

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Hassiba Benbouali de Chlef

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Par

Mme : Siham HENNAOUI

Thème :

**« Elaboration de matériaux composites à base de fibres plastiques :
Application dans la dépollution des eaux ».**

Soutenue le : --/--/----, devant le jury composé de :

Abderrahmane DJAFER	Professeur	UHBC	Président
Khaled EL MILOUDI	Professeur	UHBC	Directeur de thèse
Farid METREF	Professeur	USTHB	Examinateur
Benabdelghani ZITOUNI	Professeur	USTHB	Examinateur
Mohammed DELLALI	MCA	UHBC	Examinateur
Kamel MOKHNACHE	MCA	UHBC	Examinateur

REMERCIEMENTS

El Hamdoulil'Allah, En premier lieu, je remercie Allah pour m'avoir donné la santé, la volonté et la patience, pour mener ce travail à terme.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude au Professeur ELMILOUDI Khaled, mon directeur de thèse. Son soutien indéfectible, ses conseils avisés et son inspiration constante ont été essentiels à la réussite de ce projet. Son expertise scientifique m'a permis d'approfondir ma compréhension du sujet et d'atteindre un niveau de qualité que je n'aurais pas pu espérer sans son aide. Sa disponibilité et son écoute attentive ont été inestimables.

Mes remerciements les plus sincères vont tout d'abord à Monsieur DJAFER Abderrahmane, Professeur à l'UHBC, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de soutenance.

Je remercie également Messieurs METREF Farid et BENABDELGHANI Zitouni, Professeurs à l'USTHB, pour leur participation au jury et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir consacré de leur temps pour évaluer mes travaux.

Je suis particulièrement reconnaissante à Messieurs DELLALI Mohamed et MOKHNACHE kamel, Maîtres de conférences A à l'UHBC, pour avoir accepté la responsabilité d'être examinateurs de ce travail.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur TAHAR ABASS Miloud ancien directeur du laboratoire Mécanique et énergétique pour son aide précieuse concernant l'analyse par DRX.

J'aimerais exprimer mon admiration sans limite pour Mme MEZIANE Malika Professeur à UHBC et directrice de laboratoire de bioressources pour sa générosité et sa précieuse collaboration, notamment pour l'accès à son laboratoire et la fourniture des produits chimiques nécessaires à mes recherches. Son dévouement est un exemple inspirant pour la communauté scientifique.

Je remercie vivement Messieurs ZERROKATE Khaled et KERMAL Ibrahim pour leur contribution essentielle à la réussite des travaux de filage. L'expertise de Monsieur ZERROKATE Khaled en mécanique et construction, et celle de Monsieur KERMAL Ibrahim en motorisation et électricité, ont été déterminantes pour le bon fonctionnement de l'équipement de filage.

Ma profonde gratitude s'adresse à tous les enseignants et professeurs qui ont marqué mon cheminement. Je tiens à exprimer une reconnaissance toute particulière aux professeurs qui m'ont accompagné durant mes études de Génie chimique à l'Université UHBC. Leur engagement et leur enseignement ont été essentiels à mon épanouissement personnel et professionnel.

Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude à l'égard de mes parents, et ma famille qui m'ont toujours poussé vers le haut, qui m'ont encouragé à accomplir tous mes projets et qui ont cru en moi du début à la fin. Je ne serais jamais arrivée là où je suis aujourd'hui sans vous.

Je ne remercierai jamais assez mon mari Amine qui a été là, à mes côtés, tout au long de ce périple et jusqu'à la dernière seconde. Merci pour ta patience illimitée, ton calme et ta joie de vivre. Merci de m'avoir épaulée dans les moments les plus critiques et d'avoir toujours cru en moi. Je te dédie cette réussite, tu y as participé autant que moi.

Je ne saurais assez exprimer ma gratitude envers ma belle-famille. Leur soutien indéfectible, surtout durant les moments difficiles de ce doctorat, m'a permis de surmonter les obstacles et d'atteindre cet objectif. Je leur suis éternellement reconnaissante.

Je remercie du fond du cœur tous mes amis qui n'ont pas cessé à me soutenir durant la thèse et dans les moments difficiles. Un grand merci à BELGUEBLI Amina, en particulier, pour son aide précieuse, sa serviabilité et sa gentillesse.

Pour finir, je remercie sincèrement toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation de ce travail.

Milles excuses à tous ceux que j'aurais oublié.

CE N'ÉTAIT PAS FACILE, MAIS J'Y SUIS ARRIVÉE ...

