



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM**



# Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**Master en Chimie**

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

M<sup>elle</sup> Labdelli Nadia Aouicha

Sur le thème

---

## Synthèse et caractérisation des nanoparticules de fer stabilisées par un biopolymère

---

Soutenu publiquement le 25 Juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M<sup>me</sup> CHEKCHOU Esma

Professeur

Université de Tlemcen

Président

M<sup>me</sup> ABDOUN Fatima Zohra

Maitre de conférences

Université de Tlemcen

Examinateur

M<sup>me</sup> KARA SLIMANE Soufia

Professeur

Université de Tlemcen

Encadreur

## ***REMERCIEMENTS***

*Toute ma gratitude, ma grâce et mes remerciements vont à Dieu le tout Puissant qui m'a donné la force, la patience, le courage et la volonté pour élaborer ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) du département de chimie de faculté des sciences de l'université de Tlemcen, sous la direction de Monsieur BERRAYAH Professeur à l'Université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements.*

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à **M.<sup>me</sup> KARA SLIMANE SOFIA** Professeur à l'Université de Tlemcen qui a accepté de m'encadrer dans ce travail, à qui j'adresse ma profonde gratitude pour les conseils éclairés et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.*

*Mes vifs remerciements vont à **M.<sup>me</sup> CHOUKCHOU ESMA** Professeur à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu présider le jury de ce mémoire.*

*Ma respectueuse reconnaissance va également à **M.<sup>me</sup> .F .Z.ABDOUN** Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Ma gratitude à mon enseignant, Professeur à l'université de Tlemcen, **Mr. KAMEL BENMANSOUR** pour son dévouement, sa motivation, son aide et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder pour la réalisation de ce travail.*

*Un grand remerciement à Mr. **SID AHMED** Technicien du laboratoire pour toute l'aide et sa disponibilité au cours de l'élaboration de ce travail.*

*Enfin je tiens à remercier toute l'équipe de formation «Chimie des Matériaux».*

## ***DEDICACES***

*Je rends grâce à DIEU de m'avoir donné le courage et la volonté ainsi que la conscience d'avoir pu terminer mes études*

*Je dédie ce travail :*

*À mes chers parents en reconnaissance de leur amour, encouragements et affection qu'ils m'ont prodigués durant mes études, que dieu me les garde.*

*À mon frère ABDELHAK et son épouse NASSIMA.*

*À mes chères sœurs FAIZA et son époux KAMAL, NASSIMA et son époux ANES, et AMINA.*

*À mes chers neveux ADEL et ADAM et mes chères nièces SARAH et NIHEL*

*Et à tous les membres de ma famille*

*À mes ami(e)s : HIBA, SIHEM, YASMINA, CHAHIDA MOUNA et AMINE et toute la promotion chimie des matériaux*

*À tous ceux et celles qui m'aiment et qui m'ont soutenu de loin ou de près.*

# Table des figures

<b>Figure 1.1</b> : Diagramme de spéciation du fer (diagramme de Pourbaix) .....	03
<b>Figure 1.2</b> : Le modèle « coeur-coquille » du nZVI .....	04
<b>Figure 1.3</b> : Approche ascendante et approche descendante.....	06
<b>Figure 1.4</b> : Étapes et potentiel de procédé sol-gel. ....	08
<b>Figure 1.5</b> : représentation schématique du mécanisme de formation des nanoparticules.....	09
<b>Figure 1.6</b> : Formation électrochimique des colloïdes métalliques.....	10
<b>Figure 1.7</b> : La présentation schématique des méthodes de modification de nZVI. A. Dopage de nZVI avec d'autres métaux B. Revêtement de la surface du composé stabilisant, C. nZVI émulsifié, D.Encapsulé dans la matrice, E. Dépôt de nZVI sur le support.....	11
<b>Figure 1.8</b> : la formule chimique de la CMC.....	14
<b>Figure 2.1</b> : agitation de la CMC .....	16
<b>Figure 2.2</b> : mélange de (FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)-CMC .....	17
<b>Figure 2.3</b> : mélange de (FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)-CMC +NaBH <sub>4</sub> .....	17
<b>Figure 2.4</b> : les étapes de filtration .....	18
<b>Figure 2.5</b> : Exemples de modes de vibration possibles.....	19
<b>Figure 2.6</b> : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	20
<b>Figure 2.7</b> : Principe de la DRX.....	21
<b>Figure 2.8</b> : Diffractomètre des rayons X (Rigaku MiniFlex 600) .....	21
<b>Figure 2.9</b> : Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière. ....	22
<b>Figure 2.10</b> : Schéma simplifié de microscope électronique à balayage. ....	22
<b>Figure 2.11</b> : Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	23
<b>Figure 2.12</b> : instrument zetasizer (Malvern) .....	24
<b>Figure 2.13</b> : appareil de l'analyse thermogravimétrique ATG .....	25
<b>Figure 2.14</b> : appareil BET (NOVA 1000 e) .....	26
<b>Figure 3.1</b> : distribution de taille du composite 1 .....	27
<b>Figure 3.2</b> : distribution de taille du composite 2 .....	27
<b>Figure 3.3</b> : distribution de taille du composite 3 .....	28
<b>Figure 3.4</b> : la quantité de CMC en fonction de la taille.....	29
<b>Figure 3.5</b> : Spectres FTIR de la CMC et du nanocomposite .....	30
<b>Figure 3.6</b> : diffractogramme de rayons-X du nanocomposite .....	31
<b>Figure 3.7</b> : thermogramme ATG du nanocomposite .....	32
<b>Figure 3.8</b> : Résultats BET du nanocomposite .....	33
<b>Figure 3.9</b> : Classification généralement admise par l'IUPAC des isothermes d'adsorption/désorption.....	33
<b>Figure 3.10</b> : micrographie MEB du nanocomposite.....	34

# TABLE DES MATIERES

Remercîment	
Table des figures	
Table des matières	
<b>Introduction Générale</b> .....	<b>01</b>

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.Introduction.....	02
2. Les nanoparticules de fer.....	02
3. Propriétés des nanoparticules de fer zéro (nZVI).....	04
3.1. Propriétés catalytiques .....	04
3.2. Propriétés magnétiques .....	05
3.3. Propriétés optiques .....	05
4. Les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules.....	06
4.1. Synthèse par voie physique (Approche descendante ‘top down’) .....	06
4.1.1. Les procédés mécaniques d’attrition .....	06
4.1.2. La formation de colloïdes .....	07
4.1.3. Fraisage de précision .....	07
4.2. Synthèse par voie chimique (Approche ascendante ‘bottom up’) .....	07
4.2.1. Voie Sol gel .....	07
4.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur .....	08
4.2.3. Synthèse par ultrason .....	08
4.2.4. Synthèse « verte » .....	08
4.2.5. Synthèse par la réduction .....	09
a. Synthèse par réduction chimique .....	09
b. Synthèse par réduction électrochimique .....	10
5. Modification des nanoparticules de fer (nZVI) .....	10
5.1. Dopage de nZVI avec d’autres métaux .....	11
5.2. Les nZVI émulsionnés .....	12
5.3. Dépôt sur le support et nZVI encapsulés dans la matrice.....	12
5.4. Revêtement de la surface .....	13
6. Applications des nZVI .....	14

## CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Protocole expérimental de l’élaboration des nanocomposites .....	16
1.1. Produits utilisés .....	16
1.2. Préparation des solutions .....	16
1.2.1. Préparation de la solution de la CMC .....	16
1.2.2. Préparation de la solution FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O .....	16
1.2.3. Préparation de la solution de NaBH <sub>4</sub> .....	16
1.3. Préparation des nanocomposites CMC/Fe <sup>2+</sup> .....	17
2. Techniques d’analyses et caractérisations .....	19
2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	19
2.1.1. Principe .....	19
2.1.2. Appareillage .....	20
2.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	20

2.2.1. Principe .....	20
2.2.2. Appareillage .....	21
2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	21
2.3.1. Principe .....	21
2.3.2. Appareillage .....	23
2.4. Analyse granulométrique (zetasizer) .....	23
2.4.1. Principe .....	23
2.4.2. Appareillage .....	23
2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	24
2.5.1. Principe .....	24
2.5.2. Appareillage .....	24
2.6. Mesure de la surface spécifique : théorie de BET (Brunauer, Emmett et Teller) .....	25
2.6.1. Principe .....	25
2.6.2. Appareillage .....	25

### **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

1. Analyse granulométrique (Zetasizer) .....	27
1.1. Analyse du composite 1 .....	27
1.2. Analyse du composite 2 .....	27
1.3. Analyse du composite 3 .....	28
2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	29
3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	31
4. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	31
5. Analyse de surface spécifique théorie de BET (Brunauer, Emmett et Teller).....	32
6. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) .....	33
<b>Conclusion générale</b> .....	35

#### **Références**

#### **Résumé**

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale :

La gestion des sols pollués constitue une problématique environnementale importante. Les activités industrielles et urbaines, ont conduit à la présence de taux élevés d'une large gamme de contaminants aussi bien dans les sols que dans les eaux souterraines et superficielles provoquant ainsi un risque pour l'environnement et les personnes.

Les polluants majeurs, seuls ou en mélange, sont les métaux lourds, les hydrocarbures, les colorants et les solvants halogénés. En matière de remédiation des sols et des eaux, il existe un grand nombre de techniques physiques, biologiques ou chimiques [1] applicables aux divers problèmes rencontrés.

Les récents développements en nanotechnologie ont permis la technologie de réduction du fer zéro-valent [2] à l'échelle nanométrique en raison de son énorme potentiel pour résoudre les problèmes environnementaux actuels [3]. Les raisons du large éventail d'applications d'un tel nouvel outil sont attribuées à la combinaison favorable de son activité interfaciale élevée, sa grande surface spécifique et sa propriété magnétique. Cependant, de nombreuses études récentes ont démontré que leur mobilité et leur réactivité sont significativement affectée par leur tendance à s'agréger en raison de la force magnétique entre les particules de fer, qui est devenu un autre grand obstacle pour son application. Le comportement d'agrégation peut être inhibé en ajoutant des supports qui peuvent à leur tour introduire des polluants toxiques supplémentaires, d'où la nécessité d'utilisation des supports verts tels que la résine, la bentonite, le biopolymère, la cellulose, [4] qui sont à la fois abondants, renouvelables, biodégradables et non toxiques.

Le but principal donc du présent travail est d'une part d'élaborer des nanoparticules de fer zéro et de les ajouter à des solutions de CarboxyMéthylCellulose CMC afin de les stabiliser et d'empêcher ainsi la formation d'agrégats et d'autre part de caractériser les nanocomposites obtenus par différentes méthodes telles que le FTIR, la DRX, la DLS, le MEB, l'ATG et enfin la BET. Les nanoparticules de fer zéro ont été élaborés selon l'approche de la réduction de sulfate de fer II heptahydraté en présence du borohydrure de sodium en tant qu'agent réducteur, trois rapports masse CMC /masse  $\text{Fe}^{+2}$  ont été étudiés.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres :

Le premier est consacré à une étude bibliographique sur la synthèse, les propriétés, les différentes méthodes de modification, la caractérisation, et les applications des nanoparticules de fer zérovalent.

Le second chapitre représente le protocole expérimental utilisé pour préparer les nanoparticules de fer zérovalent et il fera l'objet d'une présentation des différentes techniques de caractérisations que nous avons employé pour analyser les composites élaborés.

Dans le troisième chapitre nous discutons les différents résultats expérimentaux obtenus par les méthodes de caractérisation.

Enfin la conclusion générale synthétise l'ensemble des résultats obtenus, et ouvre des perspectives de recherche.

# **Chapitre I**

---

## **Étude bibliographique**

---



## 1. Introduction

Dans un oral initiateur, G. Feynman (American Physical Society, Caltech, 1959, “There is plenty of room at the bottom”) a introduit l'idée de manipuler la matière à l'échelle atomique, moléculaire. La définition de particules nanométriques, ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm est ensuite apparue et le terme « nanotechnologie » a été défini en 1974 par le Prof. Norio Tanigushi (Université des Sciences de Tokyo). Depuis les nanotechnologies et les nanoparticules (NP) qui en dérivent sont devenues incontournables tant pour des études fondamentales que pour des applications pratiques. [5]

La nanotechnologie – une des technologies clés du 21<sup>e</sup> siècle – comprend la conception, la caractérisation, la production et l'application de matériaux et de systèmes dont la taille et la forme sont à l'échelle du nanomètre. Ces particules, qui peuvent être issues de processus nanotechnologiques, constituent des éléments importants de la nanotechnologie. Leurs propriétés physico-chimiques sont fondamentalement différentes de celles des particules plus grosses de matériaux semblables [6] : leur surface rapportée à leur volume est beaucoup plus importante, d'où une plus grande réactivité chimique. En outre, les nanoparticules peuvent pénétrer dans des interstices inaccessibles aux matériaux plus gros.

Ces « minuscules matériaux » ouvrent l'accès à une large palette d'applications : en médecine, en techniques de l'énergie et de l'environnement, pour le stockage de données, dans l'industrie chimique, la production de nouveaux matériaux dans le secteur des denrées alimentaires et des biens de consommation, etc. Ceci fait de la nanotechnologie une véritable technologie transversale, porteuse d'espoirs dans tous les domaines de la vie. Nombreuses sont les substances - tels les métaux, les oxydes de métaux, les dérivés du carbone et les pigments - qui peuvent présenter des structures à l'échelle du nanomètre. Lors des traitements ultérieurs, elles confèrent aux matériaux des propriétés souvent modifiées – la plupart du temps nettement améliorées. Ainsi, elles permettent le développement de produits innovants, plus intelligents et plus efficaces « Matériaux intelligents ». Les technologies basées sur les nanomatériaux promettent des améliorations très importantes dans les domaines de la santé et de la protection de l'environnement. [7]

Les principales propriétés attendues à l'échelle « nano » [8] sont de types chimique, électronique, optique et thermique. [9]

Pour l'assainissement de l'eau et du sol, diverses nanoparticules telles que des zéolithes, des oxydes métalliques, des matériaux carbonés, des métaux ou des nanoparticules bimétalliques (par exemple Fe / Pd, Fe / Ag) ont été rapportées. Cependant, la nanoparticule la plus largement appliquée est le fer nano zérovalent (nZVI). Et cela est dû aux propriétés et à l'efficacité du nZVI dans l'élimination des polluants ainsi que son rapport coût-efficacité de production. [10]

## 2. Les nanoparticules de fer

Le fer est le 4<sup>ème</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre, est un métal fort, et ductile (malléable), Il se trouve dans le groupe 8, période 4 et le bloc D du tableau périodique.

