

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ziane Achour de Djelfa
Faculté des Sciences Exactes et Informatique
Département de Physique



N° d'Ordre:



THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat de 3^{ème} cycle

Filière : Physique

Spécialité : Physique de la matière condensée

Présentée par :

BEN KOUIDER Tayeb

Elaboration et caractérisation des systèmes
composites/nanoparticules et leurs applications dans le traitement
des eaux.

Soutenue le : 09 / 04 /2026

Membres du jury :

Nom et prénom	Grade	Établissement	Qualité
Benbouzid Yazid	MCA.	Université de Djelfa	Président
DEROUICHE Yazid	Prof.	Université de Djelfa	Encadreur
SOULI Lahcene	MCA	Université de Djelfa	Co-encadreur
DJEMOUI Amar	Prof.	Université de Djelfa	Examineur
ALLAM Zehour	MCA	Université de Djelfa	Examineur
BENRAMACHE Said	Prof.	Université de Biskra	Examineur
BOUREZG Yousf Islem	MCA	Université de M'Sila	Examineur

Année universitaire: 2025/2026

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research



Ziane Achour University of Djelfa
Faculty of Exact Sciences and Computer Science
Physics department

Order n°:.....



THESIS

presented to obtain

3rd Cycle doctoral degree

Option: Physics

Specialty: Condensed matter physics

Presented by:

BEN KOUIDER Tayeb

Elaboration and characterization of composites/nanoparticles
systems and their applications for water treatment

Defended on: 09 /04 /2026

Jury members :

First & Last name	Degree	Institution	Role
Benbouzid Yazid	MCA	University of Djelfa	President
DEROUICHE Yazid	Prof	University of Djelfa	Supervisor
SOULI Lahcene	MCA	University of Djelfa	Co-Supervisor
DJEMOUI Amar	Prof	University of Djelfa	Examiner
ALLAM Zehour	MCA	University of Djelfa	Examiner
BENRAMACHE Said	Prof	University of Biskra	Examiner
BOUREZG Yousf Islem	MCA	University of M'Sila	Examiner

University year: 2025/2026

DEDICACE

À ma mère, que Dieu lui fasse miséricorde.

À mon père, que Dieu le protège et lui accorde une longue vie.

À mes frères, que Dieu les protège.

À tous mes professeurs, de l'école primaire à l'université

Au responsable du laboratoire de pédagogie de la chimie et ses assistants.

Au responsable du laboratoire de pédagogie de la physique et ses assistants.

À mes amis et à tous ceux qui m'ont soutenu.

BEN KOUIDER TAYEB

Remerciements

Je rends grâce à Dieu Tout-Puissant pour Sa présence constante, qui m'a accompagné dans les épreuves comme dans les réussites de ce parcours.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Laboratoire de Chimie Organique et des Substances Naturelles (LOCNa) de la Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique de l'Université de Djelfa, au sein duquel j'ai pu mener mes travaux de recherche.

J'adresse mes plus sincères remerciements au Professeur DEROUICHE Yazid, de l'Université Ziane Achour de Djelfa, qui a accepté de diriger cette recherche. Je lui suis profondément reconnaissant pour ses précieux conseils, son encadrement bienveillant, ainsi que pour la richesse de nos échanges scientifiques. Son soutien constant, tant technique que matériel, a grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance au Professeur SOULI Lahcene, de l'Université Ziane Achour de Djelfa, pour sa précieuse codirection. Par son accompagnement, il m'a transmis la rigueur scientifique, le sens des responsabilités et l'exigence du travail de laboratoire. Ses remarques pertinentes et son engagement permanent ont constitué un appui essentiel tout au long de ces années.

Je n'aurais pu espérer de meilleurs encadrants pour mener à bien ce travail de recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury discuter pour acceptant d'évaluer et de discuter mon travail.

Mes sincères remerciements s'adressent particulièrement à :

*Pr. **Benbouzid Yazid**, Maître de Conférences A, Université de Djelfa, en tant que Président du jury , Pr. **Djemoui Amar**, Université de Djelfa , en tant que Examineur , Mme **Allam Zehour**, Maître de Conférences A, Université de Djelfa, Examinatrice , Pr. **Benramache Said**, Université de Biskra, Examineur et M. **Bourezg Yousf Islem**, Maître de Conférences A, Université de M'Sila, Examineur.*

Je les remercie vivement pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de ce travail et pour leurs remarques constructives qui contribueront à son amélioration.

Résumé

Dans cette thèse, des nanoparticules de Fe_3O_4 et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été synthétisées par une voie écologique utilisant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et un extrait de coque d'abricot comme agent réducteur à 80 °C pendant 45 min. Les caractérisations (IR-TF, DRX, MEB, ATG) ont confirmé la formation de particules cristallines stables. Les analyses optiques ont révélé un comportement semi-conducteur avec des bandes interdites de 2,59 eV (Fe_3O_4) et 2,75 eV ($\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La photoconductivité et les coefficients d'extinction élevés indiquent une forte absorption lumineuse, favorable aux applications photothermiques. Des nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ ont ensuite été élaborés avec succès, montrant des particules de 30 à 70 nm intégrées dans la matrice. Les analyses structurales et thermiques ont confirmé leur formation. Ces matériaux ont présenté une excellente capacité d'adsorption du bleu de méthylène, atteignant plus de 89 % en 1 h avec une faible masse d'adsorbant. L'adsorption suit le modèle de Temkin avec une capacité maximale de 250 mg/g, tandis que la cinétique obéit au modèle pseudo-second ordre, suggérant une chimisorption. La diffusion intraparticulaire contribue également au processus. Ces résultats démontrent le potentiel élevé et durable de ces nanocomposites pour le traitement des eaux usées.

Mots-clés : Synthèse verte, Nanoparticules d'oxyde de fer, Magnétite (Fe_3O_4), $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Coefficient d'extinction, Propriétés optiques, Nanocomposites de kaolinite, Adsorption

Abstract

In this thesis, Fe_3O_4 and $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles were synthesized via an environmentally friendly route using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and an apricot kernel extract as a reducing agent at 80 °C for 45 min. Characterizations (FTIR, XRD, SEM, TGA) confirmed the formation of stable crystalline particles. Optical analyses revealed semiconducting behavior with band gaps of 2.59 eV (Fe_3O_4) and 2.75 eV ($\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$). The high photoconductivity and extinction coefficients indicate strong light absorption, favorable for photothermal applications. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ and $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ nanocomposites were then successfully fabricated, exhibiting 30–70 nm particles integrated within the matrix. Structural and thermal analyses confirmed their formation. These materials displayed excellent methylene blue adsorption capacity, reaching over 89% in 1 h with a low adsorbent mass. Adsorption followed the Temkin model with a maximum capacity of 250 mg/g, while the kinetics obeyed a pseudo-second-order model, suggesting chemisorption. Intraparticle diffusion also contributed to the process. These results demonstrate the high and sustainable potential of these nanocomposites for wastewater treatment.

Keywords: Green synthesis, Iron oxide nanoparticles, Magnetite (Fe_3O_4), $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Extinction coefficient, Optical properties, Kaolinite nanocomposites, Adsorption

ملخص

في هذه الأطروحة، تم تصنيع جسيمات نانوية من الماغنتيت (Fe_3O_4) والإبسيلون أكسيد الحديد ($\epsilon-Fe_2O_3$) بطريقة صديقة للبيئة باستخدام كلوريد الحديدك ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) وكلوريد الحديدوز ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) ، مع استخدام مستخلص قشور المشمش كعامل مختزل عند درجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة 45 دقيقة.

أكدت نتائج التوصيف FT-IR ، DRX ، MEB ، ATG تشكل جسيمات بلورية مستقرة. كما كشفت التحليل البصرية عن سلوك شبه موصل مع فجوات طاقة بلغت 2.59 إلكترون فولت لـ Fe_3O_4 و 2.75 إلكترون فولت لـ $\epsilon-Fe_2O_3$. وتشير الموصلية الضوئية ومعاملات الخمود العالية إلى امتصاص قوي للضوء، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات الضوئية الحرارية.

علاوة على ذلك، تم بنجاح إعداد مركبات نانوية من ($Fe_3O_4/kaolinite$) و ($\epsilon-Fe_2O_3/kaolinite$) ، حيث أظهرت النتائج وجود جسيمات تتراوح أحجامها بين 30 و 70 نانومتر مدمجة داخل مصفوفة الكاولينيت. وقد أكدت التحليل الهيكلية والحرارية تشكل هذه المركبات.

أظهرت هذه المواد قدرة ممتازة على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق، حيث وصلت نسبة الإزالة إلى أكثر من 89% في غضون ساعة واحدة باستخدام كتلة صغيرة من المادة الممتازة. يتبع الامتزاز نموذج تيمكين (Temkin) بسعة قصوى تصل إلى 250 ملغ/غرام، بينما تتبع الحركية نموذج الدرجة الثانية الكاذب (pseudo-second ordre) ، مما يشير إلى حدوث امتزاز كيميائي. كما يساهم الانتشار داخل الجسيمات في هذه العملية.

تثبتت هذه النتائج الإمكانيات العالية والمستدامة لهذه المركبات النانوية في معالجة مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: التخليق الأخضر، جسيمات أكسيد الحديد النانوية، المغنتيت (Fe_3O_4) ، $\epsilon-Fe_2O_3$ ، معامل الانطفاء، الخصائص البصرية، مركبات الكاولينيت النانوية، الامتزاز الثلاثية

Table des matières

Remerciements	IV
Résumé	V
Liste des figures	XIV
Liste des tableaux	XVII
Introduction Générale	2
References	7
Chapter I Revue Bibliographique sur les Nanoparticules et les Argiles	10
I.1 Introduction	11
I.2 Historique des Nanoparticules	11
I.3 Définitions	12
I.3.1 Nanoparticules.....	12
I.3.2 Définition des composites et nanocomposites	13
I.3.2.1 Composites	13
I.3.2.2 Nanocomposites.....	13
I.3.2.3 Classification des nanocomposites	14
I.4 Synthèse des nanoparticules.....	14
I.4.1 Méthodes physiques	15
I.4.1.1 Evaporation/condensation.....	15
I.4.1.2 Pyrolyse laser	15
I.4.1.3 Méthode aérosol.....	15
I.4.1.4 Implantation ionique	15
I.4.2 Méthodes chimiques.....	15
I.4.2.1 Méthode sol-gel	16
I.4.2.2 Transfert de phase liquide-liquide	16
I.4.2.3 Voie micellaire inverse	17
I.4.2.4 Synthèse radiolytique.....	17

I.4.2.5 Réduction de sels métalliques.....	17
I.4.2.6 Décomposition de précurseurs organométalliques	18
I.4.2.7 Réduction électrochimique	18
I.4.3 Synthèse biologique	18
I.5 Propriétés des nanocomposites.....	18
I.5.1 Propriétés catalytiques	19
I.5.2 Propriétés antimicrobiennes	19
I.5.3 Propriétés magnétiques	20
I.5.4 Propriétés optiques	20
I.6 Caractérisation des nanoparticules	20
I.6.1 Mesure de la taille et du degré d'agrégation	21
I.6.1.1 La microscopie électronique à transmission ou à balayage.....	21
I.6.1.2 La spectroscopie UV-visible.....	21
I.6.1.3 La diffusion dynamique de lumière (DLS).....	22
I.6.1.4 La polarisation par fluorescence	22
I.6.1.5 La diffraction aux rayons X (DRX) et la diffusion aux rayons X à petit angle (SAXS).....	22
I.6.1.6 La diffusion de lumière laser multi-angle (MALLS).....	22
I.6.1.7 La spectrométrie de masse ICP-MS.....	23
I.7 Présentation des argiles	23
I.7.1 Définition générale.....	23
I.7.2 Classification des Phyllosilicates 2:1	24
I.7.3 La montmorillonite.....	24
I.7.4 Microstructure	25
I.7.5 Caractéristiques physiques de la montmorillonite	26
I.7.6 Modification organique de la montmorillonite	27
I.7.6.1 L'échange de cations :	27
I.7.6.2 L'ion alkylammonium.....	27
I.7.6.3 Arrangement des alkylammonium dans l'espace interfoliaire	29
I.7.6.4 Greffage d'organosilanes	30
Références	31

Chapter II Colorants et Processus d'adsorption	34
II.1 Introduction.....	35
II.2 Les colorants	35
II.2.1 Généralités	35
II.2.2 Classification des colorants	37
II.2.3 Classification chimique.....	37
II.2.4 Classification tinctoriale	37
II.2.5 Toxicité des colorants	37
II.2.6 Procédés d'élimination des colorants	38
II.2.7 Bleu de méthylène	38
II.2.8 Toxicité du bleu de méthylène.....	39
II.3 L'adsorption	39
II.3.1 Historique.....	39
II.3.3 Définition de l'adsorption.....	41
II.3.4 Physisorption	41
II.3.5 Chimisorption	42
II.3.6 Nature de l'adsorption	42
II.3.7 Mécanismes d'adsorption.....	43
II.3.8 Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption.....	44
II.3.9 Isothermes d'adsorption.....	44
II.3.10 Classification des isothermes d'adsorption.....	44
II.3.11 Modélisation de la cinétique d'adsorption	46
II.3.11.1 Le modèle de pseudo-premier ordre(PPO).....	46
II.3.11.2 Modèle pseudo-second-ordre (PSO)	46
II.3.11.3 Modèle d'Elovich.....	47
II.3.11.4 Le modèle de diffusion intra-particule	47
II.3.12 Modélisation des isothermes.....	48
II.3.12.1 Modèle de Langmuir	48
II.3.12.2 Modèle de convivialité	49
II.3.12.3 Modèle de Temkin.....	49
II.3.13 La Cinétique d'adsorption	49
II.3.14 Domaine d'application de l'adsorption.....	51
II.3.15 Les adsorbants.....	51

II.3.16 Les facteurs d'adsorption :	51
II.3.16.1 Les facteurs liés à l'adsorbant	51
II.3.16.2 Les facteurs liés à l'adsorption	52
II.3.16.3 Les facteurs extérieurs	52
II.3.17 Les avantages et les inconvénients	52
Références.....	54
Chapter III Matériels et Méthodes et Techniques de Caractérisation	56
III.1 Introduction	57
III.2 Matériels et Méthodes expérimentales	57
III.2.1 Matériels	57
III.2.2 Collecte et extraction de matériel végétal	58
III.2.2.1 Le prétraitement	58
III.2.3 Synthèse verte des nanocomposites.....	59
III.2.3.1 Préparation de nanoparticules de ϵ -Fe ₂ O ₃	59
III.2.3.2 Préparation de nanoparticules de Fe ₃ O ₄	60
III.2.3.3 Préparation de nanocomposite ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite.....	61
III.2.3.4 Préparation de nanocomposites Fe ₃ O ₄ /kaolinite	61
III.3 Techniques de caractérisation physico-chimiques	62
III.3.1 Analyse par Chromatographie en phase liquide (HPLC).....	62
III.3.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	62
III.3.3 Analyse pardiffraction des rayons X (XRD)	63
III.3.4 Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB).....	63
III.3.5 Analyse parspectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX).....	64
III.3.6 Analyse par Fluorescence X (XRF)	64
III.3.7 L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermique différentielle..	64
III.3.8 Étude des expériences d'adsorption	65
III.3.9 Isothermes d'adsorption	66
III.3.9.1 Modèle de Langmuir	66
III.3.9.2 Modèle de Freundlich	66
III.3.9.3 Modèle de Temkin	67
III.3.10 Cinétiques d'adsorption.....	67

III.3.10.1	Modèle du pseudo-premier ordre	67
III.3.10.2	Modèle du pseudo-second ordre	67
III.3.10.3	Modèle de diffusion intraparticulaire	67
	Références	68
Chapter IV	Résultats et discussion	69
IV.1	Introduction	70
IV.2	Analyse par HPLC de l'extrait brut de peau de noyau d'abricot.....	70
IV.3	Caractérisation structurale de nanoparticules synthétisées	71
IV.3.1	Analyse par FT-IR ϵ -Fe ₂ O ₃ NPs et Fe ₃ O ₄ NPs.....	71
IV.3.2	Analyse par DRX de ϵ -Fe ₂ O ₃ NPs et Fe ₃ O ₄ NPs.....	72
IV.3.3	L'analyse par MEB et EDX de ϵ -Fe ₂ O ₃ NPs et Fe ₃ O ₄ NPS.....	73
IV.3.4	L'analyse thermogravimétrique (TGA/DTG) ϵ -Fe ₂ O ₃ NPs et Fe ₃ O ₄ NPs	75
IV.4	Propriétés optiques de ϵ -Fe ₂ O ₃ NPs et de Fe ₃ O ₄ NPs.....	78
IV.4.1	Réflectance	78
IV.4.2	Indice de réfraction	78
IV.4.3	Bande interdite (Band Gap).....	79
IV.4.4	Conductivité optique (σ)	80
IV.4.5	Coefficient d'extinction (k).....	81
IV.5	Caractérisation structurale des nanocomposites synthétisés	82
IV.5.1	L'analyse FT-IR de kaolinite, Fe ₃ O ₄ /kaolinite et ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite nanocomposites	82
IV.5.2	Analyse par DRX de kaolinite, Fe ₃ O ₄ /kaolinite nanocomposites et ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite nanocomposites	83
IV.5.3	L'analyse par MEB et EDX de Fe ₃ O ₄ /kaolinite et ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite nanocomposites	85
IV.5.4	L'analyse thermogravimétrique (TGA- DTA) de Fe ₃ O ₄ /kaolinite et ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite nanocomposites	89
IV.6	Etude de la dépollution de l'eau contaminée par MB	91
IV.6.1	Évaluation de la recyclabilité des nanocomposites par cycles adsorption–désorption	93
IV.7	Évaluation de la stabilité des nanoparticules en conditions opérationnelles et de leur potentiel de libération dans l'eau traitée.....	95
IV.8	Analyse des nanocomposites après adsorption du MB par MEB et EDX	96
IV.9	Capacité d'adsorption des nanocomposites pour le colorant MB.....	99
IV.9.1	Isothermes d'adsorption du MB sur Fe ₃ O ₄ /kaolinite et ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite nanocomposites	100

IV.9.1.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	100
IV.9.1.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich	101
IV.9.1.3 Isotherme d'adsorption de Temkin	101
IV.10 Cinétiques d'élimination du MB en présence des nanocomposites FexOy/kaolinite	103
IV.10.1 Pseudo-premier ordre	103
IV.10.2 pseudo-second ordre (PSO).....	104
IV.10.3 Paramètres de diffusion intraparticulaire	105
IV.11 Élimination sûre des sorbants usagés	108
IV.12 Conclusion.....	108
Références	110
Conclusion générale.....	113
Production scientifique	115

Liste des figures

Figure I.1 Comparaison des tailles des nanoparticules avec celles des principales structures chimiques et biologiques.	13
Figure I.2.Exemple de matériau composite.....	13
Figure I.3.Structure cristalline de la montmorillonite	25
Figure I.4.Structure multi-échelle d'un phyllosilicate.	26
Figure I.5.Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace.	29
Figure II.1.Structure chimique du bleu de méthylène	39
Figure II.2. Schema simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	41
Figure II.3.Schema du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.....	44
Figure II.4.Les différents types d'isothermes d'adsorption.	45
Figure II.5.Les étapes de la cinétique d'adsorption.....	50
Figure III.1.Écorces de noyaux d'abricots.....	58
Figure III.2 Étapes d'extraction des écorces de noyaux d'abricot.....	58
Figure III.3.Étapes de préparation de nanoparticules ϵ -Fe ₂ O ₃	59
Figure III.4.Étapes de préparation de nanoparticules Fe ₃ O ₄	60
Figure III.5.Étapes de préparation de nanoparticules dans une matrice Kaolinite.	61
Figure III.6.Chromatographie en phase liquide (HPLC).....	62
Figure III.7.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR).....	63
Figure III.8.Diffraction des rayons X (XRD).....	63
Figure III.9.Microscope électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM).....	64
Figure III.10.L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermique différentielle.	65
Figure III.11.Spectromètre d'absorption UV-visible.	65
Figure III.12.Étude des expériences d'adsorption.....	66
Figure IV.1.Spectres FT-IR des nanoparticules (a) Fe ₃ O ₄ et (b) ϵ -Fe ₂ O ₃	72
Figure IV.2. Spectres DRX de (a) ϵ -Fe ₂ O ₃ NPs et (b) Fe ₃ O ₄ NPs.....	73
Figure IV.3. Images MEB de Fe ₃ O ₄ NPs, (a) (5 μ m, 10000x) (b) (2 μ m, 25000x) (c) spectre EDX de Fe ₃ O ₄ NPs.	74
Figure IV.4. Images MEB de ϵ -Fe ₂ O ₃ NPs, (a) (5 μ m, 10000x) (b) (2 μ m, 25000x) (c) spectre EDX de ϵ -Fe ₂ O ₃ NPs.	75
Figure IV.5.. Comportement thermique des (ATG-DTA) des nanoparticules (a) Courbe TGA du Fe ₃ O ₄ , (b) Courbe DTA du Fe ₃ O ₄ ,.....	76
Figure IV.6.. Comportement thermique des (ATG-DTA) des nanoparticules (d) Courbe TGA et (c) Courbe DTA du ϵ -Fe ₂ O ₃	77
Figure IV.7.Réflectance des nanoparticules de Fe ₃ O ₄ et d' ϵ -Fe ₂ O ₃	78

Figure IV.8.Indice de réfraction des nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	79
Figure IV.9.Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	80
Figure IV.10.Conductivité optique des nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de l'énergie des photons.....	81
Figure IV.11.Coefficient d'extinction des nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de l'énergie des photons.....	82
Figure IV.12.Spectres FT-IR de (a) la kaolinite brute, (b) Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite et (c) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite nanocomposite.....	83
Figure IV.13.Profils de DRX de la kaolinite pure (rouge) et des nanocomposites Fe_3O_4 /kaolinite (bleu) et $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite (noir).	85
Figure IV.14.Images MEB des Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite (a) (5 μm , 10000x), (b)(2 μm ,25000x) et (c) EXD de Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite	87
Figure IV.15.Images MEB des Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite (a) (5 μm , 10000x), (b)(2 μm ,25000x) et (c) EXD de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite nanocomposite.....	87
Figure IV.16.Analyse thermogravimétrique (TGA) des nanocomposites (a) Courbe TGA du Fe_3O_4 /kaolinite et (b) Courbe DTA du Fe_3O_4 /kaolinite.....	90
Figure IV.17.Analyse thermogravimétrique (TGA) des nanocomposites (c) Courbe TGA du $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite (d) Courbe DTA du $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite.....	90
Figure IV.18.Spectres UV-Vis de l'élimination du MB en utilisant (a) Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite, et (b) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite nanocomposite, et (c) Kaolinite. Conditions : T= 298 K, [MB] = 20 ppm, volume = 50 ml, 4 mg d'adsorbant.	92
Figure IV.19.Pourcentage d'élimination du MB en présence de Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite nanocomposite et par (c) et la kaolinite. Conditions : T= 298 K, [MB] = 20 ppm, volume = 50 ml, 4 mg d'adsorbant.	93
Figure IV.20 Évaluation de la réutilisation : spectres UV-Vis de l'élimination du MB pendant (a) le premier cycle avec Fe_3O_4 /kaolinite, (b) le premier cycle avec $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite, (c) le deuxième cycle avec Fe_3O_4 /kaolinite et (d) le deuxième cycle avec $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaol.....	95
Figure IV.21.Stabilité des nanocomposites dans divers environnements de pH : (a) Fe_3O_4 /kaolinite, (b) $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite.....	96
Figure IV.22.Images MEB des Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite (a) (5 μm , 10000x), (b)(2 μm ,25000x) et (c) EXD de Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite Après l'étude d'adsorption au bleu de méthylène.....	97
Figure IV.23.Images MEB des $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite nanocomposite (d) (5 μm , 10000x), (e)(2 μm ,25000x) et (f) EXD de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite nanocomposite Après l'étude d'adsorption au bleu de méthylène.....	98

Figure IV.24.Capacité d'adsorption (Q_e , mg/g) du MB par les nanocomposites : (a) Fe_3O_4 /kaolinite et (b) ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite. Conditions expérimentales : $T = 298$ K, $[MB] = 10, 15$ et 20 ppm, $V = 50$ ml, masse d'adsorbant = 4 mg.	99
Figure IV.25.Isotherme d'adsorption de Langmuir de MB par: (a) pour Fe_3O_4 /kaolinite (b) par ϵ - Fe_2O_3 /Kaolinite nanocomposites. Conditions expérimentales : $T= 298$ K, $[MB] = 20$ ppm, $V = 50$ mL, masse d'adsorbant = 4mg.	100
Figure IV.26.Isotherme d'adsorption de Freundlich de de MB par: (c) Fe_3O_4 /Kaolinite nanocomposites, (d) par ϵ - Fe_2O_3 /Kaolinite nanocomposites Conditions expérimentales : $T = 298$ K, $[MB] = 20$ ppm, volume = 50mL, masse d'adsorbant = 4mg.	101
Figure IV.27.Isotherme de Temkin de l'adsorption de MB par (e) Fe_3O_4 /Kaolinite nanocomposites et (f)par ϵ - Fe_2O_3 /Kaolinite nanocomposites. Conditions expérimentales : $T = 298$ K, $[MB] = 20$ ppm, volume = 50mL, masse d'adsorbant = 4 mg.	102
Figure IV.28.Cinétiques d'élimination du bleu de méthylène (MB) par Fe_3O_4 /kaolinite et ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite nanocomposites, (c) pseudo-premier ordre (PFO) pour Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposites et (d) pseudo-premier ordre (PFO) pour ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite nanocomposites. Condi	103
Figure IV.29.Cinétiques d'élimination du bleu de méthylène (MB) par Fe_3O_4 /kaolinite et ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite nanocomposites, (a) pseudo-second ordre (PSO) pour Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite (b) pseudo-second ordre (PSO) pour ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite nanocomposite. Conditions expérimentales : $T = 298$ K, $[MB] = 20$ ppm, Volume = 50 mL, Masse d'adsorbant = 4 mg.	104
Figure IV.30.Paramètres de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du bleu de méthylène (MB) par les nanocomposites (a) Fe_3O_4 /kaolinite et (b) ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite. Conditions : Température = 298 K, Concentration en MB = 20 ppm, Volume = 50 mL, Quantité d'adsorb= 4 mg.	105

Liste des tableaux

Tableau I.1. Classification des Phyllosilicates 2:1	24
Tableau I.2. Valeurs de la distance interfoliaire en fonction de l'alkylammonium utilisé.....	29
Tableau II.1. Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise	36
Tableau II.2. Principaux groupes chromophores et auxo-chromes, classés par intensité croissante	37
Tableau II.3. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	43
Tableau IV.1. Composition chimique de l'extrait brut des écorces de noyaux d'abricot par extraction à l'eau chaude identifiées par HPLC.....	71
Tableau IV.3. Perte de masse de ϵ -Fe ₂ O ₃ NPs et Fe ₃ O ₄ NPs lors de l'analyse gravimétrique (ATG)	77
Tableau IV.4. Composition élémentaire de Fe ₃ O ₄ /kaolinite et ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite nanocomposites obtenu par EDX (Avant l'étude d'adsorption).	88
Tableau IV.5. Composition élémentaire de Fe _x O _y /kaolinite nanocomposites donnée par XRF après absorption au bleu de méthylène.	88
Tableau IV.6. Perte de masses de Fe ₃ O ₄ /kaolinite et ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite nanocomposites obtenu par analyse thermogravimétrique.	91
Tableau IV.7. Composition élémentaire de Fe ₃ O ₄ /kaolinite et ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite nanocomposites obtenu par EDX.....	98
Tableau IV.8. Paramètres du nanocomposite Fe _x O _y /kaolinite pour les modèles isothermes.....	102
Tableau IV.9. Paramètres des nanocomposites Fe _x O _y /kaolinite Obtenus pour les modèles cinétiques.....	106
Tableau IV.10. Comparaison de l'isotherme d'adsorption, de la capacité d'adsorption (Q _{max}) et de la cinétique d'adsorption du MB sur les différents adsorbants indiqués.....	107

Introduction Générale

L'eau joue un rôle fondamental dans le développement socio-économique et demeure une ressource vitale et irremplaçable pour la vie[1]. Cependant, l'intensification des activités agro-industrielles exerce une pression croissante sur les réserves d'eau douce, rendant indispensable une gestion durable de cette ressource. La qualité de l'eau se trouve également compromise par les rejets industriels, agricoles et domestiques qui introduisent dans le cycle hydrique divers produits chimiques, perturbant l'équilibre naturel essentiel à la préservation de la vie sur espace [1, 2].

La pollution de l'eau constitue aujourd'hui un problème mondial majeur, résultant de rejets chimiques, microbiologiques et thermiques provenant de multiples sources. Une proportion importante de l'eau consommée par les secteurs industriel, agricole et domestique se retrouve contaminée. L'industrie, en particulier, bien qu'utilisant d'importantes quantités d'eau, restitue environ 85 % de ce volume sous forme d'effluents pollués[1], chargés en déchets, produits chimiques et métaux lourds. Les principaux polluants recensés incluent les eaux usées domestiques, les nutriments, les métaux toxiques d'origine industrielle, ainsi que les colorants synthétiques utilisés massivement dans l'industrie textile[1, 2].

Les effluents générés par l'industrie textile représentent des mélanges particulièrement complexes contenant des colorants, des métaux lourds et divers additifs chimiques employés lors des procédés de teinture et d'impression[3]. Ces substances présentent une forte stabilité vis-à-vis de la lumière, des températures élevées, des agents détergents, ainsi que des attaques chimiques et microbiologiques. Les colorants libérés dans les milieux aquatiques se distinguent par leur faible biodégradabilité, attribuable à leur masse moléculaire élevée et à leurs structures chimiques complexes[1], ce qui les rend potentiellement toxiques. Leur persistance dans l'environnement aquatique perturbe les mécanismes naturels d'auto-épuration des cours d'eau, freine la croissance des végétaux aquatiques et entraîne la disparition de certaines espèces de poissons et de microorganismes. Ces perturbations engendrent des impacts environnementaux et sanitaires notable[2, 3].

Dans ce contexte, les nanoparticules magnétiques, notamment la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), apparaissent comme des matériaux de premier plan en remédiation environnementale, en particulier pour le traitement des eaux usées. Leur grande surface spécifique, leur forte réactivité et leurs propriétés magnétiques leur confèrent une efficacité remarquable pour l'élimination des contaminants organiques, et plus particulièrement des

colorants comme le bleu de méthylène (MB) [4, 5]. Par exemple, les nanoparticules de Fe_3O_4 atteignent des taux d'élimination supérieurs à 90 % en conditions réelles, surpassant ainsi les adsorbants classiques tels que le charbon actif, les zéolites et la silice [6, 7]. De plus, leur récupération par simple application d'un champ magnétique permet d'éviter le recours à des procédés énergivores tels que la filtration ou la centrifugation [8]. Cette caractéristique opérationnelle simplifie le traitement, améliore la durabilité et autorise plusieurs cycles de régénération, ce qui réduit significativement les coûts globaux. Les industries textiles, qui rejettent environ 200 000 tonnes de colorants chaque année, tirent un bénéfice considérable de cette technologie, leur permettant à la fois de se conformer à des réglementations environnementales strictes et d'adopter des solutions de dépollution plus respectueuses de l'environnement [9-12].

Toutefois, l'application à grande échelle de ces nanoparticules nécessite encore des avancées dans le développement de méthodes de synthèse économiques, écologiques et facilement transposables à l'industrie [13, 14].

La kaolinite, une argile aluminosilicatée naturelle et abondante, a récemment suscité un intérêt croissant dans le domaine de la dépollution des eaux grâce à son rôle synergique dans l'amélioration de l'efficacité d'adsorption des matériaux composites. Cette efficacité découle de sa grande surface spécifique, de sa stabilité structurale et de sa capacité d'échange cationique [15]. En association avec des matériaux carbonés comme le charbon actif, la kaolinite empêche l'agrégation des nanoparticules, favorise une meilleure dispersion et augmente la surface active disponible, ce qui améliore significativement les capacités d'adsorption. Cet effet synergique est particulièrement mis en évidence dans les composites charbon actif-kaolinite, qui affichent des performances accrues dans l'élimination de colorants tels que le bleu de méthylène et la rhodamine B [16, 17]. De plus, la kaolinite a été combinée à divers oxydes métalliques (Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO) pour la mise au point de composites capables de dégrader les colorants par adsorption et photocatalyse [18-21]. Ces composites kaolinite-oxyde métallique démontrent une efficacité supérieure à celle des oxydes purs, ainsi qu'une stabilité accrue grâce à la porosité et à la structure feuilletée de l'argile [22, 23]. Bien que la réactivité intrinsèque de la kaolinite soit relativement inférieure à celle du charbon actif ou des oxydes métalliques, son rôle synergique dans les formulations composites suggère un intérêt prometteur pour la

gestion durable de la pollution aqueuse. Le principal défi reste toutefois l'extension de la production de ces composites à l'échelle industrielle [20, 24-26].

Parallèlement, les méthodes écologiques de synthèse des nanoparticules d'oxydes de fer connaissent un essor considérable car elles évitent l'utilisation de réactifs chimiques dangereux, inhérents aux procédés conventionnels. Plusieurs extraits végétaux – thé vert, neem, hibiscus, aloe vera, moringa – ont déjà été employés avec succès pour produire de manière durable des nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [27]. Par exemple, les polyphénols présents dans l'extrait de thé vert permettent d'obtenir des nanoparticules de Fe_3O_4 possédant des structures cristallines bien définies, associées à une stabilité et une réactivité accrues [28]. De même, l'extrait de feuilles de neem, riche en flavonoïdes et alcaloïdes, a été utilisé pour contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules, conduisant à une meilleure efficacité d'adsorption [29]. Les extraits d'aloë vera et de moringa, quant à eux, favorisent la stabilisation et la dispersion des nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, renforçant leurs performances en adsorption et en catalyse. Malgré certaines limites, telles que la lenteur relative des réactions ou la variabilité dimensionnelle des particules, la synthèse verte offre des avantages notables en termes de durabilité, de réduction des coûts et de respect de l'environnement, ce qui en fait une voie prometteuse pour les applications à grande échelle en dépollution [27-29].

Dans cette optique, les coques de noyaux d'abricot, principalement composées de cellulose, présentent des propriétés d'adsorption particulièrement intéressantes vis-à-vis de divers polluants, ce qui en fait une ressource alternative d'importance pour la purification de l'eau [30]. Contrairement aux extraits végétaux couramment utilisés en synthèse verte, issus le plus souvent de feuilles, de fleurs ou de graines, l'extrait de coques de noyaux d'abricot constitue un sous-produit agricole peu coûteux et encore peu exploité. Riche en acide ascorbique, polyphénols et flavonoïdes, il agit efficacement comme agent réducteur et stabilisant lors de la synthèse des nanoparticules. En outre, sa valorisation s'inscrit dans une logique d'économie circulaire, permettant la transformation de déchets agricoles en matériaux fonctionnels à forte valeur ajoutée [31].

Dans ce mémoire, nous avons structuré notre travail en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous avons effectué une revue bibliographique sur les nanoparticules et les argiles. Nous avons présenté leurs définitions, leurs méthodes de synthèse (physiques, chimiques et biologiques), ainsi que leurs propriétés catalytiques, magnétiques et optiques.

