

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de MASTER

ENVUEDEL'OBTENTIONDU DIPLOME DEMASTER

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Eaux, Environnement Et Développement Durable

Intitulé du mémoire

**ETUDE COMPARATIVE ENTRE DIFFERENTS
ADSORBANTS A BASE DE FERRITE
MAGNETIQUE. APPLICATION A
L'ELIMINATION DU DICLOFENAC DE SODIUM
A PARTIR DES EAUX POLLUEE.**

Réalisé par :Encadré par :

CHELGHOUUM FaroukDr. BENSACIANabila

M^{elle}. SEFFAHKarima

Année universitaire 2016/2017

Remerciements

Tout d'abord on remercie DIEU le tout-puissant qui nous a donné le courage et l'ambition pour réaliser ce travail modeste de Master en Eau, Environnement et développement durable.

On remercie notre promotrice et Co-promotrice pour leurs aides et encouragements durant la réalisation de notre travail. Elles m'ont orienté vers le succès par leurs présences à tout moment et leurs connaissances tout en partageant mes idées : Dr BENSACIA Nabila et M^{lle} SEFFAH Karima.

Nous remercions tous les membres de jury, d'accepter de juger notre travail.

Sans oublier tous les enseignants du département de génie des procédés.

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce Mémoire.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes parents Sayah et Aicha, surtout ma mère pour son encouragement tout au long de ma vie.

Mes trois frères : Amine, Adel et Abdelkarim.

Ma grande famille surtout mes deux tantes, tous mes cousins et mes cousines.

Tous mes amis les plus proches, même si vous n'étiez pas nombreux je sais que je compte pour vous.

Tous mes collègues, je vous dis bon courage pour votre vie professionnelle.

Toutes personnes qui ont cru en moi.

Farouk

Sommaire

Introduction.....	1
Chapitre I.....	3
I.1. Description Générale sur les ferrites magnétiques.....	3
I.1.1. Structure cristalline de la magnétite et de la maghémite.....	3
I.1.2. Les Ferrites de spinelles.....	5
I.2. Propriétés des matériaux ferrites de spinelle.....	7
I.2.1. Propriétés électriques.....	7
I.2.2. Propriétés électromagnétiques des ferrites.....	7
I.2.3. Propriétés magnétiques.....	11
I.3. Application des matériaux à base de ferrites dans le traitement des eaux.....	12
I.4. Les nanotubes de carbone.....	14
I.4.1. Structure géométrique des nanotubes de carbone.....	14
I.4.2. Propriétés des nanotubes de carbone.....	15
I.5. Généralités sur l'adsorption.....	16
I.5.1. Applications de l'adsorption.....	17
I.5.2. Modélisation de la cinétique.....	18
I.5.3. Modélisation des équilibres du soluté en système simple.....	19
I.6. Généralités sur les rejets pharmaceutiques.....	21
I.6.1. Définition.....	21
I.6.2. La source des rejets pharmaceutiques.....	22
I.6.3. Impact sur l'environnement.....	22
I.6.4. Impact sur la santé humaine.....	23
I.6.5. Lutter contre les rejets pharmaceutiques dans l'eau.....	24
CHAPITRE II.....	25
II.1. Les produits.....	25
II.2. Préparation des adsorbants.....	25
II.2.1. Synthèse des ferrites CoFe_2O_4 et ZnFe_2O_4	25
II.2.2. Oxydation des NTC bi-parois par un mélange $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$	26
II.2.1. Synthèse des NTC bi-parois (DWCNTs) / MFe_2O_4 (M=Co, Zn).....	27
II.3. Caractérisation.....	27
II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	27

II.3.2. Diffractomètre Rayons X (DRX)	27
II.3.3. Point de zéro charge pH _{zpc}	28
II.4. L'étude de l'adsorption	28
II.4.1. Choix des polluants étudiés	28
II.4.2. Essais d'adsorption	29
II.4.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption	30
II.5. La modélisation de la cinétique	31
II.6. Étude des isothermes d'adsorption	32
CHAPITRE III	33
III.1. La préparation de support adsorbant	33
III.2. Caractérisation des adsorbants	34
III.2.1. pH isoélectrique pH _{zpc}	34
III.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	36
III.2.3. Diffractomètre Rayons X (DRX)	39
III.3. Etude de l'Adsorption du Diclofénac de sodium sur les adsorbants synthétisés	40
III.3.1. Effet du temps sur la cinétique d'adsorption	41
III.3.2. Effet de la masse	43
III.3.3. Effet de la concentration initiale	44
III.3.4. Effet du pH	46
III.3.5. Effet du temps sur la cinétique d'adsorption de Diclofénac de sodium sur le DWCNTs/CoFe ₂ O ₄ ou DWCNTs/ZnFe ₂ O ₄	48
III.3.6. Effet de la concentration initiale sur l'élimination du Diclofénac de sodium pour le DWCNTs/CoFe ₂ O ₄	49
III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	51
III.4.1. Modèle pseudo-premier et deuxième ordre	51
III.4.2. Isothermes d'adsorption	52
III.4.2.1. Modèle de Freundlich	53
III.4.2.2. Modèle de Langmuir	53
Conclusion	55
Référence bibliographique	57

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو توليف مختلف الممتزات الفريت المغناطيسي. وتميزت هذه الأخيرة من قبل تحويل فورييه الأشعة تحت الحمراء، تحديد درجة الحموضة بك وديفرتوميتر الأشعة السينية تم اختبار الممتزات المختلفة في إزالة ديكلوفيناك الصوديوم من الحلول الملوثة. وأظهرت الدراسة الحركية أن وقت الاتصال من 5 ساعة كافية لتحقيق حالة شبه الامتزاز الامتزازات الامتزازات CoFe_2O_4 و ZnFe_2O_4 وزمن توازن قدره 2,5 و 3 ساعات بالنسبة ل $\text{CoFe}_2\text{O}_4 / \text{DWCNTs}$ و $\text{DWCNTs} / \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ على التوالي. وقدرة الامتصاص $\text{CoFe}_2\text{O}_4 / \text{DWCNTs}$ وتحسنت بنسبة 1.5 مرات من CoFe_2O_4 وذلك من DWCNTs / كان ZnFe_2O_4 أعلى أيضا بمقدار 1.5 مرة عما كانت عليه في ZnFe_2O_4 . يتم كتابة حركية الامتزاز بشكل صحيح من قبل النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة. النمذجة من إيسوترمز الامتزاز هو في الاتفاق مع نموذج فروندليتش الذي يمثل بشكل أفضل النمذجة مع $R^2 = 0,99$.

كلمات البحث: الامتزاز - المواد متناهية الصغر - أنابيب الكربون - الفريت المغناطيسي - ديكلوفيناك الصوديوم.

Résumé

L'objectif principal de cette étude est la synthèse de différents adsorbants à base de ferrite magnétique. Ces derniers ont été caractérisés par infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), Détermination de pH pzc et diffractomètre de rayon X (DRX). Les différents adsorbants ont été testés dans l'élimination de Diclofénac de sodium à partir des solutions contaminées. L'étude cinétique a montré qu'un temps de contact de 5 h est adéquat pour atteindre un état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbate pour CoFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 et un temps d'équilibre de 2,5, 3 h pour le $\text{DWCNTs}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ et $\text{DWCNTs}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ respectivement. La capacité d'adsorption du $\text{DWCNTs}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ a été améliorée par 1,5 fois que celle du CoFe_2O_4 et celle du $\text{DWCNTs}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ a été aussi élevée par 1,5 fois par rapport à celle de ZnFe_2O_4 . La cinétique d'adsorption est correctement d'écrite par le modèle cinétique du pseudo second ordre. La modélisation des isothermes d'adsorption est en accord avec le modèle de Freundlich qui représente mieux la modélisation avec un $R^2 = 0,99$.

Mots clés : Adsorption - Nanomatériau- Nanotube de carbone - Ferrite magnétique - Diclofénac de sodium.

Abstract

The main objective of this study is the synthesis of different adsorbents to basis of magnetic ferrite. These have been characterized by infrared to transformed Fourier, pH pzc diffractometer and of radius X. The different adsorbents have been tested in the elimination of Diclofenac of sodium from solutions contaminated. The kinetic study has shown that a contact time of 5 h is adequate to achieve a state of pseudo-balance adsorbent-adsorbate for the CoFe_2O_4 and the ZnFe_2O_4 and a time of balance of 2.5, 3 h for the $\text{DWCNTs}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ and $\text{DWCNTs}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ respectively. The adsorption capacity of the $\text{DWCNTs}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ has been improved by 1.5 times that of the CoFe_2O_4 and that of the $\text{DWCNTs}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ has also been high by 1.5 times in relation to that of ZnFe_2O_4 . The kinetics of adsorption is correctly written by the kinetic model of the second order. The modeling of the isotherms of adsorption is in agreement with the model of the Freundlich which better presents the modeling with a $R^2 = 0.99$.

Key words: Adsorption - Nanomaterial- Carbon nanotube - Magnetic Ferrite - Diclofenac Sodium.

Liste des Figures

Figure. I.1 : La structure spinelle.

Figure. I.2: Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents.

Figure.I.3 : Structure spinelle. Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge.

Figure. I.4 :Formes les plus courantes de cristaux de magnétite.

Figure. I.5 : Distribution de cation en ferrites de spinelle normale.

Figure. I.6: Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangée.

Figure. I.7 : Distribution de cations ferrites à spinelle inverse.

Figure. I.8 :Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle.

Figure.I.9 :Orientations des aimantations dans le modèle de Yafet-Kittel.

Figure. I.10 : Représentations schématiques d'un nanotube de carbone.

Figure. I.11 : Représentation schématique de l'enroulement d'un feuillet de graphène pour obtenir un NTC.

Figure II.1 : Mélange réactionnel à reflux.

Figure III.1 :Les supports adsorbants synthétisés.

Figure III.2.A : Détermination du point de charge nulle de CoFe_2O_4 .

Figure III.2.B : Détermination du point de charge nulle de $\text{DWCNTs/CoFe}_2\text{O}_4$.

Figure III.3. A :Détermination du point de charge nulle de ZnFe_2O_4 .

Figure III.3 B :Détermination du point de charge nulle de $\text{DWCNTs/ZnFe}_2\text{O}_4$.

Figure III.4 : Spectre FTIR du CoFe_2O_4 .

Figure III.5 : Spectre FTIR du $\text{DWCNTs/CoFe}_2\text{O}_4$.

Figure III.6 : Spectre FTIR du ZnFe_2O_4 .

Figure III.7 : Spectre FTIR du $\text{DWCNTs/ZnFe}_2\text{O}_4$.

Figure III.8 :Diffractogramme DRX du $\text{DWCNTs/CoFe}_2\text{O}_4$.

Figure III.9 :Diffractogramme DRX du $\text{DWCNTs/ZnFe}_2\text{O}_4$.

Figure III.10 : Courbe d'étalonnage du Diclofénac de sodium.

Figure III.11: Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur CoFe_2O_4 en fonction de temps.

Figure III.12: Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur ZnFe_2O_4 en fonction de temps.

Figure III.13: Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur CoFe_2O_4 en fonction de la masse.

Figure III.14 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur ZnFe_2O_4 en fonction de la masse.

Figure III.15 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur CoFe_2O_4 en fonction de la concentration.

Figure III.16 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur ZnFe_2O_4 en fonction de la concentration.

Figure III.17 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur CoFe_2O_4 en fonction du pH.

Figure III.18 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur ZnFe_2O_4 en fonction du pH.

Figure III.19 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur $\text{DWCNTs/CoFe}_2\text{O}_4$ en fonction de temps.

Figure III.20 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur $\text{DWCNTs/ZnFe}_2\text{O}_4$ en fonction de temps.

Figure III.21 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur $\text{DWCNTs/CoFe}_2\text{O}_4$ en fonction de la concentration.

Figure III.22 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur $\text{DWCNTs/ZnFe}_2\text{O}_4$ en fonction de la concentration.

Figure III.23 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Diclofénac de sodium.

Figure III.24 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du Diclofénac de sodium.

Figure III.25 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du Diclofénac de sodium.

Figure III.26 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du Diclofénac de sodium.

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles.

Tableau I.2: Aimantation à saturation et température de curie à T égale à 0K et T égale à 293K pour les principales ferrites à structure spinelle.

Tableau II.1 : Propriétés des rejets contenant les produits pharmaceutiques.

Tableau II.2 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps.

Tableau II.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse.

Tableau II.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet du pH.

Tableau II.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale

Tableau III.1 : Valeurs des coefficients de corrélation des différents modèles

Tableau III.2 : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés

Liste des Abréviations

T : Température en Kelvin.

YIG : Yttrium IronGarnet.

NTC : Nanotubes de carbone.

SWNT: Nanotubes de carbones mono-parois.

DWCNT :Nanotubes de carbones bi-parois.

MWNT : Nanotubes de carbones multi-parois.

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale.

Qe : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

t : Temps (min).

k_1 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

k_2 : Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Qt : Quantité adsorbée à instant t.

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

1/n : Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L)

K : Constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir.

Q_m :Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

CIRIMAT : Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux.

CCVD : CatalyticalChemicalVapourDepostion.

DRX : Diffractomètre de rayons X.

FTIR : Fourier TransformedInfraRedspectroscopy.

pH : Potentiel hydrogène.

pzc : Point de charge nulle.

R% : Pourcentage d'élimination des rejets étudié.

C_0 et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre (mg.L^{-1}) respectivement.

V : Volume de la solution (L).

W ou m : Masse de l'adsorbant en (g).

CONCLUSION

Conclusion

L'objectif principal de cette étude est la synthèse d'un matériau utilisé comme adsorbant pour le traitement des effluents contenant des polluants (rejet pharmaceutique), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche des procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Les nanotubes de carbone d'une part possèdent de très bonnes propriétés mécaniques, électriques et une grande surface spécifique d'autre part les produits à base de ferrite magnétique possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes.

La première étape du travail accompli dans le cadre de cette étude consistait en une synthèse bibliographique dont la première partie est consacrée pour les matériaux à base de nanotubes de carbone et de ferrite magnétique pour l'adsorption en phase aqueuse. La synthèse des adsorbants que ce soit avec greffage des DWNTC ou sans a été effectuée par une hydrolyse en utilisant un chauffage à reflux pendant 2 heures. Ensuite les adsorbants synthétisés ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$) ont été caractérisés par la détermination du pH_{pzc} , la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et le diffractogramme de rayon X (DRX), ces techniques ont montré l'existence des particules de nanotubes de carbone d'une part, d'autre part l'apparition des molécules de Fe-O qui indique la présence du $\text{Co-Fe}_2\text{O}_4$ ou bien ZnFe_2O_4 .

Les essais d'adsorption, ont permis de mettre en évidence l'efficacité des matériaux sans greffage de DWNTC dans l'élimination du Diclofénac de sodium. L'influence de certains paramètres tels que la cinétique de d'adsorption, le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale de Diclofénac de sodium sur le $\text{Co-Fe}_2\text{O}_4$ ou bien ZnFe_2O_4 a été étudiée et les résultats ont permis de tirer les points suivants :

- Le temps d'équilibre pour les deux adsorbants CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 a été de 300 min et une capacité d'adsorption de l'ordre de 10,44 (mg/g) et 5,58 (mg/g) respectivement.
- En comparant l'efficacité des deux matériaux, il a été constaté que pour une masse de 5 mg, une concentration de 20 mg/L et un pH de 6,57, la capacité d'adsorption du CoFe_2O_4 est de 26,88 mg/g cependant celle du ZnFe_2O_4 est de 24,1 mg/g.

Le greffage de DWNTC au sein des matériaux étudiés a réduit le temps d'équilibre de 5h à 3h pour le DWNTS/ CoFe_2O_4 et de 5h à 2,5h pour le DWNTS/ ZnFe_2O_4 .

En comparant l'efficacité des deux adsorbants après greffage de DWNTC à savoir DWCNTs/CoFe₂O₄ et DWCNTs/ZnFe₂O₄, il a été constaté que pour une masse de 5 mg, une concentration de 30 mg/L et un pH de 6,57, La capacité d'adsorption est de 42,74 mg/g et 40,38 mg/g respectivement, en terme de chiffre le DWCNTs/CoFe₂O₄ et le DWCNTs/ZnFe₂O₄ adsorbent 1,5 fois mieux que les adsorbants CoFe₂O₄ et ZnFe₂O₄ respectivement..

L'application du modèle de pseudo-premier ordre pour la cinétique d'adsorption s'est montrée plus ou moins écartée par rapport aux valeurs expérimentales .En revanche, le modèle de pseudo-second ordre peut reproduire parfaitement nos résultats expérimentaux prévoyant des valeurs de Qe qui correspondent aux valeurs expérimentales.

L'étude des isothermes d'adsorption montre que l'isotherme de Freundlich est favorable pour d'écrire l'adsorption du Diclofénac de sodium sur les différents adsorbants ce qui indique une homogénéité de distribution des groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface des adsorbants étudiés.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail nous permet de conclure, que ces matériaux préparés constituent des capteurs efficaces pour le Diclofénac de sodium notamment le CoFe₂O₄.

En perspectives et vue l'originalité du sujet, on envisage les points suivants :

- Faire d'autres essais pour compléter l'étude tels que l'effet de température,...etc
- Faire une étude de désorption sur les adsorbants synthétisés pour savoir combien de fois ces matériaux peuvent être utilisés,
- Faire d'autres essais d'adsorption sur les adsorbants synthétisés en étudiant d'autres substances polluantes tels que les benzodiazépines.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Description Générale sur les ferrites magnétiques

I.1.1. Structure cristalline de la magnétite et de la maghémite

La magnétite et la maghémite, de formule chimique respective Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, adoptent la structure spinelle. Celle-ci fut décrite pour la première fois par Bragg [7] Nishikawa [8] en 1915. Les spinelles ont pour formule chimique générale AB_2X_4 dans laquelle A et B représentent les cations et X les anions. Ils cristallisent dans le système cubique appartenant au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Les 32 anions X (anions oxygènes O^{2-}) composent le réseau cubique d'empilement compact (cubique à faces centrées) qui délimitent les sites tétraédrique et octaédrique dans lesquels différents cations peuvent être placés. La maille consiste en 32 atomes d'oxygènes qui génèrent 64 sites tétraédriques dont seulement le huitième est normalement occupé (sites A) et 32 sites octaédriques dont la moitié peut être occupée (sites B). La figure .I.1 montre les positions des cations et des anions dans deux octants adjacents.

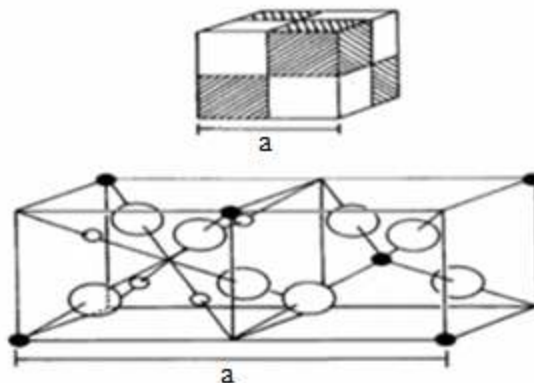


Figure. I.1 : La structure spinelle [7].

