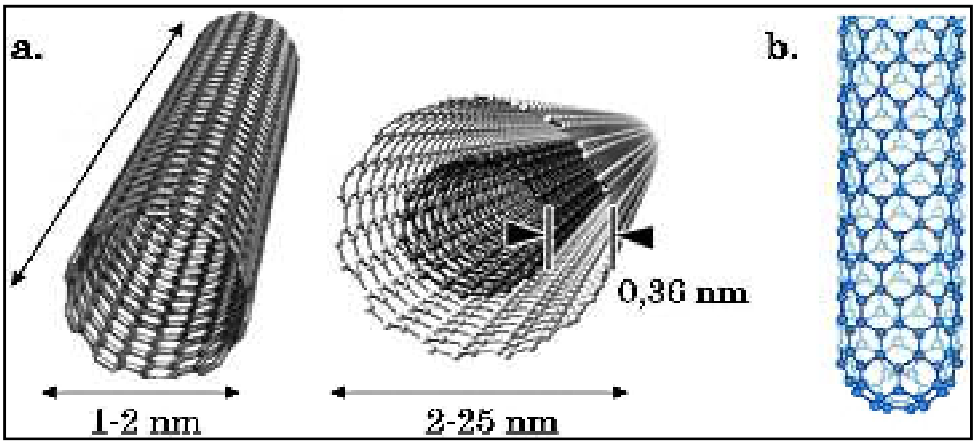
I.2. Structure géométrique

Les nanotubes de carbone sont des cylindres creux dont la surface est entièrement composée d'atomes de carbone. On peut séparer les nanotubes de carbone en trois grandes classes : les nanotubes multi parois (avec en général des diamètres $d \approx 10$ nm) et les nanotubes mono parois ($d \approx$ 1-2 nm). On trouve aussi les nanotubes biparois. Ces trois grandes sortes de nanotubes sont schématisées sur la figure I.2 si dessous. La structure du

nanotube multiparois concentrique est le résultat de l'arrangement de graphène disposés en couches concentriques et séparés d'une distance d'environ 3.4 Å **[1,7**].

Les nanotubes mon parois ne sont formés que d'une seule couche d'atomes de carbone et peuvent être vus comme un seul graphène replié sur lui-même pour former un nanotube **[2,4].**

Les atomes de carbone au sein d'une paroi sont hybridés sp2, avec une part de caractère sp3, d'autant plus prononcée que le rayon de courbure du nanotube est petit. **[6]**



a. Schéma de l'organisation des NTCs avec leurs tailles types, à gauche un SWCNT et à droite un MWCNT à deux parois (Reilly, 2007),
b. Schéma de l'extrémité d'un NtC (Harris, 1999). **[5]**

Figure I.2 : Les différents types de nanotube de carbone.

I.3. Les propriétés des nanotubes de carbone

a) Propriétés électroniques :

La mobilité des électrons libres qui composent le graphène (nano feuille) est considérable, elle est dix fois plus grande que celle mesurée pour le silicium. De la même manière que pour la structure cristalline, l'analogie entre le nanotube et le graphène permet de déduire les propriétés électroniques des nanotubes de celles du graphène **[5].**Les nanotubes de carbone supportent une densité de courant deux fois plus grande que celle du cuivre avec une conductivité neuf fois supérieure. **[3]**

b) Propriétés mécaniques :

Les nanotubes possèdent les meilleures limites élastiques à la traction (figure I.3), Ils sont dix fois plus rigides que l'acier et six fois plus léger, ce qui fait d'eux des matériaux de choix dans plusieurs domaines entre autre dans la chimie ou la nano-chimie.

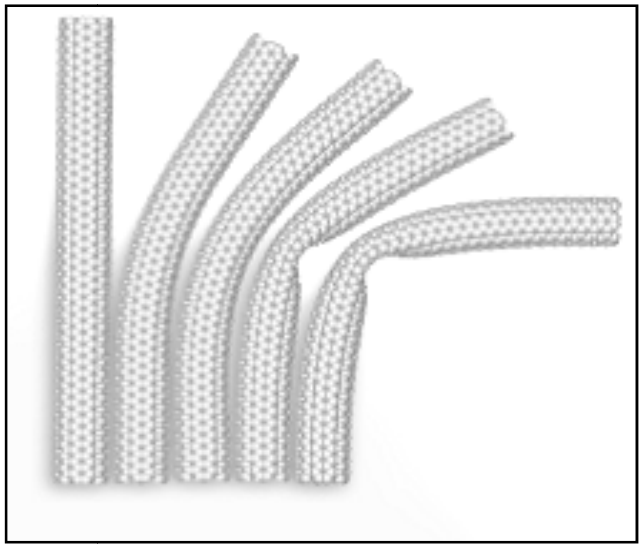


Figure I.3 : Propriété mécanique du NTC. [3]

Le schéma ci-après est une récapitulation des différentes propriétés et éventuelles applications des nanoparticules carbonées ainsi que leur impact sur la santé humaine et l'environnement (figure I. 4).

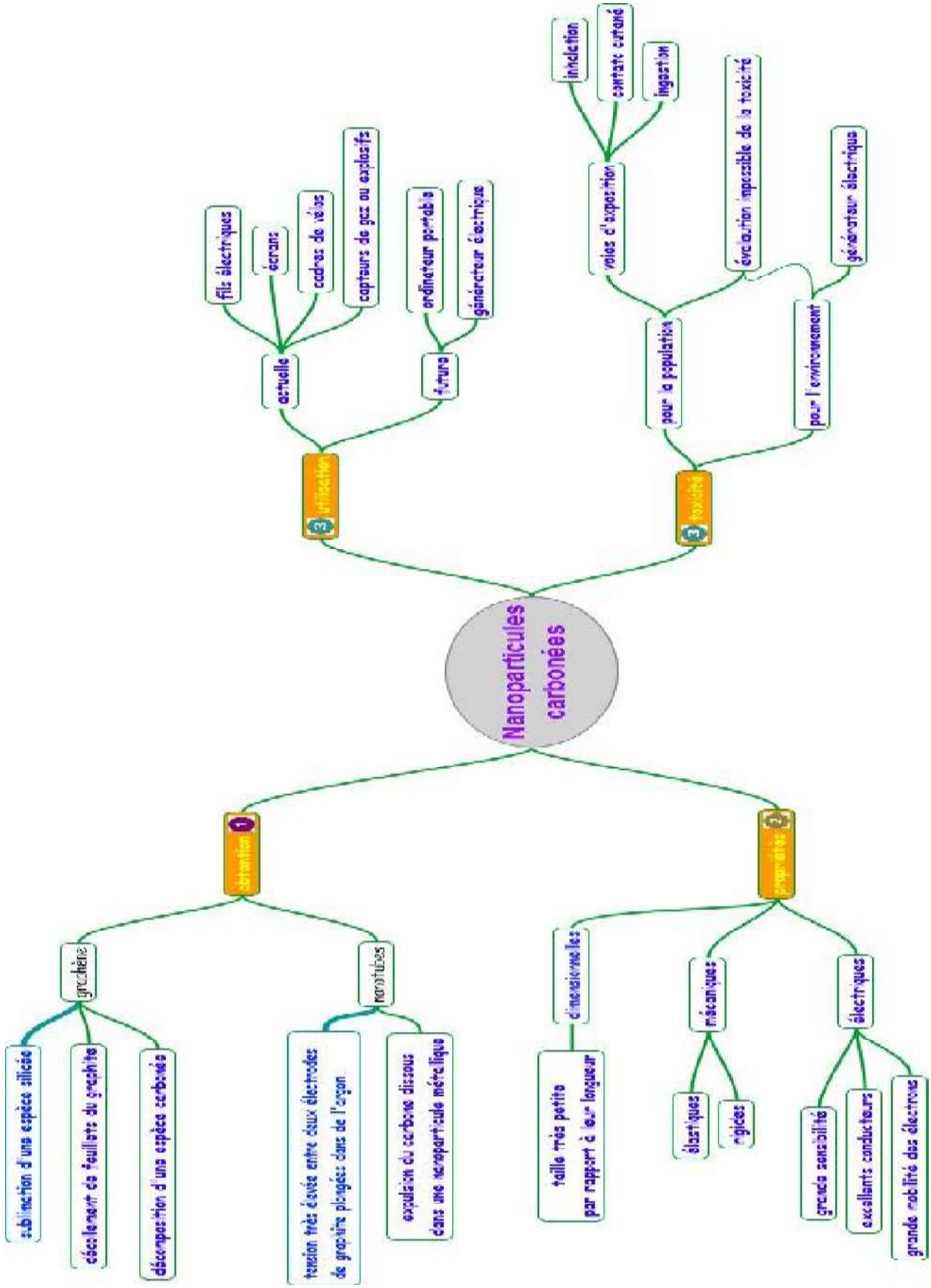


Figure I.4 : Les propriétés des nanoparticules carbonées. [8]

c) Etude bibliographique sur les nanotubes de carbone et le traitement des eaux :

Les NTCs suscitent un fort intérêt dans de nombreux domaines : ses propriétés mécaniques, électroniques et chimiques sont en effet exceptionnelles. Une équipe de l'Université de Vienne a montré qu'ils sont ainsi particulièrement adaptés à la purification de l'eau et qu'ils permettent également d'analyser des éléments en concentration étonnement faible.

Purification de l'eau

En ce qui concerne les polluants non solubles dans l'eau, l'utilisation de nanotubes de carbone (un matériau formé d'atomes de carbone en forme de tubes d'un diamètre de l'ordre de quelques nanomètres) se révèle mal adaptée et onéreuse. Mais lorsque l'on considère des polluants cette fois-ci solubles dans l'eau, les propriétés de ce matériau deviennent par contre particulièrement intéressantes.

Nombre de polluants aquatiques possèdent en effet une affinité très forte avec les nanotubes de carbone : c'est le cas par exemple des médicaments hydrosolubles, qui ne peuvent que difficilement être séparés de l'eau avec du charbon actif, substance souvent utilisée pour purifier l'eau. De plus, les nanotubes de carbone possèdent une grande surface spécifique par rapport à leur masse (de l'ordre de 500 mètres carrés par gramme) et peuvent donc fixer une quantité importante de polluants.

Néanmoins, le comportement des nanotubes de carbone dans l'environnement est encore largement méconnu, du fait de leurs propriétés particulières. Avant la mise en place de filtres fabriqués avec ce matériau, une bonne compréhension des interactions entre les polluants et les nanotubes de carbone ainsi que de leur comportement dans des conditions naturelles est essentielle.

Une équipe du Département de Géosciences Environnementales de l'Université de Vienne étudie actuellement l'impact dans l'environnement des nanotubes de carbone à l'aide d'une méthode d'échantillonnage passif qui permet également de détecter les polluants à des concentrations très faibles, comparables aux conditions réelles.

Après des expériences menées pendant une année, les scientifiques ont développé cette méthode d'échantillonnage passif qui permet de mesurer l'affinité de certains polluants cancérigènes - les hydrocarbures aromatiques polycycliques - avec les nanotubes de carbone.

Cette méthode, basée sur la chimie analytique et la microscopie électronique, a été développée en collaboration avec les physiciens de l'Université d'Utrecht aux Pays-Bas. Les propriétés d'absorption et d'adsorption [1] de plusieurs de ces polluants dans les nanotubes de carbone ont ainsi pu être étudiées.

Le traitement de l'eau à l'aide de la nanotechnologie

Un grand nombre de travaux ont été menés au cours de ces dix dernières années sur les nanoparticules dans le domaine du traitement de l'eau.

Le Brésil, la Chine, l'Inde, l'Arabie saoudite et l'Afrique du sud disposent tous de centres spécialisés dans les recherches sur la nanotechnologie appliquée au traitement de l'eau.

Des scientifiques ont relevé le premier défi en produisant eux-mêmes des nanoparticules. Mais l'utilisation efficace de ces nanoparticules dans le traitement de l'eau à grande échelle est plus difficile et tout le potentiel de la nanotechnologie n'a pas encore été dévoilé. Alors que des applications pour un usage domestique sont prometteuses, des chercheurs du Centre atomique de Mumbai, en Inde, font des progrès dans le domaine des filtres à eau en utilisant des nanotubes en carbone. Les produits commerciaux dans le monde en développement sont toutefois encore rarissimes, en particulier les produits qui sont à la portée des pauvres de la planète. Or, les propriétés uniques des nanoparticules les rendent particulièrement adéquates au traitement de l'eau. Elles peuvent potentiellement améliorer des processus d'absorption, de catalyse et de désinfection. Les nanoparticules ont souvent amélioré les propriétés catalytiques. Par exemple, le nanoanhydride titanique est de loin préférable aux particules conventionnelles de la taille d'un micron pour la décomposition des molécules organiques nocives pour l'environnement. De même, le nanoanhydride titanique et le nanosievert sont de puissants désinfectants de l'eau potable. Plus important encore, des nanoparticules peuvent être facilement conçues pour la production de particules préparées spécialement pour des applications spécifiques. **[L'eau et les nanotechnologies : l'appropriation par les communautés est indispensable .2009]**

Chapitre II : Pollution des eaux par les métaux lourds

II. 1.Généralités

Les éléments traces métalliques, ou métaux traces, sont les éléments dont la concentration dans la croûte terrestre est inférieure à 1g.kg $^{-1}$. Cette définition est actuellement utilisée à la place du terme « *métaux lourds* ». La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation métaux lourds, l'appellation « éléments en traces métalliques » -ETM- ou par extension « éléments traces »**. [9].**

Certains éléments sont par ailleurs des micronutriments essentiels pour les organismes, mais toxiques à plus forte dose **[10].**

Les métaux lourds sont des éléments qui possèdent des masses volumiques supérieures à 5 g.cm $^{-3}$. Ils peuvent se trouver dans l'air ; dans l'eau et dans le sol. Ces métaux lourds et/ou leurs composés parviennent dans l'air et peuvent atteindre le sol directement; souvent adsorbés sur des aérosols ou absorbés dans les eaux de précipitations **[11].**

II.2. Origine

Les métaux existent dans la nature sous différentes formes : ions, complexes inorganiques et organiques, en solution ou adsorbés sur des colloïdes ou des aérosols.

Dans l'organisme, les métaux lourds se trouvent normalement dans les protéines dont certaines servent comme enzymes. Par contre les métaux légers forment des ions en solution aqueuse et ; sous cette forme, aident à maintenir l'éléctroneutralité du liquide corporel ou d'autres systèmes contenant des liquides **[11].**

Le cycle biogéochimique des métaux traces est altéré par les activités anthropiques ; l'augmentation des concentrations peut entraîner des effets possibles sur les écosystèmes et l'homme. Du fait de leur stabilité et de leur persistance dans l'environnement, ils sont propices au transport et à l'accumulation dans certains compartiments de l'environnement **[10].**

Les métaux traces dans l'environnement ont pour origine de nombreuses activités humaines :

- sources ponctuelles (rejet massif dans un espace géographique restreint) : mines, fonderies, industries diverses…
- sources diffuses (rejet disséminé dans le milieu) : eaux de pluie, rejets des réseaux d'assainissement urbain, ruissellements des forêts et des zones agricoles, écoulements d'irrigation, dégradation de la végétation, déchets des animaux sauvages **[12].**

II. 3. Normes de rejet des eaux chargées en métaux lourds

Pour chaque pays, des normes de rejet des eaux résiduaires ont été établies en donnant la concentration maximale que pourraient contenir ces eaux pour chaque métal jugé nocif à l'environnement.

Les normes Algériennes de rejets des eaux industrielles sont présentées dans le Tableau II.1.

Tableau II. 1 : Les normes Algériennes de rejets des eaux industrielles [13].

Métaux lourds	Concentration (mg/l)
Cadmium (C_d^{+2})	0,2
Chrome (C_r^{+3})	3
Chrome (C_r^{+6})	0.1
Plomb (Pb^{+2})	1
Mercure (Hg^{+2})	0,01
Cuivre (Cu^{+2})	3
Zinc (Zn^{+2})	5

II. 4. Les différentes formes des métaux lourds dans le milieu aquatique

Les eaux naturelles contiennent un mélange de cations (Ca^{++}, Mg^{++}, Na^{+}, K^{+}), de ligands inorganiques (OH^{-}, Cl^{-}, SO_4^{--}, HCO_3^{-}, PO_4^{---}) et organiques (urée, acides aminés, composés humiques et fulviques) en solution. Les éléments dissous sont en contact avec les particules du sol, des sédiments ou matières en suspension, qui agissent comme des surfaces d'échange complexes (mélanges de minéraux, argiles et matière organique) avec une grande surface d'échange **[14].**

Le comportement d'un métal dans un écosystème aquatique dépend donc des conditions physico-chimiques du milieu ainsi que de ses caractéristiques physico-chimiques **[15].**

Un métal peut être sous différentes formes :

- ion libre hydraté ;
- complexé par des ligands inorganiques ; pairs d'ions inorganiques ;
- complexé par des ligands organiques ; complexes ;
- complexé à des molécules organiques de haut poids moléculaire (lipides, substances humiques, polysaccharides) ;
- adsorbé sur des colloïdes inorganiques (FeOOH, Fe (OH) $_3$, Oxydes de manganèse, Ag_2S, argiles …) et organiques ;
- précipité ;
- adsorbé sur des particules organiques, restes d'organismes vivants… **[16,17].**

II. 5. Effet de certains métaux lourds sur l'Homme :

Certains métaux ont des effets bénéfiques, du moins à faible concentration ; cependant, à concentration un peu élevée, ils peuvent devenir nettement toxiques.

Parmi les principaux éléments traces potentiellement toxiques sur l'homme, on peut citer le béryllium, le cadmium, le chrome, le plomb, le mercure, le sélénium, l'argent et l'arsenic **[18,19]**.

L'accident le plus connu par intoxication cadmique est la maladie "***Itai-Itai***", ayant affecté des paysans japonais consommant le riz, irrigué par une rivière recevant lixiviats d'une mine de cadmium. Elle se caractérise par des troubles neurologiques et osseux, ainsi que des lésions rénales et testiculaires. Un effet cancérigène a été mis en évidence chez l'animale et est fortement soupçonné chez l'homme**.**

Suite à l'accident de Minamata qui, en 1954, a touché de nombreux japonais (43 morts) résidant autour d'une baie polluée par des rejets industriels, les mécanismes de l'intoxication chronique par le mercure sont assez bien connus. L'ion Hg^{2+} est méthylé par des bactéries marines. Le méthyle mercure ainsi formé s'accumule de façon importante dans les chaînes trophiques aquatiques ; il s'accumule chez l'homme, dans la myéline, les membranes cellulaires, les hématies et entraîne de graves troubles nerveux et sensoriels. Il a, de plus, un effet mutagène important **[18].**

Les sources d'exposition de l'homme au plomb sont principalement l'atmosphère des villes, les aliments et les boissons contaminés, et l'eau de distribution **[20].**

Le plomb provient des rejets miniers ou la corrosion des tuyauteries anciennes, mal protégées par les dépôts de sulfates ou de carbonates.