Nous avons également détaillé les techniques de caractérisation et mis en évidence l'intérêt particulier de la montmorillonite comme support argileux. Le deuxième chapitre a été consacré aux colorants et au processus d'adsorption. Nous y avons abordé la classification et la toxicité des colorants, avec un accent particulier sur le bleu de méthylène, ainsi que les mécanismes et modèles d'adsorption (isothermes et cinétiques). Ce chapitre nous a permis de comprendre les principes qui gouvernent l'élimination des polluants colorés. Dans le troisième chapitre, nous avons décrit les matériaux et méthodes expérimentales utilisés. Nous avons préparé l'extrait végétal de coques de noyaux d'abricot, qui a servi d'agent réducteur et stabilisant dans la synthèse verte des nanoparticules de Fe_3O_4 et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ainsi que de leurs nanocomposites avec la kaolinite. Nous avons ensuite détaillé les différentes techniques de caractérisation mobilisées (HPLC, FTIR, DRX, MEB/EDX, TGA, etc.), ainsi que la méthodologie adoptée pour l'étude des isothermes et cinétiques d'adsorption.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous avons présenté et discuté nos résultats. Après l'analyse HPLC de l'extrait brut, nous avons caractérisé les nanoparticules et les nanocomposites obtenus. Nous avons ensuite évalué leur efficacité dans l'élimination du bleu de méthylène, à travers l'étude des isothermes et des cinétiques d'adsorption, confirmée par l'analyse des échantillons après adsorption. Les résultats obtenus ont mis en évidence le potentiel élevé des nanocomposites Fe_3O_4 /kaolinite et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite pour la dépollution des eaux usées, en combinant performance, durabilité et approche écologique de synthèse

References

- [1] A. BENGRINE, "Contribution à l'étude de la rétention des polluants par des réseaux de polymères," Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
- [2] T. Rana *et al.*, "Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats," *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 18, no. 1, pp. 1-7, 2004.
- [3] F. Harrlekas, "Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile," *Université de CADI AYYAD, Marrakech, Maroc et l'Institut National Polytechnique de Lorraine*, 2008.
- [4] N. Ajinkya, X. Yu, P. Kaithal, H. Luo, P. Somani, and S. Ramakrishna, "Magnetic iron oxide nanoparticle (IONP) synthesis to applications: present and future," *Materials*, vol. 13, no. 20, p. 4644, 2020.
- [5] A. Ali *et al.*, "Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles," *Nanotechnology, science and applications*, pp. 49-67, 2016.
- [6] M. D. Nguyen, H.-V. Tran, S. Xu, and T. R. Lee, "Fe₃O₄ nanoparticles: structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 23, p. 11301, 2021.
- [7] R. A. Gopal, M. Song, D. Yang, T. Lkhagvaa, S. Chandrasekaran, and D. Choi, "Synthesis of hierarchically structured γ -Fe₂O₃-PPy nanocomposite as effective adsorbent for cationic dye removal from wastewater," *Environmental Pollution*, vol. 267, p. 115498, 2020.
- [8] C. A. Mbachu, A. K. Babayemi, T. C. Egbosiuba, J. I. Ike, I. J. Ani, and S. Mustapha, "Green synthesis of iron oxide nanoparticles by Taguchi design of experiment method for effective adsorption of methylene blue and methyl orange from textile wastewater," *Results in Engineering*, vol. 19, p. 101198, 2023.
- [9] F. M. D. Chequer, G. A. R. de Oliveira, E. R. A. Ferraz, J. C. Cardoso, M. V. B. Zanoni, and D. P. de Oliveira, "Textile dyes: dyeing process and environmental impact," in *Eco-friendly textile dyeing and finishing: IntechOpen*, 2013.
- [10] S. Mani and R. N. Bharagava, "Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety," *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 237*, pp. 71-104, 2016.
- [11] S. Senthilkumar, P. Kalaamani, and C. Subburaam, "Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree," *Journal of hazardous materials*, vol. 136, no. 3, pp. 800-808, 2006.
- [12] S. Li, "Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi-interpenetrated networks hydrogels constituted of poly (acrylic acid-acrylamide-methacrylate) and amylose," *Bioresource technology*, vol. 101, no. 7, pp. 2197-2202, 2010.
- [13] S. Meneceur *et al.*, "Photocatalytic activity of iron oxide nanoparticles synthesized by different plant extracts for the degradation of diazo dyes Evans blue and Congo red," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 14, no. 4, pp. 5357-5372, 2024.
- [14] M. Yaghoobi, F. Asjadi, and M. Sanikhani, "A facile one-step green hydrothermal synthesis of paramagnetic Fe₃O₄ nanoparticles with highly efficient dye removal," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 144, p. 104774, 2023.
- [15] N. Hamri *et al.*, "Enhanced adsorption capacity of methylene blue dye onto kaolin through acid treatment: batch adsorption and machine learning studies," *Water*, vol. 16, no. 2, p. 243, 2024.

- [16] N. Mahmud and A. Benamor, "Magnetic iron oxide kaolinite nanocomposite for effective removal of congo red dye: adsorption, kinetics, and thermodynamics studies," *Water Conservation Science and Engineering*, vol. 8, no. 1, p. 35, 2023.
- [17] I. S. Izman, S. N. A. Baharin, and R. Rusmin, "Magnetic kaolinite composite for lead removal in aqueous solution," *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 24, no. 1, pp. 115-124, 2020.
- [18] N. P. Lata, M. S. Hussain, M. Abdulla-Al-Mamun, T. U. Rashid, and S. M. Shamsuddin, "Fabrication and synergistically enhanced photocatalytic activity of ternary kaolinite, TiO₂, and Al₂O₃ (K65T30A5) nanocomposite for visible-light-induced degradation of methylene blue and remazol red dye," *Heliyon*, vol. 10, no. 8, 2024.
- [19] K. Dziewiątka, J. Matusik, A. Trenczek-Zajac, and G. Cempura, "TiO₂-loaded nanotubular kaolin group minerals: the effect of mineral support on photodegradation of dyes as model pollutants," *Applied Clay Science*, vol. 245, p. 107123, 2023.
- [20] S. Modi *et al.*, "Photocatalytic degradation of methylene blue from aqueous solutions by using nano-ZnO/kaolin-clay-based nanocomposite," *Water*, vol. 15, no. 22, p. 3915, 2023.
- [21] T. Gul *et al.*, "Efficient photodegradation of methyl red dye by kaolin clay supported zinc oxide nanoparticles with their antibacterial and antioxidant activities," *Heliyon*, vol. 9, no. 6, 2023.
- [22] F. Fei, Z. Gao, H. Wu, W. Wurendaodi, S. Zhao, and S. Asuha, "Facile solid-state synthesis of Fe₃O₄/kaolinite nanocomposites for enhanced dye adsorption," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 291, p. 121655, 2020.
- [23] A. J. Misra *et al.*, "Doped ZnO nanoparticles impregnated on Kaolinite (Clay): a reusable nanocomposite for photocatalytic disinfection of multidrug resistant *Enterobacter* sp. under visible light," *Journal of colloid and interface science*, vol. 530, pp. 610-623, 2018.
- [24] K. S. Karunadasa, A. S. Wijekoon, and C. Manoratne, "TiO₂-kaolinite composite photocatalyst for industrial organic waste decontamination," *Next Materials*, vol. 3, p. 100065, 2024.
- [25] M. Alkhabbas, F. Odeh, K. Alzughoul, R. Afaneh, and W. Alahmad, "Jordanian kaolinite with TiO₂ for improving solar light harvesting used in dye removal," *Molecules*, vol. 28, no. 3, p. 989, 2023.
- [26] L. Macera, V. Daniele, C. Mondelli, M. Capron, and G. Taglieri, "New sustainable, scalable and one-step synthesis of iron oxide nanoparticles by ion exchange process," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 3, p. 798, 2021.
- [27] P. K. Saikia, P. P. Sarmah, B. J. Borah, L. Saikia, K. Saikia, and D. K. Dutta, "Stabilized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles into nanopores of modified montmorillonite clay: a highly efficient catalyst for the Baeyer–Villiger oxidation under solvent free conditions," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 9, pp. 2843-2850, 2016.
- [28] Q. Sun and L. Yang, "The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle," *Water research*, vol. 37, no. 7, pp. 1535-1544, 2003.
- [29] N. D. S. Zambri, N. I. Taib, F. Abdul Latif, and Z. Mohamed, "Utilization of neem leaf extract on biosynthesis of iron oxide nanoparticles," *Molecules*, vol. 24, no. 20, p. 3803, 2019.
- [30] I. Shaikhiev *et al.*, "Removing pollutants from sewage waters with ground apricot kernel shell material," *Materials*, vol. 15, no. 10, p. 3428, 2022.

- [31] T. Ben Kouider, L. Souli, Y. Derouiche, T. Soltani, and U. Maschke, "Green Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ and ϵ -Fe₂O₃ Nanoparticles Using Apricot Kernel Shell Extract and Study of Their Optical Properties," *Physchem*, vol. 5, no. 3, p. 33, 2025.

**Chapter I Revue Bibliographique sur les
Nanoparticules et les Argiles**

I.1 Introduction

Ces dernières années, la production de nanomatériaux et leurs applications sont devenues des technologies cruciales pour de nombreux secteurs industriels. Les nanoparticules, grâce à leurs propriétés uniques électriques, optiques, magnétiques, chimiques et mécaniques, sont actuellement employées dans divers domaines de haute technologie. Elles trouvent des applications dans le secteur médical pour le diagnostic, les propriétés antimicrobiennes, et la délivrance de médicament [1], ainsi que dans l'industrie électronique et optoélectronique [2]. Elles sont également utilisées dans l'industrie chimique pour la catalyse [3], la protection de l'environnement [4], la conversion de l'énergie [5].

La synthèse des nanoparticules est généralement réalisée par divers procédés physiques et chimiques, tels que l'ablation laser, la pyrolyse, le dépôt chimique ou physique en phase vapeur, le procédé sol-gel, et l'électrodéposition par lithographie. Cependant, la plupart de ces méthodes sont coûteuses et/ou nécessitent l'utilisation de solvants toxiques [6]. Récemment, des efforts considérables ont été faits pour adopter des méthodes écologiques pour la synthèse de nanoparticules de métaux nobles [7].

Ces méthodes écologiques utilisent principalement des extraits de plantes ou de fruits [8] et des bio-organismes [9]. Elles sont économiques, rapides, efficaces, et conduisent généralement à la formation de nanoparticules cristallines de formes variées (sphères, tiges, prismes, plaques, aiguilles, feuilles ou dendrites) et de tailles comprises entre 1 et 100 nm. Les caractéristiques des nanoparticules dépendent principalement des paramètres du processus, tels que la nature de l'extrait végétal, les concentrations relatives de l'extrait et des sels métalliques, le pH, la température, le temps de réaction, ainsi que la vitesse de mélange de l'extrait végétal et des sels métalliques [10].

I.2 Historique des Nanoparticules

La dispersion de pigments naturels en solution par broyage, une méthode "top-down" utilisée depuis l'antiquité pour les peintures, fards, et encres, a également été appliquée aux métaux nobles comme l'or, l'argent, et le cuivre. Les artisans verriers de l'époque utilisaient des sels d'or dans la fabrication du verre coloré, comme la coupe romaine de Lycurgus du II^{ème} siècle, une technique "bottom-up". Les propriétés optiques des nanoparticules ont été explorées au XIX^{ème} siècle par Faraday (1856), révélant que la couleur rouge du verre

provenait des particules d'or. Par la suite, Graham (1860), Tyndall (1880), et Ostwald (1909) ont étudié systématiquement les suspensions colloïdales de métaux. En 1965, J.H. Baxendale et ses collègues ont synthétisé des agrégats d'argent par radiolyse pulsée, découvrant que ces particules s'oxydent spontanément. En 1973, Delcourt et Belloni ont démontré que les propriétés redox des métaux à l'état quasi atomique diffèrent de celles des métaux massifs, montrant que le cuivre ultra-divisé ne se forme pas en présence d'ammoniac liquide réducteur. Depuis les années 1980, l'intérêt pour les nanoparticules semi-conductrices s'est accru pour les applications électroniques miniaturisées. Depuis les années 1990, les chercheurs ont intensifié les études sur la relation entre taille et propriétés physico-chimiques des nanoparticules. Actuellement, les nanoparticules sont largement utilisées en catalyse et, en biologie, comme marqueurs fluorescents pour l'imagerie des tissus, le suivi de macromolécules et le marquage de tumeur[11]

I.3 Définitions

I.3.1 Nanoparticules

Une nanoparticule est une particule dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm. La majorité des atomes qui la composent se trouvent en surface, offrant une surface spécifique très élevée, atteignant plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Cette grande surface d'échange confère aux nanoparticules des propriétés physiques et chimiques uniques, qui peuvent avoir des effets biologiques encore largement incompris lorsqu'elles entrent en contact avec des organismes vivants.

La réactivité de surface des nanoparticules augmente avec la diminution de leur taille, ce qui pourrait entraîner une activité biologique plus importante que celle des particules plus grosses, à masse égale. Cette propriété peut être bénéfique, par exemple, en thérapie où les nanoparticules peuvent servir de transporteurs de médicaments capables de traverser les barrières biologiques. Cependant, elle peut aussi être défavorable, engendrant une toxicité due à la génération de stress oxydant et à leur dispersion dans l'organisme, notamment dans les secteurs de la construction et de l'industrie manufacturière.

Les nanoparticules font actuellement l'objet de nombreuses études, et il est nécessaire d'évaluer leurs risques et bénéfices[12].

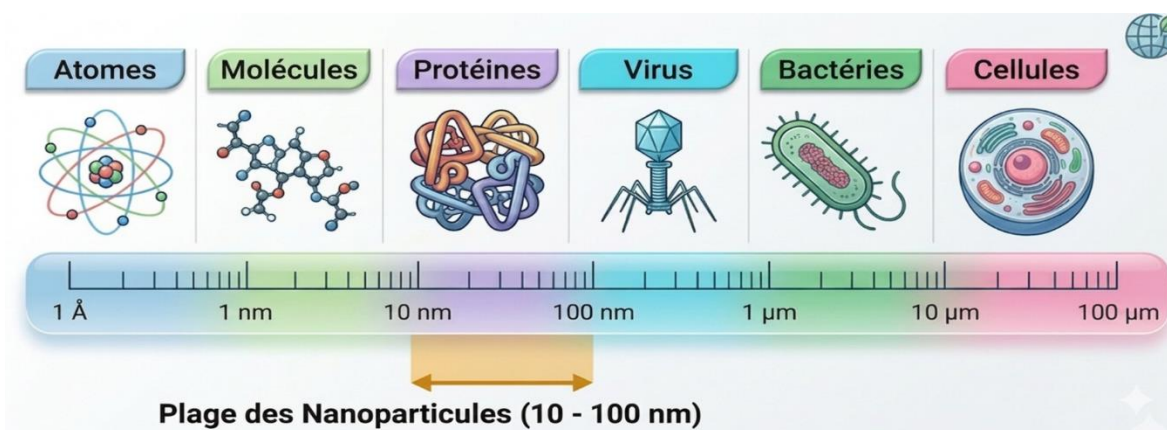


Figure I.1. Comparaison des tailles des nanoparticules avec celles des principales structures chimiques et biologiques [13].

I.3.2 Définition des composites et nanocomposites

I.3.2.1 Composites

Un composite est un matériau composé de deux phases ou plus non miscibles, chacune ayant des propriétés et des fonctions distinctes. La phase continue est appelée matrice, tandis que la phase discontinue est le renfort. Les composants doivent être physiquement distincts, avec une interface claire entre eux. En combinant ces phases, le composite acquiert des propriétés nouvelles et des performances globales supérieures à celles des composants pris individuellement.



Figure I.2. Exemple de matériau nanocomposite [14].

I.3.2.2 Nanocomposites

Un nanocomposite est un matériau composite où le renfort a au moins une dimension de l'ordre du nanomètre (MTIMET, 2011; Guitou, 2014). Comme pour les composites, les

nanocomposites sont classés selon la morphologie du renfort dispersé et le nombre de dimensions nanométriques. Typiquement, ils consistent en une matrice solide inorganique contenant des renforts organiques nanométriques, ou vice versa.

I.3.2.3 Classification des nanocomposites

Les nanocomposites sont classés en fonction de leur matrice hôte en trois catégories principales :

- Nanocomposites à matrice céramique (CMNC)
- Nanocomposites à matrice métallique (MMNC)
- Nanocomposites à matrice polymère (PMNC)

Dans les nanocomposites à matrice métallique, la matrice est un métal (comme Al, Ti, Cu, Fe, W, Ag, ou leurs alliages) ou leurs oxydes. Les renforts courants incluent les nanoparticules métalliques. Par exemple, le nanocomposite TiO₂-Ag contient une matrice de TiO₂ et un renfort en argent [13, 14].

I.4 Synthèse des nanoparticules

Les méthodes de synthèse des nanoparticules sont diverses et peuvent être regroupées en deux approches principales : la méthode ascendante ou « bottom-up » et la méthode descendante ou « top-down ». Dans l'approche ascendante, les nanoparticules sont construites à partir d'atomes ou de molécules par des processus comme l'hydrolyse ou la condensation d'alkoxydes. En revanche, l'approche descendante consiste à réduire progressivement une grande structure jusqu'à des dimensions nanométriques à travers des méthodes telles que le broyage mécanique intense.

La méthode ascendante offre souvent un meilleur contrôle sur la taille des nanoparticules, leur distribution et leur structure. En revanche, la méthode descendante est avantageuse pour la production à grande échelle, bien qu'elle puisse présenter des défis pour le contrôle précis des propriétés nanométriques [1].

I.4.1 Méthodes physiques

I.4.1.1 Evaporation/condensation

Cette méthode implique l'évaporation d'un métal par chauffage suivi de la condensation de la vapeur métallique pour former des nanopoudres constituées de particules nanométriques dispersées.

I.4.1.2 Pyrolyse laser

La pyrolyse laser est une méthode efficace où un laser CO₂ interagit avec des réactifs pour provoquer une élévation rapide de température. Les réactifs sont dissociés et forment des nanoparticules dans une flamme, suivie d'un refroidissement rapide lors de leur collecte sous flux gazeux.

I.4.1.3 Méthode aérosol

Un aérosol est un ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans un gaz. La synthèse de nanoparticules peut se faire par oxydation dans des flammes à haute température ou plasma thermique à partir de précurseurs gazeux ou liquides sous forme d'aérosol. La formation d'un aérosol nécessite peu de liquide, avec une réaction rapide permettant d'obtenir des particules pures avec un bon rendement. Ce procédé produit plusieurs tonnes de dioxyde de titane, silice ou noir de carbone par an [15].

I.4.1.4 Implantation ionique

Cette technique implante les ions d'un matériau dans un autre solide, modifiant ainsi ses propriétés physiques. Utilisée dans la fabrication de dispositifs semi-conducteurs, le traitement de surface des métaux, et la recherche en science des matériaux, plusieurs éléments comme Si, Co, Ni, et Zn ont été implantés dans une matrice de silice ou de verre [13].

I.4.2 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques de synthèse en solution offrent une grande variété de conditions expérimentales. Elles utilisent trois composants : un précurseur, un agent réducteur et un agent stabilisant. La taille, forme et composition des nanoparticules sont contrôlées par des paramètres tels que la température, la nature et la concentration des réactifs et stabilisants, permettant d'obtenir des systèmes variés [1].

I.4.2.1 Méthode sol-gel

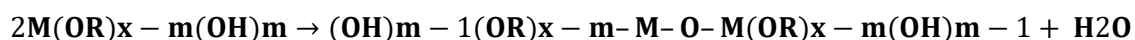
La méthode sol-gel est un procédé de "chimie douce" en solution liquide pour élaborer des composés inorganiques ou hybrides organique/inorganique dans diverses structures telles que films minces, fibres optiques, verres monolithiques et nanoparticule [1]. Elle permet de fabriquer un polymère inorganique à des températures entre 20 et 150°C, en partant d'alcoolates de formule $M(OR)_n$ (où M est un métal ou le silicium et R un groupement alkyle C_nH_{2n+1}). La synthèse se déroule en deux étapes : hydrolyse du précurseur, catalysée par modification du pH, formant un "sol" ; puis polymérisation inorganique formant un "gel". Le gel est séché pour éliminer la phase aqueuse. Le procédé suit quatre étapes : hydrolyse, polycondensation, séchage et décomposition thermique [1].

Les réactions sont les suivantes :

1. Hydrolyse :



2. Condensation avec eau :

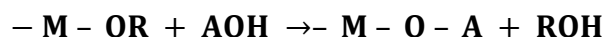


3. Condensation avec alcool :



4. Réaction globale :

Selon le pH de la solution, l'hydrolyse peut être favorisée. En milieu acide, le précurseur réagit avec l'acide :



Après évaporation du solvant, la solution forme un gel. La taille des particules dépend de la composition de la solution, du pH et de la température. Le contrôle de ces paramètres permet d'obtenir des particules de taille désirée. Ce procédé est intéressant en raison de la disponibilité de précurseurs pour de nombreux métaux et non-métaux [11, 16].

I.4.2.2 Transfert de phase liquide-liquide

Développée par Brust dans les années 1990 pour la synthèse de nanoparticules d'or [17], cette méthode transfère un sel d'or ($AuCl_4^-$) de la phase aqueuse à une phase

organique (toluène) via un agent de transfert, le bromure de tétraoctylammonium (TOAB). Après ajout d'un agent stabilisant (décanethiol), le sel d'or est réduit par du borohydrure de sodium (NaBH_4). Après 12 heures d'agitation, plusieurs lavages et une sélection en taille par précipitation, les nanoparticules d'or de 2,5 nm de diamètre, stables thermodynamiquement, sont obtenues. Cette méthode a été adaptée à d'autres éléments comme Pt [18] et CoPt [2]. Pour l'argent, la synthèse est similaire, utilisant le nitrate d'argent (AgNO_3) ou le perchlorate d'argent (AgClO_4), produisant des nanoparticules de 5 à 7 nm de diamètre, avec une distribution de taille inférieure à 10 % [19].

I.4.2.3 Voie micellaire inverse

Les micelles inverses (MI) sont des gouttelettes d'eau dans un solvant stabilisées par un tensioactif, abaissant la tension interfaciale. Utilisées comme microréacteurs pour la synthèse de nanoparticules, elles permettent deux modes de réduction : l'introduction directe d'agent réducteur en phase aqueuse ou l'introduction d'une autre solution micellaire contenant l'agent réducteur. Sous l'effet du mouvement brownien, les collisions multiples des micelles permettent la réaction, suivie de la séparation et de la reconstitution de nouvelles gouttelettes contenant les nanoparticules. Un agent stabilisant est ajouté pour assurer leur stabilité et permettre leur extraction du milieu de synthèse. Après plusieurs lavages pour retirer le tensioactif résiduel et une sélection en taille par précipitation, les nanoparticules d'argent obtenues sont bien cristallisées et sphériques, de 4 à 6 nm de diamètre [20-22].

I.4.2.4 Synthèse radiolytique

La synthèse radiolytique de nanoparticules métalliques réduit les ions métalliques dans une solution aqueuse par des espèces réductrices issues du solvant sous irradiation par rayonnement ionisant (γ ou électrons). Elle permet la formation de nanoparticules de divers métaux comme l'argent, le cuivre, et des structures bimétalliques. Elle a aussi permis la création de matériaux nanostructurés de platine et palladium sous différentes formes. Cette méthode inclut la synthèse de nanoparticules semiconductrices via la radiolyse pulsée par électrons [23-25].

I.4.2.5 Réduction de sels métalliques

Les premières nanoparticules d'or de Faraday ont été synthétisées par réduction d'un sel d'or (NaAuCl_4) avec une solution de phosphore dans le disulfure de carbone,

produisant des particules stables de 6 ± 2 nm de diamètre. La réduction de AuCl_4 ou AgNO_3 par le citrate de sodium conduit respectivement à des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre et d'argent plus grandes (60 à 200 nm) avec une large distribution de taille [26-28].

I.4.2.6 Décomposition de précurseurs organométalliques

Développée par le groupe de Chaudret, cette méthode implique la décomposition sous atmosphère réductrice d'un précurseur organométallique en présence d'agents stabilisants. Elle permet d'obtenir des nanoparticules de petite taille (< 10 nm) avec une forme et une composition chimique de surface bien définies [29, 30].

I.4.2.7 Réduction électrochimique

Cette méthode consiste en la dissolution oxydative d'une anode pour former des ions métalliques réduits à la cathode. Elle permet d'obtenir des nanoparticules stabilisées par effet électrostatique en présence d'un sel d'ammonium quaternaire servant à la fois d'électrolyte et d'agent stabilisant. Elle a été développée par le groupe de Reetz et al [31, 32].

I.4.3 Synthèse biologique

La synthèse de nanoparticules métalliques, habituellement réalisée par divers procédés physico-chimiques mentionnés précédemment, utilise souvent des produits chimiques toxiques et néfastes pour l'environnement. Pour remédier à cela, la recherche récente explore la synthèse des nanoparticules en utilisant des produits biologiques naturels tels que les extraits de plantes ou les huiles essentielles solubles. Ces produits agissent comme des agents réducteurs et stabilisants, tout en étant écologiquement bénéfiques. Par exemple, des nanoparticules bimétalliques or/argent ont été synthétisées à température ambiante en utilisant le jus de fruit de grenade par M. MeenaKumari et al. (2015), démontrant la formation d'alliages par réduction simultanée des ions d'or et d'argent [18, 33].

I.5 Propriétés des nanocomposites

Les nanocomposites combinent les propriétés physico-chimiques et biologiques à l'échelle nanométrique, assurées à la fois par la taille et la synergie entre la matrice et le renfort. L'incorporation de nanoparticules dans une matrice métallique présente plusieurs

avantages par rapport aux charges micrométriques classiques, en raison de la nature nanométrique du renfort. Les propriétés physiques et chimiques de ce dernier diffèrent de celles du matériau massif, influencées par l'effet quantique de taille. L'augmentation du rapport surface/volume des nanoparticules à mesure que leur taille diminue modifie leur structure électronique, passant d'une structure de bandes à des niveaux électroniques discrets, avec un gap énergétique croissant. Cette diminution de taille rend les nanocomposites attrayants pour des applications nécessitant la transparence, telles que les nanoparticules d'oxyde de titane dopées par des nanoparticules d'argent, améliorant ainsi leur activité.

I.5.1 Propriétés catalytiques

La réduction de la taille des nanoparticules augmente significativement le ratio surface/volume, jouant un rôle crucial dans les interactions à l'interface entre la particule et son environnement. Cette haute proportion d'atomes de surface rend les matériaux très réactifs sur le plan chimique, les positionnant comme des candidats prometteurs pour la catalyse hétérogène. Par exemple, Haruta et al. ont montré que des nanoparticules d'or d'environ 3 nm catalysent activement l'oxydation du CO, tandis qu'elles deviennent inactives pour des tailles supérieures à 10 nm[34]. Des recherches poussées continuent d'explorer l'influence de la taille, ainsi que d'autres facteurs comme la forme, la composition et l'état d'oxydation, sur l'activité catalytique des nanoparticules[35].

I.5.2 Propriétés antimicrobiennes

Les nanoparticules métalliques agissent comme des réservoirs d'ions, maintenant une activité antimicrobienne plus durable que les sels ioniques. Selon Gibbins et Werner (2005), l'argent ionique reste actif quelques jours seulement, alors que les nanoparticules d'argent peuvent libérer des ions pendant 100 à 200 jours, selon leur quantité et leur matrice. Cette libération progressive d'ions Ag⁺ résulte de l'oxydation à la surface des particules métalliques exposées à l'air ou à l'humidité, suivie de la dissolution d'oxyde d'argent dans l'environnement. En raison de leur grande surface spécifique, les nanoparticules libèrent efficacement des ions Ag⁺, augmentant ainsi leur réactivité antimicrobienne par rapport à l'argent massif[12, 17].

Sondi et Salopek-Sondi (2004) ont démontré l'efficacité bactéricide de nanoparticules d'argent en suspension (diamètre : 12 ± 4 nm) sur E. coli, avec des

concentrations efficaces de 10 à 50 mg/L en milieu gélosé. L'utilisation de la microscopie électronique à balayage a révélé des altérations de la paroi cellulaire, augmentant la perméabilité et conduisant à la libération des constituants cellulaires, ce qui entraîne la mort d'une partie des bactéries[25]. Kim et al. (2007) ont également confirmé l'action antimicrobienne des nanoparticules d'argent (diamètre ~10 nm) contre E. coli, S. aureus et une souche de levure, montrant que l'efficacité varie en fonction de la composition différente de la paroi cellulaire des microorganismes testés[36, 37].

I.5.3 Propriétés magnétiques

Les matériaux ferromagnétiques montrent un alignement spontané des moments magnétiques dans une même direction, contrairement aux matériaux paramagnétiques où l'orientation est aléatoire. À haute température, les matériaux ferromagnétiques subissent une transition vers un état paramagnétique due à l'énergie thermique qui désorganise le système, conduisant à une orientation aléatoire des moments magnétiques. Cette transition est caractérisée par la température de Curie, qui diminue avec la taille du matériau. À des tailles nanométriques, certains matériaux peuvent exhiber un comportement superparamagnétique, même en dessous de leur température de Curie [38].

I.5.4 Propriétés optiques

La réduction à l'échelle nanométrique d'objets semi-conducteurs ou métalliques entraîne des modifications significatives de leur réponse optique par rapport à leur état massif. Les nanoparticules métalliques, par exemple, présentent une résonance plasmonique de surface dont les caractéristiques (position spectrale, amplitude, largeur spectrale) dépendent de la taille, de la forme et de l'environnement des particules. Link et al. ont étudié cette réponse optique chez des nanoparticules d'or sphériques de 9 à 99 nm, montrant un déplacement de la résonance plasmonique vers les basses longueurs d'ondes avec la diminution de la taille des particules. La forme des nanoparticules, comme observé par Mock et al.[39], avec des nanoparticules d'argent de formes variées, influence également le spectre optique, avec des déplacements de la résonance vers les grandes longueurs d'ondes en fonction de la forme et de la taille des particules[39, 40].

I.6 Caractérisation des nanoparticules

La caractérisation des nanoparticules est cruciale pour comprendre leur synthèse et leurs applications. Elle fait appel à diverses techniques telles que la microscopie

électronique à transmission (TEM) et à balayage (SEM), la microscopie à force atomique (AFM), la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), la diffraction des rayons X sur poudre (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-Vis [1].

Ces techniques permettent de déterminer différents paramètres comme la taille des particules, leur forme, leur cristallinité, les dimensions fractales, la taille des pores et la surface. Elles sont également utilisées pour étudier l'orientation, l'intercalation et la dispersion des nanoparticules et nanotubes dans les nanocomposites. Par exemple, la TEM, la SEM et l'AFM permettent d'analyser la morphologie et la taille des particules en trois dimensions, offrant des mesures précises de volume [1].

La DLS est employée pour évaluer la distribution de taille des particules, la diffraction des rayons X pour déterminer la cristallinité, et la spectroscopie UV-Vis pour confirmer la formation d'échantillons en mettant en évidence la résonance plasmonique[1].

I.6.1 Mesure de la taille et du degré d'agrégation

Les nanoparticules (NPs), généralement de taille nanométrique, peuvent présenter des phénomènes d'agrégation significatifs, surtout dans les milieux biologiques. Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer la taille et le degré d'agrégation des NPs. Les principales techniques incluent [1] :

I.6.1.1 La microscopie électronique à transmission ou à balayage

La microscopie électronique à transmission (TEM) ou à balayage (SEM) permet la visualisation des nanoparticules (NPs) isolées ou agrégées, offrant des informations détaillées sur leur taille, leur forme et leur structure cristalline. Principalement utilisées pour caractériser les particules métalliques, ces techniques nécessitent des équipements coûteux. La préparation des échantillons, incluant des étapes de dessiccation, peut introduire des artefacts d'agrégation dus à des modifications des tensions de surface. Par conséquent, elles sont souvent complétées par d'autres méthodes de mesure pour une caractérisation complète et précise [1].

I.6.1.2 La spectroscopie UV-visible

Basée sur les propriétés d'absorption ou de diffusion de la lumière par les métaux, la spectroscopie UV-visible exploite l'excitation des électrons de surface par des photons à une longueur d'onde spécifique (excitation plasmonique). Elle est couramment utilisée pour les métaux purs comme l'or, l'argent, le cadmium, etc. Cependant, elle est plus

complexe à mettre en œuvre pour les oxydes métalliques en raison de leurs propriétés plasmoniques variables, influençant les énergies d'absorption. La technique est sensible aux modifications de surface causées par l'absorption non spécifique de contaminants, notamment en environnement biologique [1].

I.6.1.3 La diffusion dynamique de lumière (DLS)

La DLS est une méthode largement utilisée pour déterminer la taille des particules, tant à l'échelle micrométrique que nanométrique. Elle repose sur les propriétés de diffusion de la lumière par les particules et peut être appliquée à tous les types de nanomatériaux, qu'ils soient organiques (comme les protéines) ou inorganiques (comme les nanoparticules métalliques). Cependant, elle est sensible à la présence de contaminants dans le milieu (tels que des protéines non désirées, des sels, des surfactants), ce qui peut influencer la stabilité des nanoparticules. Il est essentiel de travailler avec des solutions les plus pures possible et de réaliser des tests de calibration rigoureux. Autres techniques disponibles [1].

I.6.1.4 La polarisation par fluorescence

Cette technique est largement utilisée dans le domaine biomédical (drug discovery) pour analyser les interactions entre les nanoparticules et les ligands tels que les récepteurs, les membranes et les protéines [1].

I.6.1.5 La diffraction aux rayons X (DRX) et la diffusion aux rayons X à petit angle (SAXS)

La DRX permet d'estimer la taille des cristallites et leurs fraction, tandis que le SAXS permet d'accéder à la taille globale des particules, qu'elles soient cristallines ou non. Ces deux techniques sont souvent utilisées en parallèle pour une précision accrue des résultats, permettant de déterminer la nature des particules (amorphe ou cristalline) et d'identifier les phases multiples comme dans une matrice métallique comme exemple [1].

I.6.1.6 La diffusion de lumière laser multi-angle (MALLS)

Similaire à la DLS, cette méthode est particulièrement adaptée pour les agrégats de grande taille, offrant une mesure précise de la distribution de taille des particules.

I.6.1.7 La spectrométrie de masse ICP-MS

Utilisée principalement pour les particules contenant des métaux, l'ICP-MS fournit des données quantitatives sur les particules telles que la concentration et la quantité de métal associée. Elle est souvent utilisée en complément d'autres méthodes comme la DLS ou la spectroscopie optique pour une caractérisation complète des nanoparticules.

I.7 Présentation des argiles

I.7.1 Définition générale

Les minéraux argileux résultent de processus géologiques lents d'altération et de transformation hydrothermale de cendres de tufs volcaniques riches en verre. Les roches argileuses, comme la bentonite nommée d'après le gisement de Fort Benton dans le Wyoming, sont importantes économiquement, notamment en Algérie avec des gisements significatifs dans l'Oranie. La bentonite est principalement constituée de montmorillonite, minéral découvert à Montmorillon, en France, et largement analysé depuis le 19^{ème} siècle.

Le terme "argile" désigne des matériaux minéraux composés principalement de grains fins, de taille inférieure à deux microns (2 μ m). Ils peuvent être utilisés dans divers domaines tels que la géologie, l'agriculture, la construction et les cosmétiques, les argiles appartiennent à la famille des silicates lamellaires (phyllosilicates) et sont classées en trois groupes principaux : 1:1, 2:1 et 2:1:1, chacun ayant une structure spécifique.

Type 1:1 : Composé d'un feuillet tétraédrique juxtaposé à un feuillet octaédrique, avec une épaisseur d'environ 7Å. Exemples : Kaolinite et serpentine.

Type 2:1 : Comprend une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques, formant des cristaux avec trois feuillets (silicium tétraédrique, aluminium octaédrique, silicium tétraédrique). Épaisseur du feuillet : environ 10 Å. Exemples : Talc, montmorillonite (smectite), mica.

Type 2:1:1 : Structure avec trois feuillets : deux tétraédriques et un octaédrique, avec une épaisseur d'environ 14 Å. Exemple : Brucite.

Les argiles phyllosilicates les plus utilisées dans les nanocomposites sont la montmorillonite (MMT), l'hectorite et la saponite [41].

I.7.2 Classification des Phyllosilicates 2:1

La classification des phyllosilicates, résumée dans le Tableau I.1, distingue plusieurs catégories de smectites. Les smectites sont classées comme dioctaédriques, comme la montmorillonite, lorsque deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'aluminium. Elles sont également classées comme trioctaédriques, telles que l'héctorite, lorsque les trois cavités octaédriques sont occupées par des atomes de magnésium [42].

Tableau I.1. Classification des Phyllosilicates 2:1 [41].

	dioctaédrique	Trioctaédrique	Charge par maille
Smectites	Montmorillonite $\text{Si}_8(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_y^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Beidellite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Hectorite $\text{Si}_8(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_y^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Saponite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0.4 à 1.2
	Illites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_4\text{Mg}^{2+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Vermiculites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{N}^{3+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1.2 à 1.8
Micas	Muscovite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}_2$ Margarite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{Ca}_2$	Phlogopite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}_2$ Clintonite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{Ca}_2$	2 4

Dans cette étude, la montmorillonite (MMT) a été sélectionnée comme matériau de choix pour la fabrication de nanocomposites à base de polyéthylène et de polypropylène.

I.7.3 La montmorillonite

La montmorillonite, aussi connue sous le nom de smectite, est une argile composée de deux couches de silice et d'une couche d'alumine. Ce minéral 2:1 comporte une couche octaédrique entre deux couches de silice, où les sommets des tétraèdres partagent les hydroxyles des couches octaédriques pour former une seule structure. Les sommets des tétraèdres sont constitués de trois ions oxygène du plan basal et d'un ion oxygène du plan compact, avec le silicium (Si^{4+}) au centre. Les couches octaédriques comportent deux plans compacts d'ions oxygène et/ou hydroxyle, avec des cations, principalement de

l'aluminium (Al^{3+}), occupant les sites vacants entre six (6) O^{2-} et/ou OH. Ces structures forment des couches tétraédriques et octaédriques empilées, avec une épaisseur de feuillet d'environ 0,96 nm. La distance entre deux couches consécutives, appelée distance interfoliaire (d_{001}), varie selon le cation interfoliaire et l'hydratation. Les couches sont maintenues ensemble par des forces de van der Waals, générées par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives des surfaces des couches. La formule générale de la montmorillonite est $(\text{Si}_8(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_y^+ \cdot n\text{H}_2\text{O})$. (M)représente le cation compensateur dans l'espace interfoliaire et (y) le degré de substitution, dérivée de la pyrophyllite $[\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ par substitution isomorphe d'ions magnésium dans la couche octaédrique d'oxyde d'aluminium[41].

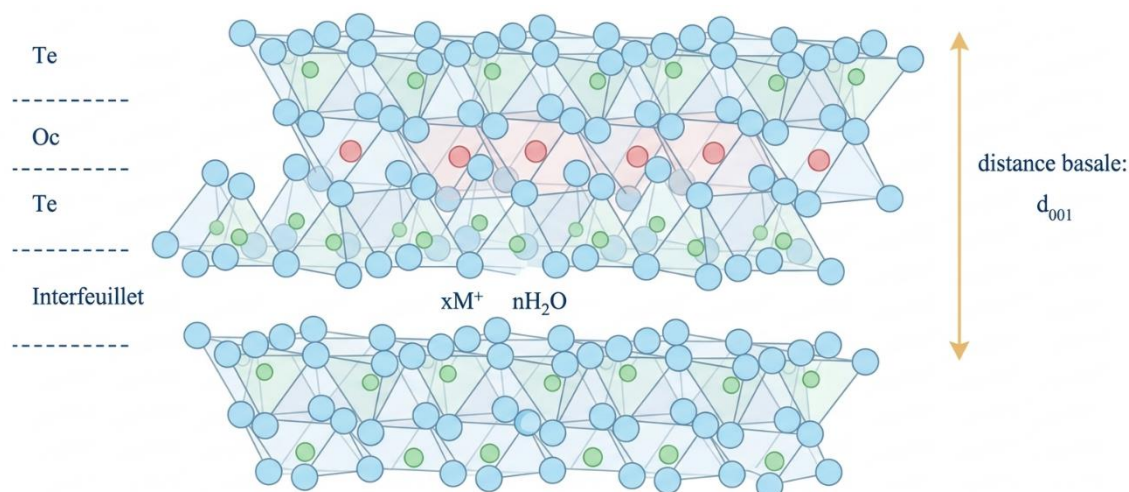


Figure I.3. Structure cristalline de la montmorillonite [43].

