



République Algérienne Démocratique Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la  
Recherche Scientifique

جامعة ابن خلدون - تيارت

Université Ibn Khaldoun - Tiaret –

كلية علوم المادة

Faculté des Sciences de la Matière

قسم الكيمياء

Département de Chimie

**Mémoire de fin d'étude**

**Présenté par :**

**M<sup>lle</sup> Argoub Rachida**

**Pour l'obtention du :**

**Diplôme de Master**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie des matériaux**

**Intitulé :**

**Développement d'une nanoparticule magnétique  
fonctionnalisée pour l'adsorption sélective non  
invasive des espèces de chrome inorganique.**

|                     |                    |               |
|---------------------|--------------------|---------------|
| Pr. Benhebal Hadj   | Président          | UNIV . Tiaret |
| Dr. Badaoui Mohamed | Examineur (MCA)    | UNIV . Tiaret |
| Dr. Naous Mohamed   | Encadrant (MCA)    | UNIV . Tiaret |
| Dr. Halfadji Ahmed  | Co-encadrant (MCA) | UNIV . Tiaret |

Année universitaire : 2024-2025



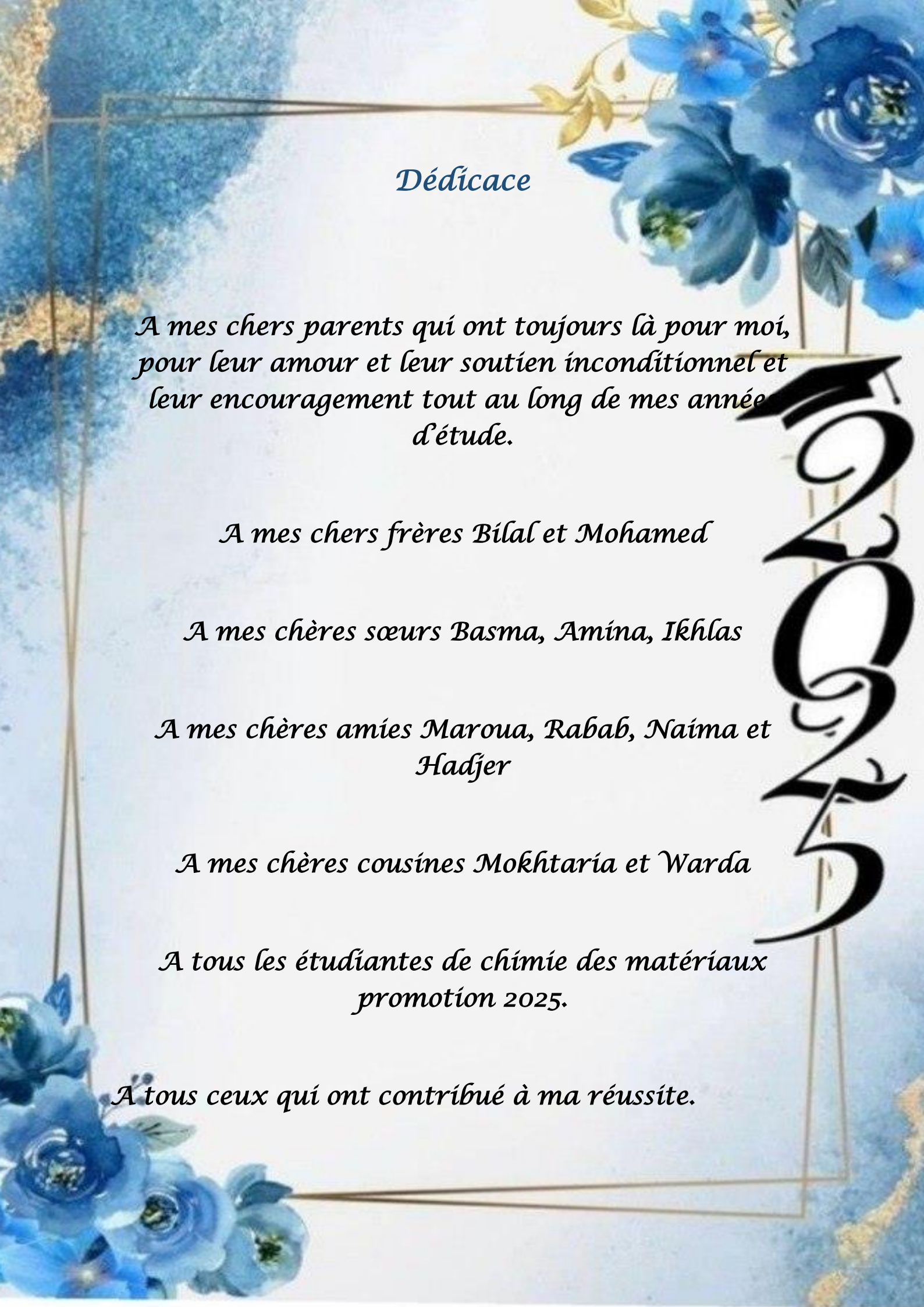
## *Remerciements :*

*D'abord et avant tout, je remercie Dieu tout-puissant pour la force et la détermination qu'il m'a données pour mener à bien ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrant **Mr. Naous Mohamed** et Mon Co-encadrant **Mr. Halfadji Ahmed** pour leur soutien constant et leurs conseils avisés. Leurs remarques constructives et leurs disponibilités ont été essentielles pour la réalisation de ce mémoire.*

*J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du Jury : **Mr. Benhebal Hadj** et **Mr. Badaoui Mohamed** pour avoir accepté de juger mon travail.*

*Je remercie l'équipe administrative et les enseignants de département de chimie et les techniciens de laboratoire **Mr. Arbi** et **Mme. Nadia, Khaldia, Fatima, Sonia** et **Mlle. Kherfia** pour leur soutien logistique et technique tout en long de ce projet.*



## *Dédicace*

*A mes chers parents qui ont toujours là pour moi,  
pour leur amour et leur soutien inconditionnel et  
leur encouragement tout au long de mes années  
d'étude.*

*A mes chers frères Bilal et Mohamed*

*A mes chères sœurs Basma, Amina, Ikhlâs*

*A mes chères amies Maroua, Rabab, Naïma et  
Hadjer*

*A mes chères cousines Mokhtarîa et Warda*

*A tous les étudiantes de chimie des matériaux  
promotion 2025.*

*A tous ceux qui ont contribué à ma réussite.*

## *Résumé :*

La nanotechnologie nécessite le progrès de matériaux de pointe aux caractéristiques supérieures pour améliorer la purification et le traitement des eaux. Ce travail souligne l'attrait des nanoparticules de magnétite fonctionnalisées en tant que solution novatrice, efficace et abordable pour le traitement des eaux polluées par le chrome hexavalent.

Dans un premier temps, la préparation des nanoparticules de magnétite a été effectuée par coprécipitation. Ceci a été suivi par leur fonctionnalisation grâce à l'utilisation conjointe des surfactants cationique et anionique SDS/CTAB. Les méthodes de caractérisation utilisées, comme la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge FTIR, servent à vérifier la cristallinité, les groupes fonctionnels, ainsi que la dimension des nanoparticules de magnétite fonctionnalisées.

D'autre part, l'analyse de l'adsorption du chrome montre une suppression extrêmement rapide et performante du Cr(VI), dépassant 98 % en à peine 5 à 10 minutes à pH neutre, suivie par des essais sur des échantillons concrets (l'eau du robinet). Par ailleurs, la possibilité de réemploi des nanoparticules sans diminution considérable de rendement met en évidence leur potentiel pour des usages durables.

## *Abstract :*

Nanotechnology requires the development of advanced materials with superior properties to improve water purification and treatment. This work highlights the appeal of functionalized magnetite nanoparticles as a novel, effective, and affordable solution for treating water polluted by hexavalent chromium.

First, the magnetite nanoparticles were prepared by co-precipitation. This was followed by their functionalization through the combined use of cationic and anionic surfactants SDS/CTAB. Characterization methods such as X-ray diffraction (XRD) and FTIR infrared spectroscopy were used to verify the crystallinity, functional groups, as well as the size of the functionalized magnetite nanoparticles. On the other hand, the analysis of chromium adsorption shows an extremely rapid and efficient removal of Cr (VI), exceeding 98% in just 5 to 10 minutes at neutral pH, followed by tests on concrete samples (tap water). Furthermore, the possibility of reusing the nanoparticles without a considerable decrease in efficiency highlights their potential for sustainable uses.

## خلاصة:

تتطلب تقنية النانو تطوير مواد متقدمة ذات خصائص فائقة لتحسين تنقية المياه ومعالجتها. يُبرز هذا العمل جاذبية جسيمات الماغنتيت النانوية الوظيفية كحل جديد وفعال وبأسعار معقولة لمعالجة المياه الملوثة بالكروم سداسي التكافؤ.

أولاً، تم تحضير جسيمات الماغنتيت النانوية بالترسيب المشترك. تبع ذلك توظيفها من خلال الاستخدام المشترك لمواد الفاعل بالسطح الكاتيونية والأنيونية SDS/CTAB. استُخدمت طرق توصيف مثل حيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للتحقق من التبلور والمجموعات الوظيفية وحجم جسيمات الماغنتيت النانوية الوظيفية. من ناحية أخرى، يُظهر تحليل امتزاز الكروم إزالة سريعة وفعالة للغاية لـ  $Cr(VI)$ ، تتجاوز 98% في غضون 5 إلى 10 دقائق فقط عند درجة حموضة متعادلة، تليها اختبارات على عينات خرسانية (ماء الصنبور). وعلاوة على ذلك، فإن إمكانية إعادة استخدام الجسيمات النانوية دون انخفاض كبير في الكفاءة تسلط الضوء على إمكاناتها للاستخدامات المستدامة.

# Sommaire :

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Introduction générale</b> .....                                                            | 1  |
| Introduction générale.....                                                                    | 2  |
| <b>Chapitre I :</b> .....                                                                     | 5  |
| <b>Partie bibliographique</b> .....                                                           | 5  |
| I. Introduction : .....                                                                       | 6  |
| II. Métaux et pollution : .....                                                               | 6  |
| III. Généralité sur les métaux lourds : .....                                                 | 6  |
| • Toxicité des métaux lourds : .....                                                          | 8  |
| IV. Le chrome : .....                                                                         | 10 |
| ➤ Les applications : .....                                                                    | 10 |
| ➤ Elimination du chrome des eaux usées : .....                                                | 12 |
| V. Nanotechnologie et nanoparticules : .....                                                  | 12 |
| 1. Introduction aux nanoparticules : .....                                                    | 12 |
| 2. Application des nanoparticules dans le traitement de l'eau : .....                         | 15 |
| Les nanoparticules de magnétite : .....                                                       | 16 |
| A. La magnétite : .....                                                                       | 16 |
| B. Propriétés des nanoparticules de magnétite : .....                                         | 16 |
| C. Synthèse des nanoparticules de magnétite : .....                                           | 19 |
| D. Application dans l'élimination des métaux lourds : .....                                   | 20 |
| VI. Fonctionnalisation des nanoparticules : .....                                             | 20 |
| 1. Les tensioactifs : .....                                                                   | 20 |
| 2. Les nanoparticules fonctionnalisées et leurs rôles dans l'adsorption des polluants : ..... | 22 |
| VII. Méthodes d'analyse de l'élimination de chrome : .....                                    | 22 |
| ➤ Spectroscopie UV-Vis après complexation pour la quantification du chrome VI : .....         | 22 |
| VIII. Conclusion : .....                                                                      | 23 |
| <b>Chapitre II :</b> .....                                                                    | 25 |
| <b>Synthèse et caractérisation</b> .....                                                      | 25 |
| Introduction : .....                                                                          | 26 |
| I. Matériels et méthodes : .....                                                              | 26 |
| A. Les verreries et l'appareillage : .....                                                    | 26 |
| B. Les produits : .....                                                                       | 26 |
| II. Synthèse des nanoparticules de magnétite : .....                                          | 27 |

|       |                                                                                           |    |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.  | Fonctionnalisation des nanoparticules avec un système mixte de surfactants (CTAB/SDS) :   | 28 |
| IV.   | Optimisation des paramètres d'élimination du chrome VI : .....                            | 30 |
| ➤     | <b>L'influence de PH, du temps d'interaction, de la concentration d'adsorbant :</b> ..... | 33 |
| A.    | L'effet de la concentration d'adsorbant : .....                                           | 33 |
| B.    | L'effet de pH : .....                                                                     | 34 |
| C.    | L'effet de sel : .....                                                                    | 35 |
| V.    | Les méthodes d'analyse : .....                                                            | 35 |
| A.    | Diffraction des rayons x (DRX) : .....                                                    | 35 |
| B.    | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : .....                          | 36 |
| ➤     | Appareillages : .....                                                                     | 37 |
| VI.   | Analyse des échantillons réels : .....                                                    | 37 |
| VII.  | Test de réutilisation des nanoparticules : .....                                          | 38 |
| VIII. | Conclusion : .....                                                                        | 39 |
|       | .....                                                                                     | 40 |
|       | .....                                                                                     | 40 |
|       | <b>Chapitre III :</b> .....                                                               | 40 |
|       | <b>Résultats et discussion</b> .....                                                      | 40 |
| I.    | Synthèse et caractérisation des nanoparticules : .....                                    | 41 |
| A.    | <b>Diffraction des rayons</b> .....                                                       | 41 |
| 1.    | Identification des pics caractéristiques .....                                            | 41 |
| 2.    | Comparaison avec la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).....                            | 41 |
| 3.    | Cristallinité et taille des nanoparticules .....                                          | 41 |
| B.    | <b>Le spectre infrarouge à transformé de fourrier FTIR :</b> .....                        | 46 |
| 4.    | Optimisation des paramètres d'élimination du chrome VI : .....                            | 48 |
| A.    | Effet de temps et quantité d'adsorbant : .....                                            | 48 |
| B.    | Effet de PH : .....                                                                       | 49 |
| C.    | Effet de sel : .....                                                                      | 51 |
| 5.    | Résultats d'élimination du Chrome VI dans des échantillons réels : .....                  | 52 |
| 6.    | Tests de réutilisation des nanoparticules : .....                                         | 53 |
|       | <b>Conclusion générale :</b> .....                                                        | 54 |
|       | Conclusion Générale .....                                                                 | 55 |
|       | Références: .....                                                                         | 57 |

## *Liste des figures :*

|                                                                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure 1:</b> les éléments mise en évidence sont des métaux .....                                                                                                                                                      | 7  |
| <b>Figure 2:</b> Classification des nanoparticules.....                                                                                                                                                                   | 13 |
| <b>Figure 3:</b> Nanoparticules organiques : a) Dendrimères, b) Liposomes et c) micelles .....                                                                                                                            | 14 |
| <b>Figure 4 :</b> Nanoparticules à base de carbone : a) fullerènes, b) graphène, c) nanotubes de carbone, d) nanofibres de carbone et e) noir de carbone .....                                                            | 15 |
| <b>Figure 5 :</b> Structure cristalline de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Les billes vertes représentent les ions ferriques ; les billes rouges les ions oxygène ; et les billes noires les ions ferreux ..... | 17 |
| <b>Figure 6:</b> Les tensioactifs pour la stabilisation des nanoparticules .....                                                                                                                                          | 20 |
| <b>Figure 7:</b> les structures chimiques des surfactants (anionique CTAB, cationique SDS).....                                                                                                                           | 21 |
| <b>Figure 8:</b> l'appareil UV-visible .....                                                                                                                                                                              | 23 |
| <b>Figure 9:</b> Préparation des nanoparticules de magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....                                                                                                                                | 27 |
| <b>Figure 10:</b> Synthèse des nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par SDS/CTAB .....                                                                                                                            | 29 |
| <b>Figure 11:</b> solution de 1.5-diphényl-carbazide préparée.....                                                                                                                                                        | 30 |
| <b>Figure 12:</b> Solutions étalons mère et fille de chrome (VI).....                                                                                                                                                     | 31 |
| <b>Figure 13:</b> Solutions de Cr(VI) à différentes concentrations (mg/l) .....                                                                                                                                           | 32 |
| <b>Figure 14:</b> Solutions d'étalonnage.....                                                                                                                                                                             | 32 |
| <b>Figure 15:</b> Courbe d'étalonnage du dosage du chrome VI par 1.5-diphényl-carbazide. ....                                                                                                                             | 33 |
| <b>Figure 16 :</b> Les étapes de l'expérience de l'effet de concentration d'adsorbant .....                                                                                                                               | 34 |
| <b>Figure 17:</b> Les étapes de l'expérience de l'effet de pH .....                                                                                                                                                       | 35 |
| <b>Figure 18:</b> la loi de Bragg.....                                                                                                                                                                                    | 36 |
| <b>Figure 19:</b> Appareil de DRX .....                                                                                                                                                                                   | 37 |
| <b>Figure 20:</b> Appareil d'IR.....                                                                                                                                                                                      | 37 |
| <b>Figure 21:</b> L'échantillon réel sans adsorbant : <b>A-</b> avant le test <b>B-</b> après le test par 1.5 DPC. ....                                                                                                   | 38 |
| <b>Figure 23:</b> Diffractogrammes de la magnétite synthétisée à différentes températures et de la magnetite fonctionnalisée par CTAB-SDS. ....                                                                           | 43 |
| <b>Figure 24:</b> Spectre IR des MNPs pure. ....                                                                                                                                                                          | 47 |
| <b>Figure 25:</b> Spectre IR des MNPs@CTAB/SDS .....                                                                                                                                                                      | 47 |
| <b>Figure 26:</b> Adsorption et réduction de Cr(VI) à pH = 4 .....                                                                                                                                                        | 50 |
| <b>Figure 27:</b> % d'élimination de Cr (VI) par $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CTAB/SDS (4 mg/ml) à pH = 7 en présence de sel ( $\text{KNO}_3$ ).....                                                                          | 52 |
| <b>Figure 28:</b> % d'élimination du Cr (VI) par $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @CTAB/SDS (4 mg/ml) à pH = 7 (l'eau de robinet) .....                                                                                            | 53 |

## *Liste des tableaux :*

|                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau 1:</b> L'origine des métaux lourds .....                                                                                                                    | 9  |
| <b>Tableau 2:</b> Applications de Chrome .....                                                                                                                         | 10 |
| <b>Tableau 3:</b> Les sources de chrome hexavalent .....                                                                                                               | 11 |
| <b>Tableau 4:</b> Distribution du moment magnétique de spin des ions $\text{Fe}^{3+}$ et $\text{Fe}^{2+}$ dans la cellule<br>élémentaire $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ..... | 18 |
| <b>Tableau 5:</b> Propriétés des nanoparticules de magnétite .....                                                                                                     | 19 |
| <b>Tableau 6:</b> Verrerie et appareillage utilisées .....                                                                                                             | 26 |
| <b>Tableau 7:</b> Produits chimiques utilisés. ....                                                                                                                    | 26 |
| <b>Tableau 8:</b> Préparation des solutions du Cr(VI) pour le dosage par diphénylcarbazide. ....                                                                       | 31 |
| <b>Tableau 9:</b> Données expérimentaux des pics principaux(311) .....                                                                                                 | 44 |
| <b>Tableau 10:</b> Les bandes caractéristiques observées dans le spectre FTIR des MNPs@SDS/CTAB....                                                                    | 48 |
| <b>Tableau 11:</b> %d'élimination de chrome à l'effet de temps et quantité d'adsorbant. ....                                                                           | 49 |
| <b>Tableau 12:</b> %d'élimination de chrome à l'effet de pH .....                                                                                                      | 49 |

## *Liste des équations :*

|                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Equation 1: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ..... | 20 |
| Équation 2 : Loi de Bragg : $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ .....                                                                                                                    | 36 |
| Équation 3: $D = K\lambda/\beta \cos(\theta)$ .....                                                                                                                                      | 41 |

## *Liste des abréviations*

**Cr(VI) : Chrome hexavalent**

**Cr(III) : Chrome trivalent**

**MNPs : les nanoparticules de magnétite**

**LOD : la limite de détection**

**LOQ : la limite de quantification**

**SDS : Dodécylsulfate de sodium**

**CTAB : Bromure de Cétyltriméthylammonium**

**DPC : diphénylcarbazine**

**DRX : diffraction des rayons X**

**IR : infra rouge**

**JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standard**



# Introduction générale

### Introduction générale :

De nos jours, l'eau est considérée comme une ressource précieuse et limitée, qu'il est essentiel de préserver. Toutefois, le développement croissant des activités industrielles exerce une pression accrue sur les réserves mondiales d'eau douce. Ces activités génèrent une multitude de substances chimiques qui se déversent dans le cycle hydrologique[2].

La protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur, tant sur le plan économique que politique. Tous les pays sont concernés par la préservation des ressources en eau douce, qu'elles soient rares ou polluées. Le déséquilibre croissant entre la demande et la disponibilité en eau impose l'adoption de nouvelles stratégies pour optimiser l'approvisionnement et le traitement de cette ressource. Il devient ainsi indispensable de garantir des volumes suffisants pour les usages domestiques et industriels, de recycler les eaux usées autant que possible et de réduire les rejets polluants dans la nature[3].

Parmi les nombreuses sources de pollution, le rejet de métaux lourds suscite une attention particulière. En raison de leur persistance, ces métaux ne peuvent être éliminés mais uniquement transformés, parfois en composés très stables aux effets toxiques graves pour la santé publique. L'eau, en raison de ses propriétés physico-chimiques, est souvent utilisée comme vecteur d'évacuation de ces polluants, contribuant ainsi à la contamination des milieux aquatiques[4].

Cette étude porte plus spécifiquement sur les éléments traces métalliques, connus pour leur toxicité élevée. Le chrome, en particulier, est examiné en raison de ses multiples états d'oxydation, qui influencent fortement sa toxicité. La forme la plus dangereuse est le chrome hexavalent [Cr(VI)], en raison de sa grande solubilité dans l'eau, facilitant sa dispersion dans les écosystèmes. Ce composé est hautement toxique et reconnu pour ses effets cancérigènes. Une exposition répétée ou prolongée peut entraîner des atteintes hépatiques, des troubles digestifs, des ulcères ainsi que des irritations de la peau et des yeux[5].

Dans ce cadre, plusieurs adsorbants ont été employés pour la suppression du Cr(VI). Cependant, il y a un intérêt marqué pour les adsorbants améliorés et peu coûteux qui possèdent des surfaces étendues et de grandes capacités d'adsorption[6].

Des adsorbants de dimension nanoparticulaire ont été fabriqués avec différents types de formes, y compris des sphères, des tiges, des tubes, des fils, des cubes, des étoiles et d'autres structures pour le traitement de l'eau.

Par ailleurs, l'utilisation de la séparation magnétique semble être une technique aisée et peu coûteuse pour le recouvrement des adsorbants[7].

Dans le domaine de la dépollution aqueuse, divers adsorbants ont été étudiés, et les nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apparaissent comme des candidats prometteurs, notamment grâce à leur récupération facile par séparation magnétique. Toutefois, leur efficacité dépend largement de la modification de leur surface, souvent assurée par des surfactants. À ce jour, des recherches ont exploré l'usage de surfactants cationiques, anioniques ou non ioniques pour fonctionnaliser ces nanoparticules[8, 9]. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a encore évalué l'efficacité de nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par un surfactant cationique — une molécule portant à la fois des charges positives et négatives — pour l'adsorption du Cr(VI). Cette double fonctionnalité est pourtant susceptible d'accroître l'affinité des nanoparticules pour les ions métalliques tout en améliorant leur stabilité colloïdale en solution. L'étude se concentre sur l'analyse des performances d'adsorption en fonction de divers paramètres physico-chimiques (pH, concentration initiale, durée du contact, température, etc.), ainsi que sur la modélisation des isothermes et des cinétiques d'adsorption.

Le mémoire comprend également une méthode de quantification du Cr(VI) en solution, reposant sur une réaction colorimétrique avec le 1,5-diphénylcarbazide (DPC), formant un complexe dont l'absorbance maximale est détectée dans la zone UV-visible[10].

Les objectifs spécifiques sont les suivants :

La synthèse en une seule étape et la fonctionnalisation de nanoparticules de magnétite à l'aide d'un surfactant amphotère.

L'extraction du Cr(VI) par adsorption sur les NPM, suivie de sa réduction en Cr(III), une forme beaucoup moins toxique et indispensable au métabolisme glucidique et lipidique.

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

- Le premier chapitre aborde une étude bibliographique, sur la pollution de l'environnement en générale par les métaux lourds, mais surtout la pollution des eaux par le Cr (VI) et

les effets nocifs sur la santé humaine et l'environnement. Une intention particulière a été accordée aux méthodes de dépollution et d'extraction de Cr (VI).

- Le deuxième chapitre est consacré à une brève description des différentes méthodes de caractérisations des nanoparticules et de dosage spectroscopique : la spectroscopie UV la diffraction des rayons X, la spectroscopie infra rouge et les produits utilisées ainsi que la description chimique des produits et des étapes de synthèses.
- Le troisième chapitre est la partie résultats et discussions englobe tous les résultats obtenus avec une discussion détaillée.

On termine par une conclusion générale et des perspectives.



**Chapitre I :**

**Partie  
bibliographique**



## I. Introduction :

Les enjeux environnementaux comptent parmi les défis les plus pressants auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui, aux côtés d'autres crises globales. La pollution, quant à elle, s'est propagée à l'échelle mondiale, touchant tous les écosystèmes et régions sans exception[11].

Depuis la révolution agricole puis industrielle, la contamination de l'eau par les métaux lourds s'est imposée comme un problème environnemental de premier plan. De nos jours, de nombreuses sources d'eau restent affectées par ces polluants, issus principalement des activités industrielles, domestiques et agricoles. Ce qui rend les métaux lourds particulièrement préoccupants par rapport à d'autres polluants, c'est leur caractère non biodégradable, leur fort pouvoir de bioaccumulation, ainsi que leur longue demi-vie biologique, qui favorisent leur persistance dans les écosystèmes et leur accumulation dans la chaîne alimentaire[12]

## II. Métaux et pollution :

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité des cours d'eau – utilisées principalement pour le refroidissement ou le transport – ont déversé leurs résidus directement dans ces milieux aquatiques. Bien que ce type de pollution ait diminué grâce à l'installation de stations d'épuration sur les sites industriels, d'autres sources persistent, notamment l'érosion des sols et le ruissellement des eaux de pluie sur les surfaces urbaines et agricoles [2].

L'eau joue un rôle central dans la dispersion des polluants, en facilitant de nombreuses réactions chimiques, notamment celles impliquant les métaux lourds. Ces derniers sont véhiculés dans les écosystèmes aquatiques et s'intègrent progressivement dans les chaînes alimentaires (algues, poissons, etc.). Même à de très faibles concentrations, ils représentent une menace importante en raison de leur toxicité cumulative par bioaccumulation dans les organismes vivants [13].

## III. Généralité sur les métaux lourds :

Selon la classification périodique des éléments, les métaux sont les éléments situés à droite de la ligne passant par le bore, le silicium, l'arsenic et l'astate, à l'exception de l'hydrogène.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |        |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |        |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 18  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| H                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |        |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | He  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 4  |        |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Li                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Be |        |     |     |     |     |     |     |     |     |     | B   | C   | N   | O   | F   | Ne  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 12 |        |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Na                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Mg |        |     |     |     |     |     |     |     |     |     | Al  | Si  | P   | S   | Cl  | Ar  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 19                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 20 | 21     | 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  | 29  | 30  | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  | 36  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| K                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Ca | Sc     | Ti  | V   | Cr  | Mn  | Fe  | Co  | Ni  | Cu  | Zn  | Ga  | Ge  | As  | Se  | Br  | Kr  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 37                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 38 | 39     | 40  | 41  | 42  | 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  | 50  | 51  | 52  | 53  | 54  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Rb                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Sr | Y      | Zr  | Nb  | Mo  | Tc  | Ru  | Rh  | Pd  | Ag  | Cd  | In  | Sn  | Sb  | Te  | I   | Xe  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 55                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 56 | 57-71  | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  | 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  | 85  | 86  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Cs                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Ba |        | Hf  | Ta  | W   | Re  | Os  | Ir  | Pt  | Au  | Hg  | Tl  | Pb  | Bi  | Po  | At  | Rn  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 87                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 88 | 89-103 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Fr                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Ra |        | Rf  | Db  | Sg  | Bh  | Hs  | Mt  | Ds  | Rg  | Cn  | Nh  | Fl  | Mc  | Lv  | Ts  | Og  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <table><tr><td>57</td><td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td></tr><tr><td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td></tr><tr><td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td></tr><tr><td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td></tr></table> |    |        |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | 89 | 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 | Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
| 57                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 58 | 59     | 60  | 61  | 62  | 63  | 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  | 71  |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| La                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Ce | Pr     | Nd  | Pm  | Sm  | Eu  | Gd  | Tb  | Dy  | Ho  | Er  | Tm  | Yb  | Lu  |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 89                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 90 | 91     | 92  | 93  | 94  | 95  | 96  | 97  | 98  | 99  | 100 | 101 | 102 | 103 |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| Ac                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Th | Pa     | U   | Np  | Pu  | Am  | Cm  | Bk  | Cf  | Es  | Fm  | Md  | No  | Lr  |     |     |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |    |   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

**Figure 1:** les éléments mise en évidence sont des métaux[13]

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : ***métaux essentiels et métaux toxiques.***

➤ Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe).

➤ Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets néfastes pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du chrome (Cr), plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd)[14].

- La présence de ces métaux lourds dans l'environnement (sol, eau et air) peut être due à des activités naturelles et anthropogéniques (activités humaines) :

- Les métaux lourds sont des éléments naturels et sont émis par des phénomènes géologiques comme les éruptions volcaniques, l'altération des roches, l'érosion des sols et le ruissellement dans les cours d'eau, les plans d'eau et les mers par l'effet de l'eau.
- Les actions réalisées par l'homme comme le polissage des métaux et la galvanoplastie, l'exploitation minière, l'industrie textile ainsi que l'utilisation de l'énergie nucléaire sont des origines de métaux lourds dans l'écosystème. Les métaux provenant des actions humaines se manifestent sous des formes chimiques différentes, et sont nettement plus actifs et impliquent des dangers bien plus considérables que les métaux d'origine naturelle[13].

- Toxicité des métaux lourds :

La toxicité des métaux lourds réside dans leurs effets délétères sur l'organisme lorsqu'ils sont présents en concentrations supérieures aux seuils biologiquement tolérés. Ils peuvent pénétrer dans le corps humain par ingestion, inhalation ou par voie cutanée.

Tout élément chimique, même essentiel, peut devenir nocif s'il est absorbé en excès, dépassant ainsi les capacités d'élimination ou de stockage de l'organisme. Cela est particulièrement vrai pour les éléments traces métalliques. La dangerosité d'un métal dépend de sa capacité à interagir avec les structures biologiques. Certains, bien que présents à l'état de traces, présentent une toxicité élevée, tandis que d'autres, comme le zinc ou le cuivre, sont indispensables au bon fonctionnement biologique, mais uniquement à faibles doses [13].

| Elément   | Sources                                                                                                                                                                                                    | Effet                                                                                                                                                                                  |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Pb</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Traitement du minerai et des métaux</li> <li>-Fonderies de plomb</li> <li>-Combustion de l'essence au plomb</li> <li>-Batteries d'acide</li> </ul>                 | Inhibition de la synthèse de l'hémoglobine, dysfonctionnement des reins, bioaccumulation                                                                                               |
| <b>Cr</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Industries de galvanoplastie</li> <li>-Industries textiles</li> <li>-Combustion industrielle</li> </ul>                                                            | Cancérigène sous forme de Cr (VI), bioaccumulation, affecte la germination, affecte la croissance des plantes                                                                          |
| <b>Cd</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Mines de métaux</li> <li>-Incinération de déchets municipaux et de boues d'épuration</li> <li>-Combustion de combustibles fossiles</li> </ul>                      | Hypertension, Dysfonctionnements myocardiques, dommage sur la foie, pollution de l'air, contamination des eaux souterraines                                                            |
| <b>Ni</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Emissions volcaniques</li> <li>-Combustion du charbon</li> <li>-Poussières soufflées par le vent sur les roches et les sols altérés par les intempéries</li> </ul> | Allergies de peau, maladies respiratoires, possibles cancérigène, affecte l'écosystème des océans et des eaux douces, affecte la fertilité des sols en modifiant la nutrition minérale |
| <b>Cu</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Dispositifs intra-utérins en cuivre</li> </ul>                                                                                                                     | Toxique pour les plantes et les                                                                                                                                                        |
| <b>As</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>-Produits pharmaceutiques</li> <li>-Traitement du bois</li> <li>-Alliages métalliques</li> </ul>                                                                    | Toxique, possible cancérigène, pollution de l'air, contamination de l'eau, inhibition de la croissance, de la photosynthèse et de la reproduction                                      |

Tableau 1: L'origine des métaux lourds[13]

#### IV. Le chrome :

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et une masse atomique de 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition dur et d'une couleur grise (acier-argenté). Il résiste à la corrosion et au ternissement[15].

##### ➤ L'état d'oxydation du chrome :

Le chrome métallique [Cr (0)] ne se trouve pas naturellement dans l'environnement mais il est d'origine humaine. Par contre il peut exister dans différents états d'oxydation (valence) :

➤ +2 auquel correspondent les sels chromeux, réducteurs énergiques,  
 ➤ +3 que l'on rencontre dans de nombreux sels et complexes chromiques et dans les chromites.

➤ + 6 qui est représenté par des oxydants, les chromates et les polychromates[16].

##### ➤ Les applications :

Aujourd'hui, le chrome trouve un grand nombre d'applications industrielles. Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités notamment sa couleur mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion[17].

| Forme        | Application                                                        |
|--------------|--------------------------------------------------------------------|
| Chrome(0)    | Production d'acier inoxydable, production de métaux et d'alliages. |
| Chrome (III) | Revêtement de briques, chromage, tannage de cuir, textile.         |
| Chrome (VI)  | Tannage de cuir, chromage,                                         |

**Tableau 2:** Applications de Chrome[18]

| Domaine d'application                                  | Produit chimique à base de chrome hexavalent                                                    |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pigment pour peinture, encre et plastique              | Chromate de plomb (jaune, vert, orange molybdène), Chromate de zinc, chromate de                |
| Revêtement anticorrosion                               | Trioxyde chromique (acide chromique), chromate de sodium, chromate de strontium                 |
| Acier inoxydable                                       | Le chrome (VI) est dégagé lorsque l'acier inoxydable est couler, souder, ou couper au chalumeau |
| Teintures textiles                                     | Chromate de potassium, chromate de sodium,                                                      |
| Produits de préservation du bois et du tannage du cuir | Trioxyde de chrome, Dichromate d'ammonium                                                       |

**Tableau 3:** Les sources de chrome hexavalent[19]

➤ **Le chrome hexavalent dans l'environnement :**

Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes. Le chrome hexavalent Cr(VI) est connu pour avoir 100 fois plus de toxicité que le chrome trivalent, en raison de sa solubilité et de sa mobilité élevée dans l'eau, ainsi que de sa réduction facile[20].

L'exposition chronique par inhalation au Cr(VI) a des effets sur les voies respiratoires, avec des perforations et des ulcérations du septum, une bronchite, une diminution de la fonction pulmonaire, une pneumonie, ainsi que des démangeaisons et des douleurs nasales. L'exposition humaine chronique à des niveaux élevés de Cr(VI) par voie orale peut aussi produire des effets sur le foie, les reins, les systèmes gastro-intestinal et immunitaire, voir même sur le sang. L'exposition cutanée au chrome hexavalent peut provoquer une dermatite de contact, une sensibilité et une ulcération de la peau[21].

La toxicité du chrome hexavalent peut également réduire la germination des graines, retarder la croissance, réduire le rendement et inhiber les activités enzymatiques[22].

➤ **Élimination du chrome des eaux usées :**

Afin d'obtenir une qualité d'eau conforme aux normes à partir d'une source d'eau brute, il est essentiel de mettre en place divers traitements efficaces.

Dans les usines industrielles de traitement des eaux usées et de tannerie, la concentration de Cr (VI) varie de 0,5 à 270 mg/L et de 1300 à 2500 mg/L. Le niveau de tolérance autorisé dans les eaux usées rejetées en surface recommandé actuellement par l'EPA et par l'Union européenne (UE), devrait être inférieur à 0,05 mg/L, et la concentration totale de Cr [Cr (III), Cr (VI) et autres formes] étant habituellement réglementée à moins de 2 mg/L. La solubilité élevée et la grande mobilité du Cr (VI) accroissent sa toxicité. Par conséquent, il est crucial d'éliminer le Cr (VI) des eaux usées avant qu'il ne soit rejeté dans l'environnement.

Plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome, on cite :

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-remédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique)[23].

## V. Nanotechnologie et nanoparticules :

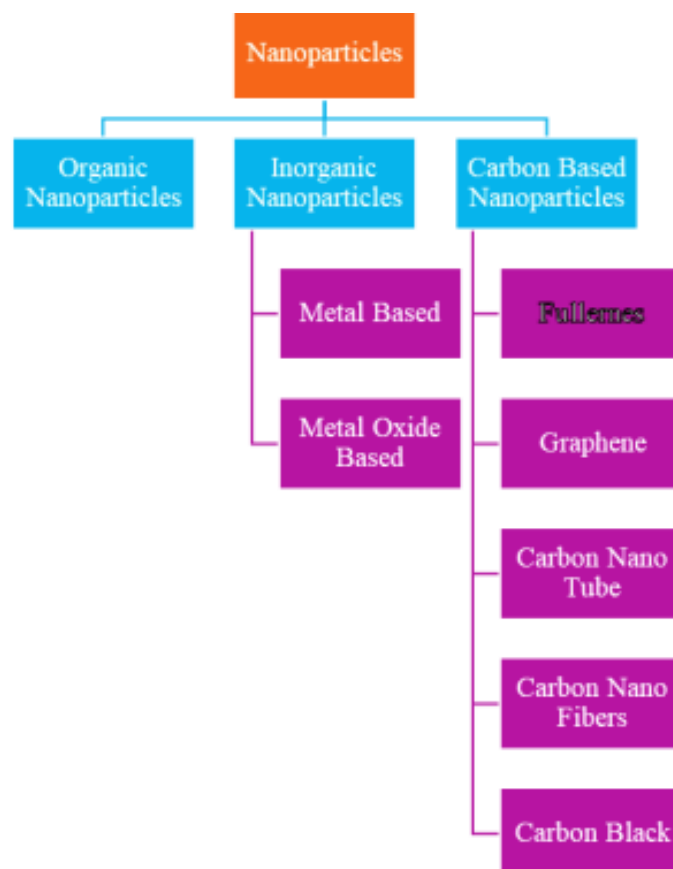
### 1. Introduction aux nanoparticules :

Les nanomatériaux et les nanotechnologies représentent un domaine de la recherche scientifique et de l'industrie en pleine expansion. Ce développement extrêmement rapide implique cependant l'exposition potentielle aux nanomatériaux manufacturés d'une population plus importante, pour les travailleurs en milieu industriel, dans les laboratoires de recherche, ou pour les populations riveraines de ces installations. Or, si les avancées scientifiques et technologiques, ainsi que les propriétés biologiques et physico-chimiques dans ce domaine sont largement traitées lors de publications scientifiques toujours plus abondantes, bon nombre d'interrogations subsistent autour des risques pour la santé des personnes et de l'environnement. En effet, l'insuffisance de données épidémiologiques et toxicologiques, ainsi que les moyens métrologiques encore limités ne permettent pas de mener actuellement une évaluation exhaustive des risques potentiels liés aux nanomatériaux manufacturés[24].

Les nanomatériaux sont composés de structures dont au moins une des dimensions varie entre 1 et 100 nanomètres (nm) - 1 nm est 1 milliard de fois plus petit qu'un mètre. -, leur conférant ainsi des propriétés physico-chimiques tout à fait particulières. Les nanomatériaux considérés sont dits manufacturés car ils sont fabriqués intentionnellement dans un cadre industriel ou au cours d'activités de recherche. Ils sont à distinguer de l'ensemble des particules de tailles inférieures à 100 nm issues à la fois du milieu ambiant naturel ou de divers processus industriels ou domestiques non destinés à la fabrication ou à l'utilisation de nanomatériaux[25].

➤ **Classification des nanoparticules :**

En général, il existe trois types de nanoparticules : organiques, inorganiques et à base de carbone.



**Figure 2:** Classification des nanoparticules[26]

1) **Nanoparticules organiques :**

La ferritine, les liposomes, les dendrimères et autres nanoparticules ou polymères organiques en sont des exemples bien connus. Ces nanoparticules sont non toxiques et biodégradables, mais certaines, comme les micelles et les liposomes, possèdent un cœur creux et sont sensibles aux rayonnements électromagnétiques et thermiques, y compris la chaleur[27].

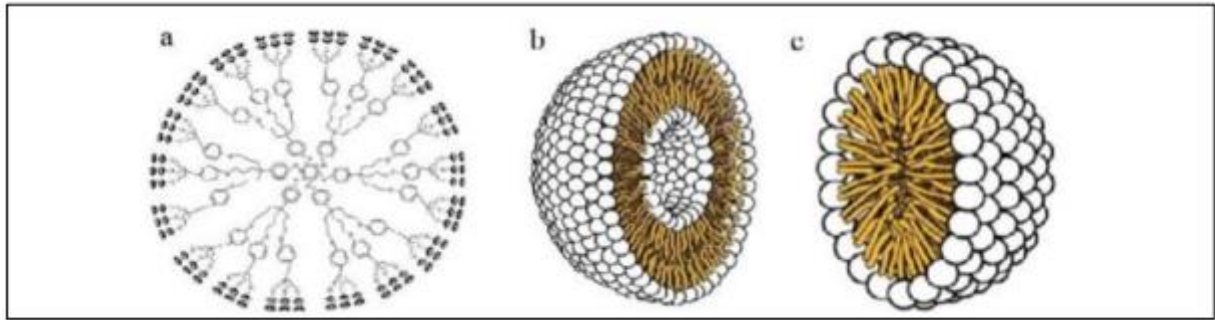


Figure 3: Nanoparticules organiques : a) Dendrimères, b) Liposomes et c) micelles[28]

## 2) Nanoparticules inorganiques :

Les particules non carbonées sont appelées nanoparticules inorganiques. On les définit souvent comme des particules à base de métal et d'oxydes métalliques[29].

### a. Les nanoparticules métalliques :

Les nanoparticules Métalliques sont fabriquées à partir de métaux par des procédés constructifs ou destructifs. Les nanoparticules métalliques pures sont produites à partir de précurseurs métalliques. Grâce à leurs caractéristiques de résonance plasma, les nanoparticules métalliques possèdent des capacités optoélectriques particulières. La forme, les facettes et la taille des nanoparticules métalliques déterminent leur production.

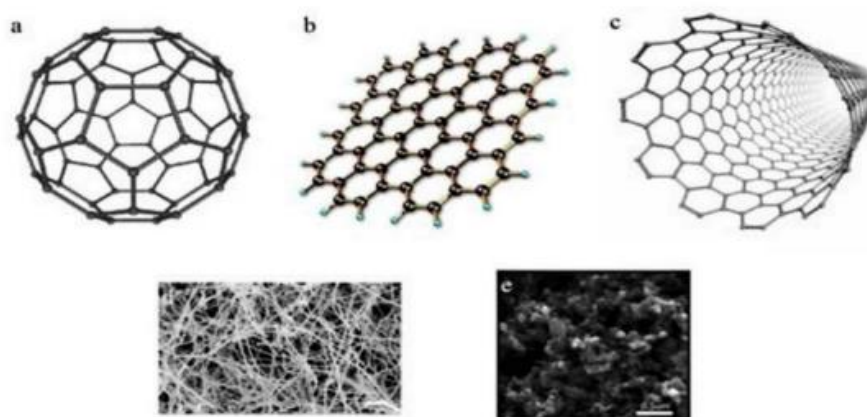
Toutes les nanoparticules métalliques sont produites. Parmi les nanoparticules métalliques les plus connues figurent celles d'aluminium, d'or, de fer, de plomb, d'argent, de cobalt, de zinc et de cuivre. Leur petite taille (10-100 nm), leurs propriétés de surface (rapport surface/volume, charge de surface, taille des pores, densité de charge de surface), leurs formes (sphérique, bâtonnet, hexagonale, tétragonale, cylindrique et irrégulière), leur couleur et les facteurs environnementaux (lumière solaire, humidité, air et chaleur) contribuent tous aux propriétés uniques des nanoparticules[30].

### b. Nanoparticules à base d'oxydes métalliques :

Les nanoparticules à base d'oxydes métalliques sont constituées de métaux pouvant être transformés en leurs oxydes correspondants. Comparées à leurs équivalents métalliques, les nanoparticules à base d'oxydes métalliques présentent des caractéristiques remarquables. Parmi les nanoparticules à base d'oxydes métalliques (NP), on trouve la magnétite et l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ). Dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ). Ces NP reposent sur des oxydes métalliques dont la réactivité et l'efficacité ont été démontrées[31].

### c. Nanoparticules à base de carbone :

Il existe deux grandes catégories de nanoparticules à base de carbone : les fullerènes et les nanotubes de carbone (NTC). Les fullerènes contiennent des nanomatériaux composés de cages creuses globulaires, telles que les formes allotropiques du carbone. Ils ont suscité un intérêt commercial remarquable[32].



**Figure 4 :** Nanoparticules à base de carbone : a) fullerènes, b) graphène, c) nanotubes de carbone, d) nanofibres de carbone et e) noir de carbone[33]

### 2. Application des nanoparticules dans le traitement de l'eau :

La protection de l'environnement est devenue l'une des préoccupations majeures actuelles dans la mesure où sa dégradation, sa pollution et ses modifications ont atteint des proportions importantes à l'échelle mondiale. Cette prise de conscience sur la pollution se traduit sur le terrain par différentes actions telle que le développement de procédés compétitifs pour diminuer l'effet néfaste de ces rejets. Ces procédés visent en général, la gestion des effluents (métaux lourds, matières organiques) issus des eaux usées, l'élimination des métaux toxique et la désinfection.

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique). Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles. Parmi ces techniques visent à former une phase concentrée en polluant, on peut citer les techniques reposant sur ce principe, on trouve : l'évaporation, l'osmose inverse, ou la filtration[34]. Parmi ces techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide, on peut citer l'électrodéposition, l'électrolyse, l'adsorption l'extraction liquide-liquide, (échange ionique sur résines ou précipitation).

La nanotechnologie a connu un grand essor depuis la fin du 20<sup>ème</sup> siècle dans de nombreux domaines. Le traitement de l'eau est l'un des domaines d'application des nanoparticules. En effet certaines particules avec un diamètre de quelques nanomètres sont capables de piéger une substance toxique. C'est le cas notamment de la magnétite (d'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) qui est capable d'adsorber des métaux lourds des eaux polluées en raison de leur grande surface spécifique. La séparation magnétique est utilisée dans le domaine de la purification de l'eau. Des nanoparticules magnétiques fonctionnalisées ou nues sont en charge de capter un polluant ciblé puis sont enlevées de l'eau par l'application d'un champ magnétique

Dans la littérature, de plus en plus de scientifiques cherchent à développer des adsorbants magnétiques performants. Les oxydes de fer magnétiques, comme la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , facilement préparés par Co-précipitation, en milieu alcalin, sont les plus connus. Ils peuvent être utilisés seuls ou bien associés à d'autres matériaux[35].

H. Tavallali et A. Danechyar ont greffé des tensioactifs cationiques à la surface de nanoparticules pour renforcer leur capacité d'adsorption[36].

#### Les nanoparticules de magnétite :

##### A. La magnétite :

Le terme « magnétite » dérive de « Magnesia », une région d'Asie Mineure où d'importantes quantités de magnétite ont été découvertes. La magnétite est souvent assimilée à de l'oxyde de fer (III) en raison de sa teneur en fer ferrique (oxydé) et ferreux (réduit). Une réaction de synthèse typique de la magnétite est illustrée ci-dessous par la composition chimique du composé[37] :

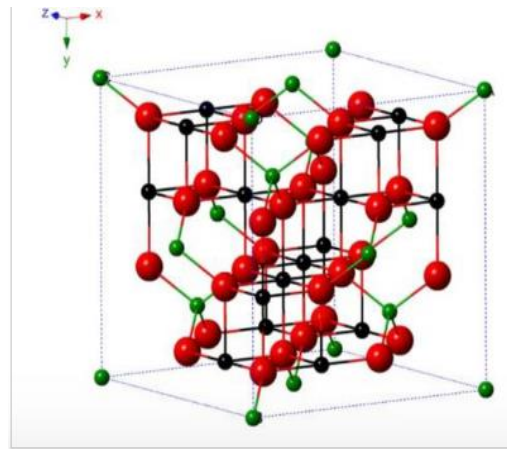


##### B. Propriétés des nanoparticules de magnétite :

Parmi la famille des M-IONP, les trois M-IONP les plus populaires sont la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). En termes de propriétés chimiques, l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est le composé le plus stable en présence d'air sur une longue période. Cependant, l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) présente la force magnétique la plus faible des deux M-IONP mentionnés. La maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) est une phase formée par oxydation de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )[38, 39].

➤ Structurel et physique :

La configuration électronique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est  $[\text{Ar}] 3d^6$ , tandis que celle de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est  $[\text{Ar}] 3d^5$ . Dans les deux cas, l'orbitale électronique 3d est celle qui régit les propriétés spécifiques de l'atome de Fe. La magnétite présente une structure cristalline, un spinelle inverse cubique disposé selon le plan  $[1, 1, 1]$ , dans lequel  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  occupent les vides du réseau octaédrique et  $\text{Fe}^{3+}$  les vides du réseau tétraédrique, comme illustré à la **figure 5**. La formule peut être notée  $\text{Fe}^{3+}(\text{A})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}](\text{B})\text{O}_4$ , où A est tétraédrique et B octaédrique. Des sauts d'électrons rapides sur les sites octaédriques entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  pourraient stimuler la conductivité de la magnétite.



**Figure 5 :** Structure cristalline de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Les billes vertes représentent les ions ferriques ; les billes rouges les ions oxygène ; et les billes noires les ions ferreux[1].

Comme l'observe la figure 5, la magnétite possède une maille spinelle cubique à faces centrées, d'une longueur unitaire de  $a = 0,839 \text{ nm}$ . Cette maille est composée de 32 ions  $\text{O}_2^-$  et d'un alignement compact  $[1, 1, 1]$  [13, 18]. Quant aux propriétés physiques de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la magnétite pure sous forme de poudre et les solutions colloïdales de magnétite se distinguent par leur couleur noir de jais [12]. Exposée à l'air (oxydation), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) s'oxyde en maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), qui est généralement de couleur brunâtre. Le processus de recuit de la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) à environ  $700^\circ\text{C}$  transforme la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) en hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), de teinte rougeâtre.

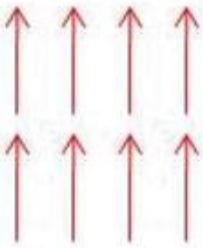
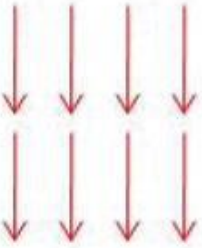
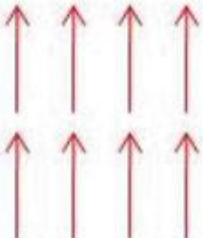
➤ Thermique :

La magnétite appartient à la famille des spinelles. Elle possède généralement des caractéristiques cinétiques différentes : le comportement des MNP diffère selon trois phases de

température. La première phase est la température de Verwey, dont la transition de Verwey est comprise entre 0 K et 119 K. À ce stade, la magnétite passe de l'état semi-conducteur à l'état métallique. La deuxième phase est la température de Curie (TC), comprise entre 120 K et 840. La troisième phase, lorsque la température est supérieure à 840 K, se comporte alors comme un métal paramagnétique[40].

➤ **Magnétique :**

À l'échelle nanométrique, la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) présente des caractéristiques de ferrimagnétisme que la magnétite massive ne possède pas. Cette propriété est générée par les moments magnétiques de spin des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Ces moments sont alignés parallèlement dans le site octaédrique. Cependant, dans le site tétraédrique, les ions ferriques sont distribués en alignement antiparallèle. Ces phénomènes conduisent naturellement à l'annihilation des moments de spin de tous les ions ferriques qui ne stimulent pas l'aimantation nette de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , comme illustré dans le **tableau 4**. En revanche, les ions ferreux présentent des moments magnétiques orientés dans une direction uniformément alignée, la totalité des moments étant réservée à l'aimantation nette de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Par conséquent, l'aimantation à saturation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est fonction du pic de croissance entre chaque moment magnétique de spin des ions ferreux et de leur quantité. Elle est également liée à la quantité totale d'ions ferreux naturellement alignés dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La propriété de ferrimagnétisme de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est générée par les moments magnétiques parallèles alignés en position tétraédrique et par l'alignement non parallèle des spins des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  en position octaédrique[41].

| Cation           | Octahedral goals                                                                    | Tetrahedral goals                                                                   | Net magnetic moment                                                                   |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Fe}^{3+}$ |  |  | Complete cancellation                                                                 |
| $\text{Fe}^{2+}$ |  | -                                                                                   |  |

**Tableau 4:** Distribution du moment magnétique de spin des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans la cellule élémentaire  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [42]

➤ Optique :

La magnétite fait l'objet d'études approfondies et continues en optique. Des recherches optiques sur la magnétite ont été menées par des approches de polarisation [1], de photoélectrons, de spectroscopie magnéto-optique et de réflectivité. Ces recherches sont importantes pour les applications biomédicales, car les propriétés optiques de la magnétite pourraient être modifiées pour être utilisées en bio-imagerie et en hyperthermie par la lumière[43].

| Propriétés                                                              | Nanoparticule de magnétite           |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Formule moléculaire                                                     | $\text{Fe}_3\text{O}_4$              |
| Couleur                                                                 | Noir de jais                         |
| Densité( $\text{g}/\text{cm}^3$ )                                       | 5.18                                 |
| point de fusion ( $^\circ\text{C}$ )                                    | 1583-1597                            |
| Type de magnétisme                                                      | Ferrimagnétique                      |
| Température de Curie(K)                                                 | 858                                  |
| Magnétisation à saturation(Ms) à 300K[emug-1]                           | 92-100                               |
| Énergie libre de Gibbs standard de formation ( $\Delta G_f^0$ )[kJ/mol] | -1012.6                              |
| Système cristallographique                                              | Cubique                              |
| Type de structure                                                       | Spinel inversé                       |
| Paramètre de réseau (nm)                                                | $a = b = c = 0.8396$                 |
| Angle du treillis                                                       | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ |
| énergie de bande interdite( $E_g$ )[eV]                                 | 2.6                                  |

**Tableau 5:** Propriétés des nanoparticules de magnétite[37]

C. Synthèse des nanoparticules de magnétite :

Les techniques de base utilisées pour la synthèse des MNP sont les méthodes microbiennes, physiques et chimiques par voie humide. Chaque voie présente ses propres avantages, inconvénients et effets sur les différentes propriétés des MNP. La méthode décrite dans cette section explique la synthèse prédominante des MNP et comment obtenir des MNP présentant une distribution granulométrique étroite et la morphologie et la forme souhaitées en faisant varier les paramètres de synthèse[44].