C'est l'élément chimique du numéro atomique 26, de symbole Fe, appartenant à la famille des métaux de transition.

## Chapitre I : Étude bibliographique

Le fer est présent sous de nombreuses formes chimiques, son degré d'oxydation va de 0 à +III. Par exemple (fer à la valence zéro (ZVI), des oxydes de fer, sulfure de fer (FeS) et magnétite ( $Fe_3O_4$ ).

La spéciation du fer en milieu aqueux est représentée généralement par le diagramme de Pourbaix (Figure 1.1).

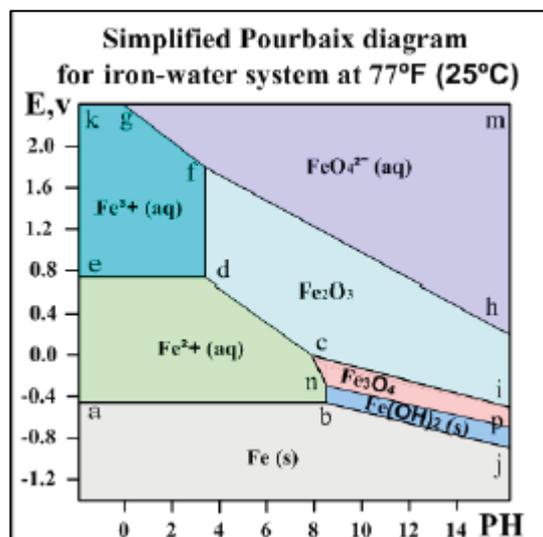


Figure 1.1 : Diagramme de spéciation du fer (diagramme de Pourbaix) [7]

Il s'agit d'un diagramme de prédominance ou d'existence. Ainsi, dans le cas où les formes oxydées et réduites sont en solution, ce diagramme met en évidence, en fonction du potentiel, la forme oxydo-réductrice majoritaire.

Si  $E$  croît au cours du temps, cela signifie qu'il y a eu formation d'ions  $Fe^{2+}$  : il s'agit du domaine de stabilité des ions  $Fe^{2+}$ . S'il diminue, il s'agit du domaine de stabilité du fer.

Des informations sont par ailleurs obtenues en superposant les diagrammes  $E$ -pH des différentes espèces présentes. Une superposition avec le diagramme de l'eau permet de constater que les ions  $Fe^{2+}$  sont très sensibles à l'oxydation : en présence d'oxygène ils sont oxydés en  $Fe^{3+}$  ou en  $Fe(OH)_3$  selon le pH.

Le diagramme potentiel-pH fournit également des informations sur le caractère acido-basique des ions présents. Le diagramme du fer fait ainsi apparaître les espèces  $[Fe(OH)_2]_{aq}$ . Et  $[Fe(OH)_3]_{aq}$ . Ce sont des complexes en solution. Cependant, comme ces espèces sont très peu solubles, elles conduisent à la formation d'hydroxyde précipité. Ces formes solides isolent la surface du fer de la solution. Le fer est dit passivé.

Ces hydroxydes, en perdant des molécules d'eau, conduisent à différents oxydes.

Ces oxydes peuvent être classés en se référant au degré d'oxydation du fer :

Il en existe trois, différant par l'état d'oxydation de leurs atomes de fer :

**Oxyde de fer(II)**  $FeO$ , également appelé oxyde ferreux, et wüstite sous sa forme minérale, poudre noire inflammable utilisée parfois dans la conception d'explosifs,

**Oxyde de fer (II, III)**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , parfois appelé oxyde magnétique, et magnétite sous sa forme minérale,

**Oxyde de fer(III)**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , également appelée oxyde ferrique.

Le nZVI est une particule sub-micrométrique de fer métallique. Le fer réagit fortement à l'eau et à l'air (oxygène), et cette réactivité augmente significativement à l'échelle nanométrique.

Quelle que soit la méthode de synthèse, les particules de fer zérovalent sont oxydées lorsqu'elles sont en contact avec l'air. Elles présentent une structure « cœur-coquille », où le noyau est constitué de fer métallique et une coquille composée d'oxydes et d'hydroxydes de fer. [7]

Le nZVI est assez réactif dans l'eau, ce qui en fait un matériau d'assainissement polyvalent.

C'est le noyau qui fournit le pouvoir réducteur (la source d'électrons) pour les réactions alors que la coquille fournit le site pour les réactions chimiques complexes (chimisorptions) et les interactions électrostatiques. [11]

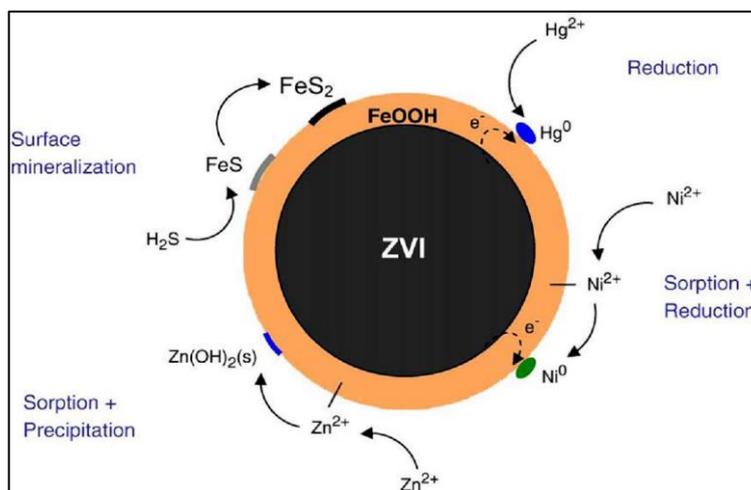


Figure 1.2 Le modèle « cœur-coquille » du nZVI [11]

### 3. Propriétés des nanoparticules de fer zéro (nZVI)

Les nanomatériaux possèdent des propriétés chimiques, catalytiques, électroniques, magnétiques, mécaniques et optiques uniques en raison de leur petite taille (taille nanométrique). Lorsque la taille des particules diminue, la proportion d'atomes à la surface augmente, ce qui augmente sa tendance à adsorber, à interagir et à réagir avec d'autres atomes, molécules et complexes pour obtenir une stabilisation de la charge. [11]

#### 3.1. Propriétés catalytiques

La diminution de la taille des nanoparticules entraîne un rapport surface-volume important qui joue un rôle prédominant dans les propriétés mettant en jeu des échanges à l'interface entre l'objet considéré et son environnement. Ce rapport (un pourcentage large d'atomes de surface) rend les matériaux plus réactifs d'un point de vue chimique, ce qui en fait des candidats potentiels très prometteurs pour les applications en catalyse hétérogène. Il est important de noter que d'autres

## *Chapitre I : Étude bibliographique*

---

facteurs tels que la forme, la composition ou l'état d'oxydation des nanoparticules peuvent également jouer un rôle dans la réactivité des nanoparticules. [6]

Les nZVI dans la gamme des points quantiques ont été rapportés comme étant des catalyseurs efficaces dans de nombreuses réactions de réduction telles que celles utilisées comme catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation de diverses cétones aromatiques substituées en alcools avec  $\text{NaBH}_4$ .

La méthode de synthèse des nanoparticules joue un rôle important dans les propriétés physiques et la performance des catalyseurs. [12]

Dans la synthèse de nanotubes de carbone simples et multi-parois par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le nZVI a été utilisé comme catalyseur efficace. Les résultats indiquent qu'il existe une limite supérieure de la taille des particules de catalyseur pour nucléer les nanotubes et que la taille de la nanoparticule détermine le diamètre des tubes.

### **3.2. Propriétés magnétiques**

Les matériaux ferromagnétiques se caractérisent par un alignement spontané des moments magnétiques de chaque entité élémentaire dans la même direction, contrairement aux matériaux paramagnétiques pour lesquels l'orientation est aléatoire. A haute température, les matériaux ferromagnétiques subissent une transition vers un état paramagnétique. En effet, l'énergie thermique désorganise le système et vient contrer l'alignement, laissant une orientation aléatoire des moments magnétiques. [6]

Les nZVI ont montré qu'ils possédaient généralement des propriétés magnétiques bien que ces propriétés varient en grande partie sur des facteurs tels que (méthode de préparation et stockage), la taille, la forme, la composition chimique, l'oxydation de surface et la dimension de la nanoparticule. En fait, c'est cette propriété qui fait que les nanoparticules non stabilisées forment une structure semblable à une chaîne et entraînent une agglomération. Les fortes propriétés magnétiques du nZVI ont été exploitées dans de nombreux processus de récupération, comme l'utilisation de la séparation magnétique des particules de nZVI enrobées pour extraire les algues de la solution. [12]

### **3.3. Propriétés optiques**

La réduction de la taille d'un objet semi-conducteur ou métallique à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications de sa réponse dans le domaine optique, comparée à celle du massif. Les nanoparticules métalliques exhibent une résonance plasmon de surface. Les caractéristiques (position spectrale, amplitude et largeur spectrale) de cette dernière dépendent de la taille, de la forme et de l'environnement des nanoparticules. [6]

Les propriétés clés essentielles à l'utilisation de toute nanoparticule pour la réhabilitation in situ comprennent (a) une réactivité élevée pour l'élimination des contaminants, (b) une mobilité suffisante dans les milieux poreux, (c) une longévité réactive suffisante et (d) une faible toxicité.

L'utilisation des nanométaux, tels que le fer et les particules bimétalliques ; pour l'assainissement de composés organiques halogénés et de sites contaminés par des métaux lourds a reçu une attention significative dans le passé ; Cependant, le fer à valence zéro à l'échelle nanométrique est le plus couramment utilisé. L'adaptation du nZVI présente plusieurs avantages

par rapport au ZVI microscopique, qui est utilisé comme matériau réactif dans les barrières réactives perméables, incluant (a) une augmentation de la vitesse de dégradation réductrice, (b) une diminution de la dose de réducteur, (c) le contrôle du risque de libération d'intermédiaires toxiques, et (d) la production d'un produit final non toxique. [11]

### 4. Les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules

De nombreuses voies sont possibles pour la synthèse de nanoparticules, selon l'approche envisagée. En effet, on peut distinguer la voie physique, aussi appelée approche « top down », de la voie chimique, ou approche « bottom up ». Ainsi, pour la voie physique, on part d'objets macroscopiques, que l'on divise pour obtenir des objets plus petits (moulin à billes, lithographie, ablation laser, sputtering, croissance épitaxiale, etc.), tandis que pour la voie chimique, on utilise des précurseurs moléculaires, qui en s'assemblant, forment des édifices plus grands (CVD, décomposition thermique, co-précipitation, réduction d'oxydes, technique sol-gel, auto-assemblage supramoléculaire, etc.) [13]

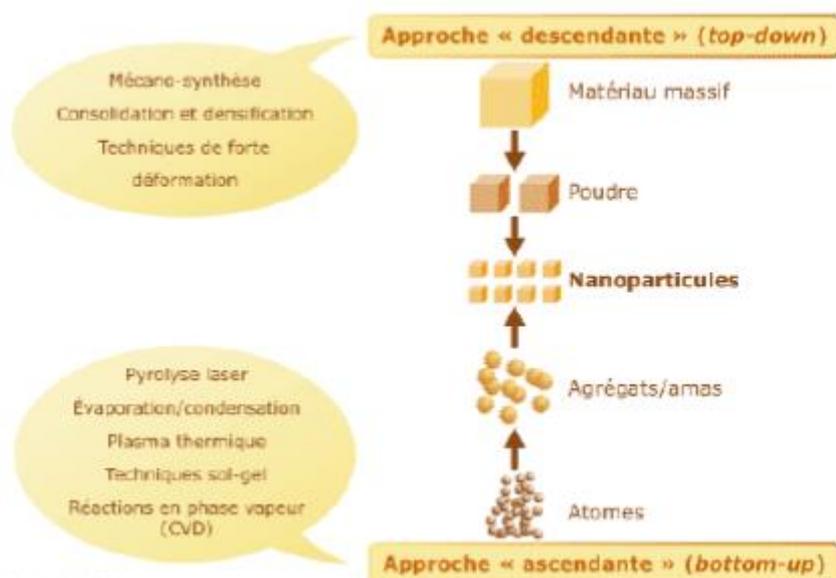


Figure 1.3 : Approche ascendante et approche descendante [14]

Les procédés d'élaboration des nanoparticules sont classés en deux grandes catégories:

- Élaboration par voie physique.
- Élaboration par voie chimique.

#### 4.1. Synthèse par voie physique (Approche descendante 'top down')

##### 4.1.1. Les procédés mécaniques d'attrition

Seuls procédés d'approche descendante, les procédés mécaniques par broyage ou par attrition partent de larges particules et les fractionnent jusqu'à obtenir des dimensions nanométriques.

## *Chapitre I : Étude bibliographique*

---

L'attrition consiste donc en une réduction mécanique de la taille du matériau à l'aide de frottement et d'impacts à haute énergie.