I.7.4 Microstructure

Les montmorillonites présentent différents niveaux d'organisation en fonction de l'échelle d'observation [26]. La figure I.2 illustre les différentes unités structurales de la montmorillonite.

➤ Le feuillet :

Un feuillet est un disque ou une plaquette d'environ un micron de largeur et un nanomètre d'épaisseur, avec une surface d'interaction importante variant de 100 à 1000 m^2/g . Ces plaquettes sont relativement souples et déformables [44].

➤ La particule primaire ou tactoïde :

Une particule primaire est constituée de 5 à 10 feuillets maintenus ensemble par des forces électrostatiques de type van der Waals. Elle mesure généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. Lorsqu'une montmorillonite se gonfle, l'espace interfoliaire augmente mais le nombre de feuillets par particule diminue

➤ L'agrégat :

L'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne de 10 nm, forme des agrégats de taille micrométrique (1 à 10 μm). L'argile, utilisée pour élaborer des nanocomposites, se présente sous forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés en poudre fine [44].

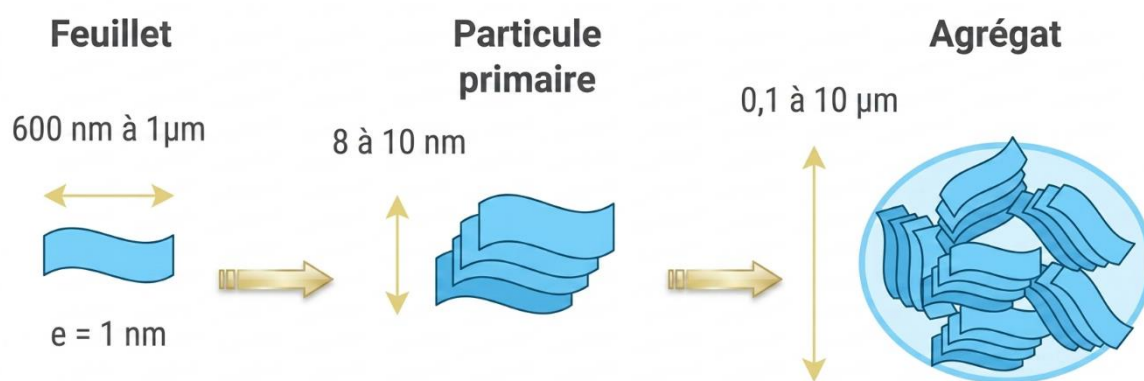


Figure I.4. Structure multi-échelle d'un phyllosilicate [41].

I.7.5 Caractéristiques physiques de la montmorillonite

Les lamelles d'argile de la montmorillonite possèdent une surface spécifique très élevée (100 à 1000 m^2/g) et une structure d'environ 1 nm d'épaisseur, avec une longueur variant de 0,1 μm à 500 nm, leur conférant un facteur de forme élevé [15]. Un faible ajout de charges suffit pour créer de grandes interfaces entre la matrice et les feuillets. La surface très hydrophile de la montmorillonite complique sa dispersion dans les matrices polymères hydrophobes. Cette difficulté peut être surmontée par un échange cationique avec des cations volumineux à chaînes aliphatiques compatibles avec les polymères, grâce à la haute capacité d'échange cationique (CEC) de la montmorillonite (90 à 110 $\text{meq}/100\text{g}$) [15]. Cela permet de remplacer les cations compensateurs par des cations organiques, rendant ainsi la surface de la montmorillonite compatible avec la matrice polymère.

Le gonflement en milieux aqueux et l'absorption d'eau en grandes quantités sont d'autres caractéristiques importantes de la montmorillonite, la rendant idéale comme

charge minérale pour des nanocomposites performants. Pour obtenir des nanocomposites efficaces, il est essentiel de disperser uniformément la charge minérale jusqu'à l'échelle du feuillet pour maximiser l'interaction avec la matrice. Cela nécessite une modification chimique de la surface de la montmorillonite pour la rendre organophile, ce qui est possible grâce à l'échange cationique [41].

I.7.6 Modification organique de la montmorillonite

Pour améliorer la compatibilité de la montmorillonite avec les polymères, deux méthodes de modification chimique sont utilisées :

I.7.6.1 L'échange de cations :

Grâce à ses propriétés uniques comme le gonflement, l'adsorption, l'échange d'ions, et une surface spécifique élevée, les smectites sont des matériaux hôtes renforçants importants. L'échange cationique est une méthode clé pour compatibiliser la montmorillonite avec une matrice organique [46]. Cette méthode consiste à remplacer les cations compensateurs par des cations avec des chaînes alkyles, comme les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium, bien que peu utilisés, offrent une stabilité thermique supérieure. La substitution se fait en milieu aqueux, où le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium dans l'espace interfoliaire. Après filtration et séchage, la montmorillonite devient organophile grâce à la présence d'ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires et des agrégats. Cette intercalation augmente la distance interfoliaire (d_{001}), facilitant ainsi l'insertion des chaînes polymères fondues entre les feuillets [47]. Les substitutions isomorphes dans les couches octaédriques de la montmorillonite atténuent les interactions électrostatiques de van der Waals avec les cations compensateurs par la couche tétraédrique. La montmorillonite offre un compromis idéal entre une CEC assez élevée pour permettre une modification organophile efficace sans encombrer les galeries interfoliaires, et suffisamment basse pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux. Cela fait de la montmorillonite le phyllosilicate de choix pour la fabrication de nanocomposites polymère/argile.

I.7.6.2 L'ion alkylammonium

➤ Critères de choix de l'ion alkylammonium

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés finales du matériau, dépendent du type d'ion alkylammonium ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_2$) dont le nombre de carbones varie de 1 à 18. Pour protoner la fonction amine, les cations sont placés en milieu acide, permettant leur intercalation entre les feuillets par simple échange cationique, améliorant ainsi la compatibilité entre la montmorillonite et le polymère. La longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques capables d'interagir avec les oxygènes de surface des feuillets par des liaisons hydrogène, sont essentiels pour l'efficacité de l'échange [29].

Les ions alkylammonium ($\text{NH}_4^+ < \text{RNH}_3^+ < \text{R}_2\text{NH}_2^+ < \text{R}_3\text{NH}^+ < \text{R}_4\text{N}^+$ dans l'ordre croissant de substitution radicalaire) sont couramment utilisés pour l'échange cationique, avec les ions alkyl ammonium quaternaires étant les plus efficaces. Le gonflement des montmorillonites en milieu aqueux facilite l'échange des cations sodium ou calcium par des ions alkylammonium, augmentant la distance interlamellaire. Le choix des fonctions portées par la chaîne alkyle doit permettre des liaisons favorables entre la charge minérale et les chaînes polymères.

Ces hybrides peuvent être solvatés et gonflés par différents solvants organiques, et utilisés comme précurseurs pour les argiles à piliers, adsorbants sélectifs, membranes, supports catalytiques et matériaux photoactifs. L'échange cationique est influencé par le type d'ion alkylammonium, notamment la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion. Un bon échange cationique augmente l'espace interfoliaire de la montmorillonite, améliorant la dispersion de la charge dans un polymère et les propriétés du matériau final (Tableau I.2). Plusieurs études montrent que l'espacement entre feuillets dépend de la taille des chaînes des alkylammoniums, influençant considérablement la structure du matériau [1].

Tableau I.2. Valeurs de la distance interfoliaire en fonction de l'alkylammonium utilisé

Agent alkylammonium	Distance interfoliaire (nm)
Octylammonium	1.36
Dodécylammonium	1.59
Tétradécyltriméthylammonium	1.82
Octadécylammonium	3.82
Stéarylammonium	1.94
Vinylbenzyl diméthyl dodécylammonium	1.92

I.7.6.3 Arrangement des alkylammonium dans l'espace interfoliaire

La modification organophile des chaînes alkylammoniums dans les galeries interfoliaires de montmorillonite présente une structure complexe et variable selon la concentration d'alkylammonium initiale et la capacité d'échange cationique (CEC) de la montmorillonite. Lagaly (1986) [48] identifie quatre configurations possibles des ions alkylammoniums sur la surface des feuillets, chacune influençant l'expansion de la distance interlamellaire. Les molécules à chaînes courtes forment une monocouche avec une distance basale d'environ 1.4 nm. Les chaînes plus longues créent une structure bicouche avec une distance d'environ 1.8 nm. Une configuration pseudotricouche apparaît avec des smectites fortement chargées ou des chaînes alkyles assez longues, atteignant environ 2.2 nm. Enfin, une structure de type paraffine se forme avec des cations d'ammonium quaternaire à longues chaînes alkyles, où la distance basale varie en fonction de l'angle, de la surface des feuillets et de la longueur des chaînes [41].

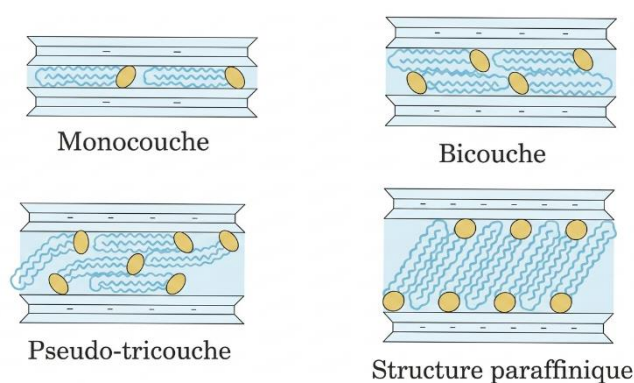


Figure I.5. Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace [48].

I.7.6.4 Greffage d'organosilanes

Le greffage d'organosilanes sur les bords des feuillets constitue une méthode alternative pour modifier les propriétés de surface de l'argile [41]. En particulier, la nature et la structure chimique des organosilanes utilisés pour le greffage influencent le couplage entre les plaquettes et la matrice, améliorant ainsi l'état de dispersion.

Références

- [1] S. Parveen, R. Misra, and S. K. Sahoo, "Nanoparticles: a boon to drug delivery, therapeutics, diagnostics and imaging," *Nanomedicine in cancer*, pp. 47-98, 2017.
- [2] J. Phillips, W. Bowen, E. Cagin, and W. Wang, "Electronic and optoelectronic devices based on semiconducting zinc oxide," 2011.
- [3] N. R. Shiju and V. V. Guliyants, "Recent developments in catalysis using nanostructured materials," *Applied Catalysis A: General*, vol. 356, no. 1, pp. 1-17, 2009.
- [4] Y. Ju-Nam and J. R. Lead, "Manufactured nanoparticles: an overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications," *Science of the total environment*, vol. 400, no. 1-3, pp. 396-414, 2008.
- [5] K. Kim, B. Jung, J. Kim, and W. Kim, "Effects of embedding non-absorbing nanoparticles in organic photovoltaics on power conversion efficiency," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 10, pp. 1835-1839, 2010.
- [6] Y.-J. Choi and H.-H. Park, "Direct patterning of SnO₂ composite films prepared with various contents of Pt nanoparticles by photochemical metal-organic deposition," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 19, pp. 6214-6218, 2011.
- [7] F. Hubenthal, "Noble metal nanoparticles: synthesis and optical properties," 2011.
- [8] G. Ghodake, N. Deshpande, Y. Lee, and E. Jin, "Pear fruit extract-assisted room-temperature biosynthesis of gold nanoplates," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 75, no. 2, pp. 584-589, 2010.
- [9] R. Sanghi and P. Verma, "Biomimetic synthesis and characterisation of protein capped silver nanoparticles," *Bioresource technology*, vol. 100, no. 1, pp. 501-504, 2009.
- [10] M. Noruzi, D. Zare, K. Khoshnevisan, and D. Davoodi, "Rapid green synthesis of gold nanoparticles using *Rosa hybrida* petal extract at room temperature," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 79, no. 5, pp. 1461-1465, 2011.
- [11] A. Souici, "Etude des propriétés optiques et structurales de nanoparticules de ZnS et PbS induites par radiolyse," Paris 11, 2009.
- [12] S. Pal, E. J. Yoon, Y. K. Tak, E. C. Choi, and J. M. Song, "Synthesis of highly antibacterial nanocrystalline trivalent silver polydiguanylate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 44, pp. 16147-16155, 2009.
- [13] M. Hosokawa, M. Naito, T. Yokoyama, and K. Nogi, *Nanoparticle technology handbook*. Elsevier, 2007.
- [14] I. Mtimet, "Elaboration de surfaces biocides contenant des nanoparticules d'argent," INSA de Rouen, 2011.
- [15] M.-A. Guitou, "Nanoparticules et santé: des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂," 2014.
- [16] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies," *Annual review of materials science*, vol. 30, no. 1, pp. 545-610, 2000.
- [17] T. F. o. S. I. D. Syndrome, "The changing concept of sudden infant death syndrome: diagnostic coding shifts, controversies regarding the sleeping environment, and new variables to consider in reducing risk," *Pediatrics*, vol. 116, no. 5, pp. 1245-1255, 2005.
- [18] N. J. Reddy, D. N. Vali, M. Rani, and S. S. Rani, "Evaluation of antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects of green synthesized silver nanoparticles by

- Piper longum fruit," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 34, pp. 115-122, 2014.
- [19] J. Yang, J. Y. Lee, and J. Y. Ying, "Phase transfer and its applications in nanotechnology," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 3, pp. 1672-1696, 2011.
- [20] C. Petit and M. Pileni, "Nanosize cobalt boride particles: Control of the size and properties," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 166, no. 1-2, pp. 82-90, 1997.
- [21] J. Wilcoxon, R. Williamson, and R. Baughman, "Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles," *The Journal of chemical physics*, vol. 98, no. 12, pp. 9933-9950, 1993.
- [22] A. Courty, I. Lisiecki, and M. Pileni, "Vibration of self-organized silver nanocrystals," *The Journal of chemical physics*, vol. 116, no. 18, pp. 8074-8078, 2002.
- [23] M. Treguer *et al.*, "Dose rate effects on radiolytic synthesis of gold– silver bimetallic clusters in solution," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 22, pp. 4310-4321, 1998.
- [24] L. Ramos, "From self-assembly of platinum nanoparticles to nanostructured materials," *Small*, 2005.
- [25] M. Mostafavi, Y. Liu, P. Pernot, and J. Belloni, "Dose rate effect on size of CdS clusters induced by irradiation," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 59, no. 1, pp. 49-59, 2000.
- [26] M. Faraday, "X. The Bakerian Lecture.—Experimental relations of gold (and other metals) to light," *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, no. 147, pp. 145-181, 1857.
- [27] F. Society, *Discussions of the Faraday Society*. Gurney and Jackson, 1952.
- [28] Z. S. Pillai and P. V. Kamat, "What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 3, pp. 945-951, 2004.
- [29] K. Philippot and B. Chaudret, "Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, no. 8-10, pp. 1019-1034, 2003.
- [30] B. Chaudret, "Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization," *Comptes rendus. Physique*, vol. 6, no. 1, pp. 117-131, 2005.
- [31] M. T. Reetz and W. Helbig, "Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, no. 16, pp. 7401-7402, 1994.
- [32] M. T. Reetz and S. A. Quaiser, "A new method for the preparation of nanostructured metal clusters," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, no. 20, pp. 2240-2241, 1995.
- [33] T. Valarmathi, R. Premkumar, E. James Jebaseelan Samuel, and A. M. F. Benial, "Spectroscopic characterization, quantum chemical and molecular docking studies on 1-chloroanthraquinone: a novel oral squamous cell carcinoma drug," *Polycyclic Aromatic Compounds*, vol. 44, no. 3, pp. 1816-1834, 2024.
- [34] M. Haruta, "Size-and support-dependency in the catalysis of gold," *Catalysis today*, vol. 36, no. 1, pp. 153-166, 1997.
- [35] B. R. Cuenya, "Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 12, pp. 3127-3150, 2010.
- [36] J. S. Kim *et al.*, "Antimicrobial effects of silver nanoparticles," *Nanomedicine: Nanotechnology, biology and medicine*, vol. 3, no. 1, pp. 95-101, 2007.

- [37] K. B. A. Ahmed, S. Subramanian, A. Sivasubramanian, G. Veerappan, and A. Veerappan, "Preparation of gold nanoparticles using *Salicornia brachiata* plant extract and evaluation of catalytic and antibacterial activity," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 130, pp. 54-58, 2014.
- [38] L. Néel, "Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites," in *Annales de géophysique*, 1949, vol. 5, pp. 99--136.
- [39] H. Qian, X. Qiu, L. Li, and J. Ren, "Microwave-assisted aqueous synthesis: a rapid approach to prepare highly luminescent ZnSe (S) alloyed quantum dots," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 18, pp. 9034-9040, 2006.
- [40] J. Mock, M. Barbic, and D. Smith, "and S. Schultz," *Journal of Chemical physics*, vol. 116, p. 15, 2002.
- [41] D. Smail, "Matériaux Nanostructurés: synthèse, caractérisation et étude de quelques systèmes de nanocomposites hybrides polymères-montmorillonite," 2019.
- [42] B. H. UAMOB, S. Nacira, and L. Lila, "Thème: L'influence des ajouts sur la résistance d'une argile."
- [43] H. V. N. Palace–Mahdia, "JCS 2007," 2007.
- [44] J. Mering, "On the hydration of montmorillonite," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 42, pp. B205-B219, 1946.
- [45] A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, and I. Perrin-Bonnet, "Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations," *Bulletin de Minéralogie*, vol. 74, no. 7, pp. 439-456, 1951.
- [46] L. Le Pluart, "Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," Lyon, INSA, 2002.
- [47] G. Lagaly, "Interaction of alkylamines with different types of layered compounds," *Solid State Ionics*, vol. 22, no. 1, pp. 43-51, 1986.
- [48] S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing," *Progress in polymer science*, vol. 28, no. 11, pp. 1539-1641, 2003.

Chapter II Colorants et Processus d'adsorption

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, j'ai d'abord abordé l'étude des colorants, en présentant leurs généralités, leurs différentes classifications (chimique et tinctoriale) ainsi que les risques toxicologiques qu'ils présentent pour l'environnement et la santé humaine. J'ai ensuite décrit les principaux procédés utilisés pour leur élimination, en mettant particulièrement l'accent sur le bleu de méthylène, choisi comme colorant modèle dans ce travail, et sur sa toxicité.

La deuxième partie a été consacrée au phénomène d'adsorption, en retraçant son historique, ses fondements théoriques et ses définitions. J'y ai distingué la physisorption et la chimisorption, tout en mettant en évidence la nature et les mécanismes impliqués dans le processus. J'ai également étudié les paramètres influençant l'adsorption, ainsi que les différents modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich, diffusion intra-particulaire) et les isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin) permettant de décrire ce phénomène.

J'ai par ailleurs présenté les différents types d'adsorbants, en détaillant les facteurs liés à l'adsorbant, à l'adsorption et aux conditions extérieures. Enfin, j'ai discuté les avantages et les inconvénients de l'adsorption en tant que procédé de dépollution, ainsi que son large domaine d'application dans le traitement des effluents industriels.

Ainsi, ce chapitre constitue le cadre théorique et scientifique nécessaire pour comprendre le choix de l'adsorption comme méthode privilégiée dans mon travail de recherche pour l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse.

II.2 Les colorants

II.2.1 Généralités

Les colorants doivent posséder, en plus de leur propre couleur, la capacité de teindre. Cette propriété, qui découle d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent satisfaire à divers critères pour prolonger la durée de vie des produits textiles auxquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photochimique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique

(notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes. Les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique prononcé montrent une affinité particulièrement forte pour les fibres, ce qui augmente leur persistance dans l'environnement et rend leur biodégradation plus difficile. Les matières colorantes se distinguent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur une surface, transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La relation entre la longueur d'onde et la couleur perçue est indiquée dans le Tableau (II.1) [1-3].

- La molécule responsable de la couleur, appelée chromogène, contient des groupes chromophores dont la capacité à céder un électron détermine l'intensité de la couleur : plus cette capacité est élevée, plus la couleur sera intense (les groupes chromophores sont classés par intensité décroissante dans le Tableau (II.2)). D'autres groupes d'atomes présents dans le chromogène, appelés auxo-chromes, peuvent accentuer ou modifier la couleur produite par le chromophore [1, 2]. Les colorants sont largement utilisés dans divers secteurs industriels, notamment pour teindre les textiles, le papier, le cuir, ainsi que dans les industries alimentaires et cosmétiques. Cependant, les colorants sont souvent considérés comme des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ce qui requiert l'utilisation de techniques physico-chimiques pour les dégrader [4].

Tableau II.1 Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [1].

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observ (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300(jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

Tableau II.2. Principaux groupes chromophores et auxo-chromes, classés par intensité croissante [2].

Groupes chromo-phores	Groupes auxo-chromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthyl-amino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthyl-amino ((-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

II.2.2 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés principalement selon deux critères : leur structure chimique (classification chimique) ou leurs méthodes d'application sur divers substrats (classification tinctoriale) [1, 4].

II.2.3 Classification chimique

La classification des colorants basée sur leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, qui constitue la structure essentielle pour conférer la couleur à la molécule [3, 5].

II.2.4 Classification tinctoriale

Si la classification chimique est particulièrement utile aux fabricants de colorants, les teinturiers privilégient plutôt une classification basée sur les domaines d'application. Cela permet de connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différents types de fibres, ainsi que la nature de la fixation. Celle-ci varie en fonction du type de liaison entre le colorant et le substrat, qu'il s'agisse de liaisons ioniques, hydrogène, de Van der Waals, ou covalentes. Les catégories tinctoriales sont, dans ce cas, définies en fonction des auxo-chromes [5].

II.2.5 Toxicité des colorants

La toxicité des colorants découle souvent d'une méconnaissance de leurs structures chimiques, qui varient selon le type de colorant, ainsi que de la manière dont ils sont

utilisés. De nombreuses études ont mis en évidence les effets toxiques et/ou cancérigènes des colorants azoïques, ce qui implique que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans l'environnement [6].

Leur toxicité est principalement due à la présence de groupes cancérigènes tels que les groupes aromatiques, phtalates, cyanurés, ainsi que les sels de baryum et de plomb. Ces groupes cancérigènes, sous forme électrophile ou radicalaire, attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN, provoquant ainsi une altération du code génétique, avec un risque de mutations et de cancer [7].

Parmi les colorants industriels, les colorants azoïques sont particulièrement préoccupants en raison de la présence du groupe azo (-N=N-). La rupture des liaisons azoïques libère des amines primaires, qui peuvent entraîner une méthémoglobinémie, une affection qui empêche le transport de l'oxygène dans le sang [1].

Les allergies respiratoires liées aux colorants réactifs ont été rapportées pour la première fois par Alanko [1], chez des personnes manipulant ces colorants en poudre, qui ont développé de l'asthme et/ou une rhinite professionnelle après deux ans d'exposition [8].

II.2.6 Procédés d'élimination des colorants

Diverses techniques de traitement des effluents contaminés par des colorants ont été mises au point au cours des dernières années [9]. Dans notre travail, nous nous concentrons sur un procédé essentiel, à savoir l'adsorption, pour l'élimination des colorants.

II.2.7 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, un colorant cationique identifié par l'indice CI 52015, possède la formule chimique ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) et une masse molaire de 319,85 g/mol. Il s'agit d'une molécule organique faisant partie de la famille des xanthines. Ce colorant est sélectionné comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne, et sa structure chimique est illustrée dans la figure (II.1) [1,10,11].

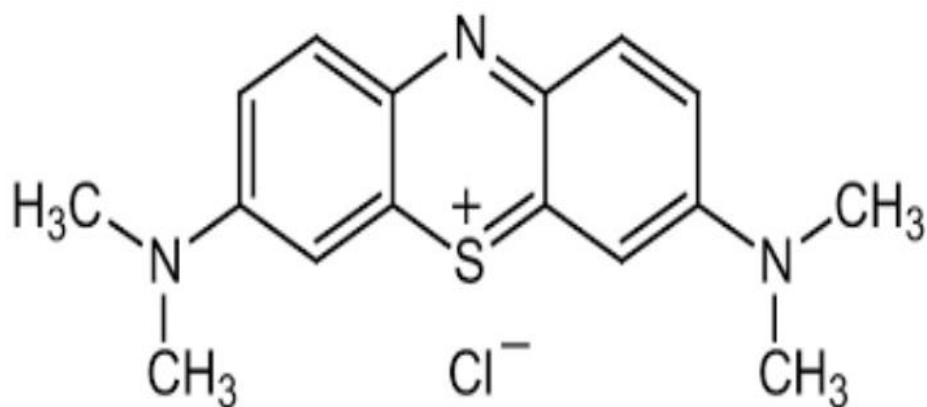


Figure II.1. Structure chimique du bleu de méthylène

II.2.8 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques disponibles sur l'usage du bleu de méthylène chez l'humain, accumulées au fil des ans, n'ont révélé aucun risque majeur lorsque ce produit est utilisé en tant que médicament, à condition que la dose totale administrée ne dépasse pas 7 mg/kg. Cependant, à des doses élevées, il peut provoquer des douleurs thoraciques, de la dyspnée, de l'anxiété, des tremblements, de l'hypertension, et une coloration de la peau. Bien que le bleu de méthylène ne soit pas hautement dangereux, il présente des effets néfastes sur les organismes vivants et les écosystèmes aquatiques. Une exposition aiguë peut entraîner :

- Exposition cutanée : irritation de la peau et dommages oculaires permanents.
- Inhalation : respiration accélérée ou difficile, augmentation du rythme cardiaque.
- Ingestion : irritation gastro-intestinale, nausées, sueurs abondantes, confusion mentale, cyanose et nécrose des tissus humains [1, 12].

II.3 L'adsorption

II.3.1 Historique

L'adsorption a été initialement observée dans les liquides par Lowitz en 1785[2]. Peu de temps après, la première application industrielle a eu lieu dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer les goûts et les odeurs de l'eau. Au début du 20ème siècle, les avancées scientifiques ont permis le développement des techniques d'adsorption. Pendant la Première Guerre

mondiale, l'efficacité du charbon actif pour la purification a été démontrée dans plusieurs applications [13].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique où la concentration d'une substance change à l'interface de deux phases non miscibles. Contrairement à l'absorption, qui implique une diffusion dans la profondeur du matériau, l'adsorption se produit à la surface.

Il existe cinq types d'interfaces en fonction des phases adjacentes : (gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide), et (solide/solide). Pour chaque type d'interface, on peut différencier les cas où les phases sont pures de ceux où elles sont des mélanges. En ce qui concerne l'interface liquide/solide, l'adsorption concerne principalement l'adsorption de liquides, qu'ils soient purs ou en mélange, par des solides considérés comme des phases pures.

Le processus d'adsorption suit plusieurs étapes : le transport vers la couche limite de diffusion autour de la particule d'adsorbant, le passage à travers cette couche, la diffusion à l'intérieur des pores (microporosité), et enfin la réaction (physique ou chimique) à la surface interne de l'adsorbant. Lorsqu'un matériau adsorbant entre en contact avec une substance chimique, la concentration d'équilibre dans le liquide, notée C_e (kg/L), est liée à la concentration du polluant adsorbé sur le solide, notée Q_e (mol/kg ou kg/kg), par une relation mathématique appelée isotherme d'adsorption [1, 14].

L'adsorption par un solide se définit comme la fixation de molécules à la surface du solide par des forces d'interaction faibles, telles que celles de Van der Waals [15]. La molécule qui s'adsorbe est appelée « adsorbat », tandis que le solide sur lequel elle s'adsorbe est l'« adsorbant ». Le phénomène inverse, où les molécules se détachent, est connu sous le nom de désorption, comme illustré dans la figure (II.2) [1, 16].

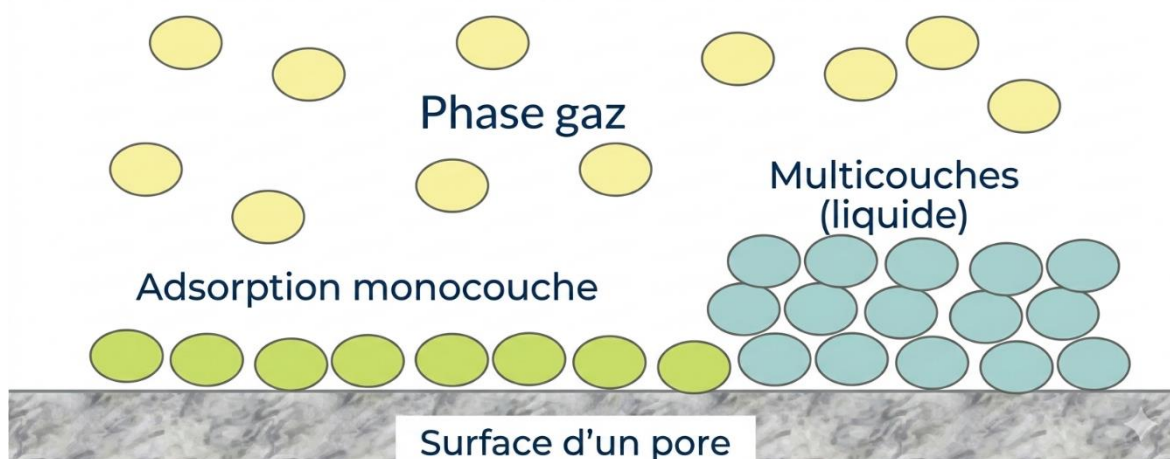


Figure II.2. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

II.3.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se manifeste par une variation de concentration à l'interface de deux phases non miscibles, telles que liquide/solide ou gaz/sol. On parle alors de couples formés par l'adsorbat et l'adsorbant. Plus précisément [1]:

- On définit l'adsorption sur un solide comme le processus par lequel des molécules d'une phase gazeuse ou liquide se fixent à la surface du solide.
- L'adsorption peut également être vue comme une opération physique de séparation des mélanges, où une substance est retirée par une autre à l'interface entre les phases.
- Il s'agit d'un phénomène de surface où des atomes ou molécules d'un fluide (les adsorbats) se fixent à une surface solide (l'adsorbant), grâce à diverses interactions physiques et/ou chimiques, plus ou moins intenses.

En résumé, l'adsorption est généralement considérée comme un processus aboutissant à une accumulation nette d'une substance à l'interface de deux phases [1].

II.3.3 Physisorption

L'adsorption physique survient lorsque les forces qui retiennent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant sont comparables aux forces de Van der Waals. Ce type de phénomène présente les caractéristiques suivantes [17]:

- L'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide s'établit rapidement.
- La chaleur d'adsorption est proche de celle de la liquéfaction du gaz adsorbé.
- Ce processus est relativement réversible et ne présente pas de spécificité particulière.
- Les enthalpies d'adsorption sont généralement autour de 10 kJ/mol.

Ce phénomène, essentiellement une condensation de molécules à la surface d'un solide, est favorisé par une diminution de la température.

II.3.4 Chimisorption

L'adsorption chimique, ou chimisorption, se produit lorsque les forces de liaison chimique, bien plus puissantes que les forces de Van der Waals, sont en jeu. Elle implique un partage ou un transfert d'électrons, ce qui entraîne la formation et la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant.

Les caractéristiques principales de la chimisorption sont les suivantes [17] :

- L'équilibre entre la phase adsorbée et le milieu fluide prend du temps à se stabiliser.
- La quantité de matière adsorbée augmente avec la température.
- La chaleur libérée lors du processus est comparable à celle des réactions chimiques, variant entre 40 et 100 kJ/mol, soit environ dix fois plus que pour l'adsorption physique.
- Ce type d'adsorption est irréversible.
- La chimisorption est très spécifique, chaque adsorbant ne fixant que certains adsorbats.

L'enthalpie associée à la chimisorption est généralement autour de 200 kJ/mol, ce qui est bien supérieur à celle de la physisorption.

II.3.5 Nature de l'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique (Tableau II.3) [18].

Tableau II.3. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

II.3.6 Mécanismes d'adsorption

Lors de l'adsorption d'une espèce sur un solide, les molécules subissent un transfert de masse depuis la phase fluide jusqu'au centre de l'adsorbant, ce processus s'effectuant en plusieurs étapes au sein d'un grain d'adsorbant (voir fig. II.3.) [19]:

- Le transfert de masse externe (ou diffusion externe) correspond au mouvement du soluté de la solution vers la surface externe des particules d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, ou diffusion interne, se produit à l'intérieur des pores, où les molécules se propagent depuis la surface des grains vers leur centre en traversant les pores.
- La diffusion de surface : dans certains cas, une diffusion supplémentaire des molécules adsorbées peut se produire le long des surfaces internes des pores au niveau d'un grain d'adsorbant.

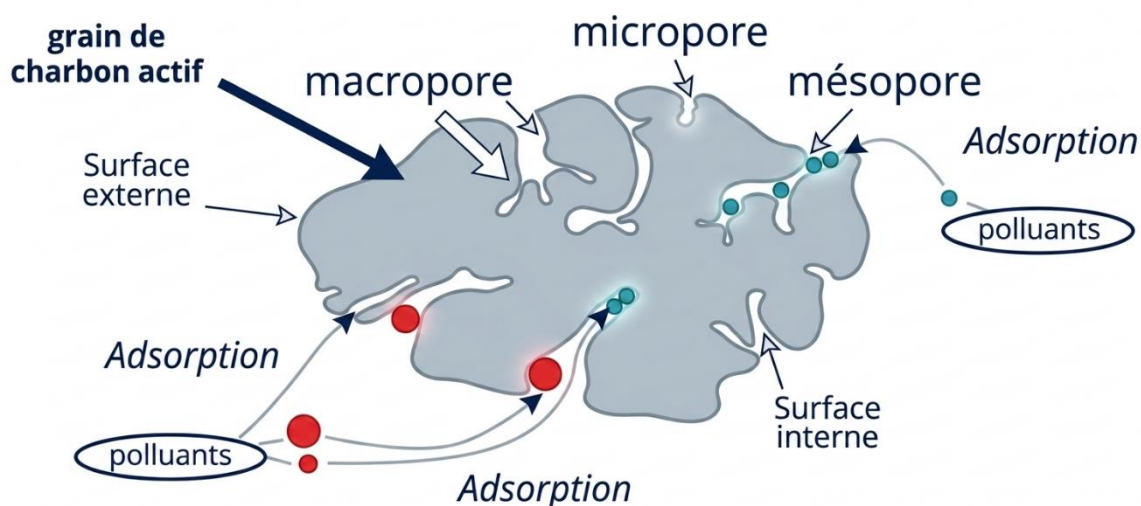


Figure II.3. Schema du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain

II.3.7 Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption est influencée par plusieurs facteurs, parmi lesquels les plus importants sont [11] :

- Les propriétés de l'adsorbant, telles que la polarité, le volume poreux, la surface spécifique et les groupes fonctionnels présents à sa surface.
- Les caractéristiques de l'adsorbant, incluant la polarité, la solubilité et le poids moléculaire.
- Les conditions physico-chimiques du milieu, notamment la température et le pH.

II.3.8 Isothermes d'adsorption

Les systèmes adsorbant/adsorbant n'ont pas tous le même comportement. L'adsorption est souvent étudiée à travers des isothermes, qui illustrent la relation d'équilibre entre la quantité d'adsorbant fixée sur l'adsorbant et la concentration du soluté dans un solvant donné, le tout à température constante [1].

II.3.9 Classification des isothermes d'adsorption

La forme de la courbe isotherme varie en fonction du couple adsorbant-adsorbant étudié. Gilles et ses collaborateurs ont classé les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée en plusieurs types [1, 20] :

- Isotherme de type I : Elle représente la formation d'une couche monomoléculaire complète et est typique des solides microporeux dont le diamètre est inférieur à 25 Å.
- Isotherme de type II : C'est la plus courante et correspond à l'adsorption sur des poudres non poreuses ou sur des matériaux avec des macropores de diamètre supérieur à 500 Å.
- Isotherme de type III : Caractéristique des cas où la chaleur d'adsorption est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat, cette isotherme est rare et indique la formation de couches polymoléculaires avant que la surface ne soit entièrement recouverte par une couche monomoléculaire.
- Isotherme de type IV : Se produit sur des solides poreux avec des diamètres de pores compris entre 15 et 1000 Å. À des pressions élevées, la pente augmente, indiquant que les pores sont remplis. Elle montre une formation de polymouches une fois la monomouche complétée, similaire à l'isotherme de type II.
- Isotherme de type V : Semblable à l'isotherme de type III, elle se caractérise par la formation de couches polymoléculaires avant la complétion de la monomouche, et concerne également les solides poreux avec des diamètres de pores comparables à ceux des isothermes de type IV. En fin de courbe, une pente différente apparaît, liée à la géométrie des pores. Ces cinq types d'isothermes sont illustrés dans la figure (II.4.).