Inhalé ou ingéré, il perturbe en premier lieu la synthèse de l'hémoglobine, ainsi que le système nerveux. Il s'accumule ensuite progressivement dans le squelette. Les manifestations cliniques de l'intoxication aiguë (saturnisme) sont : anémie, céphalée, violentes coliques, polynévrite périphérique et encéphalopathie.

Des études épidémiologiques récentes ont mis en évidence une déficience du quotient intellectuel de 1 à 10 points chez les enfants dont la concentration de plomb dans les dents était supérieure à 20 ppm. Par ailleurs, on n'écarte pas non plus l'éventualité d'une action nocive du plomb, même à faible dose sur le développement du système nerveux du fœtus. Par contre, le plomb ne semble doté d'aucun effet tératogène ou cancérogène **[18,19].**

II.6. contamination de l'environnement par le cadmium :

- Les raffineries de cadmium (émission dans l'atmosphère et rejets dans les cours d'eau) ;
- Les rejets industriels et principalement des ateliers de galvanoplastie (rejet dans les cours d'eau) ;
- Les engrais phosphatés et les insecticides (pénétration dans les sols ; contamination des cours d'eau) ;
- Les pneumatiques et huiles pour moteur (émission d'eau dans l'atmosphère) **[41]** ;
- Le cadmium parvient dans les eaux avant tout par dépôt à partir de l'air, mais aussi par les eaux de précipitations véhiculées dans les chéneaux (des chéneaux zinguées contiennent toujours du Cd) et par l'eau de ruissellement des décharges d'ordures **[11]** ;
- Le cadmium peut aussi être entraîné par les pluies à partir des fumées industrielles **[21]** ;
- Une dernière forme de contamination des eaux par le cadmium est représentée par l'utilisation de canalisation galvanisée et l'emploi de soudeurs argent-cadmium dans ces canalisations **[20].**

II. 6.1. Effet du cadmium sur l'environnement

D'après les directives européennes sur la protection de l'eau le cadmium appartient dans une première liste appelée "***liste noire***" reprend une série de composés considérés comme très dangereux pour l'environnement. Ces produits cumulent en générale. Les caractères de liante toxicité de bioaccumulation et de persistance dans le milieu **[22].**

Et à cause de la possibilité de son introduction répandue et incontrôlée dans l'environnement, le cadmium a été nommé « *l'élément dissipé* » **[23].**

Les flux des déchets industriels de cadmium finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent par exemple de la production du zinc, des engrais bio-industriels. Du calcium peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Grâce à la mise en place des lois, peu de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries.

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouve dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production. Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols.

Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols et cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre **[25,26].**

II. 6.2. Techniques d'élimination du cadmium de l'eau

Les méthodes les plus couramment employées pour l'élimination de cadmium sont l'adsorption, la précipitation et l'échange d'ions **[20].**

L'échange d'ion peut être appliqué comme traitement final ou comme procédé de récupération, c'est un procédé relativement coûteux mais généralement efficace; quant à l'élimination des éléments métalliques de l'eau, on étudie l'élimination de micropolluants minéraux dont le Cd et le Zn par complexassions sur des résines reformant des groupes di thiocarbonates **[24].**

Chapitre III Élimination des métaux lourds par adsorption

III.1. Introduction

Les métaux lourds sont des polluants très toxiques, de part de leurs compositions chimiques et ne peuvent pas être dégradés par les bactéries **[27].**

Quelques métaux lourds sont dissous dans les eaux, mais de nombreux autres forment des composés peu solubles dans l'eau et échappent de cette manière au cycle biologique **[11].**

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées **[28].**

III.2.1. Définition

L'adsorption signifie la rétention, sous forme concentrée, d'un soluté (c'est-à-dire : d'une substance dissoute) à l'interface entre un solide et un fluide ; la concentration à cette interface est supérieure à celle qui est présente dans la masse du fluide **[28,29].**

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces mais on cherche à l'exploiter en employant des solides à porosité élevée **[30].**

L'adsorption d'une substance par un solide est la fixation des molécules du soluté en contact avec la surface du corps sans qu'il y ait réaction chimique entre eux. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant.

Nous limiterons cette étude à l'adsorption solide/liquide, car elle seule concerne notre travail. Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé fixé est appelé adsorbât. L'interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant met en jeu des forces de natures différentes de type physique et/ou chimique.

III.2.2. Mécanisme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes (figure III.1) faisant appel à des processus diffusionnels. En particulier, quatre phases peuvent être distinguées :

1. Première étape : Transfert du soluté de la phase liquide vers le film liquide entourant la particule absorbante.
2. Deuxième étape : Transfert du soluté au travers de la couche limite à la surface de la particule absorbante : diffusion externe.
3. Troisième étape : Transfert de la surface vers les sites adsorbants (sites actifs) : diffusion intra-particulaire dans le solide (dans les micros et macros pores).
4. Quatrième étape : Adsorption des solutés dans le réseau microporeux, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. **[31]**

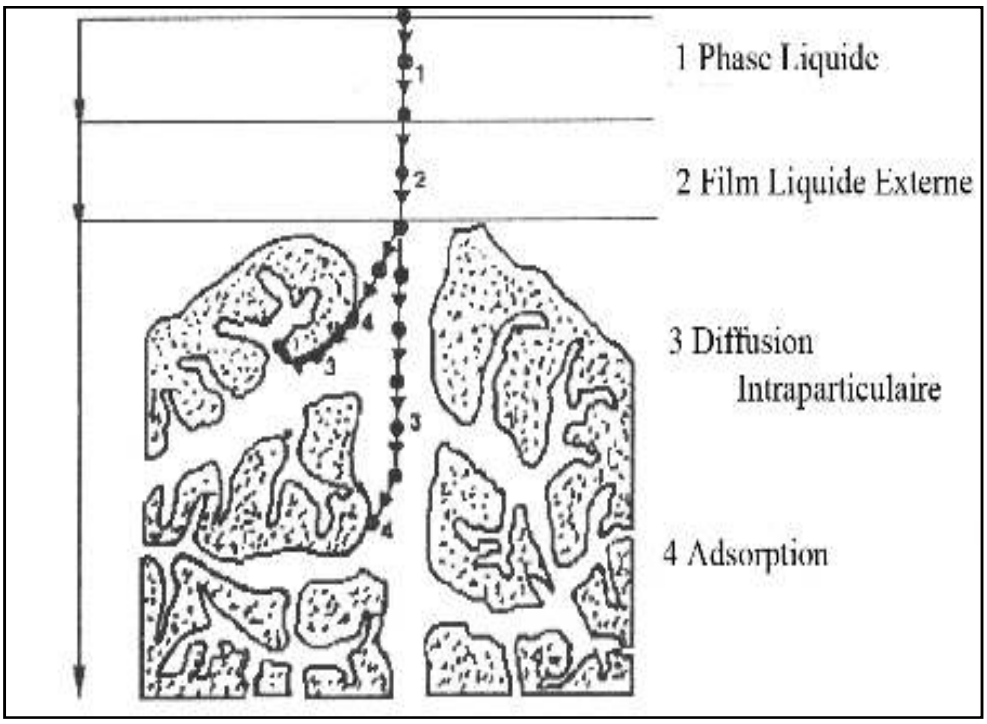


Figure III.1 : Mécanisme d'adsorption

III. 3. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

a) L'adsorption physique

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. **[28, 32, 33, 34,35]**.

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de VAN DER WAALS et les forces dues à l'interaction électrostatique de polarisation ; dipôle et quadripôles pour les adsorbants ayant une structure ionique **[28]**.

Dans la physisorption, il n'y a pas de transfert d'électrons. Elle n'est pas spécifique et peut être multicouche. L'adsorption physique est généralement réversible car l'énergie mise en cause est faible, de l'ordre de quelques kilocalories par mole **[30].**

b) L'adsorption chimique

Elle correspond à la création de véritables liaisons chimiques par le transfert électronique entre les molécules de l'interface des deux phases. Ces liaisons sont de type covalent, mais elles peuvent être légèrement polarisées.

Les énergies mises en jeux sont plus grandes que dans le cas de physiosorption. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures encore plus élevées **[30].**

Les deux types d'adsorption chimique et physique se diffèrent et on peut expliquer où figurer une comparaison entre les deux dans le tableau suivant, **[36,37].**

Tableau III.1 : **Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [36,37].**

Paramètres	***Adsorption physique***	***Adsorption chimique***
Nature de l'interaction	Liaisons de VAN DER WAALS	Liaisons chimiques
Distance d'équilibre	4 à 6 A°	< 3 A°
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches > 1	Formation de monocouche 1

III. 4. Méthodes d'adsorption

a) Adsorption statique

Dans l'adsorption statique, qui est effectuée dans un espace clos, l'adsorbant finement divisé est introduit dans le fluide contenant l'adsorbat, la répartition uniforme est assurée à l'aide d'une agitation rigoureuse **[38].**

b) Adsorption dynamique

L'adsorption dynamique est utilisée spécialement en milieu gazeux. Elle consiste à faire traverser une couche d'adsorbat fixe, mobile ou fluidisé par un courant à traiter **[38].**

III. 5. Cinétique d'adsorption et mécanismes mis en jeu

La cinétique proprement dite n'est pas encore décrite de façon satisfaisante par les équations, les mécanismes d'adsorption des cations métalliques sur les biopolymères sont très compliqués car ils impliquent la présence de différentes interactions **[39,40].**

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption **[41,42]**.

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
2. Transfert de la solution à l'intraparticule de sites actifs (diffusion interne).
3. Une migration en surface : qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée.
4. Fixation sur des sites particuliers appelés sites actifs **[42], [43], [44].**

III.6. Ordre cinétique de l'adsorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre.

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme **[45**] :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \qquad \textbf{(III.6.1)}$$

Avec Q_e et Q_t (mg/g) respectivement les quantités du cadmium adsorbées à l'équilibre et a un temps t, et K_1 (min^{-1}) constante cinétique de la réaction d'adsorption.

Le tracé de Ln (Q_e - Q_t) en fonction du temps pour le cadmium avec les quatre adsorbants donne une forme linéaire. Les valeurs de K_1 ont été calculées à partir des pentes de ces droites.

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme **[46]** :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t) \quad \textbf{(III.6.2)}$$

Avec K_2 (mg/g. min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$t/Q_t = \left(\frac{1}{Q_e}\right).t + 1/K_2 {Q_e}^2 \quad \textbf{(III.6.3)}$$

La constante K_2 peut être déterminée à partir de la pente de la droite t/Q_t en fonction du temps.

6.1. Coefficient de diffusion intraparticulaire :

L'expression de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{Q_t = K_d\, t^{1/2}}$$

Où

Q_t : représente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t ($mg.g^{-1}$)

K_d : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg.g^{-1}.min^{1/2}$). **[47]**

III. 7. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée.

III.7.1. Adsorption solide/liquide

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

de la matrice solide. Les supports solides adsorbants sont de nature diverse : les matières organiques, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, les argiles, les carbonates, voire même les silicates.

Deux approches différentes (empiriques au travers des isothermes ou conceptuelles par l'utilisation de modèles de complexassions et d'échange permettant maintenant d'intégrer les cinétiques des réactions) sont généralement utilisées pour modéliser le phénomène de sorption. Elles tendent à étudier celui-ci dans des conditions d'expérience où l'équilibre est atteint. [**52]**

Les isothermes d'adsorption, obtenues à partir d'essais en laboratoire, retranscrivent la quantité adsorbée sur le solide en fonction de la concentration résiduelle. Ces courbes présentent en règle générale trois types de formes caractéristiques selon les processus en jeu: linéaire (à partir de laquelle on peut définir un coefficient de distribution, Kd), parabolique (décrite par l'équation de Freundlich) ou hyperbolique (décrite par une équation de type Langmuir). [**52]**

Les éléments métalliques et les composés organiques non polaires hydrophobes ont une grande tendance à s'adsorber sur les phases solides en présence.

Toutefois, de nombreux paramètres peuvent affecter le degré de répartition des substances entre les phases liquides et solides, et notamment :

Les conditions physico-chimiques du milieu, dont le pH ;

- les propriétés intrinsèques des substances et des sites d'adsorption (contribuant à la force de liaison chimique existante) ;
- le nombre de types de sites d'adsorption et leur concentration totale respective (souvent approchée par une mesure de la capacité d'échange cationique-CEC).

La relative non-réversibilité des phénomènes d'adsorption, constatée sur un grand nombre de substances organiques (molécules mères et métabolites) et minérales, se traduit par un phénomène d'hystérésis qu'il convient de prendre en considération dans les études de transfert.

Dans les eaux superficielles, ce processus peut intervenir tant sur les matières en suspension que sur les sédiments déposés dans le fond et sur les berges des cours d'eau, lacs et autres eaux de surface [**52].**

III.8. Modélisation de l'adsorption

III.8.1. Loi de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a une origine purement empirique. En effet, contrairement à Langmuir qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante avec le taux de recouvrement de la surface du solide, Freundlich suppose une variation logarithmique de cette enthalpie en fonction du taux de recouvrement. Ce model est donnée par la relation **[49]** ;

$$Q_e = K_F {C_e}^{1/n} \qquad \textbf{(III.8.1)}$$

Avec K_F (mg/g) (mg/l)$^{-1/n}$ et n sont des constantes caractéristiques du système de Freundlich, ils sont des indicateurs respectivement de la capacité et de l'intensité d'adsorption, leur détermination est effectuée à l'aide de l'équation de Stumm et Morgannn, (1981).

L'équation de linéarisation c'écrit comme suit ;

$$Ln Q_e = Ln\, K_F + 1/n\ \ln(C_e) \qquad \textbf{(III.8.2)}$$

III.8.2. Relation de Langmuir

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir : **[49]**

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement du solide s'effectue en couche mono moléculaire.
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption.
- Il n'y a pas de gènes stériques des molécules adsorbées sur deux sites voisins.
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

Le modèle de Langmuir est défini par la relation suivante : **[53]**

$$Q_e = Q_{max} \frac{K\,C_e}{[1+K\,C_e]} \qquad \textbf{(III.8.3)}$$

Avec :

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

Q_e **:** Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ($mg\ g^{-1}$).

Q_{max} **:** Capacité maximale d'adsorption en monocouche ($mg\ g^{-1}$).

K **:** Constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption ($l\ mg^{-1}$).

La linéarisation de l'équation (III.8.3) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}\,K} + \frac{C_e}{Q_{max}} \qquad \textit{(III.8.4)}$$

III.9. Formes et modèles des isothermes d'adsorption

III.9.1. Forme générale des isothermes

Les isothermes d'adsorption / désorption présentent en général trois zones, chaque zone correspondant a un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit. (Figure III.1).

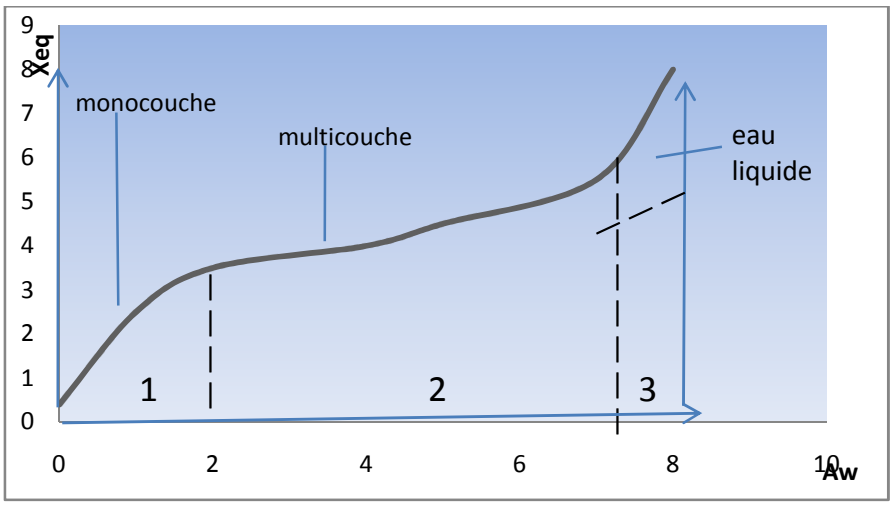


Figure.III.1 différents zones des isothermes d'adsorption [50].

Zone 1 : Constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du produit

Elle est caractéristique de l'action des forces VAN DER WAALS entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau constitue progressivement une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores des produits, l'eau est dans l'état rigide en raison de l'importance des forces de liaison entre les molécules d'eau et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.

Zone 2 : Adsorption des molécules sur la monocouche initiale

L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.

Zone 3 : Eau est présente à l'état liquide dans les pores des matériaux

L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau micro capillaire constitue une phase continue.

Cette description très générale des isothermes d'adsorption a été reprise d'une manière plus précise par L'IUPAC qui a établi six types différents d isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité(Figure.III.2). **[50]**

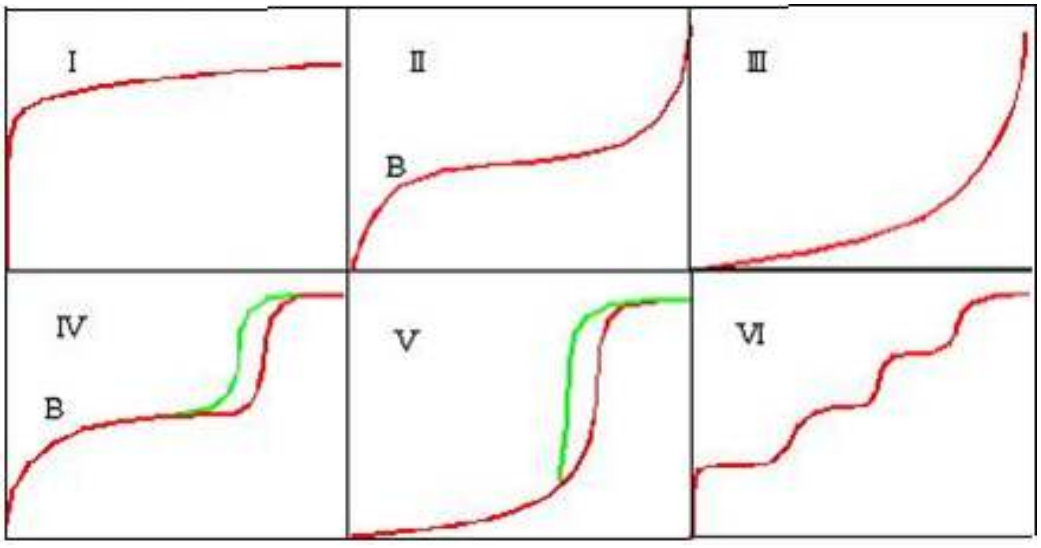


Figure.III.2 : Les isothermes selon L'IUPAC. [50]

Type I : Le milieu ne contient que des micropores saturés pour faible valeur de P/P_s, il ne se produit aucune adsorption pour les valeurs élevées qui permettraient de remplir des méso pores.