De divers arrangements de la structure spinelle sont illustrés dans la figure I.2

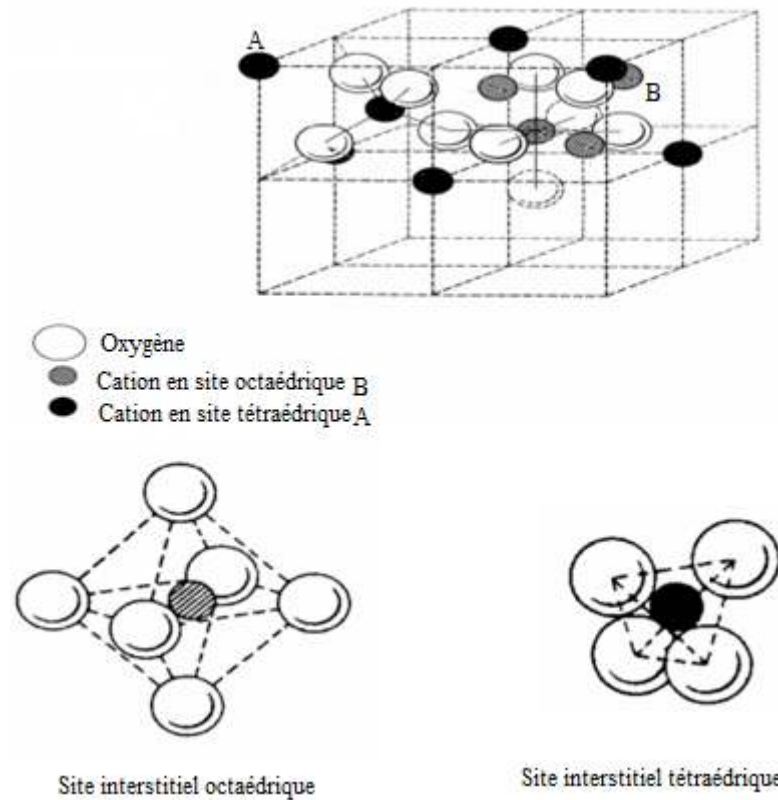
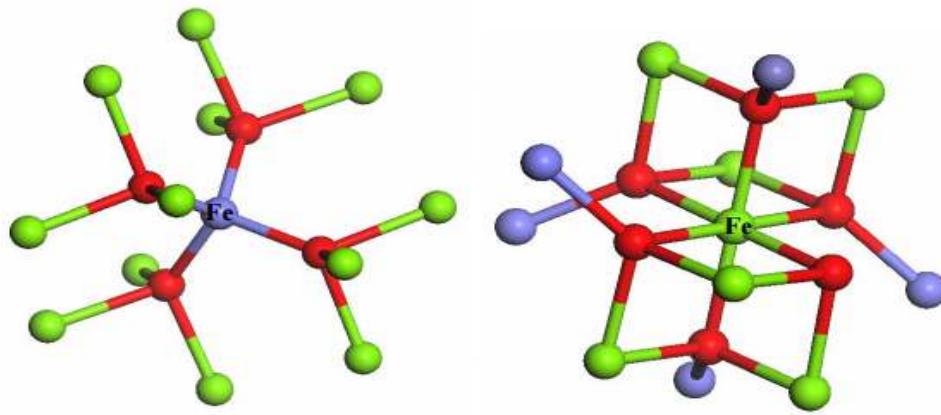


Figure. I.2: Maille élémentaire de la structure spinelle montrant les positions des ions dans deux cubes adjacents[7].

La structure spinelle est construite à l'aide d'octaèdres FeO_6 et de tétraèdres FeO_4 . Chaque octaèdre est relié à six autres octaèdres par six côtés et à six différents tétraèdres par six sommets. Quant à l'environnement tétraédrique du fer, chaque tétraèdre est relié à douze octaèdres par ses quatre sommets (Figure I.3). L'environnement de l'oxygène est constitué de quatre atomes de fer, trois en sites octaédriques et un en site tétraédrique. Les atomes d'oxygène définissent des couches à empilement compact de type cubique à face centrées (CfC :ABC) [9].

Les formes macroscopiques des cristaux de magnétite font apparaître les faces (111) et (110) (Figure 1.4).



A Le fer dans un site tétraédrique

B Le fer dans un site octaédrique

Figure.I.3 :Structure spinelle. Les sites tétraédriques sont représentés en bleu, les sites octaédriques en vert et les atomes d'oxygène en rouge[9].

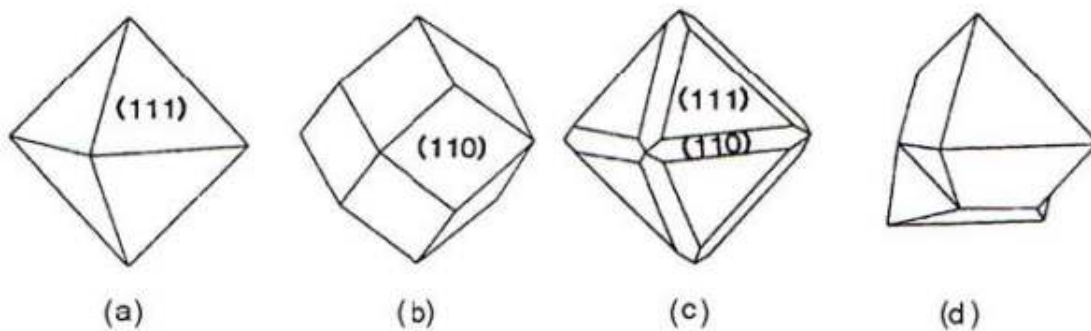


Figure.I.4 :Formes les plus courantes de cristaux de magnétite : (a) et (c) octaédrique, (b) rhombo-decaédrique et (d) jumelé [10].

I.1.2. Les Ferrites de spinelles

I.1.2.1. Les Ferrites de spinelles normales

La Structure spinelle normale, indique que les ions de M^{2+} occupent des emplacements dans le site A ; la formule structurale de telles ferrites est $M^{2+} [Fe^{2+} Fe^{3+}] O_4^{2-}$. Ce type de distribution a lieu en ferrites $Zn^{2+} [Fe^{2+}/Fe^{3+}] O_4^{2-}$ de zinc. Ce type de ferrite à spinelle est schématiquement illustré dans figure 1.5[11].

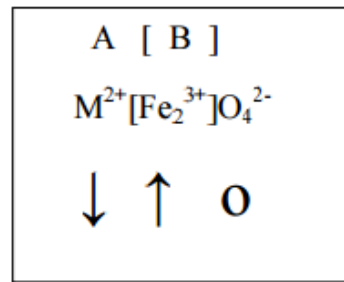


Figure. I.5 : Distribution de cation en ferrites de spinelle normale[11].

I.1.2.2. Les ferrites de spinelles mélangées

Structure de spinelle mélangée, indique que les cations M^{2+} et Fe^{3+} occupent A et B. La formule structurale de ce ferrite est $M_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+} [M_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+}] O_4^{2-}$, δ est le degré d'inversion. Le $MnFe_2O_4$ représente ce type de structure et son degré d'inversion est de l'ordre δ égal 0.2 et sa formule structurale est donnée comme suit : $Mn_{0,8}^{2+}Fe_{0,2}^{3+} [Mn_{0,2}^{2+}Fe_{1,8}^{3+}] O_4^{2-}$. [11] Ces types de ferrite à spinelle sont schématiquement illustrés par Figure.I.6.

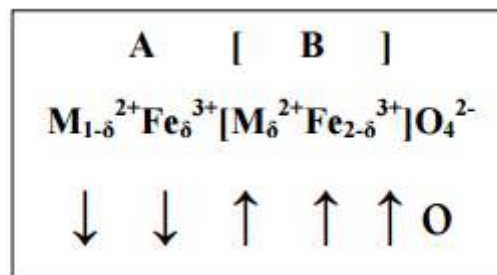


Figure. I.6: Distribution de cation en ferrites de spinelle mélangée [11].

I.1.2.3. Les ferrites de spinelle d'inverse

Dans la structure spinelle inverse, tous les M^{2+} sont occupés par B et les ions de Fe^{3+} sont également distribués entre A et B, la formule structurale de ces ferrites sont $Fe^{3+} [M^{2+}Fe^{3+}] O_4^{2-}$. La magnétite, les nickel ferrites $NiFe_2O_4$ et les cobalts ferrites $CoFe_2O_4$ sont des structures spinelles inverses [11]. Dans les ferrites inverses la moitié des cations Fe^{3+} sont placés dans un emplacement A et l'autre moitié dans les emplacements B. Leurs moments magnétiques sont mutuellement compensés et le moment résultant de la ferrite est dû aux moments magnétiques des cations bivalents M^{2+} dans les positions B. Ce type de ferrite spinelle est schématiquement illustré par la figure I.7.

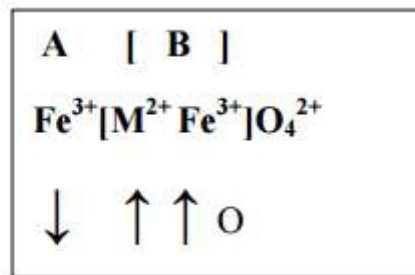


Figure. I.7 : Distribution des cations ferrites à spinelle inverse [11].

I.2. Propriétés des matériaux ferrites de spinelle

I.2.1. Propriétés électriques

Les modes de conduction électrique des oxydes de métaux de transition sont régis par le comportement des électrons externes, c'est-à-dire ceux placés à la périphérie de couches ou sous-couches atomiques complètement remplies. Deux grandes théories [12] peuvent décrire les électrons périphériques dans les solides : la théorie des électrons collectifs (théorie des bandes) et la théorie des électrons localisés. Ces théories permettent donc de décrire les mécanismes de conduction qui peuvent avoir lieu dans ce type d'oxydes.

I.2.2. Propriétés électromagnétiques des ferrites

Les ferrites sont des matériaux magnétiques utilisées dans de nombreuses applications industrielles (aimants permanents, noyaux inducteurs,... etc.). En raison de leur faible coût de fabrication et leur résistance élevée, les ferrites magnétiques sont très compétitives sur le marché des matériaux magnétiques doux. En effet, leur domaine d'application s'étend de quelques centaines de Hertz au GHz. De plus, elles possèdent une faible perte diélectrique et magnétique, une faible conductivité, une perméabilité constante sur une large gamme de fréquence, une bonne stabilité avec la température et le temps ainsi qu'une bonne aimantation à saturation.

I.2.2.1. Moment à saturation des ferrites

Le moment magnétique à saturation des ferrites est la différence entre les deux moments magnétiques de deux sous-réseaux à T égale zéro kelvin (K). Le tableau I-1 englobe les différents moments à saturation obtenus sur les différentes ferrites lorsque le modèle colinéaire de Néel est considéré.

On remarque un accord entre la valeur expérimentale et théorique dans la plupart des ferrites, excepté le cas du cobalt où la contribution orbitale est loin d'être négligeable.

Tableau I.1 : Valeurs des moments à saturation expérimentales et théoriques de quelques ferrites spinelles [12].

Ferrites	Site A	Site B	$\mu_A(\mu_B)$	$\mu_B(\mu_B)$	$\mu_{Th}(\mu_B)$	$\mu_{exp}(\mu_B)$
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$Fe^{3+} (Fe^{2+})$	5	5+(4)	4	4,1
$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+} (Co^{2+})$	5	5+(3)	3	3,7
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+} (Ni^{2+})$	5	5+(2)	2	2,3
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+} (Cu^{2+})$	5	5+(1)	1	1,3
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Li_{0,5})$	5	7,5+(0)	2,5	2,6
$MgFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{3+}(Mg)$	5	5	0	1,1

I.2.2.2. Température de curie

La température de curie est la température pour laquelle les ferrites passent d'un état ferrimagnétique à un état paramagnétique. Avant d'atteindre cette température, on observe une décroissance de l'aimantation à saturation. Du point de vue de l'utilisateur, il est préférable d'avoir un matériau ayant une température de curie élevée pour conserver des aimantations et des perméabilités élevées. Par exemple, les ferrites utilisés actuellement pour les transformateurs des alimentations à découpage doivent être résistibles jusqu'à 100°C sans dégradation des performances. Les températures de curie des principales ferrites spinelles sont répertoriées dans le tableau I-2. Notons que dans les ferrites mixtes de zinc, elle décroît lorsque le taux de zinc augmente. Ainsi pour les ferrites de nickel-zinc utilisées en radiofréquence ($f >$

1MHz), la température de curie varie de 585°C pour la nickel ferrite (NiFe_2O_4) cependant celle de nickel zinc ferrites est au environ de 100°C ($\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$) [13].

Tableau I.2: Aimantation à saturation et température de curie à T égale à 0K et T égale à 293K pour les principales ferrites à structure spinelle [13].

Ferrites à structure spinelle	Aimantation à saturation à 0K (T)	Aimantation à saturation à 293K (T)	Température de cuire (°C)
MnFe_2O_4	0,70	0,50	300
FeFe_2O_4	0,64	0,60	585
CoFe_2O_4	0,60	0,53	520
LiFe_2O_4	0,42	0,39	670
NiFe_2O_4	0,38	0,34	585
CuFe_2O_4	0,20	0,17	455

I.2.2.3. Les différents couplages magnétiques dans une structure spinelle

Les couplages magnétiques dans les oxydes spinelles sont de type super-échange. Le relais du couplage super-échange est l'anion O^{2-} [14]. Le signe et la force du couplage entre deux ions dépendent des états de cations hybridés avec les états de l'anion ainsi que du nombre d'électrons présents dans la couche 3d selon les règles empiriques de Goodenough-Kanamori [15,16]. En conséquence, l'intensité du couplage dépend de la nature des deux cations, mais aussi de la longueur et de l'angle de liaison M-O-M. Plus celui-ci est proche de 180°C, plus le couplage est fort. Plus les liaisons sont longues, moins le couplage est fort.

L'ordre magnétique résulte de la nature Ferro- ou antiferromagnétique des couplages ainsi que de l'intensité des couplages de super-échange entre cations des sites A et B (couplage A-B), entre cations de sites A (couplage A-A) et entre cations de sites B (couplage

B-B). Dans le cas où les interactions magnétiques sont limitées aux premiers voisins, les deux couplages

AB (toujours antiferromagnétique) et B-B (le plus souvent antiferromagnétique) sont prépondérants. Une illustration de la configuration d'interactions est décrite sur la figure I-8.

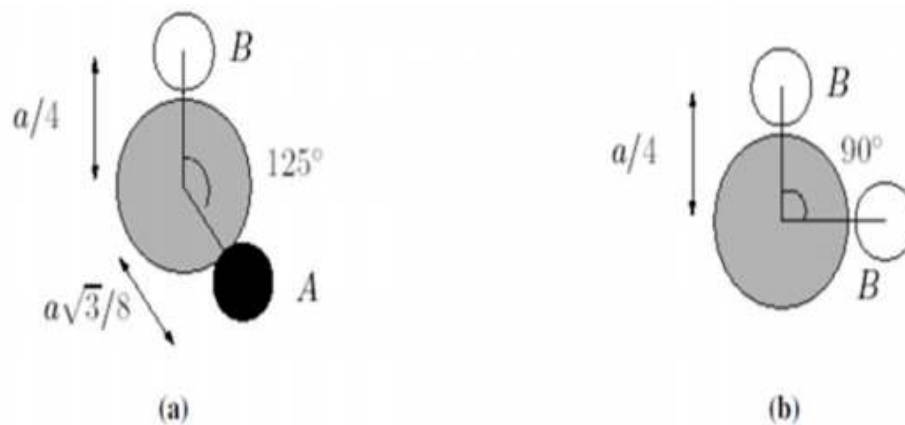


Figure. I.8 : Couplage de super-échange les plus intenses dans une structure spinelle.

(a) Couplage A-B. (b) Couplage B-B[14].

I.2.2.4. Le ferrimagnétisme dans la structure spinelle

Les composés spinelles constituaient les premiers exemples de la théorie de Néel sur le ferrimagnétisme [17]. Dans cette théorie, les propriétés magnétiques peuvent être décrites à partir de deux sous-réseaux non équivalents entre lesquels, il existe des interactions d'échange pouvant être approximées par un champ moléculaire de Weiss. A des températures plus basses, les moments magnétiques s'orientent parallèlement dans chaque sous-réseau et antiparallèlement entre sous-réseaux.

Yafet et Kittel [18] ont amélioré le modèle de Néel en supposant qu'un réseau peut-être décomposé en deux sous-réseaux où le moment magnétique de chacun des sous-réseaux n'est pas colinéaire avec le moment global du réseau. Les résultats expérimentaux de Gelleret ses collaborateurs sur le matériau nommé YIG (Yttrium IronGarnet de formule $Y_3Fe_5O_{12}$) [19], il a été affirmé que :**(i)** les interactions intra-réseaux doivent être prises en considération. **(ii)** L'hypothèse de l'existence d'un canting local aléatoire non substitué [13]. Plus tard, Rosenwaig[21] a proposé pour des systèmes YIG avec la présence d'interactions entre plus

proches voisins inter et intra-réseaux, une formulation mathématique des conclusions de Geller [22]. Dr. Dickof. Ont raffiné le modèle de Rosenwaig et ont suggéré dans le cas de la magnétite avec

Zn substitué en site A, l'existence de spins renversés (angles de canting supérieurs à 90°) en site B. Ces spins renversés concernent les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ayant six voisins en site A [23].

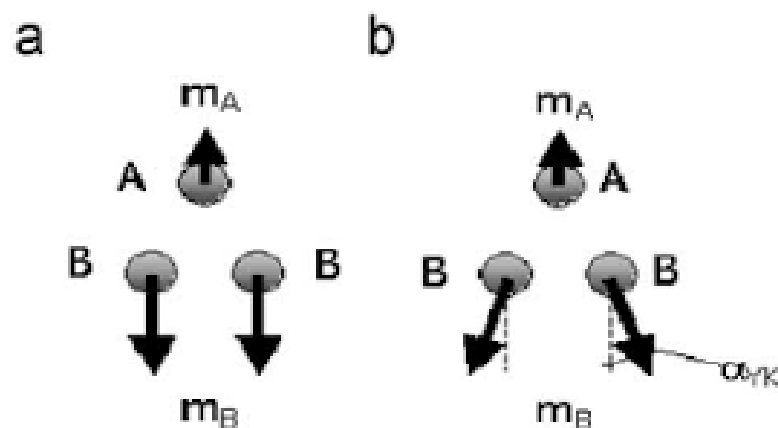


Figure.I.9 :Orientations des aimantations dans le modèle de Yafet-Kittel [23].

I.2.3. Propriétés magnétiques

Il est établi que les matériaux magnétiques de la taille de quelques microns sont constitués de multitudes de domaines structuraux, qui sont divisés uniformément en domaines magnétiques séparés par des parois appelés parois de Bloch ou de Néel dans le but de minimiser l'énergie magnétique. Cette énergie est la somme de plusieurs contributions : **(i)** énergies d'anisotropie, **(ii)** interaction dipolaire et **(iii)** énergie d'échange. Par conséquent, la structure et la forme du domaine seront déterminées par la balance finale de l'énergie (somme des différentes contributions). Si on diminue la taille de la particule, on rencontre un rayon critique R_C au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch proportionnelle à R^2 devient supérieure à l'énergie dipolaire proportionnelle à R^3 (R : rayon de la particule). La particule ne peut se former et est alors mono-domaine [24]. Pour des particules magnétiques, la limitation de la dimension des grains dépend de l'énergie spontanée, de l'énergie d'échange et de l'anisotropie. Pour une nanoparticule sphérique, le rayon caractéristique est donné par :

$$R_c = 9 \frac{E_\sigma}{\mu_0 M_s^2} \dots \dots (I.1)$$

Où M_s est l'aimantation à saturation, E_σ est l'énergie de la paroi de domaine par unité de surface, $E_\sigma = \sqrt{\frac{K}{A}}$ K décrit la constante d'anisotropie et A représente la densité d'énergie d'échange (pour Fe, $R_c=15\text{nm}$. Pour Co, $R_c=35\text{nm}$).