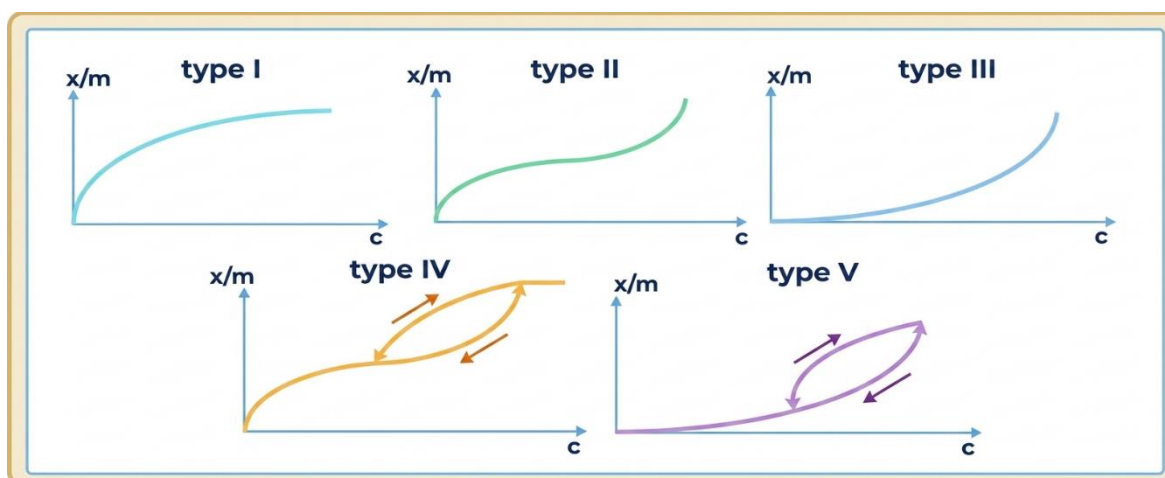


Figure II.4. Les différents types d'isothermes d'adsorption.

II.3.10 Modélisation de la cinétique d'adsorption

II.3.10.1 Les quatre principaux modèles cinétiques utilisés pour interpréter les données expérimentales d'adsorption sont :

II.3.10.2 Le modèle de pseudo-premier ordre (PPO)

L'équation a été proposée par Lagergren, qui a formulé une expression permettant de décrire la cinétique d'adsorption basée sur les résultats obtenus [1].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.1})$$

Où :

- q_t représente la quantité d'adsorbat adsorbée à un instant donné t , (mg/g)
- q_e est la quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre, (mg/g)
- K_1 est la constante de vitesse d'adsorption de premier ordre.
- t temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{II.2})$$

La mise sous forme linéaire de l'équation précédente s'exprime ainsi :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (\text{II.3})$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

Ce modèle permet d'expliquer les phénomènes qui se déroulent dans les premières minutes du processus d'adsorption [15].

II.3.10.3 Modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est exprimé par l'équation suivante [16]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.4})$$

- K_2 constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM sur les CAs en (mg/g.min).
- t temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.5})$$

En traçant $\frac{1}{q_t}$ en fonction de t , on obtient une droite qui permet de déterminer les valeurs de k_2 et q_e . Contrairement au modèle de cinétique du premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre s'applique sur une plus grande plage de temps, couvrant généralement l'intégralité du processus d'adsorption .

II.3.10.4 Modèle d'Elovich

Elle peut être décrite par [21] :

$$\frac{dq_t}{dt} \times q_t = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{II.6})$$

Où :

- α représente la vitesse initiale d'adsorption (mg/g·min),
- β est la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich , on suppose que $\alpha \beta t = 1$ et que $q_t = 0$ à $t = 0$. Ainsi, on obtient :

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \quad (\text{II.7})$$

II.3.10.5 Le modèle de diffusion intra-particule

Les molécules du BM sont probablement transportées à l'intérieur des particules d'adsorbant par diffusion intra-particulaire en raison de la porosité des charbons actifs. En général, le processus d'adsorption sur un adsorbant poreux implique trois étapes principales [18] :

- Le transfert des molécules adsorbées de la solution vers la surface extérieure de l'adsorbant (diffusion externe).
- La pénétration des molécules à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intra-particulaire).
- L'adsorption des molécules sur la surface interne des pores.

Pour analyser le mécanisme d'adsorption des colorants, on utilise l'équation de Weber et Morris [22].

$$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{II.8})$$

où :

- K_i est le coefficient de diffusion intra-particulaire, ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$)
- t est le temps, (min)
- C est une constante qui peut représenter une quantité initiale ou des effets de la diffusion externe.

II.3.11 Modélisation des isothermes

Les paramètres dérivés de la modélisation des isothermes offrent des informations cruciales sur le mécanisme d'adsorption, les caractéristiques de surface et les affinités entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les deux modèles à trois paramètres les plus fréquemment utilisés pour cette analyse sont les modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin.

II.3.11.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est particulièrement adapté pour l'adsorption d'une seule couche de molécules d'un soluté sur la surface d'un adsorbant. Il est applicable lorsque les conditions suivantes sont remplies [23]:

- L'adsorbat se fixe sur un site spécifique unique, chaque site pouvant accueillir une seule molécule.
- L'énergie d'adsorption est uniforme pour tous les sites, sans dépendance par rapport aux molécules déjà adsorbées sur les sites voisins.

Le modèle est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_1 q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{II.9})$$

Avec:

- q_e : Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant, exprimée en mg/g . Cela représente la capacité d'adsorption de l'adsorbant.
- q_m : Capacité d'adsorption maximale ou saturation, en mg/g . C'est la quantité maximale d'adsorbat que l'adsorbant peut fixer lorsque tous les sites sont occupés .

- C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre, en mg/l
- K_1 : Constante de Langmuir, qui reflète la force de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

II.3.11.2 Modèle de convivialité

Le modèle empirique de Freundlich est fondé sur l'adsorption sur des surfaces qui présentent une hétérogénéité [24].

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) \times \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{II.10})$$

Les termes utilisés dans le modèle de Freundlich sont définis ainsi :

- C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre.
- K_f et $1/n$: Constantes spécifiques au modèle de Freundlich, où K_f reflète l'efficacité de

l'adsorbant pour un soluté donné, et $1/n$ indique la favorabilité de l'adsorption.

II.3.11.3 Modèle de Temkin

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \times \ln(K_T \times C_e) \quad (\text{II.11})$$

Dans ce contexte, les termes se définissent comme suit [25]:

- R : Constante universelle des gaz parfaits, égale à 8,314J/mol·K.
- T : Température absolue en kelvins (K).
- b_T : Variation de l'énergie d'adsorption, exprimée en J/mol·g·mg, reflétant la force d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- K_T : Constante d'équilibre, en L/mg, représentant la capacité d'adsorption à l'équilibre.

II.3.12 La Cinétique d'adsorption

La compréhension des paramètres d'équilibre d'adsorption permet d'estimer la capacité d'adsorption d'un matériau. En complément, il est nécessaire de déterminer les paramètres cinétiques afin de prédire l'évolution des courbes d'adsorption. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption implique plusieurs étapes [1, 26]:

1. Le transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide entourant la particule solide (par convection ou diffusion). Cette étape est très rapide.
2. Le passage de l'adsorbat à travers le film liquide jusqu'à la surface externe de l'adsorbant. Cette étape est également rapide.
3. La diffusion au sein de la particule d'adsorbant se produit selon deux voies sous l'effet d'un gradient de concentration. Cette étape est lente :
 - Diffusion de surface sous forme adsorbée.
 - Diffusion dans les pores à l'état libre.
4. Adsorption dans un micropore, une étape très rapide.

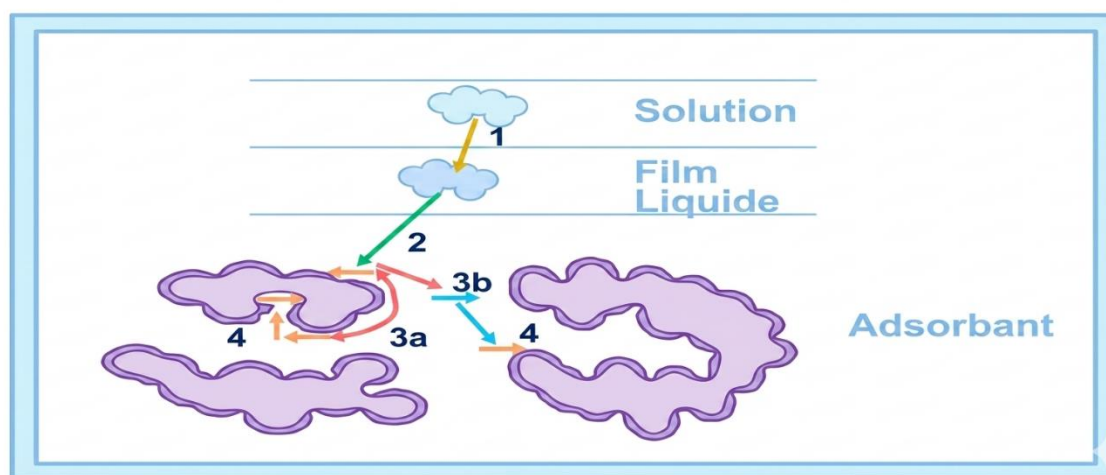


Figure II.5 Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Le transfert, qu'il s'agisse d'adsorption ou de désorption, est principalement motivé par une différence de concentration. En ajustant la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat, il est possible de modifier le taux d'adsorption. Par exemple, augmenter la quantité de charbon dans la matrice permet d'adsorber davantage de pesticides et de matières organiques. Ce phénomène dépend aussi de divers facteurs, notamment des propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbat, ainsi que des conditions extérieures. Les processus d'adsorption et de désorption se produisent de manière instantanée [26].

II.3.13 Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption est un procédé efficace largement utilisé dans l'industrie. En pratique, elle intervient dans plusieurs domaines, notamment pour [1, 26]:

- le séchage,
- le traitement des huiles,
- le traitement des gaz,
- l'industrie textile,
- la décoloration et le traitement des eaux.

II.3.14 Les adsorbants

Les adsorbants sont généralement utilisés pour séparer les composants d'un mélange en les retenant à des degrés divers, selon la force des liaisons formées avec les molécules présentes. Bien que tous les solides puissent techniquement agir comme des adsorbants, seuls ceux qui possèdent une surface spécifique suffisamment élevée (surface par unité de masse) sont d'intérêt pratique. Les adsorbants industriels présentent souvent des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et parfois même de plusieurs milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux, avec des pores de moins de 2 nm, ou mésoporeux, avec des pores compris entre 2 et 50 nm, selon la classification de l'IUPAC. Les adsorbants les plus couramment utilisés dans l'industrie incluent le charbon actif, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes), ainsi que les alumines activées. Par ailleurs, ce phénomène est influencé par divers facteurs liés aux propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que par les conditions extérieures. [27]

II.3.15 Les facteurs d'adsorption :

II.3.15.1 Les facteurs liés à l'adsorbant

- La taille des particules influence à la fois la cinétique d'adsorption et l'accès aux pores de l'adsorbant.

- L'indice d'iode est un indicateur général de la capacité d'adsorption des petites molécules. Il correspond à la quantité de diiode (en grammes) pouvant se fixer sur les

insaturations de 100 g de matière. Plus cet indice est élevé, plus la capacité d'adsorption du charbon sera importante.

II.3.15.2 Les facteurs liés à l'adsorption

La solubilité est inversement liée à la capacité d'adsorption.

- Une augmentation de la masse moléculaire améliore la capacité d'adsorption. Cependant, si la molécule devient trop volumineuse, elle ne pourra plus accéder aux micropores, ce qui réduit considérablement le nombre de sites d'adsorption disponibles.

- La structure moléculaire joue également un rôle dans la capacité d'adsorption. Plus une molécule est symétrique ou coplanaire, plus elle sera facilement adsorbée. Une répartition homogène des charges favorise également l'adsorption, contrairement aux molécules dont les charges sont concentrées sur un seul atome.

II.3.15.3 Les facteurs extérieurs

Étant donné que l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température réduit la capacité d'adsorption.

réduit la capacité d'adsorption.

II.3.16 Les avantages et les inconvénients

- Bonne efficacité sur une large variété de substances.
- Complémentaire aux traitements classiques existants.
- Excellente reproductibilité des résultats du laboratoire à l'échelle industrielle.
- Large disponibilité de différents types de charbon technique sur le marché.
- Possibilité de régénérer le charbon plusieurs fois.
- Flexibilité d'utilisation et facilité d'intégration dans des systèmes existants, avec protection par filtration pour éviter les colmatages.
- Procédé peu coûteux, nécessitant peu d'équipement et d'instrumentation, avec un principe simple.
- Option de location d'installations mobiles pour validation préalable.
- Gestion des eaux usées en cas de régénération à l'eau.
- Nécessité de deux unités en parallèle pour assurer une continuité de fonctionnement (une en régénération, une en service), ou utilisation de bonbonnes interchangeables.

- Essais préalables en laboratoire nécessaires pour évaluer la capacité d'adsorption, les risques de relargage, et déterminer le charbon actif (CA) le plus adapté ainsi que les coûts de fonctionnement.

- Le coût du charbon actif augmente avec sa complexité technique.

- Inadapté pour le traitement des effluents très chargés (saturation rapide).

- Précautions à prendre lors du redémarrage après un long arrêt pour éviter les relargages.

- Un suivi analytique régulier est requis pour planifier les régénérations.

- Les performances varient en fonction des polluants présents, avec des efficacités dépassant 50% dans les conditions favorables.

- Le procédé est non sélectif, ce qui peut entraîner des coûts élevés de régénération ou de remplacement en cas de forte concentration de polluants.

Références

- [1] M. Abdallah, "Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif," *Mémoire Master, Université Echahid Hamma Lakhdar de El Oued*, 2018.
- [2] N. Bouanimba, "Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse," *Magister en chimie, Université Mentouri-constantine, faculté des sciences exactes, Algérie*, vol. 166, 2009.
- [3] D. Chebli, "Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique," 2018.
- [4] E.-K. Guechi, "Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût," 2013.
- [5] F. Benamraoui, "Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture," 2018.
- [6] K.-T. Chung, G. Fulk, and A. Andrews, "Mutagenicity testing of some commonly used dyes," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 42, no. 4, pp. 641-648, 1981.
- [7] H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons, 2003.
- [8] A. Boulal and B. Mustapha, "Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation," *Diplôme de Master, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran-Algérie*, 2014.
- [9] S. R. Shirsath, A. P. Patil, R. Patil, J. B. Naik, P. R. Gogate, and S. H. Sonawane, "Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: a comparative study," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 20, no. 3, pp. 914-923, 2013.
- [10] A. mes amis Housseem and M. Oussama, "Je dédie ce modeste travail à: A la mémoire de ma chère mère qui est toujours présente dans mon cœur A ma chère belle mère en particulier qui m'a beaucoup encouragée," 2014.
- [11] L. Zhenwang, C. ZhenLu, and L. Jianyan, "The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism," in *15th World Conference on Non-Destructive Testing*, 2000, pp. 15-21.
- [12] F. Z. Saidi, "Élimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée," *Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen*, 2013.
- [13] T. Daoud, "Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus»," *Ecole nationale polytechnique-ENP-10 avenue hassanbadi, elharrach-Alger*, 2007.
- [14] A. Tahar, J. M. Choubert, P. Molle, and M. Coquery, "Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires—Caractéristiques et éléments de choix," *Rapport bibliographique.: Cemagref*, vol. 42, 2010.
- [15] N. BOUGDAH, "Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite," 2007.
- [16] H. BOULKRAH, "Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants," 1955.
- [17] N. Sedira, "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes," *University of Souk Ahras*, 2013.

- [18] M. Zirari, M. Aouji, D. Hmouni, and N. El Mejdoub, "Adsorption behavior and mechanism of modified *Abies marocana* Trab. needles for the efficient removal of methylene blue dye," *Water Practice & Technology*, vol. 19, no. 9, pp. 3808-3832, 2024.
- [19] A. Ferdaous and F. Zohra, "Impact des propriétés de surface des charbons actifs sur l'adsorption de composé phénolique," Université Kasdi MERBAH Ouargla.
- [20] N. Babakhouya, "Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels," Boumerdès, 2010.
- [21] L. Lv, J. He, M. Wei, D. Evans, and X. Duan, "Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: equilibrium and kinetic studies," *Water Research*, vol. 40, no. 4, pp. 735-743, 2006.
- [22] I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, and I. M. Mishra, "Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses," *Chemosphere*, vol. 61, no. 4, pp. 492-501, 2005.
- [23] Q. Hu, Z. Xu, S. Qiao, F. Haghseresht, M. Wilson, and G. Q. Lu, "A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays," *Journal of colloid and interface science*, vol. 308, no. 1, pp. 191-199, 2007.
- [24] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, and P. Blánquez, "Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product," *Chemical engineering journal*, vol. 211, pp. 310-317, 2012.
- [25] N. J. Reddy, D. N. Vali, M. Rani, and S. S. Rani, "Evaluation of antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects of green synthesized silver nanoparticles by *Piper longum* fruit," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 34, pp. 115-122, 2014.
- [26] N. Bouziane, "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre," *Université mentouri de Constantine*, p. 3, 2007.
- [27] O. BASSALAH, A. RAMDANI, and O. KHELIFI, "Optimisation des paramètres d'adsorption d'un colorant par charbon actif," UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR, 2021.
- [28] N. Ettlili, "Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion," Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.

**Chapter III Matériels & Méthodes et Techniques
de Caractérisation**

III.1 Introduction

La synthèse verte des nanoparticules métalliques suscite un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique, car elle repose sur l'utilisation de procédés écologiques, de solvants bénins et d'agents réducteurs d'origine naturelle, offrant ainsi une alternative durable aux méthodes conventionnelles souvent coûteuses, énergivores et génératrices de sous-produits toxiques. En plus de ses avantages environnementaux et économiques, cette approche favorise l'intégration des principes de la chimie verte et ouvre la voie à de nouvelles applications dans les domaines de la catalyse, de la médecine, de l'énergie et du traitement de l'eau. Ce chapitre présente la synthèse des nanoparticules ε -Fe₂O₃ et Fe₃O₄ ainsi des ε -Fe₂O₃/kaolinite nanocomposites et Fe₃O₄/kaolinite nanocomposites par la méthode de précipitation en utilisant l'extrait brut de coque de noyau d'abricot comme un agent réducteur. Les matériaux obtenus sont caractérisés par diverses techniques analytiques, notamment XRF, DRX, IRTF, ATG, DATG, DSC et MEB-EDX. En effet, les mesures des propriétés optiques ont été effectuées sur les nanoparticules ε -Fe₂O₃ et Fe₃O₄. De plus les ε -Fe₂O₃/kaolinite nanocomposites et Fe₃O₄/kaolinite nanocomposites sont utilisés dans la dépollution de l'eau polluée par le bleu de méthylène.

III.2 Matériels et Méthodes expérimentales

III.2.1 Matériels

Les matériaux utilisés dans cette étude sont: Le chlorure de fer (III) (FeCl₃·6H₂O), BIOCHEM, Chemopharma, Montréal, Canada), kaolinite (BIOCHEM, Chemopharma, Montréal, Canada), le chlorure de fer (II) (FeCl₂·4H₂O) (BIOCHEM, Chemopharma, Louvain, Belgique). L'hydroxyde de sodium (NaOH, Sigma-Aldrich, République tchèque), l'éthanol (96%) de Honeywell, Allemagne. De plus, les coques de noyaux d'abricot utilisées dans cette étude ont été collectées dans la ville de Dar Chioukh, dans la région de Djelfa, au centre de l'Algérie, date de récolte (Mai 2023).



Figure III.1.Écorces de noyaux d'abricots.

III.2.2 Collecte et extraction de matériel végétal

III.2.2.1 Le prétraitement

Les coques ont été séchées à l'air libre, à l'abri de la lumière directe du soleil, et à température ambiante, puis finement broyées à l'aide d'un mortier et d'un pilon. L'extrait brut de l'écorce de noyaux de l'abricot a été obtenu en utilisant 10g de poudre avec 100mL d'eau distillée. Le mélange a été agité magnétiquement à 70°C pendant 2h, puis filtré et le surnageant a été récupéré par centrifugation et conservé à 4°C.



Figure III.2 Étapes d'extraction des écorces de noyaux d'abricot

III.2.3 Synthèse verte des nanocomposites

III.2.3.1 Préparation de nanoparticules de ϵ -Fe₂O₃

Pour la synthèse des nanoparticules d' ϵ -Fe₂O₃, conformément au protocole décrit par Mohammed, A., Mishaal, W. M., Saud et M. M. Ali avec quelques modifications [12], 0,811 g de FeCl₃·6H₂O ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée puis chauffés à 80 °C sous agitation continue pendant 45 minutes jusqu'à dissolution complète. Ensuite, 50 mL d'extrait de coque de noyau d'abricot ont été ajoutés goutte à goutte à la solution de FeCl₃·6H₂O, donnant une solution orange foncé. Par la suite, 20 mL d'une solution de soude (NaOH, 1 M, pH = 11) ont été ajoutés goutte à goutte à la solution orangée, provoquant un changement de couleur de l'orange foncé au noir, ce qui indique la formation des NPs ϵ -Fe₂O₃. Le précipité noir obtenu a été lavé cinq fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol pour éliminer les impuretés, puis récupéré par centrifugation. Les nanoparticules d' ϵ -Fe₂O₃ ont ensuite été séchées sous vide à 25 °C en vue de leur caractérisation ultérieure.

Réaction (simplifiée) :

$\text{FeCl}_3 + \text{« agents bio-réducteurs »} + \text{NaOH} \rightarrow (\text{chaleur, agitation}) \epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ NPs} + \text{« sous-produits (eau, sels) »}$

Lors de l'utilisation exclusive de précurseurs Fe³⁺, les polyphénols et flavonoïdes présents dans l'extrait végétal facilitent la nucléation de la phase métastable ϵ -Fe₂O₃ dans des conditions douces.

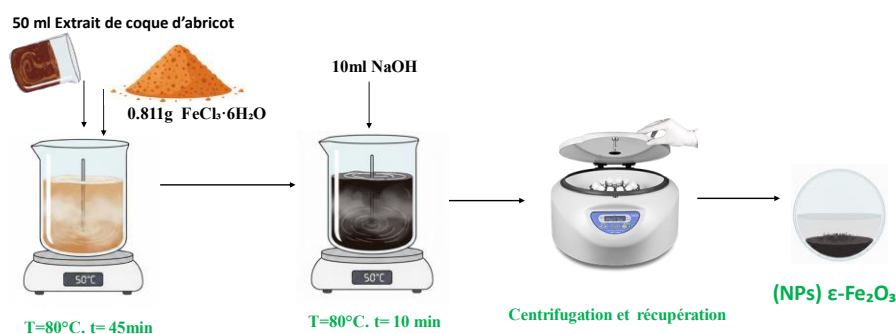
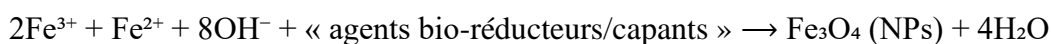


Figure III.3.Étapes de préparation de nanoparticules ϵ -Fe₂O₃.

III.2.3.2 Préparation de nanoparticules de Fe₃O₄

Les nanoparticules de Fe₃O₄ ont été synthétisées conformément au protocole décrit en [12] en dissolvant 1,16 g de FeCl₃·6H₂O et 0,43 g de FeCl₂·4H₂O dans 100 mL d'eau distillée, tout en maintenant un rapport molaire Fe³⁺/Fe²⁺ de 2 :1. La solution a été agitée en continu à 80 °C pendant 45 minutes, puis 50 mL d'extrait de coque de noyau d'abricot ont été ajoutés goutte à goutte, provoquant un changement de couleur vers l'orange foncé. Après 5 minutes, 20 mL d'une solution de NaOH (1 M, pH = 11) ont été ajoutés progressivement, entraînant un changement de couleur de l'orange foncé au noir, indiquant la formation des nanoparticules de Fe₃O₄. Le précipité noir obtenu a été soigneusement lavé cinq fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol afin d'éliminer les impuretés, récupéré par centrifugation puis séché sous vide à 25 °C en vue d'analyses ultérieures.

Réaction (simplifiée) :



La formation sélective de Fe₃O₄ par rapport à ε-Fe₂O₃ dépend principalement du rapport précurseur Fe³⁺/Fe²⁺. Lorsque Fe²⁺ est présent avec un rapport molaire Fe³⁺/Fe²⁺ de 2 :1, des nanoparticules de magnétite (Fe₃O₄) se forment en milieu basique. Dans cet environnement, Fe²⁺ est stabilisé par les composés bioactifs de l'extrait végétal, ce qui favorise la formation de la phase mixte de valence Fe₃O₄.

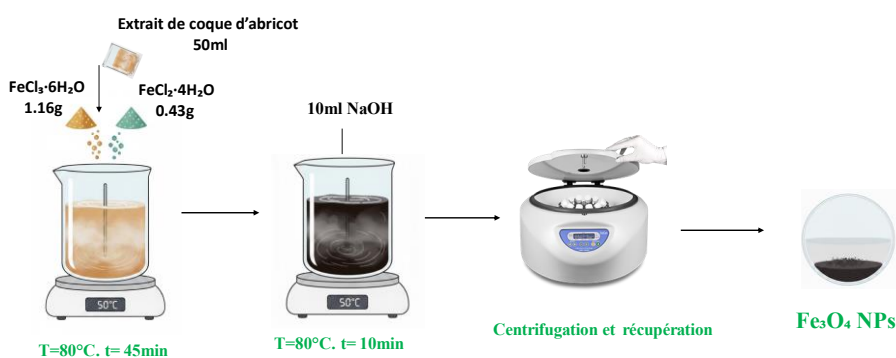


Figure III.4.Étapes de préparation de nanoparticules Fe₃O₄.

III.2.3.3 Préparation de nanocomposite ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite

Deux solutions ont été préparées, la première consiste à mélanger 2g de kaolinite avec 100ml d'eau distillée. Cette première solution doit ensuite être agitée pendant 30 minutes. La deuxième solution a été préparé en dissolvant (0,811g ;3 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 100ml d'eau distillée. Les deux solutions ont été combinées et chauffés à 80°C sous agitation continue pendant 45 minutes. Ensuite, 50 ml de l'extrait brut des écorces de noyaux d'abricot à été ajouté goutte à goutte, ce qui a donné une couleur orange foncé. Après quelques minutes, 20 ml de NaOH (1M) à été ajouté goutte à goutte, ce qui a conduit à un changement de couleur de l'orange foncé au noir. Après cinq lavages à l'eau puis à l'éthanol, le mélange noir a été centrifugé et le culot séché sous vide à 25°C

III.2.3.4 Préparation de nanocomposites Fe_3O_4 /kaolinite

Le mélange de kaolinite a été préparé et combiné avec un solution préparé en utilisant (1,16g ; 4,29 mmol) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et (0,43g, 2,16 mmol) de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml d'eau distillée (rapport molaire d'environ 2 :1) à 80°C pendant 45 minutes. Ensuite, 20 ml de l'extrait ont été ajoutés goutte à goutte, ce qui a donné une couleur orange foncé. Après 5 minutes, 20 ml de NaOH (1 M) ont été ajoutés goutte à goutte et la couleur est passée au noir. Le mélange noir a été manipulé. Les nanocomposites Fe_3O_4 /kaolinite ont été synthétisés en utilisant un rapport molaire de FeCl_3 à FeCl_2 de 1 :1.

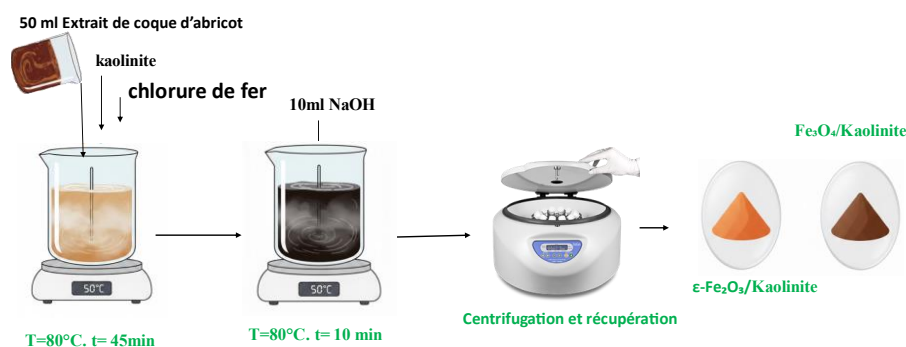


Figure III.5. Étapes de préparation de nanoparticules dans une matrice Kaolinite.

III.3 Techniques de caractérisation physico-chimiques

III.3.1 Analyse par Chromatographie en phase liquide (HPLC)

L'analyse par HPLC de l'extrait brut de l'écorce de noyaux d'abricot a été réalisée à l'aide d'un système Shimadzu LC-20ADXR configuré en mode gradient basse pression. La séparation a été effectuée sur une colonne Ultra C18 ($250 \times 4,6$ mm, $5 \mu\text{m}$), avec une phase mobile composée d'acide acétique à 0,1% (solvant A) et d'acétonitrile (solvant B). Le programme de gradient a débuté avec 10% de solvant B, augmentant progressivement jusqu'à 100 % sur 55 minutes, avant de revenir à la composition initiale à la 60^e minute, pour une durée totale d'analyse de 70 minutes. Le débit a été maintenu à 1,00 mL/min, avec une injection de $10\mu\text{L}$ via un auto-échantillonneur SIL-20ACXR. La détection a été réalisée avec un détecteur à réseau de photodiodes SPD-M20A, réglé à 250 nm, et une acquisition des données sur une plage de longueurs d'onde de 190 à 800 nm, avec une fréquence d'échantillonnage de 1,5625 Hz et une constante de temps de 0,640 s.



Figure III.6. Chromatographie en phase liquide (HPLC).

III.3.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre IRTracer-100, enregistrant les spectres entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés sous forme de comprimés.



Figure III.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR).

III.3.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée avec un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro équipé d'une anode en cuivre (C en U et K α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Les mesures ont été effectuées dans une plage de 2θ allant de 5° à 110° , avec un pas de $0,02^\circ$ et une vitesse de balayage de $0,5^\circ/\text{min}$, afin d'identifier la structure cristalline et les phases du nanocomposite.



Figure III.8. Instrument de DRX

III.3.4 Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie et la distribution de taille des nanoparticules ont été analysées avant et après l'adsorption du bleu de méthylène à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB). L'équipement utilisé était un Thermo Fisher Apreo 2 C, doté

d'un canon à émission de champ FEG-Schottky (cathode chaude) et d'une colonne électronique Gemini® Ultra High Resolution, permettant une observation haute résolution à faibles tensions d'accélération.



Figure III.9. Microscope électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM).

III.3.5 Analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX)

La composition chimique des particules nanocomposites avant et après adsorption du bleu de méthylène a été déterminée par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

III.3.6 Analyse par Fluorescence X (XRF)

L'analyse élémentaire a également été réalisée par fluorescence X (XRF) en utilisant un goniomètre (PW3050/60, configuration Theta/Theta), un plateau porte-échantillon (Spinner PW3064) et un système de diffraction (XPRT-PRO MPD, Panalytical).

III.3.7 L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermique différentielle

L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermique différentielle (ATD) ont été effectuées à l'aide d'un appareil SETARAM LabsysEvo, avec un flux d'azote de 40 mL/min, sur une plage de température de 30°C à 600°C et un taux de chauffage de 10°C/min, afin d'évaluer la stabilité thermique et le comportement de décomposition du nanocomposite.



Figure III.10. L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

III.3.8. L'analyse par Spectromètre d'absorption UV-visible

l'absorbance a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre SP-UV 500 VDB, sur une plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. Les échantillons ont été préparés dans des solvants adaptés (eau ou éthanol) afin de s'assurer que leur concentration restait dans la plage de détection du spectrophotomètre. Cette analyse a permis d'évaluer les propriétés optiques et d'identifier les variations d'absorbance liées aux interactions du matériau avec le bleu de méthylène au cours du processus d'adsorption.



Figure III.11. Spectromètre d'absorption UV-visible.

III.3.8 Étude des expériences d'adsorption

Pour évaluer la capacité d'adsorption du nanocomposite, l'adsorption du colorant MB a été réalisée en utilisant $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ à 25 °C. Une solution de 50 mL de MB à une concentration de 20 mg/L a été préparée et utilisée à différents intervalles de

temps (2 à 60 minutes). Deux expériences distinctes ont été menées dans deux fioles Erlenmeyer contenant chacune 50 mL de la solution de MB.

Dans la première fiole, 4 mg du nanocomposite Fe₂O₃/kaolinite ont été ajoutés, tandis que dans la seconde, 4 mg du nanocomposite Fe₃O₄/kaolinite ont été introduits. Les mélanges ont été agités dans l'obscurité, et des échantillons de 3 mL ont été prélevés à différents temps (2, 4, 8, 12, 16, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes après l'ajout du colorant) pour mesurer leur absorbance.



Figure III.12. Étude des expériences d'adsorption

L'absorbance de chaque échantillon a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre SP-UV 500 VDB. L'efficacité de l'élimination (%R) de chaque nanocomposite a été calculée selon l'équation suivante [1] :

$$\% R = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{III.1.})$$

Où

A_0 Représente l'absorbance initiale de la solution avant adsorption

A_t Correspond à l'absorbance mesurée à l'instant t.

III.3.9 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Ces modèles sont exprimés par les equations suivantes :

III.3.9.1 Modèle de Langmuir [2-4] :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.2})$$

III.3.9.2 Modèle de Freundlich [1] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.3})$$

III.3.9.3 Modèle de Temkin [2-4] :

$$Q_e = B_T \ln(K_T C_e) \quad (\text{III.4})$$

Où

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

C_e : La concentration à l'équilibre (mg/L),

K_F : La constante de Freundlich (L/g),

B_T : Le constante du modèle de Temkin(J/mol)

K_T : Le constante du modèle de Temkin (L/g)

III.3.10 Cinétiques d'adsorption

Pour décrire la cinétique d'adsorption, les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire ont été utilisés. Ces modèles sont exprimés par les equations suivantes [5-7] :

III.3.10.1 Modèle du pseudo-premier ordre [6] :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (\text{III.5})$$

III.3.10.2 Modèle du pseudo-second ordre [6] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{III.6})$$

III.3.10.3 Modèle de diffusion intraparticulaire [7] :

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (\text{III.7})$$

Où

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

k_1 : La constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

k_2 : La constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

k_{id} : La constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$).

C : est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Références

- [1] S. Rahmani, B. Zeynizadeh, and S. Karami, "Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies," *Applied Clay Science*, vol. 184, p. 105391, 2020.
- [2] F. Chen *et al.*, "Organosilica nanoparticles with an intrinsic secondary amine: an efficient and reusable adsorbent for dyes," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 18, pp. 15566-15576, 2017.
- [3] G.-Y. Li, Y.-R. Jiang, K.-L. Huang, P. Ding, and L.-L. Yao, "Kinetics of adsorption of *Saccharomyces cerevisiae* mandelated dehydrogenase on magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 320, no. 1-3, pp. 11-18, 2008.
- [4] I. S. Izman, M. R. Johan, and R. Rusmin, "Insight into structural features of magnetic kaolinite nanocomposite and its potential for methylene blue dye removal from aqueous solution," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 17, no. 1, pp. 205-215, 2022.
- [5] V. Cao, P. A. Cao, D. L. Han, M. T. Ngo, T. X. Vuong, and H. N. Manh, "The suitability of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposite for adsorptive removal of methylene blue and congo red," *Nature Environment and Pollution Technology*, vol. 23, no. 1, pp. 255-263, 2024.
- [6] F. Fei, Z. Gao, H. Wu, W. Wurendaodi, S. Zhao, and S. Asuha, "Facile solid-state synthesis of Fe₃O₄/kaolinite nanocomposites for enhanced dye adsorption," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 291, p. 121655, 2020.
- [7] W. Ma, J. Dai, X. Dai, and Y. Yan, "Preparation and characterization of chitosan/kaolin/Fe₃O₄ magnetic microspheres and their application for the removal of ciprofloxacin," *Adsorption Science & Technology*, vol. 32, no. 10, pp. 775-790, 2014.
- [8] D. B. Corbett, N. Kohan, G. Machado, C. Jing, A. Nagardeolekar, and B. M. Bujanovic, "Chemical composition of apricot pit shells and effect of hot-water extraction," *Energies*, vol. 8, no. 9, pp. 9640-9654, 2015.
- [9] T. E. Amidon, B. Bujanovic, S. Liu, and J. R. Howard, "Commercializing biorefinery technology: A case for the multi-product pathway to a viable biorefinery," *Forests*, vol. 2, no. 4, pp. 929-947, 2011.
- [10] H. Xie and N. Gathergood, *The role of green chemistry in biomass processing and conversion*. Wiley Online Library, 2013.
- [11] C. Gong and B. M. Bujanovic, "Impact of hot-water extraction on acetone-water oxygen delignification of *Paulownia* spp. and lignin recovery," *Energies*, vol. 7, no. 2, pp. 857-873, 2014.
- [12] Ben Kouider, T., Souli, L., Derouiche, Y., Soltani, T., & Maschke, U. (2025). Green Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ and ε-Fe₂O₃ Nanoparticles Using Apricot Kernel Shell Extract and Study of Their Optical Properties. *Physchem*, 5(3), 33.

Chapter IV Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié la caractérisation et les performances d'oxydes de fer (ϵ - Fe_2O_3 et Fe_3O_4) ainsi que de leurs nanocomposites à base de kaolinite. L'extrait de peau de noyau d'abricot a d'abord été analysé par HPLC afin d'identifier les composés phytochimiques responsables de la synthèse verte. Les nanoparticules obtenues ont ensuite été caractérisées par IR-TF, DRX, MEB-EDX, ATG, ATD et par l'étude de leurs propriétés optiques. Les nanocomposites kaolinite/ Fe_3O_4 et kaolinite/ ϵ - Fe_2O_3 ont été examinés par les mêmes techniques pour évaluer leur structure, leur morphologie et leur stabilité thermique.