Type II : Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractérisée d'une adsorption multimoléculaire : épaississement progressif de la couche adsorbée.

Type III : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux-gaz sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

Type IV : L'isotherme est identique à celle du type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu méso pores dans lequel se produit une condensation capillaire, le phénomène n'est pas réversible, on observe en générale une hystérésis entre les courbes d'adsorption et désorption.

Type V : Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux-gaz sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

Type VI : Lette isotherme correspond a un milieu poreux dans lequel les couches se formes les unes âpres les autres. **[50]**

Les isothermes réelles obtenues expérimentalement ne correspondent que rarement de manière rigoureuse à l'un des types précités. Il faut donc interpréter chaque portion de l'isotherme en fonction des isothermes types pour interpréter une isotherme expérimentale.

III.10. Facteurs influençant l'adsorption :

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles….
- Les caractéristiques de l'adsorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire…
- Les paramètres physiques : tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption **[30].**

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales **[56].**

III. 11. Nature d'Adsorbant :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants; cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse), peuvent avoir des intérêts pratiques. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) Tableau.III.2 **[28].**

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement de l'eau pour leurs propriétés sorptives : alumine (Al_2O_3), gel de silice, terre de Fuller, terre à diatomées, tamis moléculaires, résines à macrospores, résines à macrospores échangeuses d'ions ; dioxyde de manganèse et même flocs de sulfate d'aluminium et silice activée. Cependant, plus que toutes ces matières, le charbon actif est considéré comme un bon adsorbant **[29].**

Tableau III.2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants **[57,51].**

Adsorbants	**Nature**	**Surf spécif (m^2/g)**	**Masse vol.app.(Kg/m^3)**	**Utilisation**
- Charbons actifs	-Végétale, animale	400	300 à 600	Tous traitements
-Zéolites	-Aluminosilicates	500 à 800	600 à 750	Petites molécules
-Gels de silice	-Silice	600 à 800	700 à 800	Composés polaires
-Alumines activées	-Trihydrates d'alumine	200 à 400	800 à 950	Séchage
-Adsorbants polymères	-Plastiques	100 à 700	400 à 700	Composés organiques
-Nanotube de carbone	- Graphites, graphéne	1315	1300	Tous traitements

Partie Expérimentale

Chapitre IV. Matériel et méthodes

IV.1. Introduction

Nous avons réparti la partie expérimentale en trois étapes :

- Synthèse des nanocomposites les nano - (oxyde de fer/NTCs), différents paramètres ont été étudiés : rapport NTC/oxyde de fer, pH de la solution…
- La caractérisation des nanocomposites obtenus par spectroscopie infrarouge (FTIR) et la détermination du point de charge nulle PZC .
- Enfin une étude systématique de l'élimination du cadmium par adsorption : la cinétique d'adsorption, l'établissement des isothermes d'adsorption et mise en évidence de l'effet de certains paramètres opératoires tels que la vitesse d'agitation et le pH.

IV.2. Synthèse des nanocomposites

IV.2.1.Produits chimiques

Les nanotubes de carbones biparois utilisées nous ont été fournis par le CIRIMAT (centre de recherches interuniversitaire des matériaux) de Toulouse, ils ont été synthétisés par la méthode CVD (dépôt chimique en phase vapeur). Les différents produits chimiques utilisés durant notre étude n'ont subi aucune purification préalable et sont regroupés dans le tableau IV.1

Tableau IV.1. Produits chimiques utilisés

Produit chimique	origine	pureté
Acide nitrique	Para analisis (Panreac)	93%
Acide chloridrique	Para analisis (Panreac)	97%
Hydroxyde d'ammonium	Para analisis(Panreac)	90%
Hydroxyde de sodium	(Panreac)	/
Éthanol	(Panreac)	96%
Chlorure ferrique ($6h_2o$)	(Panreac)	/
Chlorure ferreux ($4h_2o$)	Sigma-Alorich	/
NTCs (biparois)	CIRIMAT	

IV.2.2. Protocole expérimental :

La préparation du composite NTC/nano-oxyde de fer a été réalisée comme suit :

1. Une solution mixte à 0,1M de chlorure ferrique hexahydraté et 0,05M de chlorure ferreux tétrahydraté avec un rapport molaire 1/2 a été préparée.
2. Un volume de 10ml de BPCNT oxydé (les NTCs de concentration de 10g/l ont été agités fortement a l'aide d'une cuve à ultrasons) a été ajouté en suspension dans la solution et mélangés pendant 2 h.
3. A une température de 70°C et à périmètre constant, une solution deNH_4OH 5M a été ajoutée goutte à goutte pour précipiter les oxydes de fer.
4. Le mélange a été ajusté à diffèrent pH (6, 8, 9, 10 ,11) pendant 1 h sous agitation en utilisant deux solutions de 0.1M de HCL et 0.1M de NaOH.
5. 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 composite obtenu a été séché dans une étuve à 100 ° C pendant 2 h. **[62].**

Les cinq nanocomposites synthétisé avec les différents pH sont :

L'échantillon A : pH = 11 est nommé NC11

L'échantillon B : pH = 8 est nommé NC8

L'échantillon C : pH = 6 est nommé NC6

L'échantillon D: pH = 10 est nommé NC10

L'échantillon E : pH = 9 est nommé NC9

Aussi on a préparé un échantillon avec pH= 10 mais avec un volume de BPNTC égale à 5 ml nommé BP-NOF.

IV.3. Caractérisation des produits synthétisés

IV.3.1. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge

Pour mettre en évidence et l'identification des groupements fonctionnels qui caractérisent les nanocomposites synthétisés, nous avons procédé en premier lieu à une analyse par spectroscopie infrarouge.

La première étape pour cette analyse consiste à préparer des pastilles de KBr : 1mg de la substance à analyser a été mélangé à 0,25g du bromure de potassium pur séché initialement à 105°C. Le mélange est comprimé à une pression de 10 bars.

La pastille est placé dans un spectrophotomètre IR à transformée de fourrier de marque Jasco model FT/IR 4100 type A OMNIC qui mesure dans une bande entre 4000-400 cm^{-1} avec un détecteur sulfate triglicine deuteré (DSTG) à température stabilisée et une séparatrice de radiation en Ge/KBr qui se compose d'une fente type globar et d'un système de processus digital (SPD), les fenêtres utilisées sont de (CaF_2), entretoise en téflon de 0.5 mm d'épaisseur et de 4 cm^{-1}de résolution.les spectres enregistrés sont traités avec le logiciel Winfirst.

Pour confirmer la synthèse du nouveau matériau, nous avons procédé à une analyse des nanotubes de carbone purs et les nanotubes de carbone mélangés à l'oxyde de fer pour réaliser une étude comparative.

IV.3.2. Détermination du PZC (point de charge nulle)

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm **[58].**

Les titrages ont été réalisés à l'aide d'acide nitrique HNO_3 et d'hydroxyde de sodium NaOH 0. 01M dans une solution d'électrolyte $NaNO_3$ 0.01M, à l'aide d'une burette graduées (dosage acido-basique), les mesures ont été effectuées avec un ph mètre ayant une électrode en verre (figure IV.1).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm(1992). Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acido-basiques de surface. Ces réactions sont décrites par l'équation de conservation de masse (Kraepiel et Al ., 1998) basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères :

$$[S - OH_2^+] \Leftrightarrow SOH + H^+$$

$$SOH \Leftrightarrow SO^- + H^+$$

Avec

$$K_{A1} = [H^+].\,[SOH]/\,[S - OH_2^+]$$

$$K_{A2} = [H^+].\,[SO^-]/\,[S - OH]$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[S]_{tot} = [S - OH_2^+] + [S + OH] + [S - O^-]$$

Il est alors possible de déterminer le Ph pour lequel la charge du solide est globalement nulle ;

$$Ph_{PZC} = ½ (Pk_{a1} + pK_{a2})$$

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q :

$$Q = (C_a - C_b + [OH^-] - [H^+])/m$$

Avec

Ca : concentration d'acide ajoutée.

Cb : concentration de la base d'ajoutée.

$[OH^-]$: concentration des ions hydroxyde.

$[H^+]$: concentration de l'hydronium.

m : masse d'adsorbant traité.

La figure ci-après schématise le montage de détermination du point de charge nulle.

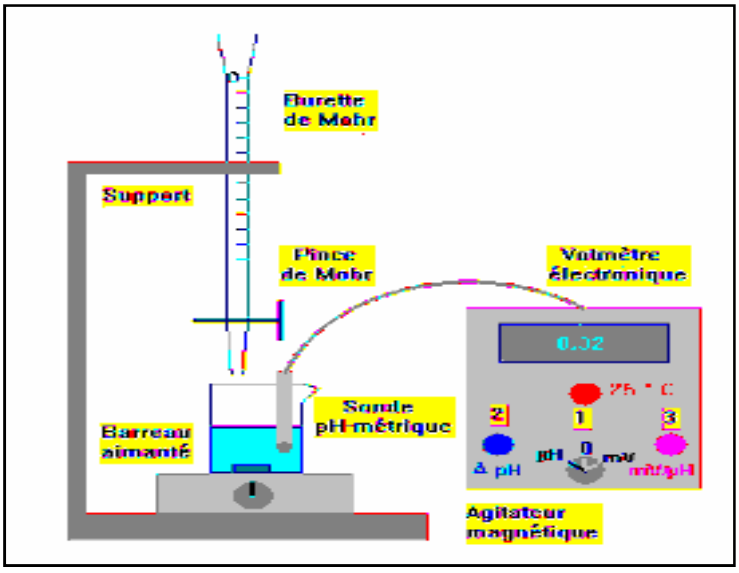


Figure IV.1.Titrage potentiométrique déterminant le PZC

IV.4. Les expériences de l'adsorption

Les applications d'adsorption ont été réalisées en plusieurs étapes

On note que tout les teste ont été effectuer a l'aide de l'appareil du spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).

- ***Préparation la solution de cadmium***

On prend 100 ml de solution de cadmium de concentration 20mg/l préparé à partir d'une solution mère 1 g/L de sulfate de cadmium ($Cd.SO_4$) en ajoutant 1 L d'eau distillé avec une masse de 1 g de ce dernier.

- ***Établissement de la courbe d'étalonnage***

Tout les teste d'adsorption sont effectuer avec la spectrophotométrie d'absorption atomique qui est une méthode comparative, elle implique un étalonnage dont les résultats dépendront de la représentativité des solutions étalons par rapport aux inconnues. La gamme d'étalonnage doit, autant que possible, être comprise autour des valeurs des concentrations des échantillons à doser. La mesure de l'absorbance de ces solutions étalons permet d'établir une courbe des absorbances en fonction des concentrations connues de la molécule du cadmium pris en compte.

Avant chaque mesure dans l'appareil de l'adsorption atomique on passe par une courbe d'étalonnage pour le dosage du cadmium en préparons a partir de la solution mère du cadmium 1g/L des concentrations différentes comme dans le tableau V.1:

V.1.Tableau de la courbe d'étalonnage :

Concentration (mg/l)	1	2	5	10
Absorbance	0.136	0.330	0.477	0.763

- ***Effet de masse d'adsorbant :***

On fait une optimisation de masse des nanocomposites obtenus à cause des quantités minime récupérée avec l'expérience suivante ; on prend une solution de 100 ml de cadmium 20mg/l et on ajoute les différentes masses d'adsorbant (tableau V.2) avec une agitation pendant 24h.

- ***La cinétique d'adsorption*** :

La cinétique d'adsorption exprime la concentration éliminée par le matériau, la concentration résiduelle du polluant ou encore le pourcentage de l'élément éliminé en fonction du temps. On peut aussi en déduire l'ordre de la réaction et le temps d'équilibre (temps de contacte).

L'expérience déterminant la cinétique d'adsorption a été effectuée comme suit:

- Prendre une masse d'adsorbant (0.09g qui donne le meilleur rendement d'élimination).
- Mélanger avec 100 ml de solution de cadmium.
- Agiter en variant le temps de contact (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 180…minutes).
- Dans une série de flacons de 250 ml, mettre sous agitation magnétique une masse étudiée d'adsorbants (0.09g) et 100 ml d'une solution de cadmium (20 $mg.L^{-1}$) à un pH=6 et une température de 25°C à des intervalles de temps réguliers.

- ***Isotherme d'adsorption :***

L'isotherme d'adsorption est une relation entre la concentration dans la phase liquide et la quantité adsorbée par les adsorbants à une température et pH donnés. Elle consiste à mettre en contact pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique.

Dans plusieurs flacons, on mélange la solution de 100ml de cadmium (concentration 20mg/l) avec différentes masses d'adsorbant pour chaque type en assurant une agitation dans le secoueur pendant 90 min et on refait l'expérience mais on inverse, la masse d'adsorbant ajouté est constante (la masse qui donne le meilleur rendement) avec des concentrations de cadmium différentes (10mg/l, 15mg/l, 20mg/l, 25mg/l).

La vitesse d'agitation pour l'ensemble des opérations a été fixée à 200 coup/min pour l'ensemble des manipulations et à un pH variant entre (8, 5-9).

Une fois l'adsorption en solution terminée, les solutions sont par la suite séparées du solide par filtration. Le surnagent est récupéré, est ensuite analysé par un spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Philips SP9.

Étude comparative :

On a effectué aussi des tests comparatifs dans les mêmes conditions opératoires en utilisant le charbon actif ; adsorbant commercial et les NTCs à l'état pur.

- Teste de pH : Dans cette étude les expériences ont été effectuées dans une température à 25°C, avec une agitation continue de 120 coup/min avec une concentration initiale de 20mg/l, et une masse d'adsorbant de 0.09g pour tous les adsorbants.

On a effectué deux différents testes :

a) pH de la solution : le pH de la solution du cadmium a été varié entre (3, 4, 5, 6, 7, 8) par addition de HCl (0,1N) l'acide chlorhidrique dans la partie inferieur à sept et avec l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1N) dans les valeurs supérieure à sept.

On prend six flacons de 100 ml de solution de cadmium de concentration 20 $mg.L^{-1}$ et on prend le pH de solution qui est égale a 6.47, après on fait un ajustement à l'aide d'acide HCl 0.1N ou avec la base NaOH 0.1N après on ajoute la masse d'adsorbant 0.09g et on agite dans le secoueur pendant un temps T_e=90 min. Après filtration le surnageant a été analysé avec un spectrophotomètre d'absorption atomique.

b) pH de l'adsorbant (le nanocomposites synthétisé)

Les cinq adsorbant ont été ajusté à pH (6, 8, 9, 10, 11) et ensuite ajouter 0.09g à chacun a 100ml de solution de cadmium pH = 6.47 dans des flacons agité avec le secoueur pendant 90 min.

- ***Effet de la vitesse d'agitation***

L'expérience de la vitesse d'agitation a été accomplie pour connaître son influence dans la réaction entre l'adsorbant et le polluant. On prend cinq flacons de 100ml de solution de cadmium concentré à 20mg/L et on ajoute une masse d'adsorbant de 0.09g avec un temps de contacte égale a 90min en variant la vitesse du secoueur pour chaque flacon comme suit ; vitesses= (0 coup/min ; 50 coup/min ; 100coup/min ; 150 coup/min ; 200 coup/min ; 250coup/min).

IV.5. Détermination des paramètres

IV.5.1. Calcul du rendement d'élimination

Le rendement d'élimination du cadmium est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\boldsymbol{R}\ \% = \frac{\mathbf{co} - \mathbf{ci}}{\mathbf{co}} * \mathbf{100}$$

Avec :

R : le rendement d'élimination du cadmium (%).

C_o : concentration initiale du cadmium (mg/l).

C_i : concentration résiduelle du cadmium (mg/l).

IV.5.2. Calcul de la quantité de cadmium adsorbée

La quantité adsorbée est calculée avec la relation suivante :

$$\mathbf{Q} = (\mathbf{Co} - \mathbf{Ci}) * (\frac{\mathbf{v}}{\mathbf{m}})$$

Avec :

Q : quantité du cadmium adsorbée

Co : concentration initiale du cadmium (mg/L)

Ci : concentration résiduelle du cadmium (mg/L)

V : volume de solution du cadmium (L)

m : Masse d'adsorbant ajoutée à la solution du cadmium (mg).

Chapitre V. Résultats et discussions

Introduction

L'objectif de ce travail est la préparation des nanocomposites à base de nanotubes de carbone et d'oxyde de fer, la synthèse a été réalisée à différents pH,

Dans ce chapitre les différents résultats seront exposés obtenus sur

- Les rendements de synthèse en fonction du pH.
- Caractérisation des produits obtenus par FTIR et par détermination du point de charge nulle
- Application des matériaux dans l'élimination du cadmium par le procédé d'adsorption

V.1 rendement de synthèse :

Les nanocomposites obtenus avec 1 mg de NTC à différents pH sont représentés sur le tableau ci-dessous :

Tableau V.1. Masses de matériaux obtenus.

adsorbant	pH	Masse obtenue (g)
NC11	11	1,63
NC10	10	1,55
NC9	9	0,91
NC8	8	0,91
NC6	6	0,90

On remarque que le pH=11 donne la masse la plus élevée en matériaux qui sont d'une granulométrie fine et d'une couleur noir (couleur de l'oxyde de fer et du nanotube de carbone).

On remarque que plus le pH augmente, plus la masse de nanocomposites augmente jusqu'à atteindre le maximum pour pH=11, notons que pour un pH très basique, la masse de produit demeure inchangée. On note aussi que l'étude d'adsorption été sur le NC11, NC10, NC8 et NC6.

La présence des groupements hydroxydes OH- favorise la fixation des nanotubes de carbone (hydrophobes) sur les oxydes de fer, ce qui justifie la masse élevée en ce matériau.

V. 2. Caractérisation des produits de synthèse

V. 2. 1. Analyse par spectroscopie Infrarouge :

L'analyse infrarouge a été réalisée afin de mettre en évidence l'apparition de nouveaux groupements fonctionnels dans la structure des nanocomposites et pour une meilleure compréhension de la structure et composition de ces matériaux) la figure ci-après illustre les spectres correspondants aux produits préparés à différents pH et aussi un spectre spécifique aux NTC pur.