1.2.3.1. Anisotropie magnétique

Les propriétés magnétiques des matériaux nanostructures à zéro et trois dimensions peuvent être décrites, en première approximation, par un modèle constitué d'un ensemble de particules homogènes et mono-domaine distribué dans une matrice (magnétique ou non) hôte. Dans un matériau réel, il existe une distribution de taille et de forme de ces particules engendrant différentes formes d'énergie et d'anisotropie qui peuvent-être dénombrées sous forme :

- Anisotropie magnéto-cristalline.
- Anisotropie de forme.
- Anisotropie de surface.
- Anisotropie magnéto-élastique.

I.3.Application des matériaux à base de ferrites dans le traitement des eaux

Nous présentons dans ce qui suit une synthèse bibliographique des différents travaux effectués sur l'application des ferrites comme adsorbant, essentiellement dans le traitement des eaux.

En 2014, Yankai et meishanpei [25] ont effectué des essais d'adsorption de méthyle orange sur un adsorbant à base de ferrite magnétique Fe_3O_4 . L'effet des paramètres tels que : le pH et le temps de contact sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant a été examiné, les résultats obtenus ont montré qu'à pH égal à 2, concentration initiale de 400 mg/L, la capacité maximale d'adsorption du Fe_3O_4 est de l'ordre 183,2 mg/g.

F.Moeinpour[3], a étudié l'élimination de l'eriochrome sur le NiFe_2O_4 . Les résultats ont montré qu'un pH égal à 6 et une température ambiante conduit à une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 47 mg/g.

C. Vichery et I. Maurin [5], ont effectué un travail sur les ferrites Fe_3O_4 utilisé pour l'élimination de bleu de méthylène. Les résultats obtenus montre qu'un pH égal à 7 et une température ambiante permet de trouver une capacité d'adsorption de l'ordre de 137,4mg/g.

V. Andal et G. Buvaneswari[4], ont fait des études d'adsorption de plomb sur NiFe_2O_4 , en étudiant plusieurs paramètres tels que le pH et la température, les résultats obtenus ont été très prometteur et le taux d'élimination de plomb était de l'ordre de 99%.

M.Butnariu, [26] a synthétisé MIIFe_2O_4 (MII = Mg, Cu) par la méthode de sol-gel, l'étude a montré que ce dernier possède des propriétés ferromagnétiques avec une capacité d'adsorption de 436,45 mg/g dans les eaux usées.

Sirakumar [27], a synthétisé le NiFe_2O_4 , ce matériau possède une capacité d'adsorption de 76,34 mg/g pour le bleu de méthylène

Xiaosan [28], a étudié l'élimination du chrome à partir d'un rejet en utilisant une ferrite Fe_3O_4 , les résultats ont été très encourageants à savoir une capacité maximale de l'ordre de 136,47mg/g trouvée pour un pH égal à 9, une température de 70°C et un temps de contact de 40 min.

Une autre étude [29] a été effectuée en synthétisant Fe_3O_4 , ce dernier a été utilisé dans l'élimination du bleu de méthylène et du rouge congo. L'adsorbant a été caractérisé par différentes techniques. Les résultats ont montré qu'une capacité adsorption de l'ordre de 45,27 et 33,66 mg/g a été trouvée pour le bleu de méthylène et rouge congo respectivement.

C.Yao et ses collaborateurs [30] ont fait une étude de détermination des propriétés magnétiques du ZnFe_2O_4 . Les résultats obtenus ont montré que la taille des particules est de

l'ordre de $9,8 \pm 0,2$ nm et l'aimantation de l'ordre de $44,9$ emu/g à une température ambiante. L'étude d'adsorption a montré un rendement d'élimination de l'arsenic de l'ordre de 91%.

A. Uheida, et ces collaborateurs [31], ont fait des études sur l'élimination des ions métalliques tels que le cobalt à partir des eaux usées en utilisant le Fe_3O_4 et $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$, l'étude a été effectuée sur plusieurs paramètres tels que le pH, temps de contact et température. La capacité d'adsorption maximale a été trouvée de l'ordre de $5,810^{-5}$ mol/m² pour le Fe_2O_4 et $3,710^{-5}$ mol/m² pour le $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$, ce qui résulte un rendement d'élimination de l'ordre de 86% pour les $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_4$ et 33% pour le Fe_2O_4 .

I.4. Les nanotubes de carbone

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 deux grandes classes : les nanotubes multi-parois (avec en général des diamètres $d \approx$ quelques 10 nm) et les nanotubes mono-parois ($d \approx 1-2$ nm). Ces deux grandes sortes de nanotubes sont schématisées sur la figure 1.1. La structure des nanotubes multi-parois concentriques est le résultat de l'arrangement de graphènes disposés en couches concentriques et séparés d'une distance d'environ $3,4 \text{ \AA}$ [32]. Les nanotubes mono-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 [33 ; 34]. Les atomes de carbone au sein d'une paroi sont hybridés sp^2 , avec cependant une part de caractère sp^3 , d'autant plus prononcée que le rayon de courbure du nanotube est petit.

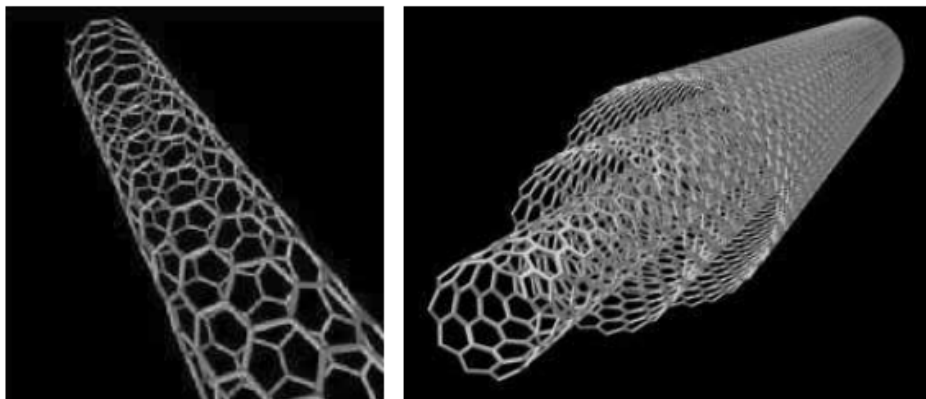


Figure. I.10 : Représentations schématiques d'un nanotube de carbone [32].

I.4.1. Structure géométrique des nanotubes de carbone

Des trois formes allotropiques du carbone (graphite, diamant et fullerène), le graphite est l'élément le plus stable thermodynamiquement. Il est généralement constitué d'un empilement de feuillets de graphène liés par des liaisons de type Van der Waals (distance Carbone-Carbone dans une couche : 1,42 Å et distance inter-plan : 3,35 Å). Un feuillet de graphène peut quant à lui être vu comme une mono couche 2D de carbones hybridés sp^2 organisés en cycles hexagonaux.

Quant au NTC, il se présente sous la forme d'un feuillet de graphène, enroulé sur lui-même, décrivant une géométrie tubulaire (cf. figure I.4.1). Ainsi, de la structure 2D du feuillet de graphène, on obtient un NTC avec une structure cylindrique unidimensionnelle (1D). Généralement une demi-sphère de fullerène forme l'une de ses deux extrémités et la seconde peut être occupée par une nanoparticule métallique utilisée comme catalyseur lors la synthèse des NTC. Si le NTC est constitué d'un seul feuillet de graphène, on parle de nanotube mono-feuillet (SWNT), et s'il est constitué de plusieurs couches, on parle de nanotubes multi-parois (MWNT).

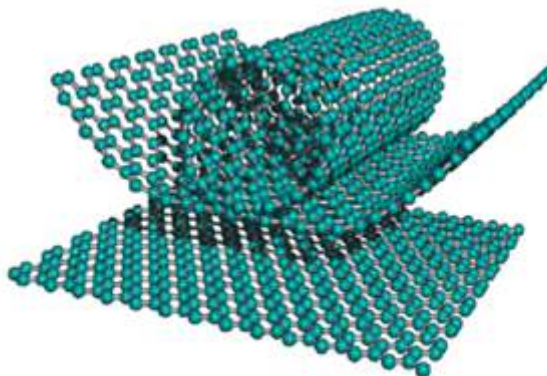


Figure. I.11 : Représentation schématique de l'enroulement d'un feuillet de graphène pour obtenir un NTC [32].

Les MWNT sont constitués de plusieurs parois espacées de 0,34 à 0,40 nm. Deux configurations différentes, basées soit sur un emboîtement de tubes concentriques, soit sur l'enroulement d'un unique feuillet graphitique en spirale, permettent d'envisager ce type de structure.

I.4.2. Propriétés des nanotubes de carbone

I.4.2.1. Propriétés mécaniques

La liaison C-C du graphite est une liaison chimique forte. L'énergie de dissociation de cette liaison est de 348 kJ.mol^{-1} . C'est la raison pour laquelle les nanotubes ont des propriétés mécaniques uniques. Depuis leur découverte, de nombreux travaux théoriques ont prévu un module d'Young¹ très élevé pour les nanotubes. Lu [35] en utilisant un modèle empirique,

prévoit un module d'Young de 0,97 et 1.1 pour les nanotubes multi-parois et mono-parois respectivement. Il montre aussi que le module d'Young, ainsi que d'autres modules élastiques (cisaillement, ...) sont indépendants des caractéristiques géométriques des tubes (chiralité, diamètre...). Par comparaison, les toiles d'araignée, qui sont réputées pour posséder une forte résistance à la traction, ont un module d'Young comparable à celui du Kevlar (4 GPa) [35].

I.4.2.2. Propriétés thermiques

Le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour (environ $103 \text{ W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$ à 300 K). Le plan de graphène possède une conductivité comparable. La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être importante le long de l'axe du nanotube. La mesure des propriétés thermiques d'un nano-objet comme le nanotube est délicate. Cependant, quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique de nanotubes multi-feuillets. Leur conductivité est grande (de 600 à $2000 \text{ W.m}^{-1} .\text{K}^{-1}$), mais significativement plus faible que celle du graphite. Ces résultats sont a priori décevants, mais ils peuvent s'expliquer en considérant le fait que tous les feuillets ont participé à la conduction thermique alors que seul le feuillet externe a été utilisé pour les mesures. Ces considérations permettent d'estimer la magnitude de la conduction d'un tube mono-feuillet au même ordre de grandeur que celle du graphite.

I.4.2.3. Propriétés électronique

L'une des caractéristiques importantes des nanotubes de carbone est le lien étroit existant entre leur structure spatiale (la nature du repliement) et leurs propriétés électroniques. Ainsi, en fonction de leur chiralité, les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs.

Un nanotube est métallique si $2n + m$ est un multiple de 3 [36], ou de manière équivalente, si $n - m$ est un multiple de 3. Les nanotubes de type chaise, définis par le couple (n, m) , sont donc métalliques ; les autres tubes sont semi-conducteurs.

I.5. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat se fixe sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [37 ; 38].

I.5.1. Applications de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [39].

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange. Parmi les applications industrielles diverses, on cite :
 - la décoloration des jus sucrés.
 - La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.

- Le traitement des eaux : généralement en utilisant du charbon actif pour le traitement des eaux et la purification des jus sucrés.
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie.

I.5.2. Modélisation de la cinétique

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide vers la phase solide. A l'instant des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, comme suit [40] :

1. Le matériau solide adsorbant est non poreux, l'adsorption sera rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbants ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macro-pores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection -dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de la cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre.
- La vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

Nous présentons ci-dessous quelques modèles de la cinétique d'adsorption

I.5.2.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [41]. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen. [42].

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (I.2)$$

Avec :

Q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}), t : le temps de contact (min), k_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation donne :

I.5.2.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [43]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots (I.3)$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{K_2 Q_e^2} \right) + \left(\frac{t}{Q_e} \right) \dots \dots \dots (I.4)$$

Avec k_2 constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$), Q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (Q_e) et la constante du pseudo second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / Q_t en fonction de t .

I.5.3. Modélisation des équilibres du soluté en système simple

I.5.3.1. Modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [44]. Ces sites ainsi que leur densité obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Adsorption de nature physique en sites localisés.
- Interactions possibles entre les molécules adsorbées.
- Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante :

$$Q = K_F C_e * e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \dots\dots\dots (I.5)$$

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

$1/n$: Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L)

La formule exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e .

I.5.3.2. Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir les hypothèses initiales sont [43] :

- L'adsorption en sites localisés a lieu pour l'un ou l'autre des solutés (co-adsorbats) et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé
- L'adsorption est monocouche
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre particules adsorbées)

En appelant Q_m la capacité maximale d'adsorption (mg/g), et K la constante de l'équilibre d'adsorption, on obtient :

$$Q_e = Q_m K \left(\frac{C_e}{1 + K C_e} \right) \dots \dots (I.7)$$

I.6. Généralités sur les rejets pharmaceutiques

Une nouvelle forme de pollution de l'eau menace les pays riches. Depuis quelques années, plusieurs études[45] conduites par des scientifiques et/ou des écologistes en Europe et en Amérique du Nord ont attiré l'attention du public sur la présence dans l'eau de traces de produits pharmaceutiques et cosmétiques. Cette pollution est issue principalement des traces médicamenteuses contenues dans les urines, mais aussi des médicaments jetés par les particuliers dans leurs toilettes pour s'en débarrasser, ainsi que des eaux usées des hôpitaux. Les exploitations d'élevage sont également une source de pollution de l'eau par des antibiotiques. La consommation de médicaments étant à la hausse dans les pays riches depuis quelques décennies (notamment en l'Algérie), cette pollution s'accroît en proportion et fait craindre que certains seuils critiques soient atteints. Or cette problématique n'a jamais été prise en compte dans la gestion de l'eau. La plupart des stations d'épuration ne sont pas équipées pour éliminer ces substances. Même si l'aspirine y est dégradée à plus de 90 %, on en retrouve des traces dans les eaux usées libérées et donc dans les cours d'eau. Certains autres composés comme la carbamazépine (un antiépileptique) ou le Diclofénac (un anti-inflammatoire) ne se dégradent quasiment pas[45].

I.6.1. Définition

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon:

- L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques...),
- Leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...),

- Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants).

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques (Académie nationale de pharmacie, 2008). Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre[46].

I.6.2.La source des rejets pharmaceutiques

On retrouve dans les milieux aquatiques des concentrations très faibles de résidus provenant de médicaments destinés à la consommation humaine ou animale.

L'origine de ces produits est multiple. A l'échelle du territoire, les principales sources sont :

- Le rejet par les systèmes d'assainissement de molécules non métabolisées ou de leurs produits de dégradation ; ces molécules proviennent essentiellement des excréta (urine et fèces) des personnes soignées mais également du déversement direct dans le réseau d'évacuation de médicaments non utilisés,
- Le rejet, dans les urines ou les excréments des animaux d'élevage, de résidus de médicaments utilisés pour les soigner ou pour faciliter leur croissance.
- Le rejet accidentel ou volontaire, par mise en décharge, de médicaments périmés ou non utilisés,
- Les rejets domestiques associés aux excréta,
- Les apports provenant de médicaments non utilisés,
- Les installations industrielles de production de médicaments,
- Les établissements de soin, notamment les hôpitaux,
- Les rejets associés aux résidus vétérinaires,
- Les rejets associés à la pisciculture.

Localement les rejets industriels (industrie pharmaceutique) ou hospitaliers peuvent également contribuer à la pollution des milieux aquatiques [47].

I.6.3. Impact sur l'environnement

Une fois que ces substances pharmaceutiques se retrouvent dans l'environnement, elles peuvent contaminer les organismes vivants et potentiellement les affecter, surtout si elles sont bio-accumulables. Les médicaments étant, de plus, des substances créées et prescrites au patient en raison de leurs effets dans l'organisme, on peut supposer qu'elles peuvent également induire des effets chez les autres êtres vivants. Ainsi, relie la diminution drastique de populations de vautours du Pakistan à l'accumulation dans leur organisme de résidus d'un anti inflammatoire, le Diclofénac. En se nourrissant de bétail préalablement traité avec ce médicament, ces rapaces accumulent ce composé dans leur organisme, qui entrainerait chez eux une insuffisance rénale pouvant aboutir à la mort de l'individu. Grâce à un modèle de simulation de la population des vautours, Green a ainsi constaté que si seulement 0,13 à 0,75% des carcasses à la disposition des vautours contenaient une dose létale de Diclofénac, alors lui seul serait suffisant pour avoir causé, et continuer de causer, le déclin rapide de la population [46].

- Des perturbations de la reproduction des animaux (poissons, batraciens, mammifères marins), pouvant aller jusqu'au changement de sexe et associés à la présence d'œstrogènes.
- Des modifications des populations bactériennes, avec en particulier un développement des bactéries résistantes aux antibiotiques, associées à une pression de sélection due à la présence permanente d'antibiotiques dans l'eau.
- Des modifications du comportement de poissons, par exemple perches rendues plus agressives du fait de la présence d'un antidépresseur (oxazepam) [47] dans l'eau ... etc.

I.6.4. Impact sur la santé humaine

Les risques pour l'homme sont à la fois directs et indirects. Le principal risque indirect est lié au développement de souches de bactéries résistantes aux antibiotiques. Ce risque est réel et des mesures ont été prises pour limiter la présence de résidus antibiotiques dans les milieux aquatiques (en particulier réglementation, voire interdiction, de leur utilisation comme complément alimentaire dans l'élevage des animaux). Les risques directs sont liés à l'exposition chronique de l'homme aux résidus de médicaments, par contact avec l'eau ou par consommation d'eau et/ou de poissons. Il a été démontré que les doses susceptibles d'être ingérées dans le « pire cas » restaient éloignées des doses thérapeutiques. Le risque direct

semble donc faible. Malgré tout, des effets toxiques restent possibles du fait du caractère chronique de l'exposition, des risques d'accumulation dans la chaîne alimentaire et dans le corps humain et de potentiels effets cocktail. Ce risque est d'autant plus important que l'exposition existe à chaque âge de la vie et que par exemple les bébés et les enfants peuvent être extrêmement sensibles à certaines molécules. La vigilance est donc nécessaire.

- Effets cancérigènes hormono dépendants,
- Effets sur le développement neuro-comportemental,
- Effets sur la fonction intestinale,
- Conséquences sur les maladies métaboliques,
- Effets sur les anomalies testiculaires et la fertilité [47].

I.6.5. Lutter contre les rejets pharmaceutiques dans l'eau

Du fait de l'importance relative des sources, il est indispensable de conduire en parallèle différents types d'actions, mobilisant l'ensemble des acteurs et s'appuyant sur des outils et développements réglementaires, technologiques, pratiques et culturels :

- Diminuer les rejets d'antibiotiques provenant de l'élevage,
- Diminuer les consommations de médicaments (effets mécaniques sur les rejets).
- Promouvoir la « pharmacie verte » (exemple : rajouter des groupements chimiques à la molécule active permettant de favoriser sa dégradation).
- Respecter les doses et les horaires de prise de façon à optimiser la métabolisation (et l'efficacité thérapeutique),
- Rapporter les médicaments non utilisés dans les pharmacies,
- Diminuer ou traiter les rejets à la source en développant la collecte séparée (en particulier dans certains services des hôpitaux ou dans les établissements industriels de production de médicaments) [47].