Tables des matières

REMERCIEMENTS	I
TABLES DES MATIERES	III
LISTE DES TABLEAUX	VII
ABREVIATIONS.....	VIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I.1. LA POLLUTION DE L'EAU PAR LES COLORANTS SYNTHETIQUES: CONSEQUENCES ET DEFIS DU TRAITEMENT	7
I.1.1. Caractéristiques structurales et classification des colorants	8
I.2. CONCEPTS GENERAUX SUR L'ADSORPTION	11
I.2.1. Notions sur l'adsorption et types d'adsorption	11
I.2.2. Cinétique d'adsorption	12
I.2.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	13
I.2.4. Isothermes d'adsorption	14
I.2.5. Adsorbants utilisés	16
I.3. NANOPARTICULES D'OXYDE DE FER : STRUCTURES, PROPRIETES, ET SYNTHESE.....	17
I.3.1. La structure cristalline.....	17
I.3.2. Propriétés magnétiques des oxydes de fer	20
I.3.3. Méthodes de synthèse principales des NPMs	27
I.3.4. L'instabilité des nanoparticules magnétiques : défis et solutions pour des applications durables ...	32
I.4. PROCESSUS DE FILAGE CENTRIFUGE	35
I.4.1. Aperçu historique du filage centrifuge.....	35
I.4.2. Principe du filage centrifuge	35
I.4.3. Paramètres affectant le processus de filage centrifuge.....	37
CHAPITRE II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	43
II.1. MATERIAUX ET PRODUITS.....	45
II.2. SYNTHESE DE NANOPARTICULES MAGNETIQUES.....	49
II.2.1. Synthèse de nanoparticules magnétiques Fe ₃ O ₄ non fonctionnalisée	49
II.2.2. Modification et fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques par des surfactants	51
II.2.3. Synthèse de nanoparticules magnétiques Fe ₃ O ₄ en milieu polyol.....	53
II.2.4. Test de dispersibilité	53
II.3. PREPARATION DES NANOFIBRES (PETRE) ET NANOFIBRES COMPOSITES MAGNETIQUES (PETRE /Fe ₃ O ₄)	54
II.3.1. Préparation des copeaux PET recyclé Granulés de PET recyclés	54
II.3.2. Formulation de la solution PET recyclé et de la solution de PETre/Fe ₃ O ₄	55
II.3.3. Le dispositif de filage par force centrifuge	55
II.3.4. Protocole d'optimisation des paramètres de filage par force centrifuge	56
II.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	60
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	60
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	65
II.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	65
II.4.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)	66
II.4.5. Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Energie (EDX)	66
II.4.6. Les mesures d'aimantation par Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	66

II.4.7.	La spectroscopie UV-visible	67
II.5.	Application de l'adsorption du colorant Vert Naphtol B	67
II.5.1.	Essais d'adsorption en batch	68
II.5.2.	Modèles cinétiques d'adsorption	69
II.5.3.	Isothermes d'adsorption	70
II.5.4.	Modélisation et optimisation RSM-BBD et ANN	71
CHAPITRE III. RESULTATS & DISCUSSIONS		77
III.1.	CARACTERISATION ET ETUDE DES PROPRIETES DES NANOPARTICULES MAGNETIQUES SYNTHETISEES..	78
III.1.1.	Analyses structurale par diffraction des rayons X	79
III.1.2.	Analyse spectroscopique Infra-rouge (FTIR)	99
III.1.3.	Analyse de la magnétisation des nanoparticules magnétiques	103
III.1.4.	La dispersibilité et la stabilité des nanoparticules magnétiques pures et fonctionnalisées dans l'eau et les solvants organiques	105
III.2.	FABRICATION ET CARACTERISATIONS DE NANOFIBRES DE PETRE ET DE COMPOSITES PETRE/Fe ₃ O ₄	108
III.2.1.	Optimisation du Filage Centrifuge pour la Production de Nanofibres de PETre et de Composites PETre/Fe ₃ O ₄	108
III.2.2.	Analyse par spectroscopie IRTF-ATR.....	127
III.2.3.	Analyses structurales par diffraction des rayons X des fibres PETre et PETre/Fe ₃ O ₄	128
III.2.4.	Analyses élémentaires par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	129
III.2.5.	Analyse Thermogravimétrique (ATG)	130
III.2.6.	Analyse de la magnétisation de fibres composites magnétiques.....	133
III.3.	ETUDE DE L'ELIMINATION PAR ADSORPTION DU VERT NAPHTOL B (VNB) PAR LES FIBRES COMPOSITES MAGNETIQUES PETRE/Fe ₃ O ₄	134
III.3.1.	Isotherme d'adsorption	135
III.3.2.	Étude cinétique de l'adsorption	137
III.3.3.	Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques.	139
III.3.4.	Analyse statistique du modèle de méthodologie des surfaces de réponse - plan Box-Behnken (RSM-BBD)	141
III.3.5.	Approche de modélisation et Optimisation par réseaux de neurones artificiels (ANN)	153
III.3.6.	Comparaison des performances des modèles RSM et ANN dans l'évaluation de l'efficacité d'adsorption	159
CONCLUSIONS & PERSPECTIVES.....		162
ملخص	165
ABSTRACT	166
RÉSUMÉ	167
RÉFÉRENCES	168
ANNEXE 1.	186
ANNEXE 2.	188
ANNEXE 3.	189
ANNEXE 4.	190
ANNEXE 5.	191
ANNEXE 6.	192
ANNEXE 7.	193
ANNEXE 8.	194