Le procédé mécanique d'attrition peut être utilisé pour plusieurs objectifs différents tels, la réduction de la taille des particules, la transformation en une structure amorphe, la croissance de la taille des particules, la modification de la forme des particules, le mélange ou la formation d'alliage entre deux matériaux, l'agglomération entre des particules ou pour modifier ou changer les propriétés du matériau. Cependant, l'objectif principal de l'attrition est la réduction de la taille des particules. La réduction des dimensions des matériaux par broyage est un procédé industriel bien connu permettant de produire des matériaux de plus en plus fins avec des capacités de production relativement élevées. La production des particules les plus fines était connue sous l'appellation de micronisation. La production de particules de dimensions nanométriques est appelée broyage ultrafin ou nano dimensionnement et est normalement effectuée en voie humide.

### **4.1.2. La formation de colloïdes**

Cette méthode consiste à casser un bloc de matière jusqu'à obtenir la taille voulue. Elle nécessite un appareillage assez sophistiqué, mais l'un des avantages est la possibilité de produire de grandes quantités de particules. [14]

Malheureusement, les expériences montrent qu'il est très délicat d'obtenir des particules de taille calibrée.

### **4.1.3. Fraisage de précision**

C'est une méthode qui n'est pas très utilisée, elle consiste à broyer du micro-fer dans une chambre rotative à grande vitesse avec des billes d'acier.

La méthode ne nécessite aucun réactif toxique, avec un temps court et une faible consommation d'énergie, les particules obtenues ont une forme irrégulière et une forte tendance à l'agrégation. [10]

## **4.2. Synthèse par voie chimique (Approche ascendante 'bottom up')**

### **4.2.1. Voie Sol gel**

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement.

Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Cette méthode est un procédé de « chimie douce » en solution liquide permettant l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organique/inorganique dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nano poudres calibrées, nanoparticules. [14]

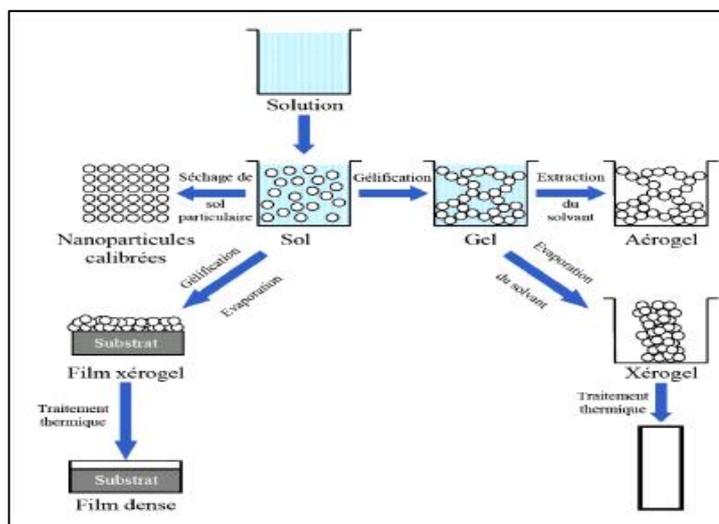


Figure 1.4 : Étapes et potentiel de procédé sol-gel. [15]

### 4.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt-vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. La CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nano fils de Si, GeO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de bâtonnets de ZnO. [14]

### 4.2.3. Synthèse par ultrason :

Dans cette méthode on applique des ondes ultrasonores avec l'utilisation d'un agent réducteur, l'application d'ultrasons conduit à des particules de fer de petite taille et uniformes son inconvénient est l'utilisation des agents toxiques. [10]

### 4.2.4. Synthèse « verte » :

La synthèse verte pour produire le nZVI a été appliquée pour la première fois par VeruTEK et US EPA, [10] dans cette méthode on utilise comme réducteurs les polyphénols présents dans le thé vert. Ces réducteurs sont biodégradables, non toxiques et solubles dans l'eau à température ambiante. Ils peuvent former des complexes avec les ions métalliques (tels que les ions ferreux) et réduire les métaux (comme le Cr(VI)). Les nanoparticules de fer (nZVI) sont préparées en faisant réagir une solution de thé vert avec du Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,1N à température ambiante et pas sous atmosphère inerte. Les expériences effectuées avec différentes proportions de réactifs ont conduit à des particules sphériques de taille comprise entre 40 et 50 nm. [7] Cette procédure de synthèse verte pour la production de nanoparticules de fer est considérée comme le procédé le plus respectueux de l'environnement.

## Chapitre I : Étude bibliographique

Donc l'avantage majeur dans cette méthode de synthèse est l'utilisation des agents réducteurs naturels, par contre on obtient des formes irrégulières des nZVI.

Une autre méthode chimique d'obtention de nZVI est la réduction chimique c'est la méthode la plus fréquemment utilisée pour obtenir le nZVI, principalement en raison de sa simplicité. De plus, le produit obtenu est caractérisé par une structure homogène présentant une forte réactivité. [10]

### 4.2.5. Synthèse par la réduction :

La réduction d'un ion ou d'un complexe peut se faire par un réducteur chimique ou biologique ou encore par la production d'espèces réductrices comme des radicaux ou des électrons par radiolyse, photolyse ou sonochimie.

#### a. Synthèse par réduction chimique :

L'obtention des nanoparticules métalliques s'effectue ici en milieu liquide. Elle peut être réalisée en phase aqueuse ou organique et les principaux réactifs sont les suivant :

#### Sel métallique + Solvant + Réducteur + Surfactant

Dans ce schéma, le sel est le précurseur contenant le métal, le solvant peut être aqueux ou organique (polyol, toluène par exemple) et doit être polaire c'est-à-dire posséder un moment dipolaire assez élevé pour pouvoir rompre les liaisons du sel et le dissoudre. Le réducteur est choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes afin qu'elles précipitent en particules métalliques et en ce qui concerne le surfactant, il joue le rôle d'agent protecteur des particules métalliques en s'adsorbant à la surface des particules permettant ainsi d'éviter qu'elles s'agglomèrent. La morphologie ainsi que la distribution en taille des nanoparticules sont contrôlées par les paramètres tels que la cinétique de réduction. [16]

La méthode de réduction chimique comprend quatre étapes : [12]

- Préparation de la solution sursaturée
- Nucléation du cluster nZVI
- Croissance des noyaux nZVI
- Agglomération de nZVI

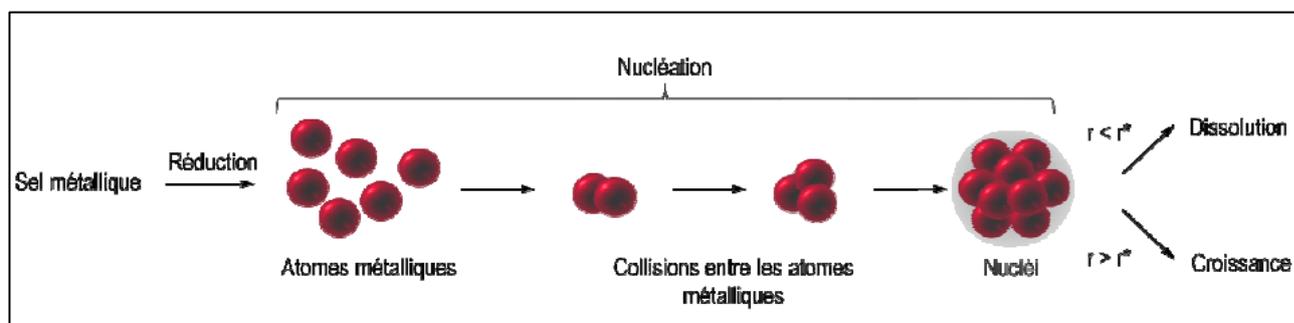


Figure 1.5: Représentation schématique du mécanisme de formation des nanoparticules [6]

Cette méthode présente un inconvénient qui réside dans l'utilisation d'agent réducteur toxique.

### b. Synthèse par réduction électrochimique :

Cette voie de synthèse consiste à réduire des sels métalliques en solution au contact d'une électrode en appliquant une différence de potentiel inférieure au potentiel au repos du métal. La figure 1.6 représente un schéma expérimental de réduction électrochimique d'un métal en présence d'agent stabilisant. Les ions métalliques sont réduits à l'anode pour former des atomes qui vont s'agréger pour formés des nanoparticules. Cette méthode implique des conditions contraignantes telles que l'utilisation des ultrasons et d'un courant d'électrolyse constant. Dans ces conditions, il est difficile de contrôler l'uniformité des nanoparticules. Ainsi les particules obtenues par cette méthode sont de formes quelconques et possède une grande dispersion de taille.

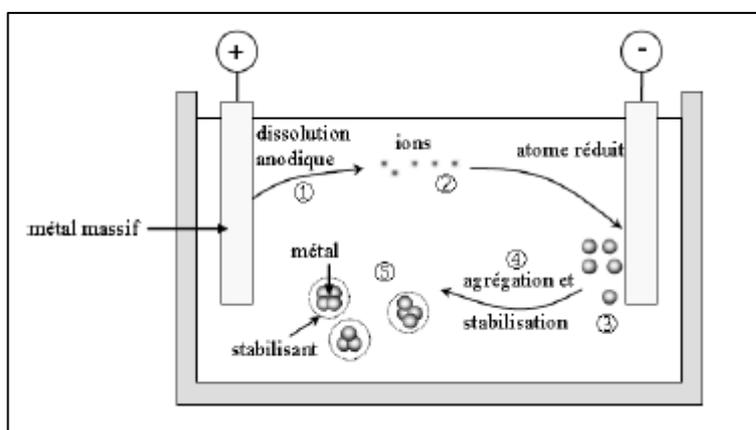


Figure 1.6 : Formation électrochimique des colloïdes métalliques. [16]

Cette méthode n'est pas coûteuse mais son inconvénient majeur est la formation des agrégats des nZVI.

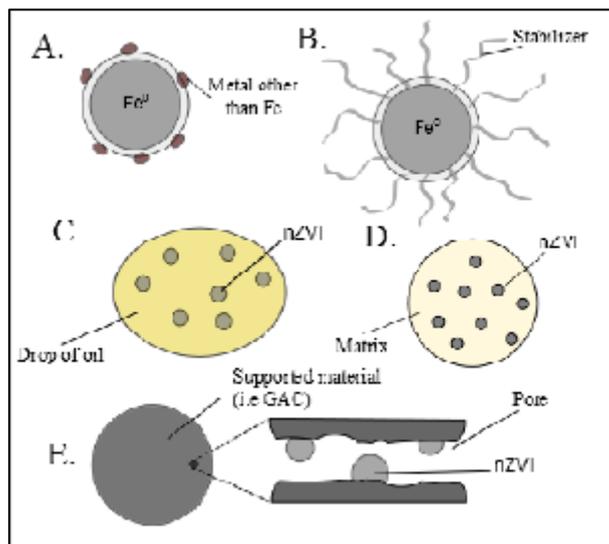
En dépit de leur efficacité dans l'élimination des contaminants, les nZVI présentent des faiblesses incluant une faible stabilité, une séparation difficile du milieu à purifier, et une mobilité réduite des particules due à la formation d'agglomérats. Pour cette raison plusieurs méthodes de modification des nZVI sont utilisées.

### 5. Modification des nanoparticules de fer (nZVI) :

Les méthodes de modification les plus fréquentes du nZVI comprennent :

- Des mélanges d'autres métaux avec le nZVI
- Le revêtement de la surface du nZVI
- L'émulsification du nZVI
- Dépôt de nZVI sur un support, ou piégeage de nZVI dans une matrice.

Une illustration des méthodes de modification du fer nano-zérovalent est présentée à la Figure 1.7 :



**Figure 1.7** : La présentation schématique des méthodes de modification de nZVI. A. Dopage de nZVI avec d'autres métaux B. Revêtement de la surface du composé stabilisant, C. nZVI émulsifié, D. Encapsulé dans la matrice, E. Dépôt de nZVI sur le support. [10]

### 5.1. Dopage de nZVI avec d'autres métaux :

L'efficacité des nZVI peut être grandement améliorée : leur réactivité peut être augmentée en les combinant à d'autres métaux qui jouent le rôle de catalyseur ; leur stabilité peut être nettement améliorée en les combinant avec du carbone ou des surfactants.

La synthèse des nanoparticules bimétalliques comporte deux étapes : la préparation de nZVI puis le dépôt d'un autre métal par cémentation. Par exemple : Fe/Pt, Fe/Ag, Fe/Ni, Fe/Co, Fe/Cu. [10]

De petites quantités de ces métaux appliqués à la surface du nZVI provoquent une réactivité accrue de la particule résultante et offrent une bonne protection contre la passivation. [17]

A titre d'exemple, Fang Zhu et al ont préparé des matériaux bimétalliques nano-valent / Ni (nZVI / Ni) par une méthode de réduction du borohydrure pour éliminer le Cr (VI) toxique contaminé

Le nZVI / Ni a été caractérisé par SEM, DRX, SPX. Pour analyser le taux de réduction, différents facteurs ont été étudiés : le pH du lixiviat du sol, le temps de réaction, la température, l'acide humique et les anions coexistant ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Les résultats obtenus montrent que la valeur du pH du lixiviat du sol avait l'effet le plus significatif sur le taux de réduction (99.84%), L'élévation de la température de réaction pourrait accélérer la réduction du Cr (VI) dans le lixiviat du sol par les matériaux bimétalliques nZVI / Ni. Alors que l'acide humique a empêché la réaction de réduction en partie.

Donc le matériau bimétallique nZVI / Ni a démontré une forte capacité de réduction pour éliminer le chrome du sol. [18]

### 5.2. Les nZVI émulsionnés :

L'émulsion du nZVI est basée sur la formation d'émulsions du type eau - huile - eau (W / O / W), ou huile dans l'eau (O / W). Dans le cas de W / O / W, une membrane hydrophobe est formée (film d'huile), qui sépare les particules de nZVI contenues dans les gouttelettes d'eau avec des tailles de 10-20  $\mu\text{m}$  du milieu restant.

Un autre type d'émulsion est O / W, qui consiste à placer le nZVI dans une substance non polaire, par ex. l'huile de soja, qui provoque non seulement une réduction de l'agrégation, mais aussi une passivation du nanomatériau.