CHAPITRE II
MATERIEIS ET METHODES

CHAPITRE II

MATERIEIS ET METHODES

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

II.1. Les produits

Le chlorure ferrique ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 97%) a été fournis par de Riedel-de Haen, le chlorure de zinc ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), le hydroxyde de sodium (NaOH, 98%) , acide chlorhydrique (HCl, 37%) et l' acides nitrique (HNO_3 , 65%) ont été fournis par PRS Panreac, le chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a été fournis par de Biochem.

II.2. Préparation des adsorbants

II.2.1. Synthèse des ferrites CoFe_2O_4 et ZnFe_2O_4

Notre produit a été synthétisé selon le protocole suivant [48] :

Une masse de 25,34g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et 13,5 g de ZnCl_2 ou bien 12,9 g de CoCl_2 ont été mélangés dans 100 mL d'eau distillée, il a été ajouté une quantité de NaOH (9M) pour augmenter le pH jusqu'à 9. La solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux pendant 2 heures. Le précipité a été récupéré par centrifugation ensuite rincé avec l'éthanol et l'eau distillée jusqu'à observation de la ré-dissolution partielle. Le précipité a été séché dans une étuve à 60°C sous air. Après séchage, le produit a été broyé.

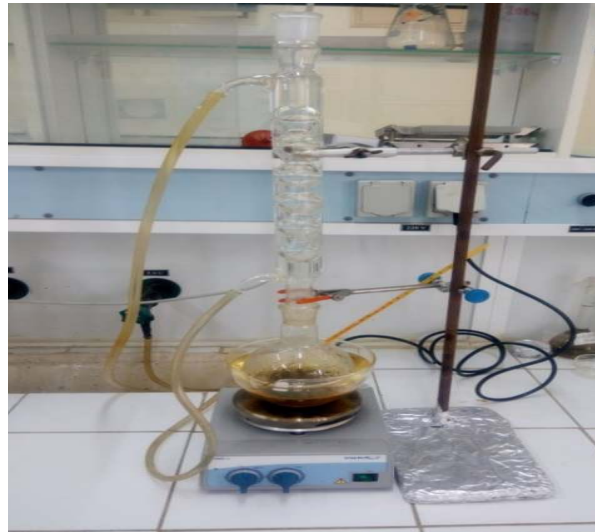


Figure II.1 :Mélange réactionnel à reflux

II.2.2.Oxydation des NTC bi -parois par un mélange HNO₃ /H₂SO₄

Une masse de 100 mg de nanotubes de carbones bi- parois DWCNTs bruts secs (lyophilisés) a été introduite dans un ballon de 250 mL. Puis, 100mL d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés HNO₃ 65% respectivement et un barreau aimanté ont été ajoutés. La suspension a été soniquée à l'aide d'un homogénéiseur Ultraturax pendant 15 min afin de casser les agglomérats et de disperser au mieux les nanotubes de carbones bi-parois bruts. La suspension a été ensuite portée à reflux à 70°C pendant 5h. Une fois la réaction terminée, la suspension a été refroidie à température ambiante. Le contenu du ballon a été dilué lentement dans 400 mL d'eau distillé (réaction exothermique et dégagement de vapeurs nitreuses) puis la suspension a été abandonnée pour la nuit afin de favoriser la décantation des nanotubes de carbones bi-parois oxydés. La suspension a été par la suite filtrée sur une membrane en cellulose (Merk Millipore, 0,45 µm). Il faut noter que le filtrat sortant a été de couleur marron-orange et que la filtration a été très lente. Les nanotubes de carbones bi-parois oxydés retenus sur la membrane ont été lavés avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat incolore et neutre. Les nanotubes de carbones bi-parois oxydés ont été récupérés dans un pilulier en verre . La figure ci-dessous représente le montage d'oxydation des nanotubes de carbones bi-parois.

II.2.1. Synthèse des NTC bi- parois (DWCNTs) / MFe₂O₄ (M=Co, Zn)

Une masse de 1,44 g de FeCl₂, 6H₂O et une masse de 0,734 g de CoCl₂ ou bien ZnCl₂ a été dissoute dans 100 mL d'eau distillée, en ajoutant 10 mL de NaOH à 2,5M, ensuite une masse de 40 mg des nanotubes de carbones bi-parois oxydés a été ajoutée avec agitation. La solution ainsi obtenue a été hydrolysée par chauffage à reflux pendant 2 heures. Le précipité a été récupéré par centrifugation et rincé avec l'éthanol ensuite l'eau distillée jusqu'à observation de la redissolution partielle (fraction de rinçage colorée – soit après 3 rinçages avec 20 mL de l'éthanol et d'eau distillée). Le précipité a été séché dans une étuve à 60°C sous air. Après séchage, le produit a été broyé.

II.3.Caractérisation

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par plusieurs techniques à savoir :

II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise[49]. Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ (2,5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules, les échantillons étudiés ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type JASCO 4200 en utilisant des pastilles de KBr.

II.3.2. Diffractomètre Rayons X (DRX)

Le diffractomètre de rayons X (DRX) est l'un des outils non-destructifs les plus importants pour analyser tous les types de matière allant des fluides, aux poudres ou aux cristaux. De la recherche à la production et à l'ingénierie, la DRX est une méthode indispensable pour la caractérisation des matériaux et le contrôle de la qualité.

Le diagramme de diffraction des rayons X (XRD) des nano-composites étudiés, a été enregistré sur un diffractomètre Perkin Elmer (rayonnement Kα, 2θ = 0,154 nm, 40 k, 100 mA).

II.3.3. Point de zéro charge pHpzc

Le point de charge nulle (de pzc), en chimie physique, est un concept relatif au phénomène d'adsorption et il décrit la condition lorsque la densité de charge électrique sur une surface est égale à zéro. Le point de charge nulle (de pzc) des échantillons étudiés a été déterminé selon la procédure suivante :

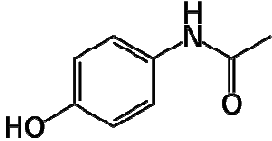
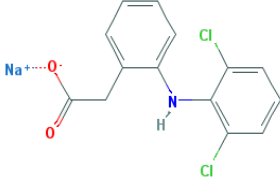
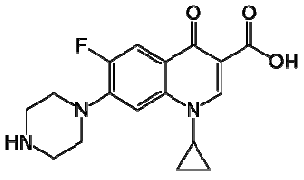
Un volume de 100 mL d'eau distillée a été prélevé dans un bécher puis une masse de 0,5g de solide (absorbant) a été ajoutée (la solution est nommée S1). Puis une burette a été remplie par une solution d'acide nitrique HNO₃ (0,01M). Le pH initial de la solution S₁ a été déterminé en dosant la solution S1 goutte à goutte par la solution d'acide nitrique HNO₃ (0,01 M) en notant la variation du pH selon le volume d'acide nitrique ajouté jusqu'à la stabilisation totale de la valeur du pH. La même procédure a été effectuée pour le solide analysé en remplaçant la solution d'acide nitrique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M).

II.4.L'étude de l'adsorption

II.4.1.Choix des polluants étudiés

Pour évaluer l'efficacité des supports adsorbants, sous formes de poudre à base de ferrite magnétique dans le traitement des eaux usées, trois solutions polluées ont été choisies comme molécules modelés. Les principales caractéristiques de ces molécules ainsi que leurs formules semi développées sont regroupées dans le Tableau II.1 suivant :

Tableau II.1 : Propriétés des rejets contenant les produits pharmaceutiques[50].

Polluants	Structure chimique	Formule brute	λ_{\max} (nm)	Solubilité (mg/L)
Doliprane		$C_8H_9NO_2$	243	14
Diclofénac de Sodium		$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	275	12,37
Ciprofloxacine		$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	243	1,1

II.4.2.Essais d'adsorption

La détermination des concentrations du polluant organique est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est de type "SHIMADZU UV SEPECTROPHOTHMETER, UV-1800". Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ($l = 1\text{cm}$).

Le pourcentage d'élimination des polluants étudiés est calculé comme suit :

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

La capacité d'adsorption du nano-composite est calculé comme suit :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{W} \dots (\text{II.2})$$

Avec :

Q_e :Capacité d'adsorption (mg. g^{-1}),

C_0 et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre (mg.L^{-1}) respectivement,

V : Volume de la solution (L) et W est la masse de l'adsorbant en g.

II.4.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption

Les essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés à un pH égale 6,57 et à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 20 mL. L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbant. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, les échantillons prélevés ont été filtrés sur des membranes de cellulose 0,45 μm de marque Sartorius. Les quantifications ont été effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible à longueur d'onde appropriée. Le résultat obtenu est la moyenne de trois mesures.

Tableau II.2 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet du temps

C_0 (mg/L)	10
V (mL)	10
m (mg)	05
Temps d'agitation (h)	[10min ; 24h]
pH	6,57

II.4.3.1. Effet de masse de l'adsorbant

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les masses de l'adsorbant de 5 jusqu'à 120 mg, en utilisant un volume de 100 mL de solution de Diclofénac de Sodium de concentration initiale égale à 10 mg/L.

Tableau II.3 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la masse

C_0 (mg/L)	10
V (mL)	10
m (mg)	[5 à 120]
Temps d'agitation (h)	24
pH	6,57

II.4.3.2. Effet du pH

Le pH de chacune des solutions est ajusté par une solution 0,1 N de NaOH ou bien de 0,1 N de HCl à l'aide d'un pH mètre de marque (MARTINI ; Mi 151). Les pH des différentes solutions varient entre 2 et 12.

Tableau II.4 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet du pH

C ₀ (mg/L)	10
V (mL)	10
m (mg)	05
Temps d'agitation (h)	24
pH	[2 à 12]

II.4.3.3. Effet de la concentration initiale

Nous avons préparé plusieurs solutions en faisant varier les concentrations initiales du Diclofénac de Sodium de 10 à 50 mg/L en utilisant un volume de 10 mL de solution et une masse de 5 mg.

Tableau II.5 : Conditions opératoires utilisées pour l'effet de la concentration initiale

C ₀ (mg/L)	[10 ; 50]
V (mL)	10
m (mg)	05
Temps d'agitation (h)	24
pH	6,57

II.5. La modélisation de la cinétique

- Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (II.3)$$

Q_e : quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g⁻¹), t : le temps de contact (min), k₁ : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).

- Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre :

$$\frac{t}{Q_t} = \left(\frac{1}{K_2 Q_e} \right) + \left(\frac{t}{Q_e} \right) \dots \dots \dots (II.4)$$

k_2 constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$), Q_e : quantité d'adsorbé à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

II.6. Étude des isothermes d'adsorption

- Modèle de Freundlich :

$$Q = K_F C_e * e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \dots \dots \dots (II.5)$$

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

$1/n$: Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L)

- Modèle de Langmuir :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m b} \dots \dots \dots (II.6)$$

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g),

K : Constante de l'équilibre d'adsorption.

INTRODUCTION

Introduction

Les rejets de l'industrie constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants et rejet pharmaceutique utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leurs stabilités et de faible biodégradabilité. Par conséquent, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient jetés dans les réseaux d'assainissement.

Le traitement des eaux contaminées a fait l'objet de plusieurs études [1] afin de réduire l'intensité des rejets pharmaceutiques et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la floculation-coagulation, l'ultrafiltration, oxydation avancées, les traitements biologiques. Cependant, l'utilisation de ces techniques reste limitée à cause du coût de traitement élevé ou des difficultés de gestion des boues qui en résultent.

Le traitement par charbon actif est l'un des techniques les plus connues à l'échelle industrielle mais la difficulté rencontrée lors du filtrage [2] a poussé les scientifiques à chercher d'autres alternatives.

Les ferrites magnétiques ont été largement étudiées et ont fait l'objet de nombreux travaux scientifiques relatifs à la dépollution des eaux [3 ; 4]. En raison de leur potentiel d'applications technologiques et grâce à leurs propriétés magnétiques intéressantes.

Parmi les nanomatériaux les plus étudiés ces dernières années, [5 ; 6] nous pouvons citer les ferrites spinelles nanométriques de type MFe_2O_4 ($M = Ni, Zn, Co, \dots$ etc.). Les investigations de leurs propriétés physico-chimiques intègrent plusieurs domaines de la chimie, la mécanique, ... etc. Ils présentent l'avantage d'exister sous forme de nanoparticules voir agrégats ou de nanoparticules enrobées dans une matrice donnée et aussi sous forme de poudres nanostructures. Ces différentes configurations sont largement utilisées dans divers domaines. En suivant cette approche, ce présent travail, s'inscrit globalement dans la continuité des précédents travaux effectués par l'équipe de recherche au sein du laboratoire, a pour objectif principal la valorisation des matériaux à base de ferrite magnétique dans l'adsorption de polluants susceptibles de polluer les eaux.

Le plan de ce mémoire est composé de trois chapitres :

En premier lieu le premier chapitre, présente une synthèse bibliographique sur les principales propriétés des matériaux précurseurs : ferrite magnétique ainsi que les différents travaux réalisés et relatifs à l'adsorption de différents polluants sur des supports ferrite magnétique. Une partie est consacrée pour donner des généralités sur les nanotubes de carbone utilisés dans ce travail et définir leurs propriétés intéressantes, aussi une partie sur l'adsorption et la modélisation de la cinétique d'adsorption. La fin du chapitre est réservée pour les généralités sur les rejets pharmaceutiques.

Le deuxième chapitre, englobe le protocole de synthèse de différents matériaux à base de ferrite magnétique avec et sans l'ajout des nanotubes de carbone bi-parois ainsi les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail et les procédures expérimentales utilisées pour l'adsorption de Diclofénac de sodium.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats trouvés et l'interprétation des différents résultats obtenus relatif à l'application des différents adsorbants dans l'élimination de Diclofénac de sodium à partir des solutions contaminées.

Enfin une conclusion et les perspectives de l'étude sont exposées.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.La préparation de support adsorbant

Pour cette étude, nous avons utilisé des nanotubes de carbone bi- parois (DWNTC). La synthèse de ces derniers a été réalisée au (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) CIRIMAT par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CatalyticalChemicalVapourDepostion) CCVD. A notre niveau une purification et une oxydation de DWNTC a été effectuée au niveau du laboratoire ensuite le greffage a été effectué. Les adsorbants synthétisés sont présentés par la figure III.1. Cette dernière montre que les supports adsorbants préparés sont sous forme de poudre.

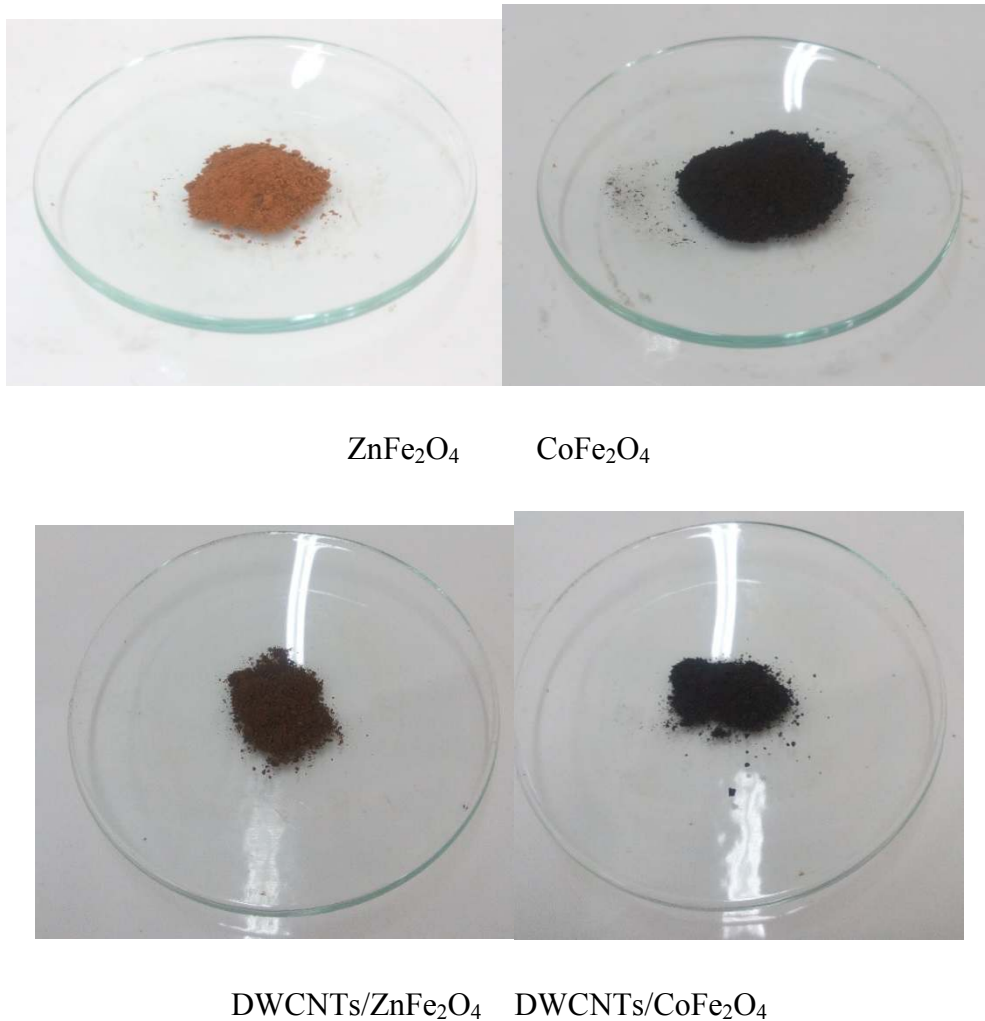


Figure III.1 : Les supports adsorbants synthétisés.

III.2. Caractérisation des adsorbants

Les supports adsorbants ont été caractérisés par détermination de pH_{pzc}, Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et Diffractomètre Rayons X (DRX).

III.2.1. pH isoélectrique pH_{pzc}

Le point de charge nulle pH_{pzc} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Le point où la charge de surface Q est nulle correspond au pH_{pzc} de nos matériaux.

La Figure III.2.A représenté l'évolution de la charge de surface Q en fonction du pH pour l'adsorbant CoFe₂O₄, le pH_{pzc} est de 8,45. La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 8,45 et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 8,45[51].

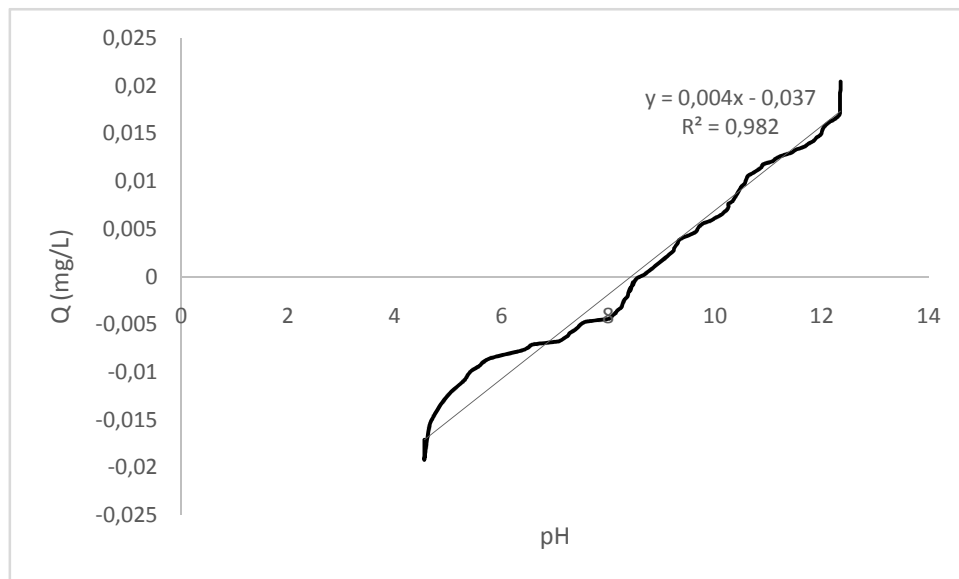


Figure III.2.A : Détermination du point de charge nulle de CoFe₂O₄

La Figure III.2.B représente l'évolution de la charge de surface Q en fonction du pH pour l'adsorbant DWCNTs/CoFe₂O₄, le pH_{pzc} est de 8,54. La surface est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à 8,54 et chargée négativement lorsque le pH est supérieur à 8,54.