Liste des figures

Figure I-1 : Eaux polluées par les colorant des rejets industriels.....	8
Figure I-2 : Représentation schématique des processus d'adsorption et de désorption.	12
Figure I-3 : Différents types d'isothermes [67].	16
Figure I-4 : Structure cristalline et données cristallographiques de l'hématite, de la magnétite et de la maghémite (la boule noire est Fe^{2+} , la boule verte est Fe^{3+} et la boule rouge est O_2 . [92].....	20
Figure I-5 : (a) Domaine des différents états magnétiques, (b) effet d'un champ magnétique sur les nanoparticules ferromagnétiques et superparamagnétiques.	22
Figure I-6 : L'évolution de la coercivité des particules magnétiques en fonction de leur taille. r_c : paramètre critique, r_{sp} : rayon seuil pour le superparamagnétisme. [102].	24
Figure I-7 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique des matériaux paramagnétique, ferromagnétique et superparamagnétique d'après [105].	26
Figure I-8 : Méthodes de synthèse d'oxydes de fer.	27
Figure I-9 : Schéma du filage centrifuge.	37
Figure I-10 : Étapes du processus de filage centrifuge : (a) jet initial de solution, (b) formation du cône de solution, (c) formation de gouttelettes avant, (d) gouttelettes étirées, (e) formation d'un jet fouetté, (f) étape stable.	37
Figure II-1 : Motif répétitif du polyéthylène téréphtalate.	45
Figure II-2 : Illustration schématique de préparation des nanoparticules magnétique non fonctionnalisées.	51
Figure II-3 : Illustration schématique de préparation des nanoparticules magnétique fonctionnalisées.	52
Figure II-4 : Illustration de test de dispersibilité de NPMs dans Différents Solvants.	54
Figure II-5 : Illustration schématique de l'appareil de filage par centrifugation pour la préparation de nanofibres alignées.	56
Figure II-6 : Schémas des étapes de filage par centrifugation du solution PETre.	57
Figure II-7 : Schémas des étapes de filage par centrifugation du mélange PETre/ Fe_3O_4	57
Figure II-8 : Organigramme pour L'optimisation des conditions de filage par force centrifuge de PETre pur.	58
Figure II-9 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.	61
Figure II-10: Schéma général d'un réseau de neurones artificiels.	74
Figure III-1 : DRX de NPMs de Fe_3O_4 , Fe_3O_4 via Polyol, Fe_3O_4 @PEG, Fe_3O_4 @AO, Fe_3O_4 @AL, Fe_3O_4 @CTAB, Fe_3O_4 @SDS, Fe_3O_4 @PVP, et JCPDS 88-0315.	80
Figure III-2 : Paramètres de maille des nanoparticules de Fe_3O_4	82
Figure III-3 : Figure III: Diagrammes calculés et observés obtenus par affinement Rietveld. (a) Fe_3O_4 (b) Fe_3O_4 (Polyol) (c) Fe_3O_4 @PEG (d) Fe_3O_4 @AO (e) Fe_3O_4 @AL (f) Fe_3O_4 @PVP (g) Fe_3O_4 @CTAB (h) Fe_3O_4 @SDS.	86
Figure III-4 : Analyse de taille et de déformation par la méthodes W–H avec analyse UDM pour Fe_3O_4 @AL.	90
Figure III-5 : Analyse de taille et de déformation par la méthodes W–H avec analyse USDM pour Fe_3O_4 fonctionnalisés (Fe_3O_4 @AL).	92
Figure III-6 : Analyse de taille et de déformation par la méthodes W–H avec analyse UDEDM pour Fe_3O_4 fonctionnalisés (Fe_3O_4 @AL).	93
Figure III-7 : Analyse de taille et de déformation par la méthode du tracé taille-déformation.	95
Figure III-8 : Analyse de taille et de déformation par la méthode de Halder-Wagner.	96
Figure III-9 : Analyse comparative de la taille des cristallites de nanoparticules de Fe_3O_4 en fonction du type de surfactant et de la méthode d'analyse.	97
Figure III-10 : Spectres FTIR de Fe_3O_4 pur, de Fe_3O_4 @AL, Fe_3O_4 @AO, Fe_3O_4 @SDS, Fe_3O_4 @PVP, CTAB, Fe_3O_4 @PEG, et de l'oxyde de fer synthétisée via polyol.	99
Figure III-11: Courbes d'aimantation à température ambiante de nanoparticules de (a) Fe_3O_4 : pures et fonctionnalisées avec (b) CTAB, (c) AO, (d) AL, (e) PEG, (f) Polyol, (g) PVP et (h) SDS.	104
Figure III-12 : Images numériques de Fe_3O_4 , Fe_3O_4 @AO, Fe_3O_4 @AL, Fe_3O_4 @PVP, Fe_3O_4 @SDS, Fe_3O_4 @CTAB, Fe_3O_4 @PEG et Fe_3O_4 @Polyol dispersés dans l'eau et différents solvants organiques . .	107
Figure III-13 : Images MEB et distributions des diamètres de fibres de PETre filées par centrifugation à 14000 tr/min en utilisant une aiguille de 0,5 mm et une distance aiguille-collecteur de 15 cm avec différentes concentrations de solution : (a) 9 % en poids, (b) 10 % en poids, (c) 11 % en poids, (d) 13 % en poids (e) 15 % en poids et (f) 17 % en poids.	113
Figure III-14 : Variation du (a) diamètre des fibres de PETre fabriquées à partir de différentes concentrations de polymère et (b) pourcentage de surface des perles. Conditions de filage centrifuge : vitesse de rotation, 14 000 tr/min ; diamètre intérieur de l'aiguille, 0,5 mm ; distance de collecte, 15 cm.	114
Figure III-15 : Images MEB et distributions des diamètres de fibres de PETre filées par centrifugation à partir d'une solution à 13 % en poids en utilisant une buse de 0,5 mm et une distance buse-collecteur de 15 cm à	