Les résultats de l'étude de Berge et Ramsburg ont démontré que les gouttelettes d'huile (1-2  $\mu\text{m}$ ) contenant des nanoparticules de fer sont facilement transportées par les milieux sableux et participent activement à la réaction de déchloration. [19]

### 5.3. Dépôt sur le support et nZVI encapsulés dans la matrice :

L'un des problèmes résultant de l'application du nZVI, et lié à sa petite taille, est la séparation difficile du nano-fer de la matrice purifiée. Cela peut être contrarié par l'utilisation de tels matériaux supportant le nZVI comme la silice, le charbon actif, les zéolites ou les membranes polymères qui, en plus d'immobiliser le nZVI, peuvent affecter ses propriétés physicochimiques.

L'immobilisation du nZVI par les porteurs ci-dessus peut être réalisée par la fixation du nZVI sur leur surface ou par le piégeage à l'intérieur de leurs pores. [10]

Li et al. ont étudié l'élimination du Cr (VI) dans les eaux souterraines avec l'utilisation de nZVI déposé sur de la poussière de silice. [20] L'effet final était de 22,5% plus efficace dans l'enlèvement de métal par rapport à l'utilisation de nZVI non modifié. Il a également été trouvé que le nZVI fixé sur de la silice réduit l'agrégation des nanoparticules tout en préservant leur forte réactivité.

D'autres matériaux naturels se sont également avérés être de bons transporteurs de nZVI, tels que la bentonite, la kaolinite. [21]

Afin d'améliorer l'efficacité des nZVI sur le terrain, il est aussi possible de les combiner avec du carbone. L'association avec du carbone est pertinente car de nombreux contaminants organiques hydrophobes sont fortement adsorbés à des matériaux carbonés. On peut aussi utiliser des polyélectrolytes solubles dans l'eau tels que l'acide polyacrylique (APA) comme stabilisant. Une augmentation de la charge de surface négative améliore ainsi le transfert des nZVI à travers le sol et le sable. [7]

Les particules de nZVI ont un grand potentiel en tant que milieux actifs rédox en raison de la grande surface spécifique, de la réactivité élevée et de la propriété catalytique des particules.

Le fer métallique des particules de nZVI ( $\text{Fe}^0$ ) dans un système aqueux est identifié comme hautement capable de corrosion, ce qui est utile pour éliminer l'eau contaminée. Cependant, la réactivité intrinsèque du  $\text{Fe}^0$  pur diminue significativement au cours de la réaction. Ce phénomène est causé par l'agrégation de particules de nZVI, qui affecte la surface réactive et réduit la réactivité des particules.

## Chapitre I : Étude bibliographique

---

Le phénomène nécessite également la stabilisation de la surface du nZVI pendant la synthèse. La technique de stabilisation impliquant l'utilisation de groupes d'ancrage polaires (par exemple, -COOH, -OH et -CO) et la stabilisation des chaînes hydrocarbonées inhibe potentiellement l'agrégation des particules de nZVI par des forces stériques à longue distance et la stabilisation électrostatique. [22]

### 5.4. Revêtement de la surface :

La modification des propriétés de surface était l'une des principales approches visant à augmenter la dispersion du nZVI dans les milieux aqueux et la mobilité dans les milieux poreux. Le revêtement de surface provoque un changement de charge de surface du nZVI, ce qui empêche l'attraction électrostatique des molécules et réduit leur agrégation. [10] Des polymères naturels et modifiés, des tensioactifs anioniques et d'autres revêtements organiques ont été testés. [23]

L'application de biopolymères est particulièrement intéressante en raison de leur disponibilité, de leur faible coût et de la sécurité de l'environnement (la biodégradabilité). Parmi les biopolymères, l'utilisation de l'amidon, de la carboxyméthylcellulose (CMC) et de la gomme de guar s'est révélée particulièrement efficace. [10]

Les dérivés cellulosiques synthétisés à partir de déchets naturels ont diverses propriétés physico-chimiques en raison du large éventail de substitutions, du poids moléculaire et du degré de polymérisation utilisés comme additifs dans les industries textiles, alimentaires, cosmétiques et d'emballage. Grâce à la réaction d'éthérisation de Williamson, plusieurs dérivés de la cellulose solubles dans les solvants courants peuvent être produits comme la carboxyméthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et l'hydroxypropylméthylcellulose.

Pendant les années 1920-1930, le premier éther de cellulose qui gagne en importance économique est la carboxyméthylcellulose (CMC), suivie de la méthylcellulose et de l'hydroxyéthylcellulose. Ces trois types d'éther de cellulose et leurs dérivés mixtes tels que le méthylhydroxyéthyle, le méthylhydroxypropyle et l'hydroxypropylméthylcellulose dominent encore le marché en raison de leurs propriétés multifonctionnelles. En outre, ils sont cinétiquement et thermodynamiquement plus stables et plus faciles à préparer et à caractériser. [24]

Il a été démontré que les composés CMC confèrent une meilleure stabilité des particules en raison de la présence de groupes fonctionnels et hydroxyles carboxyliques dans les réseaux de cellulose. Les interactions de liaison des stabilisants-nZVI, la surface et la taille sont importantes pour comprendre le transport, la réactivité et la longévité ainsi que le potentiel de remédiation du nZVI dans l'environnement. [22]

La CMC est l'un des plus importants dérivés de la cellulose, qui ont une immense importance pour l'industrie et aussi dans notre vie quotidienne. La CMC est un polysaccharide linéaire, à longue chaîne, hydrosoluble et anionique dérivé de la cellulose (Bono, et al. 2009). En outre, la cellulose purifiée est de couleur blanche à crème, sans saveur, inodore, et elle est une poudre fluide (Keller, 1986). En outre, grâce à ses hétéropolysaccharides solubles dans l'eau ayant des propriétés moléculaires élevées, la CMC est souvent mélangée à de l'amidon pour obtenir une texture, une qualité et une stabilité améliorées, contrôler l'humidité et la mobilité de l'eau (Bertuzzi, Castro et Gottifredi, 2007).

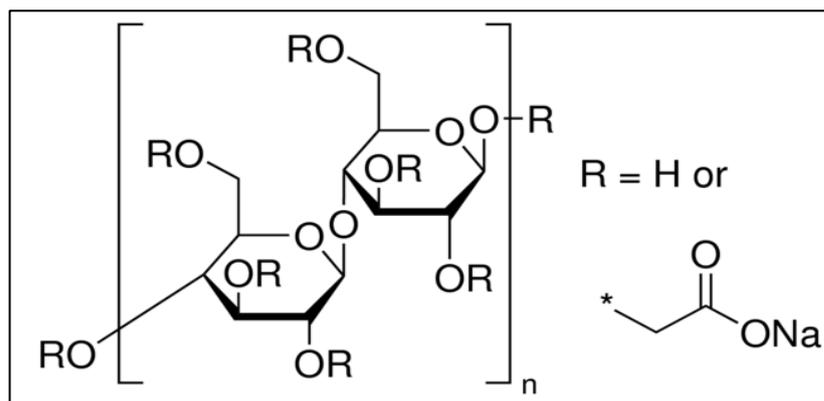


Figure 1.8: La formule chimique de la CMC [24]

Zhengging Cai et al ont étudiés la dégradation réductrice le nitrobenzène (NB) dans la phase aqueuse. Pour cela des nanoparticules de ZVI stabilisées ont été préparées en utilisant un polysucre de qualité alimentaire et à faible coût, qui est la carboxyméthylcellulose (CMC), comme stabilisant. Comparativement au ZVI non stabilisé, les nanoparticules de ZVI stabilisées par CMC ont dégradé NB 3,7 fois plus vite. Les résultats indiquent que les nanoparticules de ZVI stabilisées par la CMC pourraient faciliter l'assainissement in situ des sols et des eaux souterraines contaminés par le NB. [25]

Qian Wang et al ont synthétisés des nanoparticules de Fe<sup>0</sup> en appliquant de la CarboxyMéthylCellulose (CMC) comme stabilisant, d'après les résultats trouvés, Les nanoparticules de Fe<sup>0</sup> stabilisées par CMC montraient beaucoup moins d'agglomération mais une plus grande puissance réduite de Cr (VI) que celles préparées sans stabilisateur.

Plusieurs facteurs pouvant affectés l'efficacité de l'élimination du Cr (VI) ont été étudiés tels que : la concentration de CMC, la concentration de nanoparticules de Fe<sup>0</sup>, la concentration initiale de Cr (VI), la valeur du pH, la température de réaction et la concentration du cation de calcium dans le mélange réactionnel. [26]

### 6. Applications des nZVI :

Les nanoparticules de fer ont été largement utilisées comme catalyseur, conversion d'énergie solaire, protection de l'environnement, capteurs, applications biomédicales, réparation de tissus, dispositifs de stockage magnétiques, administration de médicaments. Nanoparticules de fer ont d'excellentes propriétés pour éliminer les différents polluants de l'eau et sont utilisés comme adsorbant dans le traitement des eaux usées. [27]

Le fer zérovalent est capable de réduire, d'immobiliser ou de favoriser la dégradation biologique de certains polluants. Le fer zéro est un « donneur d'électrons » et s'adresse à des polluants « accepteurs d'électrons » c'est-à-dire susceptibles d'être réduits, comme le chrome hexavalent. Il intervient aussi dans des réactions de déchloration des solvants chlorés (perchloroéthylène, trichloroéthylène). Dans les eaux souterraines, la réduction de l'eau libère de l'hydrogène qui favorise les réactions biologiques anaérobies, dont les réactions de déhalogénéation. [7]

## *Chapitre I : Étude bibliographique*

---

L'application du nZVI sur la dégradation des colorants textiles suscite une grande attention dans les dernières années, car les particules de nZVI sont très réactives vis-à-vis des polluants, moins toxiques, et économiques. [28]

# **Chapitre II**

---

## **Techniques Expérimentales**

---

### 1. Protocole expérimental de l'élaboration des nanocomposites :

#### 1.1. Produits utilisés :

- Sulfate ferreux heptahydraté ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 99% (Sigma Aldrich)
- Borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), (Sigma Aldrich)
- CarboxyMethylCellulose (CMC)
- Ethanol
- Acétone
- Eau distillée

Le protocole de synthèse par réduction chimique des nanoparticules de fer comporte plusieurs étapes décrites ci-après selon un ordre chronologique :

#### 1.2. Préparation des solutions :

##### 1.2.1. Préparation de la solution de la CMC :

Nous avons préparé trois solutions de CMC de rapport masse-volume (g/L) différents : 0.1 ; 0.8 ; 1g/L les masses de CMC correspondantes à chaque rapport ont été dissoutes dans l'eau distillée sous agitation thermique ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) pendant quelques minutes, jusqu'à dissolution totale de la CMC on ajuste la solution jusqu'à 100 mL avec de l'eau distillée.



Figure 2.1 : Agitation de la CMC

##### 1.2.2. Préparation de la solution $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

On dissout 1 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dont la masse molaire  $M=278\text{g/mole}$  dans 100 mL d'eau distillée ce qui correspond à une concentration de 0.036 mol/L.

$$[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = \frac{n_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{V} = \frac{1/278}{0,1} = 0.036 \text{ mol/L}$$

##### 1.2.3. Préparation de la solution de $\text{NaBH}_4$ :

On dissout 0.27 g de  $\text{NaBH}_4$  dont la masse molaire  $M=37.8 \text{ g}$  dans 100 ml d'eau distillée ce qui correspond à une concentration de 0.072 mol/L.

- *Calcul de la concentration nécessaire de NaBH<sub>4</sub> pour réduire le FeSO<sub>4</sub>:*



D'après l'équation ci-dessus on a :

$$\frac{n_{\text{BH}_4^-}}{n_{\text{Fe}^{2+}}} = 2$$

Donc :

$$[\text{NaBH}_4] = 2 * 0.036 = 0.072 \text{ mol/L}$$

- *Calcul de la masse nécessaire de NaBH<sub>4</sub> pour réduire le FeSO<sub>4</sub>:*

$$n_{\text{NaBH}_4} = C * V = 0.072 * 0.1$$

$$n_{\text{NaBH}_4} = 0.072 * 0.1 = 0.0072 \text{ mol}$$

Donc :

$$m_{\text{NaBH}_4} = n * M = 0.0072 * 37.8 = 0.27 \text{ g}$$

### 1.3. Préparation des nanocomposites CMC/Fe<sup>2+</sup> :

Dans un ballon tricol on mélange la solution de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (0.36M) avec la solution de la CMC sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) sous agitation magnétique pendant 30 minutes à température ambiante ensuite, la solution aqueuse de borohydrure de sodium 0,072M (NaBH<sub>4</sub>) a été ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter pendant 30 minutes. On remarque un changement de couleur du jaune vers le noir.

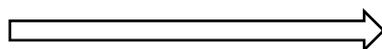
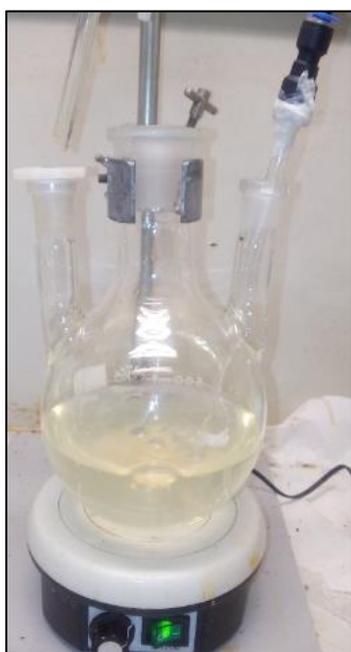


Figure 2.2 : Mélange de (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O)-CMC

Figure 2.3 : Mélange de (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O)-CMC +NaBH<sub>4</sub>

Les nanoparticules synthétisées ont été filtrées par une filtration simple et rincées trois fois avec l'eau distillée, l'acétone et l'éthanol pour éliminer toute l'eau. Ensuite, le composite est placé dans un dessiccateur sous vide ensuite il est stocké dans une bouteille fermée.