Leur efficacité dans la décontamination des eaux a été testée à travers l'adsorption du bleu de méthylène. Les surfaces après adsorption ont été observées par MEB-EDX, tandis que la capacité d'adsorption a été étudiée au moyen des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Enfin, la cinétique d'élimination a été analysée à l'aide des modèles du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et de la diffusion intraparticulaire, permettant de déterminer les paramètres cinétiques et d'élucider les mécanismes d'adsorption.

IV.2 Analyse par HPLC de l'extrait brut de peau de noyau d'abricot

L'analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) de l'extrait brut des écorces de noyaux d'abricot dans l'eau a révélé un mélange complexe de composés bioactifs [1], chacun présentant des pourcentages de surface variables, soulignant son potentiel en tant qu'agent réducteur et stabilisant naturel [2], pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer (NPs).

Les composés identifiés par HPLC dans l'extrait brut des écorces de noyaux d'abricot sont les suivants : l'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) avec un pourcentage de 0,502 %, le pyrocathécol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) à 0,359 %, la salicine ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$) à 0,344 %, l'esculine ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_9$) à 0,300 %, la caféine ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$) à 0,361 %, l'acide vanillique ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$) à 2,672 %, la rutine ($\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$) à 0,558 %, la vanilline ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$) à 0,300 %, l'acide caféique ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$) à 1,096 %, l'acide salicylique ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) à 0,335 % et l'acide énamique ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$) à 1,598 %.

De nombreux composés non sont pas identifiés présentant des pourcentages de surface significatifs, tels que 2,133 %, 0,975 %, 7,254 %, 4,214 %, 0,666 %, 0,305 %, 0,770 %, 0,377 %, 4,927 %, 6,205 %, 4,450 %, 2,203 %, 7,968 %, 5,511 %, 2,677 %, 3,086 %, 6,417 %, 3,413 %, 1,848 %, 6,892 %, 3,490 %, 5,525 %, 2,278 % et 5,451 %, confirment la complexité chimique de l'extrait. Ce mélange de phénols [3], flavonoïdes [4], acide

organiques [5] , et autres composés confère d'excellentes propriétés réductrices [4], stabilisantes et antioxydantes, en faisant un candidat prometteur pour la synthèse écologique des NPs d'oxyde de fer.

Tableau IV.1. Composition chimique de l'extrait brut des écorces de noyaux d'abricot par extraction à l'eau chaude identifiée par HPLC.

écorces de noyaux d'abricot	Ref
Xylanes (xylooligomères ou xylose)	[6-8]
Glucides (sucres, glycosides et amidon)	[6]
Acide acétique	[7]
Acides uroniques	[6]
Lignine	[7, 9]

IV.3 Caractérisation de nanoparticules synthétisées

IV.3.1 Analyse par IR-TF ϵ - Fe_2O_3 NPs et Fe_3O_4 NPs

Le spectre FT-IR des nanoparticules ϵ - Fe_2O_3 est présenté dans la figure IV.1 (a) La large bande observée à 3379 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles ($-\text{OH}$). Les bandes d'absorption situées autour de 1650 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de flexion asymétrique et symétrique de la liaison $\text{C}=\text{O}$. La bande proche de 1350 cm^{-1} est associée aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{O}$, traduisant la présence de groupes fonctionnels organiques, probablement issus des composés résiduels de l'extrait de peau de noyau d'abricot utilisé lors de la synthèse [10] . En dessous de 648 cm^{-1} , une bande intense est attribuée au mode d'élongation $\text{Fe}-\text{O}$, avec une absorption caractéristique de l' ϵ - Fe_2O_3 identifiée à 560 cm^{-1} [10] . La figure IV.1 (b) illustre le spectre FT-IR des nanoparticules de Fe_3O_4 . Selon la littérature, aucune bande d'absorption n'apparaît généralement au-delà de 600 cm^{-1} pour la magnétite. L'apparition d'une bande intense vers 1000 cm^{-1} confirme ainsi la présence de la phase magnétite [11] .

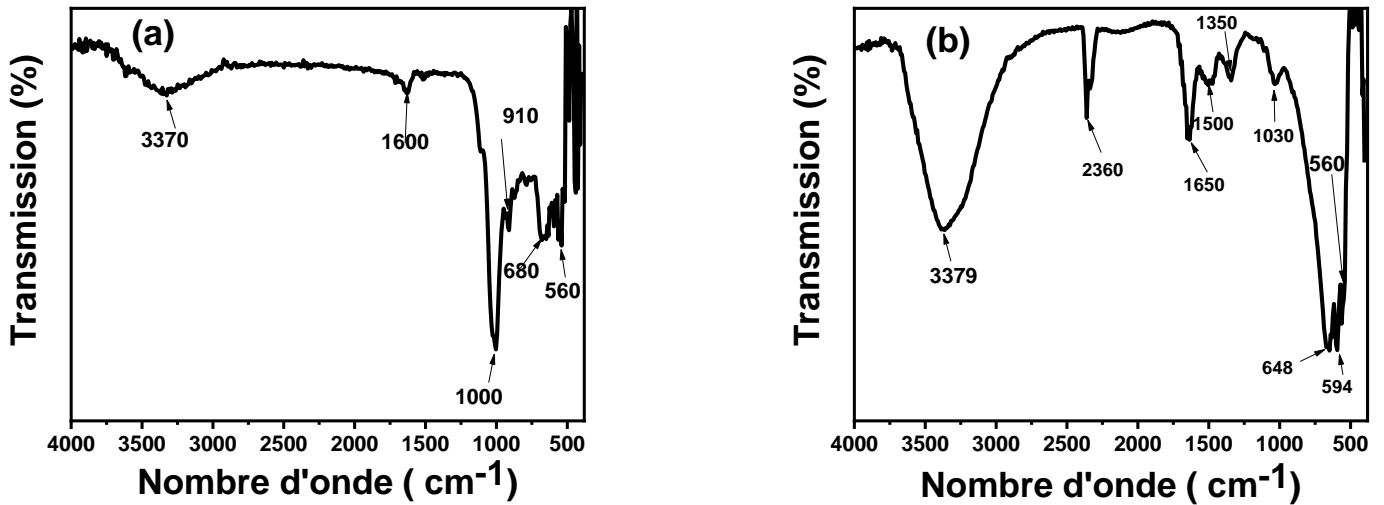


Figure IV.1. Spectres IR-TF des nanoparticules (a) ϵ -Fe₂O₃. (b) Fe₃O₄

IV.3.2 Analyse par DRX de ϵ -Fe₂O₃ NPs et Fe₃O₄ NPs

Diffractionogramme DRX de ϵ -Fe₂O₃ NPs et de Fe₃O₄ NPs sont représentés sur les figures IV.2 (a-b). Sur le spectre de ϵ -Fe₂O₃ NPs ils existent des pics caractéristiques à 18,57° (002), 30,59° (013), 35,50° (210), 43,27° (114), 57,00° (311), 62,70° (322) et 81,60° (422), confirmant leur structure orthorhombique (JCPDS n° 98-017-3025) [12, 13]. Ces résultats confirment la synthèse de la phase ϵ -Fe₂O₃ NPs.

De même, Fe₃O₄ NPs présentent des pics caractéristiques à 18,13° (111), 30,30° (022), 35,92° (113), 43,87° (004), 72,81° (026) et 78,95° (444), correspondant également à une structure orthorhombique (JCPDS n° 98-009-6012). Ces observations confirment la réussite de la synthèse de la phase Fe₃O₄ NPs.

La taille cristalline a également été déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies de diffraction les plus intenses, en utilisant l'approximation de Scherrer, qui considère que l'élargissement des pics est dû à la faible dimension des cristallites (Équation 1) : [14]

$$L = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{IV.1}$$

Où L représente la taille d'un cristal, λ la longueur d'onde des rayons X, θ l'angle de diffraction de Bragg et β la FWHM du pic de diffraction.

Les tailles d'un cristal moyennes des nanoparticules ont été estimées à environ 30 nm pour les cristaux des Fe₃O₄ et 70 nm pour celles de ϵ -Fe₂O₃. Ces valeurs ont été obtenues

respectivement à partir de la FWHM du pic de diffraction (111) pour Fe_3O_4 et du pic (210) pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

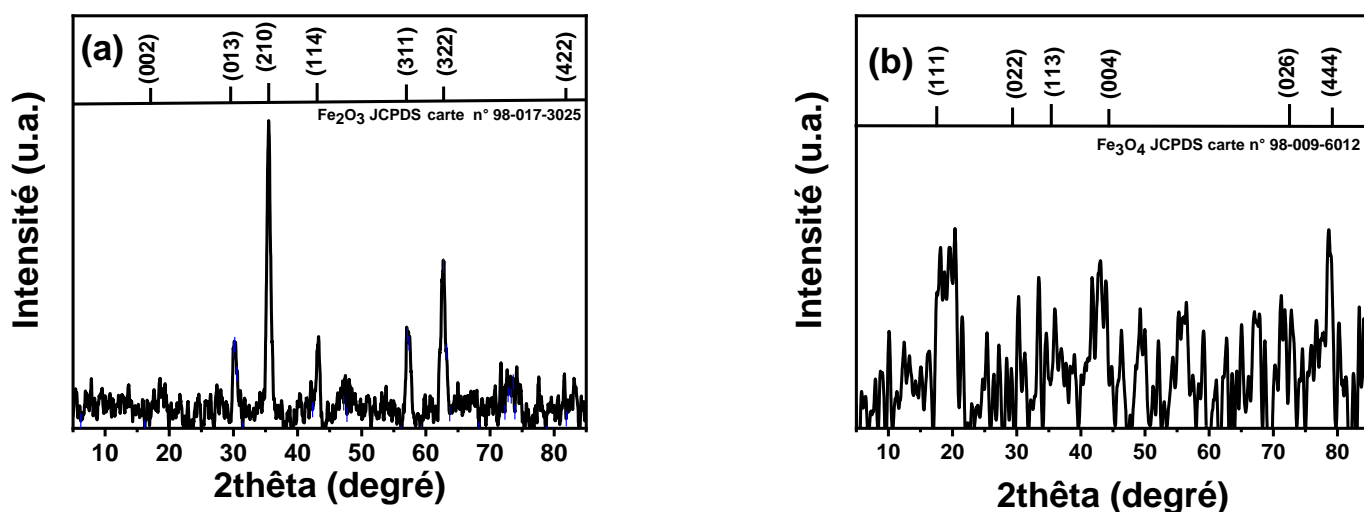
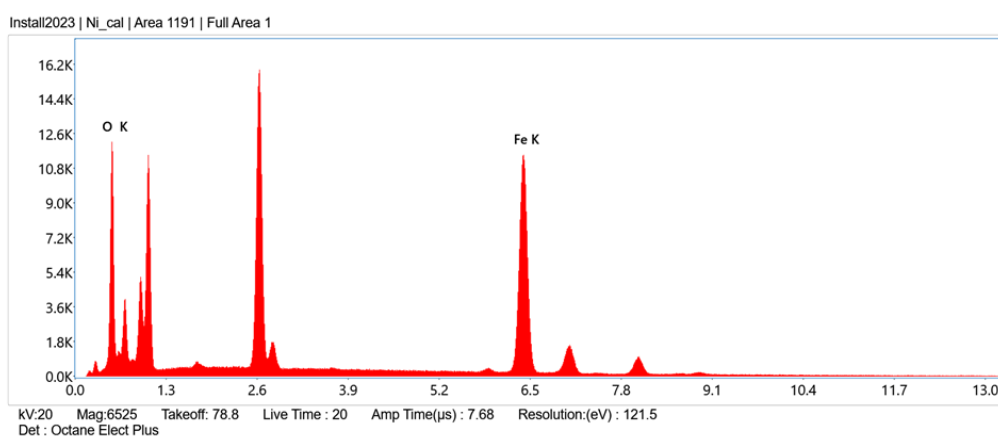
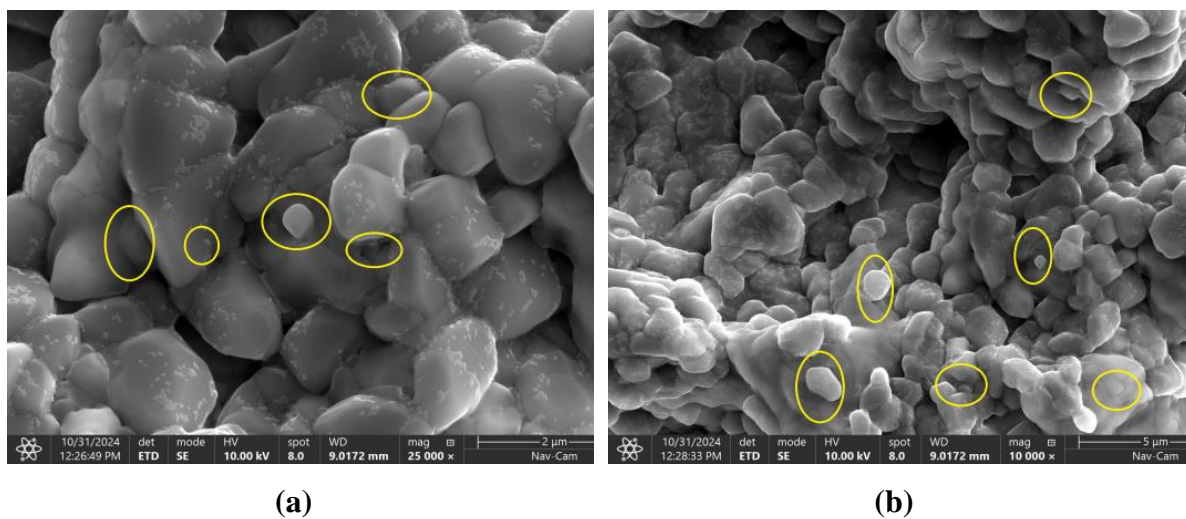


Figure IV.2. DRX de (a) $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs et (b) Fe_3O_4 NPs.

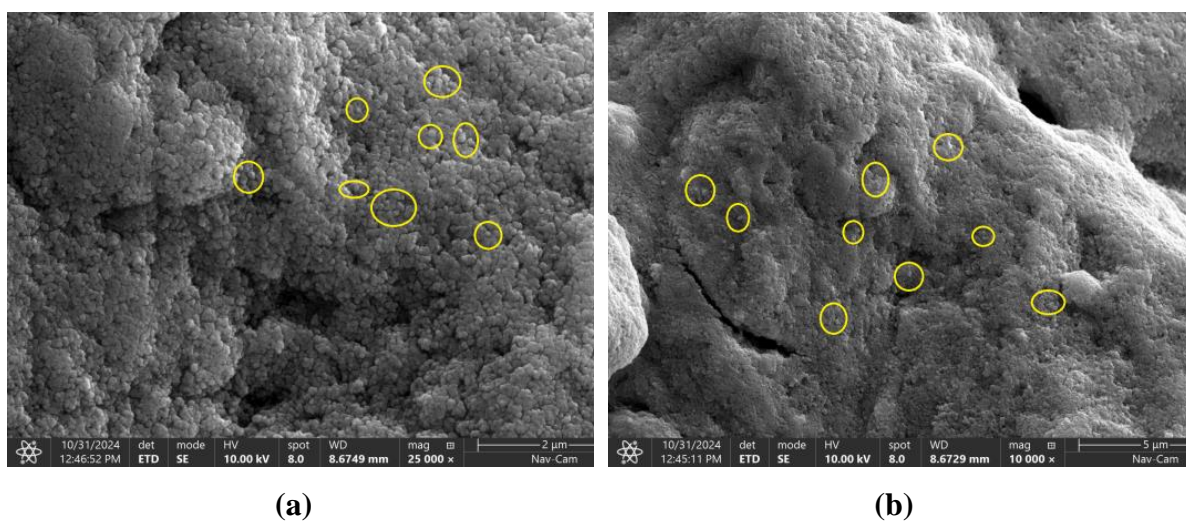
IV.3.3 L'analyse par MEB et EDX de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs et Fe_3O_4 NPS

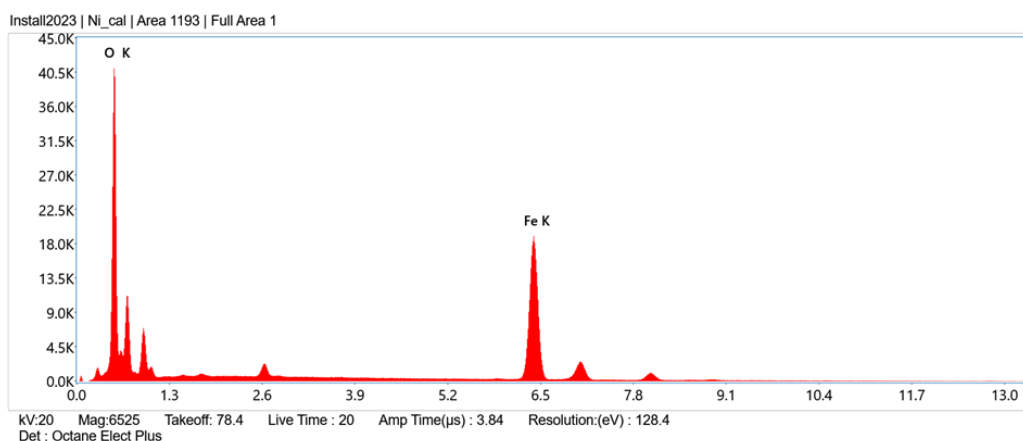
Les images MEB ont confirmé la synthèse réussie des nanoparticules de Fe_3O_4 et de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figure IV.3.a-c). Celles-ci présentent une structure cristalline bien définie. L'analyse EDX a corroboré ces résultats, en mettant en évidence des variations de composition liées aux conditions de synthèse et à la phase d'oxyde de fer formée. Pour le Fe_3O_4 , l'oxygène représentait 26,0 % en poids (soit 55,1 % en concentration atomique), tandis que le fer constituait 74,0 % en poids (soit 44,9 % en concentration atomique), confirmant ainsi la présence de la magnétite. Dans le cas du $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, l'oxygène atteignait 41,8 % en poids (71,5 % atomique), contre 58,2 % en poids (28,5 % atomique) pour le fer, validant ainsi la formation de cette phase. Enfin, des pics supplémentaires observés dans le spectre EDX suggèrent l'incorporation d'éléments issus de l'extrait de peau de noyau d'abricot dans la composition des nanoparticules [15] (Figure IV.4 a-c).



(c)

Figure IV.3. Images MEB de Fe_3O_4 NPs, (a) ($5\mu\text{m}$, $10000\times$) (b) ($2\mu\text{m}$, $25000\times$) (c) spectre EDX de Fe_3O_4 NPs.





(c)

Figure IV.4. Images MEB de ε -Fe₂O₃ NPs, (a) (5 μ m, 10000x) (b) (2 μ m, 25000x) (c) spectre EDX de ε -Fe₂O₃ NPs.

IV.3.4 L'analyse thermogravimétrique (TGA/DTG) ε -Fe₂O₃ NPs et Fe₃O₄ NPs

Les figures (IV.5.a-d) présentent la stabilité thermique et les profils de décomposition des nanoparticules de Fe₃O₄ (a-b) et de ε -Fe₂O₃ (c-d).

Les nanoparticules de Fe₃O₄ subissent un processus de décomposition en quatre étapes, conduisant à une masse résiduelle de 40,65 % à 800 °C. La première étape correspond à une perte de masse de 10,4 % entre 50 et 75 °C, suivie d'une perte de 6,9 % entre 75 et 150 °C, principalement attribuées à l'évaporation de l'eau adsorbée. Une perte plus importante, de 39,4 %, est enregistrée entre 150 et 235 °C et se prolonge jusqu'à 800 °C, en lien avec la déshydratation et la décomposition des substances organiques. Une perte supplémentaire de 2 % est due à la dégradation de groupes fonctionnels organiques (polyphénols, flavonoïdes et protéines) issus de l'extrait de noyau d'abricot, adsorbés ou faiblement liés à la surface des nanoparticules.

Selon le diagramme de phase du système Fe–O, ces évolutions thermiques s'accompagnent de transformations structurales. Ainsi, entre 200 et 300 °C, les nanoparticules de Fe₃O₄ s'oxydent progressivement en γ -Fe₂O₃. Ensuite, dans la gamme 300–600 °C, cette phase métastable se transforme en α -Fe₂O₃, phase la plus stable thermodynamiquement. Au-delà de 600 °C, α -Fe₂O₃ devient dominante.

En comparaison, les nanoparticules de ε -Fe₂O₃ présentent une stabilité thermique nettement supérieure, conservant 92,7 % de leur masse initiale à 800 °C à travers un

processus de décomposition en quatre étapes. Une faible perte de 0,95 % est observée entre 50 et 120 °C, suivie d'une perte de 1,61 % entre 120 et 250 °C, correspondant à l'élimination de l'eau adsorbée et des composés volatils issus de l'extrait de coque d'abricot. La troisième étape, entre 250 et 350 °C, entraîne une perte de 2,05 %, due à la dégradation progressive des composés organiques. Enfin, une perte supplémentaire de 1,56 % est enregistrée entre 350 et 620 °C, liée à la décomposition des groupes organiques structuraux (polyphénols, flavonoïdes et protéines) adsorbés à la surface des nanoparticules.

Du point de vue du diagramme de phase, la phase ϵ - Fe_2O_3 est une phase métastable qui peut se transformer en α - Fe_2O_3 à haute température. Cette transition structurale est généralement observée dans la plage 500–700 °C, selon la taille des particules et les conditions atmosphériques (ϵ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3)

Cependant, dans le cas présent, l'absence de perte de masse significative au-delà de 620 °C suggère que cette transformation reste limitée ou progressive, ce qui confirme la grande stabilité thermique relative de ϵ - Fe_2O_3 dans les conditions expérimentales étudiées.

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que, bien que les deux matériaux évoluent vers la phase stable α - Fe_2O_3 à haute température, les nanoparticules de Fe_3O_4 subissent des transformations plus précoces et plus marquées (200–600 °C), tandis que ϵ - Fe_2O_3 conserve sa structure sur une plus large plage de température, traduisant une meilleure stabilité thermique globale.

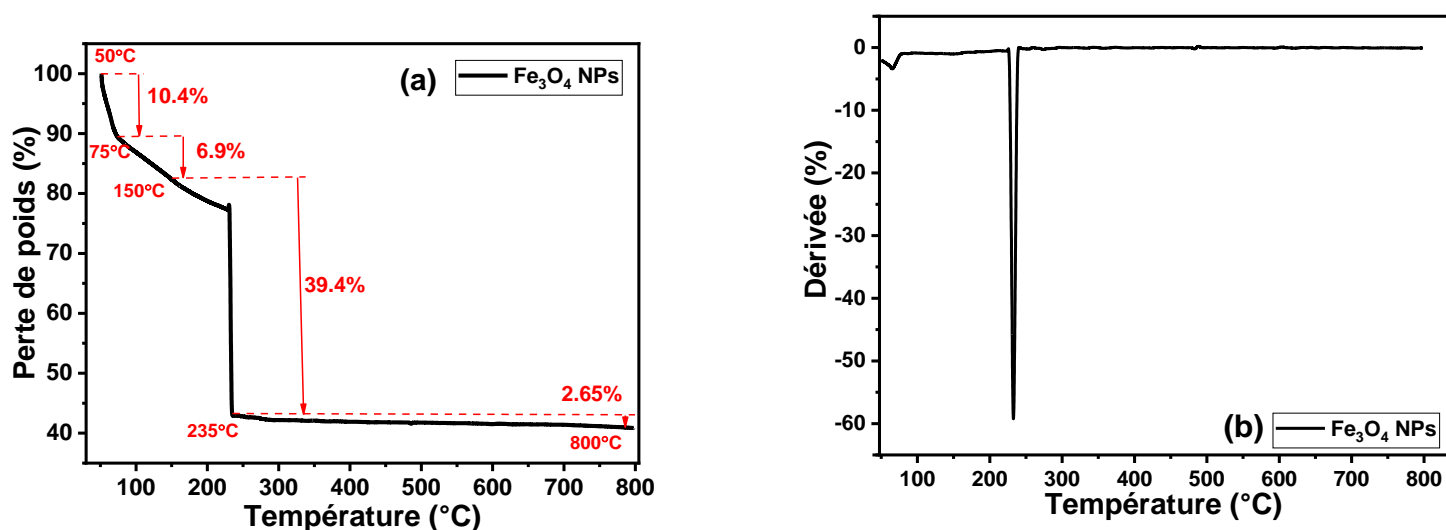


Figure IV.5. Comportement thermique des (ATG-DTA) des nanoparticules (a)

Courbe TGA du Fe_3O_4 , (b) Courbe DTA du Fe_3O_4 ,

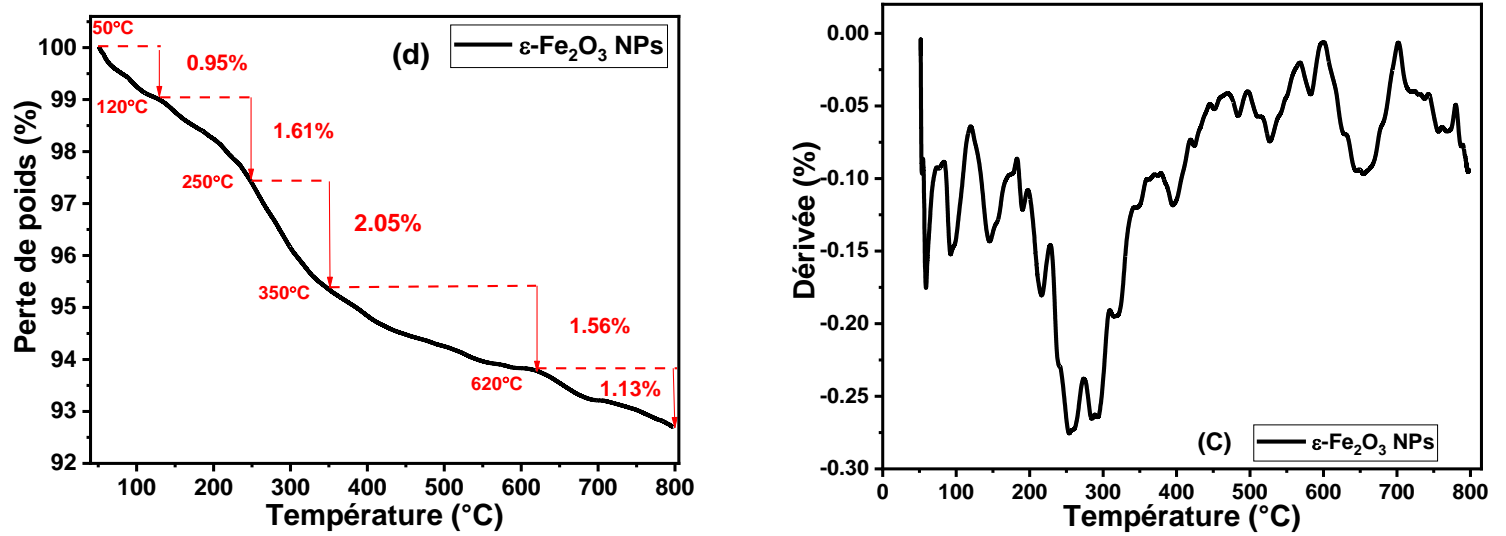


Figure IV.6. Comportement thermique des (ATG-DTA) des nanoparticules (d) Courbe TGA et (c) Courbe DTA du $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tableau IV.2. Perte de masse de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs et Fe_3O_4 NPs lors de l'analyse gravimétrique (ATG).

Propriétés	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs		Fe_3O_4 NPs	
	T (°C)	Masse perdue (%)	T (°C)	Masse perdue (%)
1 ^{ère} perte de poids	50–120	0.95	50–75	10.4
2 ^{ème} perte de poids	120–250	1.61	75–150	6.9
3 ^{ème} perte de poids	250–350	2.05	150–235	39.4
4 ^{ème} perte de poids	350–620	1.56	235–800	2.65
5 ^{ème} perte de poids	620–800	1.13	/	/
Résiduel à 800°C	800	92.89	800	41

IV.4 Propriétés optiques de ϵ -Fe₂O₃ NPs et de Fe₃O₄ NPs

IV.4.1 Réflectance

Comme le montre la figure IV.6, les nanoparticules de Fe₃O₄ et d' ϵ -Fe₂O₃ présentent une réflectance constante d'environ 0,05 sous lumière incidente pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 600 nm, avant d'augmenter progressivement jusqu'à 0,37.

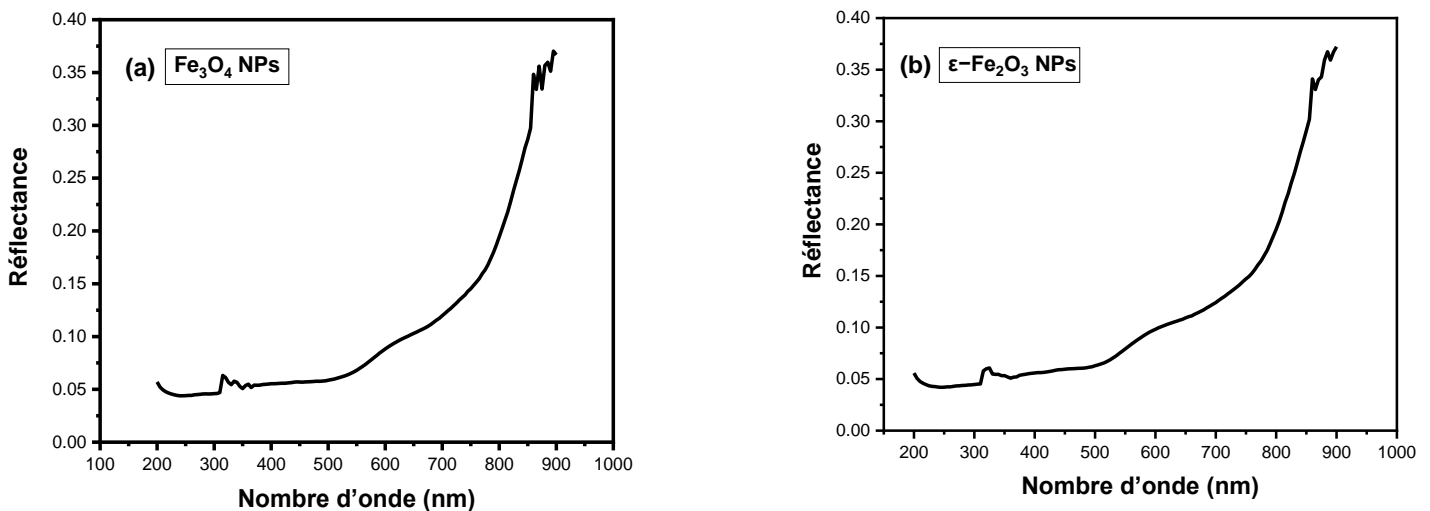


Figure IV.7. Réflectance des nanoparticules de Fe₃O₄ et d' ϵ -Fe₂O₃.

IV.4.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction peut être déterminé à l'aide de l'équation suivante [16] :

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad \text{IV.2}$$

Où R représente la réflectance, définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière réfléchie et celle de la lumière incidente (grandeur sans dimension, comprise entre 0 et 1), et n correspond à l'indice de réfraction du matériau. Figure IV.7.(a-b) illustre l'indice de réfraction des nanoparticules de Fe₃O₄ et d' ϵ -Fe₂O₃. Les deux présentent une évolution similaire : l'indice de réfraction diminue d'une valeur maximale de 1,45 à 1,05, puis se stabilise.

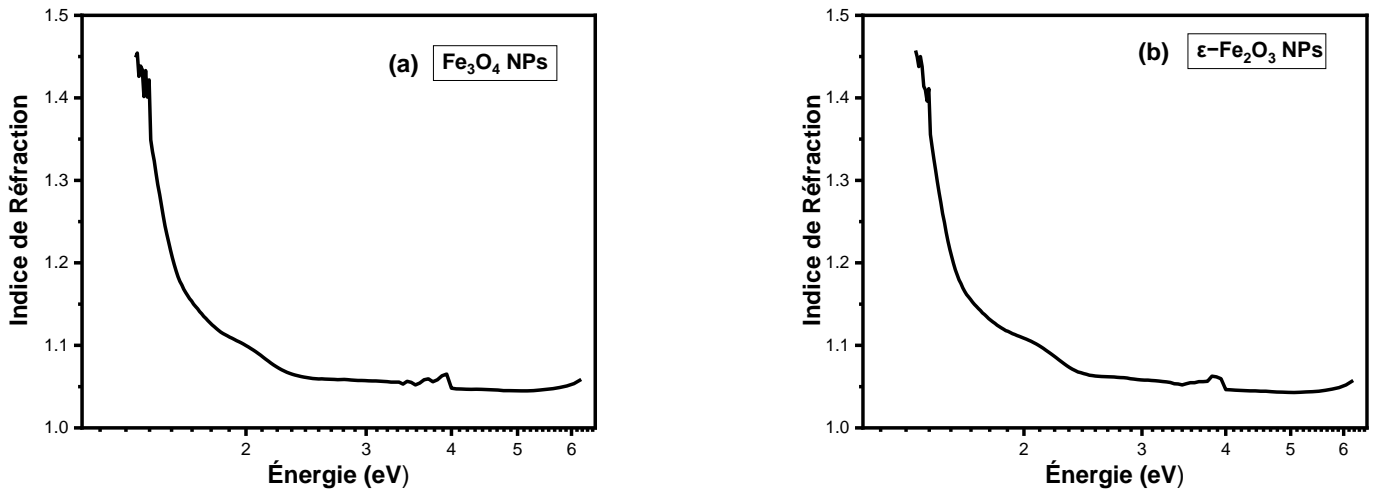


Figure IV.8. Indice de réfraction des nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

IV.4.3 Bande interdite (Band Gap)

Les transitions électroniques constituent le facteur clé de l'absorption de la lumière et peuvent être décrites par l'équation de Tauc[17]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{IV.3}$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, α le coefficient d'absorption, A une constante, h la constante de Planck, et n un exposant dépendant du type de transition.

Les valeurs permises de n sont $1/2$ et 2 pour les transitions directes et indirectes respectivement, tandis que les valeurs $3/2$ et 3 sont interdites [18]. Les observations expérimentales indiquent que n se situe dans l'intervalle $0,925\text{--}1,083$, suggérant une transition électronique directe possible. La bande interdite (E_g) est déterminée à partir du tracé de Tauc en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ jusqu'à l'axe des énergies. Figure IV.8. (a-b) illustre la relation entre $(\alpha h\nu)^2$ et l'énergie des photons ($h\nu$) pour les nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Les valeurs estimées de la bande interdite sont : $E_g(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 2,59 \text{ eV}$ et $E_g(\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 2,75 \text{ eV}$

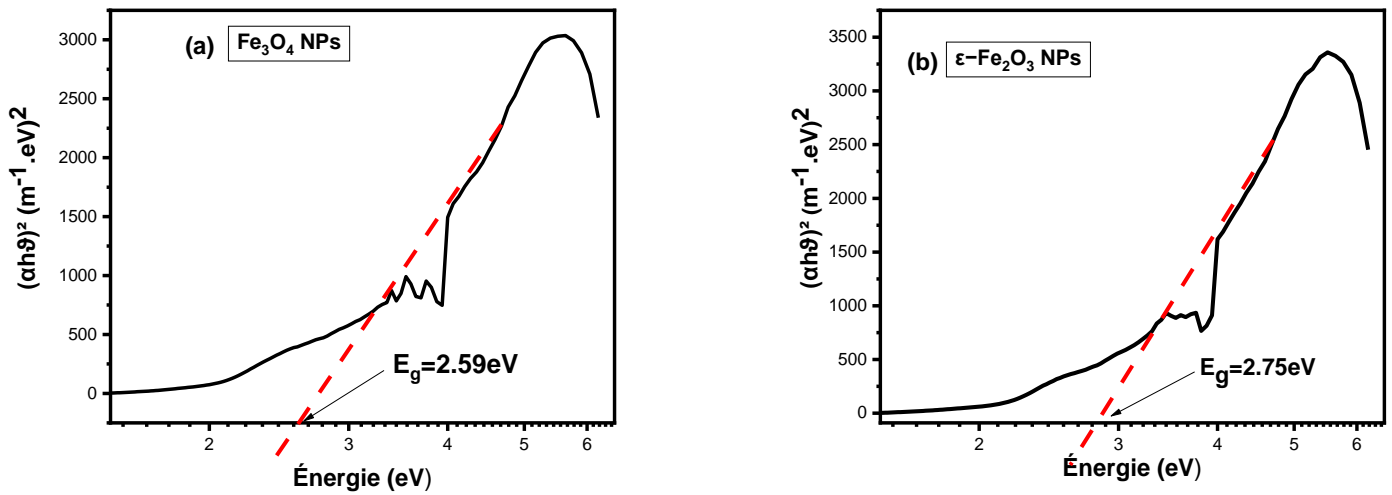


Figure IV.9.Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour les nanoparticules de Fe_3O_4 et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

IV.4.4 Conductivité optique (σ)

La conductivité optique (σ) est déterminée à l'aide de la relation suivante [17] :

$$\sigma = \frac{cn\alpha}{4\pi} \quad \text{IV.4}$$

Où σ est la conductivité optique, c la vitesse de la lumière dans le vide, n l'indice de réfraction et α le coefficient d'absorption.

La variation de la conductivité optique en fonction de l'énergie des photons pour les nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est représentée respectivement dans les Figure IV .9. (a.b) Les résultats montrent que, pour les nanoparticules de Fe_3O_4 , la conductivité optique augmente entre 1,37 eV et 6,2 eV avant de se stabiliser. Dans le cas des nanoparticules $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, une tendance similaire est observée, avec une augmentation de 1,35 eV à 6,22 eV suivie d'un plateau.