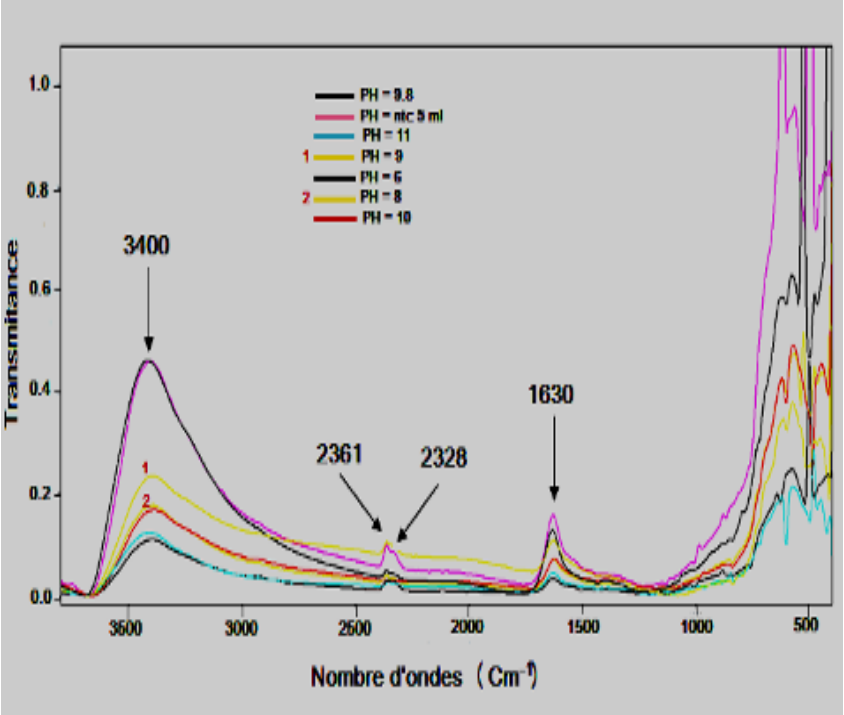


Figure V.2.A spectre FTIR des nanocomposites synthétisés.

A la lumière de ces spectres, il ressort clairement que :

- les spectres possedent deux parties une vers 1500 et 400 cm^{-1} .et l'autre entre 4000 et 1500 cm^{-1}, on remarque une bande d'absorption vers 3400 et 3500 cm^{-1} qui correspond a un groupement -OH
- l'agrandissement du spectre représenté surla figure ci-après dans la région située entre 400 et 700 nm montre clairement l'apparition des pics caractéristiques des

oxydes de fer ,dans cette région, le spectre du NTC pur ne présente pas des pics représentatifs

- pour le pH=11, les bandes sont plus larges et plus nombreux ,ce comportement confirme le rendement élevé obtenu dans ces conditions opératoires.

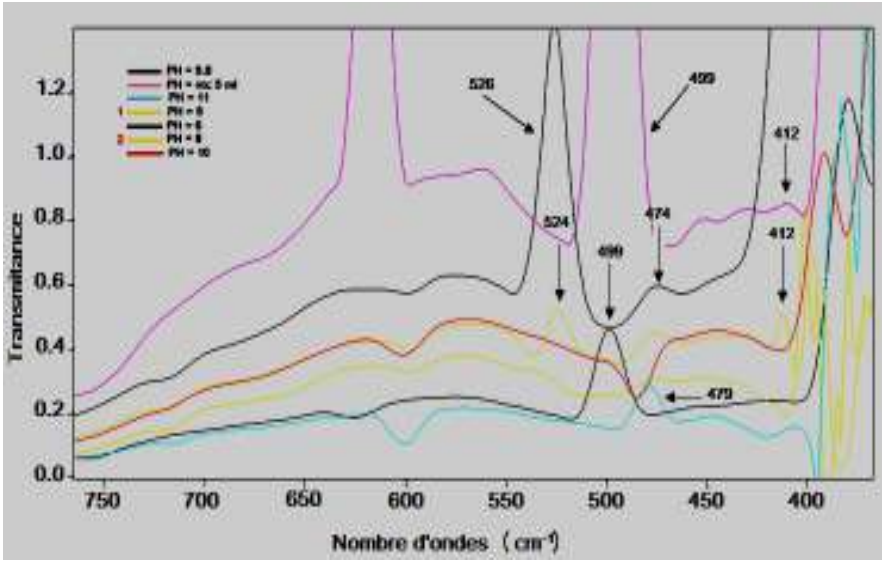


Figure V.2.B. L'agrandissement du spectre FTIR dans la zone 750-400 cm^{-1}.

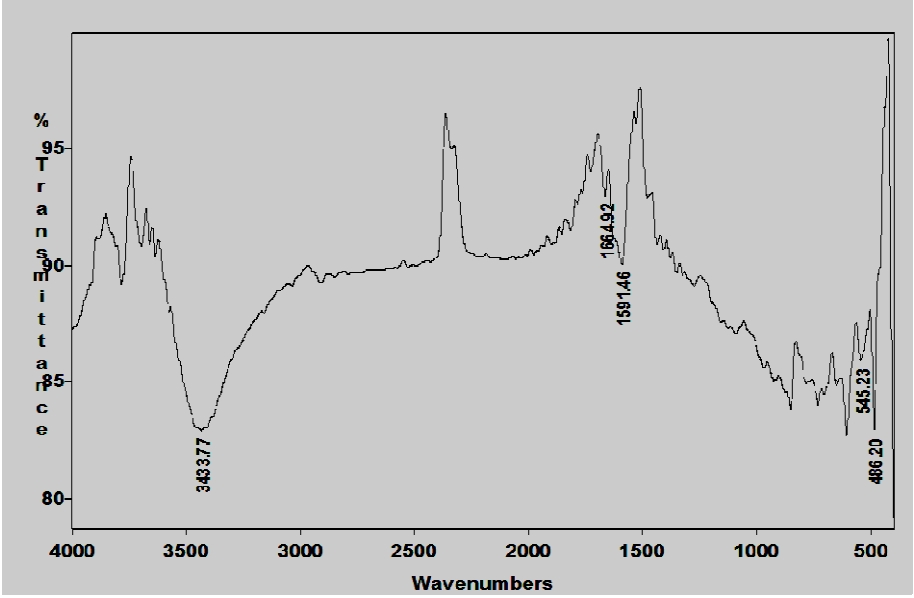


Figure V.2.C. Spectre FTIR du nanotube de carbone biparoi.

Le spectre IR du nanotube de carbone présente des absorptions correspondantes aux liaisons établies entre carbones.

Il est important de rappeler que cette analyse à cet ordre de grandeur (nanomètre) est purement qualitative et donne très peu de résultats sur la structure du matériau. Le recours à la microscopie électronique à transmission est sans doute le seul moyen pour identifier la structure exacte de ces matériaux.

V. 2. 2. Détermination du PZC (point de charge nulle) par zêtamétrie :

Le potentiel zêta permet de prévoir la réactivité des matériaux préparés ainsi que la mobilité électrophorétique des nanocomposites et l'état de la surface aussi détecter le point de charge nulle à différents pH et ainsi expliquer les mécanismes qui régissent le comportement de ce matériau lors de son application en tant qu'adsorbant.

- **Pzc en fonction du pH** :

Les mobilités électrophorétiques des nanocomposites on été uniquement déterminées sur des particules de granulométries infiniment petites a l'échelle nano. Pour les grains de tailles supérieures, les particules décantent dans la solution et la détermination du potentiel devient quasiment impossible.

La figure V.3 montre l'évolution de la quantité de charge surfacique du nanocomposite en fonction de pH pour le NC11. En examinant cette courbe, il apparaît clairement que la quantité de charge calculée augmente dans le même sens que le pH jusqu'a atteindre le zéro (l'intersection avec l'axe de pH). Par la suite, l'allure de la courbe suit le sens de variation du pH.

On peut distinguer trois zones sur cette courbe :

- La première zone a l'intérieur de laquelle la charge totale varie entre (-0.06 et -0.01 C) correspondant aux pH acides, elle se situe dans la plage de pH égale a ($2< pH <6$).

- La seconde zone est située dans l'intervalle ($6< pH <10$).

- La troisième zone est localisé dans la plage ($10< pH <12$).

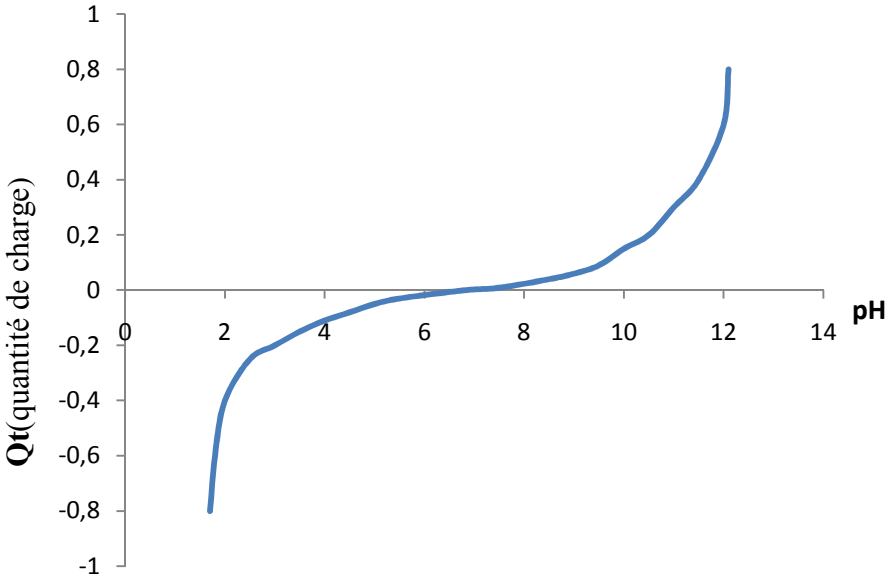


Figure V.3. Détermination du PZC.

.

L'effet du pH sur la variation de charge permet notamment de déterminer le point isoélectrique (PIE) nommé aussi PZC, qui est défini comme étant la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta est nul, ce qui reflète une surface neutre ou non chargée. La valeur obtenue graphiquement a été estimée à 6.82.

L'analyse des nanocomposites par titrage potentiometrique semble déplacer le PIE vers les pH les moins acides. Ceci est lié directement à la modification chimique des groupements fonctionnels à la surface de ces solides. Nous signalons à ce passage que pour des pH > PIE, les nanocomposites présentent des charges positives à leur surfaces et des charges négatives pour des pH < PIE.

V.3. Application des nanocomposites dans l'élimination du cadmium par adsorption

V. 3. 1. Effet de la masse d'adsorbant :

Dans une première étape, le rendement d'élimination du cadmium a été déterminé en fonction de la masse de matériau adsorbant

Les résultats sont illustrés sur la figure V.3 pour le NC11 :

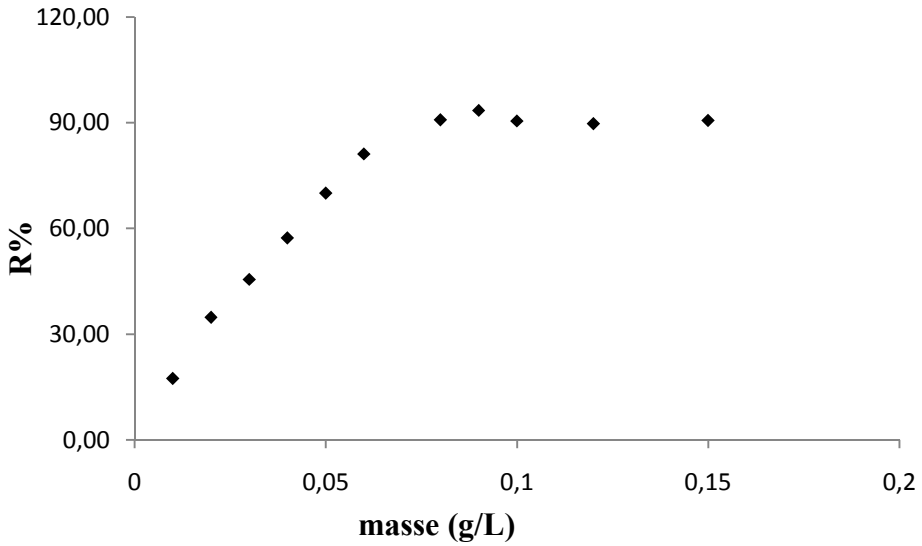


Figure V.3.1. Rendement d'élimination du cadmium en fonction du rapport (masse/volume de la solution) (C_0 = 20mg/l).

Cette courbe montre que le rendement d'élimination ou la quantité du cadmium adsorbée à l'équilibre est d'autant plus importante quand la quantité de l'adsorbant est élevée, ce comportement résulte du fait que le nombre des sites actifs disponible à la surface du matériau adsorbant est plus important jusqu'à atteindre l'équilibre qui correspond à la saturation de la surface.

Un maximum d'adsorption de 93.5% a été est atteint pour une masse en adsorbant de 0.09g, des résultats similaires à l'adsorption du chrome sur le nanocomposite **[62].**

V. 4 .La cinétique d'adsorption du cadmium :

1. Cinétiques d'adsorption :

Les courbes représentant les cinétiques d'adsorption du cadmium, obtenues avec les différents nanocomposites (NC11, NC8) et (NC6, NC10) ainsi que celles obtenues sur nanotube de carbone en poudre (NTC) sont données respectivement sur les Figures V.4A, V.4B, V.4C. Les courbes représentent la quantité du cadmium adsorbée en fonction du temps pour une concentration initiale de 20mg.L^{-1}.

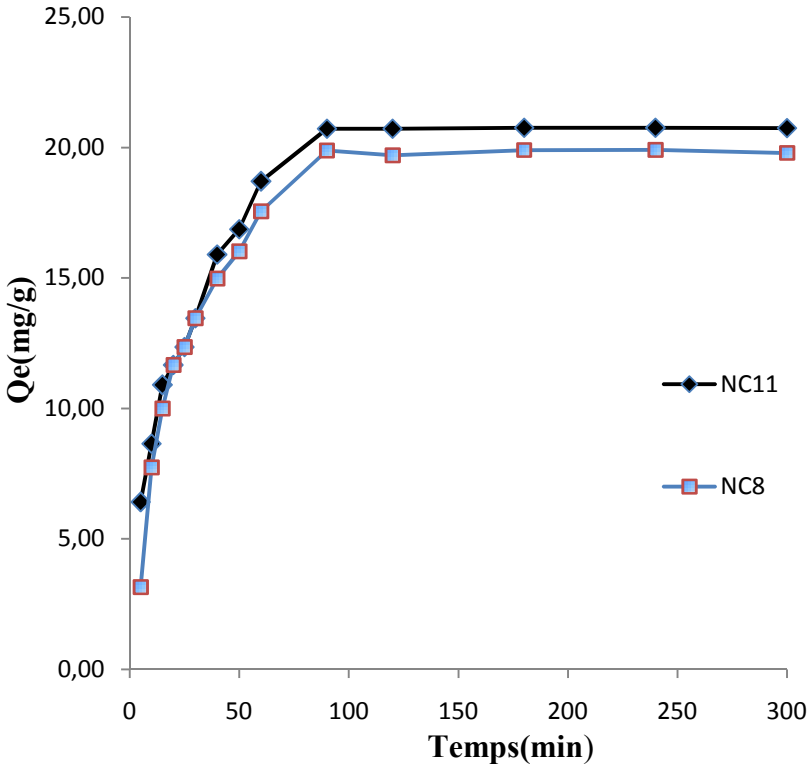


Figure V.4A. Cinétiques d'adsorption du cadmium sur le NC11, NC8.

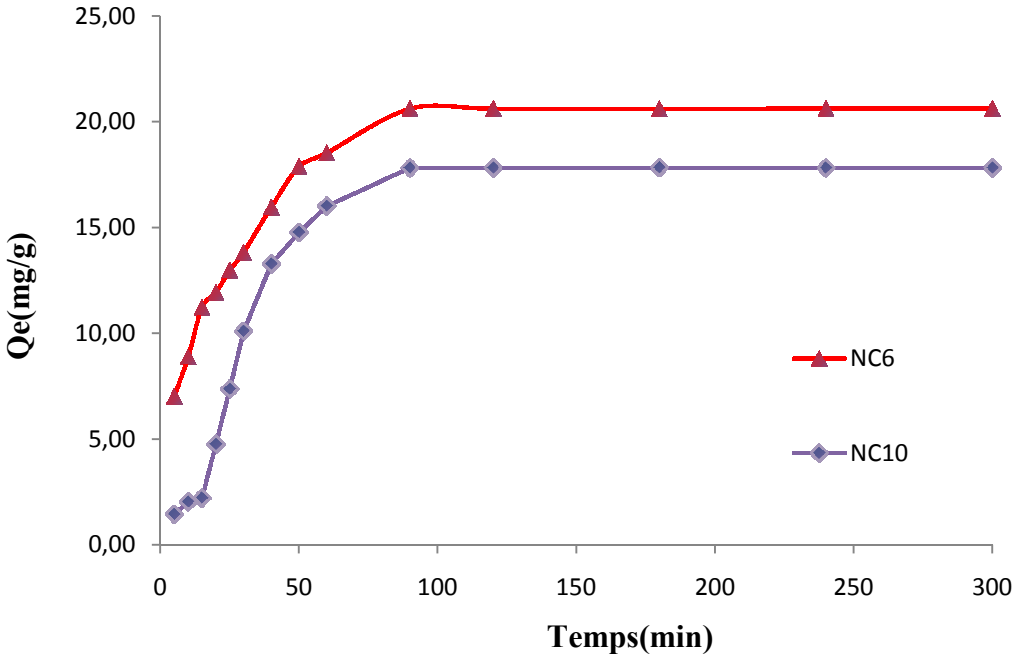


Figure V.4B. Cinétiques d'adsorption du cadmium sur le NC6, NC10.