➤ La méthode de Co-précipitation :

La Co-précipitation est l'une des méthodes les plus utilisées pour la synthèse en phase aqueuse, en raison de sa simplicité et de son efficacité. Cette méthode a été développée par Massart et al. en 1981. Elle est généralement réalisée par alcalinisation de précurseurs métalliques. La méthode la plus connue est le vieillissement de sels ferreux et ferriques dans un rapport stœchiométrique de 1:2 dans une base NaOH ou l'ammoniaque( $\text{NH}_3$ ) à température

ambiante et en présence d'un flux continu de gaz inerte. Un exemple typique de formation de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est décrit par l'équation (1) [45]:



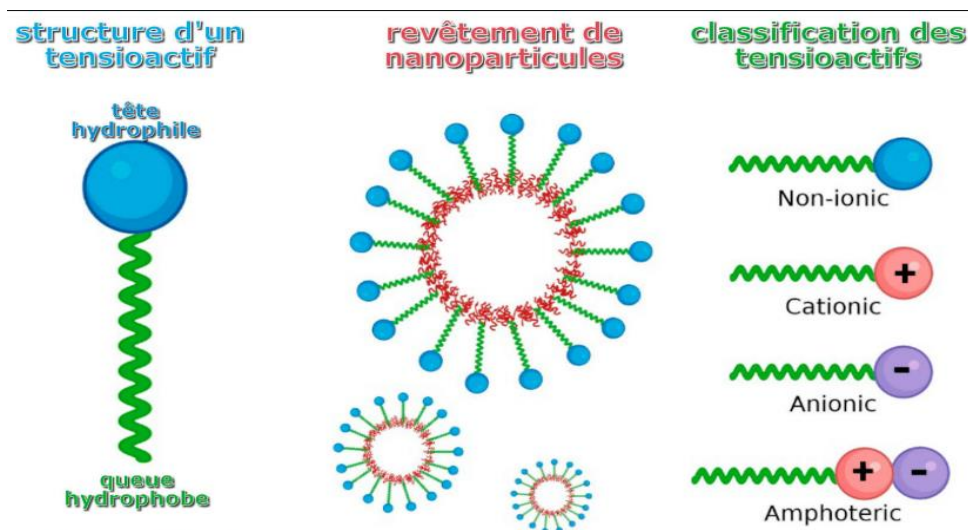
#### D. Application dans l'élimination des métaux lourds :

Les eaux usées ont eu de graves répercussions sur notre production et notre vie. Le traitement des eaux usées est un problème pratique incontournable. Diverses méthodes ont été utilisées pour le traitement des eaux usées. Cependant, grâce aux excellentes propriétés des nanomatériaux magnétiques (magnétisme, répétabilité, etc.), leur utilisation pour le traitement est également devenue un axe de recherche[46].

## VI. Fonctionnalisation des nanoparticules :

### 1. Les tensioactifs :

Un **tensioactif** est un agent de surface (surfactant) qui peut réduire la tension superficielle d'un liquide par solubilisation. Les tensioactifs sont des substances amphiphiles formées d'un groupe hydrophobe et hydrophile. Ainsi, ils sont solubles dans les substances polaires et apolaires.



**Figure 6:** Les tensioactifs pour la stabilisation des nanoparticules [48]

La tête hydrophile de chaque tensioactif est chargée électriquement. La charge peut être négative, positive ou neutre. Selon la charge de la tête hydrophile, le tensioactif est classé comme anionique, cationique ou amphotère[47].

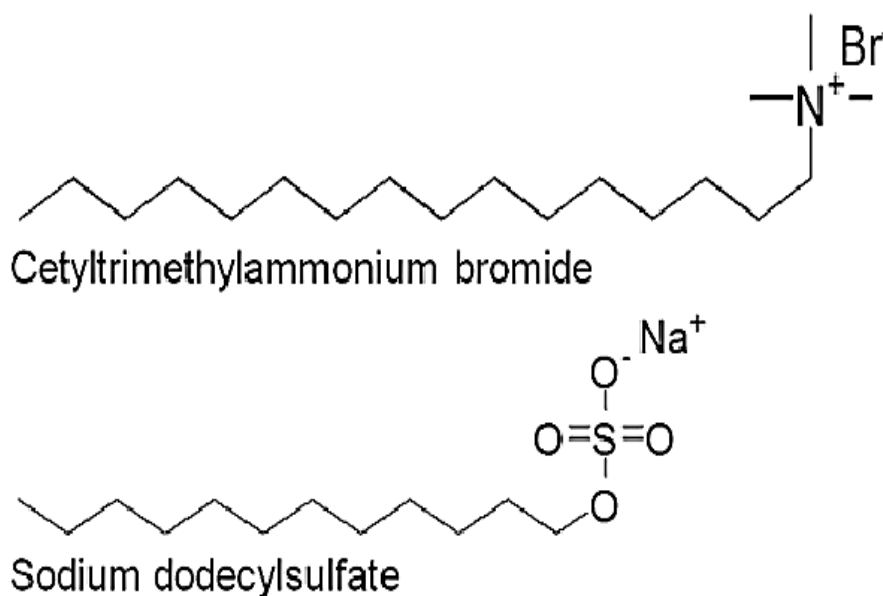
➤ Les types des tensioactifs :

a) Anioniques :

Les tensioactifs anioniques ont une charge négative sur leur extrémité hydrophile. La charge négative aide les molécules de surfactant à soulever et à suspendre les salissures dans les micelles. Parce qu'ils sont capables d'attaquer un large éventail de salissures, les tensioactifs anioniques sont fréquemment utilisés dans les savons et les détergents. Les tensioactifs anioniques créent beaucoup de mousse lorsqu'ils sont mélangés. Bien que les tensioactifs anioniques soient excellents pour soulever et suspendre les salissures particulières, ils ne sont pas aussi efficaces pour émulsifier les salissures huileuses. Les sulfates, les sulfonates et les gluconates sont des exemples de tensioactifs anioniques[49].

b) Cationiques :

Les tensioactifs cationiques ont une charge positive sur leur extrémité hydrophile. La charge positive les rend utiles dans les produits antistatiques, comme les assouplissants. Les tensioactifs cationiques peuvent également servir d'agents antimicrobiens, ils sont donc souvent utilisés dans les désinfectants. Des exemples de certains tensioactifs cationiques courants



comprennent les chlorures d'alkylammonium[50].

**Figure 7:** les structures chimiques des surfactants (anionique CTAB, cationique SDS)

c) Amphotères :

Les tensioactifs amphotères ont une double charge sur leur extrémité hydrophile, à la fois positive et négative. Les doubles charges s'annulent en créant une charge nette de zéro,

appelée zwitterionique. Le pH d'une solution donnée déterminera la réaction des tensioactifs amphotères. Dans les solutions acides, les tensioactifs amphotères deviennent chargés positivement et se comportent de la même manière que les tensioactifs cationiques. Dans les solutions alcalines, ils développent une charge négative, similaire aux tensioactifs anioniques.

Les tensioactifs amphotères sont souvent utilisés dans les produits de soins personnels tels que les shampoings et les cosmétiques. Des exemples de certains tensioactifs amphotères fréquemment utilisés sont les bétaines et les amino-oxydes[51].

## 2. Les nanoparticules fonctionnalisées et leurs rôles dans l'adsorption des polluants :

La fonctionnalisation des nanoparticules de magnétite est une étape cruciale pour améliorer leur capacité d'adsorption des polluants ; en modifiant la surface de ces nanoparticules avec des surfactants amphotères, il est possible d'augmenter leur affinité pour les polluants ciblés, tels que les métaux lourds (dans ce cas le chrome hexavalent). Cette approche permet également de contrôler la sélectivité et la spécificité de l'adsorption, ce qui est essentiel pour des applications pratiques dans le domaine de l'environnement (le traitement des eaux)[52].

## VII. Méthodes d'analyse de l'élimination de chrome :

### ➤ Spectroscopie UV-Vis après complexation pour la quantification du chrome VI :

La spectrophotométrie est une méthode courante, généralement utilisée pour déterminer la concentration de chrome hexavalent dans un échantillon. Le spectrophotomètre UV-Visible est utilisé dans cette méthode. Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-Vis repose sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par une substance dans les gammes UV et visible. Il consiste à faire passer de la lumière à travers l'échantillon et à mesurer l'intensité lumineuse transmise. L'échantillon absorbe des longueurs d'onde spécifiques de la lumière, en fonction de ses composants chimiques. En comparant le spectre d'absorption de l'échantillon à des spectres de référence, le spectrophotomètre permet d'identifier les substances et de déterminer leur concentration. L'analyse du chrome hexavalent est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre visible, qui exploite la capacité des ions chrome à générer un complexe coloré lorsqu'ils sont combinés à un réactif chromogène.



**Figure 8:** l'appareil UV-visible

Le réactif chromogène généralement utilisé dans cette méthode est le 1,5-diphénylcarbazide, qui peut former un complexe rouge-violet. Cette méthode présente certains avantages, tels qu'une réaction plus rapide, une meilleure stabilité, un coût moindre et une mise en œuvre plus simple que d'autres méthodes. En revanche, le complexe formé ne présente qu'une stabilité à court terme, d'environ 15 minutes. Il arrive que les échantillons ayant formé un complexe coloré ne soient pas immédiatement analysés en raison du manque d'instruments ou de l'attente dans les files d'attente. Dans ce cas, les échantillons changent de couleur avant l'analyse, ce qui invalide le résultat obtenu.[53]

Ils désignent deux seuils différents dans l'analyse chimique :

1. Limite de détection : LOD

C'est la plus petite concentration d'un analyte qui peut être détectée, mais pas nécessairement quantifiée avec précision. Elle est entre 0.01 à 0.05 mg/l.

2. Limite de quantification : LOQ

C'est la plus petite concentration d'un analyte qui peut être quantifiée avec précision et exactitude, avec un niveau d'erreur acceptable. Elle est souvent plus élevée que la limite de détection, elle est supérieure à 0.1mg/l.

## VIII. Conclusion :

Dans ce premier chapitre, nous avons dressé un état des lieux du problème majeur de la pollution des eaux par les métaux lourds, en mettant l'accent sur le chrome hexavalent (Cr(VI)), reconnu pour sa haute toxicité et sa forte mobilité dans les milieux aquatiques. Nous avons

rappelé les principales propriétés chimiques du chrome, ainsi que ses usages industriels, notamment dans le tannage, la métallurgie, et la production de pigments.

L'étude a ensuite abordé la technique d'adsorption comme solution de traitement efficace pour éliminer le Cr(VI) des eaux contaminées, avec un intérêt particulier pour les matériaux nanostructures. Dans ce contexte, les nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), synthétisées par co-précipitation, se sont révélées être des adsorbants prometteurs grâce à leur surface spécifique élevée et leur facilité de récupération par champ magnétique. La fonctionnalisation de ces nanoparticules par un surfactant amphotère – combinant des groupements cationiques et anioniques – a été explorée comme moyen d'améliorer leur affinité pour les ions métalliques et leur stabilité colloïdale. Enfin, nous avons présenté la spectroscopie UV-Visible comme méthode analytique essentielle pour le suivi de l'adsorption, permettant de quantifier précisément la concentration résiduelle de Cr(VI) dans les solutions traitées. Ce cadre théorique jette les bases nécessaires à la mise en œuvre expérimentale développée dans les chapitres suivants.



# Chapitre II : Synthèse et caractérisation

## Introduction :

Ce Chapitre comprend les procédures expérimentales utilisé lors de ce travail pour l'élaboration des nanoparticules de magnétite par la méthode de Co-précipitation et la synthèse de ces nanoparticules fonctionnalisées pour le traitement des eaux contaminés par le Chrome ; On présent les différents méthodes de caractérisation pour identifier le chrome.

## I. Matériels et méthodes :

## A. Les verreries et l'appareillage :

| Les verreries                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | L'appareillage                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bêchers</li> <li>• Verres de montre.</li> <li>• Fioles jaugées des volumes variables.</li> <li>• Eprouvettes graduées</li> <li>• Erlenmeyers</li> <li>• Entonnoirs.</li> <li>• Cuves de spectrophotomètre.</li> <li>• Mortier</li> <li>• Les portes échantillons/Spatule /Burette / Cristallisoir</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Spectrophotomètre UV-Visible « JENW AY 7305 »</li> <li>• Etuve « KOTTERMANN2712 ».</li> <li>• Thermomètre.</li> <li>• Agitateur magnétique « Stuart site/ SD161/ ».</li> <li>• Support réglable.</li> <li>• Papier PH.</li> <li>• Balance électrique.</li> <li>• DRX « Mini Flex 600 », « RigaKu ».</li> </ul> |

Tableau 6: Verrerie et appareillage utilisées

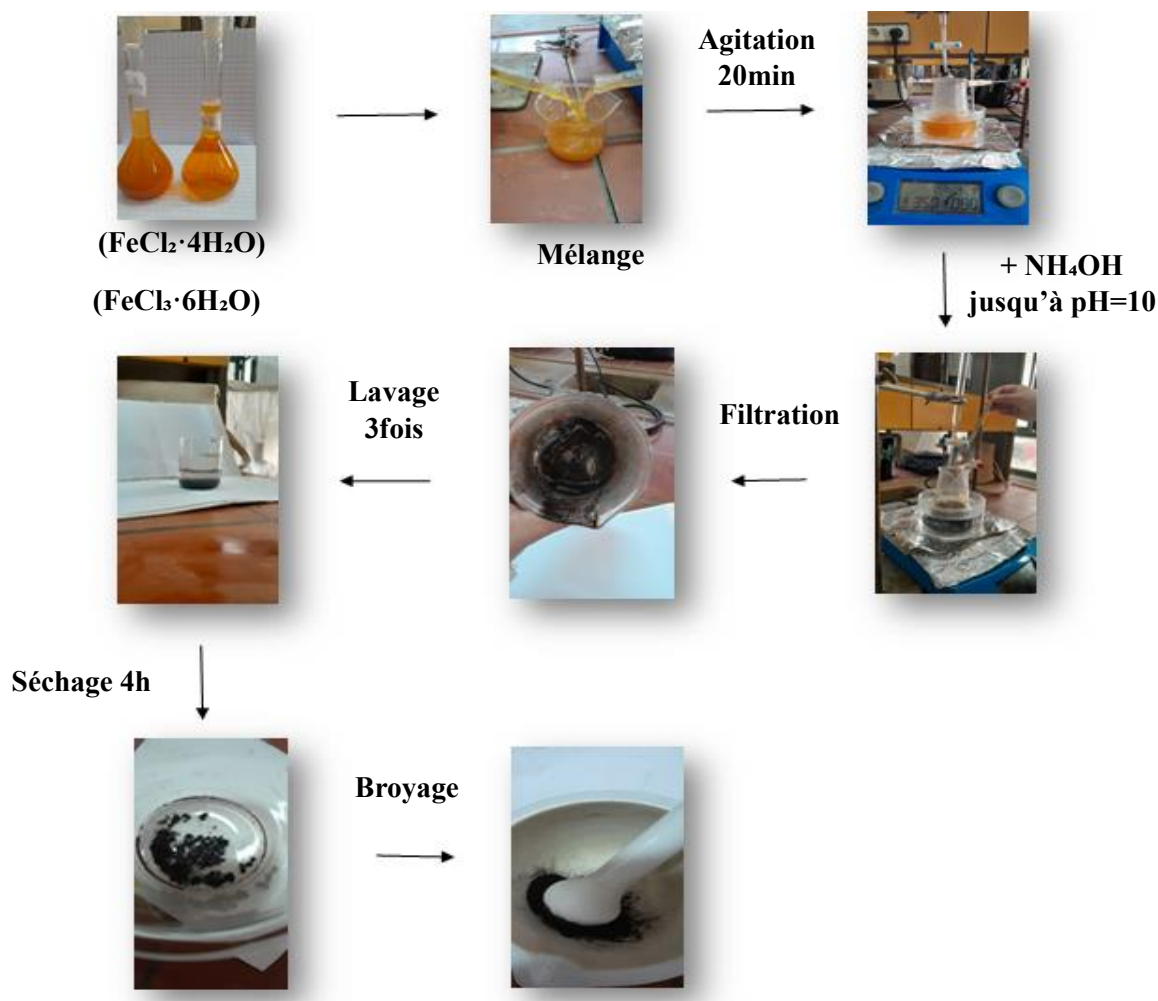
## B. Les produits :

| Composé                            | Formule                                                           | Marque                                    |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Chlorure de fer (III)              | $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                         | Panreac, Barcelona-Espana                 |
| Chlorure de fer (II)               | $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                         | Fluka Germany99%                          |
| Hydroxyde d'ammonium               | $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$                            | Panreac, Espana 25%                       |
| Acide chlorhydrique                | HCl                                                               | Merck, Dermstadt 37%                      |
| Hydroxyde de sodium                | NaOH                                                              |                                           |
| Acétone                            | $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$                                    | Honeywell/hiedel-de Haen Germany 99,5%    |
| 1,5 diphénylcarbazine              | $\text{C}(\text{NH})_4\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$           | Loba chemoe 98%, Country of origin: INDIA |
| Chromate de potassium              | $\text{K}_2\text{CrO}_4$                                          | Merck, Dermstadt                          |
| Acide sulfurique                   | $\text{H}_2\text{SO}_4$                                           | Organics, stinnes chemicals, Deutschland  |
| Bromure de Cétyltriméthyl ammonium | $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3)\text{Br}$ | Alfa AesarThermo Fisher, Germany          |
| Dodécylsulfate de sodium           | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$               |                                           |
| Nitrate de potassium               | $\text{KNO}_3$                                                    |                                           |

Tableau 7: Produits chimiques utilisés.