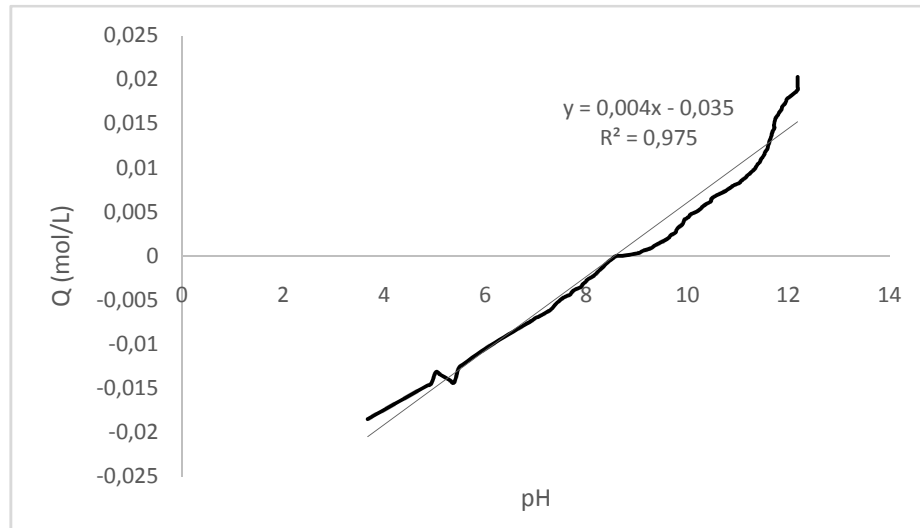


Figure III.2.B : Détermination du point de charge nulle de DWCNTs/CoFe₂O₄

La Figure III.3.A représente l'évolution de la charge de surface Q en fonction du pH pour l'adsorbant ZnFe₂O₄, le pH_{pzc} est de 6,7.

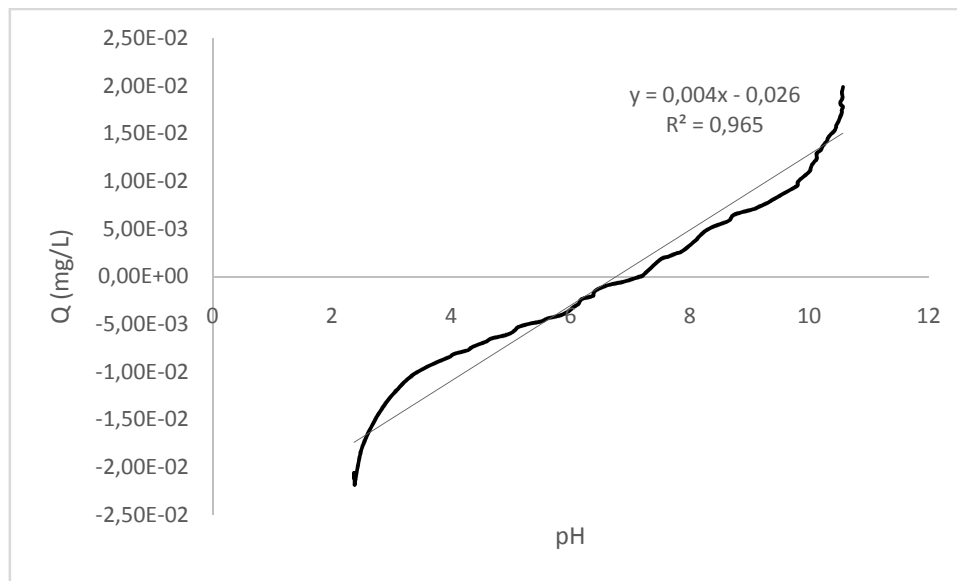


Figure III.3.A : Détermination du point de charge nulle de ZnFe₂O₄

La Figure III.3.B représente l'évolution de la charge de surface Q en fonction du pH pour l'adsorbant DWCNTs/ZnFe₂O₄, le pH_{pzc} est de 6,58.

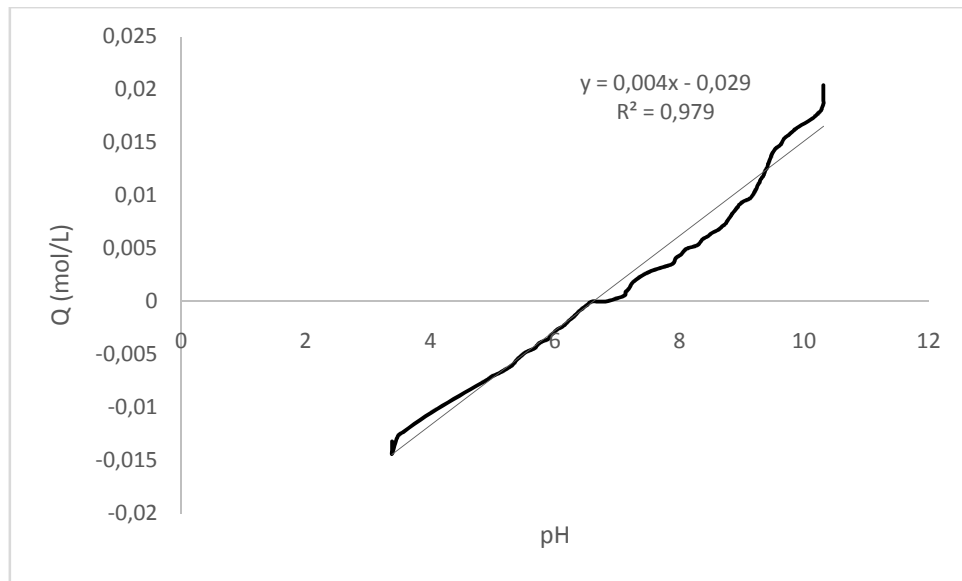


Figure III.3.B : Détermination du point de charge nulle de DWCNTs/ZnFe₂O₄

III.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres de l'analyse par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de la surface de l'adsorbant, avant et après de greffage des NTC sont montrés sur les Figures III.4 et III.5. Ils montrent plusieurs bandes indiquant la nature des adsorbants. La comparaison entre les pics avant et après le greffage signale que certaines bandes ont changé d'intensité, la large bande d'absorption comprise entre 3523–3306 cm⁻¹ correspondre aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée [52].

Les petites bandes entre 1397-1100 cm⁻¹ avec une bande vers 1370 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes C-O, le spectre montre également une bande vers 1150 cm⁻¹ due aux vibrations du groupement C-C.

Vers 599 à 681 cm⁻¹, on observe des pics qui pourraient être attribuées à la vibration d'élongation des groupements –CH [53].

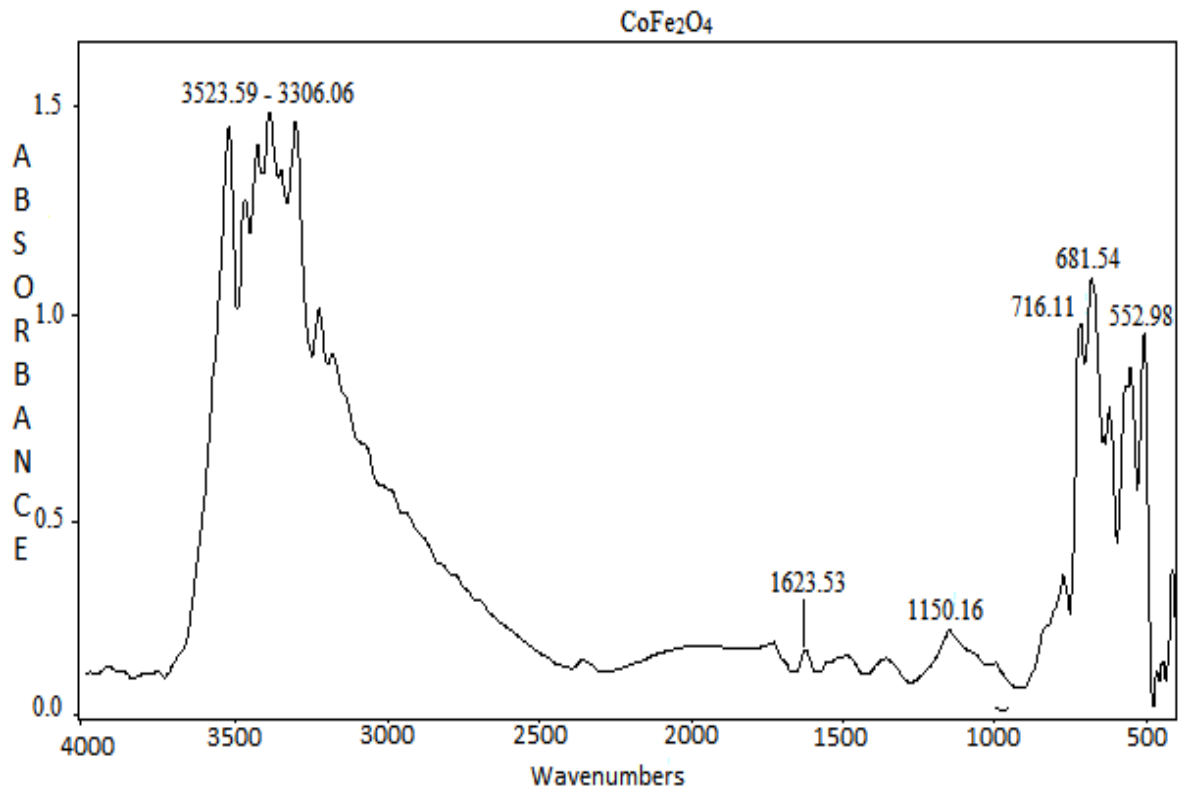


Figure III.4 : Spectre FTIR du CoFe₂O₄.

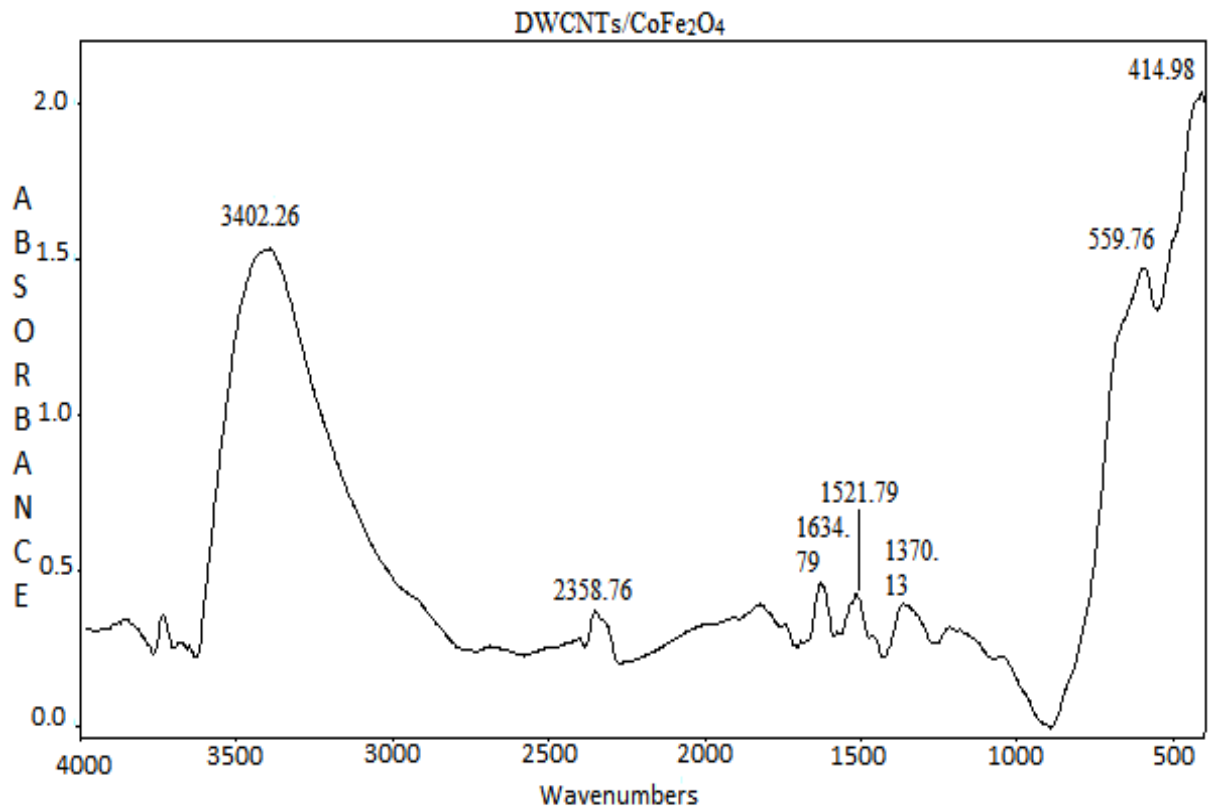


Figure III.5 : Spectre FTIR du DWCNTs/CoFe₂O₄.

Les figures III.6 et III.7 représentent les spectres FTIR du ZnFe_2O_4 et du DWNTC- ZnFe_2O_4 respectivement. L'analyse des figures montre l'apparition de plusieurs bandes indiquant la nature des deux adsorbants. La comparaison entre les pics avant et après le greffage signale que :

- La large bande d'absorption comprise entre $3484\text{--}3405\text{ cm}^{-1}$ correspondre aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H et de l'eau adsorbée [52].
- Les bandes entre $1397\text{--}1100$ avec une bande vers 1387 et 1361 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes C-O, le spectre montre également une bande vers 1188 cm^{-1} due aux vibrations du groupement C-C.
- Vers 778 à 703 cm^{-1} , on observe des pics qui pourraient être attribués à la vibration d'élongation des groupements --CH [53].
- En conséquence, il est convenu de noter que les changements des spectres FTIR, aux bandes vers 2358 , 1509 , 1188 , 778 , 422 cm^{-1} , pourraient être affectés à l'ajout des NTC.

En conséquence, il convient de noter que la comparaison entre les deux spectres FTIR (CoFe_2O_4 et DWNTC/ CoFe_2O_4) et le (ZnFe_2O_4 et DWNTC/ ZnFe_2O_4), a permis l'apparitions des nouveaux pics situés vers 2358 cm^{-1} correspondre au stretching O-H., La bande observée à $1635\text{--}1636\text{ cm}^{-1}$ correspondre à l'eau plus fortement liée, il s'agit alors d'un mouvement de vibration H_2O -flexion.[53]. Le pic trouvé à 1679 cm^{-1} est un pic de résonance qui peut être affecté à la bande C-C étirement et adsorbé des groupes hydroxyles. Un autre pic aussi à 559 cm^{-1} correspond au mode vibrationnel de Fe-O[54, 55].

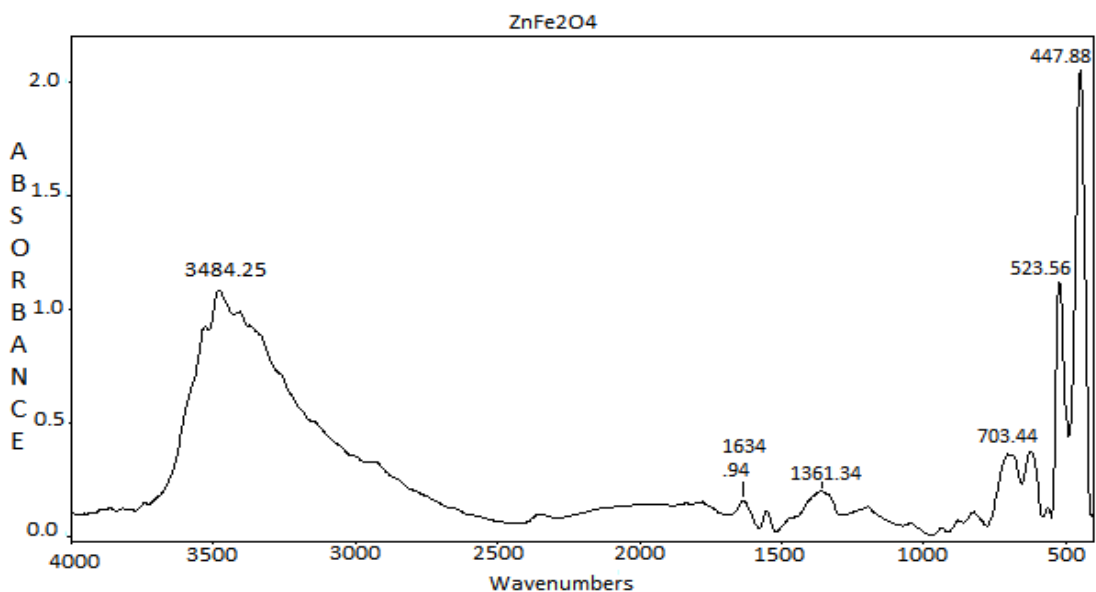


Figure III.6 : Spectre FTIR du ZnFe_2O_4 .

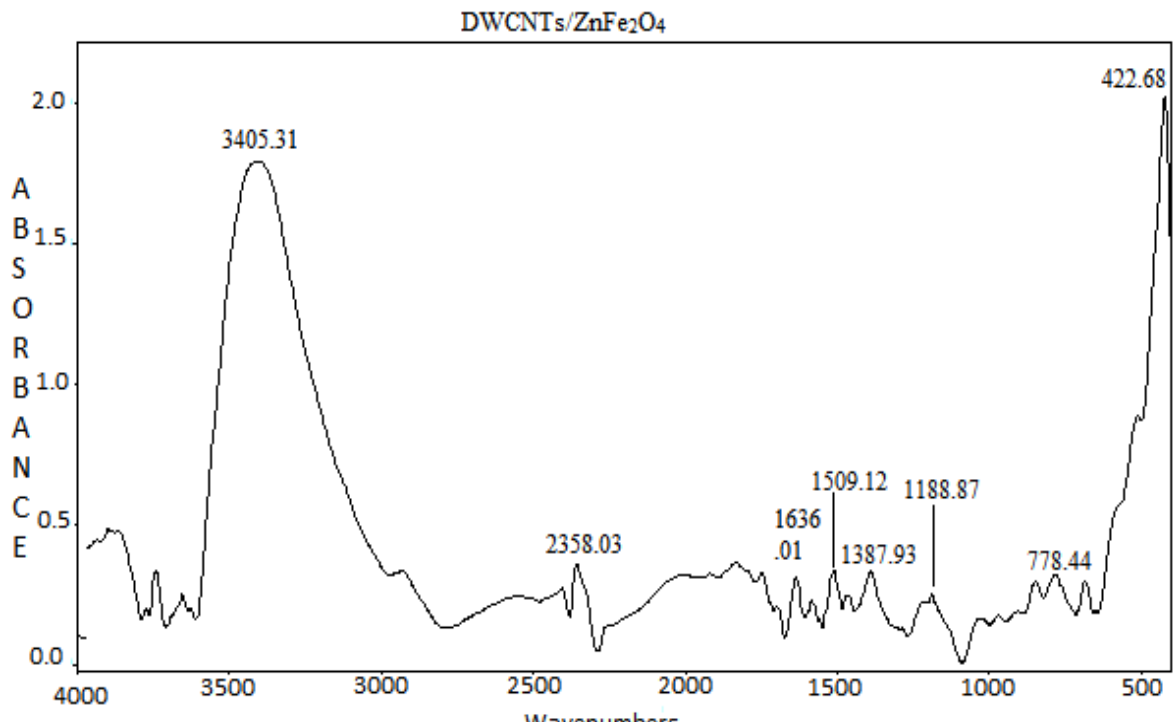


Figure III.7 : Spectre FTIR du DWCNTs/ZnFe₂O₄.