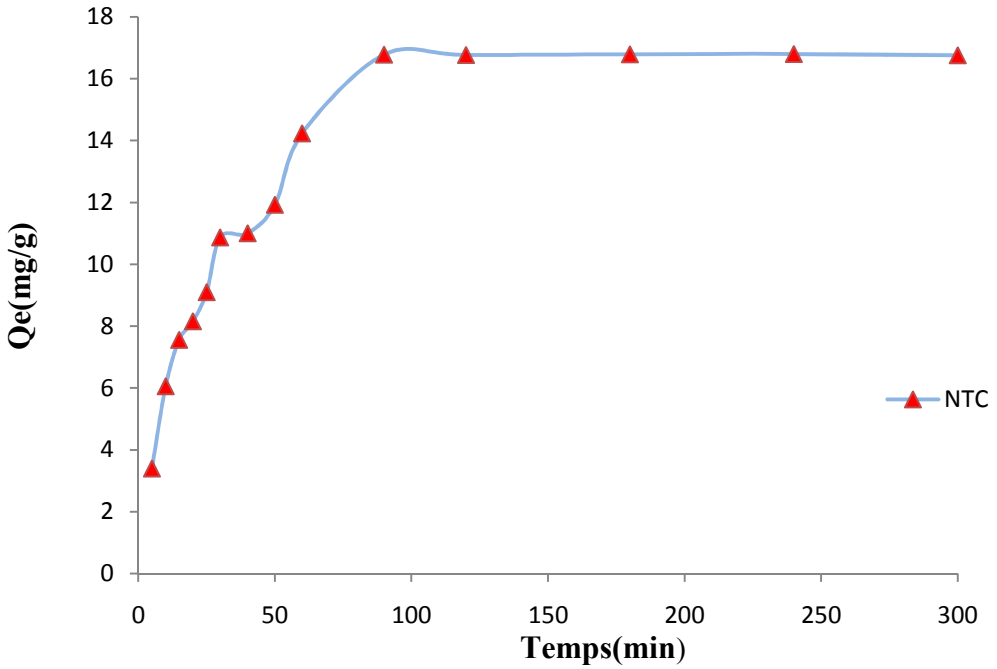


Figure V.4C. Cinétiques d'adsorption du cadmium sur le NTC.

A la lumière des résultats obtenus dans Les figure V.4A, V.4B, V.4C, il apparaît clairement sur les courbes l'existence de deux zones :

- La première partie des courbes révèle une adsorption rapide dés les premiers instants avec des rendements d'éliminations de 93.25% et 90.1% atteints au bout de 90 min respectivement pour les nanocomposites NC11, NC8 et 92.8 %, 89.15% pour le NC6, NC10 dans le même temps de contact.
- Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées n'évoluent presque pas, on remarque un plateau qui correspond bien à l'équilibre.

L'ensemble des résultats sont regroupés dans le tableau V.2 ainsi que la figure V.4 qui montre une étude comparative entre la cinétique d'adsorption des nanocomposites et les NTCs.

Tableau V.2. Comparaison entre les cinétiques d'adsorption.

Echantillon	**Temps d'équilibre Te (min)**	**Quantité adsorbée à l'équilibre Qe (mg/g)**	**Rendement d'élimination R%**
NC11	**90**	**20.72**	**93.25**
NC8	**90**	**19.88**	**90.1**
NC6	**90**	**20.62**	**92.8**
NC10	**90**	**17.83**	**89.15**
NTC	**100**	**16.78**	**90.05**

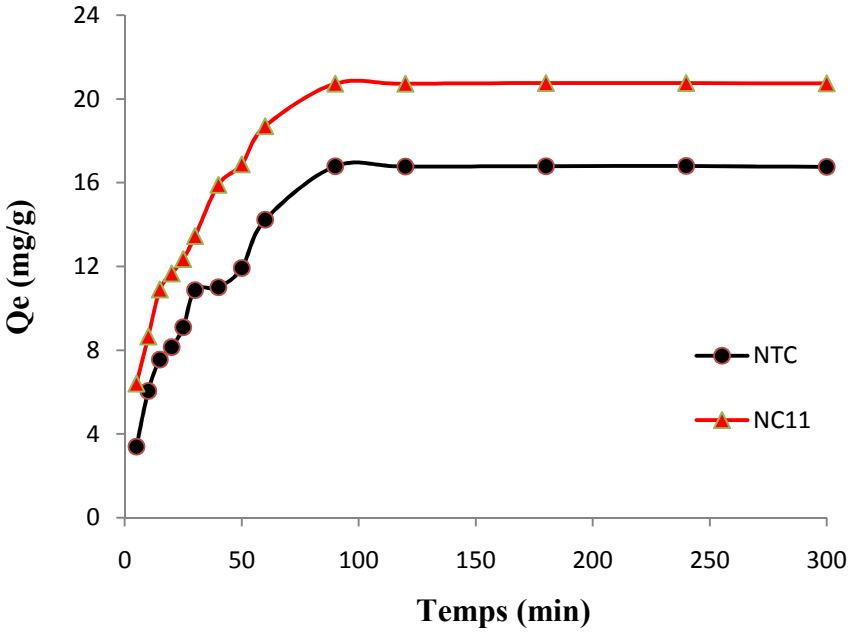


Figure V.4. Cinétique de comparaison entre le NTC et NC11

On remarque que les résultats sont presque semblables sur les NTCs avec un temps d'équilibre égal à 100 (min) est un rendement de 90.05% contrairement au NC11 qui présente un temps de contact égal à 90(min) pour 93,25% de rendement. Les propriétés magnétiques des fers additionnés à la forte capacité d'adsorption des NTC peuvent être à l'origine de ce fort taux d'élimination.

2. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Divers modèles cinétiques sont donnés dans la littérature **[45, 46, 47]** pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Nous avons utilisé, dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo-premier, pseudo-deuxième ordre et modèle de diffusion intra-particulaire.

Les figures ci-après illustrent les différentes courbes obtenues en utilisant les différents modèles :

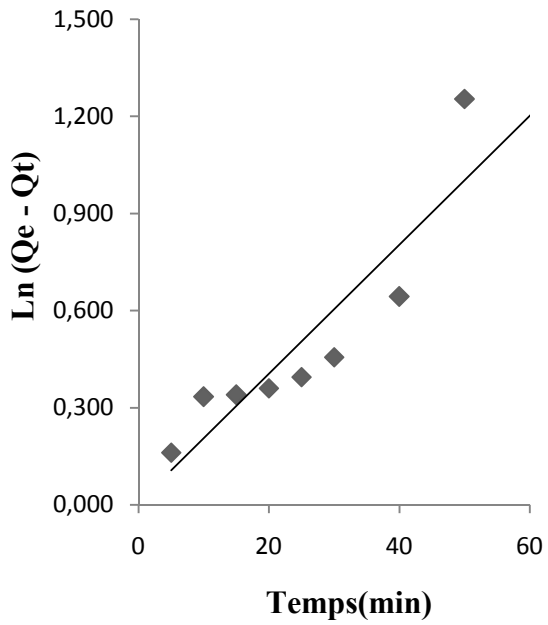


Figure V.4.1.Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre pour le NC11.

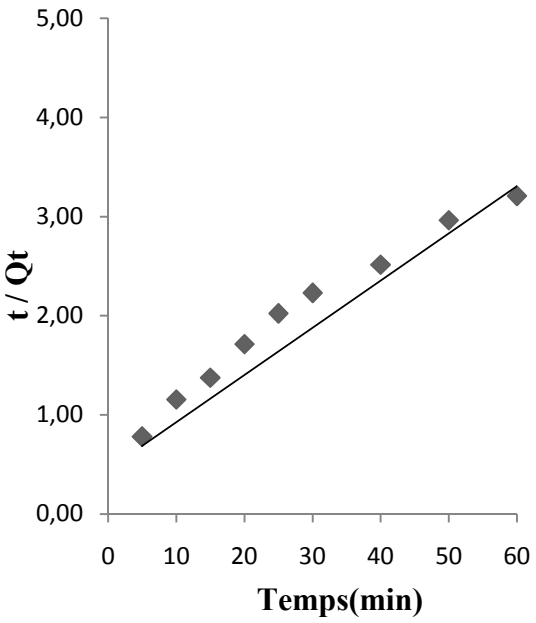


Figure V.4.7. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du second ordre pour le NC11.

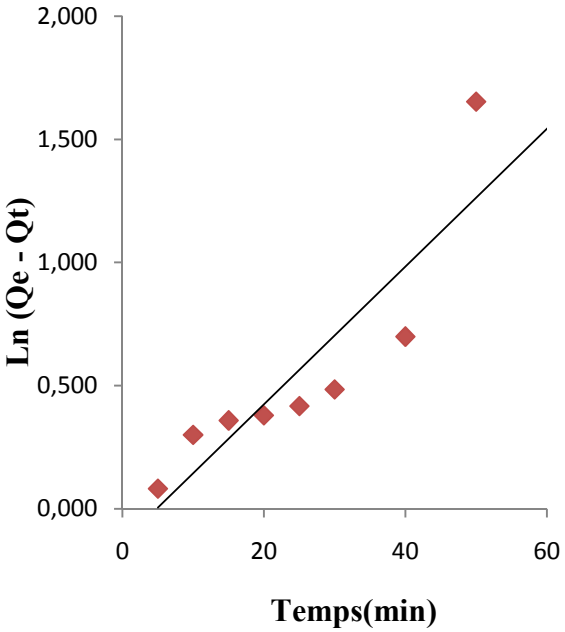


Figure V.4.2. Trace de la forme linéaire du modele cinetique du premier ordre pour le NC8.

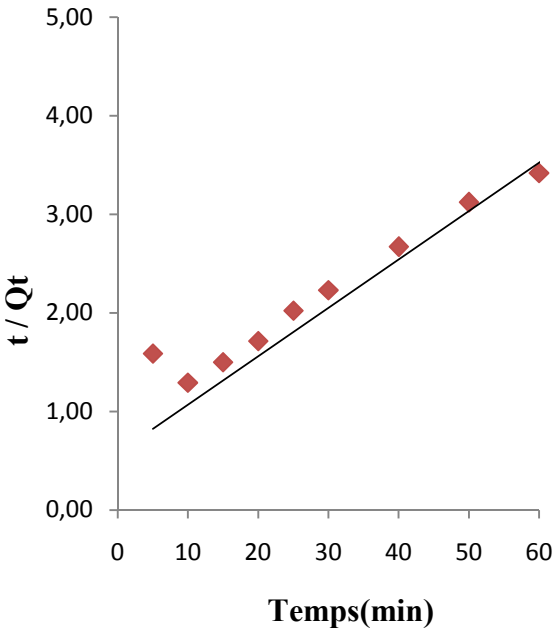


Figure V.4.8. Trace de la forme linéaire du modele cinetique du second ordre pour le NC8.

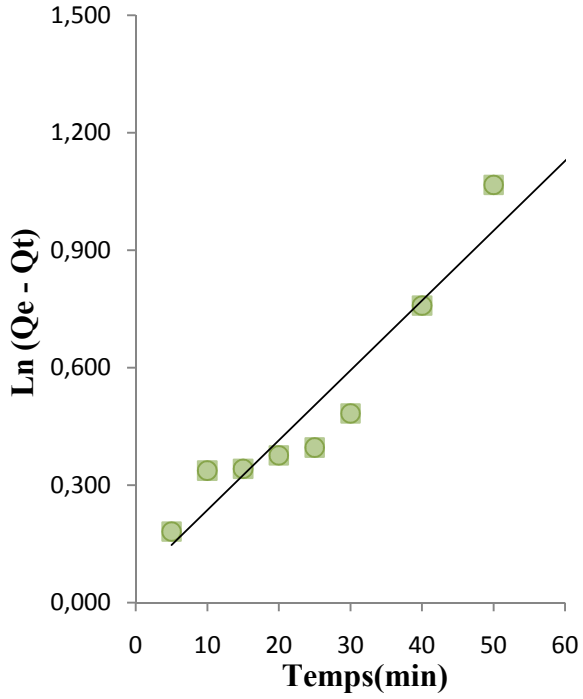


Figure V.4.3. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre pour le NC6.

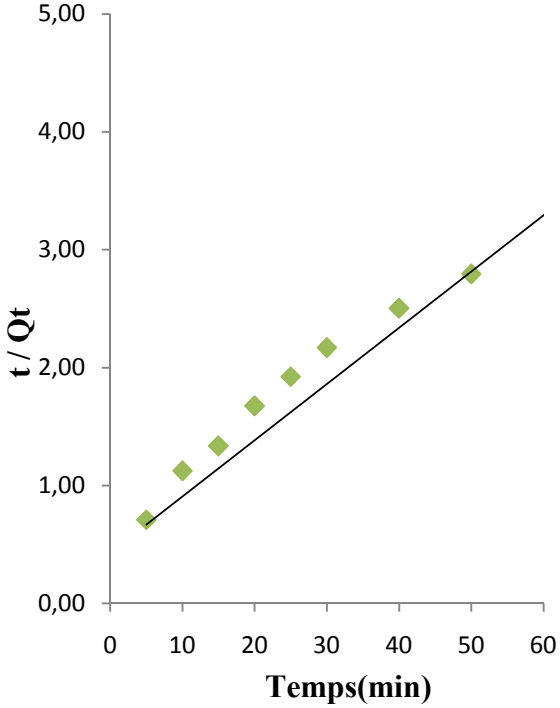


Figure V.4.9. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du second ordre pour le NC6.

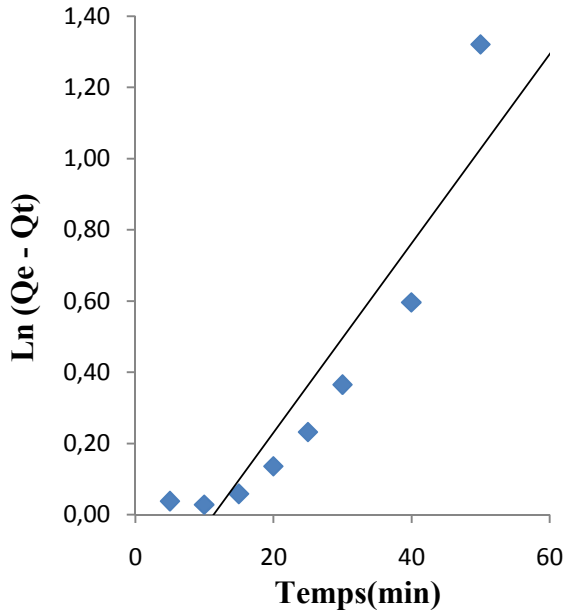


Figure V.4.4. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre pour le NC10.

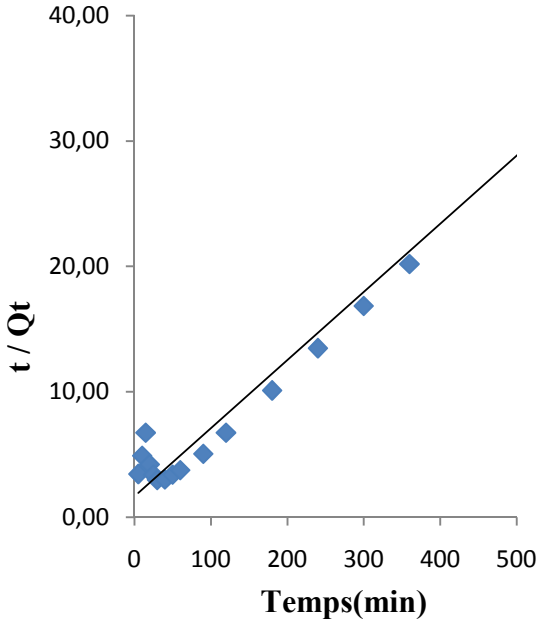


Figure V.4.10. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du second ordre pour le NC10.

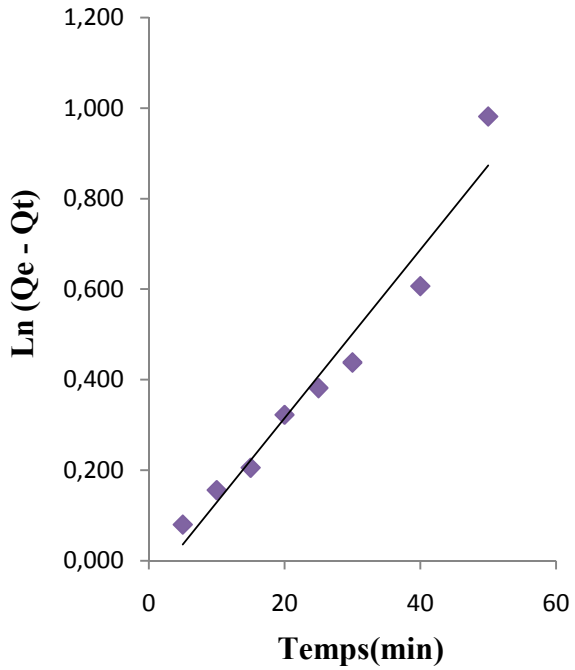


Figure V.4.6. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre pour le NTC.

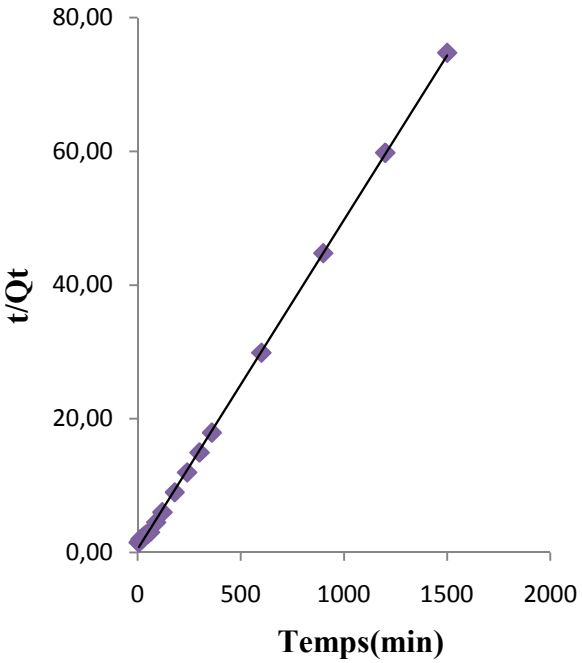


Figure V.4.12. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du second ordre pour le NTC.

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites sont rassemblés dans le tableau V.3 et schématisés par les Figures V.4 (1-12).

Tableau V.3. Constantes cinétiques d'adsorption des différents adsorbants pour les deux modèles

Support adsorbant	Modèle pseudo ordre 1		Modèle pseudo ordre 2			
	K_1	R^2	K_2 (10^{-3})	Qe_{cal}	Qe_{exp}	R^2
NC11	0.019	0.815	4.92	21.27	20.78	0.999
NC8	0.028	0.788	4.17	20.40	19.90	0.999
NC6	0.017	0.910	5.15	21.27	20.70	0.999
NC10	0.026	0.848	1.76	18.51	17.85	0.995
NTC	0.018	0.956	4.28	20.40	20.21	0.999

En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que les cinétiques relatives à l'adsorption du cadmium sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 pour les NC11, NC8, NC6, NC10 et les nanotubes de carbone. Le modèle du second ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

De plus, la vitesse d'adsorption du cadmium est plus rapide sur le NC6 et le NC11 par rapport sur le NC10, NC8 et les NTCs.

3. Coefficient de diffusion intraparticulaire :

Le modèle de diffusion intraparticulaire est utilisé afin de déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption. La modélisation obtenue peut présenter une multilinéarité correspondant à l'existence de plusieurs étapes successives dans le mécanisme d'adsorption

Les résultats sont présentés dans le tableau V.4 et schématisé dans les figures V.5 (1, 2, 3).