Nous obtenons ainsi trois échantillons :

Composite 1 avec un rapport masse de CMC / masse de  $\text{Fe}^{2+}$  égale à 0,05.

Composite 2 avec un rapport masse de CMC / masse de  $\text{Fe}^{2+}$  égale à 0,4.

Composite 3 avec un rapport masse de CMC / masse de  $\text{Fe}^{2+}$  égale à 0,5.

- **Calcul des rapports massiques CMC/  $\text{Fe}^{2+}$  :**

La masse de  $\text{Fe}^0$  dont la masse molaire est  $M = 56 \text{ g/mol}$  :

$$m = \frac{1 \cdot 56}{278} = 0.2 \text{ g}$$

- Rapport massique du composite 1 :

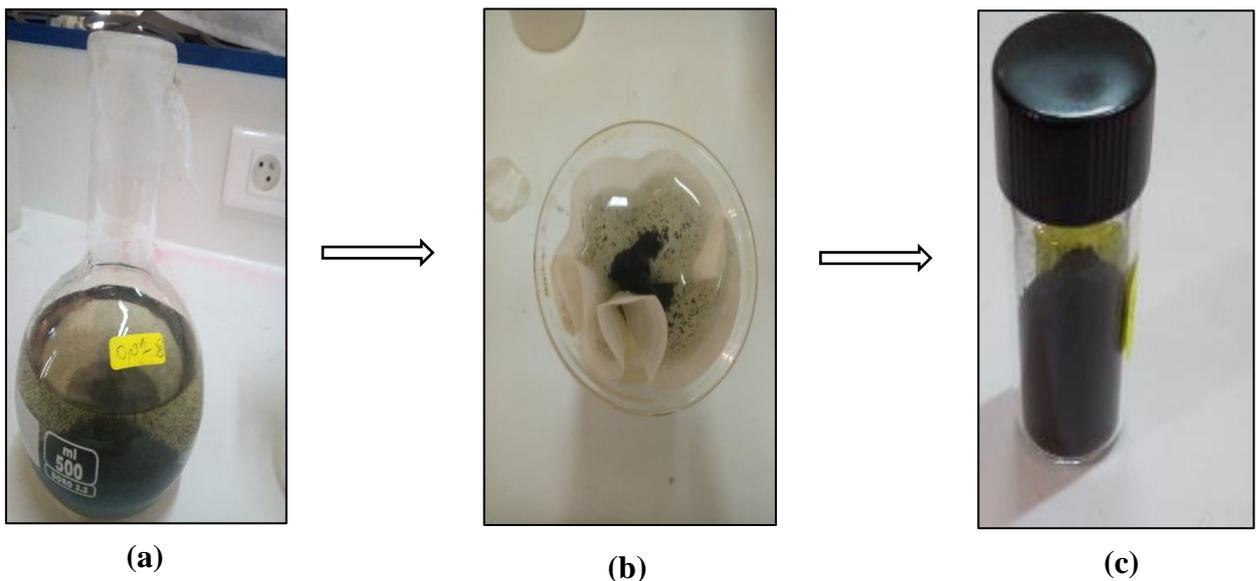
$$\frac{0.01}{0.2} = 0.05$$

- Rapport massique du composite 2 :

$$\frac{0.08}{0.2} = 0.4$$

- Rapport massique du composite 3 :

$$\frac{0.1}{0.2} = 0.5$$



**Figure 2.4 :** Les étapes de filtration

(a) la suspension des nanoparticules de fer, (b) : la filtration, (c) : le composite après séchage.

### 2. Techniques d'analyses et caractérisations :

Les composites que nous avons élaborés ont été analysés et caractérisés par plusieurs techniques : FTIR, DRX, MEB, Zetasizer, ATG, et BET

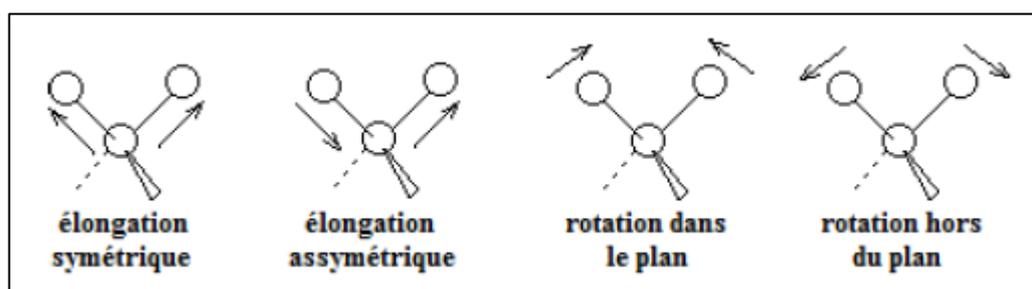
#### 2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge (IR) est un moyen efficace de caractériser un grand nombre de molécules organiques et inorganiques.

##### 2.1.1. Principe :

Les ondes infrarouges sont les ondes électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise, entre le visible et les microondes. La spectrométrie IR est une technique basée sur l'absorption de ces ondes par les molécules organiques ou inorganiques, ce qui induit des vibrations des liaisons chimiques.

Ces vibrations peuvent être de deux types, selon l'énergie de l'onde absorbée : élongation ou rotation. Les premières consistent en un mouvement le long de la liaison chimique, de telle manière, que la distance interatomique varie. Les secondes font intervenir une modification de l'angle entre deux liaisons chimiques partageant un atome (**Figure 2.5**).



**Figure 2.5** : Exemples de modes de vibration possibles. [13]

La fenêtre spectrale où les ondes IR sont généralement utilisées est comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . On peut aussi s'intéresser parfois au proche IR (14 290-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) ou à l'IR lointain (700-200  $\text{cm}^{-1}$ ). Des tables existent qui associent les différents groupements chimiques et types de liaisons aux valeurs des absorptions correspondantes. La région qui nous intéresse particulièrement est la zone 2200-1700  $\text{cm}^{-1}$ , car les bandes d'absorption des groupements carbonyle y apparaissent.

La position des bandes observées sur les spectres IR entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  est donnée en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), qui est proportionnel à l'énergie de vibration. Ainsi, les vibrations d'élongation sont observées pour des grandes valeurs de nombre d'onde, et inversement, les vibrations de rotation sont observées pour des plus faibles valeurs. [13]

### 2.1.2. Appareillage :

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 FTIR) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et il est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. [29]



Figure 2.6 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

## 2.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

### 2.2.1. Principe :

En 1912, W.L. Bragg a établi une formule extrêmement simple exprimant les conditions de diffraction des rayons X sur laquelle repose toute la radiocristallographie. Cette formule est connue sous le nom de « Loi de Bragg » et a la forme suivante :

$$2dhkl \sin \theta = n\lambda$$

Où  $dhkl$  : est la distance inter réticulaire.

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X

$\theta$  : représente l'angle de diffraction inter réticulaire

À partir de la position des pics de diffraction, la loi de Bragg permet de déduire les distances inter réticulaires et, donc, de déterminer la structure cristallographique du matériau.

La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permet l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles, le paramètre de maille et la taille des grains. [15]

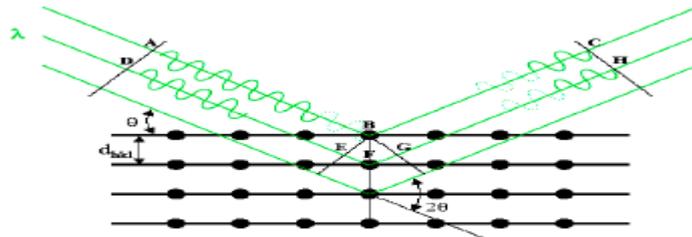


Figure 2.7 : Principe de la DRX [15]

### 2.2.2. Appareillage :

L'analyse DRX a été réalisée avec un diffractomètre (Rigaku MiniFlex 600) à 45 kV et 30 mA. Il a utilisé un rayonnement  $K\alpha$  en cuivre et un monochromateur en graphite pour produire des rayons X d'une longueur d'onde de  $1,54 \text{ \AA}$ . Les nanoparticules de fer ont été placées dans un porte-verre et scannées de  $2\theta$  à 50. Cette gamme de balayage couvrait toutes les principales espèces d'oxydes de fer et de fer. Le taux de balayage a été fixé à  $2,0 / \text{min}$ .



Figure 2.8 : Diffractomètre des rayons X (Rigaku MiniFlex 600)

### 2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

#### 2.3.1. Principe :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais Scanning Electron Microscopy) est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements

## Chapitres II : Techniques Expérimentales

qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants. Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes. [30]

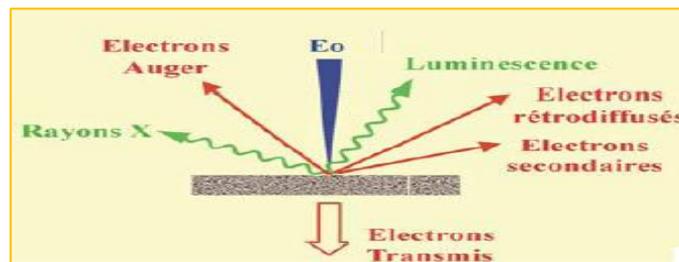


Figure 2.9 : Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière. [30]

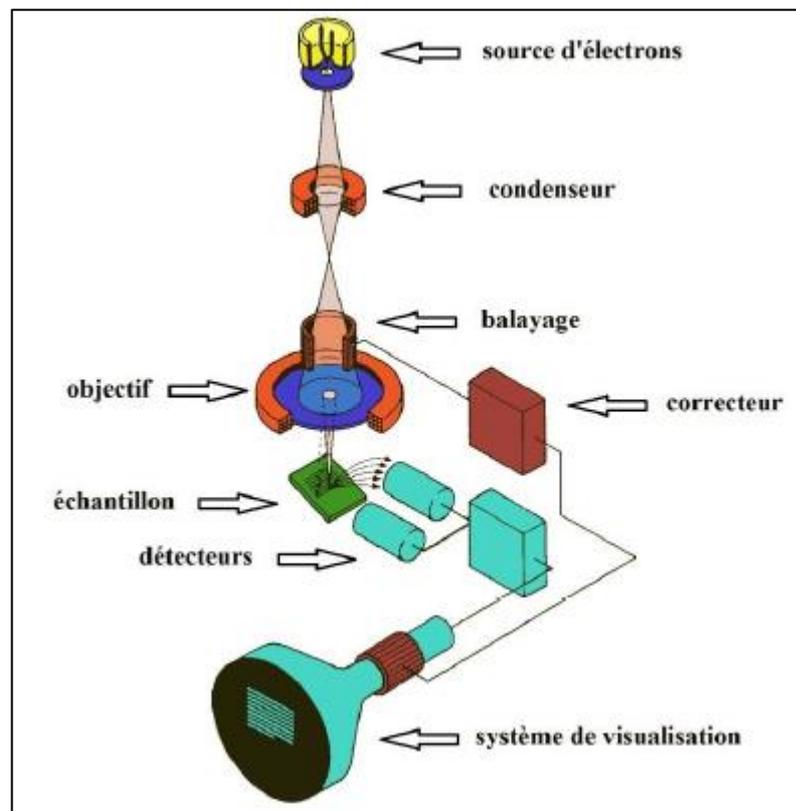


Figure 2.10 : Schéma simplifié de microscope électronique à balayage. [13]

L'image de MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal. [13]

### 2.3.2. Appareillage :

L'étude morphologique des nanoparticules de Fe<sub>0</sub> stabilisées par CMC a été réalisée en utilisant un microscope électronique à balayage (modèle COXEM CX-100S) avec une tension d'accélération de 29 kV.



Figure 2.11 : Microscope Electronique à Balayage (MEB)

### 2.4. Analyse granulométrique (zetasizer) :

Cette technique est utilisée pour la caractérisation de formulations colloïdales, de nanoparticules et de macromolécules.

Plusieurs technologies sont intégrées dans ce type d'analyse telles que :

- Diffusion dynamique de la lumière à 2 angles
- Rétrodiffusion non invasive (NIBS)
- Diffusion statique de la lumière (SLS)
- Électrophorèse laser Doppler (ELS)
- Diffusion de la lumière par analyse de phase et mesure en mode mixte (M3-PALS)
- Microrhéologie
- Logiciel de mesure des protéines

#### 2.4.1. Principe :

Selon le principe de diffusion dynamique de la lumière, les particules et les molécules de petite taille, qui effectuent des mouvements incessants et aléatoires (mouvement brownien), diffusent à une vitesse proportionnelle à leur taille, les petites particules diffusent plus vite que les particules plus grosses. La vitesse du mouvement brownien étant liée à la température, un contrôle précis de la température est essentiel pour obtenir des mesures de taille précises. [31]

#### 2.4.2. Appareillage :

La distribution de la taille des particules a été effectuée à (25 ° C) en utilisant un instrument Malvern Zetasizer NanoZS.



Figure 2.12 : Instrument zetasizer (Malvern)

### 2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

#### 2.5.1. Principe :

C'est une technique de mesure de la variation de la masse d'un échantillon qui subit un régime de température sous atmosphère contrôlée. Cette variation de la masse est détectée par la thermo balance (mesure de la perte ou le gain de masse et/ou de la température).

#### 2.5.2. Appareillage :

Les mesures d'ATG sont réalisées par un appareil de type **Linseis TGA PT1600** dans un domaine de température de 30 à 800°C à une vitesse de 20°C/min. la poudre est pesée dans un creuset (6.83 mg) et ensuite insérée dans l'appareil.