## II. Synthèse des nanoparticules de magnétite :

La synthèse des nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a été réalisée par la méthode de co-précipitation, une technique largement utilisée pour la préparation de ferrofluides et de matériaux magnétiques à l'échelle nanométrique. Un mélange de 1,5 g de chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et 3 g de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est dissous dans 100 mL d'eau distillée. La solution est agitée pendant 20 minutes afin d'assurer une homogénéisation complète. Ensuite, une solution d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$  à 25 %) est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une burette jusqu'à l'apparition d'une coloration noire caractéristique, correspondant à un pH de 10, indiquant la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La solution est maintenue sous agitation à différentes températures (20, 40, 60, 80 °C) pendant 2 heures. Les nanoparticules précipitées sont alors récupérées par séparation magnétique, lavées trois fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer les ions résiduels, puis séchées à 80 °C pendant 3 heures. Enfin, les nanoparticules séchées sont broyées et conservées dans un porte-échantillon hermétique.



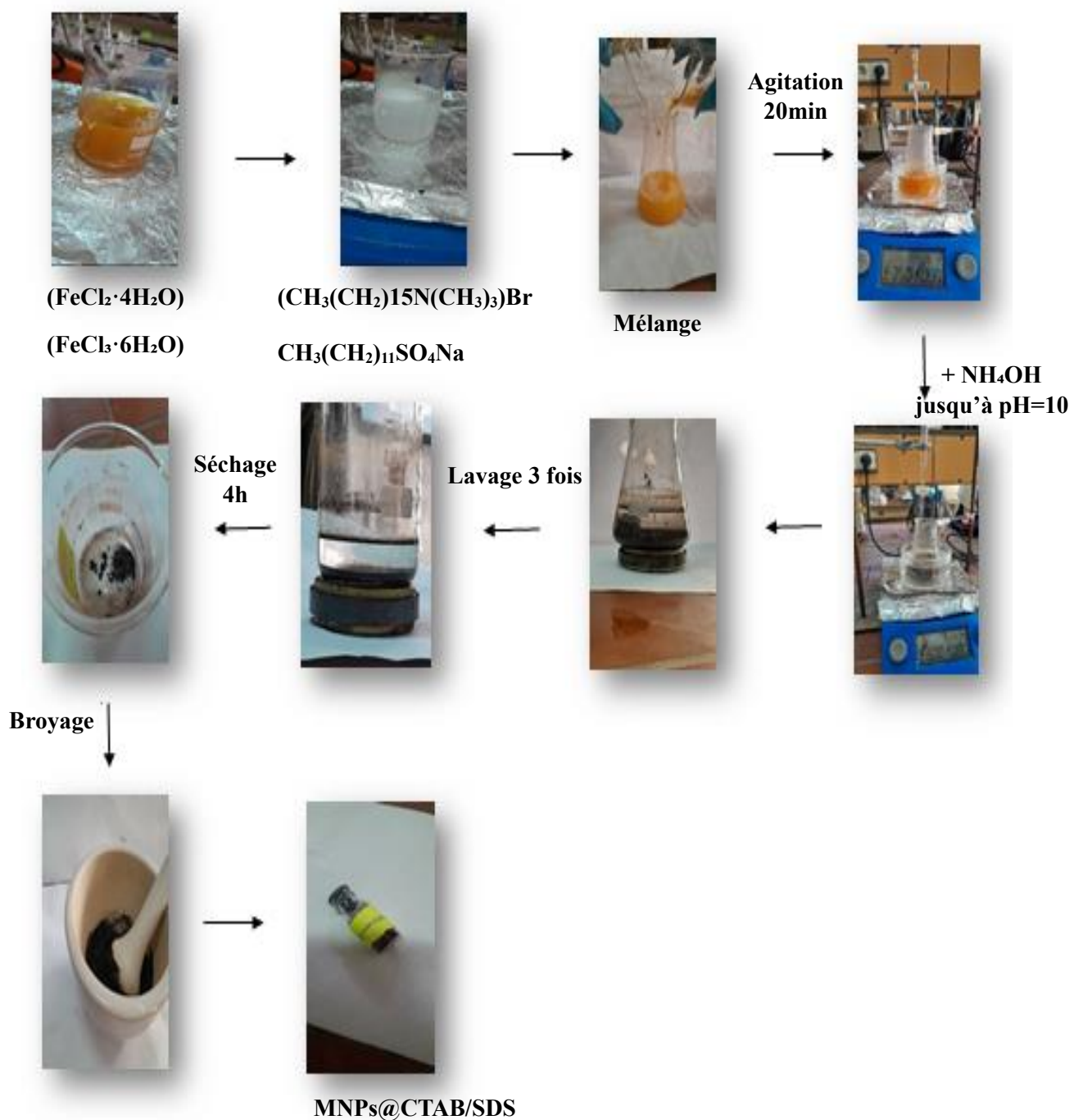
**Figure 9:** Préparation des nanoparticules de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

### III. Fonctionnalisation des nanoparticules avec un système mixte de surfactants (CTAB/SDS) :

La fonctionnalisation de nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a été réalisée en utilisant un système binaire de surfactants anionique/cationique, à savoir le Dodécylsulfate de sodium (SDS) et le Bromure de Cétyletriméthylammonium (CTAB). Cette méthode permet de modifier la surface des MNPs pour améliorer leur stabilité colloïdale et leur compatibilité dans divers milieux, selon le protocole inspiré des travaux de [Qi et al.2004].

Dans une première étape, 0.8 g de chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et 0.4 g de chlorure ferreux ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sont dissous dans 50 mL d'eau distillée. Parallèlement, 0,1 g de SDS et 9 mg de CTAB sont dissous dans un autre volume de 50 mL d'eau distillée. Les deux solutions sont agitées séparément pendant 10 minutes, puis combinées et agitées ensemble durant 10 minutes supplémentaires. Ensuite, une solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$  à 25 %) est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une burette jusqu'à atteindre un pH de 10, ce qui entraîne la formation d'une coloration noire indicative de la précipitation de la magnétite. La solution est maintenue sous agitation à 80 °C pendant 2 heures pour assurer la croissance cristalline des particules fonctionnalisées. Les nanoparticules obtenues sont ensuite séparées à l'aide d'un aimant externe, lavées trois fois à l'eau distillée pour éliminer les surfactants libres, puis séchées à 80

°C pendant 4 heures. Les échantillons finaux sont stockés dans des boîtes de Pétri en attente de leur utilisation.



**Figure 10:** Synthèse des nanoparticules de magnétite fonctionnalisées par SDS/CTAB

#### IV. Optimisation des paramètres d'élimination du chrome VI :

La présence du chrome hexavalent [Cr(VI)] dans les eaux de surface et les eaux potables constitue un enjeu environnemental et sanitaire majeur. La distribution du chrome entre ses différentes formes d'oxydation (notamment Cr(III) et Cr(VI)) reste partiellement élucidée, en particulier en conditions naturelles. Pour une évaluation précise, il est crucial de choisir une méthode analytique adaptée à la forme recherchée, aux contraintes réglementaires et aux objectifs toxicologiques.

Dans cette étude, la méthode spectrophotométrique basée sur la complexation du Cr(VI) avec le 1,5-diphénylcarbazine (DPC) a été utilisée pour le dosage quantitatif. Cette méthode repose sur la formation d'un complexe Cr(VI)-DPC, de coloration violette, mesurée à une longueur d'onde de 540 nm. Elle est conforme aux protocoles recommandés par l'EPA (Méthode 7196A) pour la détection du Cr(VI) dans les matrices aqueuses [USEPA, 1992].

Protocole de préparation des réactifs :

##### 1. Solution de 1,5-diphényl-carbazide 0,5 %:

Dans une fiole jaugée de 50 mL, dissoudre 0,25 g de 1,5-diphénylcarbazine dans environ 45 mL d'acétone. Compléter au trait avec le même solvant. Conserver dans un flacon teinté ; cette solution est stable environ une semaine.



**Figure 11:** solution de 1.5-diphényl-carbazide préparée

##### 2. Solution d'acide sulfurique 2.0 N :

Verser lentement 28 mL d'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dans 450 mL d'eau distillée dans une fiole jaugée de 500 mL. Laisser refroidir, puis compléter jusqu'au trait.

##### 3. Solution mère étalon de Cr(VI) à 1000 mg/l :

Dissoudre 3,73 g de chromate de potassium ( $K_2CrO_4$ ) dans environ 800 mL d'eau distillée dans une fiole jaugée de 1000 mL, puis compléter au trait avec de l'eau distillée.

#### 4. Solution fille étalon de Cr(VI) à 100 mg/l :

À l'aide d'une pipette, prélever 10 mL de la solution mère et diluer dans une fiole jaugée de 100 mL avec de l'eau distillée. Cette solution est également stable pendant une semaine. Cette méthode permet une détection sensible et sélective du Cr(VI) même à faibles concentrations et constitue une référence standard pour les analyses environnementales



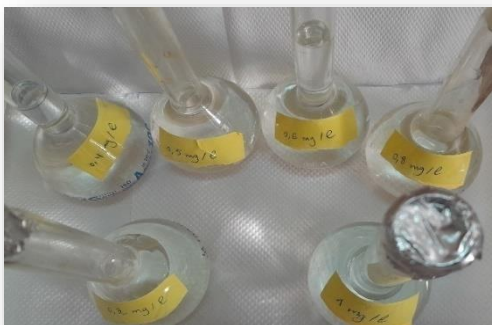
**Figure 12:** Solutions étalons mère et fille de chrome (VI)

#### 5. Solutions filles étalons de Cr(VI) à 0, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1 mg /l :

On prépare une série de solutions étalons de 0,40 ; 0,50 ; 0,60 et 0,8 ; 1 mg/L de chrome (VI) à partir de la solution étalon de chrome (VI) à 100 mg/L comme suit :

| Concentration solution étalon (mg/L) | Le volume de la solution à 100 mg/L (ml) | Le volume final (ml) |
|--------------------------------------|------------------------------------------|----------------------|
| 0                                    | 0                                        | 100                  |
| 0.2                                  | 0.2                                      | 100                  |
| 0.4                                  | 0.4                                      | 100                  |
| 0.5                                  | 0.5                                      | 100                  |
| 0.6                                  | 0.6                                      | 100                  |
| 0.8                                  | 0.8                                      | 100                  |
| 1                                    | 1                                        | 100                  |

**Tableau 8:** Préparation des solutions du Cr(VI) pour le dosage par diphénylcarbazine.

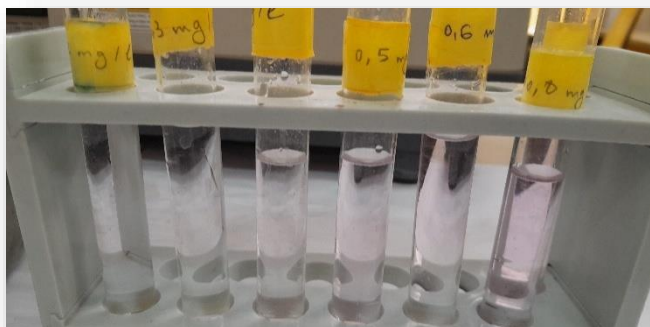


**Figure 13:** Solutions de Cr(VI) à différentes concentrations (mg/l)

#### Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans des tubes en verre, nous avons prélevé 5 mL de chacune des solutions standards de concentrations 0,20 ; 0,50 ; 0,80 et 1,00 mg/L. À chaque tube, nous avons ajouté successivement :

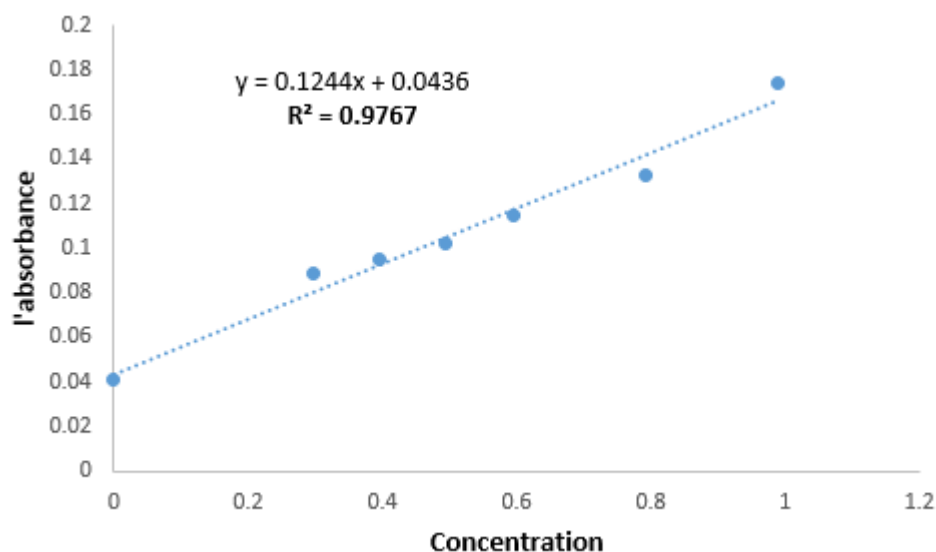
- 4 mL d'acide sulfurique 2 N,
- 0,20 mL de solution de diphénylcarbazine à 1,5 %,
- puis 0,80 mL d'eau distillée.



**Figure 14:** Solutions d'étalonnage

Le mélange a été homogénéisé, puis laissé au repos jusqu'au développement complet de la couleur rouge-violacée. L'eau permutée a été utilisée comme témoin (blanc).

Chaque mesure a été répétée trois fois. Nous avons ensuite calculé l'absorbance moyenne pour chaque concentration standard, ce qui a permis de tracer la courbe d'étalonnage (cf. figure ci-dessus) :



**Figure 15:** Courbe d'étalonnage du dosage du chrome VI par 1.5-diphényl-carbazide.

➤ **L'influence de PH, du temps d'interaction, de la concentration d'adsorbant :**

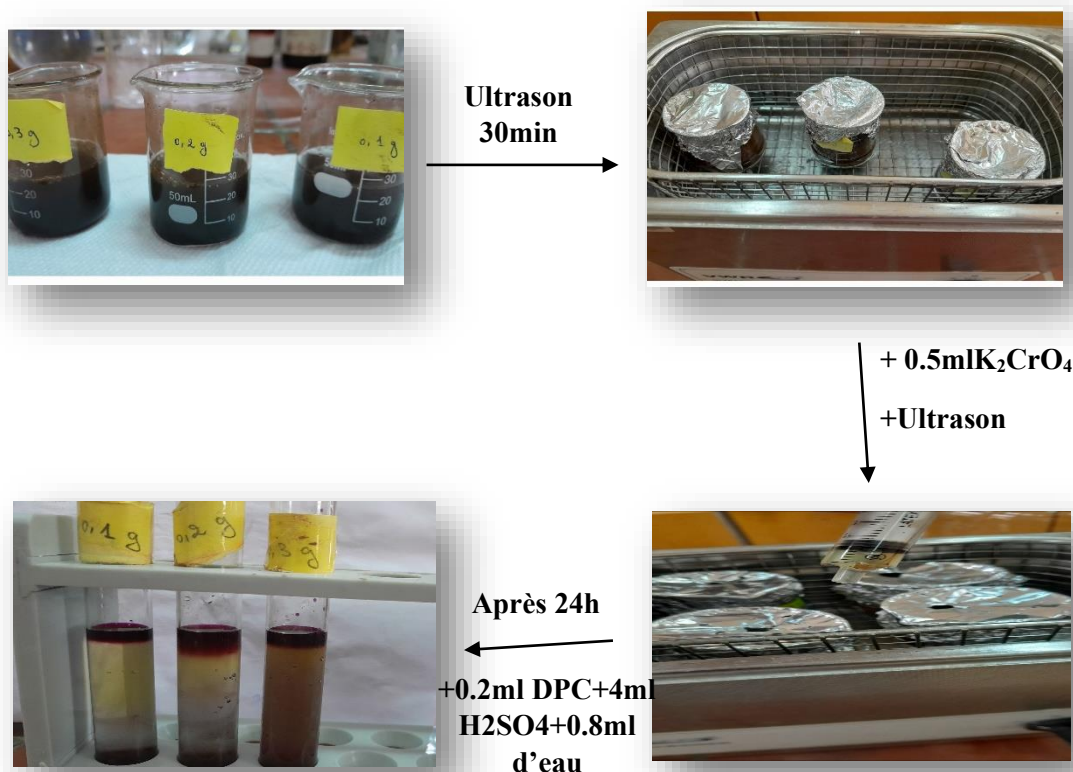
Une solution de chrome hexavalent (Cr(VI)) à 100 mg/L a été préparée en dissolvant précisément 0,5 g de chromate de potassium ( $K_2CrO_4$ ) dans 800 mL d'eau distillée. Le volume total de la solution a ensuite été ajusté à 1 000 mL à l'aide d'une fiole jaugée. Cette solution a servi de base pour évaluer l'effet des paramètres expérimentaux tels que le pH, la durée d'interaction et la quantité d'adsorbant sur l'élimination du Cr(VI) [1].

**A. L'effet de la concentration d'adsorbant :**

Des quantités variées de nanoparticules de  $Fe_3O_4@CTAB/SDS$  (4, 8 et 12 mg/mL) ont été introduites dans 25 mL d'eau distillée. Les suspensions obtenues ont été soumises à un bain à ultrasons pendant 30 minutes afin d'assurer une bonne dispersion. Ensuite, 0,5 mL d'une solution de chromate de potassium ( $K_2CrO_4$ ) a été ajoutée, suivi d'un second traitement ultrasonique de 30 minutes.

Des aliquotes de 5 mL ont été prélevées à différents temps d'interaction (5, 10 et 15 minutes) pour évaluer l'évolution de la réaction. Ces échantillons ont été conservés pendant 24 heures à température ambiante.

Après cette période, 4 mL d'acide sulfurique 2 N, 0,2 mL de solution de 1,5-diphénylcarbazide (DPC 1,5 %) et 0,8 mL d'eau distillée ont été ajoutés à chaque échantillon pour le développement de la coloration, en vue de l'analyse spectrophotométrique.



**Figure 16 :** Les étapes de l'expérience de l'effet de concentration d'adsorbant

### B. L'effet de pH :

Dans le cadre de cette étude, nous avons évalué l'influence du pH sur l'adsorption du chrome (VI) par des nanoparticules fonctionnalisées. Pour cela, 0,1 g d'adsorbant a été ajouté dans 25 mL d'eau distillée, avec ajustement du pH à des valeurs acide, neutre et basique à l'aide de solutions de HCl ou de NaOH à 0,1 M. Les mélanges ont ensuite été soumis à un bain ultrasonique pendant 30 minutes. Ensuite, 0,5 mL de solution de chromate de potassium ( $K_2CrO_4$ ) a été ajouté, suivi d'un second traitement aux ultrasons durant encore 30 minutes. Après 10 minutes de réaction, un volume de 5 mL de chaque solution a été prélevé et conservé pendant 24 heures. Au terme de cette période, chaque échantillon a reçu 4 mL d'acide sulfurique 2 N, 0,2 mL de solution de 1,5-diphénylcarbazine (DPC 1,5 %) et 0,8 mL d'eau distillée, en vue d'une analyse colorimétrique.