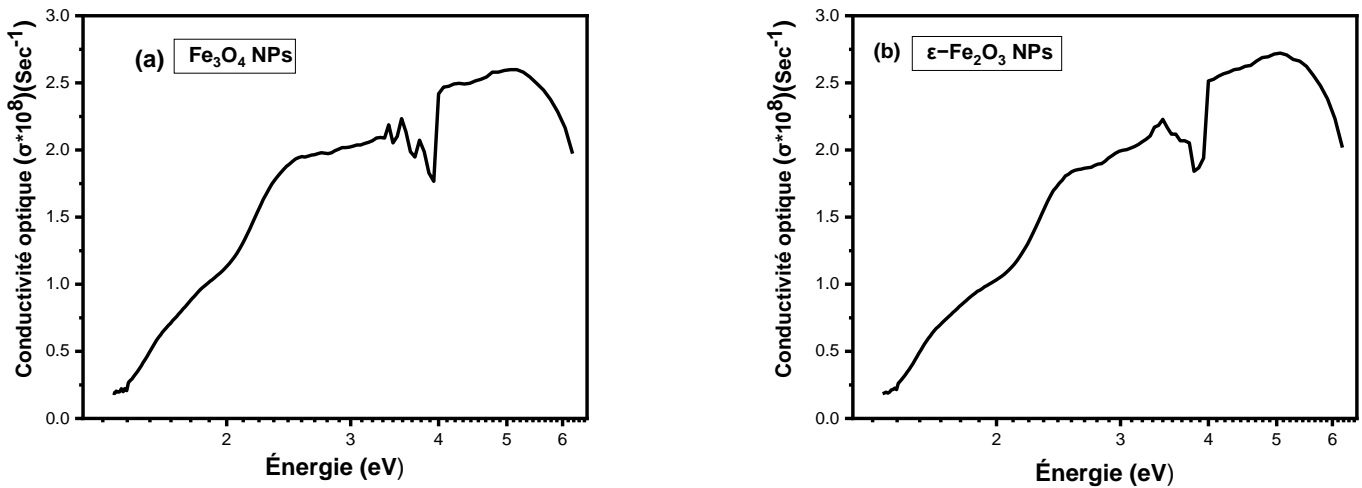


Figure IV.10. Conductivité optique des nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de l'énergie des photons.

IV.4.5 Coefficient d'extinction (k)

Le coefficient d'extinction (k) est calculé à l'aide de l'équation suivante [17] :

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{IV.5}$$

Où k représente le coefficient d'extinction, α est le coefficient d'absorption, λ la longueur d'onde de la lumière, et π la constante mathématique.

Étant donné que k dépend de la longueur d'onde de la lumière, le coefficient d'extinction des nanoparticules de Fe_3O_4 varie d'une valeur minimale de 39 à un maximum de 300. De même, pour les nanoparticules d' $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, k fluctue entre 37 et un maximum de 280, comme l'illustre la figure IV.10.(a.b). Une valeur élevée de k traduit une absorption lumineuse plus importante, ce qui rend ces matériaux particulièrement adaptés aux applications photothermiques et de détection.

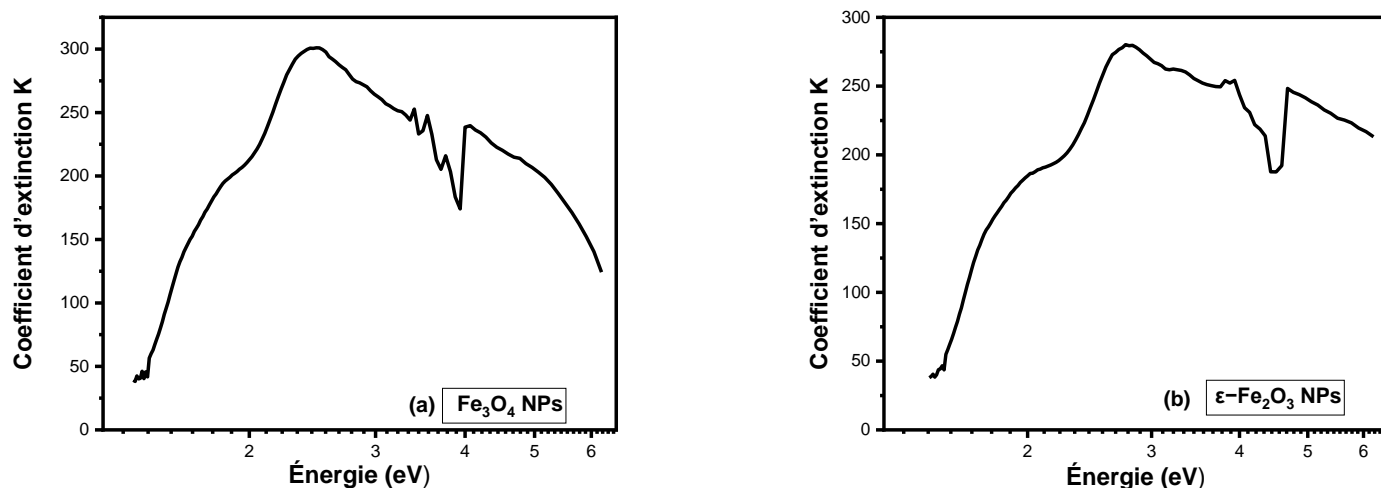


Figure IV.11. Coefficient d'extinction des nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en fonction de l'énergie des photons.

Le matériau présente une variation remarquable de la réflectance en fonction de la longueur d'onde, signe d'un comportement cristallin photonique, un atout pour les capteurs optiques, les dispositifs à cristaux liquides et les applications photoniques nécessitant des motifs de réflexion stables. Ses faibles valeurs d'indice de réfraction suggèrent une transparence élevée et une diffusion minimale, essentielles pour les revêtements optiques. La bande interdite mesurée (2,50–2,75 eV) confirme sa nature semi-conductrice avec absorption de la lumière visible, ce qui le rend adapté à la photocatalyse, à la photodétection et à la détection. Sa large conductivité optique (1,35–6,22 eV) permet une absorption efficace du proche infrarouge à l'ultraviolet, renforçant ainsi son potentiel pour les applications optoélectroniques et photocatalytiques. Les valeurs très élevées du coefficient d'extinction (k) reflètent une forte densité d'états électroniques et de porteurs libres, suggérant un comportement optique métallique. L'ensemble de ces propriétés fait de ce matériau un excellent candidat pour les revêtements photothermiques, le blindage électromagnétique et les revêtements noirs à large bande.

IV.5 Caractérisation des nanocomposites synthésés

IV.5.1 L'analyse IR-TF de kaolinite, Fe_3O_4 /kaolinite et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite

Le spectre IR-TF de la kaolinite (Figure IV.11.) présente des pics caractéristiques à 3695 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} (vibration d'élongation O–H), 1640 cm^{-1} (déformation H–O–H), 1035

cm^{-1} (élongation Si–O), ainsi qu'à 910 cm^{-1} et 796 cm^{-1} (vibrations Al–O–Si)[19, 20]. Le spectre IR-TF du nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ révèle une bande Fe–O à 570 cm^{-1} [21-23]

Dans le spectre IR-TF du nanocomposite $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$, de nouvelles bandes sont observées à 3690 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} , correspondant à l'élongation O–H de la kaolinite et de l'extrait, ainsi qu'à 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , attribuées à l'élongation C–H des groupes aliphatiques. Un pic intense apparaît à 1730 cm^{-1} (élongation C=O des esters et groupes carboxyliques de l'extrait), accompagné d'un pic à 1400 cm^{-1} (déformation C–H) et d'un autre à 1230 cm^{-1} (élongation C–O). De plus, le pic à 2350 cm^{-1} correspond à l'élongation asymétrique du CO_2 , probablement issu de l'air ambiant lors de l'analyse. Les pics à 1030 cm^{-1} (élongation Si–O) ainsi qu'à 912 cm^{-1} et 794 cm^{-1} (vibrations Al–O–Si) ont également été détectés [20, 21, 23].

Le spectre IR-TF du nanocomposite $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ présente des bandes Fe–O à 478 cm^{-1} , 560 cm^{-1} et 740 cm^{-1} , révélant des modes vibrationnels distincts dans la structure[24]. Le spectre du nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ montre quant à lui une bande Fe–O à 578 cm^{-1} [25].

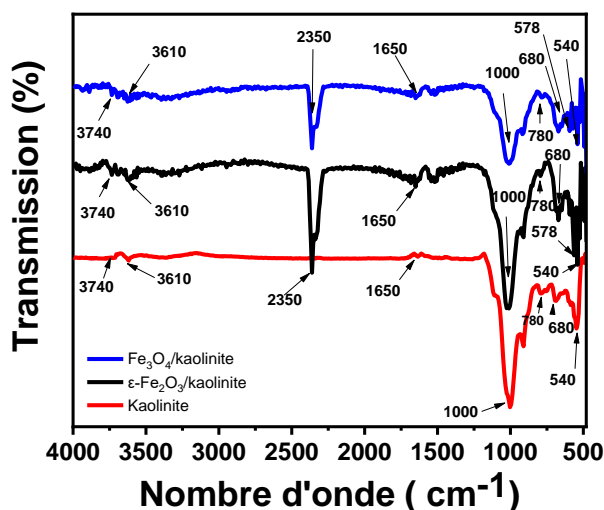


Figure IV.12. Spectres IR-TF de (a) la kaolinite brute, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ nanocomposite et (c) $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ nanocomposite.

IV.5.2 Analyse par DRX de kaolinite, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$

L'analyse par DRX de kaolinite, de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ ont été présentés sur la (Figure IV.12) révélés des modifications de la structure cristalline ainsi que des

transitions de phase après l'incorporation des nanoparticules d'oxyde de fer, confirmant leur interaction réussie avec le réseau de la kaolinite.

L'analyse de la kaolinite pure a montré des pics de diffraction aux angles 2θ de $12,33^\circ$, $20,89^\circ$, $24,92^\circ$, $26,48^\circ$, $39,48^\circ$, $40,34^\circ$, $50,33^\circ$, $59,99^\circ$, $61,94^\circ$, $68,12^\circ$ et $75,65^\circ$, correspondant respectivement aux plans (001), (110), (002), (01-1), (113), (200), (014), (133), (333) et (33-2). Ces pics sont cohérents avec la structure en feuillets de la kaolinite et correspondent à la carte JCPDS n° 14-0164 [26]. Le pic dominant (001) à $12,33^\circ$ reflète l'espacement basal, tandis que les réflexions secondaires indiquent une forte cristallinité et pureté du matériau.

Dans le nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$, en plus des pics de la kaolinite, de nouvelles réflexions sont apparues à $30,09^\circ$ (220), $35,42^\circ$ (311), $43,08^\circ$ (400), $53,41^\circ$ (422), $57,08^\circ$ (511) et $62,66^\circ$ (440), correspondant à la structure spinelle cubique de Fe_3O_4 , conformément à la carte JCPDS n° 19-0629 [27]. Ces pics confirment l'incorporation réussie des nanoparticules de Fe_3O_4 NPs. De légers déplacements des pics de la kaolinite suggèrent des distorsions du réseau ou des contraintes induites par l'incorporation de Fe_3O_4 , indiquant des interactions entre les nanoparticules et la matrice de kaolinite.

Dans le nanocomposite $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$, les pics caractéristiques de la kaolinite ont été observés, ainsi que de nouveaux pics à $36,80^\circ$ (210), $39,30^\circ$ (220), $55,88^\circ$ (311) et $79,73^\circ$ (422), correspondant à la structure orthorhombique de l' $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS n° 16-0653) [13, 28]. Ces signaux confirment l'incorporation de l' $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans la matrice de kaolinite. La stabilité post-incorporation de la structure cristalline de la kaolinite démontre sa résilience et son efficacité en tant que matériau de support pour les nanoparticules d'oxyde de fer.

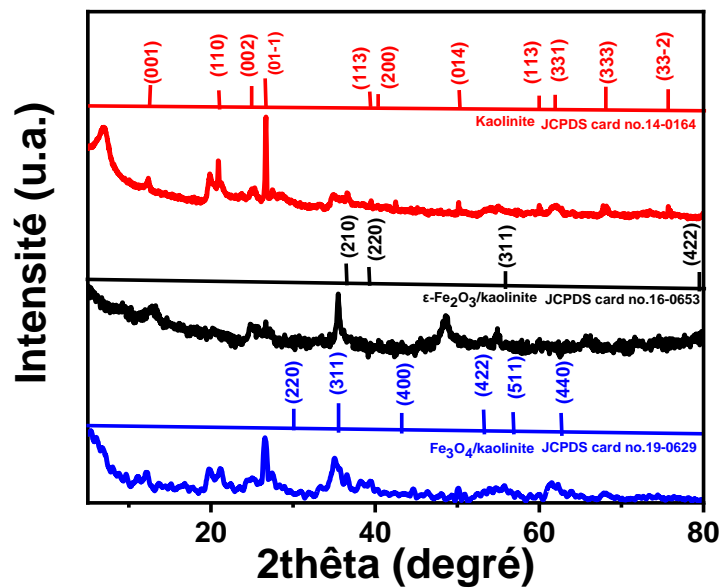


Figure IV.13. Profils de DRX de la kaolinite pure (rouge) et des nanocomposites Fe_3O_4 /kaolinite (bleu) et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite (noir).

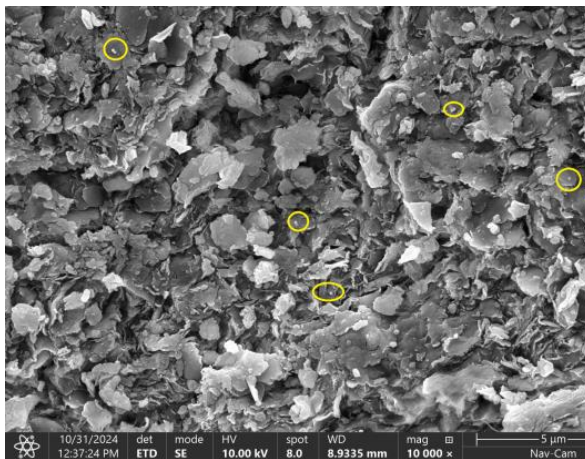
IV.5.3 L'analyse par MEB et EDX de Fe_3O_4 /kaolinite et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite nanocomposites

Les images MEB avant l'étude d'adsorption du bleu de méthylène ont confirmé l'intégration réussie des nanoparticules de Fe_3O_4 et de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans les couches de kaolinite (avant l'étude d'adsorption (Figure IV .13.14. a-c), La morphologie non uniforme du nanocomposite a favorisé l'augmentation de la surface spécifique et pourrait modifier ses caractéristiques fonctionnelles. Les nanocomposites présentent une structure cristalline bien formée, où les nanoparticules (de 30 à 70 nm) sont uniformément dispersées dans la matrice de kaolinite, indiquant une incorporation efficace des phases d'oxyde de fer. Ces observations sont en accord avec l'analyse EDX, qui a révélé des différences de composition influencées par les conditions de synthèse et la nature de la phase d'oxyde de fer avant et après adsorption (Figure IV 13.14.et Tableau IV .3.).

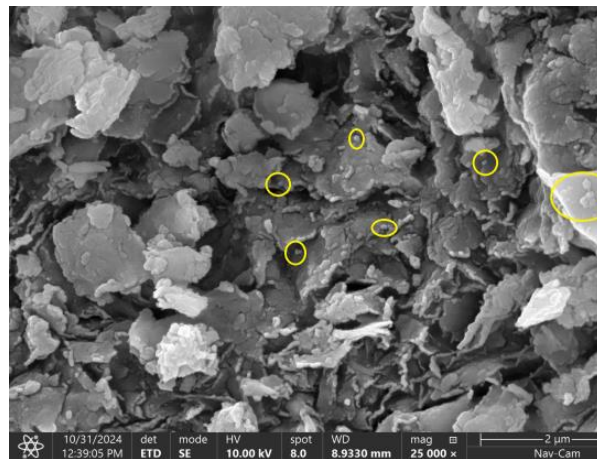
Dans le nanocomposite Fe_3O_4 /kaolinite, l'oxygène (48,65 % en poids, 57,96 % en atomes) et le fer (19,04 % en poids, 6,51 % en atomes) sont les principaux éléments, confirmant la présence de magnétite. L'aluminium (4,29 % en poids, 3,00 % en atomes) et le silicium (8,77 % en poids, 5,91 % en atomes) proviennent de la kaolinite. La teneur en carbone (15,65 % en poids, 24,92 % en atomes) est probablement due à des résidus organiques ou

au carbone atmosphérique adsorbé. Le nanocomposite ϵ -Fe₂O₃/kaolinite présente des niveaux plus élevés d'oxygène (55,78 % en poids, 72,55 % en atomes), de silicium (13,33 % en poids, 9,89 % en atomes) et d'aluminium (6,86 % en poids, 5,24 % en atomes), traduisant une répartition élémentaire différente selon la phase d'oxyde de fer. Sa plus faible teneur en carbone (2,06 % en poids, 3,10 % en atomes) suggère une synthèse plus propre ou une réduction des résidus carbonés.

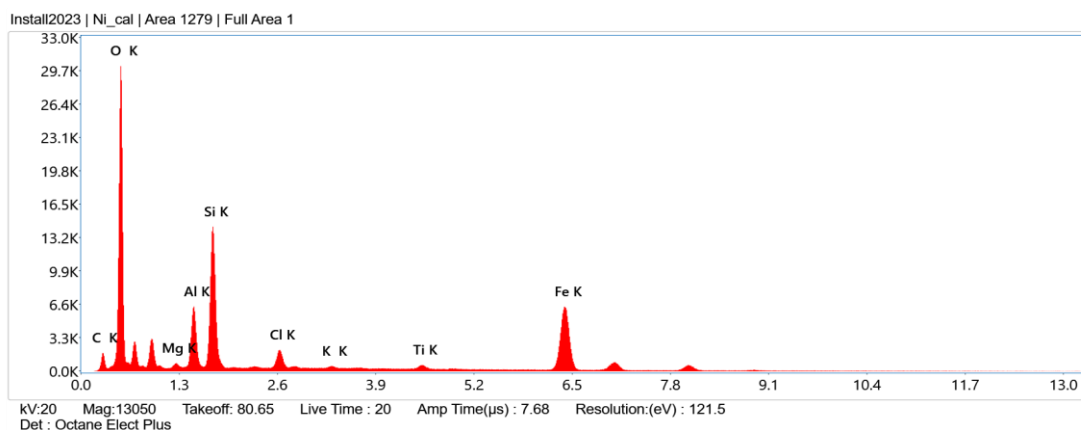
Des éléments traces, tels que le magnésium, le chlore, le potassium et le titane, ont été détectés dans les deux nanocomposites, probablement incorporés au cours de la synthèse. Ils pourraient contribuer à leur stabilité [29]. L'analyse XRF a confirmé la synthèse réussie des deux nanocomposites. Leur forte teneur en fer (53,53 % pour Fe₃O₄/kaolinite et 53,61 % pour ϵ -Fe₂O₃/kaolinite) indique une formation robuste des nanoparticules (Tableau IV 4). Les impuretés mineures (<2 %) n'ont pas affecté l'intégrité structurale ni les performances des nanocomposites. Les éléments principaux de la kaolinite (Al et Si) sont présents en quantités significatives : 10,95 % et 11,93 % d'Al, ainsi que 27,24 % et 25,70 % de Si dans Fe₃O₄/kaolinite et ϵ -Fe₂O₃/kaolinite, respectivement. Ces variations soulignent l'influence de la phase d'oxyde de fer et des conditions de synthèse.



(a)

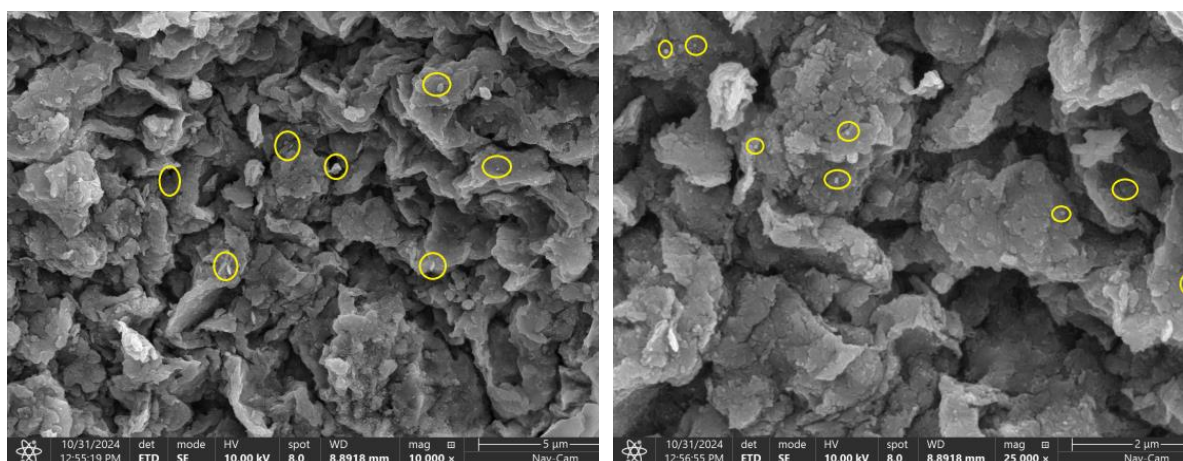


(b)



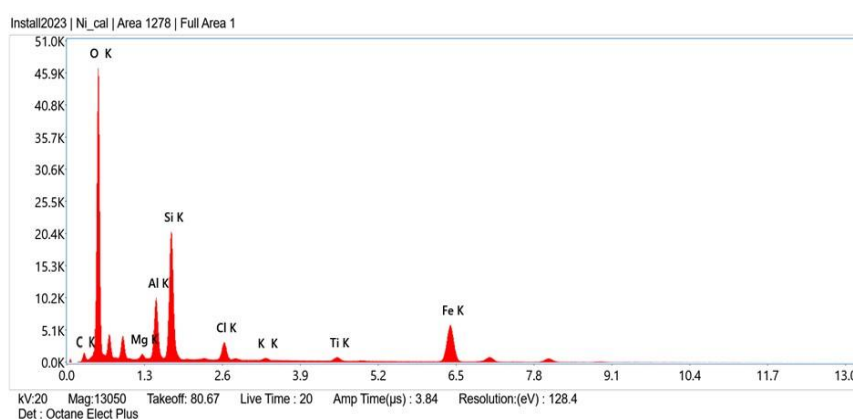
(c)

Figure IV.14. Images MEB des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ nanocomposite (a) ($5\ \mu\text{m}$, 10000x), (b)($2\ \mu\text{m}$,25000x) et (c) EXD de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ nanocomposite.



(d)

(e)



(f)

Figure IV.15. Images MEB des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ nanocomposite (a) ($5\ \mu\text{m}$, 10000x), (b)($2\ \mu\text{m}$,25000x) et (c) EXD de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ nanocomposite

Tableau IV.3. Composition élémentaire de Fe₃O₄/kaolinite et ε-Fe₂O₃/kaolinite nanocomposites obtenu par EDX (Avant l'étude d'adsorption).

Élément	Fe ₃ O ₄ /kaolinite	ε-Fe ₂ O ₃ /kaolinite
C K	24.92	3.10
O K	57.96	72.55
Mg K	0.40	0.78
Al K	3.00	5.24
Si K	5.91	9.89
Cl K	0.80	1.45
K K	0.20	0.19
Ti K	0.30	0.39
Fe K	6.51	6.40
Total	100.00	100.00

Tableau IV.2. Composition élémentaire de Fe_xO_y/kaolinite nanocomposites donnée par XRF après absorption au bleu de méthylène.

Composition	Fe ₃ O ₄ /Kaolinite nanocomposites	ε-Fe ₂ O ₃ /Kaolinite nanocomposites
Éléments	atomique %	atomique %
Sb	0.00	0.01
Mo	0.10	0.10
Nb	0.09	0.09
Zr	0.08	0.07
Sr	0.02	0.01
Rb	0.00	0.00
As	0.00	0.01
Zn	0.06	0.03

Cu	0.02	0.02
Ni	0.00	0.03
Co	0.13	0.00
Fe	53.53	53.61
Mn	0.20	0.10
V	0.14	0.11
Ti	3.29	2.95
Ca	0.18	0.08
K	0.98	0.84
Al	10.95	11.93
P	0.09	0.11
Si	27.24	25.70
Cl	2.54	3.82
S	0.36	0.39

IV.5.4 L'analyse thermogravimétrique (TGA- DTA) de Fe₃O₄/kaolinite et ε-Fe₂O₃/kaolinite

L'analyse thermogravimétrique (TGA- DTA) des nanocomposites Fe₃O₄/kaolinite et ε-Fe₂O₃/kaolinite a permis d'évaluer leur stabilité thermique et leur comportement de décomposition (Figure IV.15 et Tableau IV.6). Le nanocomposite Fe₃O₄/kaolinite présente une grande stabilité thermique avec un résidu de 88,1 % à 800 °C et se décompose en quatre étapes : la première (51–115 °C) correspond à une perte de masse de 2,85 %, due à l'évaporation de l'eau adsorbée et des composés volatils de l'extrait brut des écorces de noyaux d'abricot ; la deuxième (115–250 °C) montre une perte de 3,05 %, attribuée à la dégradation supplémentaire de la matière organique ; la troisième (250–520 °C) se traduit par une perte de 3,22 %, reflétant la décomposition des composants structuraux (telle que dehydroxylation pour kaolinite) ; enfin, la quatrième étape indique une perte de masse minimale, traduisant une bonne stabilité thermique globale. En comparaison, le nanocomposite ε-Fe₂O₃/kaolinite se décompose en trois étapes avec un résidu de 86,2 % à 800 °C : la première (51–115 °C) correspond à une perte de 2,35 %, principalement due à

l'eau adsorbée ; la deuxième (115–310 °C) présente une perte de 3,84 %, liée à la déshydratation et à la décomposition des composés organiques ; et la troisième (310–520°C) révèle une perte de 4,68 %, reflétant la décomposition des composants structuraux et des résidus organiques. (Tableau IV.5)

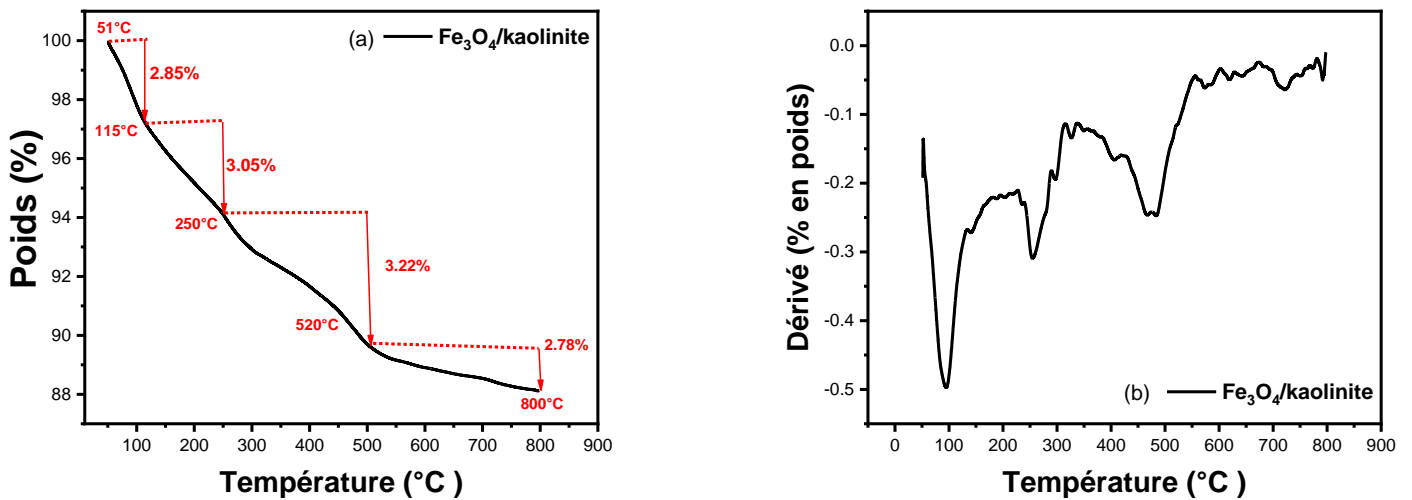


Figure IV.16. Analyse thermogravimetric (TGA) des nanocomposites (a) Courbe TGA du $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et (b) Courbe DTA du $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$

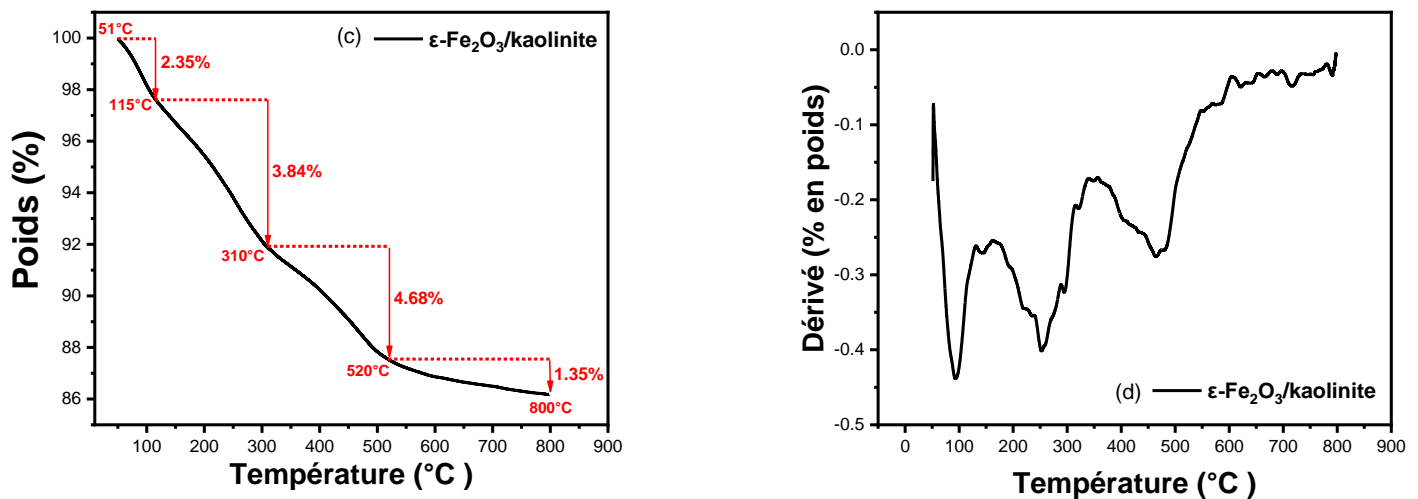


Figure IV.17. Analyse thermogravimetric (TGA) des nanocomposites (c) Courbe TGA du $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ (d) Courbe DTA du $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$.

Tableau IV.5. Perte de masses de Fe₃O₄/kaolinite et ε-Fe₂O₃/kaolinite nanocomposites obtenu par analyse thermogravimétrique.

Propriété	Fe ₃ O ₄ /kaolinite		ε-Fe ₂ O ₃ /kaolinite	
	T(°C)	Masse perdue (%)	T (°C)	Masse perdue (%)
1 ^{ère} perte de poids	51-115	2.85	51-115	2.35
2 ^{ème} perte de poids	115-250	3.05	115-310	3.84
3 ^{ème} perte de poids	250-450	3.22	310-520	4.68
4 ^{ème} perte de poids	450-800	2.78	520-800	1.35
Résiduel à 800°C	800	88.1	800	86.2

L'analyse thermogravimétrique a montré que le nanocomposite Fe₃O₄/kaolinite présente une stabilité thermique supérieure à celle du nanocomposite ε-Fe₂O₃/kaolinite, ce qui s'explique par les interactions plus fortes établies entre la magnétite (Fe₃O₄) et la matrice de kaolinite. À l'inverse, la phase ε-Fe₂O₃, proche de l'hématite, se décompose plus rapidement, notamment à haute température. La perte de masse observée dans les deux matériaux est en partie due à la dégradation des composés organiques issus de l'extrait de peaux de noyaux d'abricot, utilisés lors de la synthèse verte. Toutefois, le nanocomposite Fe₃O₄/kaolinite conserve davantage son intégrité structurale et retient une proportion plus importante de matière organique à haute température, ce qui traduit une meilleure stabilité thermique et une aptitude accrue pour des applications nécessitant des conditions thermiques sévères.

IV.6 Etude de la dépollution de l'eau contaminée par MB

L'étude de l'adsorption du MB (20mg/l) dans l'eau en utilisant la kaolinite (4mg), ε-Fe₂O₃/kaolinite nanocomposite (4mg), et Fe₃O₄/kaolinite nanocomposite (4mg) à l'abri de la lumière et à température ambiante avec agitation. Les résultats obtenus sont représentés sous formes des spectres d'absorption sur la figure IV.6.a sur la figure IV.6.b et sur la figure IV.6. c. Dans Figure IV.16.a, le colorant MB présente une absorption maximale à 664 nm, avec une absorbance initiale (A_{max}) de 1,70 après 2 minutes, correspondant à un taux d'élimination de 19,05 % pour Fe₃O₄/kaolinite, 18,66 % pour ε-Fe₂O₃/kaolinite et

29,05 % pour la kaolinite seule. Après 1 heure, le taux d'élimination augmente considérablement pour atteindre 90,24 %. De manière similaire, Figure IV.16.b montre un pic d'absorption à 664 nm, avec une A_{\max} de 1,73 après 2 minutes, traduisant un taux d'élimination de 18,66 %, qui s'améliore pour atteindre 89,15 % après 1 h.

Dans Figure IV.16.c, le pic d'absorption à 664 nm présente une A_{\max} de 1,51 après 2 minutes, soit un taux d'élimination de 29,05 %, qui augmente à 65,55 % après 1 heure.

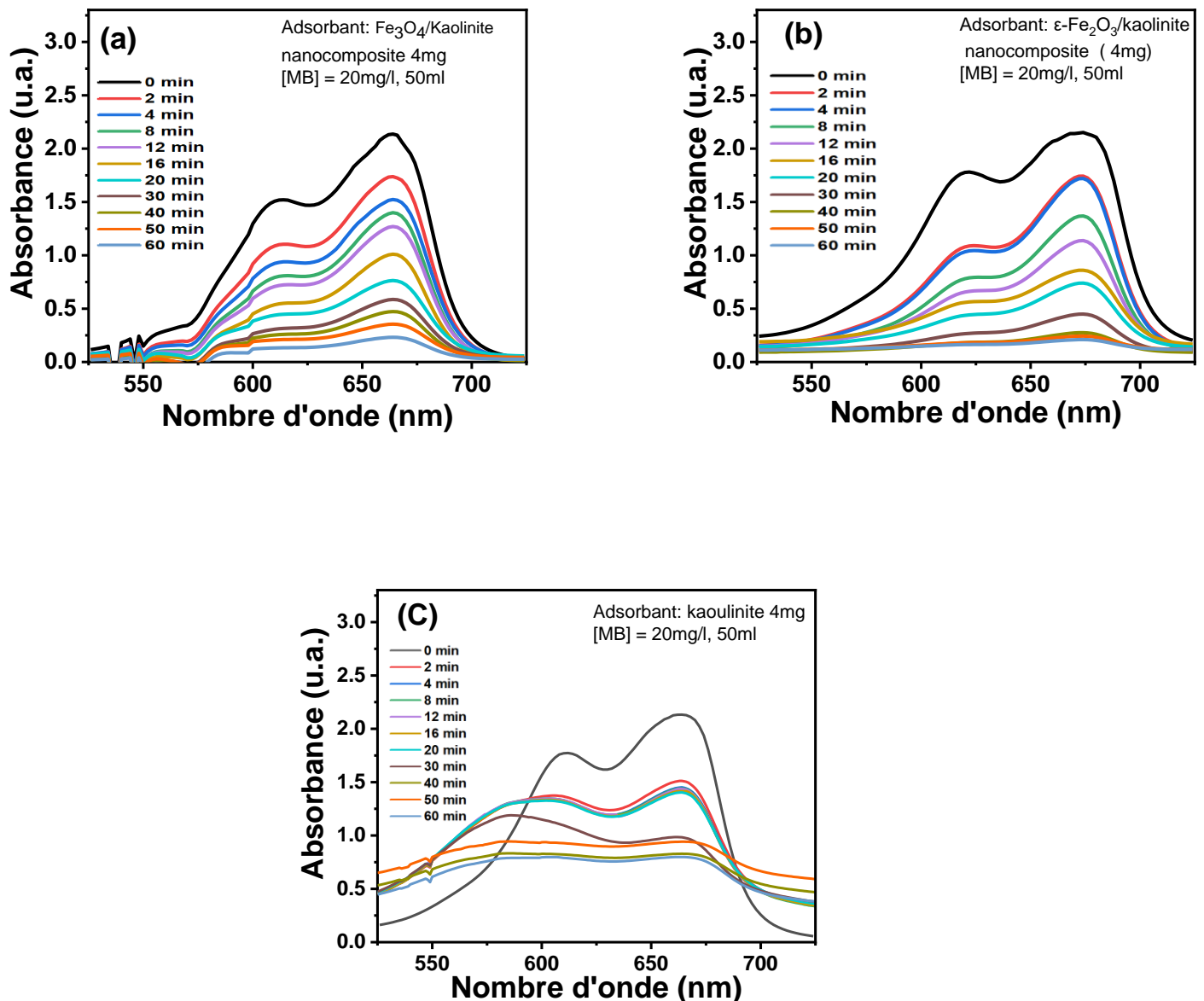


Figure IV.18. Spectres UV-Vis de l'élimination du MB en utilisant (a) Fe₃O₄/kaolinite, et (b) ε-Fe₂O₃/kaolinite, et (c) Kaolinite. Conditions :

T= 298 K, [MB] = 20 ppm, volume = 50 ml, 4 mg d'adsorbant.