III.2.3. Diffractomètre Rayons X (DRX)

Les figures III.8 et III.9 représentent les diffractogrammes du DWCNTs/CoFe₂O₄ et DWCNTs/ZnFe₂O₄ respectivement. Analysant ces figures, il a été remarqué que :

Les pics de diffraction à 26,2° et 44,2° sont affectés à des pics caractéristiques des nanotubes de carbone [54]. Tandis que d'autres pics de diffraction correspondent aux pics mentionnés sur le diffractogramme III.8 à savoir : le 1, 2, 4, 5, 6, et 8 des réflexions correspondent à des pics caractéristiques du CoFe₂O₄ [55].

Cependant sur le diffractogramme III.9 les pics situés à 2 θ : 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 11 sont attribués à des pics caractéristiques du ZnFe₂O₄ [56].

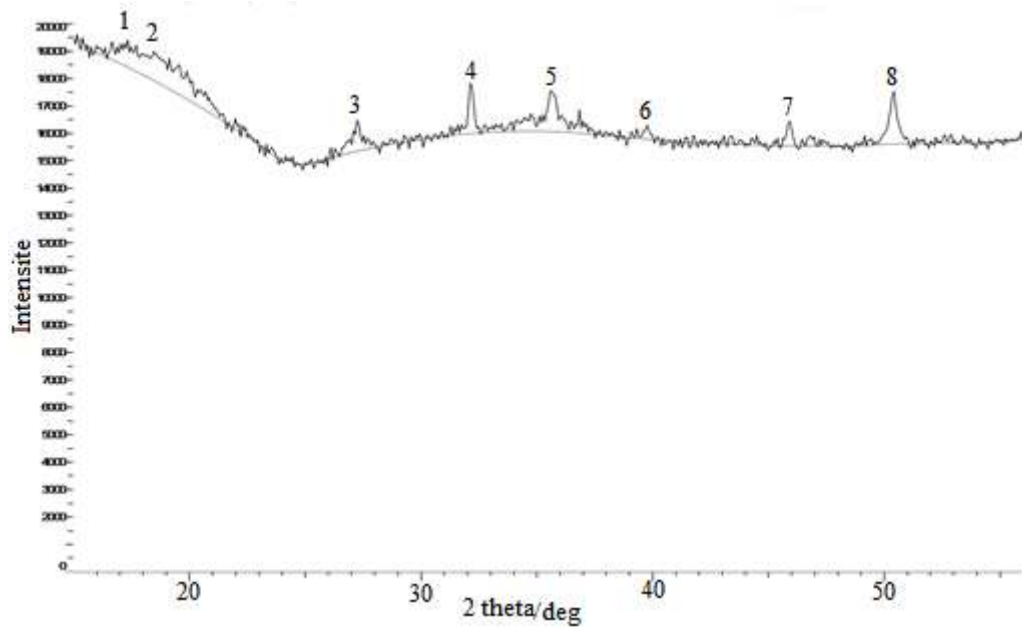


Figure III.8 : Diffractogramme DRX du DWCNTs/CoFe₂O₄.

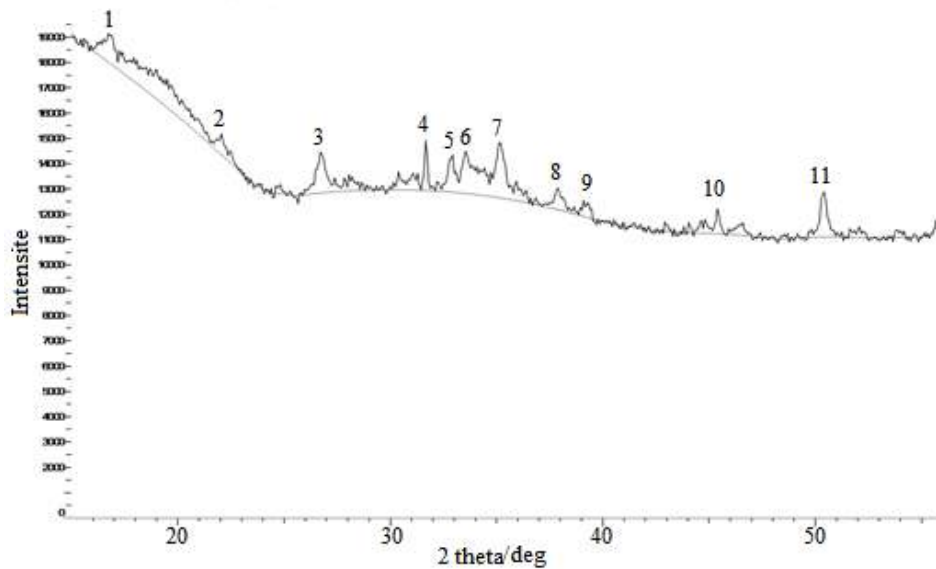


Figure III.9 : Diffractogramme DRX du DWCNTs/ZnFe₂O₄.

III.3. Etude de l'Adsorption du Diclofénac de sodium sur les adsorbants synthétisés

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés par le test de l'efficacité des adsorbants synthétisés au cours de cette étude dans l'élimination de trois molécules à savoir Diclofénac de sodium, doliprane et le ciprofloxacine à partir des solutions contaminées. Après des essais préliminaires, le Diclofénac de sodium a été choisis pour le reste de notre étude.

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de 1 g/L de Diclofénac de sodium de pH égal à 6,76. À partir de laquelle, nous avons préparé, par dilution successive, une série de solutions filles de concentration variée. D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont analysées par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde $\lambda = 275$ nm. Par la suite, nous avons établi des courbes d'étalonnages représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution et cela pour chaque paramètre étudié.

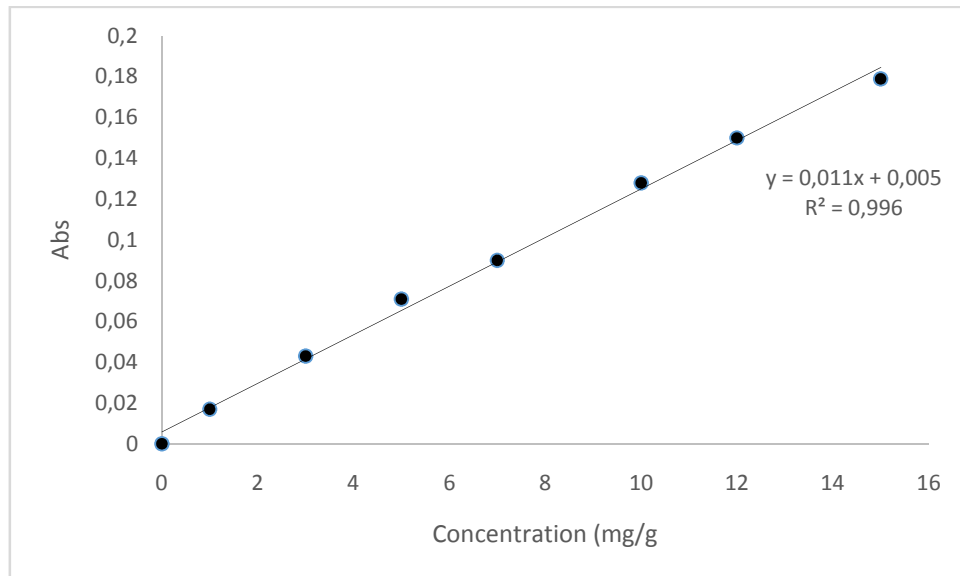


Figure III.10 : Courbe d'étalonnage du Diclofénac de sodium.

III.3.1. Effet du temps sur la cinétique d'adsorption

La détermination du temps à l'équilibre a été effectuée à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de capacité de 10 mL. En faisant varier le temps de 10 min jusqu'à 24 h, les échantillons prélevés ont été filtrés et des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible ont été effectuées. La figure III.11 représente la capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur le CoFe_2O_4 en fonction de temps.

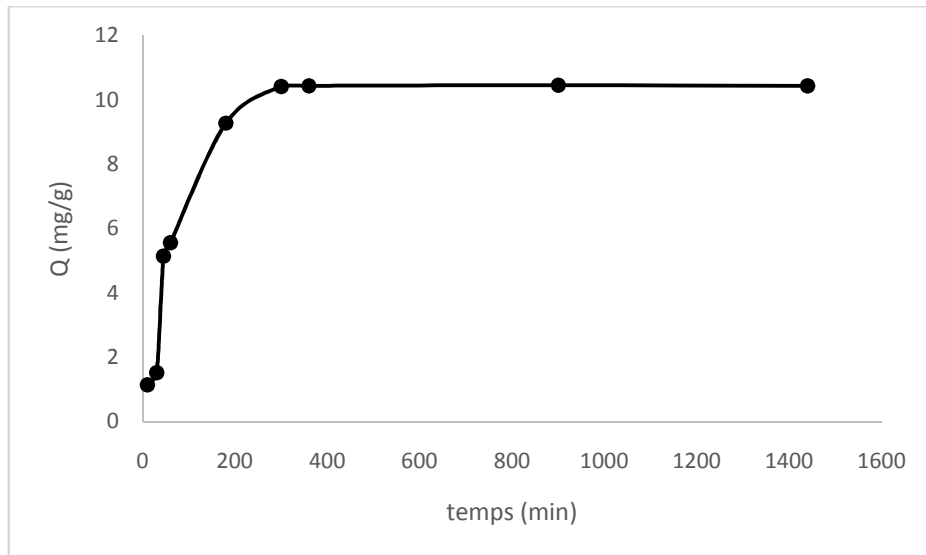


Figure III.11 : Capacité d’adsorption du Diclofénac de sodium sur le CoFe_2O_4 en fonction de temps.

Analysant la Figure III.11, il a été remarqué une adsorption rapide dans les premiers temps de l’opération ensuite la courbe tend à se stabiliser avec une capacité d’adsorption de 10.44 mg/g, cette dernière est atteinte en 300 min (5h) pour le Diclofénac de sodium pour une concentration initial de 10 mg/L.

La figure III.12 représente la capacité d’adsorption du Diclofénac de sodium sur le ZnFe_2O_4 en fonction de temps. D’après cette dernière, la courbe obtenue à l’issue de ces expériences ont montré que le processus d’adsorption comporte deux parties bien distinctes. Durant la première partie (300 minutes) la capacité d’adsorption augmente rapidement jusqu’à atteindre une valeur égale à 5,58 mg/g et au cours de cette période une grande quantité du Diclofénac de sodium a été éliminée de la solution. La deuxième partie, est pratiquement plus lente et suivie d’un palier horizontal qui correspond à un état d’équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est atteint au bout de 24 h avec une capacité d’adsorption de l’ordre de 5,58mg/g.

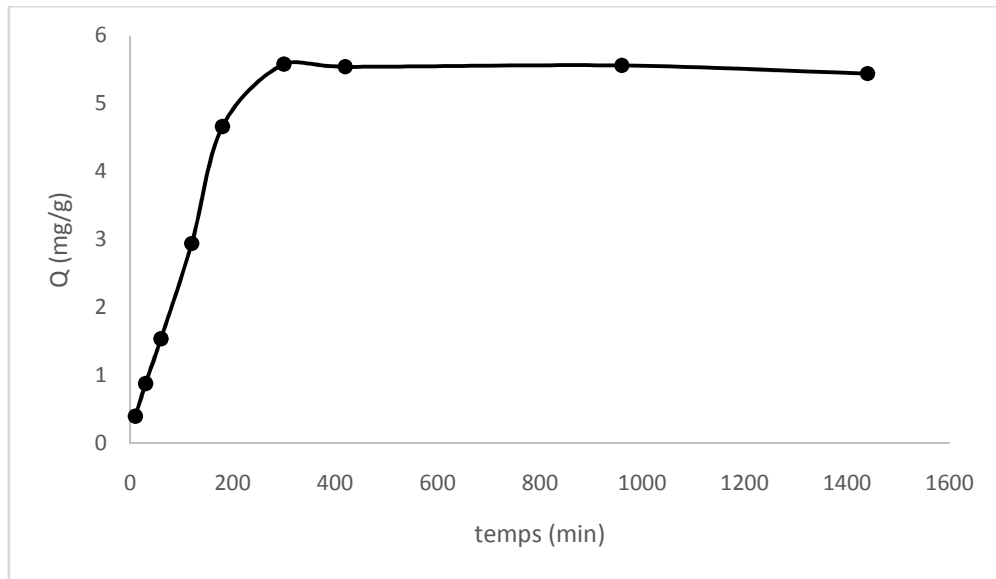


Figure III.12 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur $ZnFe_2O_4$ en fonction de temps.

III.3.2. Effet de la masse

Les essais d'adsorption du Diclofénac de sodium sur le MFe_2O_4 M (Co ; Zn), ont été effectués à une température égale à $25^\circ C$, à un pH égal à 6.57. Afin de bien mener cette étude plusieurs solutions ont été préparées dans des flacons de 10 mL. En prenant des quantités de l'adsorbant qui varie de 5mg jusqu'à 150 mg.

La figure III.13 montre la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant $CoFe_2O_4$. Analysant cette dernière, il a été constaté que la capacité d'adsorption est maximale avec une valeur de 10.22 (mg/g) pour une masse de 5mg. Cette capacité d'adsorption diminue quand la masse augmente.

La figure III.14 représente la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant $ZnFe_2O_4$, analysant cette dernière, on constate que la capacité d'adsorption est maximale de l'ordre de 5.57 (mg/g) pour une masse de 5mg. Cette capacité d'adsorption diminue quand la masse augmente.

Ce phénomène est peut être expliqué par l'encombrement et non-saturation des sites d'adsorption. [52]. Cette même tendance a été rapportée par D. Imessaoudene [57] dans l'étude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire.

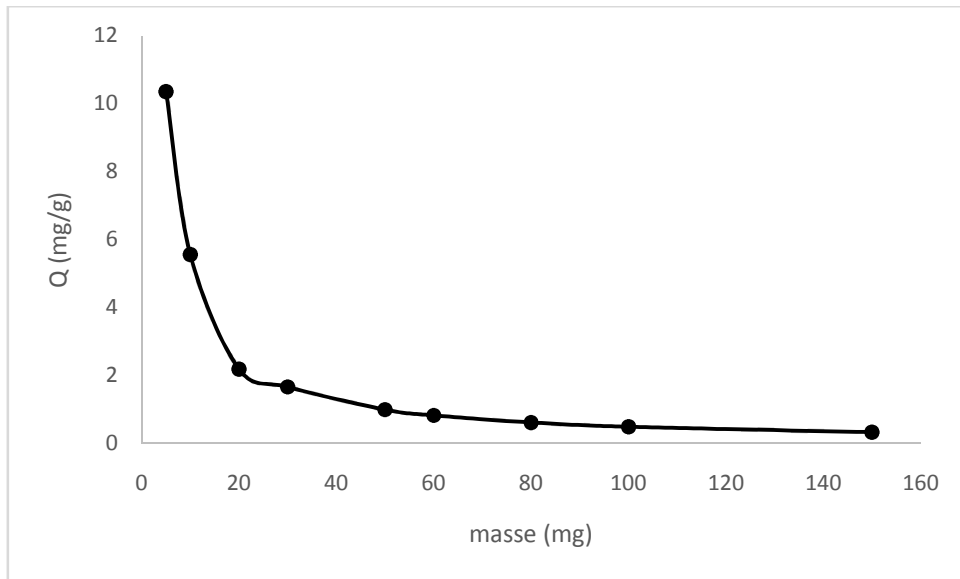


Figure III.13 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur le CoFe_2O_4 en fonction de la masse d'adsorbant.

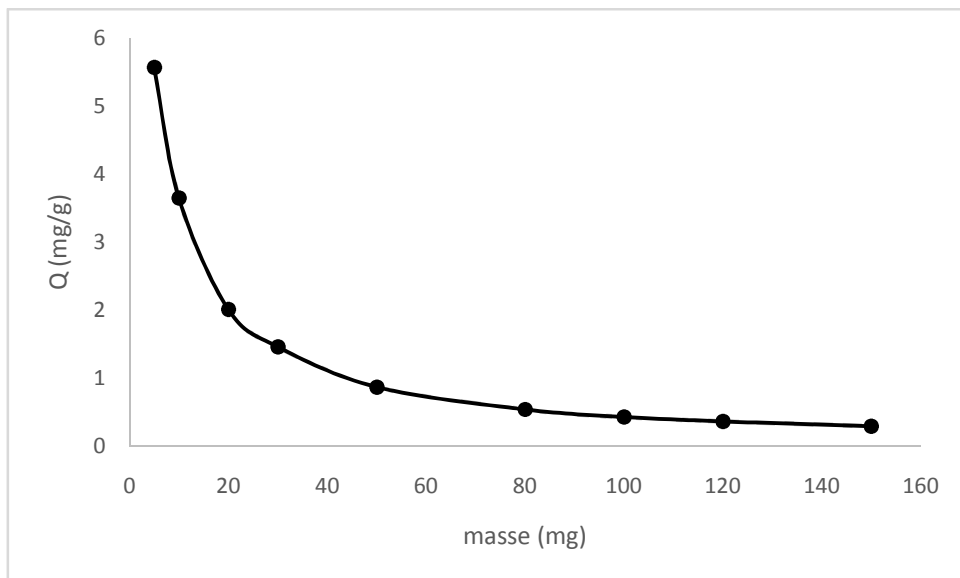


Figure III.14 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur ZnFe_2O_4 en fonction de la masse.

III.3.3. Effet de la concentration initiale

Les essais d'adsorption du Diclofénac de sodium sur le MFe_2O_4 M (Co ; Zn), ont été effectués à une température égale à 25°C , à un pH égale à 6.57. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 10 mL, avec une masse d'adsorbant de 5 mg. En varient la concentration de 10 à 50 mg/L.

D'après la figure III.15 qui représente la variation de la capacité d'adsorption du CoFe_2O_4 en fonction de l'augmentation de la concentration initiale, la figure indique que le processus d'adsorption comporte deux paliers bien distincts. Durant le premier, la capacité d'adsorption augmente rapidement et au cours de cette période une grande quantité du Diclofénac de sodium a été éliminée de la solution à savoir 26,88 mg/g. Le deuxième palier, la capacité devient plus lente et tend vers un état d'équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est régi par une capacité d'adsorption qui correspond à 26,88 mg/g. La figure III.16 montre la variation de la capacité d'adsorption du ZnFe_2O_4 en fonction de l'augmentation de la concentration initiale, la figure comporte deux phases bien distinctes. Durant la première phase la capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à une de 24 mg/g ensuite, on remarque que l'allure de la courbe devient pratiquement constante, ce comportement correspond à un état d'équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est régi par une capacité d'adsorption de l'ordre de 24 mg/g.