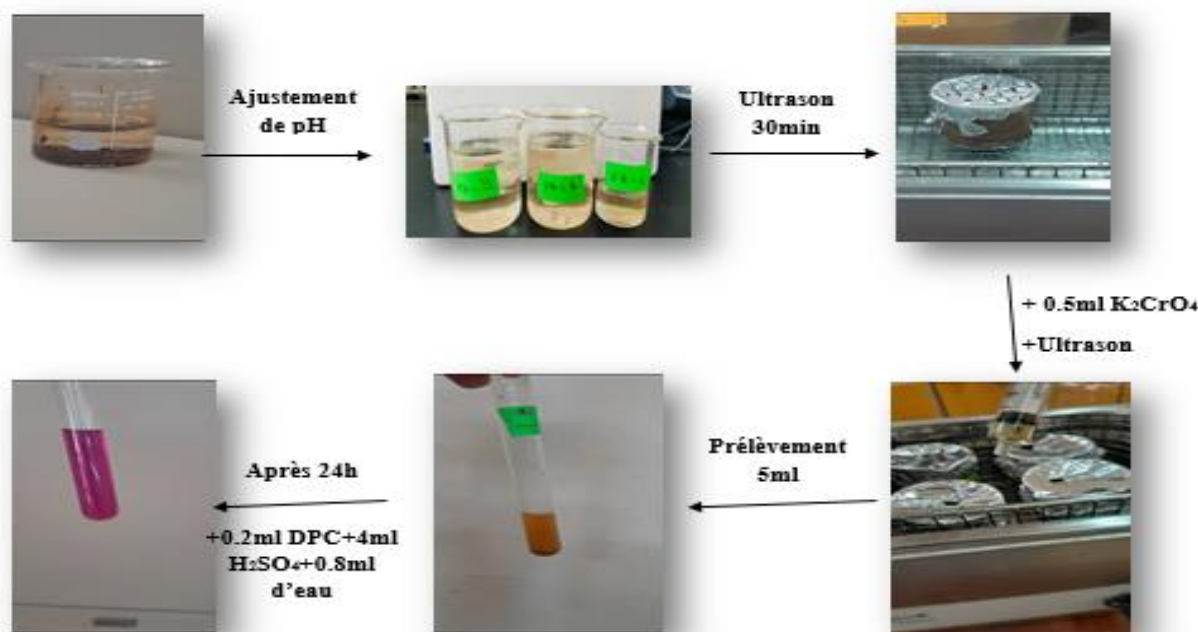


Figure 17: Les étapes de l'expérience de l'effet de pH

### C. L'effet de sel :

Pour évaluer l'effet du sel sur l'adsorption du chrome hexavalent ( $\text{Cr(VI)}$ ), nous avons dissous 0,025 g de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) dans 25 mL d'eau distillée à pH neutre ( $\text{pH} = 7$ ), sous légère agitation. Ensuite, 0,1 g de nanoparticules fonctionnalisées  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}/\text{SDS}$  a été ajouté, et le mélange a été placé dans un bain à ultrasons pendant 30 minutes. Puis, 0,5 mL de solution de chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) a été introduit, suivi d'un second passage au bain à ultrasons pendant encore 30 minutes. Après 10 minutes de contact, 5 mL de solution ont été prélevés pour analyse. Après 24 heures de repos, on ajoute à chaque échantillon 4 mL d'acide sulfurique 2 N, 0,20 mL de solution de 1,5-diphénylcarbazine (DPC 1,5 %) et 0,80 mL d'eau distillée. L'apparition d'une coloration rouge-violacée a permis de confirmer la présence résiduelle de  $\text{Cr(VI)}$ , en vue d'une analyse spectrophotométrique.

## V. Les méthodes d'analyse :

### A. Diffraction des rayons x (DRX) :

La diffraction des rayons x est une technique caractéristique structurale des matériaux, elle permet d'avoir des informations sur la structure cristalline des matériaux à l'échelle atomique. Elle repose sur le phénomène de diffraction des rayons x lorsqu'ils traversent le réseau cristallin d'un matériau.

- Le principe :

Le principe de la diffraction des rayons x repose sur la loi de Bragg, qui décrit comment les rayons x interagissent avec le réseau cristallin.

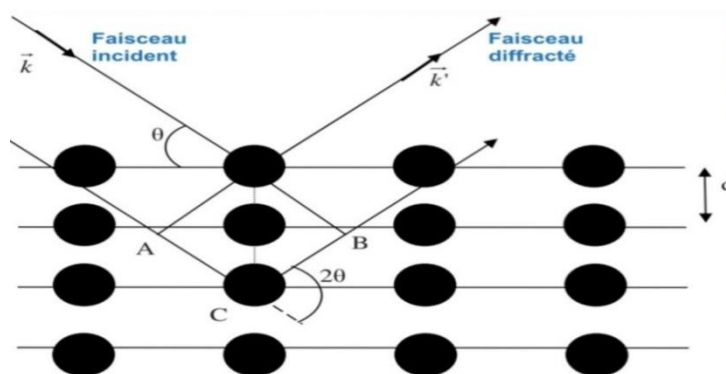
**Équation 2 : Loi de Bragg :  $2 d \sin \theta = n \lambda$**

Où **d** : la distance entre deux plans réticulaires.

**$\theta$** : Angle d'incidence des rayons X.

**n** : ordre de la diffraction.

**$\lambda$** : Longueur d'onde de diffraction.



**Figure 18:** la loi de Bragg

Lorsque les rayons x traversent le cristal, ils sont diffractés par les atomes du réseau cristallin, produisant un diagramme de diffraction qui peut être mesuré et analysé.

### B. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse qui consiste à mesurer l'absorption des rayonnements infrarouge par une molécule, permettant ainsi d'étudier les vibrations des liaisons chimiques entre les atomes et d'identifier les groupes fonctionnels présente de la molécule. Cette méthode permet de déterminer la structure moléculaire et la composition chimique d'un échantillon.

- Principe :

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen).

Il existe deux types principaux de vibrations moléculaires : les vibrations de valence (stretching) sont des liaisons chimiques s'étirent ou se contractent et les vibrations de déformation (bending) sont des angles entre les liaisons chimiques changent.

➤ Appareillages :



**Figure 19:** Appareil de DRX



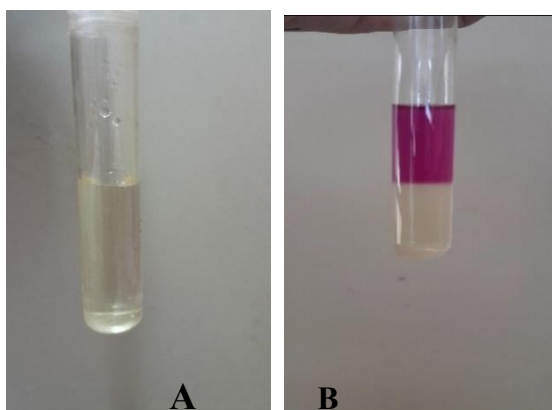
**Figure 20:** Appareil d'IR

## VI. Analyse des échantillons réels :

Pour tester l'efficacité de la méthode du dosage et l'extraction du Cr (VI) notre choix s'est porté sur l'eau de robinet, nous l'avons testé à l'aide de diphénylcarbazine 1,5 pour voir s'il contient du Cr(VI) ou non. Après le test, nous avons confirmé qu'il contient du chrome Cr (VI) par des mesures UV.

Nous avons pris 25 ml d'eau de robinet et ajouté 0.1g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CTAB}/\text{SDS}$  à  $\text{pH}=7$ . Nous l'avons mis dans un ultrason pendant 30 min. puis on ajoute 0.5ml de solution de Cr(VI) et on remet dans ultrason on prélève 5ml après 10min.

Après 24heure, on ajoute 4 ml d'acide sulfurique 2 N plus 0,20 ml de la solution de diphénylcarbazine 1,5 (DPC 1,5) et 0,80 ml d'eau distillée dans 5 ml d'échantillon, on agite jusqu'à ce qu'à la couleur devient rouge-violacée.



**Figure 21:** L'échantillon réel sans adsorbant : **A**- avant le test **B**-après le test par 1.5 DPC.

### VII. Test de réutilisation des nanoparticules :

Afin d'évaluer la capacité de réutilisation des nanoparticules de magnétite fonctionnalisées ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}/\text{SDS}$ ) utilisées pour l'adsorption du chrome hexavalent ( $\text{Cr(VI)}$ ), un protocole en plusieurs cycles adsorption/désorption est appliqué :

#### 1. Adsorption initiale :

Dans l'étape d'adsorption initiale, 0,1 g de nanoparticules magnétiques fonctionnalisées  $\text{MNPs}@\text{CTAB}/\text{SDS}$  sont introduites dans 25 mL d'eau du robinet. On y ajoute 0,5 mL d'une solution de  $\text{Cr(VI)}$ , en maintenant le pH à 7. Le mélange est soumis à un bain à ultrasons pendant 1 heure afin d'optimiser le contact entre les nanoparticules et les ions  $\text{Cr(VI)}$ . À la fin de ce traitement, les nanoparticules sont récupérées par séparation magnétique. La concentration résiduelle de  $\text{Cr(VI)}$  dans la solution est ensuite déterminée par spectroscopie UV-visible.

#### 2. Désorption (régénération) :

Pour la régénération des nanoparticules saturées en  $\text{Cr(VI)}$ , celles-ci sont mises en contact avec une solution de soude ( $\text{NaOH}$ ). Le mélange est agité durant une heure afin de favoriser la désorption des ions adsorbés. Après cette étape, les nanoparticules sont séparées du milieu par un procédé d'aimantation. La solution obtenue est ensuite collectée et analysée pour évaluer l'efficacité du processus de désorption et le potentiel de réutilisation des nanoparticules.

#### 3. Réutilisation :

Les nanoparticules sont soigneusement rincées à l'eau déionisée afin de retirer les ions  $\text{Cr(VI)}$  résiduels. Ces nanoparticules nettoyées sont ensuite réutilisées dans un nouveau cycle d'adsorption, en les introduisant dans une nouvelle solution de chrome hexavalent. Ce protocole permet d'évaluer la

stabilité, la capacité d'adsorption restante et le potentiel de réutilisation des nanoparticules sur plusieurs cycles.

### VIII. Conclusion :

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit la synthèse des nanoparticules de magnétite, pures et fonctionnalisées, obtenues par la méthode de co-précipitation. Nous avons ensuite étudié l'élimination du chrome (VI) en utilisant le réactif 1,5-diphénylcarbazide, avec une quantification réalisée par spectroscopie UV-visible. Une étude approfondie des paramètres influençant le taux d'élimination du Cr(VI) a été menée, prenant en compte le pH, le temps de contact, la concentration de l'adsorbant ainsi que l'effet des sels, afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption. Par la suite, l'efficacité des nanoparticules fonctionnalisées a été validée sur un échantillon d'eau de robinet, dans des conditions optimales. Enfin, la capacité de réutilisation des nanoparticules a été testée pour vérifier leur potentiel dans une application durable dans le traitement des eaux contaminées par le chrome (VI).



# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussion**

## I. Synthèse et caractérisation des nanoparticules :

### A. Diffraction des rayons :

La structure chimique de la magnétite synthétisée à différentes températures (20, 40, 60, 80°C) a été étudiée par la diffraction des rayons X.

#### 1. Identification des pics caractéristiques

Un pic est identifié à  $2\theta = 35.66^\circ$  avec un espacement inter-réticulaire de  $d = 2.5160 \text{ \AA}$ .

- L'intensité maximale du pic est de **366 cps** avec une largeur à mi-hauteur (**FWHM**) de **0.72°**.

#### 2. Comparaison avec la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

- La magnétite présente généralement des pics caractéristiques aux positions  $2\theta$  suivantes :  $30.1^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $53.5^\circ$ ,  $57.0^\circ$ ,  $62.6^\circ$  (**cartes ICSD 98-005-3761 ou JCPDS 19-0629**).
- Le pic observé à  $35.66^\circ$  est proche de celui attendu pour le plan cristallographique (311) de la magnétite, ce qui indique la présence probable de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### 3. Cristallinité et taille des nanoparticules

- La largeur à mi-hauteur ( $\text{FWHM} = 0.72^\circ$ ) peut être utilisée pour estimer la taille cristalline via l'équation de Scherrer : **Équation 3:** 
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Où :

- $K$  est le facteur de forme ( $\sim 0.9$  pour des particules sphériques),
- $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X (généralement  $1.5406 \text{ \AA}$  pour le Cu  $K\alpha$ ),
- $\beta$  est la largeur à mi-hauteur en radians ( $0.72^\circ = 0.01257 \text{ rad}$ ),
- $\theta$  est l'angle de Bragg en radians ( $35.66^\circ / 2 = 17.83^\circ = 0.311 \text{ rad}$ ).
- En appliquant l'équation, on obtient une estimation de la taille cristalline des nanoparticules :

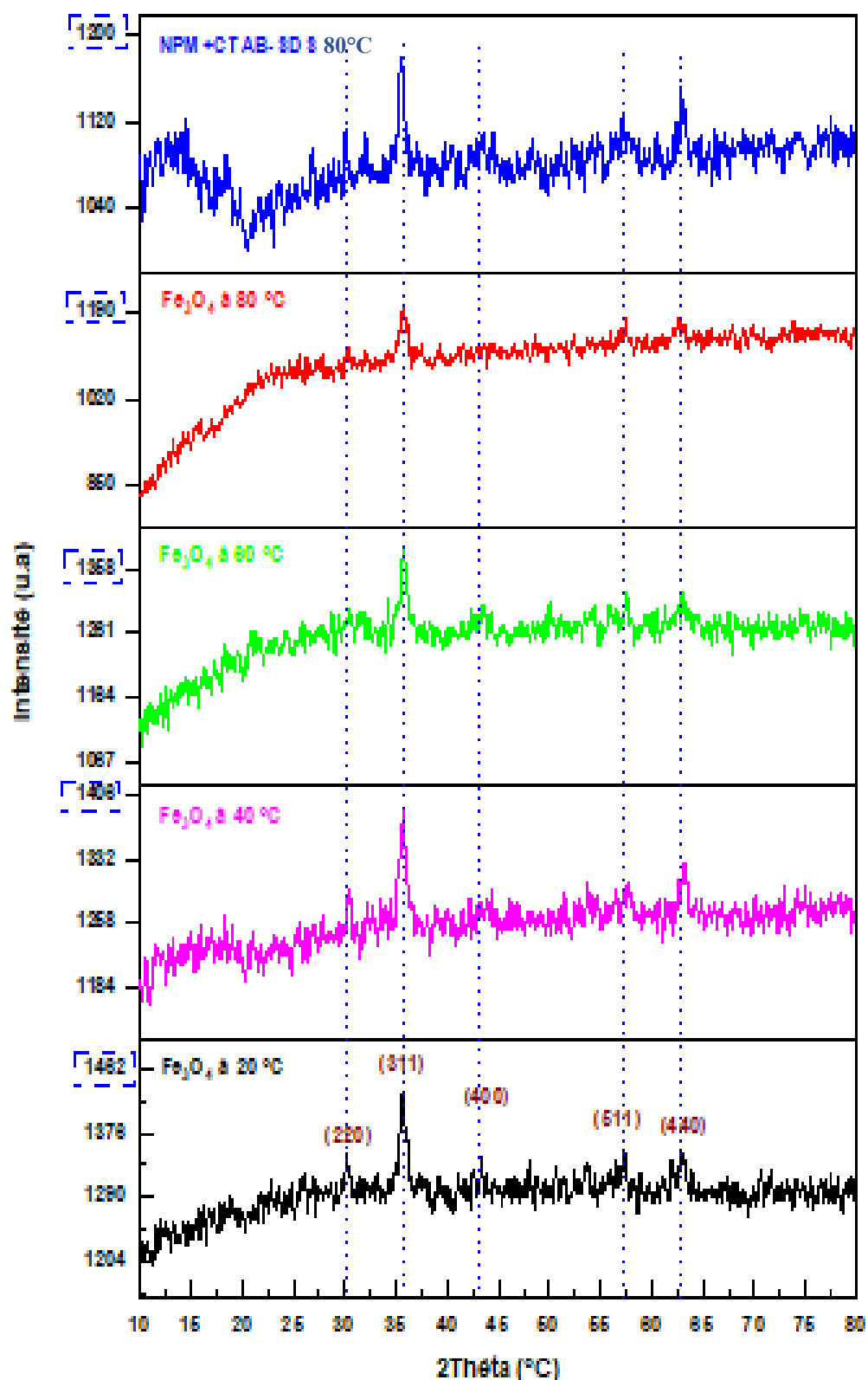
$$D = 0.9 \times 1.5406 / (0.01257 \times \cos(0.311))$$

$$D \approx 11.5 \text{ nm}$$

Ce résultat est cohérent avec les valeurs des diamètres de MNPs trouver par Pei et All[55]. Nkurikiyimfura et al.[56] ont synthétisé des nanoparticules de magnétites monodisperses (MNPs) par la méthode de co-précipitation à température ambiante, avec une taille moyenne de 11,22 nm, en maintenant une vitesse d'agitation de 200 tr/min et un pH de 10.

**Comparaison des spectres DRX des nanoparticules de magnétite synthétisées à différentes températures (20°C, 40°C, 60°C, 80°C) :**

La figure ci- dessus représente le diagramme DRX de magnétite à différentes températures :



**Figure 22:** Diffractogrammes de la magnétite synthétisée à différentes températures et de la magnétite fonctionnalisée par CTAB-SDS.