Figure 2.13 : Appareil de l'analyse thermogravimétrique ATG

### 2.6. Mesure de la surface spécifique : théorie de BET (Brunauer, Emmett et Teller) :

#### 2.6.1. Principe :

La surface spécifique d'un solide poreux est la surface totale (externe et interne) rapportée à la masse. On la mesure la plupart du temps par adsorption/désorption d'azote, Elle s'exprime en surface par masse ( $m^2/g$ ), et les courbes sont interprétées par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Plus une particule est poreuse, plus sa surface spécifique est élevée. [7]

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont développé un modèle permettant d'estimer la surface spécifique en calculant la surface occupée par une monocouche de gaz inerte à la surface d'un matériau poreux. Plusieurs hypothèses sont faites pour que le modèle soit applicable : les molécules adsorbées à la surface (phase liquide) sont en équilibre avec les molécules en phase gazeuse, et il y a échanges entre les deux phases constamment. Ils ont ainsi démontré l'équation suivante :

$$\frac{p}{V(p^\circ - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1p}{V_m C p^\circ}$$

$V$  = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression  $p$ ,

$V_m$  = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

$p$  = pression partielle du gaz,

$p^\circ$  = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail,

$C$  = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche. [13]

#### 2.6.2. Appareillage :

Cette mesure a été effectuée par un appareil de model (NOVA 1000 e), à une température de dégazage qui égale  $100^\circ\text{c}$  pendant 1h et une masse de 0.04g.



**Figure 2.14** : Appareil BET (NOVA 1000 e)

# **Chapitre III**

---

## **Résultats et discussions**

---

### 1. Analyse granulométrique (Zetasizer)

Nous avons effectué l'analyse granulométrique sur les composites 1, 2 et 3.

#### 1.1. Analyse du composite 1 :

La figure 3.1 représente l'intensité (%) en fonction de la taille (nm) : c'est la distribution en nombre du diamètre hydrodynamique (taille) des nanoparticules de fer zéro (nZVI) stabilisées par CMC. On remarque que la majorité 90.4% des nanoparticules stabilisées par la CMC de ZVI ont une taille moyenne de 104.46 nm réparties comme suit : 49.6% ont une taille de 110.1 nm, et (37.6%) ont une taille de 95.07 nm, 3.2% ont une taille de 127.5 nm.

On remarque aussi qu'il y a une population minoritaire d'un pourcentage moyen de 4.8% ayant une taille de à 8.5 nm qui représente la suspension non homogène avec des particules agglomérées. [25]

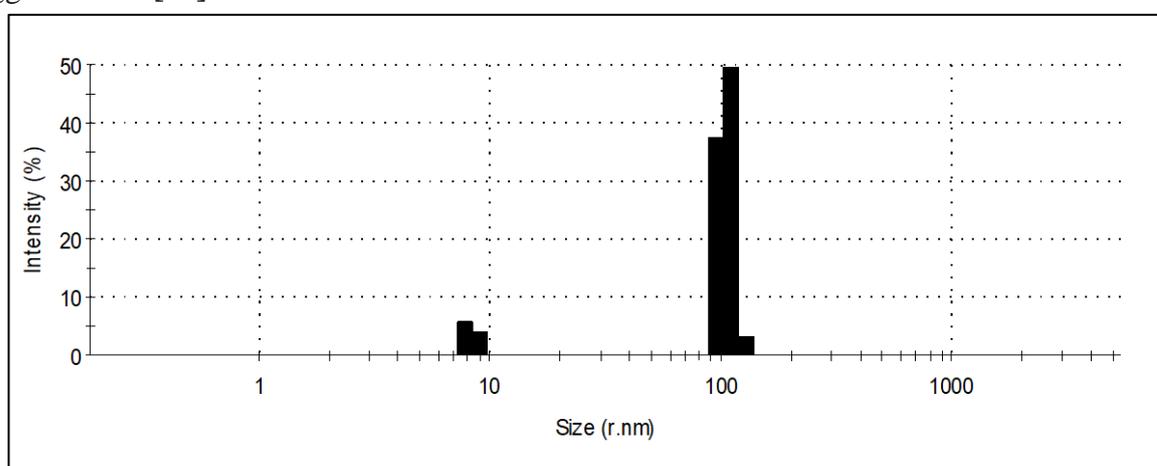


Figure 3.1 : Distribution de taille du composite 1

#### 1.2. Analyse du composite 2 :

La figure 3.2 représente l'intensité (%) en fonction de la taille (nm), On constate que 98 % des nanoparticules ont une taille moyenne de 49.95 nm réparties comme suit : 28% des nanoparticules ont une taille de 45.64 nm, 52.85 nm (23.2%), 39.4nm (19.6%), 61.2 nm (13.4%), 70.89 nm (5.8%), 34 nm (5.7%), 82 nm (1.9%), et 95nm (0.4%).

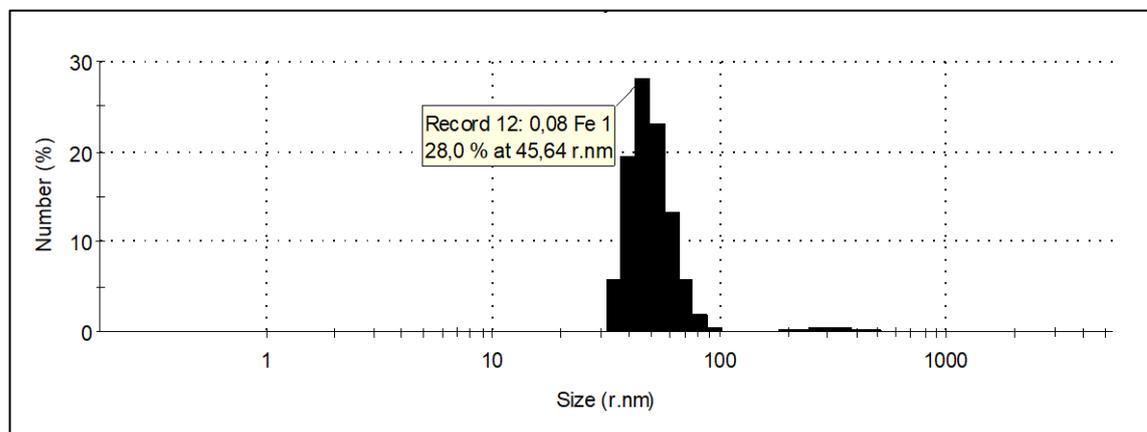
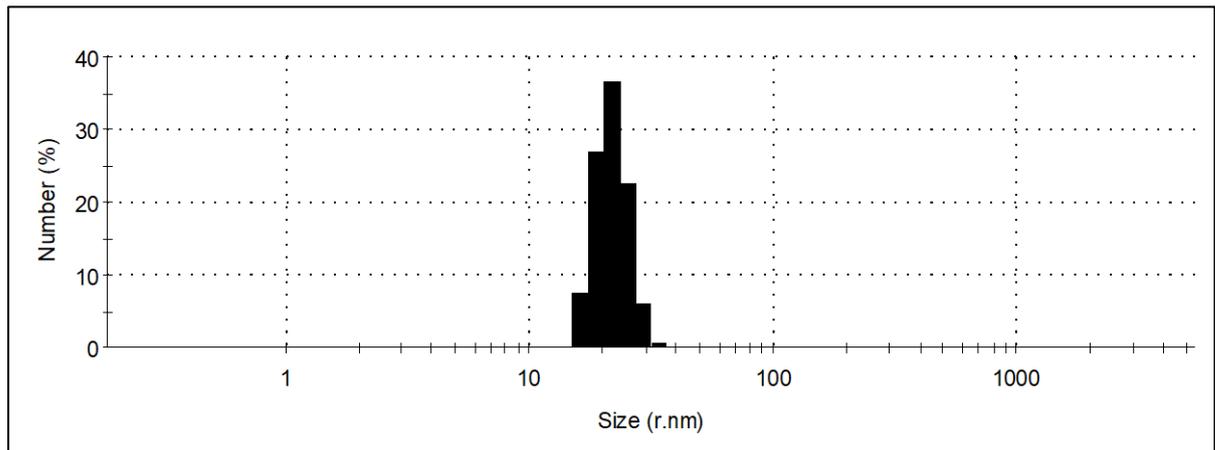


Figure 3.2 : Distribution de taille du composite 2

### 1.3. Analyse du composite 3 :

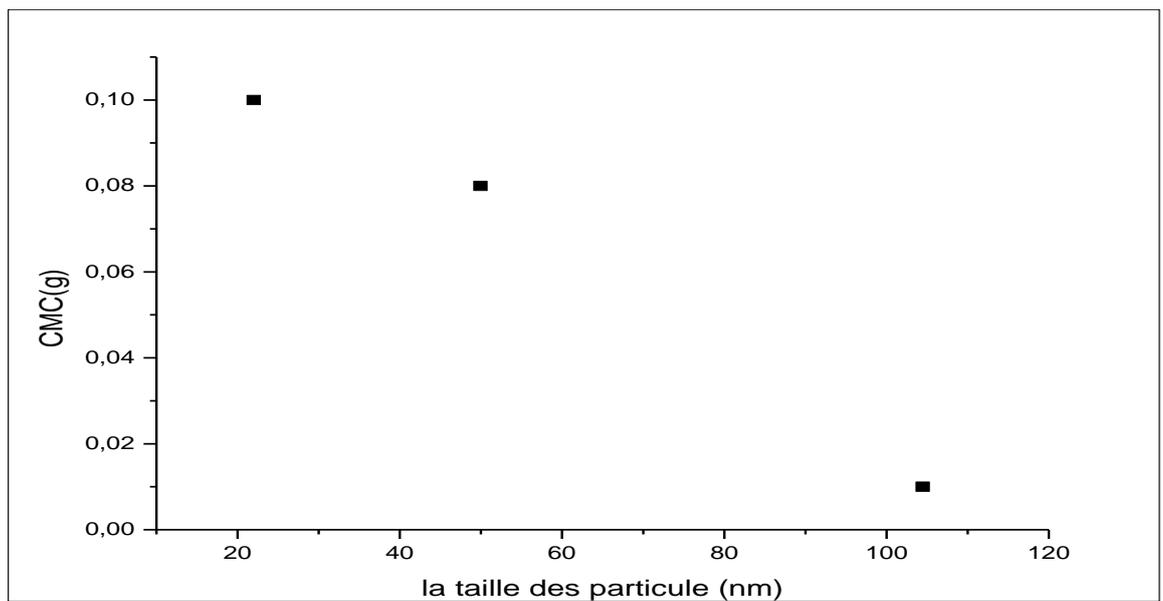
La figure 3.3 représente l'intensité (%) en fonction de la taille (nm), dans ce cas 99.99 % des nanoparticules ont une taille moyenne de 22 nm sont distribuées comme suit :

36.6% ont une taille de 21.91 nm, 26.9 % ont une taille de 18.92 nm, 22.6% ont une taille de 25.37 nm, 7.4% ont une taille de 16.34 nm, 5.9% ont une taille de 29.39 nm, et 0.5% ont une taille de 34.09 nm.



**Figure 3.3 :** Distribution de taille du composite 3

La figure 3.4 illustre la variation de la quantité de CMC en fonction de la taille moyenne des nanoparticules obtenues lors de cette analyse, on constate que plus la quantité de CMC augmente plus la taille des nanoparticules diminue. En effet plus la quantité de CMC augmente plus l'interaction entre les particules diminue en empêchant ainsi la formation d'agrégats, ces résultats sont bien confirmés par la littérature [25,32].



**Figure 3.4** : La quantité de CMC en fonction de la taille

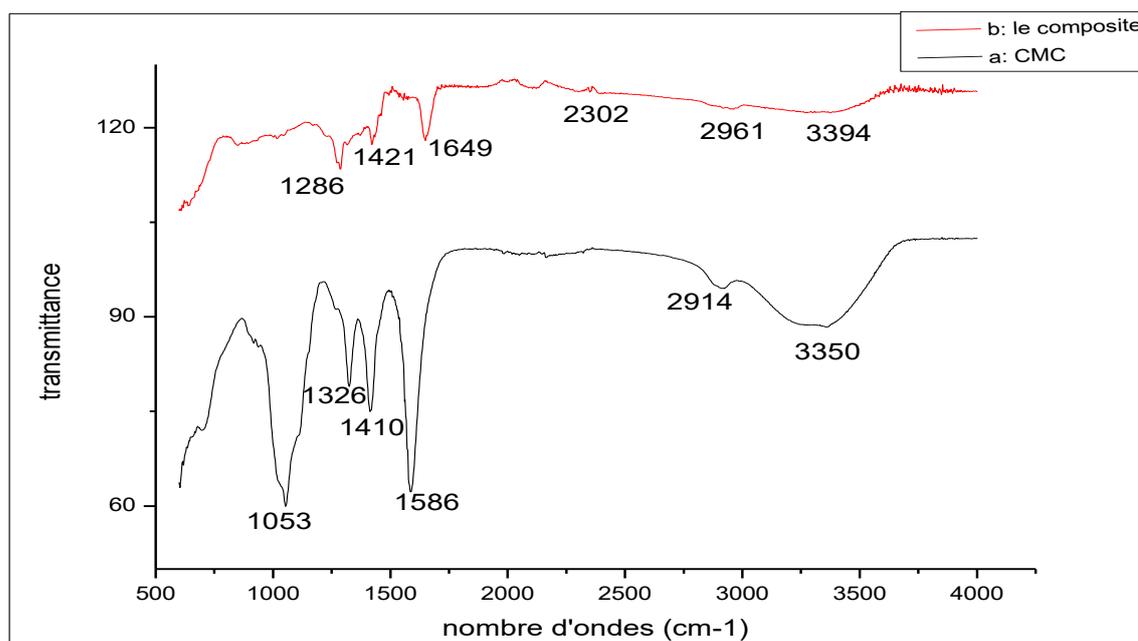
Pour la suite de la caractérisation seul le composite 1 a été analysé car lors de la filtration des solutions les nanoparticules dont la taille est inférieure à 65 nm ont traversées les pores du papier filtre.

### 2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR de la CMC pure et le composite CMC-Fe<sup>2+</sup> (nZVI) ont été enregistrés dans le mode de transmission (Perkin Elmer, modèle Spectrum 100) dans la gamme spectrale de 600 à 4000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>.