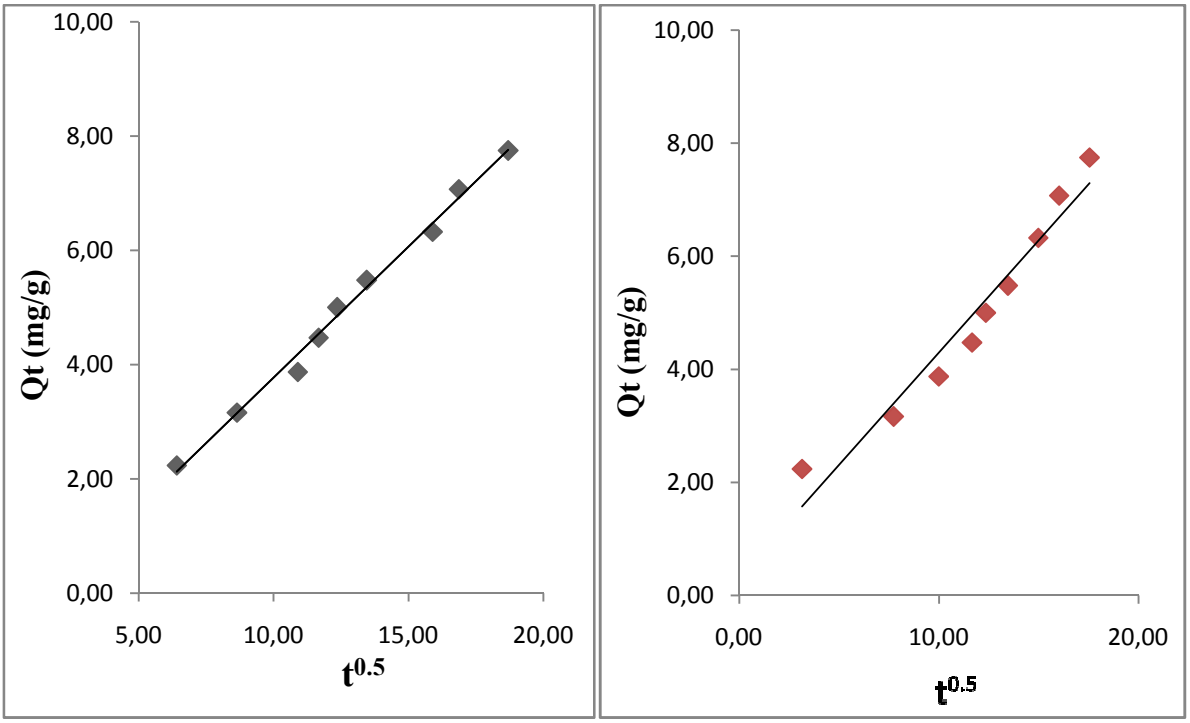


Figure V.5.1. Tracé de la forme linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire du NC11 et NC8.

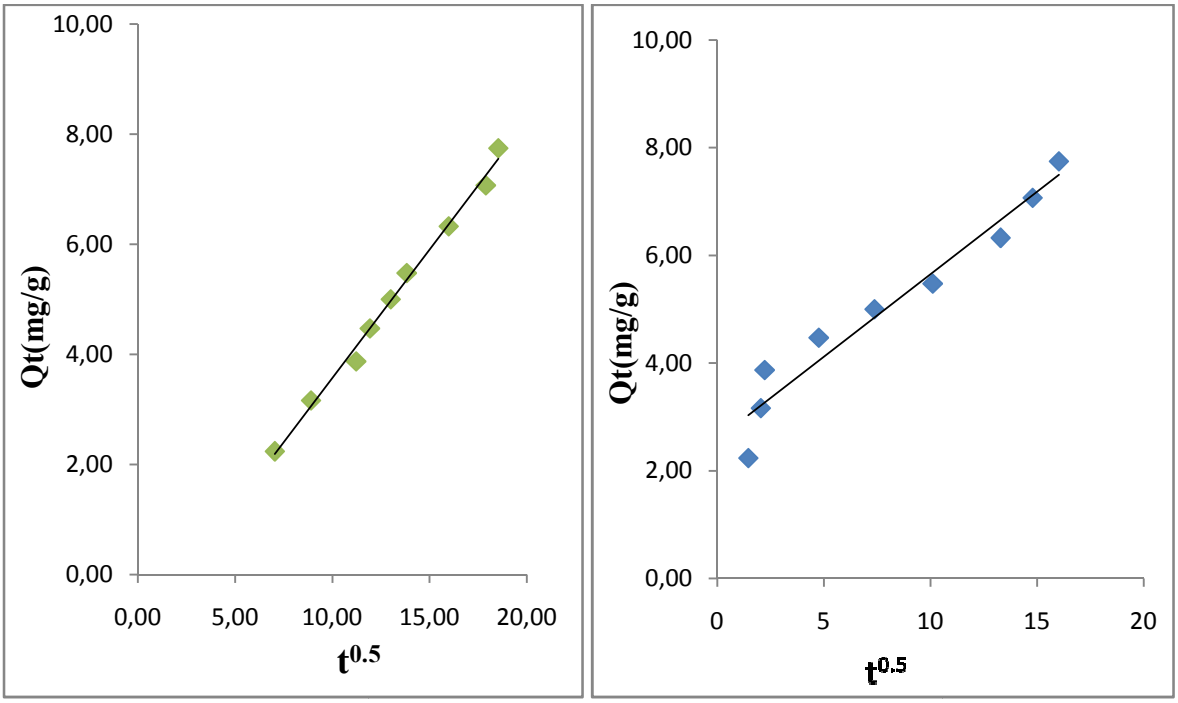


Figure V.5.2. Tracé de la forme linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire du NC6 et NC10.

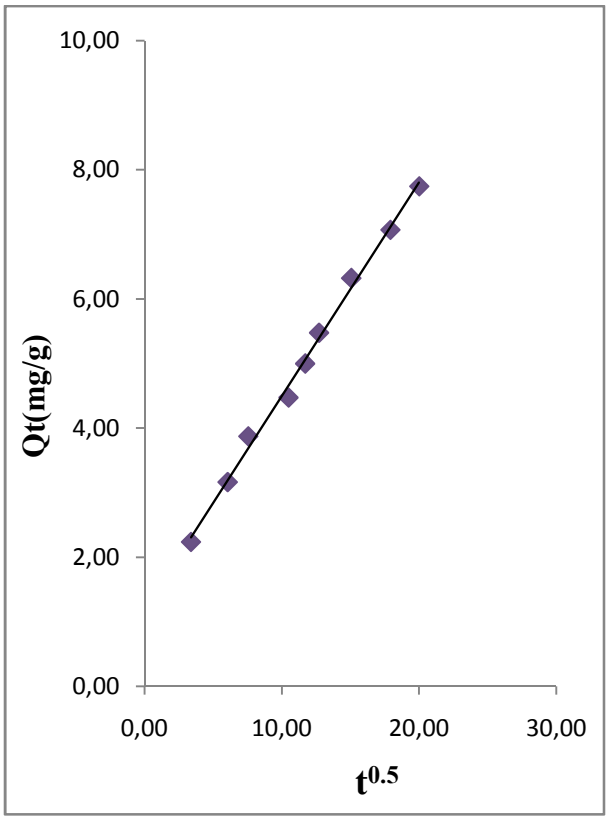


Figure V.5.3. Tracé de la forme linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire du NTC.

Les tracés de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ sont présentés sur les Figure ci-dessus. Dans tous les cas, nous notons que ces courbes présentent une partie initiale linéaire qui s'étend jusqu'à 70 à 80 % de l'équilibre (correspondant à la diffusion intra-particulaire) suivie par une seconde partie qui correspond à un plateau où la diffusion intra-particulaire diminue à cause de la faible concentration du soluté dans la solution**. [47].**

Les données obtenues correspondant à la partie linéaire de l'application de ce modèle sont regroupées dans le Tableau V.4 suivant :

Tableau V.4 : Résultats d'application du modèle de diffusion intra-particulaire.

Support d'adsorbants	Modèle de diffusion intraparticulaire	
	K_d	R^2
NC11	0.458	0.992
NC8	0.397	0.948
NC6	0.466	0.993
NC10	0.306	0.945
NTC	0.331	0.995

D'une façon globale, le modèle de diffusion ne permet pas une bonne approche de la totalité des courbes. Seuls des domaines situés au début des courbes de cinétique montrent une variation linéaire avec $t^{1/2}$.

V. 5. Isothermes d'adsorption :

L'étude des capacités d'adsorption du cadmium sur les quatre adsorbants en fonction de la concentration restante Ce à l'équilibre d'adsorption à température fixe d'adsorption est appelée isotherme d'adsorption.

La figure V.6 représente les isothermes d'adsorption qui ont été réalisées avec différents rapport R allant de 0.02g à 0.15g et de concentration C= 20mg.L^{-1} de solutions de cadmium pour les quatre types d'adsorbants. Le temps de contact est de 2 heures à la température (25°C) et à pH initial.

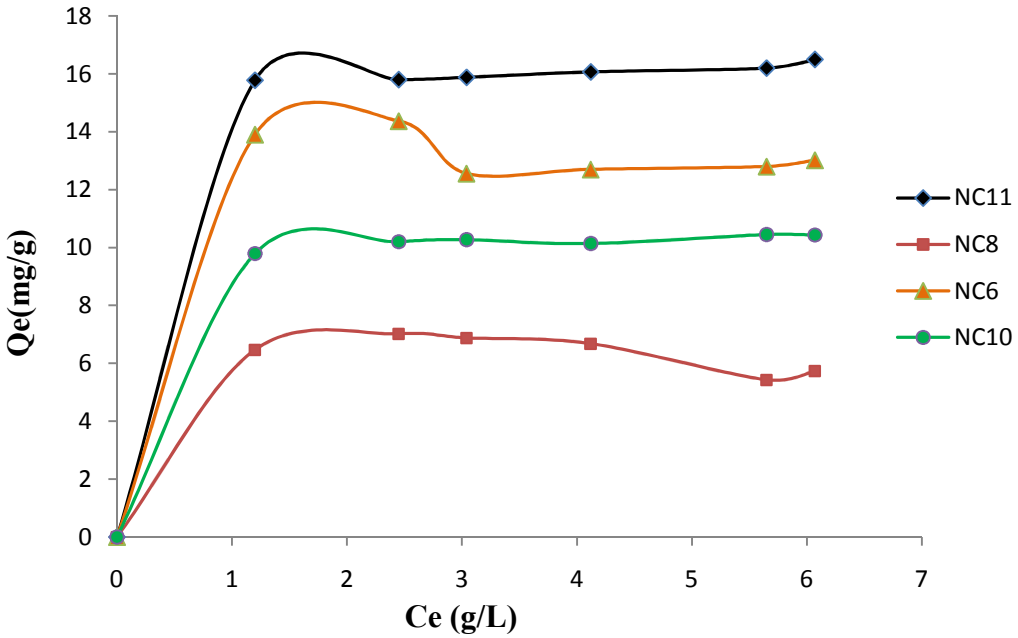


Figure V.6. Isotherme d'adsorption du cadmium (20ppm) sur le NC11, NC8, NC6, NC10.

Nous constatons que la capacité d'adsorption du NC11 >NC6 >NC10 >NC8.

Les isothermes d'adsorption du cadmium sur les quatre adsorbants présentent une allure classique d'isotherme de type L dans la classification de Giles et al. **[54,55]**

Généralement, ce type d'isothermes d'adsorption résulte de la prédominance des interactions ioniques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat **[59].**

Une chimisorption des groupements positivement chargés du cadmium, par les groupements négativement chargés du nanocomposite, est proposée. Aussi, des liaisons hydrogène peuvent se produire entre les groupements OH du NC et la molécule du cadmium. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation.

Lorsque le polluant est mis en contact de l'adsorbant préalablement nettoyé, l'adsorption se produit en premier lieu (c'est à dire aux faibles concentrations, **domaine A**) sur les « centres les plus actifs » de la surface constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc. Les molécules adsorbées sur ces centres actifs sont le plus fortement liées, et leur énergie d'adsorption dépend de la nature du couple adsorbant/adsorbat (figure V.7).

Le domaine B, l'adsorption est à la moitié de la monocouche, il y a remplissage de la partie de la surface constituée des sites ayants des énergies plus hautes.

Le domaine C est celui de l'adsorption monomoléculaire : à la fin de ce domaine, on peut considérer statistiquement que la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées. Cette courbe permet de bien délimiter ces domaines.

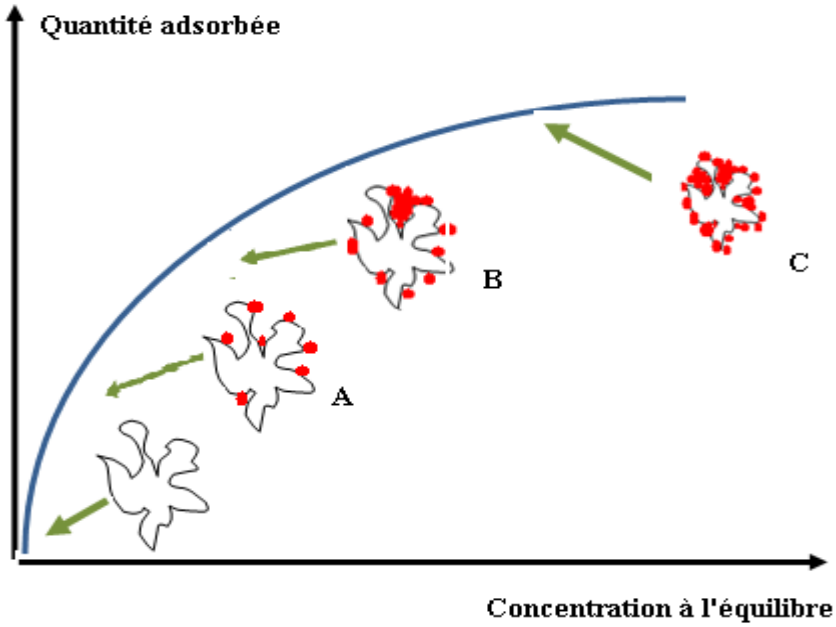


Figure V.7. Mécanisme de formation de l'isotherme d'adsorption de type L **[50].**

L'observation de l'allure des isothermes d'adsorption nous a permis de constater que la capacité d'adsorption des matériaux composites est meilleure a cause de la carbonisation de la surface du nanocomposite et aussi du fait de la présence des groupements oxyde de fer (Fe-O) possèdent un aspect d'aimant pour les métaux lourds, ce qui est présenté dans la figure V.8 par rapport au NTCs.

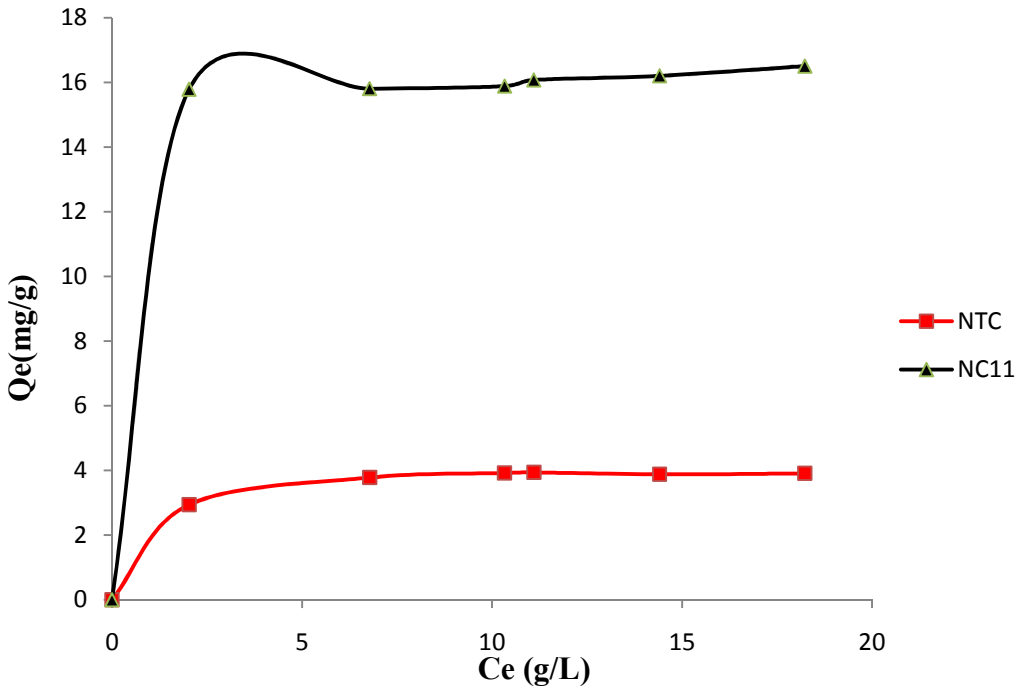


Figure V.8. Comparaison entre les deux isothermes d'adsorption du NTC et NC11 avec concentration de 20mg.L^{-1}.

Modélisation des isothermes :

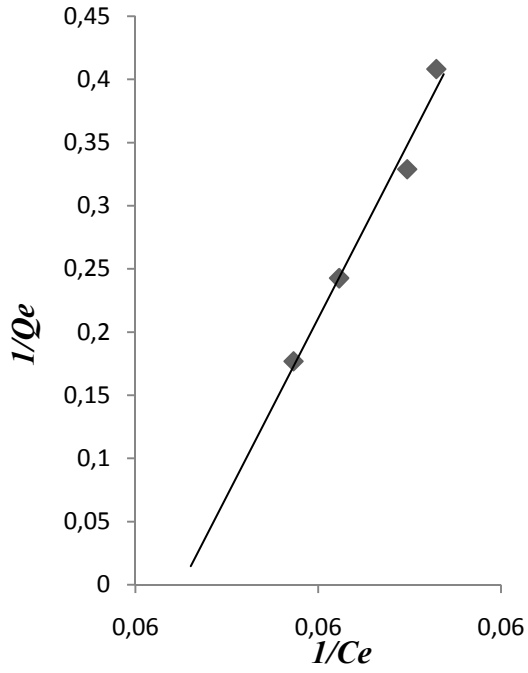
Ces isothermes sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption citées dans le tableau V.5

Les figures ci-dessous représentent les tracées linéaires des deux modèles classiques Langmuir et Freundlich. Les constantes caractérisant chacun de ces systèmes ont été déterminées et données au tableau V.6.