différentes vitesses de rotation : (a) 7000 tr/min, (b) 10000 tr/min, et (c) 14000 tr/min, (d) 18000 tr/min.	117
Figure III-16 : Variation du (a) diamètre des fibres de PETre fabriquées à partir de différentes vitesses de rotation et (b) pourcentage de surface des perles. Conditions de filage centrifuge : vitesse de rotation, 14 000 tr/min ; diamètre intérieur de l'aiguille, 0.5 mm ; distance de collecte, 15 cm	117
Figure III-17 : Images MEB et distributions des diamètres de fibres de PETre filées par centrifugation à partir d'une solution à 13 % en poids à 18000 tr/min en utilisant une distance aiguille-collecteur de 15 cm avec différents diamètres d'aiguille : (a) 0,3 mm, (b) 0,5 mm, et (c) 0,7 mm.	119
Figure III-18 : Influence du diamètre d'aiguille sur le diamètre moyen des fibres.	120
Figure III-19 : Images MEB et distributions des diamètres de fibres de PETre filées par centrifugation à partir d'une solution à 13 % en poids à 18000 tr/min en utilisant une buse de diamètre 0,3 mm et différentes distances buse-collecteur : (a) 10 cm, (b) 15 cm, et (c) 20 cm.	122
Figure III-20 : Influence de la distance aiguille-collecteur sur le diamètre moyen des fibres.	123
Figure III-21 : Images MEB et distributions des fibres de PETre avec différentes quantités de Fe_3O_4 ajoutées : (a) 5% Fe_3O_4 , (b) 7,5% Fe_3O_4 , (c) 10% Fe_3O_4 , (d) 15 % Fe_3O_4 . Paramètres opératoires de filage : PETre 13%, 18000 tr/min, 15 cm, 0,3 mm.	126
Figure III-22 : Influence de l'ajout de Fe_3O_4 sur le diamètre moyen des fibres.	126
Figure III-23 : Spectres FTIR de nanoparticules de Fe_3O_4 , de nanofibres de PETre et de nanofibres composites PETre/ Fe_3O_4	127
Figure III-24 : Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des nanoparticules de (a) Fe_3O_4 , (b) des fibres de PETre et (c) des fibres composites PETre/ Fe_3O_4 .	129
Figure III-25 : Spectre EDX des nanoparticules de Fe_3O_4 , des nanofibres de PETre et des nanofibres composites PETre/ Fe_3O_4 .	130
Figure III-26 : Courbes de l'analyse thermogravimétrique et différentielle des fibres PETre.	132
Figure III-27 : Courbes de l'analyse thermogravimétrique et différentielle des fibres composites PETre/ Fe_3O_4 .	132
Figure III-28 : Courbes d'hystérésis obtenues sur les NPMs $Fe_3O_4@AL$ et les fibres composites PETre / Fe_3O_4 à température ambiante.	134
Figure III-29 : Représentations non linéaires des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du colorant VNB sur le PETre/ Fe_3O_4 .	135
Figure III-30 : Cinétique d'adsorption du colorant VNB sur des nanofibres de PETre/ Fe_3O_4 .	138
Figure III-31 : Représentation graphique de $1/T$ en fonction de $\ln K_e$ pour l'adsorption du colorant VNB sur les nanofibres de PETre/ Fe_3O_4 .	140
Figure III-32 : Représentation graphique de l'adéquation du modèle RSM-BBD.	146
Figure III-33 : Courbes des résidus.	147
Figure III-34 : Comparaison des prédictions du modèle RSM avec les valeurs expérimentales du pourcentage d'élimination du colorant VNB.	148
Figure III-35 : Surfaces de réponse 3D illustrant l'effet d'interaction de deux variables indépendantes : (A) temps et concentration initiale en colorant, (B) temps et pH, (C) temps et masse d'adsorbant, (D) concentration initiale en colorant et pH, (E) concentration initiale en colorant et masse d'adsorbant, (F) pH et masse d'adsorbant	150
Figure III-36 : Courbes en rampe pour a) la première et b) la deuxième procédure d'optimisation.	152
Figure III-37 : Valeurs de R^2 (a) et erreur quadratique moyenne (RMSE) (b) pour différents nombres de neurones et différents algorithmes d'apprentissage.	155
Figure III-38 : Variation de l'erreur quadratique moyenne (MSE) et du R^2 en fonction du nombre de neurones cachés avec l'algorithme d'apprentissage BR.	156
Figure III-39 : Schéma du réseau neuronal optimisée pour le processus de modélisation.	156
Figure III-40 : Représentation graphique de l'adéquation du modèle ANN.	156
Figure III-41 : Comparaison des prédictions du modèle ANN avec les valeurs expérimentales du pourcentage d'élimination du colorant VNB.	157
Figure III-42 : Importance relative des entrées affectant l'efficacité d'adsorption.	158
Figure III-43 : Comparaison des distributions des valeurs expérimentales et prédites entre RSM et ANN.	160
Figure III-44 : Comparaison des valeurs des résidus entre RSM et ANN.	160