Dans Figure IV.17.d, Ces résultats montrent que les nanocomposites ϵ -Fe₂O₃/kaolinite et Fe₃O₄/kaolinite surpassent nettement la kaolinite seule dans l'élimination du colorant MB, ϵ -Fe₂O₃/kaolinite affichant une efficacité légèrement supérieure. L'élimination du MB par ces nanocomposites est principalement attribuée à une combinaison de l'adsorption sur les sites d'échange cationique de la kaolinite et d'interactions électrostatiques avec les nanoparticules d'oxyde de fer (ϵ -Fe₂O₃ ou Fe₃O₄). Ces mécanismes synergiques permettent une capture efficace des molécules de MB, soulignant le potentiel de ces nanocomposites pour l'élimination des colorants organiques des solutions aqueuses.

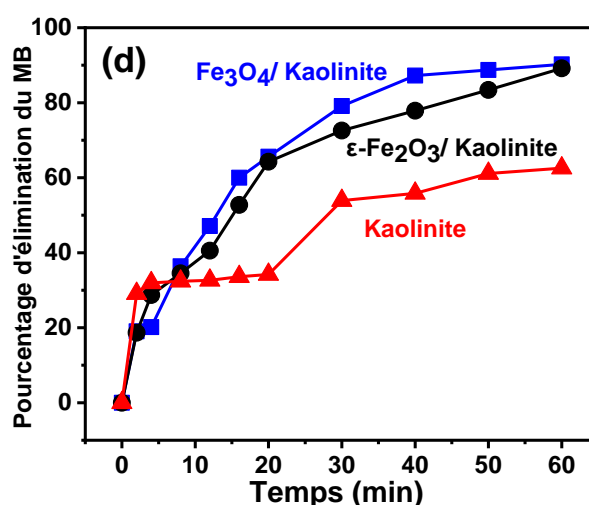
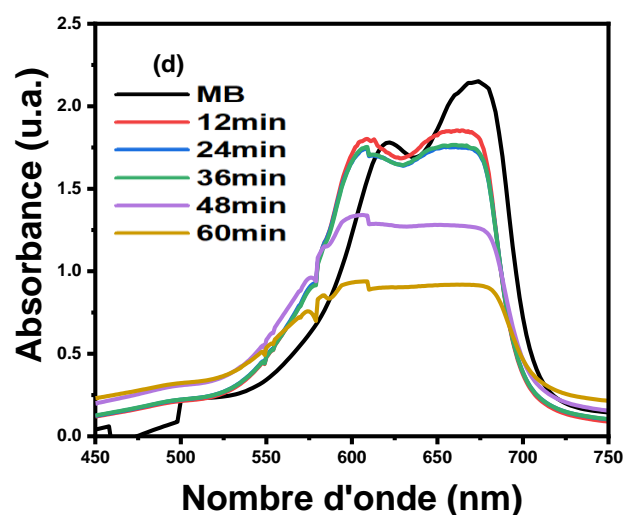
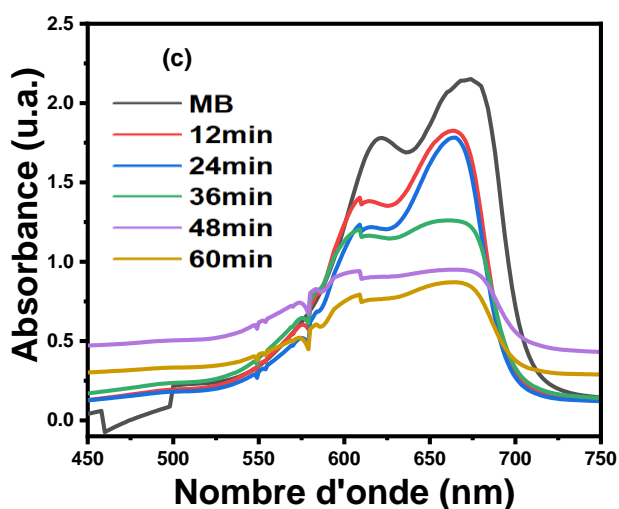
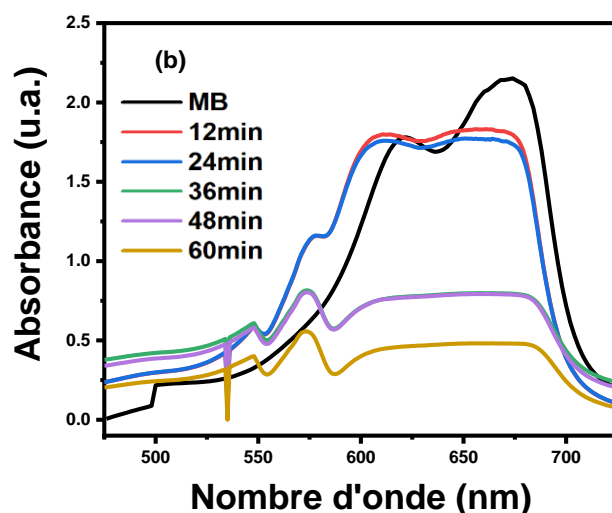
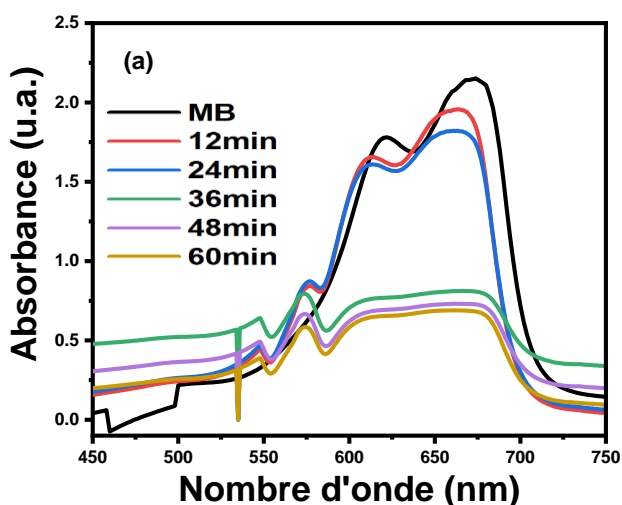


Figure IV.19. Pourcentage d'élimination du MB en présence de Fe₃O₄/kaolinite nanocomposite, ϵ -Fe₂O₃/kaolinite nanocomposite et par (c) et la kaolinite. Conditions : T= 298 K, [MB] = 20 ppm, volume = 50 ml, 4 mg d'adsorbant.

IV.6.1 Évaluation de la recyclabilité des nanocomposites par cycles adsorption–désorption

La recyclabilité des nanocomposites Fe₃O₄/kaolinite et ϵ -Fe₂O₃/kaolinite a été étudiée à travers plusieurs cycles successifs d'adsorption–désorption. Après un premier cycle d'adsorption d'une durée d'une heure, les matériaux ont été récupérés par filtration, soigneusement rincés à l'eau distillée, puis séchés à température ambiante avant leur réutilisation. Chaque cycle a été réalisé dans 50mL d'une solution de bleu de méthylène (20 mg/L). Durant le processus, des aliquotes de 3mL ont été prélevées toutes les 12 minutes et analysées par spectrophotométrie UV-Vis à 664 nm afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en colorant.

Après une heure de contact, l'efficacité d'élimination a atteint 67,95 % pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et 77,60 % pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$. Les nanocomposites récupérés selon la même procédure ont ensuite été soumis à un troisième cycle, montrant une légère diminution d'efficacité avec des taux d'élimination de 59,53 % pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et 57,29 % pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ (Figure 7). Ces résultats indiquent une bonne réutilisabilité des matériaux, tout en soulignant une perte progressive de performance au fil des cycles, probablement due à l'occupation des sites actifs et à des modifications de surface au cours des processus successifs d'adsorption–désorption.



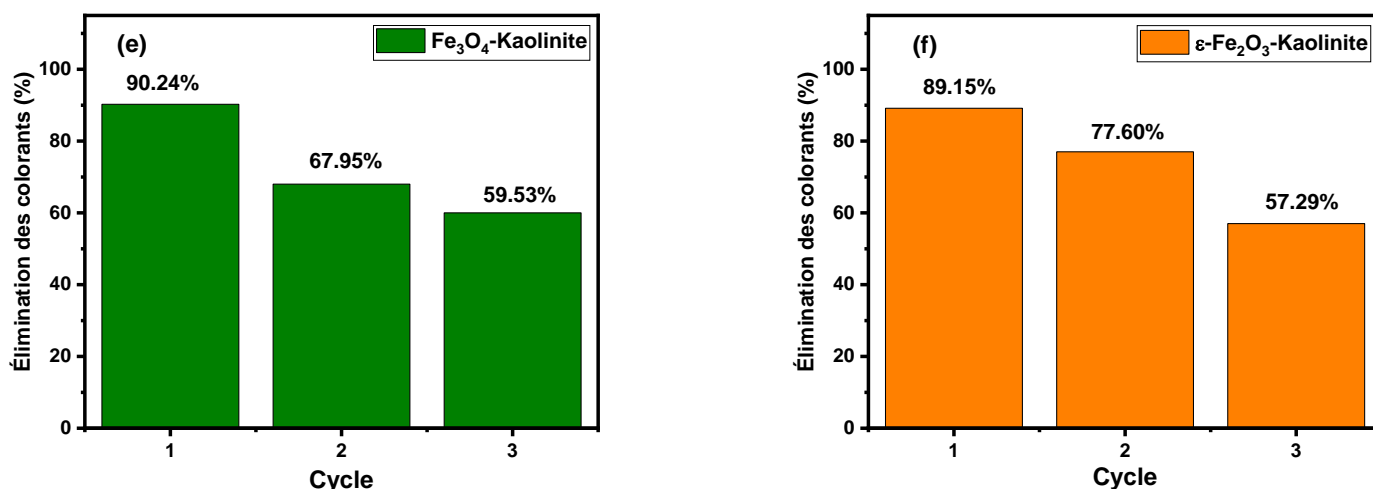


Figure IV.20 Évaluation de la réutilisation : spectres UV–Vis de l'élimination du MB pendant (a) le premier cycle avec Fe₃O₄/kaolinite, (b) ε-Fe₂O₃/kaolinite, (c) le deuxième cycle avec Fe₃O₄/kaolinite et (d) ε-Fe₂O₃/kaolinite

IV.7 Évaluation de la stabilité des nanoparticules en conditions opérationnelles et de leur potentiel de libération dans l'eau traitée

La stabilité des nanoparticules a été examinée dans trois environnements distincts : neutre (pH 7), basique (pH 14) et acide (pH 1), afin d'évaluer le risque éventuel de libération de particules dans l'eau traitée. Les analyses spectroscopiques réalisées dans la gamme 400–700 nm n'ont révélé aucune bande d'absorption, ce qui confirme la stabilité des nanoparticules dans ces conditions extrêmes et l'absence de lixiviation mesurable dans les solutions testées (Figure IV.21).

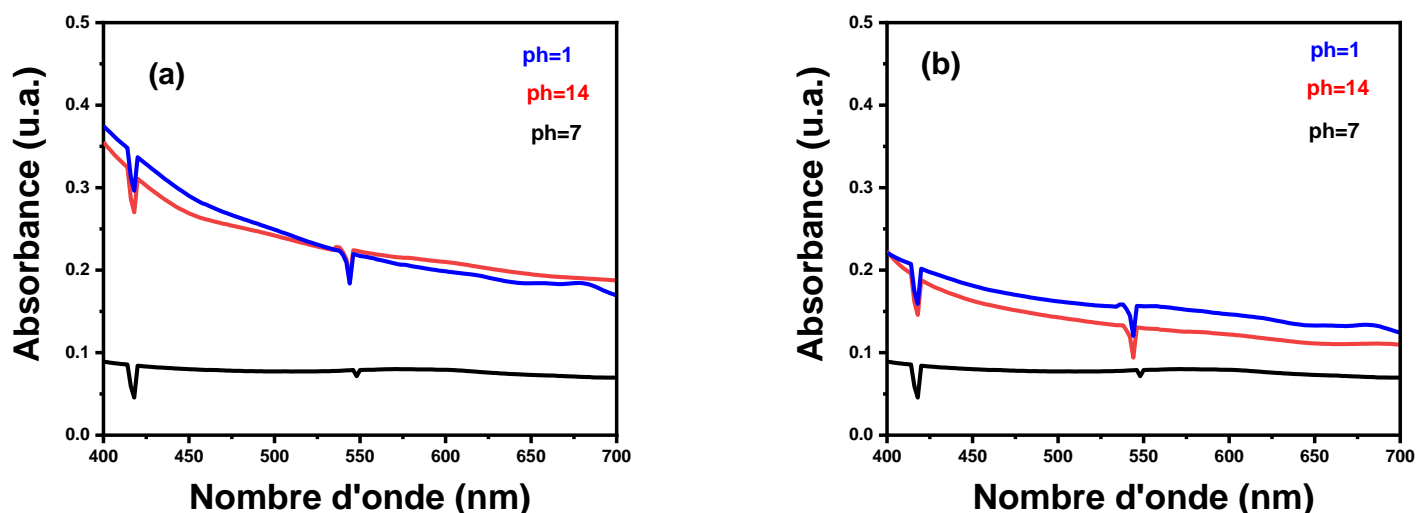
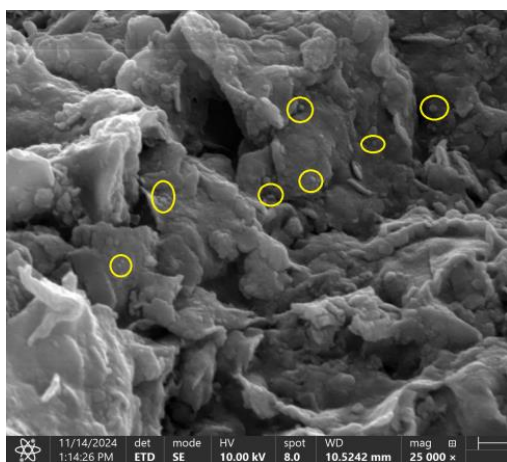


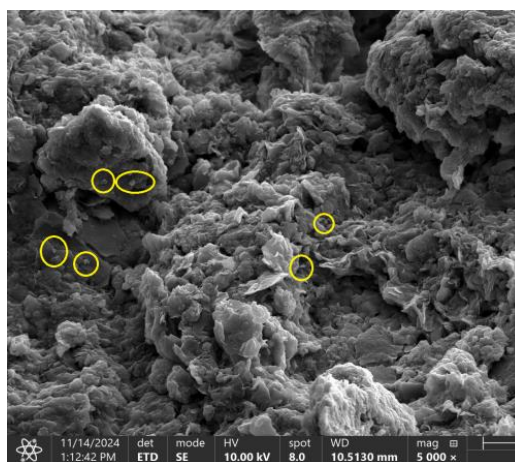
Figure IV.21. Stabilité des nanocomposites dans divers environnements de pH : (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$, (b) $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$

IV.8 Analyse des nanocomposites après adsorption du MB par MEB et EDX

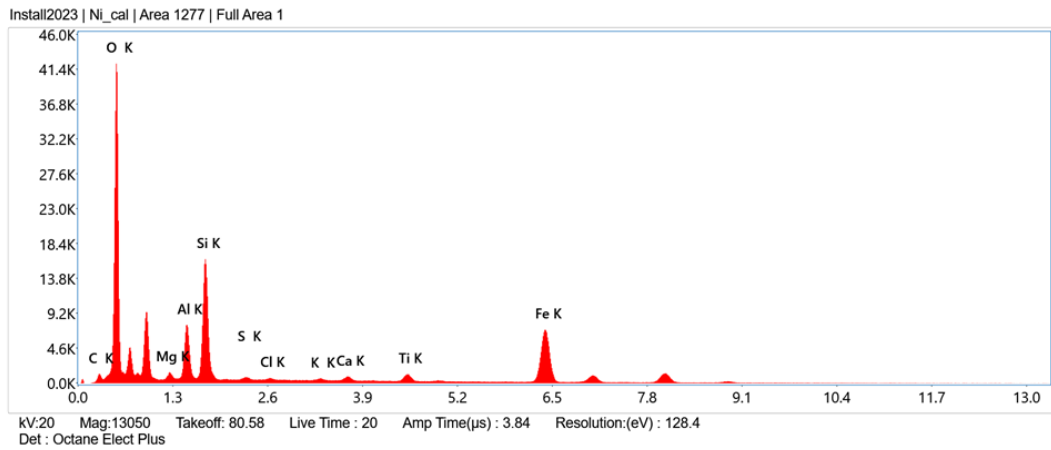
L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), effectuée après l'adsorption du bleu de méthylène, confirme la stabilité structurale des nanocomposites. Les particules d' $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de Fe_3O_4 demeurent fermement ancrées à la matrice kaolinite, traduisant l'absence de lixiviation du fer dans le milieu aqueux. Cette stabilité souligne non seulement la robustesse des nanocomposites, mais également leur innocuité vis-à-vis d'une contamination métallique secondaire. Par ailleurs, l'analyse élémentaire (EDX) révèle de nouveaux signaux correspondant à S, K, Ca, Mo et Cl, (Tableau IV .6) attribués au colorant bleu de méthylène. Ces observations confirment la capacité des nanocomposites $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ à piéger efficacement les espèces associées au colorant, illustrant un mécanisme d'adsorption sélectif et durable. Figure IV.22-23



A

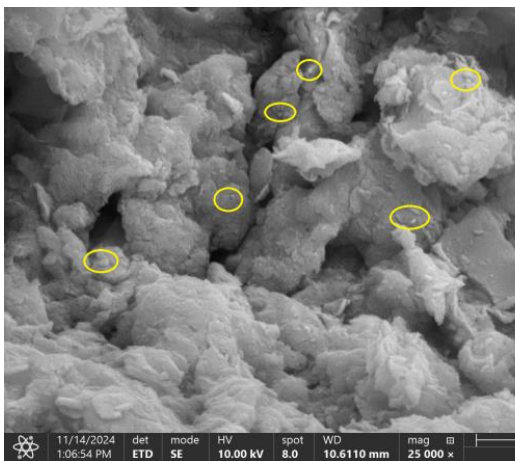


b

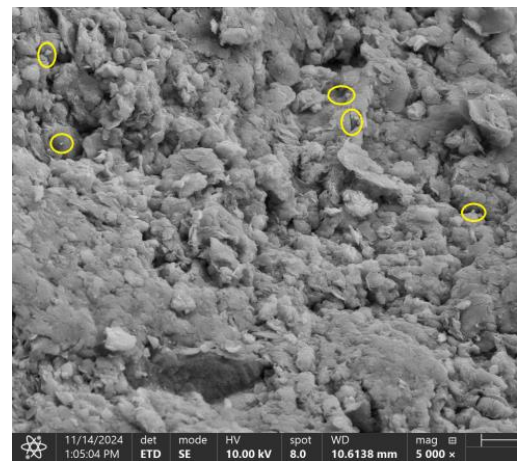


(c)

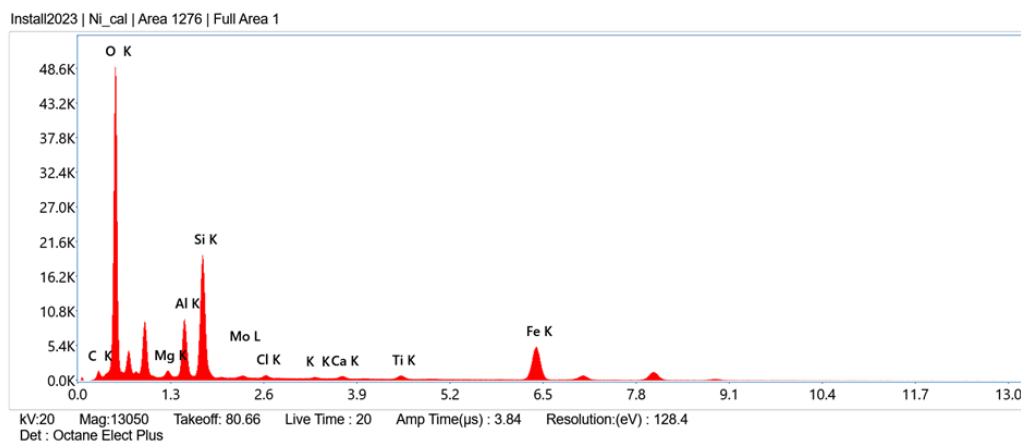
Figure IV.22. Images MEB des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ nanocomposite (a) ($5\ \mu\text{m}$, 10000x), (b) ($2\ \mu\text{m}$, 25000x) et (c) EXD de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ nanocomposite Après l'étude d'adsorption au bleu de méthylène.



D



e



(f)

Figure IV.23. Images MEB des ϵ -Fe₂O₃/kaolinite nanocomposite (d) (5 μ m, 10000x), (e)(2 μ m,25000x) et (f) EXD de ϵ -Fe₂O₃/kaolinite nanocomposite Après l'étude d'adsorption au bleu de méthylène

Tableau IV.6. Composition élémentaire de Fe₃O₄/kaolinite et ϵ -Fe₂O₃/kaolinite nanocomposites obtenu par EDX.

Élément	Fe ₃ O ₄ /kaolinite (Après l'étude d'adsorption)	ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite (Après l'étude d'adsorption)
C K	12.0	15.1
O K	68.1	68.3
Mg K	0.8	0.8
Al K	3.7	3.7
Si K	6.9	6.8
Cl K	0.1	0.2
K K	0.2	0.1
Ti K	0.6	0.3
Fe K	7.1	4.4

S K	0.1	0.0
Ca K	0.4	0.2
Mo L	00	0.1
Total	100.00	100.00

IV.9 Capacité d'adsorption des nanocomposites pour le colorant MB

Afin d'étudier les isothermes et la cinétique d'adsorption du MB sur les nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$, la variation de la concentration en MB a été analysée, comme illustré dans la Figure IV.24. La capacité d'adsorption (Q_e) des nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ aux concentrations de 10, 15 et 20 mg/L de MB est respectivement de 108,13 ; 185,21 et 225,60 mg/g (Figure IV.20.a). Pour les nanocomposites $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$, les capacités d'adsorption aux mêmes concentrations sont de 109,78 ; 168,66 et 222,89 mg/g (Figure IV.24.b). Ces résultats montrent que la capacité d'adsorption des deux nanocomposites augmente avec la concentration en MB, avec des performances comparables. Toutefois, les nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ affichent une capacité d'adsorption légèrement supérieure aux concentrations les plus élevées de MB, suggérant un potentiel d'adsorption légèrement meilleur par rapport aux nanocomposites $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ dans ces conditions expérimentales.

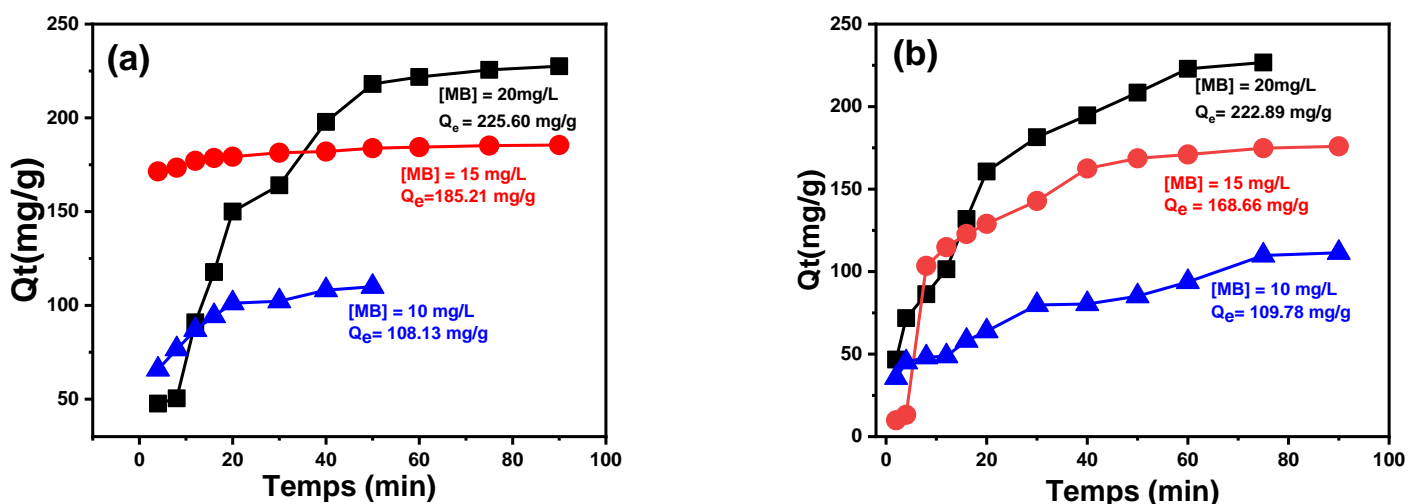


Figure IV.24. Capacité d'adsorption (Q_e , mg/g) du MB par les nanocomposites : (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et (b) $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$. Conditions expérimentales : $T = 298 \text{ K}$, $[\text{MB}] = 10, 15 \text{ et } 20 \text{ ppm}$, $V = 50 \text{ ml}$, masse d'adsorbant = 4 mg.

IV.9.1 Isothermes d'adsorption du MB sur Fe_3O_4 /kaolinite et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite nanocomposites

Les isothermes d'adsorption du MB sur les nanocomposites Fe_3O_4 /kaolinite et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite ont été analysées à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin afin d'évaluer le comportement d'adsorption et les interactions entre les molécules de MB et les nanocomposites.

IV.9.1.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

Les Figure IV.25. (a-b) ci-dessous, présentent les isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir pour Fe_3O_4 /kaolinite et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite, respectivement.

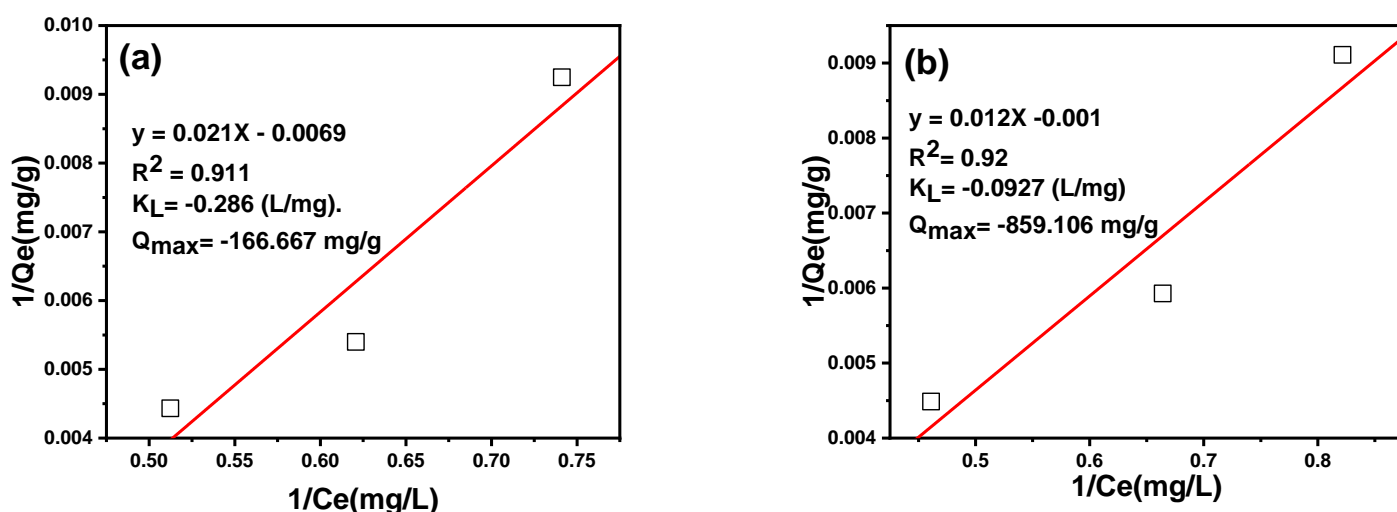


Figure IV.25. Isotherme d'adsorption de Langmuir de MB par: (a) pour Fe_3O_4 /kaolinite (b) par $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Kaolinite nanocomposites. Conditions expérimentales : $T=298\text{K}$, $[\text{MB}] = 20 \text{ ppm}$, $V = 50\text{mL}$, masse d'adsorbant = 4mg.

Le modèle de Langmuir suppose une adsorption du MB sur la surface des nanocomposites en monocouche. Toutefois, la linéarisation des isothermes de Langmuir pour Fe_3O_4 /kaolinite (b) par $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Kaolinite nanocomposites a donné des faibles régressions de R^2 (0,91 pour Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite et 0,92 pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite nanocomposite) ainsi que des valeurs négatives de Q_{max} (-166,67 mg/g pour Fe_3O_4 /kaolinite nanocomposite et -859,11 mg/g pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /kaolinite nanocomposite). Ces résultats indiquent que l'adsorption du MB sur les nanocomposites Fe_3O_4 /kaolinite par $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Kaolinite ne suit pas le modèle de Langmuir, ce qui suggère la présence de sites

d'adsorption non homogènes ou des interactions complexes entre l'adsorbant et l'adsorbat, incompatibles avec l'hypothèse d'une surface homogène.

IV.9.1.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich

Les Figure (IV.26.c-d) montrent les isothermes selon le modèle de Freundlich, qui prend en compte l'hétérogénéité énergétique des sites d'adsorption. Ce modèle a donné des valeurs de R^2 de 0,92 pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et 0,93 pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$, indiquant un meilleur ajustement par rapport au modèle de Langmuir (Figure IV.26.c-d). Les constantes de Freundlich ($n = 1,97$ pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et $n = 1,175$ pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$) suggèrent une adsorption favorable ($n > 1$). Cependant, les valeurs relativement faibles de R^2 montrent que ce modèle ne décrit pas entièrement le processus d'adsorption, indiquant probablement la présence d'une adsorption multicouche ou de mécanismes complexes au-delà de l'hétérogénéité de surface.

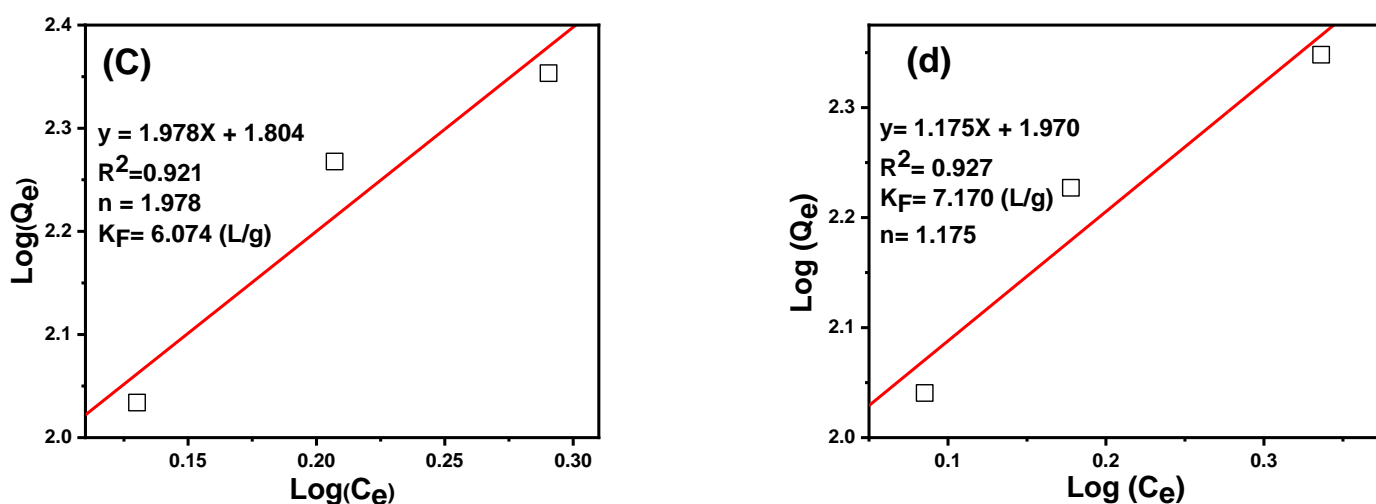


Figure IV.26. Isotherme d'adsorption de Freundlich de MB par : (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Kaolinite}$ nanocomposites, (d) par $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Kaolinite}$ nanocomposites Conditions expérimentales : $T = 298 \text{ K}$, $[\text{MB}] = 20 \text{ ppm}$, volume = 50mL, masse d'adsorbant = 4mg.

IV.9.1.3 Isotherme d'adsorption de Temkin

Les Figure IV.27.(e-f) présentent les isothermes selon le modèle de Temkin, qui considère les interactions indirectes entre les molécules adsorbées et suppose que l'énergie d'adsorption diminue logarithmiquement avec la couverture de surface. L'ajustement des données à ce modèle a donné des valeurs de R^2 plus élevées (0,96 pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et 0,97 pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$) ainsi que des valeurs cohérentes des constantes de Temkin

(BT = 729,14 J/mol et KT = 1,028 L/g pour Fe₃O₄/kaolinite, et BT = 438,97 J/mol et KT = 1,198 L/g pour ε-Fe₂O₃/kaolinite) (Figure IV.27.e-f). Ces résultats indiquent que le modèle de Temkin est celui qui décrit le mieux l'adsorption du MB sur ces nanocomposites, soulignant l'importance des interactions adsorbant-adsorbé et leur affaiblissement progressif avec l'augmentation de la couverture.

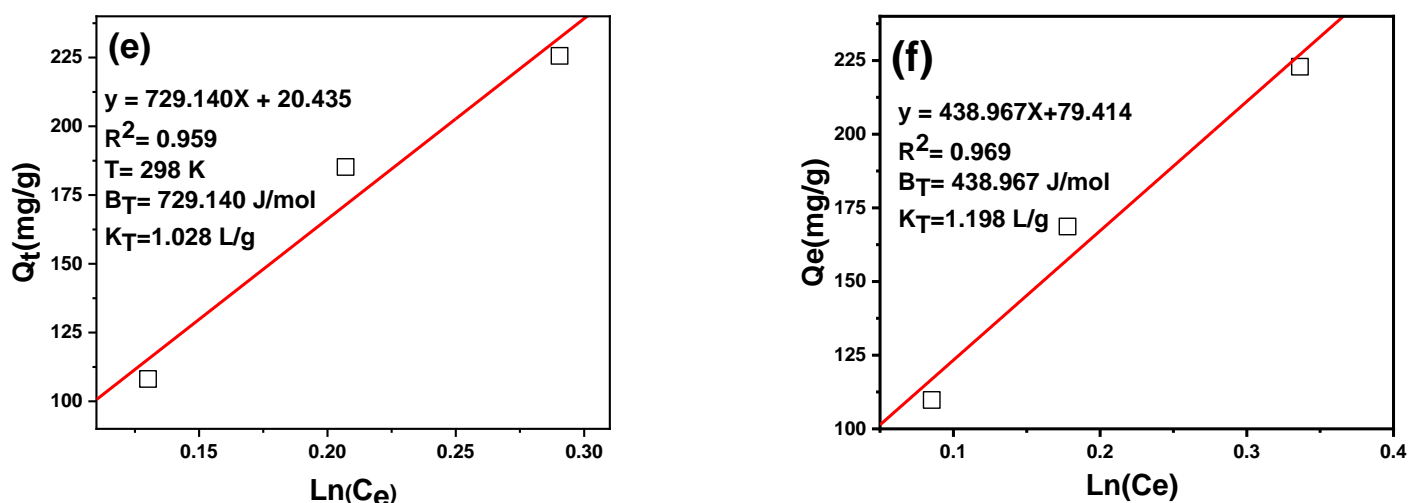


Figure IV.27. Isotherme de Temkin de l'adsorption de MB par (e) Fe₃O₄/Kaolinite nanocomposites et (f) par ε-Fe₂O₃/Kaolinite nanocomposites. Conditions expérimentales : T = 298 K, [MB] = 20 ppm, volume = 50mL, masse d'adsorbant = 4 mg.

En conclusion, bien que les modèles de Langmuir et Freundlich apportent des informations sur le processus d'adsorption, le modèle de Temkin offre une description plus précise du phénomène, mettant en évidence l'influence des interactions adsorbant-adsorbé. Ces résultats suggèrent que l'adsorption du MB sur les nanocomposites Fe₃O₄/kaolinite et ε-Fe₂O₃/kaolinite implique à la fois des interactions physiques et chimiques, et est influencée par l'hétérogénéité de la surface des nanocomposites. Des études supplémentaires seront nécessaires pour approfondir la compréhension des mécanismes d'interaction impliqués. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus pour les trois modèles d'isothermes d'adsorption (Tableau IV.3.).

Tableau IV.4. Paramètres du nanocomposite Fe_xO_y/kaolinite pour les modèles isothermes.

Modèle isotherme		Paramètres	R ²
Langmuir	Fe ₃ O ₄ /kaolinite	Capacité d'adsorption maximale :	0.91

		$Q_{\max} = -166.66 \text{ mg.g}^{-1}$ Constante de Langmuir: $K_L = -0.286 \text{ L.mg}^{-1}$	
	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$	Capacité d'adsorption maximale : $Q_{\max} = -859.106 \text{ mg.g}^{-1}$ Constante de Langmuir: $K_L = -0.0927 \text{ L.mg}^{-1}$	0.92
Freundlich	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$	Capacité d'adsorption maximale : $K_F = 6.074 \text{ L.g}^{-1}$ Constante de Freundlich: $n = 1.978$	0.92
	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$	Capacité d'adsorption maximale : $K_F = 7.170 \text{ L.g}^{-1}$ Constante de Freundlich: $n = 1.175$	0.93
Temkin	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$	Chaleur du processus d'adsorption: $B_T = 729.1 \text{ j.mol}^{-1}$ Constante de Temkin: $K_T = 1.028 \text{ L.g}^{-1}$	0.96
	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$	Chaleur du processus d'adsorption: $B_T = 439.967 \text{ j.mol}^{-1}$ Constante de Temkin: $K_T = 1.198 \text{ L.g}^{-1}$	0.97

IV.10 Cinétiques d'élimination du MB en présence des nanocomposites $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{kaolinite}$

IV.10.1 Pseudo-premier ordre

Les Figure IV.28. (c-d) présentent la cinétique selon le modèle du pseudo-premier ordre (PFO) pour l'adsorption du MB par $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ (a) et $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ (b).