Tableau. V.5: principaux modèles d'isothermes

Isotherme		Equation caractéristique	Forme linéaire	Tracé
Langmuir	Type1	$Q_e = \frac{Q_{max} K C_e}{1 + K C_e}$	$\frac{1}{Ce} = \frac{1}{K\ Qmax}\frac{1}{Ce} + \frac{1}{Qmax}$	$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
	Type2		$\frac{Ce}{Qe} = \frac{1}{Qmax\ Ce} + \frac{1}{K\ Qmax}$	$\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$
Freundlich		$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$lnQ_e = lnK_F + \frac{1}{n} lnC_e$	$\ln Q_e = f(\ln C_e)$

Langmuir	Freundlich



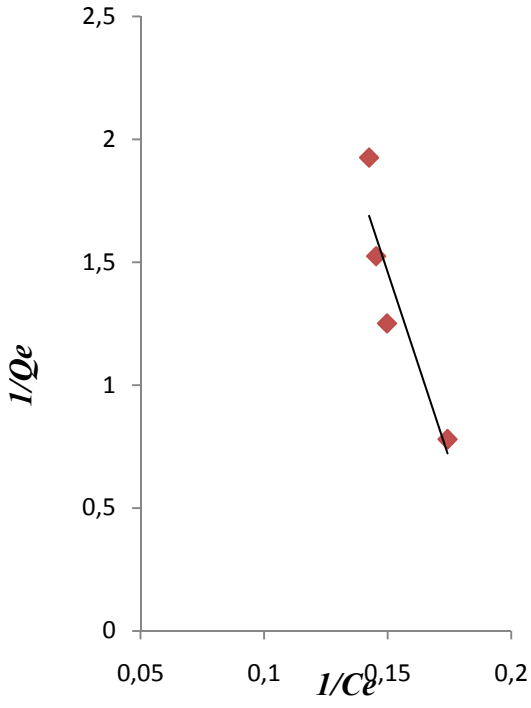
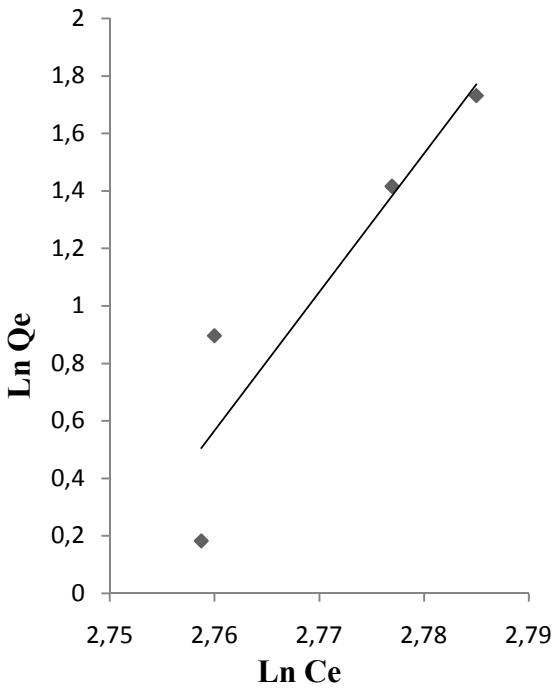


Figure V.9.1: linéarisation de l'isotherme de Langmuir du cadmium sur le NC11, NC8 respectivement.



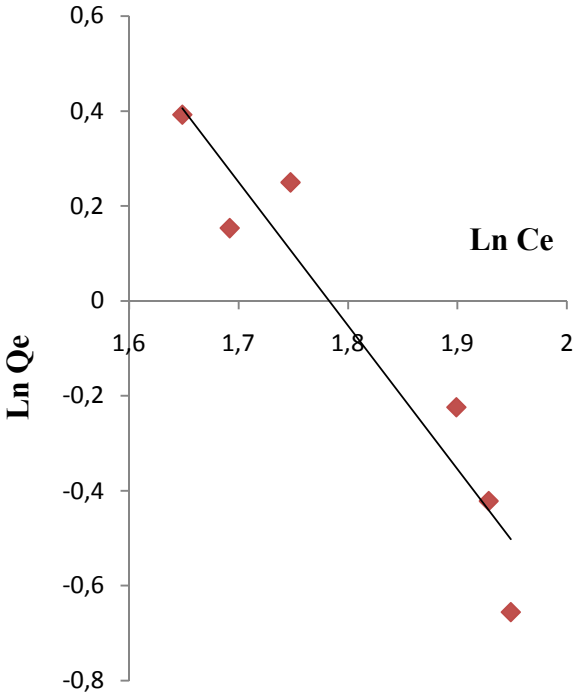
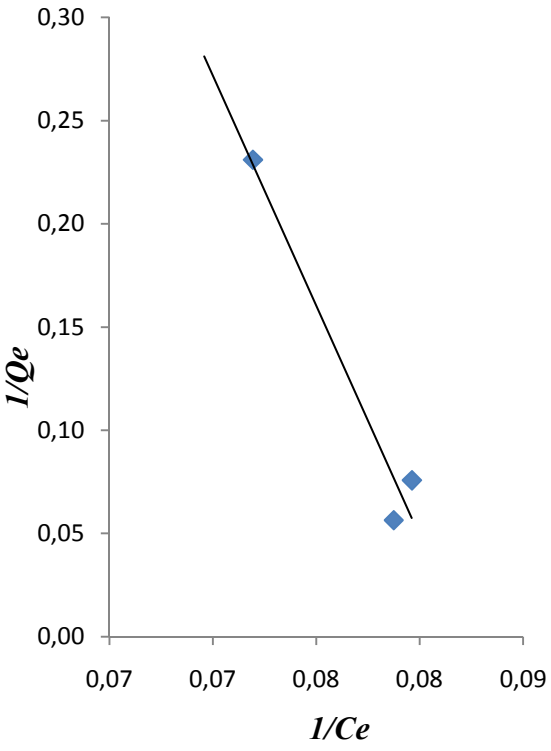
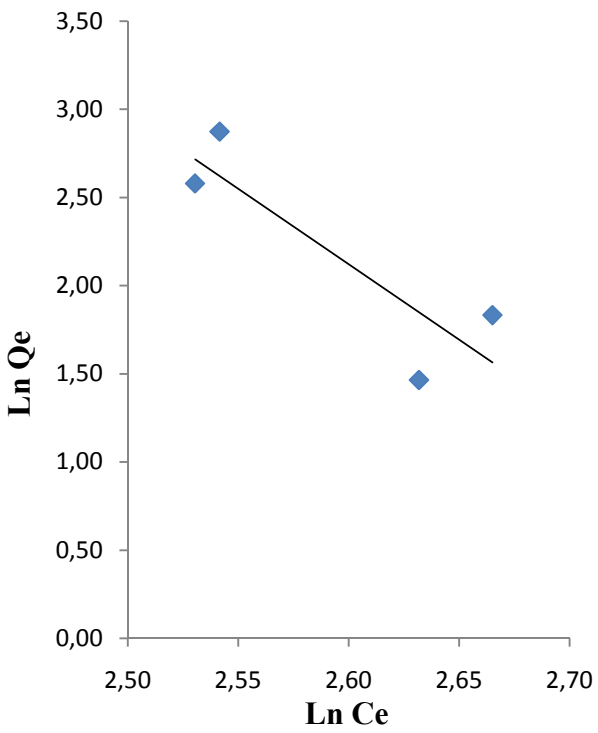
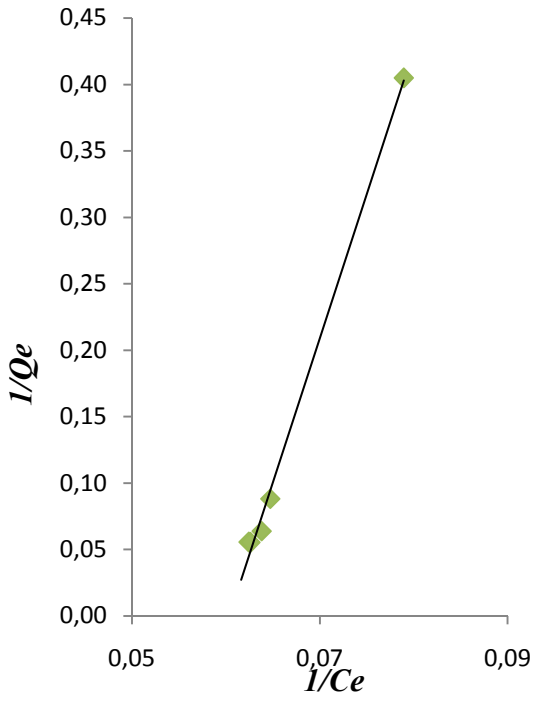


Figure V.9.2: linéarisation de l'isotherme de Freundlich du cadmium sur le NC11, NC8 respectivement.







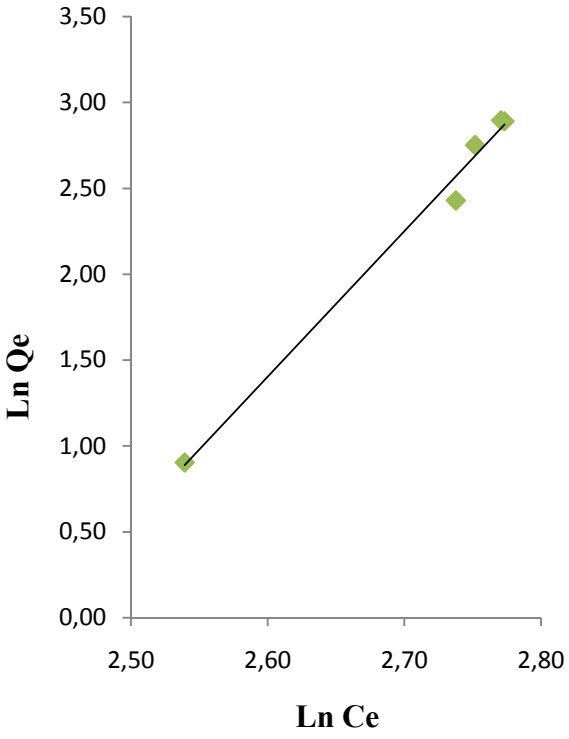


Figure V.9.3: linéarisation de l'isotherme de Langmuir du cadmium sur le NC6, NC10 respectivement.

Figure V.9.4: linéarisation de l'isotherme de Freundlich du cadmium sur le NC6, NC10 respectivement.

Tableau V.6. Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption.

Support adsorbant	*Langmuir*	*Freundlich*
NC11	**R^2**=0,979 **Q_{max}**=0.117 **K**=0.0645	**R^2**=0,843 **n**=0.0207 **K_F**=13.2
NC8	**R^2**=0,838 **Q_{max}**=0.166 **K**=0.0879	**R^2**=0,911 **n**=0.3308 **K_F**=5.39
NC6	**R^2**=0,958 **Q_{max}**=0.545 **K**=0.0923	**R^2**=0,762 **n**=0.1168 **K_F**=24.36
NC10	**R^2**=0,996 **Q_{max}**=0.763 **K**=0.1003	**R^2**=0,990 **n**=0.1179 **K_F**=20.64

Pour l'ensemble des supports adsorbants utilisés, ces résultats montrent clairement que le modèle de Langmuir présente un meilleur coefficient de corrélation des données expérimentales d'équilibre par rapport à celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation (Tableau V.6) du modèle de Langmuir ($R^2 > 0,95$) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich sauf pour le support type : NC8 ($R^2 = 0,83$).

En se basant sur ces résultats (Tableau V.6), les valeurs de la capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) et de la constante de Langmuir (K) obéissent à l'ordre séquentiel croissant suivant : NC11 < NC8 < NC6 < NC10.

V. 6. Effet du pH :

- ***Le pH de solution :***

A ce stade de notre étude, nous précisons que les nanocomposites que nous avons préparé dans une suspension aqueuse imposent un pH initial basique entre 9-10 et qui a été varié pour chaque nanocomposite. La figure V.10 représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH.

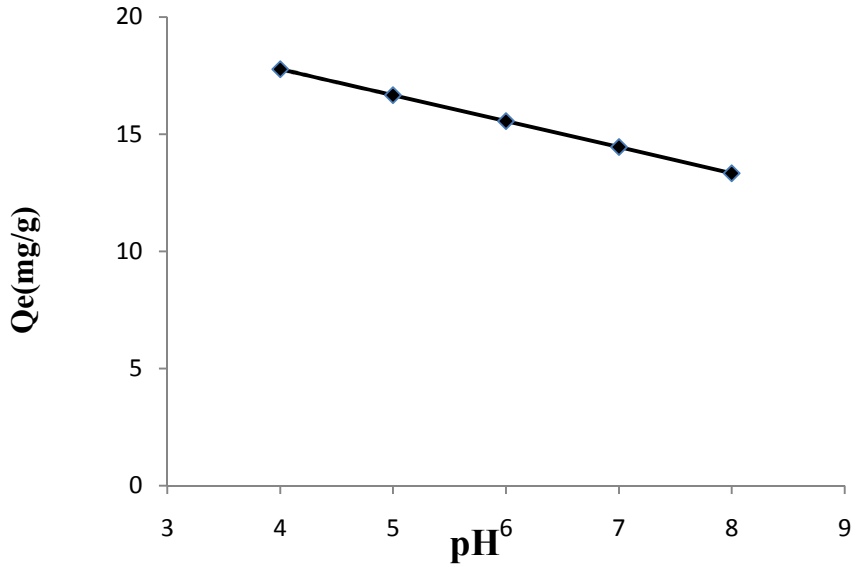


Figure V.10.Quantité du cadmium adsorbée en fonction du pH.

La courbe obtenues montre que l'efficacité d'adsorption du composite se situe dans les milieux acides. Au-delà de 7, on assiste à un décroissement du pourcentage d'élimination du cadmium.

A pH < pH_{PZC}=6.8, c'est la charge négatives qui domine la surface de l'adsorbant. Dans ce cas il pourrait y exister des attractions électrostatiques sensiblement élevés entre les charges négatives de la surface de l'adsorbant et celles positives du cadmium, ce qui induit une augmentation dans la capacité d'adsorption qui est égale a 17.5 mg/g.

A pH > pH_{PZC}, la surface de l'adsorbant semble se charger positivement et l'adsorption sera défavorisée. L'excès des ions H^+ provoquerait probablement une répulsion électrostatique entre les charges positives de la surface d'adsorbant et celles du cadmium.

A noter que ces résultats sont comparables avec ceux obtenus avec les nanocomposites à base de nanotube de carbone multiparois utilisé dans l'élimination du chrome par le même procédé d'adsorption **[60,61].**

- ***pH de l'adsorbant***

Dans ce cas on a tracé la quantité de cadmium adsorbée en fonction de chaque adsorbant (figure V.11) on sachant que la solution contient un pH initial = 6.7 et que l'adsorbant imposent un pH initial basique entre 9-10 qui a été varié pour chaque nanocomposite.

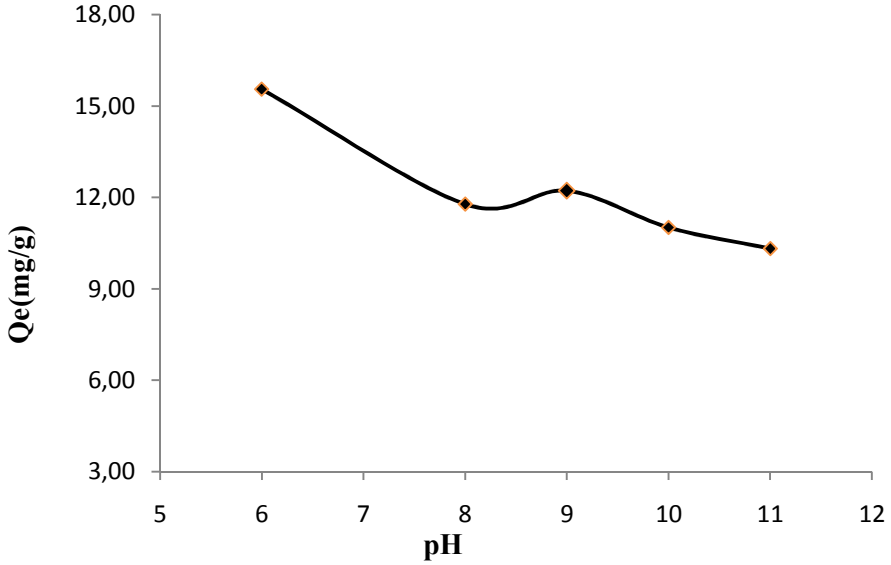


Figure V.11.tracé de la quantité adsorbée en fonction du pH de synthèse (adsorbant).

Le pH de la solution manifeste un effet remarquable sur le mécanisme d'adsorption. L'existence des charges positives en milieu acide et négatives en milieu basique provoque soit une attraction ou une répulsion du cadmium à la surface du matériau qui se manifeste par la variation du pouvoir d'élimination dans le sens croissant ou décroissant.

V.7.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 une gamme de 0 coup/min à 250 coup/min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.12.

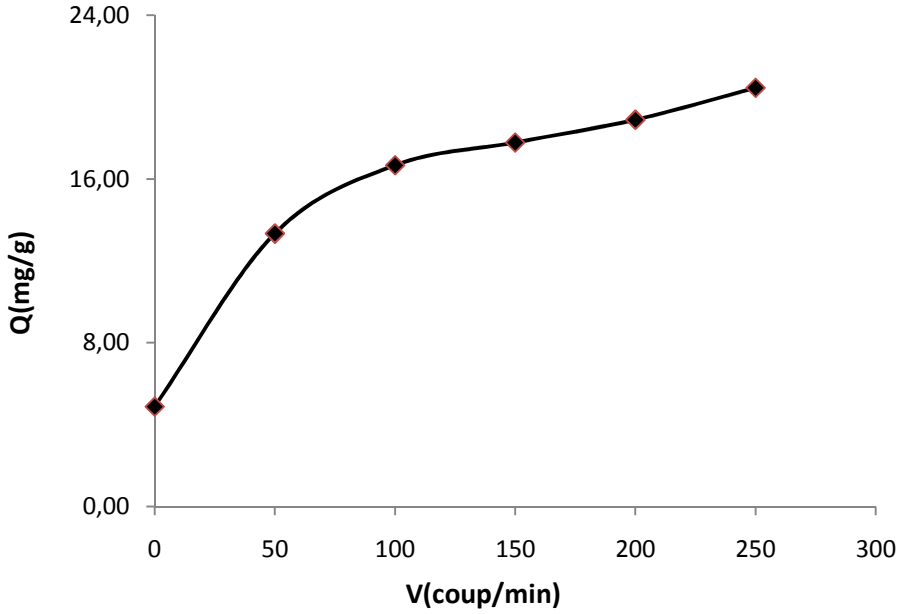


Figure V.12. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du cadmium.

On constate que la quantité du cadmium adsorbée augmente proportionnellement avec la vitesse d'agitation. Cet effet peut être attribué à la diminution de l'épaisseur de la couche autour de la particule d'adsorbant, des résultats semblables on été trouvés avec le chrome. **[62].**

Annexe 01 : Matériels utilisés.