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Propriétés physiques et magnétiques des oxydes de fer (d'après ([91])	19
Tableau II-1 :Caractéristiques des réactifs utilisés.	46
Tableau II-2 :Nature et pureté des agents dispersants et tensioactifs utilisés.	47
Tableau II-3:Informations liées aux solvants utilisés.	48
Tableau II-4:Caractéristiques physico-chimiques du colorant Vert de naphthol B (VNB).	49
Tableau II-5:Récapitulatif des conditions globales de filage pour la production de fibres de PETre et de composites PETre/Fe ₃ O ₄	59
Tableau II-6:Domaine et niveaux expérimentaux de la variable indépendante	72
Tableau II-7:Matrice BBD à 4 facteurs et données expérimentales pour l'efficacité d'élimination des VNB	73
Tableau III-1:Paramètres de maille de NPs de Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ via Polyol, Fe ₃ O ₄ @PEG, Fe ₃ O ₄ @AO, Fe ₃ O ₄ @AL, Fe ₃ O ₄ @CTAB, Fe ₃ O ₄ @SDS, Fe ₃ O ₄ @PVP.....	82
Tableau III-2:Tableau récapitulatif des paramètres extraits par affinement Rietveld avec le système cristallin Cubique et le groupe d'espace F d -3 m(#227).....	85
Tableau III-3:Qualité d'ajustement du raffinement de Rietveld pour les nanoparticules de Fe ₃ O ₄	85
Tableau III-4 : Paramètres structuraux (taille des cristallites (D), contrainte du réseau (σ), déformation du réseau (ε), et densité d'énergie (u)) de Fe ₃ O ₄ pur et de Fe ₃ O ₄ fonctionnalisé, déterminés par les méthodes de Scherrer, Williamson-Hall (UDM, USDM, UDEDM), SSP et Halder-Wagner.	98
Tableau III-5 : Propriétés Magnétiques des NPs pures et des NPs fonctionnalisées	105
Tableau III-6:Paramètres des isothermes calculés à partir de l'ajustement des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du colorant VNB sur des nanofibres (PETre/ Fe ₃ O ₄) (dose : 0,05 g/L ; pH de la solution : 2,0 ; temps de contact : 30 min. ; température de réaction : 25 ± 2 °C).	136
Tableau III-7: Évaluation des performances des nanofibres de PETre/Fe ₃ O ₄ par rapport à d'autres adsorbants rapportés pour l'adsorption du colorant VNB	137
Tableau III-8:Paramètres des modèles cinétiques pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et Elovich pour l'adsorption du colorant VNB sur Fe ₃ O ₄ /PETre (dose de Fe ₃ O ₄ /PETre : 0,075 g/L et concentration initiale de VNB : 80 mg/L, pH 2).	139
Tableau III-9: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du VNB sur le PETre/Fe ₃ O ₄	140
Tableau III-10 :Matrice expérimentale du plan Box-Behnken (valeurs codées), avec les valeurs de réponses observées et prédites.	141
Tableau III-11 :Résultats de l'analyse statistique de différents modèles de régression.	142
Tableau III-12: Analyse de la qualité d'ajustement et de la variance du modèle RSM (ANOVA).....	145
Tableau III-13 : Comparaison des performances du modèle BBD-RSM et du modèle ANN.	161