Des mesures FTIR ont été effectuées pour élucider le mode d'interaction entre les différents groupes fonctionnels du stabilisant et les particules du nZVI [22].

Les spectres FTIR de la CMC pure et le composite sont représentés sur la figure 3.5 : a et b respectivement.



**Figure 3.5 :** Spectres FTIR de la CMC et du nanocomposite

Le spectre FTIR de la CMC sur la figure 3.5a a montré des pics majeurs :

A  $3350\text{ cm}^{-1}$  représente une bande large étendue correspond aux groupes d'étirement OH [32], la petite bande à  $2914\text{ cm}^{-1}$  provient de l'étirement CH des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  [33]. Le pic intense observé à  $1586\text{ cm}^{-1}$  est dû à la région C = O (asymétrique), Les pics à  $1410\text{ cm}^{-1}$  et  $1326\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la liaison COO (symétrique) [22], Des étirements symétriques C-O des bandes d'alcool primaire sont observés à  $1053\text{ cm}^{-1}$  [33], le pic à  $1734\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupe aldéhyde [34].

Lorsque les molécules de la CMC sont adsorbées sur la surface des particules de nZVI, un changement significatif dans les fréquences d'étirement des groupes fonctionnels de CMC a été observé sur la figure 3.5b, cela dû aux interactions possibles de différents groupes fonctionnels (O-H, C-O-C, C-O-, CO) de CMC avec  $\text{Fe}^{2+}$  présent sur la surface de nZVI [34].

Le déplacement de La bande de la vibration d'étirement –OH de  $3350$  à  $3394\text{ cm}^{-1}$  indique la formation possible d'une liaison hydrogène intermoléculaire forte entre les particules de CMC et des nZVI [22].

Le pic à  $1649\text{ cm}^{-1}$  a été attribué à la vibration de flexion OH de l'eau adsorbée en surface, qui suggère la formation d'une couche d'oxyhydroxyde ferrique ( $\text{FeOOH}$ ) sur des nanoparticules de  $\text{Fe}^0$  [32].

Le petit pic à  $2302\text{ cm}^{-1}$  pourrait être attribué par la bande B-OH lié, ce qui indique la présence d'un élément de bore libre dans les particules nZVI stabilisées par CMC en raison du  $\text{NaBH}_4$  ajouté au cours du processus de réduction [22].

Une apparition d'un nouveau pic à  $2961\text{ cm}^{-1}$  suggère une amélioration de la force de la liaison hydrogène intermoléculaire, Par conséquent, le changement significatif des fréquences d'étirement

du composite pourrait être dû à la forte interaction entre l'ion  $Fe^{2+}$  présent sur la surface de -nZVI et les groupes fonctionnels présents dans la CMC [34].

Le déplacement des pics de  $1410\text{ cm}^{-1}$  et  $1326\text{ cm}^{-1}$  à  $1421\text{ cm}^{-1}$  et  $1286\text{ cm}^{-1}$  respectivement dû aux interactions intermoléculaires entre la CMC et nZVI [22].

### 3. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 3.6 montre le diagramme DRX de CMC-nZVI. Un large pic caractéristique à  $2\theta$  de  $45^\circ$  indique que le fer zéro valent ( $Fe^0$ ) est principalement présent dans le composite. L'élargissement de ce pic révèle l'existence d'une phase amorphe de fer [35].

Les deux pics de Bragg observés à  $2\theta$  de  $20-35^\circ$  indiquent la présence d'hydroxydes de fer aux phases cristallines [32] par conséquent, le CMC peut protéger les particules de nZVI environnantes d'une corrosion supplémentaire et peut les empêcher d'être oxydées à l'air ambiant.

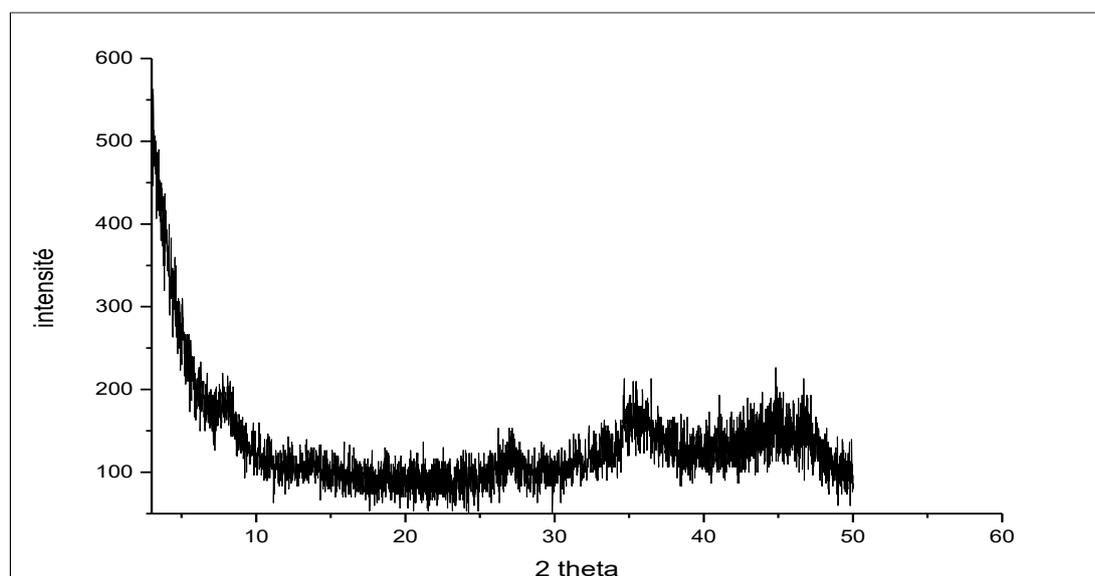


Figure3.6 : Diffractogramme de rayons-X du nanocomposite

### 4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

D'après l'analyse thermogravimétrique la figure 3.7 représente la courbe ATG du composite nZVI-CMC :

Le thermogramme montre deux étapes de décomposition. La première phase qui va jusqu'à  $180^\circ\text{C}$  correspond à l'élimination des couches d'eau présentes dans la matrice. La perte de masse observée dans la deuxième partie et qui débute aux environs de  $230^\circ\text{C}$  est attribuée éventuellement à la dégradation de la CMC sachant que la température de dégradation de cette dernière est égale à  $240^\circ\text{C}$ .

A partir de  $400^\circ\text{C}$  l'échantillon s'oxyde lentement ce qui se traduit par une reprise de masse lente et progressive.

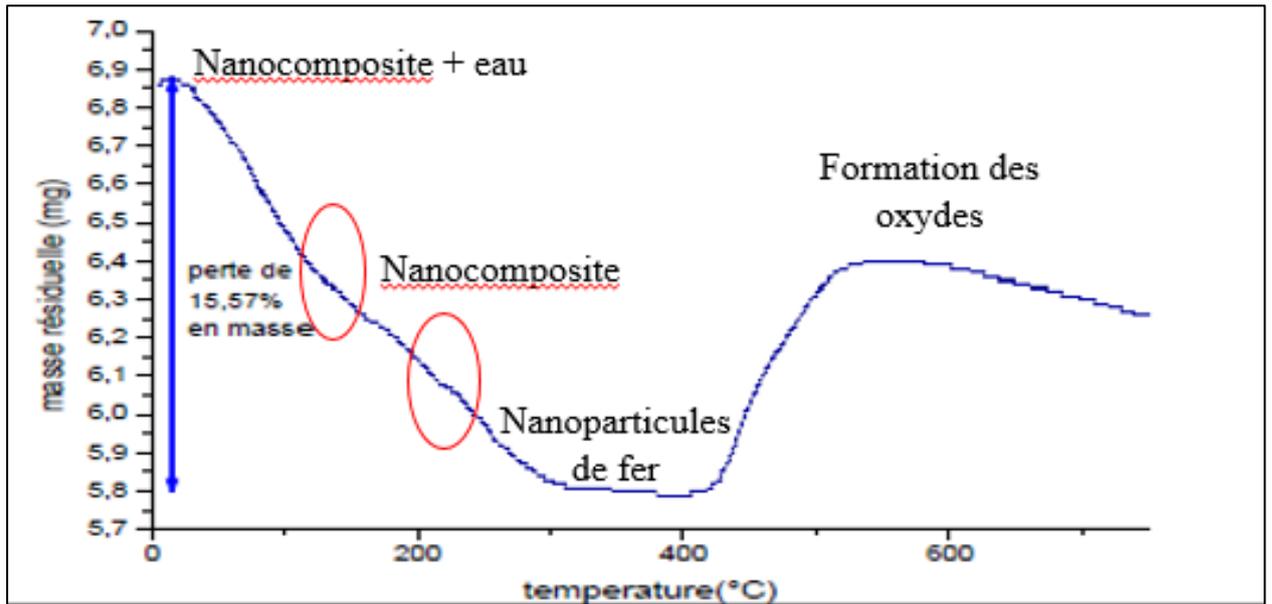


Figure 3.7 : Thermogramme ATG du nanocomposite

### 5. Analyse de surface spécifique théorie de BET (Brunauer, Emmett et Teller)

D'après cette analyse la surface spécifique du composite nZVI-CMC égale à  $23 \text{ m}^2 / \text{g}$ , en comparant avec celle du nZVI seul qui égale à  $10.54 \text{ m}^2 / \text{g}$ . [36] On remarque qu'il y a une augmentation ce qui signifie une augmentation de la quantité totale de fer sur les surfaces.

La figure 3.8 représente le comportement d'adsorption et de désorption de  $\text{N}_2$  de nZVI-CMC sur la base des données d'adsorption et de désorption. D'après la classification admise des isothermes d'adsorption/désorption représentée sur la figure 3.9 les boucles d'hystérésis de nZVI-CMC est de type H4. En outre, le rapport d'analyse indique que l'isotherme mésoporeux est le type dominant (diamètre moyen des pores  $d= 19\text{Å}$ ).

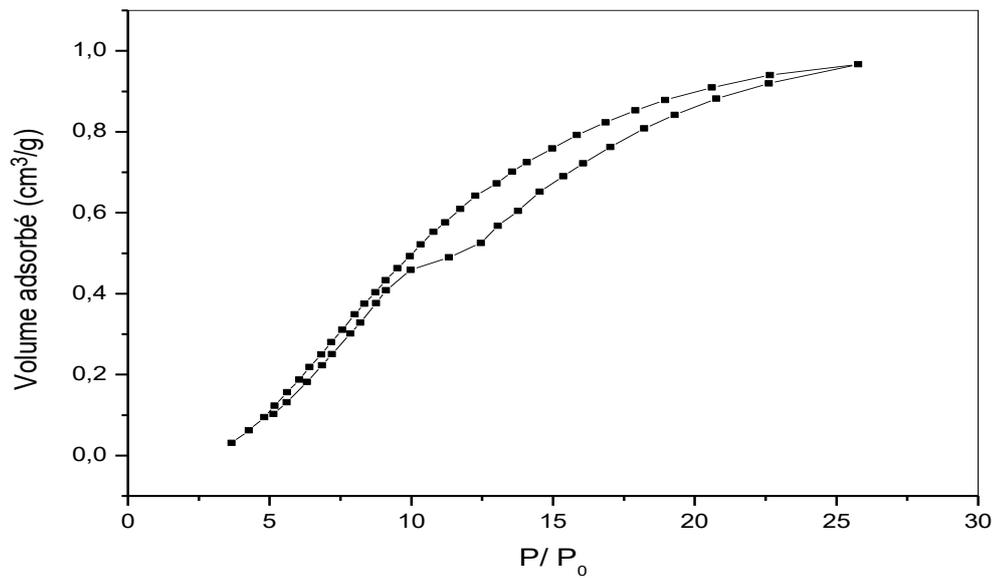


Figure 3.8 : Résultats BET du nanocomposite

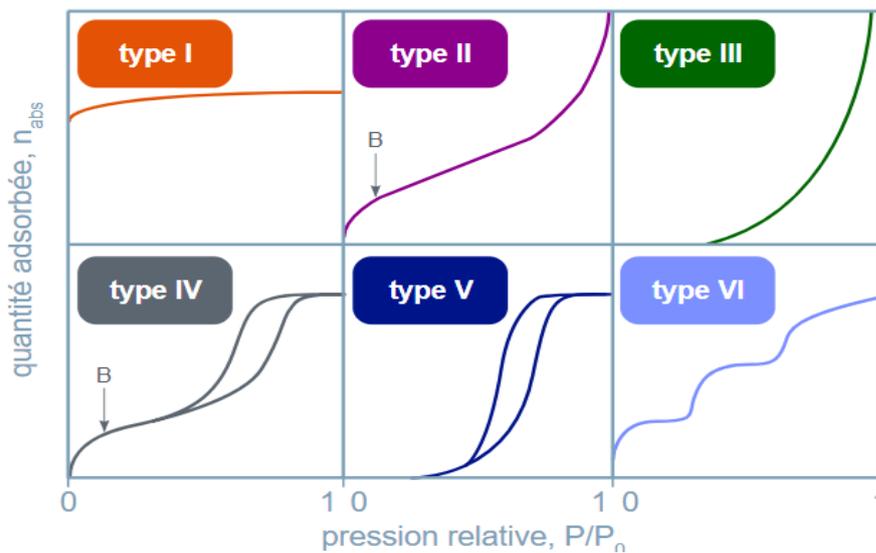
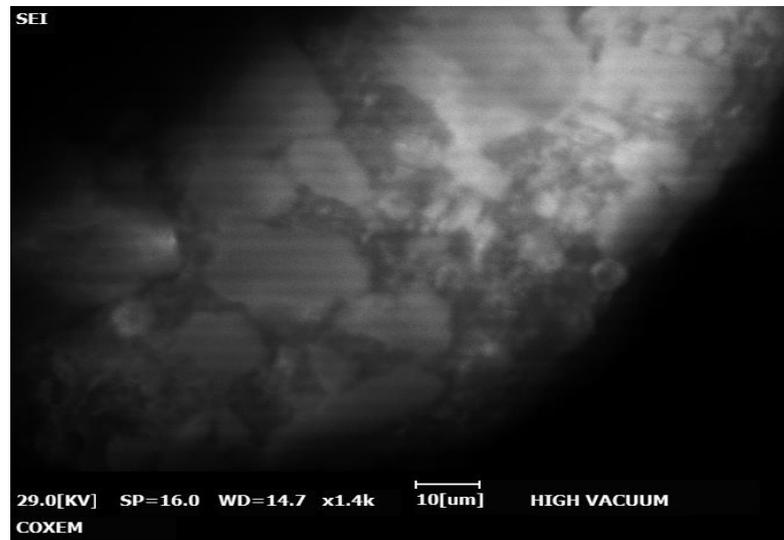


Figure 3.9 : Classification généralement admise par l'IUPAC des isothermes d'adsorption/désorption

## 6. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La figure 3.10 montre l'image du MEB du composite, on constate que les nanoparticules sont principalement de forme sphérique formant ainsi des agrégats en forme de chaîne. [32]



**Figure 3. 10** : Micrographie MEB du nanocomposite

# **Conclusion Générale**

## **Conclusion Générale :**

Dans ce travail, nous avons élaboré des nanoparticules de fer zéro stabilisées par des quantités différentes de carboxyméthylcellulose (CMC).