### 1. Données expérimentales des pics principaux (311)

Le tableau ci-dessus représente les valeurs de la taille cristalline des échantillons de magnétite synthétisée à différentes températures (20, 40, 60, 80°C) :

| Température (°C) | 2 $\theta$ (°) | d (Å)  | Hauteur (cps) | FWHM (°) | Taille cristalline (nm) (Estimation Scherrer) |
|------------------|----------------|--------|---------------|----------|-----------------------------------------------|
| 20               | 35.2           | 2.5160 | 366           | 0.72     | 11.5 nm                                       |
| 40               | 35.2           | 2.5200 | 343           | 0.81     | 10.2 nm                                       |
| 60               | 35.2           | 2.4940 | 205           | 0.9      | 9.2 nm                                        |
| 80               | 35.2           | 2.5430 | 206           | 2.2      | 3.8 nm                                        |

**Tableau 9:** Données expérimentaux des pics principaux(311)

### 2. Évolution des paramètres en fonction de la température

#### a) Position du pic (2 $\theta$ ) et espacement inter-réticulaire (d)

- Le déplacement du pic **vers** des angles plus petits (35.26° à 80°C) peut indiquer une expansion du réseau cristallin, potentiellement due à une contrainte résiduelle ou à une présence accrue de défauts cristallins.
- L'espacement inter-réticulaire d'augmente légèrement avec la température, ce qui peut traduire une légère distorsion du réseau.

#### b) Largeur à mi-hauteur (FWHM) et taille cristalline

- FWHM augmente fortement avec la température :
  - À 20°C : **0.72°** (faible élargissement, cristaux plus gros)
  - À 80°C : **2.2°** (fort élargissement, cristaux plus petits)
- La taille cristalline diminue drastiquement avec la température :
  - 11.5 nm à 20°C → 3.8 nm à 80°C
  - Cela suggère que des températures plus élevées inhibent la croissance des grains et favorisent la formation de nanoparticules plus petites.

#### c) Intensité des pics :

- L'intensité des pics diminue avec la température, ce qui peut indiquer une cristallinité réduite à des températures plus élevées.

### 3. Interprétation et explication des tendances

L'analyse des Diffractogrammes de rayons X (DRX) des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisées à différentes températures met en évidence des variations significatives de leur cristallinité, de la taille des cristallites et de leur ordre structural. À basses températures (20–40 °C), les diffractogrammes présentent des pics nets et bien définis, correspondant aux plans cristallins caractéristiques de la magnétite à structure spinelle inverse. La netteté et l'intensité de ces pics témoignent de la formation de cristallites relativement plus grands et bien cristallisés, suggérant une croissance cristalline plus lente et mieux contrôlée.

À **température intermédiaire** (60 °C), les pics de diffraction apparaissent visiblement plus larges et moins intenses, ce qui traduit une diminution de la taille moyenne des cristallites et/ou une augmentation des défauts structuraux au sein du réseau cristallin.

À **haute température** (80 °C), les diffractogrammes révèlent des pics très élargis, d'intensité fortement réduite, accompagnés d'un fond diffus plus marqué. Ce comportement est caractéristique de la formation de nanoparticules de très petite taille (potentiellement inférieure à 10 nm) avec une cristallinité notablement altérée, voire une structure nanocristalline ou partiellement amorphe, riche en défauts. Ce phénomène s'explique par une cinétique de nucléation rapide couplée à une croissance cristalline limitée à haute température : la formation de germes est accélérée, mais leur développement en cristaux bien ordonnés est freiné, entraînant la formation de domaines cristallins très petits et/ou imparfaits.

Enfin, le Diffractogramme du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  synthétisé en présence de **CTAB et SDS** (NPM+CTAB–SDS) présente des pics encore plus larges, de très faible intensité, certains à peine discernables du bruit de fond. Cela indique que la présence de ces tensioactifs a un effet majeur, voire prédominant, sur l'inhibition de la croissance cristalline et la réduction de la cristallinité. Les agents tensioactifs s'adsorbent probablement à la surface des nanoparticules, limitant fortement leur agrandissement et leur organisation structurale, ce qui conduit à la formation de particules ultra-fines à cristallinité très faible, voire amorphe.

Globalement, ces analyses DRX soulignent le rôle crucial de la température de synthèse et de la présence d'agents tensioactifs dans la modulation des propriétés cristallographiques des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

En conclusion, l'augmentation de la température de synthèse entraîne une réduction notable de la taille cristalline des nanoparticules de magnétite. Cette diminution s'accompagne d'une

baisse progressive de la cristallinité, indiquant que des températures plus élevées perturbent l'organisation structurale des cristaux. Les résultats suggèrent que la plage de 20 à 40 °C constitue une condition optimale pour la formation de nanoparticules bien cristallisées, avec une taille moyenne estimée entre 10 et 12 nm. En revanche, à 80 °C, la synthèse favorise la formation de nanoparticules ultra-petites, de l'ordre de 1 nm, mais avec une cristallinité fortement réduite. Cette altération structurale à haute température pourrait avoir un impact significatif sur les propriétés fonctionnelles des particules, notamment leurs comportements magnétiques.

Les analyses DRX montrent que la présence de tensioactifs (CTAB et SDS) conduisant à la formation de particules ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ultra-fines, faiblement cristallisées voire amorphes. Ces résultats soulignent l'influence déterminante de la température de synthèse et des agents de surface sur les propriétés structurales des nanoparticules.

### **B. Le spectre infrarouge à transformé de fourrier FTIR :**

Ce spectre IR présente des bandes d'absorption qui pourraient correspondre à des vibrations caractéristiques de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), mais pour confirmer s'il s'agit bien du spectre des nanoparticules de magnétite, il faudrait examiner les pics spécifiques.

L'analyse spectroscopique infrarouge permet d'identifier la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) à travers ses bandes caractéristiques. Celle-ci présente généralement une bande intense dans la région des 550 à 600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations d'élongation du lien Fe–O dans la structure spinelle. D'autres bandes, moins marquées, peuvent également apparaître à des fréquences plus élevées, traduisant des modes vibratoires secondaires. Dans le spectre analysé, l'axe des abscisses semble bien exprimé en centimètres inverse ( $\text{cm}^{-1}$ ), ce qui correspond à l'échelle usuelle en spectroscopie IR. Il convient de vérifier la présence d'un pic intense autour de 550–600  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui confirmerait la présence de magnétite dans l'échantillon.

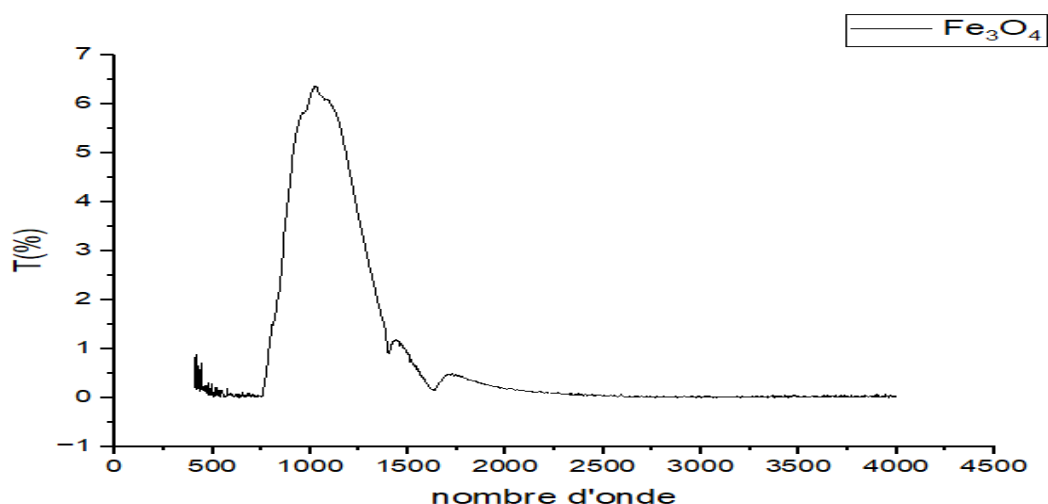


Figure 23: Spectre IR des MNPs pure.

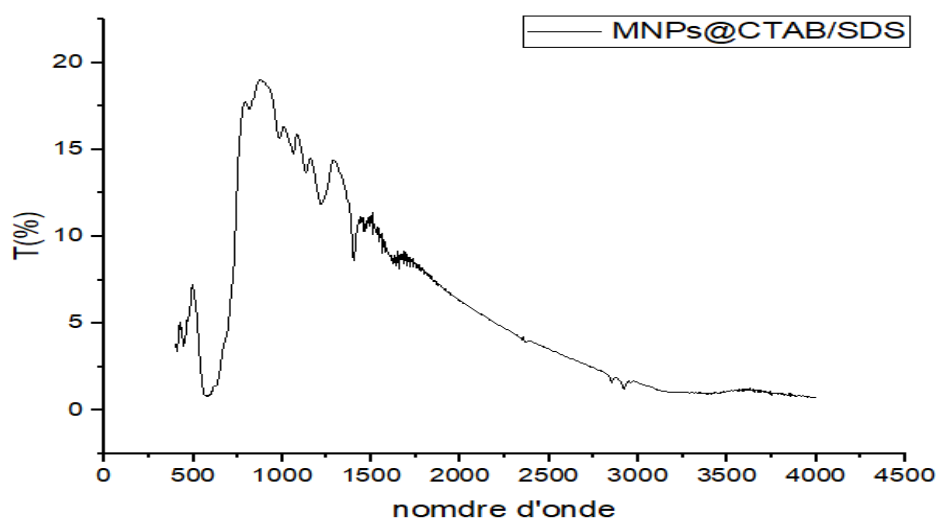


Figure 24: Spectre IR des MNPs@CTAB/SDS

### Interprétation du spectre FTIR des nanoparticules de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ fonctionnalisées avec SDS et CTAB

Le spectre FTIR des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fonctionnalisées avec un système mixte de SDS et CTAB a été analysé pour confirmer la fonctionnalisation réussie des nanoparticules. Les bandes caractéristiques observées dans le spectre FTIR correspondent à la présence de SDS (surfactant anionique) et CTAB (surfactant cationique), indiquant que les nanoparticules ont été correctement fonctionnalisées.

| Plage de longueurs d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Description de la bande                                                      | Composant                                   |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 400–600                                       | Vibrations Fe-O (Magnetite)                                                  | Magnetite (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) |
| 1000–1150                                     | Vibrations du groupe sulfate (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) (SDS)          | SDS                                         |
| 2800–3000 (pic faible)                        | Vibrations de la chaîne alkyle (–CH <sub>2</sub> , –CH <sub>3</sub> ) (SDS)  | SDS                                         |
| 2920 (peu lisible)                            | Vibrations de la chaîne alkyle (–CH <sub>2</sub> , –CH <sub>3</sub> ) (CTAB) | CTAB                                        |
| 1460–1470                                     | Vibrations de la chaîne alkyle (–CH <sub>2</sub> , –CH <sub>3</sub> ) (CTAB) | CTAB                                        |

**Tableau 10:** Les bandes caractéristiques observées dans le spectre FTIR des MNPs@SDS/CTAB

L'analyse du spectre FTIR révèle la présence de bandes caractéristiques associées au groupe sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) du SDS, ainsi qu'à la chaîne alkyle du SDS et du CTAB, ce qui confirme la réussite de la fonctionnalisation des nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par les surfactants. Les pics détectés dans les plages de longueurs d'onde adéquates confirment l'interaction des agents tensioactifs avec la surface des nanoparticules, assurant ainsi la création d'un nanocomposite stable.

#### 4. Optimisation des paramètres d'élimination du chrome VI :

##### A. Effet de temps et quantité d'adsorbant :

L'effet de différentes doses des nanoparticules (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CTAB/SDS) sur l'adsorption du Cr (VI) pour des différents temps de contact (5, 10, 15min), les différentes doses de chacun des adsorbants (4, 8 et 12mg/ml) ont été appliquées pour éliminer les ions Cr(VI). Les résultats ont montré que l'adsorption maximale de Cr (VI) a été obtenue à quantité de 4mg/ml après 10min de temps de contact. Il a été démontré que le composé Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CTAB/SDS a une efficacité d'adsorption plus élevée, la quantité de Cr(VI) éliminée de plus 94%.

| La quantité d'adsorbant           | 4mg/ml | 8mg/ml | 12mg/ml |
|-----------------------------------|--------|--------|---------|
| % d'élimination de chrome à 5min  | 96.66  | 95.08  | 94.76   |
| % d'élimination de chrome à 10min | 98.62  | 98.03  | 96.67   |
| % d'élimination de chrome à 15min | 97.6   | 97.15  | 96.78   |

**Tableau 11:** %d'élimination de chrome à l'effet de temps et quantité d'adsorbant.

Le pourcentage d'élimination du Cr(VI) augmente avec le temps jusqu'à 10 minutes, après quoi une stagnation ou légère diminution est observée.

Ce comportement indique que l'équilibre adsorption/désorption est atteint rapidement, probablement grâce à une cinétique d'adsorption rapide offerte par la grande surface spécifique et la fonctionnalisation des nanoparticules.

Il a été observé que la dose d'adsorbant la plus faible, soit 4 mg/mL, a conduit aux rendements d'élimination les plus élevés, notamment après seulement 10 minutes de contact. Cette observation est attribuée à un phénomène d'aggrégation des nanoparticules survenant à des doses plus importantes (8 et 12 mg/mL), ce qui a pour conséquence de réduire la surface spécifique effective disponible pour l'adsorption. De surcroît, un excès d'adsorbant peut saturer les sites actifs sans induire d'accroissement significatif de l'efficacité. Par conséquent, une quantité d'adsorbant plus faible mais mieux dispersée favorise une interaction optimisée avec les ions Cr(VI). Le couple optimal temps/dose a ainsi été identifié à 10 minutes et 4 mg/mL, permettant d'atteindre une efficacité maximale de 98,62 %, ce qui souligne la cinétique rapide et l'économie de matière de l'adsorbant Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CTAB/SDS.

#### B. Effet de PH :

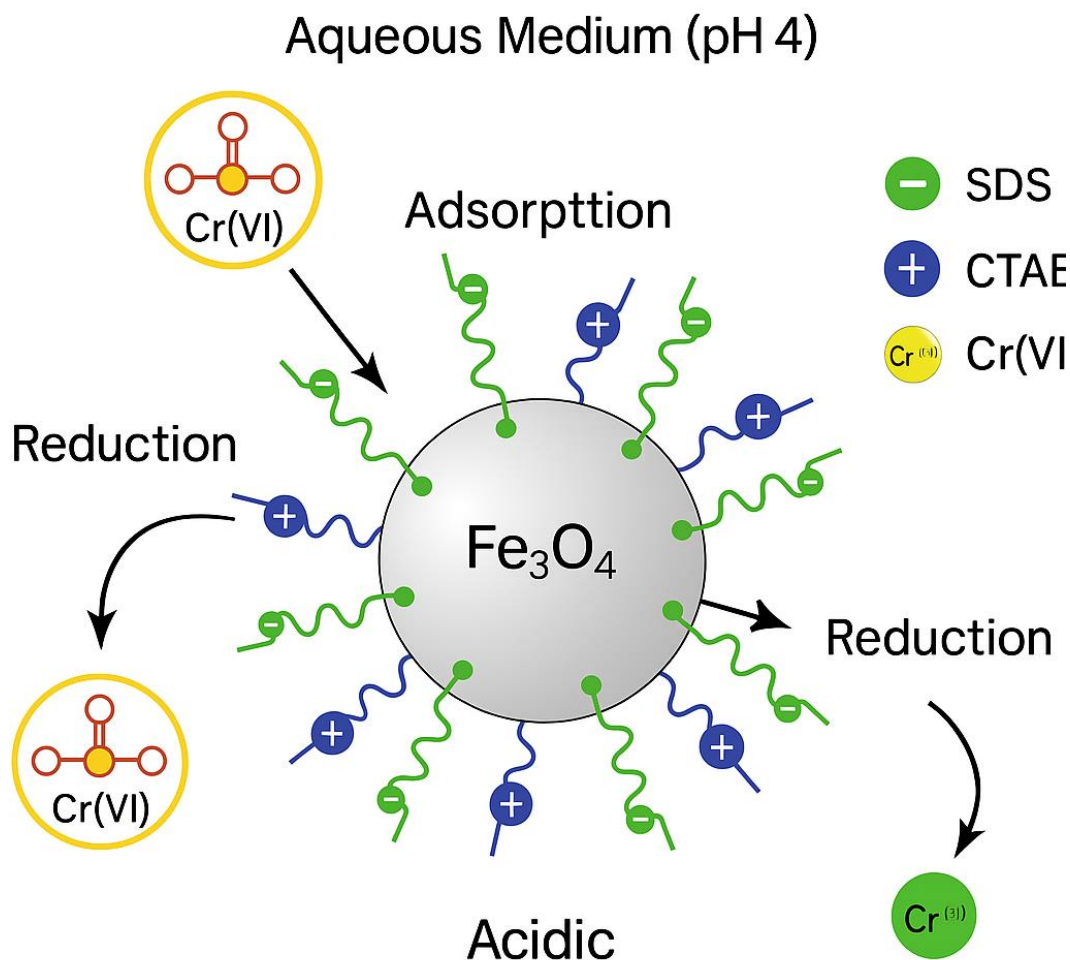
| pH          | pH=4  | pH=7 | pH=9 |
|-------------|-------|------|------|
| Rendement % | 99.66 | 100  | 100  |

**Tableau 12:** %d'élimination de chrome à l'effet de PH

#### Élimination du chrome hexavalent (Cr(VI)) par Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CTAB/SDS à différents pH

Ce document présente le mécanisme d'élimination du chrome hexavalent (Cr(VI)) par des nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fonctionnalisées avec un système mixte de surfactants : CTAB (cationique) et SDS (anionique), dans différents milieux aqueux (acide, neutre et basique).

Milieu acide (pH = 4)



**Figure 25:** Adsorption et réduction de Cr(VI) à pH = 4

À pH = 4, la surface des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est globalement protonée et donc chargée positivement. Cependant, les surfactants CTAB et SDS créent des zones d'interaction distinctes. Le CTAB, par sa tête quaternaire chargée positivement, attire efficacement les ions chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$  ou  $\text{HCrO}_4^-$ ). Ces ions sont alors adsorbés à la surface et subissent une réduction en Cr(III), forme moins toxique. Le rendement d'élimination atteint 99.66 %, ce qui prouve la robustesse du système même en milieu acide.

Milieu neutre (pH = 7)

À pH = 7, la surface des nanoparticules est moins protonée et présente une charge globale proche de la neutralité. Les surfactants fonctionnalisés permettent cependant une adsorption très efficace des ions Cr(VI) grâce à la présence simultanée de sites positifs (CTAB) et de zones plus hydrophobes (SDS). Le Cr(VI) est adsorbé puis réduit rapidement en Cr(III), avec un rendement de 100 %, démontrant que le système fonctionne de manière optimale à pH neutre.