Abréviations

AG	Algorithme Génétique
AL	Acide Linoléique
ANN	Réseaux De Neurones Artificiels (Artificiel Neural Network)
ANOVA	Analysis of Variance
AO	Acide Oleique
BBD	Box-Behnken design
BR	régularisation bayésienne
CGP	gradient conjugué de Powell-Beale
CTAB	Bromure de Cetyltriméthylammonium
CV	Coefficient de variation
DF	Degree of Freedom
F-value	Fisher test value
FWHM	full width at half maximum
GOF	qualité de l'ajustement (Good Of Fit)
H _c	Champ coercitif
ICDD	International Centre for Diffraction Data
JCPDS	Committee on Powder Diffraction Standards
LM	Levenberg–Marquardt
MEB	Microscopie électronique à balayage
MLP	Perceptron Multicouche (Multi Layer Perceptron)
MSE	erreur quadratique moyenne
M _r	Aimantation rémanente
M _s	Aimantation à saturation
NFs	NanoFibres.
NPMs	nanoparticules magnétiques
NPs	NanoParticules
P-value	Probability value
PEG	poly (Ethylène Glycol)
PETre	poly (téréphtalate d'éthylène) recyclé
PVP	PolyVinylPyrrolidone

R_B	facteur de Bragg
RMSE	Racine de l'erreur quadratique moyenne
RSM	Response Surface Methodology
R_{exp}	paramètre résiduel attendu ou Facteur attendu (R expected).
Rpm	Rotation Par Minute
R_{wp}	paramètre résiduel pondéré
SDS	Dodecylsulfate de Sodium
SSP	tracé taille-déformation (size-strain plot)
T_B	Température de Blocage
T_C	Température de Curie
T_M	Température de Morin,
T_N	Température de Néel
UDEDM	Modèle de densité d'énergie de déformation uniforme
UDM	Modèle de déformation uniforme
USDm	Modèle de traction déformation uniforme
VNB	Vert Naphtol B.
VSM	Vibrating Sample Magnetometer (Magnétomètre à échantillon vibrant)
PHpcz	pH de point de charge zéro
u.a	unité arbitraire
@	composite/ incorporée ou encapsulée

Introduction Générale

L'accès à une eau de qualité est un enjeu crucial pour la durabilité environnementale et le bien-être des populations. La ressource en eau, pourtant essentielle à la vie, à la biodiversité, à l'agriculture et au développement socio-économique, est de plus en plus menacée par la pression anthropique, notamment l'expansion industrielle. Cette pression se traduit par une pénurie d'eau douce et une dégradation significative de sa qualité, posant des défis majeurs pour les générations actuelles et futures. L'intensification des activités industrielles, particulièrement dans les secteurs textiles, cosmétiques, pharmaceutiques et agroalimentaires, génère d'importants volumes d'eaux usées contaminées [1]. Ces effluents contiennent des polluants persistants, tels que des colorants organiques, des sels minéraux et des adjuvants chimiques, souvent toxiques et potentiellement cancérigènes, qui affectent gravement les écosystèmes aquatiques et la chaîne alimentaire [2]. La présence de ces polluants, même à faibles concentrations, représente une menace sérieuse pour la santé humaine et l'environnement [3].