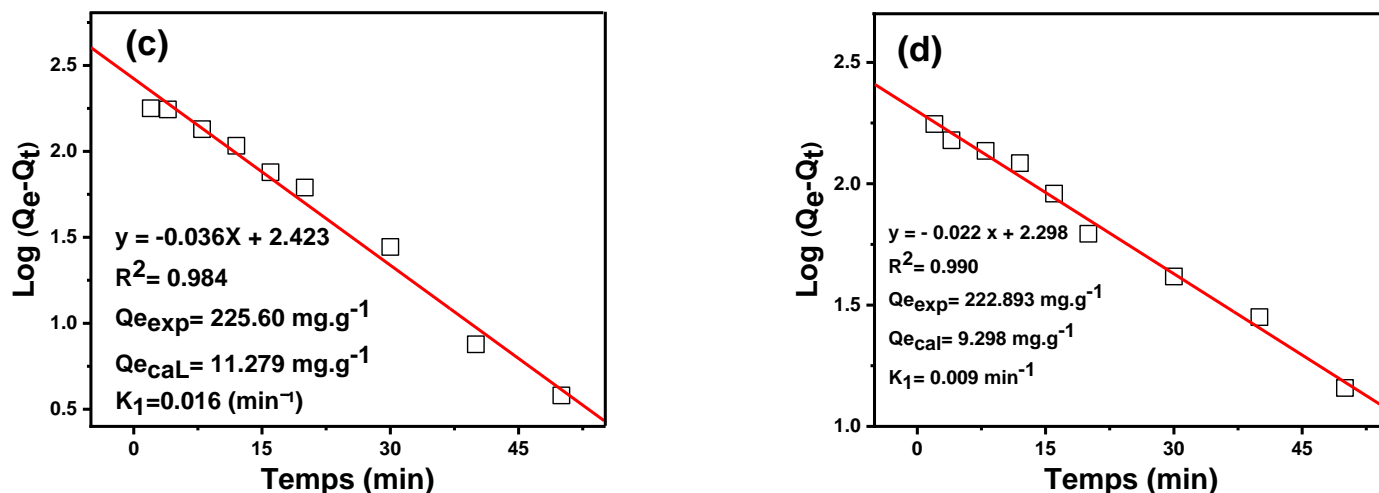


Figure IV.28. Cinétiques d'élimination du bleu de méthylène (MB) par $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ nanocomposites, (c) pseudo-premier ordre (PFO) pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ nanocomposites et (d) pseudo-premier ordre (PFO) pour $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ nanocomposites.

Le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction de t permet d'obtenir la pente associée à K_1 et l'ordonnée à l'origine correspondant à Q_{eCal} . Après linéarisation, les résultats obtenus sont : $Fe_3O_4/kaolinite$: $R^2 = 0,984$, $Q_{eCal} = 11,297$ mg/g, $K_1 = 0,016$ min⁻¹ et $\epsilon-Fe_2O_3/kaolinite$: $R^2 = 0,990$, $Q_{eCal} = 9,298$ mg/g, $K_1 = 0,009$ min⁻¹. Les écarts entre les valeurs expérimentales et calculées de Q_e (Tableau IV.8.) suggèrent que l'adsorption du MB ne suit pas une cinétique de pseudo-premier ordre (PFO). Cela indique que le processus n'est pas uniquement régi par la saturation des sites d'adsorption, mais implique également d'autres facteurs, tels que la diffusion et les interactions spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat.

IV.10.2 pseudo-second ordre (PSO)

Les Figure IV.29.(a-b) illustrent la cinétique d'élimination du bleu de méthylène (MB) selon le modèle du pseudo-second ordre (PSO) pour les nanocomposites $Fe_3O_4/kaolinite$ (a) et $\epsilon-Fe_2O_3/kaolinite$ (b).

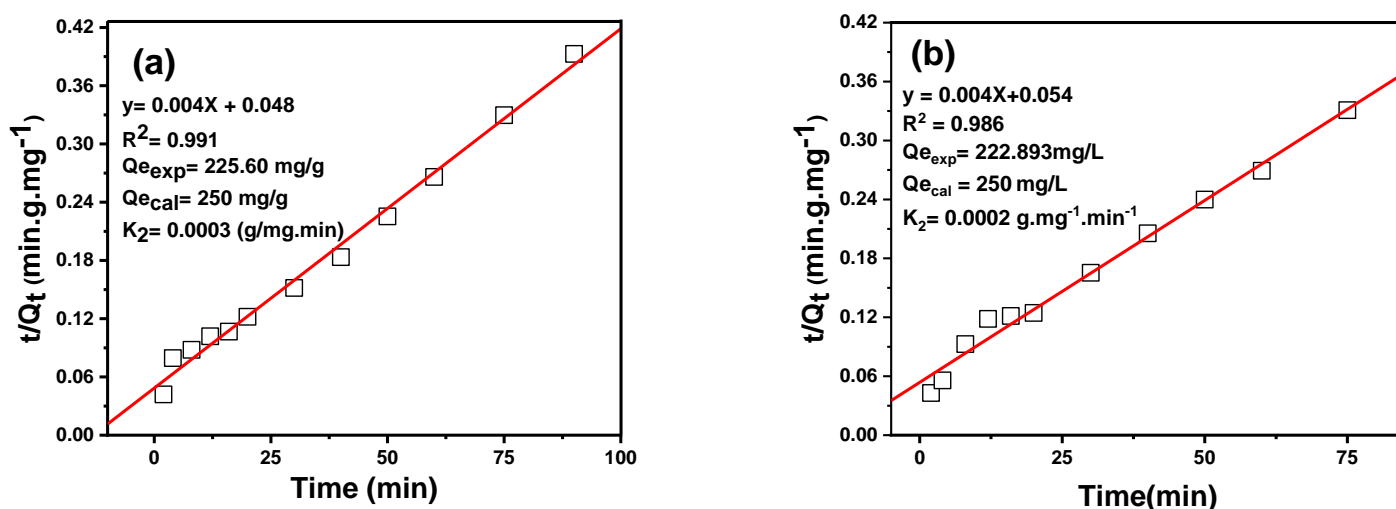


Figure IV.29. Cinétiques d'élimination du bleu de méthylène (MB) par $Fe_3O_4/kaolinite$ et $\epsilon-Fe_2O_3/kaolinite$ nanocomposites, (a) pseudo-second ordre (PSO) pour $Fe_3O_4/kaolinite$ nanocomposite (b) pseudo-second ordre (PSO) pour $\epsilon-Fe_2O_3/kaolinite$ nanocomposite. Conditions expérimentales : $T = 298$ K, $[MB] = 20$ ppm, Volume = 50 mL, Masse d'adsorbant = 4 mg.

La pente du tracé de t/Q_t en fonction de t permet de déterminer la capacité d'adsorption calculée (Q_{eCal}), tandis que l'ordonnée à l'origine correspond à la constante de vitesse (K_2). Les résultats de régression linéaire montrent un excellent ajustement avec des valeurs

élevées de R^2 : $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$: $R^2 = 0,991$, $Q_{eCal} = 225,6 \text{ mg/g}$, $K_2 = 0,0003 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
 et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$: $R^2 = 0,985$, $Q_{eCal} = 222,8 \text{ mg/g}$, $K_2 = 0,0002 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Les valeurs élevées de R^2 et la concordance entre les valeurs expérimentales et calculées de Q_e (Tableau IV.8.) indiquent que l'adsorption du MB sur les nanocomposites suit une cinétique de pseudo-second ordre (PSO). Cela suggère un mécanisme de chimisorption, impliquant des étapes limitantes dépendant de la quantité d'adsorbant présente à la surface du matériau.

IV.10.3 Paramètres de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire a été utilisé pour obtenir des informations sur les étapes limitantes de la vitesse du processus d'adsorption, en considérant la diffusion des molécules de bleu de méthylène (MB) (20 ppm) à travers les pores du matériau adsorbant (4 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$).

Les Figures IV.30. (a-b) illustrent les paramètres de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du MB par les nanocomposites $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ (a) et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ (b), respectivement, en utilisant 4 mg de chaque adsorbant.

La pente et l'ordonnée à l'origine des courbes Q_t en fonction de $t^{1/2}$ permettent de déterminer la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (K_{id}) ainsi que la constante C (Tableau 2), où la pente représente K_{id} et l'ordonnée à l'origine correspond à C .

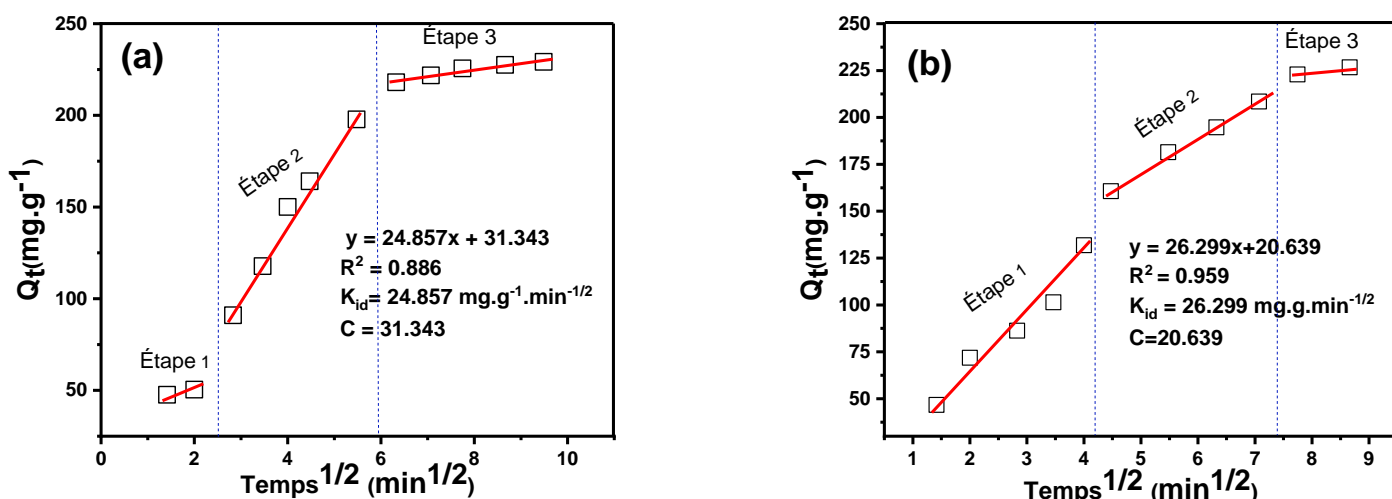


Figure IV.30. Paramètres de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du bleu de méthylène (MB) par les nanocomposites (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et (b) $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$.

Conditions : Température = 298 K, Concentration en MB = 20 ppm, Volume = 50 mL,

Quantité d'adsorb = 4 mg.

Après linéarisation des données, les résultats obtenus pour le nanocomposite Fe₃O₄/kaolinite sont R² = 0,886, K_{Id} = 24,857 mg·g⁻¹·min^{-1/2} et C = 31,343. Pour ε-Fe₂O₃/kaolinite, les valeurs sont R² = 0,959, K_{Id} = 26,299 mg·g⁻¹·min^{-1/2} et C = 20,639.

Le coefficient de corrélation plus élevé (R²) pour ε-Fe₂O₃/kaolinite indique une meilleure adéquation au modèle de diffusion intraparticulaire, suggérant que l'adsorption du MB sur ce nanocomposite est davantage contrôlée par la diffusion intraparticulaire par rapport à Fe₃O₄/kaolinite. Les valeurs de K_{Id} montrent que les deux nanocomposites présentent une diffusion intraparticulaire significative, bien que ε-Fe₂O₃/kaolinite affiche un taux de diffusion légèrement plus élevé.

La constante C reflète l'effet de la couche limite : des valeurs plus faibles de C indiquent une moindre résistance au transfert de masse entre la solution et la surface de l'adsorbant. Ces résultats suggèrent que, bien que les deux nanocomposites soient efficaces pour l'élimination du MB, la diffusion des molécules de MB dans les pores de l'adsorbant joue un rôle clé dans le processus d'adsorption, et que ε-Fe₂O₃/kaolinite offre une diffusion intraparticulaire plus efficace.

La comparaison de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène (MB), des isothermes d'adsorption et de la cinétique d'adsorption des nanocomposites Fe₃O₄/kaolinite et ε-Fe₂O₃/kaolinite avec d'autres adsorbants similaires est présentée dans le Tableau IV.8. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption des nanocomposites Fe₃O₄/kaolinite et ε-Fe₂O₃/kaolinite (Q_{max} = 250 mg/g pour les deux) est nettement supérieure à celle d'autres adsorbants similaires. Les isothermes d'adsorption varient selon l'adsorbant, mais la cinétique d'adsorption suit dans tous les cas un modèle de pseudo-second ordre.

Tableau IV.8. Paramètres des nanocomposites Fe_xO_y/kaolinite Obtenus pour les modèles cinétiques.

Modèle Cinétique		Parameters	R ²
Pseudo-second ordre	Fe ₃ O ₄ /kaolinite	Q _{exp} = 225.60 mg.g ⁻¹ Q _{cal} = 250 mg.g ⁻¹ K ₂ = 0.0003g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0.991
	ε-Fe ₂ O ₃ /kaolinite	Q _{exp} = 222.893 mg.g ⁻¹ Q _{cal} = 250 mg.g ⁻¹ K ₂ = 0.0002 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0.986

Pseudo-premier ordre	Fe ₃ O ₄ /kaolinite	$Q_{\text{exp}} = 225.60 \text{ mg.g}^{-1}$ $Q_{\text{cal}} = 11.279 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2 = 0.016 \text{ min}^{-1}$	0.984
	ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite	$Q_{\text{exp}} = 222.893 \text{ mg.g}^{-1}$ $Q_{\text{cal}} = 9.298 \text{ mg.g}^{-1}$ $K_2 = 0.0009 \text{ min}^{-1}$	0.990
Diffusion intraparticulaire	Fe ₃ O ₄ /kaolinite	$K_{\text{id}} = 24.857 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ $C = 31.343$	0.886
	ϵ -Fe ₂ O ₃ /kaolinite	$K_{\text{id}} = 26.299 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ $C = 20.639$	0.959

Tableau IV.9. Comparaison de l'isotherme d'adsorption, de la capacité d'adsorption (Q_{max}) et de la cinétique d'adsorption du MB sur les différents adsorbants indiqués.

Adsorbant	Isotherme d'adsorption	Q_{max} (mg.g^{-1})	Cinétique	Ref
Nanocomposites d'oxyde de PVA/Zn-Fe-Mn	Modèle de Langmuir	7.75	Pseudo-second order	[30]
Fe ₃ O ₄ /montmorillonite activée	Modèle de Langmuir	106.38	Pseudo-second order	[22]
composite Mt/CoFe ₂ O ₄	Modèle de Langmuir	97.75	/	[15]
Nanocomposites magnétiques PAA/MnFe ₂ O ₄	/	52-53.6	Pseudo-second order	[31]
Nanocomposite de kaolinite magnétique	Modèle de Langmuir	18.1	/	[32]
Nanocomposite Fe ₃ O ₄ /GO	Modèle de Freundlich	135.1	/	[33]
Acide humique de magnétite 2,5:1	Modèle de Langmuir	161.29	Pseudo-second order	[34]
Nanocomposite Fe ₃ O ₄ /kaolinite	Modèle de Tamkin	250	Pseudo-second order	Cette

Nanocomposite ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite	Modèle de Tamkin	250	Pseudo-second order	etude
--	------------------	-----	------------------------	-------

IV.11 Élimination sûre des sorbants usagés

Le traitement thermique des sorbants saturés en colorants à une température élevée (~600 °C) conduit à la décomposition complète des molécules organiques en sous-produits gazeux moins nocifs, tandis que les résidus solides sont constitués de phases stables de Fe_3O_4 /kaolinite et d' ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite. Les analyses thermiques confirment la remarquable stabilité de ces nanocomposites, ouvrant la possibilité de leur récupération et de leur réutilisation après régénération. Cette stratégie assure ainsi une élimination sûre des sorbants usagés et limite tout risque de pollution secondaire [35].

IV.12 Conclusion

Des nanoparticules de Fe_3O_4 et ϵ - Fe_2O_3 ont été synthétisées par une voie verte utilisant un extrait de coque de noyau d'abricot (AKSE) comme agent réducteur naturel, à partir de solutions de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, à 80 °C pendant 45 min. Les nanoparticules obtenues ont ensuite été incorporées dans une matrice de kaolinite pour former des nanocomposites Fe_3O_4 /kaolinite et ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite. Les caractérisations par DRX, IR-TF, MEB, EDX et ATG/DSC ont confirmé la formation de phases cristallines stables, l'intégration réussie des oxydes de fer dans la matrice argileuse et des tailles nanométriques comprises entre 30 et 70 nm. Les analyses optiques ont révélé un comportement semi-conducteur avec des bandes interdites de 2,59 eV pour Fe_3O_4 et 2,75 eV pour ϵ - Fe_2O_3 , déterminées par la méthode de Kubelka-Munk, ainsi qu'une réponse photoconductrice croissante de 1,37 à 6,2 eV (Fe_3O_4) et de 1,35 à 6,22 eV (ϵ - Fe_2O_3), accompagnée d'une stabilisation, tandis que le coefficient d'extinction k variait respectivement de 39 à 300 et de 37 à 280, indiquant une forte absorption lumineuse et un potentiel pour des applications photothermiques et de détection. Les nanocomposites ont montré une efficacité d'adsorption élevée pour le bleu de méthylène (20 mg/L), atteignant environ 90,24 % pour Fe_3O_4 /kaolinite et 89,15 % pour ϵ - Fe_2O_3 /kaolinite en 1 h à température ambiante avec seulement 4 mg d'adsorbant, et conservant plus de 50 % de leur capacité après trois cycles de réutilisation. Les données d'adsorption suivent le modèle isotherme de Temkin avec une capacité maximale Q_{max} de 250 mg/g, tandis que la cinétique est bien décrite par un modèle de pseudo-second ordre ($R^2 = 0,991$ et $0,985$), suggérant un mécanisme de chimisorption dominant, complété par une diffusion

intraparticulaire efficace (coefficients de 24,857 et 26,299 $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$), mettant en évidence le fort potentiel de ces nanocomposites pour le traitement durable et efficace des eaux contaminées par des colorants.

Références

- [1] T. Ben Khadher, S. Sassi-Aydi, S. Aydi, M. Mars, and J. Bouajila, "Phytochemical profiling and biological potential of *Prunus dulcis* shell extracts," *Plants*, vol. 12, no. 14, p. 2733, 2023.
- [2] Q.-A. Zhang, C.-X. Wei, X.-H. Fan, and F.-F. Shi, "Chemical compositions and antioxidant capacity of by-products generated during the apricot kernels processing," *CyTA-Journal of Food*, vol. 16, no. 1, pp. 422-428, 2018.
- [3] D. Ruiz, J. Egea, M. I. Gil, and F. A. Tomás-Barberán, "Characterization and quantitation of phenolic compounds in new apricot (*Prunus armeniaca* L.) varieties," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, no. 24, pp. 9544-9552, 2005.
- [4] M. Dimitrov, I. Iliev, K. Bardarov, D. Georgieva, and T. Todorova, "Phytochemical characterization and biological activity of apricot kernels' extract in yeast-cell based tests and hepatocellular and colorectal carcinoma cell lines," *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 279, p. 114333, 2021.
- [5] T. Kan and S. Z. Bostan, "Changes of contents of polyphenols and vitamin a of organic and conventional fresh and dried apricot cultivars (*Prunus armeniaca* L.)," *World Journal of Agricultural Sciences*, vol. 6, no. 2, pp. 120-126, 2010.
- [6] D. B. Corbett, N. Kohan, G. Machado, C. Jing, A. Nagardeolekar, and B. M. Bujanovic, "Chemical composition of apricot pit shells and effect of hot-water extraction," *Energies*, vol. 8, no. 9, pp. 9640-9654, 2015.
- [7] T. E. Amidon, B. Bujanovic, S. Liu, and J. R. Howard, "Commercializing biorefinery technology: A case for the multi-product pathway to a viable biorefinery," *Forests*, vol. 2, no. 4, pp. 929-947, 2011.
- [8] H. Xie and N. Gathergood, *The role of green chemistry in biomass processing and conversion*. Wiley Online Library, 2013.
- [9] C. Gong and B. M. Bujanovic, "Impact of hot-water extraction on acetone-water oxygen delignification of *Paulownia* spp. and lignin recovery," *Energies*, vol. 7, no. 2, pp. 857-873, 2014.
- [10] M. Farahmandjou and F. Soflaee, "Synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles by simple co-precipitation method," *Physical Chemistry Research*, vol. 3, no. 3, pp. 191-196, 2015.
- [11] E. Bertolucci *et al.*, "Chemical and magnetic properties characterization of magnetic nanoparticles," in *2015 IEEE international instrumentation and measurement technology conference (I2MTC) proceedings*, 2015: IEEE, pp. 1492-1496.
- [12] H. Ouachtak *et al.*, "Experimental and molecular dynamics simulation study on the adsorption of Rhodamine B dye on magnetic montmorillonite composite γ -Fe₂O₃@ Mt," *Journal of Molecular liquids*, vol. 309, p. 113142, 2020.
- [13] N. H. Nam *et al.*, "Folate attached, curcumin loaded Fe₃O₄ nanoparticles: A novel multifunctional drug delivery system for cancer treatment," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 172, pp. 98-104, 2016.
- [14] A. Manikandan, J. J. Vijaya, J. A. Mary, L. J. Kennedy, and A. Dinesh, "Structural, optical and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile microwave combustion method," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 4, pp. 2077-2085, 2014.
- [15] L. Ai, Y. Zhou, and J. Jiang, "Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance," *Desalination*, vol. 266, no. 1-3, pp. 72-77, 2011.

- [16] A. N. Abd, D. M. Latif, and M. A. Wasna'a, "Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) NPS," *Synthesis*, vol. 2, no. 3, 2016.
- [17] F. Horia, K. Easawi, R. Khalil, S. Abdallah, M. El-Mansy, and S. Negm, "Optical and thermophysical characterization of Fe₃O₄ nanoparticle," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol. 956, no. 1: IOP Publishing, p. 012016.
- [18] M. Ahmadi, M. R. Ghasemi, and H. H. Rafsanjani, "Study of different parameters in TiO₂ nanoparticles formation," *Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 5, no. 1, p. 87, 2011.
- [19] J. Zhou *et al.*, "Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, no. 3, pp. 1035-1044, 2010.
- [20] B. Zhang, T. Zhang, Z. Zhang, and M. Xie, "Hydrothermal synthesis of a graphene/magnetite/montmorillonite nanocomposite and its ultrasonically assisted methylene blue adsorption," *Journal of Materials Science*, vol. 54, no. 16, pp. 11037-11055, 2019.
- [21] P. Wu *et al.*, "Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr (II) removal: Equilibrium and kinetic studies," *Chemical Engineering Journal*, vol. 191, pp. 288-296, 2012.
- [22] J. Chang *et al.*, "Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite," *Applied Clay Science*, vol. 119, pp. 132-140, 2016.
- [23] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M.-M. Titirici, and M. Antonietti, "Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS 13C NMR investigations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 22, pp. 9644-9654, 2009.
- [24] A. M. Awwad and N. M. Salem, "A green and facile approach for synthesis of magnetite nanoparticles," *Nanoscience and nanotechnology*, vol. 2, no. 6, pp. 208-213, 2012.
- [25] Z. Lou *et al.*, "Magnetized bentonite by Fe₃O₄ nanoparticles treated as adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution: Synthesis, characterization, mechanism, kinetics and regeneration," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 49, pp. 199-205, 2015.
- [26] H. H. Mohamed, N. A. Alomair, S. Akhtar, and T. E. Youssef, "Eco-friendly synthesized α -Fe₂O₃/TiO₂ heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 382, p. 111951, 2019.
- [27] W. Ma, J. Dai, X. Dai, and Y. Yan, "Preparation and characterization of chitosan/kaolin/Fe₃O₄ magnetic microspheres and their application for the removal of ciprofloxacin," *Adsorption Science & Technology*, vol. 32, no. 10, pp. 775-790, 2014.
- [28] H. Ouachtak *et al.*, "Experimental and molecular dynamics simulation study on the adsorption of Rhodamine B dye on magnetic montmorillonite composite γ -Fe₂O₃@ Mt," *Journal of Molecular liquids*, vol. 309, p. 113142, 2020.
- [29] A. Magdy, Y. Fouad, M. Abdel-Aziz, and A. Konsowa, "Synthesis and characterization of Fe₃O₄/kaolin magnetic nanocomposite and its application in wastewater treatment," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 56, pp. 299-311, 2017.

- [30] B. Abebe, A. M. HC, E. Zerefa, and E. Abdisa, "Porous PVA/Zn–Fe–Mn oxide nanocomposites: methylene blue dye adsorption studies," *Materials Research Express*, vol. 7, no. 6, p. 065002, 2020.
- [31] W. Wang *et al.*, "Synthesis and high-efficiency methylene blue adsorption of magnetic PAA/MnFe₂O₄ nanocomposites," *Applied Surface Science*, vol. 346, pp. 348-353, 2015.
- [32] I. S. Izman, M. R. Johan, and R. Rusmin, "Insight into structural features of magnetic kaolinite nanocomposite and its potential for methylene blue dye removal from aqueous solution," *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 17, no. 1, pp. 205-215, 2022.
- [33] V. Cao, P. A. Cao, D. L. Han, M. T. Ngo, T. X. Vuong, and H. N. Manh, "The suitability of Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposite for adsorptive removal of methylene blue and congo red," *Nature Environment and Pollution Technology*, vol. 23, no. 1, pp. 255-263, 2024.
- [34] N. Ahmad, F. S. Arsyad, I. Royani, and A. Lesbani, "Adsorption of methylene blue on magnetite humic acid: Kinetic, isotherm, thermodynamic, and regeneration studies," *Results in Chemistry*, vol. 4, p. 100629, 2022.
- [35] S. Salman *et al.*, "Novel water purification technique using kaolinite clay: adsorption followed by thermolysis for complete degradation of methyl orange, reusability, and sustainability," *Discover Applied Sciences*, vol. 7, no. 7, p. 766, 2025.

Conclusion générale

En utilisant l'extrait de coque de noyau d'abricot comme agent réducteur naturel, des nanoparticules de Fe_3O_4 et d' $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ont été obtenues à partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs de fer. La synthèse, réalisée à 80 °C dans des conditions respectueuses de l'environnement, a conduit à des particules de taille comprise entre 30 et 70 nm. Leur structure cristalline et leur composition ont été confirmées par FT-IR, DRX, MEB et EDX, tandis que leur stabilité thermique a été mise en évidence par ATG/DTG. L'analyse optique a révélé un caractère semi-conducteur avec des bandes interdites de 2,59 eV pour Fe_3O_4 et 2,75 eV pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, calculées selon le modèle de Kubelka-Munk. La photoconductivité a montré une augmentation progressive dans la gamme 1,35–6,22 eV avant stabilisation, et les coefficients d'extinction ont atteint des valeurs maximales de 300 pour Fe_3O_4 et 280 pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, traduisant une forte capacité d'absorption lumineuse favorable aux applications photothermiques et aux capteurs.

L'association de ces nanoparticules avec la kaolinite a permis d'obtenir des nanocomposites capables d'éliminer efficacement le bleu de méthylène en solution aqueuse. Avec seulement 4 mg d'adsorbant dans une solution de 20 mg/L, un taux d'abattement de 90,24 % a été atteint pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{kaolinite}$ et de 89,15 % pour $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ après une heure à température ambiante. L'isotherme de Langmuir a fourni le meilleur ajustement, indiquant une adsorption en monocouche avec une capacité maximale de 250 mg/g. La cinétique suit un modèle de pseudo-second ordre ($R^2 = 0,991$ et $0,985$ respectivement), confirmant un mécanisme dominé par la chimisorption. Les coefficients de diffusion intraparticulaire, de 24,857 et 26,299 $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$, attestent de la rapidité du processus. De plus, ces matériaux conservent plus de 90 % de leur efficacité après cinq cycles de régénération, soulignant leur durabilité et leur rentabilité. Ces résultats mettent en évidence le potentiel des nanocomposites à base de Fe_3O_4 et d' $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ comme adsorbants performants et écologiques pour le traitement des eaux colorées.

Production scientifique



Article

Green Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ and ε-Fe₂O₃ Nanoparticles Using Apricot Kernel Shell Extract and Study of Their Optical Properties

Tayeb Ben Kouider ¹, Lahcene Souli ², Yazid Derouiche ^{1,*}, Taoufik Soltani ³ and Ulrich Maschke ^{4,*}

¹ Laboratoire Physico-Chimique des Matériaux et Environnement (LPCME), Faculty of Exact Sciences and Computer Science, University of Djelfa, P.O. Box 3117, Djelfa 17000, Algeria; t.benkouider@univ-djelfa.dz

² Laboratory of Organic Chemistry and Nature Substance (LOCNa), Faculty of Exact Sciences and Computer Science, University of Djelfa, P.O. Box 3117, Djelfa 17000, Algeria; souilahcene@univ-djelfa.dz

³ Laboratoire de Physique de la Matière Molle et de la Modélisation Electromagnétique, Faculté des Sciences de Tunis, Université de Tunis El Manar, Rommana 1068, Tunisia; taoufik.soltani@fst.utm.tn

⁴ Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR8207, CNRS, INRAE Centrale Lille, Université de Lille, 59000 Lille, France

* Correspondence: y.derouiche@univ-djelfa.dz (Y.D.); ulrich.maschke@univ-lille.fr (U.M.); Tel.: +213-696-1-86-145 (Y.D.); +33-36-22-85-40-44 (U.M.)

Abstract

The synthesis of Fe₃O₄ and ε-Fe₂O₃ nanoparticles (hereafter referred to as Fe₃O₄ NPs and ε-Fe₂O₃ NPs, respectively) was conducted in an eco-friendly manner using FeCl₃·6H₂O as the primary reactant. The experiment was conducted by subjecting the sample to an aqueous solution of FeCl₂·4H₂O at a temperature of 80 °C for a duration of 45 min, with the inclusion of apricot kernel shell extract (AKSE) as a natural reducing agent. The synthesized Fe₃O₄ NPs and ε-Fe₂O₃ NPs were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA). The optical properties of Fe₃O₄ NPs and ε-Fe₂O₃ NPs were examined, with the band gap energy estimated using the Kubelka–Munk formula. The results demonstrated a band gap of E_g (Fe₃O₄ NPs) = 2.59 eV and E_g (ε-Fe₂O₃ NPs) = 2.75 eV, thereby confirming their semiconductor behavior. The photoconductivity of Fe₃O₄ NPs and ε-Fe₂O₃ NPs was analyzed as a function of photon energy. For Fe₃O₄ NPs, photoconductivity exhibited an increase between 1.37 eV and 6.2 eV prior to reaching a state of stability. A comparable trend was observed for ε-Fe₂O₃ NPs, with an increase from 1.35 eV to 6.22 eV, followed by stabilization. Furthermore, the extinction coefficient (k) was determined. For Fe₃O₄ NPs, k ranged from 39 to a maximum of 300, while for ε-Fe₂O₃ NPs, it varied from 37 to a maximum of 280. A higher k value indicates strong light absorption, rendering these nanoparticles highly suitable for photothermal and sensing applications.

Keywords: extinction coefficient; green synthesis; ε-Fe₂O₃; iron oxide nanoparticles; magnetite (Fe₃O₄); optical properties



Academic Editor: Chih-Ching Huang

Received: 14 May 2025

Revised: 1 August 2025

Accepted: 8 August 2025

Published: 10 August 2025

Citation: Ben Kouider, T.; Souli, L.; Derouiche, Y.; Soltani, T.; Maschke, U. Green Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ and ε-Fe₂O₃ Nanoparticles Using Apricot Kernel Shell Extract and Study of Their Optical Properties.

Physchem **2025**, *5*, 33. <https://doi.org/10.3390/physchem5030033>

Copyright: © 2025 by the authors.

Licensee MDPI, Basel, Switzerland.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

In recent years, there has been a significant increase in research focused on nanomaterials, particularly with regard to their distinctive catalytic, optical, electrical, optoelectronic, mechanical, thermodynamic, and magnetic properties [1]. These properties of nanomaterials differ considerably from those exhibited by their bulk counterparts. These characteristics render nanomaterials promising for various nanodevice applications [2,3]. Transition metal



Dye removal by adsorption using Fe₃O₄ and ε-Fe₂O₃-based kaolinite nanocomposites synthesized with an apricot kernels shell extract

Ben kouider Tayeb¹ · Souli Lahcene² · Derouiche Yazid¹ · Messaoudi Mohammed³ · Taoufik Soltani⁴ · Huda Alsaedi⁵ · David Cornu⁶ · Mikhael Bechelany⁶ · Ahmed Barhoum^{7,8,9}

Received: 12 May 2025 / Accepted: 7 January 2026 / Published online: 31 January 2026
© The Author(s) 2026

Abstract

In this study, Fe₃O₄/kaolinite and ε-Fe₂O₃/kaolinite nanocomposites were synthesized using apricot kernel extract as a green reductant. The prepared nanocomposites were characterized and evaluated for their adsorption efficiency in removing methylene blue (MB) from aqueous solutions. The synthesis was carried out at 80 °C using iron chloride precursors (FeCl₃·4 H₂O and FeCl₂·6 H₂O) and kaolinite. The nanocomposite physicochemical characterization (X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry) confirmed the incorporation of crystalline Fe₃O₄ and ε-Fe₂O₃ structures in the kaolinite matrix (particle sizes from 30 to 70 nm). Adsorption experiments showed that 4 mg of Fe₃O₄/kaolinite and ε-Fe₂O₃/kaolinite removed 90.24% and 89.15% of MB (20 mg/L) in the first cycle, 67.95% and 77.60% in the second, and 59.53% and 57.29% in the third, respectively, within 1 h at room temperature. The adsorption experiments also showed that 4 mg of Fe₃O₄/kaolinite and ε-Fe₂O₃/kaolinite removed 29.95% and 10.59% of CoCl₂·6 H₂O (20 g/L), 27.96% and 19.42% of NiCl₂·6 H₂O (60 g/L), and 10.91% and 9.21% of Cu(CH₃COO)₂·H₂O (60 g/L), respectively, within one hour at room temperature. The adsorption isotherm data were best fitted by the Temkin model, with both nanocomposites exhibiting a maximum adsorption capacity (Q_{max}) of 250 mg/g. MB adsorption could be modeled using a pseudo-second order kinetic model. The high correlation coefficients (R² = 0.991 for Fe₃O₄/kaolinite and 0.985 for ε-Fe₂O₃/kaolinite) suggested that chemisorption was the predominant mechanism. The intraparticle diffusion coefficients (24.857 mg/g·min^{1/2} for Fe₃O₄/kaolinite and 26.299 mg/g·min^{1/2} for ε-Fe₂O₃/kaolinite) indicated efficient internal diffusion. These results underscore the potential of Fe₃O₄- and ε-Fe₂O₃-based kaolinite nanocomposites as effective and green adsorbents for dye removal from wastewater.

Keywords Adsorption efficiency · Dye removal · Environmental remediation · Green synthesis · Hematite (ε-Fe₂O₃) · Iron oxide nanoparticles · Kaolinite · Magnetite (Fe₃O₄) · Wastewater treatment

Introduction

Magnetic nanoparticles, particularly Fe₃O₄ (magnetite) and ε-Fe₂O₃ (hematite), have emerged as key players in environmental remediation, particularly in wastewater treatment. Indeed, thanks to their elevated surface area, strong reactivity and magnetic behavior, they are highly effective in removing organic contaminants, especially dyes such as methylene blue (MB) (Ajinkya et al. 2020; Souli et al. 2025). For example, Fe₃O₄ nanoparticles display >90% removal efficiency in real-world conditions, a better performance than

traditional adsorbents, such as activated carbon, zeolites and silica (Nguyen et al. 2021; Gopal et al. 2020). Importantly, as magnetic nanoparticles can be easily recovered using a magnetic field, energy-intensive processes, such as filtration or centrifugation, are not required for their recovery (Mbachu et al. 2023). This feature simplifies the operational process, enhances sustainability and allows multiple regeneration cycles, thus reducing the overall costs. For instance, textile industries, which discharge ~200,000 tons of dyes annually, benefit significantly from this technology that allows them to meet stringent environmental standards

Communicated by Zhaoliang Cui

Extended author information available on the last page of the article



Annexe 2:

Communications nationales et internationales

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THERMOPHYSICAL AND DIELECTRICAL RESPONSE OF POLYPROPYLENEGLYCOLDIACRYLATE/LIQUID CRYSTALS SYSTEMS <http://iscpsd2023.univ-skikda.dz/>

- DIELECTRIC PROPERTIES OF PROPYLENE GLYCOL DIACRYLATE MONOMERS <http://conference.univ-djelfa.dz/nscsm2023/>

- Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules de Fe₃O₄ dans une Matrice de Montmorillonite pour le Traitement du Bleu de Méthylène dans l'Eau <https://rb.gy/dwz44a>