Selon le rapport masse CMC/masse  $\text{Fe}^{2+}$ , la taille des nanoparticules varie effectivement, pour les rapports 0.05 ; 0.4 et 0.5 les tailles moyennes respectivement sont : 104 nm ; 50 nm ; et 22 nm.

La caractérisation du composite dont le rapport massique égal à 0.05 par FTIR a confirmé l'interaction entre la CMC et le  $\text{Fe}^{2+}$  présent sur la surface de nZVI.

L'analyse DRX a indiqué que le fer zéro valent ( $\text{Fe}^0$ ) est principalement présent dans le composite.

Une plus grande surface de  $23\text{m}^2 / \text{g}$  d'adsorption trouvée par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) par rapport à celle de nZVI non stabilisées trouvée dans la littérature.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) du composite a montré que les nanoparticules sont principalement de forme sphérique.

Ce travail ouvre de multiples perspectives comme par exemple :

L'étude approfondie de l'élaboration des nanoparticules de fer zéro par différentes méthodes chimiques et physiques.

La stabilisation des nanoparticules de fer zéro par différents supports « verts ».

Application de ces nano-objets à la décontamination des eaux souterraines polluées.

## Références Bibliographique

- [1] : kvg ravikumar, s santhosh, shruthi vathaluru sudakaran, yarlagadda v nancharaiah, p mrudula, natarajan chandrasekaran, amitava mukherjee, biogenic nano zero valent iron (bio-nzvi) anaerobic granules for textile dye removal, *journal of environmental chemical engineering*, **2018**, 10.1016/j.jece.2018.02.023
- [2] : xuejun guo a, zhe yang a , haiyang dong a , xiaohong guan b , qidong ren a , xiaofang lv a , xin jin, simple combination of oxidants with zero-valent-iron (zvi) achieved very rapid and highly efficient removal of heavy metals from water, *water research* 88 (2016) 671e680, **2015**, 10.1016/j.watres.2015.10.045
- [3] : maria chrysochoou\*, chad p. johnston, geeta dahal, a comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron, *journal of hazardous materials* 201–202 (2012) 33–42, **2011**, 10.1016/j.jhazmat.2011.11.003
- [4] : felipe sombra dos santos \*, fernanda rodrigues lago, lídia yokoyama, fabiana valéria fonseca, synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles supported on sba-15, *j mater res technol jmrtec-239*, **2016**, 10.1016/j.jmrt.2016.11.004
- [5] : nabil tabaja, nanoparticules d'oxydes de fer et de ferrites obtenues par nano-réplication : réactivité chimique et application en dépollution des eaux, thèse de doctorat, université pierre et marie curie, 2015.
- [6] : amandine andrieux – ledier, élaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques, thèse de doctorat, l'université paris vi - pierre et marie curie école doctorale de chimie-physique et chimie analytique de paris centre, 28 novembre 2012.
- [7] : tanina kabeche, procédé de traitement in situ des sites pollués par réduction chimique à l'aide de micro et nanoparticules de fer zérovalent, thèse de doctorat, université de lorraine école doctorale rp2e, 27 mars 2014.
- [8] : m. tomczyk, *nanoinnovation*, wiley-vch verlag, 2015
- [9] : k. jabbour, n. el hassan, s. casale, a. davidson, p. massiani, "submitted," *catal. comm.*, 2015
- [10] : m. stefaniuk, p. oleszczuk, y.s. ok, review on nano zerovalent iron (nzvi) : from synthesis to environmental applications, *chemical engineering journal* (2015), 10.1016/j.cej.2015.11.046
- [11] : ritika mukherjee, rahul kumar, alok sinha, yangdup lama & amal krishna saha (2015) : a review on synthesis, characterization and applications of nano-zero valent iron (nzvi) for environmental remediation, *critical reviews in environmental science and technology*, 10.1080/10643389.2015.110383
- [12]: junias adusei-gyamfi,a,b victor achab,c, carriers for nano zerovalent iron (nzvi): synthesis, application and efficiency , *rsc adv*, **2016**, 10.1039/c6ra16657a
- [13]: paulin buchwalter, synthèse et caractérisation de nanoparticules de phosphore de cobalt dans des solides mesoporeux organisés, thèse de doctorat, université de haute alsace école doctorale jean-henri lambert (ed 494), 22 octobre 2013
- [14]: said housseyn, synthèse et caractérisation optique des nanoparticules d'or pour des applications en optoélectroniques, mémoire de master, université abou - bekr belkaid de tlemcen, 21 juin 2014

- [15]: abbas fouzia, etude de l'influence des effets des elements lourds sur les proprietes physique des couches minces de tio<sub>2</sub>, thèse de doctorat, universite freres mentouri, 2015
- [16] : djoumessi lekeufack diane elodie, synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique. perspective en photocatalyse, thèse de doctorat, universite clude bernard lyon 1, 2015.
- [17]: w. yan, h.-l. lien, b.e. koel, w. zhang, iron nanoparticles for environmental cleanup : recent developments and future outlook, *environ. sci : processes impacts*. 15 (2012) 63–77. 10.1039/c2em30691c.
- [18]: fang zhu, luwei li, wentao ren, xiaoqiang deng, tao liu, effect of ph, temperature, humic acid and coexisting anions on reduction of cr(VI) in the soil leachate by nzvi/ni bimetal material : environmental pollution, 0.1016/j.envpol.2017.04.074.
- [19]: n.d. berge, c.a. ramsburg, oil-in-water emulsions for encapsulated delivery of reactive iron particles, *environmental science and technology*. 43 (2009) 50605066 :10.1021/es900358p.
- [20]: : y. li, t. li, z. jini, stabilization of fe(0) nanoparticles with silica fume for enhanced transport and remediation of hexavalent chromium in water and soil, *j environ sci (china)*. 23 (2011) 1211–1218.
- [21] : d.d. tomašević, g. kozma, d.v. kerkez, b.d. dalmacija, m.b. dalmacija, m.r.becelic-tomin, et al, toxic metal immobilization in contaminated sediment using bentonite- and kaolinite-supported nano zero-valent iron, *j nanopart res*. 16 (2014) 1–15 :10.1007/s11051-014-2548-2.
- [22] : afizah ayob<sup>1</sup>, salina alias<sup>2</sup>, farrah aini dahlan<sup>1</sup>, ragunathan santiagoo<sup>1</sup>, ahmad zuhairi abduallah<sup>3</sup>, tjoon tow teng<sup>4</sup>, kinetic removal of cr<sup>6+</sup> in aqueous solution by carboxymethyl cellulose-stabilized nano zero-valent iron particles, *macedonian journal of chemistry and chemical engineering*, **2015**, 10.20450/mjccce.2015.523
- [23] : t. toscio, m. petrangeli papini, c. cruz viggi, r. sethi, nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation : a review, *journal of cleaner production*. (2014):10.1016/j.jclepro.2013.12.026
- [24] : koh may hong, preparation and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane bagasse, a project report, universiti tunku abdul rahman, may 2013.
- [25] : z. cai, j. fu, p. du, x. zhao, x. hao, w. liu, d. zhao, reduction of nitrobenzene in aqueous and soil phases using carboxymethyl cellulose stabilized zero-valent iron nanoparticles, *chemical engineering journal* (2017), 10.1016/j.cej.2017.09.066
- [26] : qian wang, huijing qian, yueping yang, zhen zhang, cissoko naman, xinhua xu, reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles, *journal of contaminant hydrology* 114 (2010) 35–42, 10.1016/j.jconhyd.2010.02.006
- [27] : shazia parveena, abdul hamid wania, mohammad ashraf shahb, henam sylvia devib, mohd yaqub bhata, jahangir abduallah kokaa, preparation, characterization and antifungal activity of iron oxide nanoparticles, *microbial pathogenesis*, 10.1016/j.micpath.2017.12.068
- [28]: chandra devi raman, s. kanmani, textile dye degradation using nano zero valent iron : a review, *journal of environmental management*, 10.1016/j.jenvman.2016.04.034
- [29]: djeghboub wided, nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation, diplôme de magister, universite mentouri constantine, 2010

[30]: wissam ghorzi, elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation uv : caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de gonflement dans des solvants, mémoire de master, universite abou bekr belkaïd de tlemcen, 25juin 2014.

[31]: malvern instruments limited,groveswood road, malvern,worcestershire, uk, wr14 1xz

[32]: afizah ayob<sup>1</sup>, ragunathan santiagoo<sup>1</sup>, wan amiza amneera<sup>1</sup>, norli ismail<sup>2</sup>, ahmad zuhairi abduallah<sup>3</sup>, ultrasonic-assisted synthesis of reactive carboxymethyl cellulose stabilized nano zero-valent iron and its application for removal of cr<sup>6+</sup> and cu<sup>2+</sup> ions, environment protect ion engineering, 2016, 10.5277/epe160204

[33]: 1melis tufan, 2emre uraz, 3caglagul tosun, 4hasanferdi gercel, synthesis and characterization of carboxymethylcellulose film from pistachio shells, international journal of advances in science, engineering and technology, 2016, issn: 2321 -9009

[34]: s. ambika, i.m. nambi, j. senthilnathan, low temperature synthesis of highly stable and reusable cmc-fe<sup>2+</sup> (-nzvi) catalyst for the elimination of organic pollutants, *chemical engineering journal* (2015), 10.1016/j.cej.2015.12.063

[35]: r. yuvakkumara, v. elangoa, v. rajendrana\*, n. kannanb, preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles, digest journal of nanomaterials and biostructures, vol. 6, no 4, october-december 2011, p. 1771-1776

[36]: zhe zhou & chaomeng dai & xuefei zhou & jianfu zhao & yalei zhang, the removal of antimony by novel nzvi-zeolite: the role of iron transformation, water air soil pollut (2015) 226:76, **2015**, 10.1007/s11270-014-2293-2

## Résumé :

Dans le présent travail nous sommes intéressés par l'élaboration des nanoparticules de fer en utilisant le Sulfate ferreux heptahydraté  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.036M) et le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  (0.072M) comme agent réducteur, et la carboxyméthylcellulose (CMC) a été utilisée comme stabilisant pour donner des nanoparticules de fer zéro (nZVI) dispersées en tant qu'adsorbants réactifs et stables. Les particules nZVI stabilisées par CMC ont été caractérisées par analyse granulométrique zetasizer, spectroscopie infrarouge (FTIR), diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG), microscopie électronique à balayage (MEB) et la surface spécifique (BET).

Les résultats obtenus étaient conformes à la littérature disponible en termes de taille, de morphologie de surface, de structure et de stabilité.

**Mots clés :** Nanoparticules, fer nano-zéro valent nZVI, Carboxyméthylcellulose (CMC), élaboration, dépollution, stabilisant

## Abstract:

In the present work we are interested in the elaboration of iron nanoparticles using ferrous sulphate heptahydrate  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.036M) and sodium borohydride  $\text{NaBH}_4$  (0.072M) as reducing agent, and carboxymethylcellulose (CMC) was used as a stabilizer to give dispersed zero iron nanoparticles (nZVI) as reactive and stable adsorbents. The CMC stabilized nZVI particles were characterized by zetasizer particle size analysis, infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and specific surface area (BET).

The results obtained were consistent with available literature in terms of size, surface morphology, structure and stability.

**Key words:** Nanoparticles, nano-zero iron, nZVI, carboxymethylcellulose (CMC), elaboration, depollution, stabilizer

## ملخص:

في هذا العمل نحن مهتمون في تطوير الجسيمات النانوية الحديدية باستخدام كبريتات الحديدوز  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.036M) وبوروهيدريد الصوديوم  $\text{NaBH}_4$  (0.072M) كعامل اختزال، وكان كربوكسي ميثيل سلولوز (CMC) يستخدم كمثبت لإعطاء مواد نانوية متناهية الصغر من الحديد (nZVI) كميزات تفاعلية ومستقرة. استقرت CMC في جسيمات nZVI التي تتميز بتحليل حجم جزيئات Zetasizer، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، حيود الأشعة السينية (XRD)، التحليل الحراري القياسي (TGA)، المسح المجهر الإلكتروني (SEM)، ومساحة سطح محددة (BET).

وكانت النتائج التي تم الحصول عليها متسقة مع الأدبيات المتاحة من حيث الحجم والتشكيل السطحي والبنية والاستقرار. **الكلمات المفتاحية:** الجسيمات النانوية، الحديد النانوي، nZVI، كربوكسي ميثيل سلولوز (CMC)، إعداد، إزالة التلوث، استقرار