Face à ce constat alarmant, le traitement efficace des eaux usées industrielles est devenu impératif. Bien que des méthodes classiques de traitement (chimiques, physiques et biologiques) soient disponibles, elles présentent souvent des limitations en termes de coût, d'efficacité et de production de déchets [4–6]. L'adsorption, une technique de traitement physico-chimique, se distingue par son efficacité et sa rentabilité [7], mais son optimisation nécessite le développement d'adsorbants innovants et performants. [4]

Ces dernières années, les nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4 ont suscité un intérêt considérable au sein de la communauté scientifique spécialisée dans le traitement de l'eau. [8,9]. Grâce à leurs propriétés uniques, telles que leurs propriétés magnétiques, leur grande surface spécifique [10,11], leur faible coût [12], leur facilité de synthèse, leur recyclabilité et leur faible toxicité [13], les nanoparticules d'oxyde de fer Fe_3O_4 , en tant que produit respectueux de l'environnement, sont reconnues comme l'un des nanomatériaux les plus efficaces utilisés pour la remédiation des eaux usées [14]

Bien que les nanoparticules de Fe_3O_4 aient démontré leur efficacité dans l'élimination de polluants aqueux tels que les colorants (Rouge Congo, Orange de Méthyle) [15,16], leur application à grande échelle est entravée par des limitations intrinsèques. L'agrégation, induite par de fortes interactions dipôle-dipôle, réduit leur rapport surface/volume et accélère leur

oxydation, compromettant ainsi leur efficacité d'adsorption [16]. De plus, la séparation magnétique, malgré l'avantage de leurs propriétés magnétiques, engendre des coûts énergétiques et d'investissement importants.

Afin de surmonter les limitations inhérentes aux nanoparticules de Fe_3O_4 , leur immobilisation sur un support approprié, tel qu'une matrice de nanofibres polymériques, représente une stratégie prometteuse. Cette approche améliore la stabilité du système, prévient l'agrégation des nanoparticules, facilite leur récupération après traitement et minimise le risque de contamination de l'eau.

Les nanofibres offrent également de nombreux avantages tels qu'une grande surface spécifique due à leur petit diamètre, une haute porosité, de bonnes performances d'adsorption et une grande applicabilité pour la fabrication de composites avec des matériaux nanoparticulaires. De par leurs caractéristiques, les nanocomposites sous forme de nanofibres constituent des adsorbants intéressants pour le traitement de l'eau [17]. Actuellement, diverses approches sont utilisées pour produire des nanofibres polymères, telles que l'électrofilage [18], la synthèse par gabarit [19], l'auto-assemblage [20]. L'électrofilage domine en raison de sa simplicité et de sa polyvalence [21]. Cependant, ses limitations, telles que la dépendance à la conductivité et à la constante diélectrique des solutions, son faible rendement et les risques liés à la haute tension [22], restreignent son application à l'échelle industrielle. Comparé à d'autres méthodes, le filage centrifuge est une technique simple et économique pour produire des micro/nanofibres à partir de solutions polymères ou de polymères fondus, utilisant la force centrifuge au lieu de la force électrostatique, offre des avantages significatifs : absence de risques liés à la haute tension, rendement nettement supérieur (30 à 50 fois plus élevé) [23], et une meilleure adaptabilité aux procédés industriels [24,25].

Malgré son potentiel, l'utilisation du filage centrifuge pour la production de nanofibres dédiées au traitement des eaux usées reste encore peu explorée, ouvrant ainsi un champ de recherche prometteur.

De nombreuses études rapportent l'utilisation de nanofibres Fe_3O_4 /polymère pour l'élimination de polluants de l'eau. Par exemple, Liu et al. [26] ont préparé des nanofibres électrofilées de poly(acrylonitrile)/ Fe_3O_4 pour éliminer la tétracycline, une classe typique d'antibiotiques, des solutions aqueuses. De même, Savva et al. [27] ont préparé des nanofibres électrofilées de poly(oxyde d'éthylène)/poly(L-lactide)/ Fe_3O_4 pour éliminer le colorant organique vert malachite des solutions aqueuses. D'autres chercheurs ont fabriqué des nanofibres de

polyacrylonitrile/Fe₃O₄ pour éliminer le colorant rouge Congo [28], les phosphates [29] et les glycoprotéines d'échantillons biologiques [30].

Cette étude propose une stratégie innovante et durable pour le traitement des eaux usées industrielles. Elle propose l'immobilisation de nanoparticules de Fe₃O₄ sur un support nanofibrillaire élaboré à partir de polytéréphtalate d'éthylène (PET) recyclé. Cette approche présente une triple originalité : l'utilisation de PET recyclé minimise l'impact environnemental et les coûts de production ; la méthode d'immobilisation in situ via un filage centrifuge artisanal simplifie le processus et réduit sa complexité ; et enfin, la combinaison du support nanofibrillaire et des nanoparticules de Fe₃O₄ optimise les performances d'adsorption, améliorant la stabilité, la dispersibilité et la facilité de séparation du matériau adsorbant. L'étude démontre ainsi le potentiel de cette approche pour développer des procédés de traitement de l'eau plus efficaces, économiques et écologiques.