### Milieu basique (pH = 9)

En milieu basique, la surface des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est chargée négativement à cause de la déprotonation des groupes hydroxyles. Cela favorise encore davantage l'interaction électrostatique avec les têtes cationiques du CTAB, créant une surface hautement attractive pour les ions  $\text{Cr(VI)}$ , eux-mêmes anioniques. Le  $\text{Cr(VI)}$  est alors efficacement adsorbé, puis réduit en  $\text{Cr(III)}$  avec un rendement de 100 %. Le système démontre ainsi une efficacité remarquable dans des conditions variées de pH, en particulier en milieu basique.

#### C. Effet de sel :

La présence d'ions compétitifs sel  $\text{KNO}_3$  à une concentration égale à 1g/l n'a pas d'effet significatif sur l'adsorption des ions  $\text{Cr(VI)}$ . Ainsi, l'adsorption a montré une indication significative de la sélectivité élevée de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB/SDS}$  pour les ions  $\text{Cr(VI)}$ . Le pourcentage d'élimination de  $\text{Cr(VI)}$  a atteint plus de 97% en seulement 5min.

L'introduction d'une concentration de **1 g/L de  $\text{KNO}_3$** , un sel ionique dissocié en  $\text{K}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  en solution, **n'a pas altéré significativement le rendement d'élimination** du chrome hexavalent [ $\text{Cr(VI)}$ ] par les nanoparticules fonctionnalisées. L'efficacité d'adsorption reste **supérieure à 97 % en seulement 5 minutes**, ce qui indique une performance **exceptionnellement stable** même en présence d'ions compétitifs.

### Interprétation :

#### 1. Haute sélectivité de l'adsorbant :

- La performance constante malgré la présence d'ions  $\text{K}^+$  et  $\text{NO}_3^-$  suggère une **forte affinité spécifique** de la surface fonctionnalisée des nanoparticules pour les ions  $\text{Cr(VI)}$ , en particulier les espèces anioniques telles que  **$\text{CrO}_4^{2-}$**  ou  **$\text{HCrO}_4^-$** .
- La couche de surfactants **CTAB/SDS** semble favoriser des interactions électrostatiques sélectives avec le  $\text{Cr(VI)}$ , indépendamment des interférences ioniques classiques.

#### 2. Absence de compétition significative :

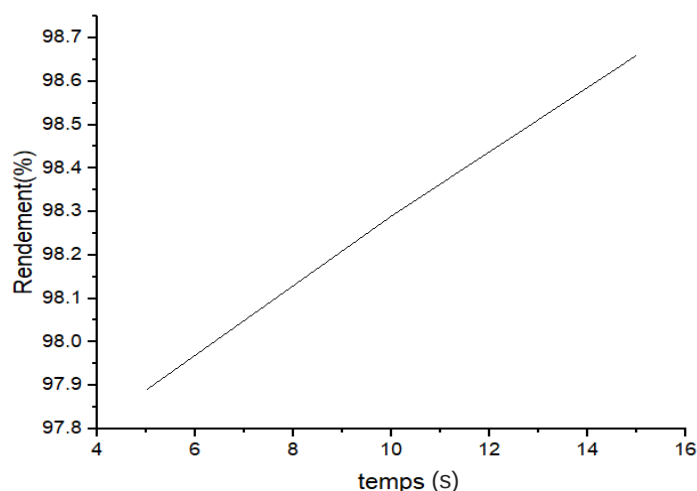
- Les ions  $\text{K}^+$  (monovalents) et  $\text{NO}_3^-$  (anions faiblement adsorbants) **n'entrent pas en compétition efficacement** pour les sites actifs de l'adsorbant, ce qui

indique que les sites d'adsorption sont **spécifiquement structurés ou chargés** pour retenir sélectivement les anions Cr(VI).

### 3. Stabilité de l'adsorption en milieu ionique :

- Dans un environnement réel (eaux usées, eaux naturelles), des ions dissous sont toujours présents. Ce résultat montre que  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}/\text{SDS}$  peut **fonctionner efficacement dans des conditions complexes**, sans nécessiter de purification préalable de l'eau.

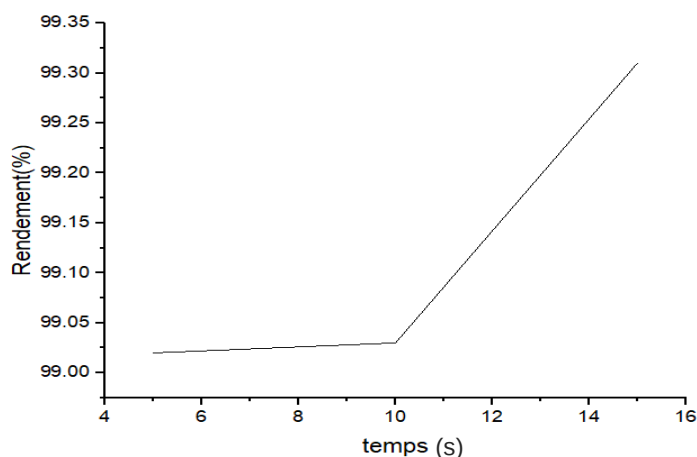
La **non-affectation** de l'efficacité d'adsorption du Cr(VI) par la présence de  $\text{KNO}_3$  démontre que  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}/\text{SDS}$  est un **adsorbant hautement sélectif**, efficace et **robuste en milieu multi-ionique**. Cette caractéristique est essentielle pour une **application en conditions réelles**, où la sélectivité et la stabilité sont cruciales pour garantir une performance durable et ciblée.



**Figure 26:** % d'élimination de Cr (VI) par  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}/\text{SDS}$  (4 mg/ml) à pH = 7 en présence de sel ( $\text{KNO}_3$ )

### 5. Résultats d'élimination du Chrome VI dans des échantillons réels :

Pour tester l'efficacité de la méthode du dosage et l'extraction du Cr (VI) notre choix s'est porté sur l'eau de robinet, il contient 0.94 ppm.



**Figure 27:** % d'élimination du Cr (VI) par  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}/\text{SDS}$  (4 mg/ml) à pH = 7 (l'eau de robinet)

L'élimination de Cr (VI) par  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}/\text{SDS}$  de l'eau de robinet a démontré la rapidité de l'extraction en seulement 5min plus de 98% de Cr ajouté a été éliminé. à un pH = 7 et 4mg/ml d'adsorbant

### 6. Tests de réutilisation des nanoparticules :

Pour étudier la réutilisabilité de l'adsorbant, la capacité d'adsorption du Cr (VI) a été étudiée par le  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}/\text{SDS}$  déjà utilisé une fois dans l'expérience d'adsorption précédente. Le procédé est très simple, on a employé l'adsorbant utilisé sans aucun traitement préalable pour extraire le Cr (VI) de l'eau de robinet. Le pourcentage d'élimination de Cr (VI) atteint plus de 94% en 5min.



# Conclusion générale :



### Conclusion Générale

L'eau, ressource vitale mais menacée, est aujourd'hui au cœur des préoccupations environnementales en raison des nombreuses formes de pollution qu'elle subit, notamment celle engendrée par les métaux lourds. Le chrome hexavalent [Cr(VI)], en particulier, représente un danger majeur pour la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes aquatiques en raison de sa grande solubilité, de sa toxicité aiguë et de son pouvoir cancérigène.

Dans ce contexte, ce mémoire s'est inscrit dans une démarche scientifique et expérimentale visant à développer une méthode d'élimination efficace du Cr(VI) en solution aqueuse, en utilisant des nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) fonctionnalisées par un système mixte de surfactants (CTAB/SDS). Trois axes principaux ont structuré ce travail : une revue bibliographique approfondie, une phase expérimentale de synthèse et de caractérisation des nanoparticules, et enfin une évaluation de leurs performances d'adsorption.

Le premier chapitre a permis de poser les bases théoriques en exposant les enjeux liés à la pollution métallique, les propriétés du chrome et les solutions actuelles de dépollution, avec un accent mis sur les matériaux nanostructurés pour leur efficacité et leur potentiel de recyclable. Le rôle des nanoparticules de magnétite, en tant qu'adsorbants prometteurs, a été mis en évidence, notamment grâce à leur facilité de récupération par séparation magnétique.

Dans le second chapitre, la synthèse des nanoparticules de magnétite a été réalisée avec succès par co-précipitation, suivie de leur fonctionnalisation avec les surfactants CTAB/SDS. Les techniques de caractérisation employées, telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge FTIR, ont confirmé la cristallinité de la magnétite, la stabilité structurale des nanoparticules, ainsi que la présence des groupes fonctionnels apportés par les surfactants.

Le troisième chapitre a été consacré à l'étude des performances d'adsorption. Les résultats ont montré que les nanoparticules  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB/SDS}$  permettent une élimination très rapide et efficace du Cr(VI), atteignant plus de 98 % en seulement 5 à 10 minutes à pH neutre. De plus, la capacité de réutilisation des nanoparticules sans perte significative de performance souligne leur potentiel pour des applications durables.

Ainsi, ce travail met en lumière l'intérêt des nanoparticules de magnétite fonctionnalisées comme solution innovante, efficace et économique pour le traitement des eaux contaminées par

## Conclusion Générale

---

le chrome hexavalent. Les perspectives ouvertes par cette étude incluent l'optimisation des conditions de fonctionnalisation, l'évaluation de la sélectivité vis-à-vis d'autres métaux lourds, ainsi que l'extension à des systèmes plus complexes d'eaux usées industrielle

### Références:

1. Imran, M., et al., *Advanced biomedical applications of iron oxide nanostructures based ferrofluids*. Nanotechnology, 2021. **32**(42): p. 422001.
2. GUERRAICHE, Z., *Impact de la pollution urbaine sur les eaux de surface du Grand Constantinois*, 2017, Université Mohamed Khider-Biskra.
3. Normandin, D., S. Sauvé, and M. McDonald, *L'économie circulaire: Une transition incontournable* 2016: Les Presses de l'Université de Montréal.
4. Kerdoun, M.A., *Évaluation des taux de métaux toxiques (Plomb, Cadmium, Nickel) dans le lait de chamelle cru au niveau du Sahara septentrional algérien (Biskra, El-Oued, Ouargla, Ghardaïa)*, 2024.
5. MIHOUB INES, B.A.E., *Etude de la qualité de l'eau potable de la ville de Guelma*. 2024.
6. Kenfoud, H., *Etude hydrodynamique optimisation paramétrique et modilisation des procédés hybrides classiques et d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par des polluants*, 2024.
7. GOHMES, A. and M. RABEHI, *Synthèse bibliographique sur l'application de la nanotechnologie pour l'élimination de quelques polluants*, Université Kasdi Merbah Ouargla.
8. Tamjidi, S., et al., *Improving the surface properties of adsorbents by surfactants and their role in the removal of toxic metals from wastewater: A review study*. Process Safety and Environmental Protection, 2021. **148**: p. 775-795.
9. Silah, H., et al., *Surfactant-based sensing platform for the detection of heavy metals*, in *Surfactant Based Electrochemical Sensors and Biosensors* 2024, Elsevier. p. 133-161.
10. Bamane, S.D., et al., *Smartphone-enabled field monitoring tool for rapid hexavalent chromium detection in water*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2021. **413**: p. 3455-3469.
11. Boulet, D., *Entreprises et environnement en France de 1960 à 1990: les chemins d'un prise de conscience* 2006: Librairie Droz.
12. Even, C., et al., *Energies et pollutions*. Enjeux de la transition écologique, 2021: p. 43.
13. MUTEBI, A., P. MOKONI, and M. MANSOUR, *SYNTHESE D'UN COMPOSITE ET SON APPLICATION DANS L'ELIMINATION DE CHROME VI PAR UN PROCEDE D'OXYDATION AVANCEE (POA)*, 2023.
14. Zineb, B., *Etude de la photo-réduction d'un métal lourd sous la lumière visible et solaire par un nouveau semi-conducteur*.
15. Hind, K., *Etude des complexes de surface des systèmes adsorbants végétaux-Cr (VI), ions alcalins*. 2022.
16. SAMAKE, D., *Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile à base d'argile*.
17. Desjardin, V., *Réduction du chrome (VI) par la souche Streptomyces thermocarboxydus NH50 isolée à partir d'un sol pollué*. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
18. Abbaz, I., M. Kassir, and S. Arris, *Tests exploration et evaluation de la sorption du phenol par les noyaux de datte*. 2018.
19. Sinquin, J., et al., *Évaluation de l'exposition au chrome hexavalent à bord d'un sous-marin nucléaire*. Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, 2025. **86**(1): p. 102806.
20. Kaoutar, S.A., *MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE*.
21. Moura, P., *Méthode d'évaluation des performances des systèmes d'infiltration des eaux de ruissellement en milieu urbain*. Génie Civil, 2008: p. 349.
22. MAKHLOUF, A. and F. HAMOUDA, *Mémoire de fin d'études*.

23. Crini, G., A.J. Montiel, and P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique* 2007: Presses Univ. Franche-Comté.
24. Bouterou Mouna, K.T., *Développement d'un outil de gestion graduée des risques (control banding) cas des nanoparticules (dioxyde de titane) au niveau de produit de consommation*. 2014.
25. de l'Afset, A., *Les nanomatériaux*. 2006.
26. Eker, F., et al., *A comprehensive review of nanoparticles: from classification to application and toxicity*. *Molecules*, 2024. **29**(15): p. 3482.
27. Naous, M.T., A.T. Halfadji, and H. Zoubir, *Surfactant Chain Length&#039;s Impact on Hexavalent Chromium Adsorption by Magnetite Nanoparticles*. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2023: p. -.
28. Lefrançois, P., *Développement d'un microréacteur biomimétique pour l'analyse in situ d'activités enzymatiques par couplage de l'électrochimie et de la microscopie de fluorescence*, 2017, Université de Bordeaux.
29. Naous, M. and A. Halfadji, *Comparative Adsorption Study of Functionalized Magnetite and Maghemite Nanoparticles Coated with CTAB Surfactant for Efficient Chromium Removal from Wastewater*. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 2024. **9**(1): p. 73-89.
30. Cornu, R., *Nanoparticules et santé: de grandes promesses thérapeutiques, mais pour quel risque?*, 2019, Université Bourgogne Franche-Comté.
31. Mrabet, D., *Synthèse de matériaux nanocomposites par assemblage de nanoparticules métalliques (Au, Cu) et d'oxydes de métaux (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) pour application en catalyse*. 2008.
32. TAIEB AMARA, Y. and S. BOUSSLEM, *Synthèse et activité biologique de nano-composite à base des nanoparticules d'argent*, 2024.
33. Abid, N., et al., *Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022. **300**: p. 102597.
34. Lakhal, R., *Nouveau procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche: Caractérisation, étude du procédé et proposition d'un mécanisme rationnel*, 2016, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT.
35. Magnet, C., *Mécanismes de capture de nanoparticules magnétiques: application à la purification de l'eau*, 2013, Université Nice Sophia Antipolis.
36. Belkaid, L., *Préparation de nano composites magnétiques-Application dans l'adsorption du bleu de méthylène*, 2017, UMMTO.
37. Koo, K.N., et al., *Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: A short review*. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 2019. **15**(1): p. 23-31.
38. Labidi, S., *Elaboration des nanoparticules d'oxyde de zirconium par voie sol-gel: mise en forme et application pour la synthèse de biodiesel*, 2015, Université Sorbonne Paris Cité.
39. Wallyn, J., N. Anton, and T.F. Vandamme, *Synthesis, principles, and properties of magnetite nanoparticles for in vivo imaging applications—A review*. *Pharmaceutics*, 2019. **11**(11): p. 601.
40. Daou, T.J., *Synthèse et fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques*, 2007, Université Louis Pasteur (Strasbourg)(1971-2008).
41. Garnier, M., *Ciblage de cellules tumorales mammaires par des polymères à empreintes moléculaires magnétiques et délivrance contrôlée de médicaments sous champ magnétique alternatif*, 2023, Sorbonne Université.
42. Moaca, E., et al., *Preclinical aspects on magnetic iron oxide nanoparticles and their interventions as anticancer agents: enucleation, apoptosis and other mechanism*. *Iron ores and iron oxide materials*, 2018. **229**.

43. Grynko, O. and A. Reznik, *Lead Oxide X-ray photoconductive layers for application in direct conversion medical imaging detectors*. 22nd INTERNATIONAL SCHOOL ON CONDENSED MATTER PHYSICS: p. 45.
44. Agbozouhoue, K.K., *Caractérisation expérimentale de l'impact d'espèces fongiques et d'un pigment sur la biodégradabilité et des propriétés mécaniques de matériaux en biocomposites*, 2023, Université du Québec à Trois-Rivières.
45. Naous, M., et al., *Multicore magnetic nanoparticles coated with oligomeric micelles: Characterization and potential for the extraction of contaminants over a wide polarity range*. Analytical chemistry, 2017. **89**(2): p. 1353-1361.
46. Foudi, S., *Contribution à l'étude structurale et physico-chimique des oxydes mixtes type pérovskite et ruddlesden-popper sur les applications photo-catalytiques*, 2025.
47. BELHANAFI, K., W. BOULKENAFET, and F. BOUMERDAS, *L'IMPACT D'INJECTION DES TENSIOACTIFS SUR LA PRODUCTION DU CHAMP HMD*.
48. Cortés, H., et al., *Non-ionic surfactants for stabilization of polymeric nanoparticles for biomedical uses*. Materials, 2021. **14**(12): p. 3197.
49. Cano, J.V., *Surfactant-Chelating Agent Interactions*, 2024, Chalmers Tekniska Hogskola (Sweden).
50. Bénistant, G., *Fonctionnalisation antibactérienne de structures textiles filtrantes en nontissés*, 2010, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis.
51. Clendennen, S.K. and N.W. Boaz, *Betaine amphoteric surfactants—Synthesis, properties, and applications*, in *Biobased surfactants* 2019, Elsevier. p. 447-469.
52. Assefa, H., et al., *Advances in adsorption technologies for hexavalent chromium removal: Mechanisms, materials, and optimization strategies*. Desalination and Water Treatment, 2024. **319**: p. 100576.
53. Abdelaziz, P.B. and D. Aoutef, *Pollution Eau, Air, Sol*.
54. Massart, R., *Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media*. IEEE transactions on magnetics, 1981. **17**(2): p. 1247-1248.