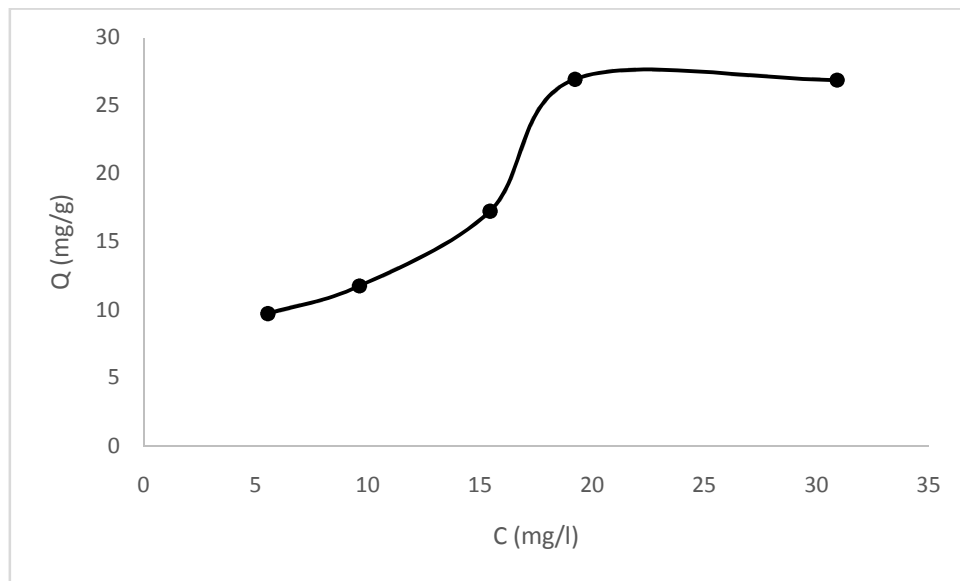


Figure III.15 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur CoFe_2O_4 en fonction de la concentration initiale.

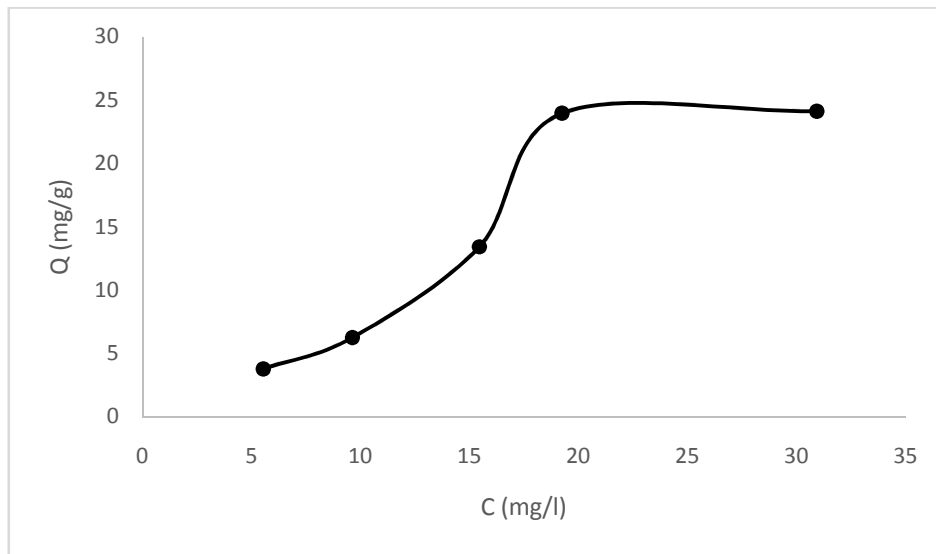


Figure III.16 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur $ZnFe_2O_4$ en fonction de la concentration initiale.

III.3.4. Effet du pH

Les essais d'adsorption du Diclofénac de sodium sur le MFe_2O_4 M (Co ; Zn), ont été effectués à une température égale à $25^\circ C$, avec une masse de l'adsorbant de 5 mg. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 10 mL de capacité. En varie le pH de 2 à 12.

La figure III.17 montre la variation de la capacité d'adsorption du $CoFe_2O_4$ en fonction du pH, analysant la figure, on constate une augmentation de la capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium lorsque le pH augmente jusqu'à la valeur de pH égal à 10 avec une capacité de 10,22 mg/g au-delà de cette valeur l'allure de la courbe commence à se réduire.

La figure III.18 montre la variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH de l'adsorbant $ZnFe_2O_4$, analysant cette dernière, on constate une augmentation de la capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium jusqu'à une valeur de pH égal à 6 avec une capacité d'adsorption de 6,12 mg/g, au-delà de cette valeur l'allure commence à diminuer.

Le Diclofénac fait partie de la famille des acides carboxyliques et possède une constante pK_a de 4,16, expliquant sa présence sous forme d'ions négativement chargés dans les milieux où de pH est supérieur à 5 [58]. L'augmentation de l'allure de la courbe dans les deux figures précédentes est due probablement aux forces d'interaction attractives ensuite on remarque une diminution de la capacité d'adsorption pour un pH égal à 8 pour le cas de

CoFe_2O_4 et un pH égal à 6 pour le cas de ZnFe_2O_4 cela est peut être due au forces d'interaction répulsives entre

l'adsorbant chargé négativement et les anions du Diclofénac de sodium. Ce comportement a été aussi remarqué dans des travaux précédents au niveau de notre laboratoire.

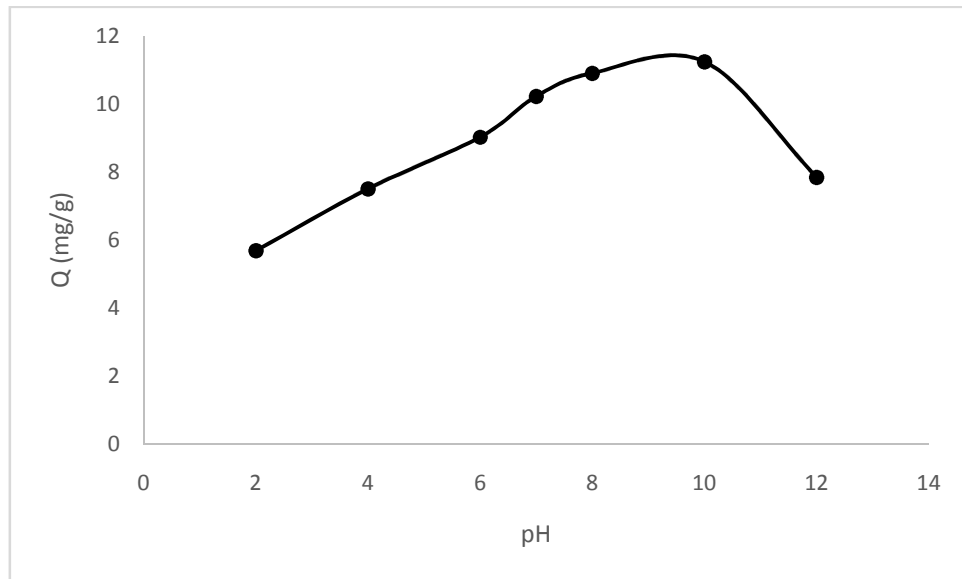


Figure III.17 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur le CoFe_2O_4 en fonction du pH.

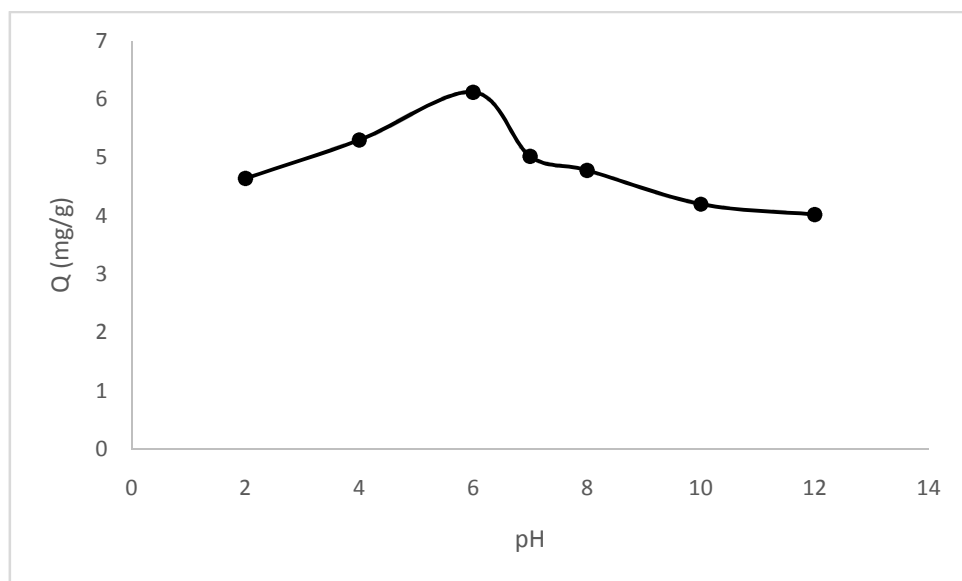


Figure III.18 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur le ZnFe_2O_4 en fonction du pH.

III.3.5.Effet du temps sur la cinétique d'adsorption de Diclofénac de sodium sur leDWCNTs/CoFe₂O₄ouDWCNTs/ZnFe₂O₄

La détermination du temps à l'équilibre a été effectuée à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 10 mL, avec une masse de 5 mg de DWCNTs/CoFe₂O₄. En faisant varier le temps de 10 min jusqu'à 24 h, les échantillons prélevés ont été filtrés et des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible ont été effectuées.

La figure III.19 illustre la variation de la capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur DWCNTs/CoFe₂O₄ en fonction du temps, la capacité d'adsorption devient constante est atteinte une valeur égale à 13,1 (mg/g) et de ce fait le temps à l'équilibre a été pris 3h.On constate une diminution dans le temps d'équilibre de 5h pour le CoFe₂O₄ à 3h pour le DWCNTs/CoFe₂O₄, qui prouve une amélioration due à l'existence des DWNTC au sein de l'adsorbant originale.

La figure III.20 illustre la variation de la capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur leDWCNTs/ZnFe₂O₄ en fonction du temps, la capacité d'adsorption devient constante pour une valeur égale à 8.78 (mg/g) et de ce fait le temps à l'équilibre a été pris 2.5h.De ce fait le temps a été réduit de 5h à 2.5 h et cela est due au greffage des DWNTC.

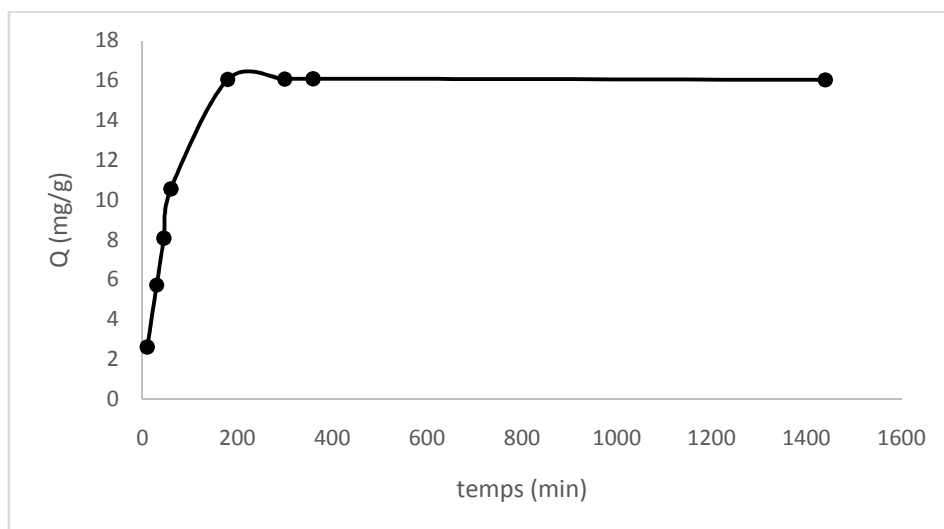


Figure III.19 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur le DWCNTs/CoFe₂O₄ en fonction de temps.

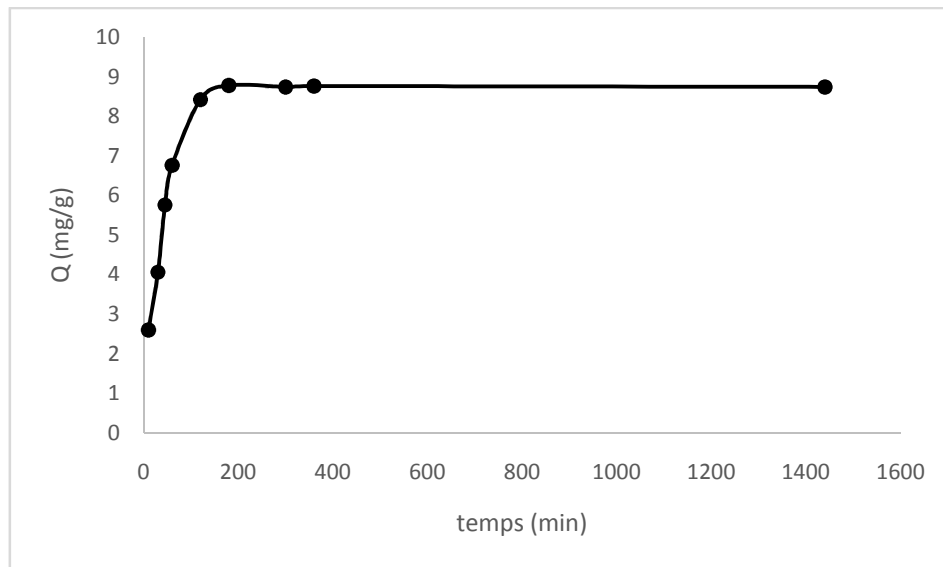


Figure III.20 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur DWCNTs/ZnFe₂O₄ en fonction de temps.

III.3.6. Effet de la concentration initiale sur l'élimination du Diclofénac de sodium pour le DWCNTs/CoFe₂O₄

Les essais ont été effectués à une température égale à 25°C, en utilisant un secoueur avec un volume de 10 mL et une masse de 5 mg de DWCNTs/CoFe₂O₄. En faisant varier la concentration initiale du polluant de 10 à 50 pendant 24 h, les échantillons prélevés ont été filtrés et des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible ont été effectuées.

On analysant la figure III.21, on constate que l'allure de la courbe augmente jusqu'à une valeur de capacité d'adsorption de l'ordre de 42,74 mg/g au-delà de cette valeur l'allure de la courbe devient constante.

La variation de la capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur DWCNTs/ZnFe₂O₄ en fonction de la concentration initiale est illustrée par la figure III.22. Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que le processus d'adsorption comporte deux étapes. Durant la première étape, la capacité d'adsorption augmente rapidement jusqu'à la valeur de 40,38 mg/g. La deuxième étape, est plus lente et suivie d'un palier pratiquement horizontal qui correspond à un état d'équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide.

Il est important de signaler que le greffage des nanotubes de carbone à double parois au sein des adsorbants a amélioré l'opération d'adsorption d'un côté, la réduction de temps d'équilibre de 5 h à 2.5h dans le cas de $[\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{DWNTC}/\text{CoFe}_2\text{O}_4]$ et de 5h à 2.5h dans le cas de $[\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{DWCNTs}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4]$. D'autre coté, la capacité d'adsorption a augmenté de

26.98 à 42.24 mg/g pour le $[\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{DWNTC}/\text{CoFe}_2\text{O}_4]$, aussi la capacité d'adsorption a augmenté de 24 à 40.38 mg/g pour le $[\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{DWCNTs}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4]$. Le greffage du DWNTC a été très bénéfique dans les cas étudiés et prouve le pouvoir des propriétés intéressantes des DWNTC.

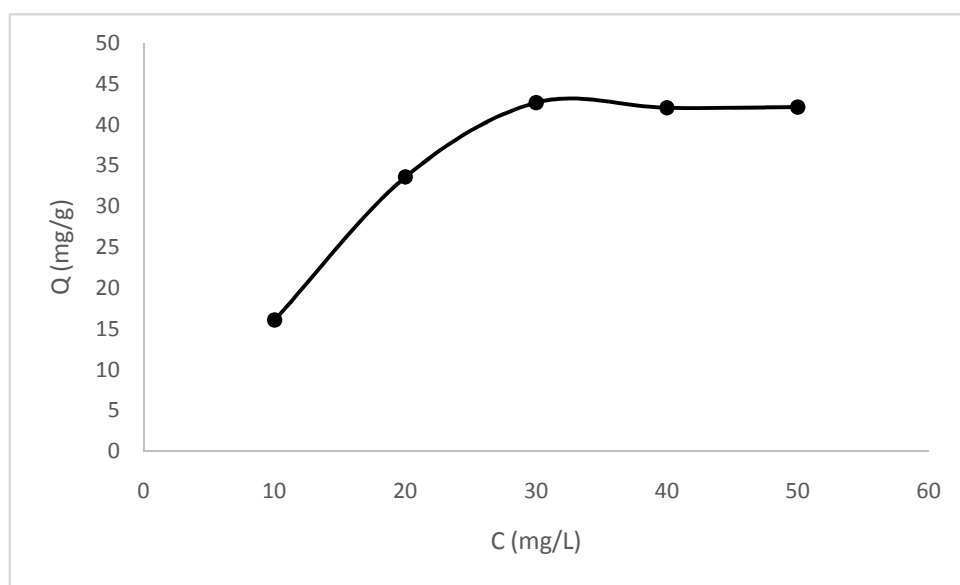


Figure III.21 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur DWNTC/CoFe₂O₄ en fonction de la concentration initiale.

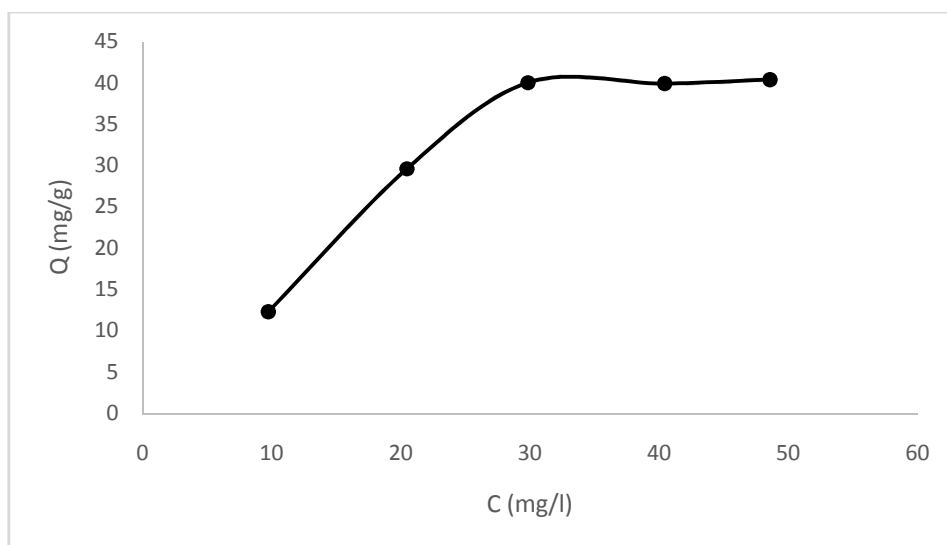


Figure III.22 : Capacité d'adsorption du Diclofénac de sodium sur DWCNTs/ZnFe₂O₄ en fonction de la concentration initiale.