- Pompe à vide.
- Balance digitale.
- Etuve WST 3020.
- Thermomètre.
- Agitateurs magnétiques de type Stuart.
- Plaque chauffante.
- pH mètre de type : Ohaus.
- Spectrophotomètre à transformée de fourrier Jasco model FT/IR 4100 type A OMNIC.
- Spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Philips SP9 :

Figure.1.l'appareil d'adsorption atomique.

- Agitateur ultrason :

Figure.2.l'appareil ultrason.

- Centrifugeuse Eppendorf de type : 5804

Figure.3.l'appareil de centrifugation.

- Secoueur de type avec puissance de 300coup/min.

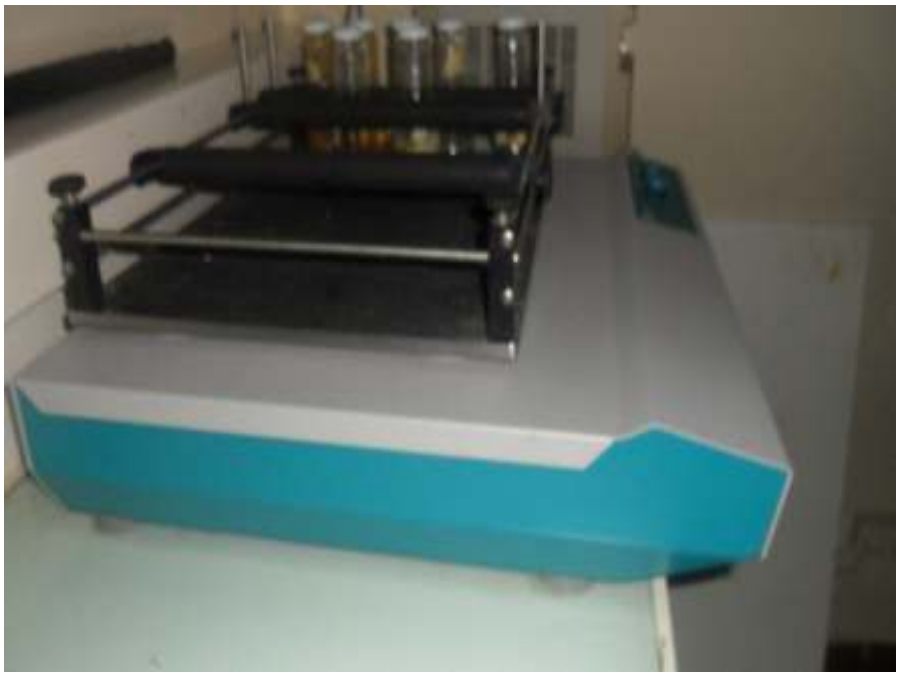


Figure.4.l'appareil utiliser pour les experience d'adsorption.

Annexe 02 : La courbe d'étalonnage du cadmium.

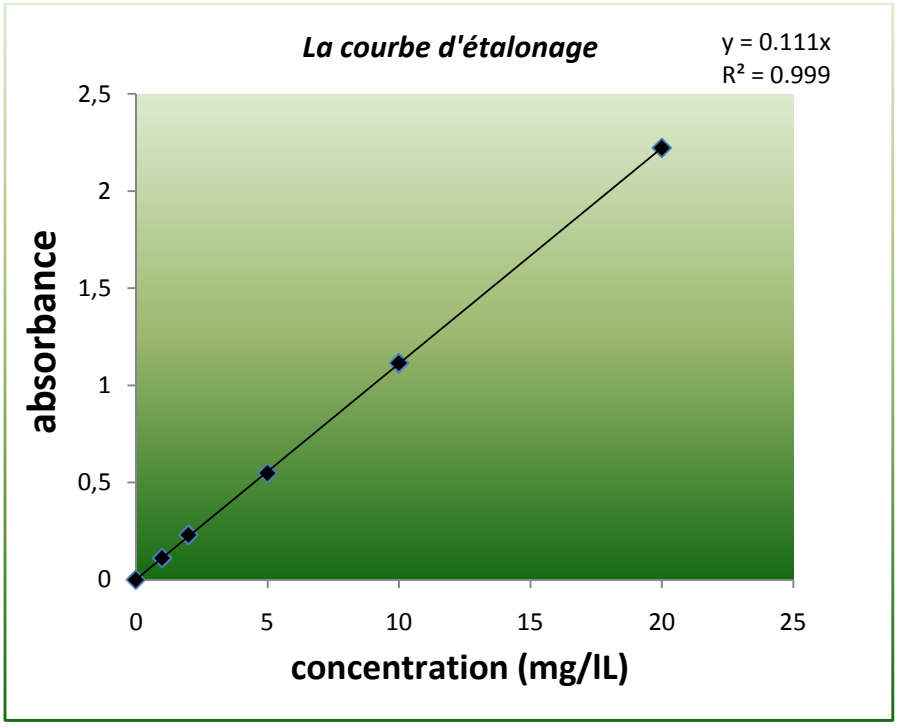


Figure.5.la courbe d'étalonnage du cadmium.

Annexe 03 : nanocomposites obtenus.

Figure.6.les nano-oxyde de fer NTCs.

Annexe 04 : montage utilisé pour la détermination du PZC.

Figure.7.montage de la zetametrie.

Annexe 05: les concentrations résiduelles mesurées avec l'appareil de l'adsorption atomique en fonction du temps pour une concentration initiale de cadmium égale à 20 $mg.L^{-1}$.

Temps	**0**	***30***	***50***	***60***	***90***	***120***	***180***
NC11	**0**	7.89	2.40	1.36	1.35	1.35	1.32
NC8	**0**	7.80	2.45	1.98	1.98	1.95	1.96
NC10	**0**	7.55	3.05	1.48	1.44	1.43	1.44
NC6	**0**	9.89	3.05	2.17	2.16	2.16	2.15
NTC	**0**	8.56	3.88	2.00	1.99	1.97	1.96

Annexe 06 : Détermination du rendement d'adsorption du cadmium en fonction du temps pour une concentration initiale de cadmium égale à 20 $mg.L^{-1}$.

Temps	***0***	***30***	***50***	***60***	***90***	***120***	***180***
NC11	0	60.55	88.00	93.20	93.25	93.26	93.40
NC8	0	60.5	87.2	90.10	90.10	90.25	90.15
NC10	0	62.25	84.75	92.60	92.80	92.85	92.80
NC6	0	50.55	84.75	89.15	89.16	89.18	89.20
NTC	0	57.20	80.60	90.00	90.05	90.15	90.16

Annexe 07 : L'effet de ph de solution sur l'adsorption du cadmium avec concentration égale à 20mg/L teste sur le BPNTC-NOF1.

$pH_{solution}$	3	4	5	6	7	8
Concentration résiduelles (mg/L)	4.80	7.40	16.40	19.60	17.00	16.20
Rendement	14	27	72	88	75	71

Annexe 08 : l'effet du pH d'adsorbant synthétise sur l'adsorption du cadmium avec concentration égale à 20mg/L.

$pH_{adsorbant}$	NC 6	NC 8	NC 9	NC 10	NC 11
Concentration résiduelles (mg/L)	1.39	2.30	2.62	3.42	1.07
Rendement	93.05	88.50	86.90	82.90	94.65

Références bibliographiques

[1]S. Lijima, «Nature» 354, 56 (1991).

[2]S. Lijima, T. Ichihashi, «Nature » 363, 603 (1993).

[3] F. Ducastelle, X. Blase, J.-M. Bonard, J.-Ch. Charlier, andP. Petit, « Electronic Structure ».

[4] D. S. Bethune, et al.,«Nature» 363, 605 (1993).

[5]R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, «Physicalproperties of carbon nanotubes»(1998).

[6]S. Sapmaz, et al.,«Carbon nanotube quantum dots», Ph.D. thesis, Delft University ofTechnology (2005).

[7]Peigney A, Coquay P, Flahaut E, Vandenberghe RE, De Grave E, Laurent Ch.
A study of the formation of single- and double-walled carbon nanotubes by a CVD. J.Phys. Chem. B; 105: 9699-9710.(2001).

[8]Afsset Les nanomatériaux - Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. pp. 248. (2006)

[9]Miquel, G « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », Rapport N°2979/N°261, Paris (2001).

[10] Butcher.S; CharlsonR,Orians G et al.,« Global Biogeochemical cycles » EDS; International Geophysics series, London academic Press, 347.(1992)

[11] Claus. Bliefert et Robert. Perrand « Chimie de l'environnement : air, eau, sol et déchets »; Paris (2001).

[12] Rodolphe Gilbin « Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires spéciation, biodisponibilité et toxicité » thèse N°3315 ; Genève : Ate lieu de reproduction de la section de physique (2001).

[13] B **.**Mettai; F.Djeddari « Extraction de la cellulose de certains matières végétales en vue de son application dans l'élimination du cadmium présent dans l'eau » PFE, USDB (2004).

[14]Buffle.J « Complexation reactions in aquatic systems, an analytical approach»; New York; Ellis Horwood, John Wiley and Sons, 692.(1988)

[15] Town R. and Filella M. «A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters». Aquatic Sciences 62(3);, 252-295.(2000)

[16]Stumm W. and Morgan J. «Aquatic Chemistry - Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters - Third». Edition. New York, John Wiley and Sons, 1022.(1995).

[17] Tessier A. and Turner D. «Metal speciation and bioavailability in aquatic systems» Chichester, John Wiley and Sons; 696.(1995).

[18] Bernard LECLECH « Environnement et agriculture » 2éme Edditions: Synthèse Agricole (1998).

[19] Monique Taradat Henry; « Chimie des eaux » copyright ; Editions le Griffon d'argile (1992).

[20] L. Leverseque «Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales » rapport N° 3 et 4; Paris ;(1976-1985).

[21] Rodier Jean « L'analyse de l'eau » DUNOD.8éme édition ; Paris (1996).

[22]Paul. Lecomte «Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines»2eme Edditions; Paris (1998).

[23] Fulkerson,W et Goeller;«Cadmium: the dissipated element» Report ORNLNSF.21;H.E eds; (1973).

[24] DingmenJ.F.GlossK.Millano EA and Siggias; «Concentration of heavy metals by complexation on dithiocarbonate resin analytical chemistery» 46, N°6, 774-777.(1974).

[25]Nordberg, G.F. Healthhazards of environmental cadmium pollution. Ambio, 3: 55 (1974).

[26]B.Magnus Francis; « Toxic substanses in the environement »; Wiley Interscience; (1994).

[27] Srinivona R. SarangikiDashD.andChandhery P.K «Treatment of waster water contaming copper; zinc; nickel and cobalt using duolite», (2002).

[28]Génie des procédés « Technique d'ingénieur» (1996).

[29] W. J. Masschelin «Processus unitaires du traitement de l'eau potable» Editions Lavoisier TEC & DOC (1996).

[30] Hank Dalila, « Etude de la biosorption du phénol dans un lit de charbon actif ensemencé par Pseudomonas aeruginosa en système continu » mémoire de magister, (2006).

[31] Chitour. C. E. «Physico-chimie des surfaces», volumeII. Ed OPU. Alger, (1992).

[32] Montgomery .Y.J.M.,«Consulting engineers, INS: Water traitementprincipales and designs».Ed. J. Wiley & Sons. New York. (1985).

[33] Weber. W.J. Jr., Mc GINLEY. P.M., Katz. L.E. « Water Res». 25; 499-528.(1991).

[34] Ferro-garcia.M.A., RIVERA-UTRILLA. J., Bantista-tolled.I.,Moreno-castilla.A.C. Langmuir 14;1880-1886.(1998).

[35] Calvet. R., Terce. M., Arvieu. J.C. Agron, , N°31, pp. 33-62.(1980)

[36] J. Israelachvili «Intermolecular& Surface Forces»; AcademicPress ; (1992).

[37] C.E. Chitour, « Physico-chimique des eaux », OPU, V02, (1992).

[38]B.Tassin et D.Thevenot, « Rejets urbains par temps de pluis : pollution et nuisances » ; Paris (1993).

[39] Kim, B.S., Lim, S.T., «Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch», CarbohydrPolym, V. 39, N°3, 217–223.(1999).

[40] Lee, S.T., Shen, Y.J., Shyu, S.S., «Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan–tripolyphosphate chelating resin», Polymer, V. 42, N°5, 1879–1892.(2001).

[41] Hfidi ; « Cinétique d'adsorption du charbon actif de quelques composés organiques présents dans l'eau » PFE, USTHB ; (1990).

[42] F.Tidafi; R.Saadi: «Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du colorant jaune G.L par les bentonites Algériennes modifiées »P.F.E DE Blida ;(1999).

[43] S. Hazourli, «Adsorption et electrosorption de composés organiques sur le charbon actif» Thèse de doctorat, USTHB (1991).

[44] JiachengShen, ZdravkoDuvnjak; « Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles»; Process Biochemistry; N°= 40; 3446–3454.(2005).

[45]Akzo. Z., Biochem. Eng. J. 7; 79-84.(2001).

[46]Wu. F.C., TSENG. R.L., Juang. R.S., Hazard. J. Mater. 81; 167-177.(2001).

[47]Lei L., X. Li, X. Zhang, Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite, Separation and Purification Technology 58, 359.(2008).

[48] MIRETZKY. P., SARALEGUI. A., CIRELLI. A. F. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophyte,.Chemosphere, N°62, pp.247-254.(2006).

[49] MALL. I. D., SRIVASTAVA. V. C., AGARWAL. N. K. Removal of orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash- kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Dyes and pigments, N°69, pp. 210-223.(2006).

[50]Giles. C. H, Macewan. T. H, Smith. D, Journal of Chimical Society, Part XI,pp 3973-3993.(1960).

[51]R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant, Phys. Rew. B 29 ; 3482.(1984).

[52] « Gestion des sites pollués », BRGM Editions ; (juin 2000).

[53] MIRETZKY. P., SARALEGUI. A., CIRELLI. A. F. *Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophyte,*Chemosphere, N°62, pp.247-254.(2006).

[54] GILES. C.H., SMITH. D., HUITSON. A., COLLOID. J. Interf. Sci. 47(3); 755-765.(1974).

[55] GILES. C.H., MACEWAN. T.H., SMITH. D.J. Chem. Soc. XI ;3973-3993.(1960).

[56] F. Edeline, « L'épuration biologique des eaux résiduaire », CEBEDOC, Paris, (1988).

[57]Lee KW and Keeney DR « Cadmium and zinc addition to wisconsin soils by commertialfertizers and waster water sludge application: water, air and soil pollution»; vol 5.N°1; 109-112.(1975).

[58] Sigg L., Stumm W. The interaction of anion and weak acids with the hydrous goethite (α-FeOOH) surface, Colloids Surfaces]. (1981).

[59] GILES. C.H., D'SILVA. A.P., EASTON. I.A., COLLOID, J. Interf. Sci. 47(3); 766-778.(1974).

[60] Zhang, N., Suleiman, J.S., He, M., Hu, B., Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. Talanta 75, 536e543.(2008).

[61] Lu, C., Chiu, H. Adsorption of zinc(II) fromwater with purified carbon nanotubes. Chemical Engineering Science 61, 1138e1145.(2006).

[62] Gupta, V.K., et al., Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes, Water Research doi:10.1016/j.watres.2011.01.012.(2011).

Conclusion générale

L'objectif de cette présente étude est l'élaboration de nouveaux nanomatériaux par combinaison des propriétés magnétiques du fer et du fort pouvoir adsorbant des nanotubes de carbone en vue d'une application dans l'élimination du cadmium par le procédé d'adsorption

A l'issue des expériences réalisées, plusieurs conclusions ont en découlent

- *La synthèse du nanocomposite en milieu basique (pH=11) permet l'obtention du meilleur rendement quantifié par la masse du matériau solide*
- *La caractérisation des nanomatériaux par la spectroscopie infrarouge a permis de justifier l'apparition de nouveaux groupements fonctionnels caractéristiques de l'oxyde de fer, néanmoins, elle ne donne aucune information sur la texture ou la morphologie de ce matériau, le recours à des moyens de caractérisation plus performants tels que le MET et la BET reste le moyen indispensable dans ces axes de recherche.*
- *Les résultats de la caractérisation par zêtamétrie ont montré que ce dernier est caractérisé par une surface qui se charge négativement en dessous de pH_{pzc} et positivement dans le ces contraire.*

La carbonisation de la surface du nanocomposite cause par l'ajout des NTCs dans des conditions particulières a conduit à l'obtention de matériaux composites (NC) de surface, mésoporeux et de grande surface spécifique.

Dans la partie application, les capacités sorptionnelles des matériaux composites ont été testées par une étude systématique de l'adsorption d'une molécule modèle qui est le cadmium en solution en régime statique batch. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- *L'étude des cinétiques d'adsorption sur les quatre adsorbants NC11, NC8, NC6 et NC10 a montré que la vitesse d'adsorption est rapide. Le temps d'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 90 minutes pour les quatre adsorbants utilisés. Les résultats de la modélisation ont révélé une bonne*

corrélation des données expérimentales de la cinétique avec le modèle pseudo second ordre.

- *L'étude et l'interprétation des isothermes d'adsorption du cadmium sur les nanocomposites a montré que la carbonisation de la surface de ces derniers a augmenté sa réactivité superficielle vis-à-vis du cadmium, ceci semble être lié à la texture poreuse développée et la nature de la fonctionnalité superficielle.*

- *La modélisation des valeurs expérimentales selon plusieurs modèles théoriques indiquent que l'adsorption du cadmium sur les adsorbants utilisés est régie par le modèle de Langmuir. La capacité ultime d'adsorption du cadmium sur les quatre adsorbants diminue dans cet ordre de grandeur :*

$$NC11 < NC8 < NC6 < NC10.$$

- *Le pH est un paramètre principal qui contrôle la rétention du cadmium. L'adsorption du cadmium est favorisée à des pH faiblement acides.*

D'une manière générale, cette étude a donné des résultats encourageants (des % d'élimination qui dépassent les 90), ceci ouvre la voie pour l'utilisation de ces matériaux composites innovants NTC/oxyde de fer performants et économiquement rentables.

Enfin, ce travail est très loin d'être achevé et l'originalité ainsi que la complexité du thème abordé laisse la voie libre à une poursuite des travaux. Ainsi, il est recommandé de :

- *Accorder une attention particulière à la réaction de synthèse du nanocomposite particulièrement sur l'optimisation des conditions opératoires et la caractérisation des produits obtenus*
- *Les applications envisagées dans le cadre du projet de recherche sont essentiellement*
    1. *Tester ces nanomatériaux en tant que supports catalytiques*
    2. *Utiliser ces produits dans le domaine médical particulièrement pour la vectorisation des médicaments*

Et d'autres applications qui visent à préserver la santé humaine et l'environnement.