III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

III.4.1. Modèle pseudo-premier et deuxième ordre

Les données cinétiques expérimentales d'adsorption ont été analysées en utilisant le modèle pseudo-premier ordre et deuxième ordre décrit par l'équation I.3, et l'équation I.5 (Chapitre I)

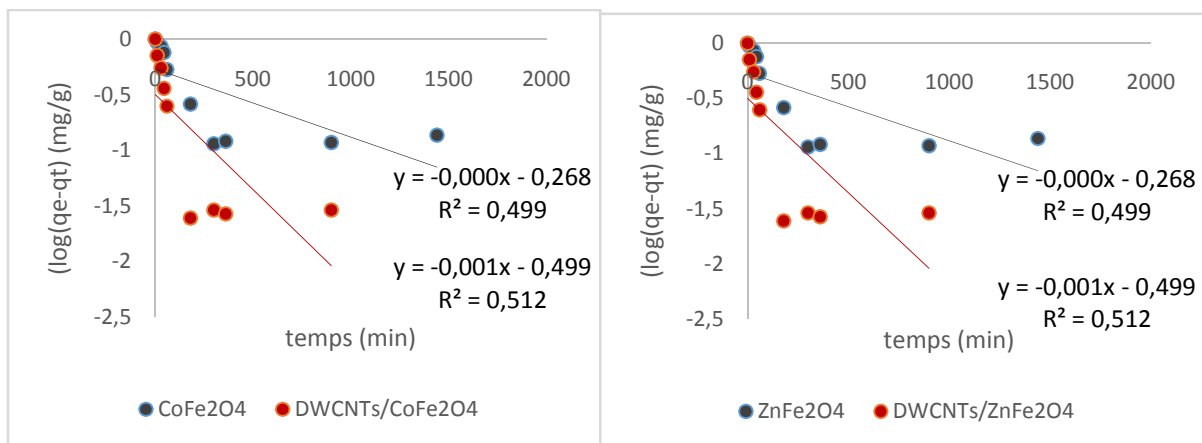


Figure III.23 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Diclofénac de sodium.

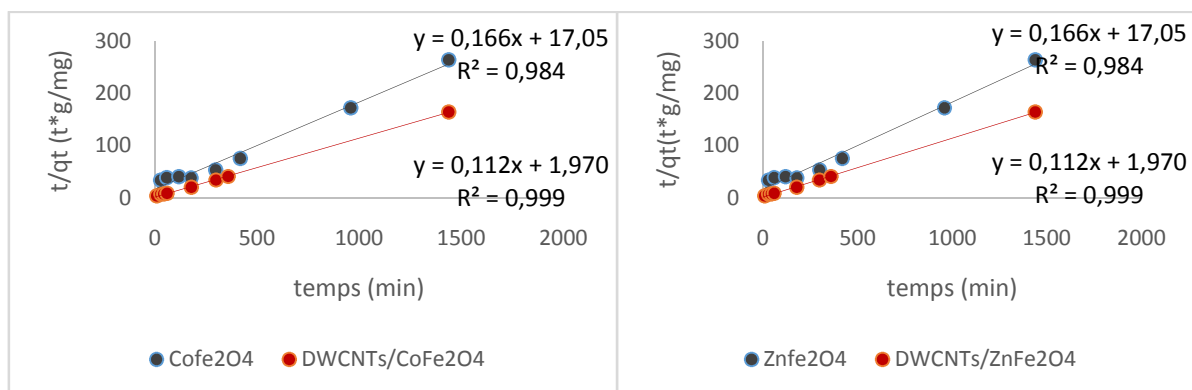


Figure III.24 : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du Diclofénac de sodium.

Tableau III.1 : valeurs des coefficients de corrélation des différents modèles

Support adsorbant	pseudo premier ordre				pseudo second ordre			
	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	Q _e théo (mg/g)	Q _e exp (mg/g)	R ²	K ₂ (min ⁻¹)	Q _e théo (mg/g)	Q _e exp (mg/g)
CoFe ₂ O ₄	0,61	0,00461	7,28	10,46	0,98	0,00126	10,30	10,46
DWCNTs/ CoFe ₂ O ₄	0,53	0,00368	12,023	16,1	0,99	0,1842	16,72	16,1
ZnFe ₂ O ₄	0,499	0,00138	5,37	5,58	0,98	0,00149	4,14	5,58
DWCNTs/ ZnFe ₂ O ₄	0,34	0,00184	9,1	8,78	0,99	0,00642	8,022	8,78

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre, nous a permis de calculer la valeur théorique de la capacité d'adsorption $Q_{e\text{ cal}}$ dans chaque cas, ces valeurs calculées sont très proches des valeurs expérimentales, de ce fait, nous constatons que l'adsorption du Diclofénac de sodium sur nos adsorbant suit une vitesse d'adsorption du second ordre et l'adsorption suit un processus chimique.

III.4.2. Isothermes d'adsorption

Pour décrire l'adsorption du Diclofénac de sodium étudié, deux modèles les plus fréquemment utilisés sont étudiés à savoir les modèles de Freundlich et de Langmuir. L'ensemble des résultats sont effectués à une température de 25°C, un pH égal à 6,57 ; le temps de contact de l'adsorption du Diclofénac de sodium sur les adsorbants étudiés [COFe₂O₄DWNTCs/ COFe₂O₄, ZnFe₂O₄ ZnFe₂O₄/DWNTCs] est de 24h.

III.4.2.1. Modèle de Freundlich

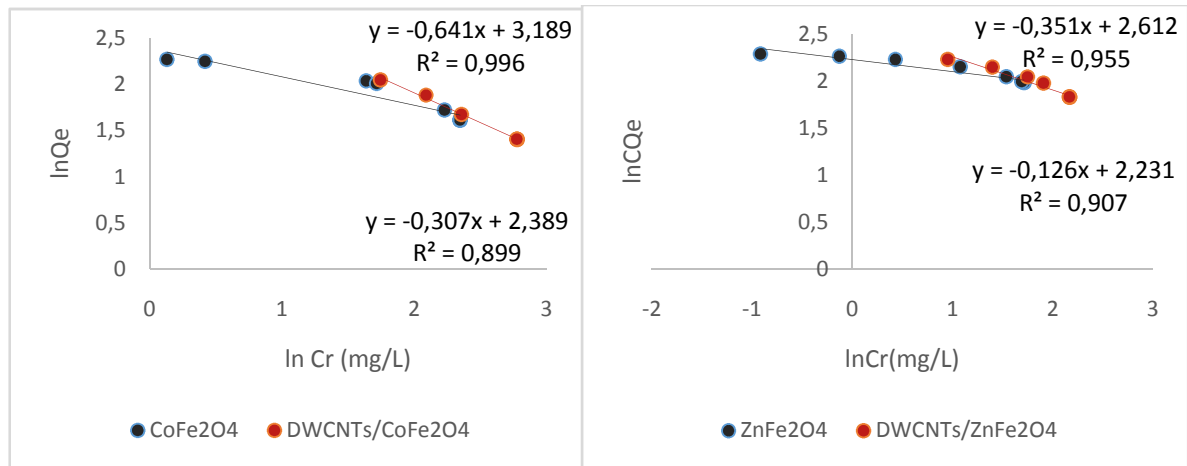


Figure III.25 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du Diclofénac de sodium.

III.4.2.2. Modèle de Langmuir

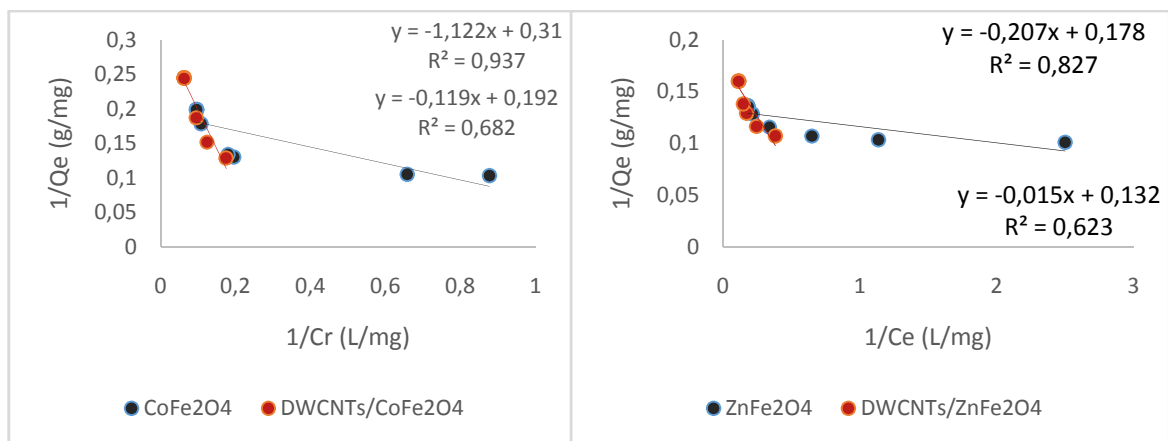


Figure III.26 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du Diclofénac de sodium.

Tableau III.2 : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés

Support adsorbant	Freundlich			Langmuir		
	R ²	K _F	n	R ²	b (L.mg ⁻¹)	Q _m (mg/g)
CoFe ₂ O ₄	0,89	10,9113	3,2541	0,68	1,6147	5,1867
DWCNTs/CoFe ₂ O ₄	0,99	24.2690	1,5596	0,93	0,27614	3,2258
ZnFe ₂ O ₄	0,90	9,31103	7,88022	0,62	8,42675	7,55858
DWCNTs/ZnFe ₂ O ₄	0,95	13,6358	2,84414	0,82	0,50626	5,61798

Dans le présent travail, deux modèles ont été étudiés à savoir Freundlich et Langmuir où les paramètres de la modélisation relatives aux deux isothermes d'adsorption pour le Diclofénac de sodium ont été regroupés dans le tableau III.2

Les résultats trouvés indiquent que le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Freundlich qui indique une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et d'affinité sur une surface hétérogène. Il s'agit d'une adsorption multicouche avec possible interactions entre les molécules adsorbées [59,60].

Référence bibliographique

Référence bibliographique

- [1] B. SANCEY, « Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abatement chimique et gain environnemental », Doctorat de l'université de France Comté (2011)
- [2] P. L. Cloirec, K. Gaid, G. Martin, J. Sibony, « Role de la porosité du charbon actif lors du lavage des filtres biologiques » Volume 3, 1982 - Issue 1-11(2008), 257-262.
- [3] Farid Moeinpour, « Efficient removal of Eriochrome black-T from aqueous solution using NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles », J Environ Health Sci Eng. 12: 112.(2014);
- [4] Y. Yafet et C. Kittel, « Antiferromagnetic Arrangements in Ferrites », Phys. Rev. 70, 965 (1952).
- [5] V. Andal, G. Buvaneswari, « Removal of lead ions by NiFe₂O₄ nanoparticles », IJRET 2319-1163 (2014).
- [6] M. Bocaly « Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques », IFD_REFDOC_0518437+(2010).
- [7] W.H. Bragg, the Structure of Magnetite and the Spinels, 1915, 95, 561.
- [8] Nishikawa, S. Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. 1915, 8, 199.
- [9] Cudennec, Y.; Lecerf, A. Solid State Sc. 2005, 7, 520.
- [10] Cornel, R.M.; Schwertmann, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence, and Uses. Weinheim, New York: VCH. 1996.
- [11] Daliya S. M., and Juang, R. S. (2007). An overview of the structure and magnetism of Spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. Chemical Engineering Journal, 129 (1-3): 51–65.
- [12] J.B. Goodenough, "Les oxydes des métaux de transition", Collection monographies de Chimie minérale, Gauthier-Villars (1971).
- [13] V. A. M. Brabers, progress in spinel ferrite research, Vol 8, Coll. Handbook of Magnetic Materials. Elsevier science, North Holland (1995).

- [14] D. Givord, Magnetism and Synchrotron Radiation, vol. 565, coll. Lecture Notes in Physics. Springer (2001).
- [15] J. B. Goodenough, Phys. Rev. 171 (1968).
- [16] J. B. Goodenough, Magnetism and the chemical bond. Interscience monographs on chemistry, Inorganic chemistry section, Interscience Publishers (1963).
- [17] Y. Yafet and C. Kittel, Phys. Rev. 87, 290 (1952).
- [18] S. Geller, H. J. William, G. P. Espinoza. G. P and R. C. Sherwood, Bell. Syst. Tech. J. 63, 565 (1964).
- [19] M. Niaz, A. Sulong, M. Azhar Khan, "Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet (YIG) and yttrium aluminum iron garnet (YAIG) nanoferrites prepared by microemulsion method", Volume 401 (2016) 425-431
- [20] Rosenwaig, Can.J. Phys. 48, 2857 (1970). 10.1139/p70-347
- [21] J. Lipka, J. Cirak, P. Holba, J. Sitek. "MOSSBAUER EFFECT, MAGNETISATION AND MAGNETIC SUSCEPTIBILITY MEASUREMENTS IN Sc SUBSTITUTED YIG", Journal de Physique Colloques, 1974, 35 (C6), pp.C6-595-C6-596.
- [22] P. A. Dickof, P. J. Shurer, A. H. Morrish, Phys. Rev. B22, 115 (1980).
- [23] R. S. Tebble and D. J. Craik: Magnetic Materials, John Wiley & Sons Ltd (1969).
- [24] A. E. Pirbazari, « Fe₃O₄–wheat straw: preparation, characterization and its application for methylene blue adsorption », j.wri.2014.09.001.
- [25] Y. Du, M. Pei, Y. He, F. Yu, W. Guo, L. Wang, « Preparation, Characterization and Application of Magnetic Fe₃O₄-CS for the Adsorption of Orange I from Aqueous Solutions » journal.pone.0116073 (2014).
- [26] M. Butnariu, « Nanocrystalline ferrites used as adsorbent in the treatment process of waste waters resulted from ink jet cartridges manufacturing », DOI: 10.1515/chem-2015-0092, (2014).

- [27] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, "Preparation and properties of NiFe₂O₄ nanowires » Materials Letters 66 (2011) 314–317.
- [28] Y. Yao, S. Miao, S. Liu, Li P Ma, H. Sun, S. Wang, "Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite » Chemical Engineering Journal 184 (2012) 326–332.
- [29] X. S. Song, S. F. Wang, J. Y. Lu, "Removal of Chromium and Nickel Ions from Synthetic Solution by the Ferrite Process", Advanced Materials Research, Vols. 113-116, pp. 2251-2254, (2010).
- [30] Changwa Yao, Qiaoshi Zeng, G. F. Goya, T. Torres, Jinfang Liu, Haiping Wu, Mingyuan Ge, Yuewu Zeng, Youwen Wang, and J. Z. Jiang, "ZnFe₂O₄ Nanocrystals: Synthesis and Magnetic Properties", J. Phys. Chem. C (2007), 111, 12274-12278.
- [31] Abdusalam Uheida, German Salazar-Alvarez "Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles for the adsorption of Co²⁺ from aqueous solution", Volume 298, Issue 2, 501-507 (2006).
- [32] Danfeng Zhang, Zhifeng Hao, Yannan Qian, Yinxin Huang, «Simulation and measurement of optimized microwave reflectivity for carbon nanotube absorber by controlling electromagnetic factors », SciRep. 2017; 7: 479.
- [33] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang «Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes » Science 274, 1701 (1996).
- [34] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris "Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors", Phys. Lett. 80, 2773 (2002)
- [35] Jiaoqiang Zhang, Changming Shi, Tiezheng Ji, Guanglei Wu, Kaichang Kou, "Preparation and Microwave Absorbing Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube/Chiral-Polyaniline Composites", PhysRevLett. 79.1297, (1997).
- [36] Thomas Scheibel, "Spider silks: recombinant synthesis, assembly, spinning, and engineering of synthetic proteins", Microbial Cell Factories, 1475-2859-3-14(2004).
- [37] Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., and Dresselhaus M.S., Appl. Phys. Lett., 60 (18), 2204 (1992).

- [38] R.Desjardins.Le traitement des eaux 2^{ème}édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal, (1990).
- [39] Mr. BOULMOKH Ahmed, « Étude de matériaux argileux et leur Impact sur l'adsorption de certains polluants », Doctorat de l'universitéAnnaba(2015).
- [40] Guechi El-Khamssa « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût », diplôme de doctorat, universitéBadji Mokhtar-Annaba, (2013)
- [41] G. Lesage. « Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation », thèse doctorat, (2009).
- [42] Calvet. Le sol propriétés et fonction -tome 1 : Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole, (2003).
- [43] S.J.Allen, McKay g. Khanderk. Y. H. Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. J.Chemical Technology and Biotechnol. .Vol 45. pp 291-302. 1989.
- [44] M.L. Zhou, G.Martin, S. TahaetF.Santanna. Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon, Wat. Res., vol.32, N°4, pp.1109-1118. 1998.
- [45] R. Deepthi Rani and P. Sasidhar, Sorption of cesium on clay colloids:kentic and thermodynamic studies, aqualgeochem, pp.281-296, 2012.
- [46]Olivier Petitjean, "Pharmaceuticals in Our Water Supply Are Causing Bizarre Mutations to Wildlife", 2007.
- [47]Yves Perrodin, Frédéric Orias (ENTPE), Elodie BreLOT (GRAIE) Nos médicaments peuvent-ils être dangereuxDocument rédigé par Bernard Chocat (LGCIE – INSA Lyon) 2014
- [48] F. Dehghani, A. shibani, ffest« e of alcination temperature for capability of MFe_2O_4 (M=Co, Ni and Zn) ferrite spinel for adsorption of bromophenol red »,doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.022.
- [49] SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER Document-technique-FTIR-v01.pdf.

- [50] INERIS. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Diclofénac, 57 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>) (2011)
- [51]: B. Bjellqvist. "The focusing positions of polypeptides in immobilized pH gradients can be predicted from their amino acid sequences". *Electrophoresis*, 14:1023–1031, 1993.
- [52] F. Benamraoui, "Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture", thèse magistère, Université Ferhat Abbas - Sétif 2014.
- [53] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, S.J. Kim. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* 53 (2013):38-49.
- [54] M. Mohapatra, L. Mohapatra, S. Anand, B.K. Mishra. One-pot synthesis of high surface area nano-akaganeite powder and its cation sorption behavior. *J Chem Eng Data* 55 (2010):1486–91.
- [55] S. Musi, S. Krehula, S. Popovi, Skoko. "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl₃ solutions". *Materials Letters* (2003);57:1096-102.
- [56] S. Bawa Waje, M. Hashim, Wan Daud Wan Yusoff, Zulkifly Abbas, X-ray diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering, *J. Apsusc.* (2009).11.084.
- [57] D. Imessaoudene, "Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire", thèse de doctorat, Université de Médéa, (2014).
- [58] J. Hollender, "Fate of the pharmaceutical Diclofénac in the aquatic environment", *Biogeochemistry and Pollutant Dynamics*, 21, 2008.
- [59] A. Boucif, Allam, « Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre », mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, (2008), pp 13-14.
- [60] L. Amirouche, Outioua, « Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes », mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, (2011), p 20.