Du polytéréphtalate d'éthylène recyclé (PETre) a été utilisé comme matrice polymère, sachant que ses caractéristiques sont presque identiques à celles du PET vierge, telles que la résistance chimique, la stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques [31]. Le choix d'un polymère recyclé présente des avantages écologiques, économiques et énergétiques. Des nanoparticules d'oxyde de fer Fe₃O₄ ont été préparées par coprécipitation en utilisant de l'acide linoléique comme surfactant afin de maximiser la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère PETre. La principale préoccupation serait la nécessité de solvants spécifiques, le PET étant résistant aux solvants organiques courants.

Les nanocomposites de nanofibres PETre/Fe₃O₄ synthétisés ont été utilisés comme adsorbant de colorant. Dans cette étude, le Naphtol vert B (VNB) a été utilisé comme colorant modèle à éliminer des solutions aqueuses. Il s'agit d'un complexe de fer de l'acide 1-nitroso-2-naphtol-6-sulfonique, utilisé en chimie analytique, en coloration biologique et en teinture textile. Comme de nombreux colorants chimiques potentiellement toxiques, les eaux usées contaminées par le VNB doivent être traitées avant d'être rejetées dans l'environnement.

L'élimination du colorant VNB de solutions aqueuses à l'aide de fibres magnétiques est étudiée. Une approche expérimentale classique, dite "une variable à la fois" (OVAT), explore initialement l'influence de paramètres tels que le pH, le temps, la concentration du colorant et la masse de fibres sur l'efficacité d'adsorption. Cependant, cette méthode se révèle limitée face à la complexité des interactions entre ces paramètres et les propriétés intrinsèques des fibres magnétiques.

Pour surmonter cette limitation, des méthodes de modélisation plus sophistiquées sont mises en œuvre.

La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) et les réseaux de neurones artificiels (ANN) ont été utilisés pour étudier les performances du processus d'adsorption et pour comprendre l'effet des facteurs opérationnels, tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant et le pH de la solution. La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) est l'un des outils mathématiques et statistiques les plus importants et les plus reconnus pour la conception et la construction de modèles numériques, l'évaluation des effets des variables et la recherche de combinaisons optimales de facteurs [32]. D'autre part, l'approche des réseaux de neurones artificiels (ANN) est une technique de modélisation robuste qui utilise des fonctions mathématiques pour les systèmes linéaires et non linéaires. Cette technique s'inspire des neurones biologiques du cerveau humain [33,34]. Elle pourrait être utile pour identifier des relations sous-jacentes très complexes à partir de données d'entrée-sortie.

Ce travail vise à contribuer au domaine en pleine expansion de la recherche sur le traitement des eaux usées en développant et en concevant des adsorbants à base de nanofibres viables [35]. À notre connaissance, un nanocomposite composé de PET recyclé et de nanoparticules de magnétite n'a jamais été utilisé comme adsorbant pour l'élimination de colorants, en l'occurrence le Vert Naphtol B. La capacité d'adsorption améliorée du nanocomposite est étudiée en explorant l'effet synergique de l'incorporation de nanoparticules dans un matériau plastique à morphologie fibreuse.

C'est dans ce contexte d'étude axé sur le développement de solutions innovantes économiques et écologiques pour le traitement des eaux usées industrielles que s'inscrit la recherche menée dans le cadre de cette thèse de doctorat. Elle propose une approche novatrice basée sur l'utilisation de nanocomposites de nanofibres combinant les propriétés adsorbantes de la magnétite (Fe_3O_4) et les avantages du polyéthylène téréphtalate recyclé (PETre) (tout en valorisant le PET recyclé et en contribuant à la réduction des déchets), synthétisées par filage centrifuge et visant à optimiser l'efficacité de l'adsorption via la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) et les réseaux de neurones artificiels (ANN).

Ce travail de recherche est structuré en trois chapitres principaux, organisés de la manière suivante :

Le chapitre 1 présente une revue bibliographique organisée en trois parties : la première partie traite des généralités sur la pollution de l'eau, la toxicité des colorants et les techniques

d'adsorption pour la dépollution ; la seconde partie décrit les nanoparticules magnétiques, leurs propriétés et leur synthèse ; et la troisième partie détaille le procédé de filage centrifuge.

Le chapitre 2 détaille la méthodologie expérimentale, incluant la description des matériaux, la synthèse du Fe_3O_4 , la préparation et la caractérisation des fibres composite PETre/ Fe_3O_4 , ainsi que le protocole des expériences d'adsorption. Un plan d'expériences de type RSM-BBD design et un réseau de neurones artificiels ANN ont été utilisés pour la modélisation des données d'adsorption.

Le chapitre 3 présente les résultats obtenus au cours de ce travail : les résultats de caractérisation du Fe_3O_4 fonctionnalisé par des tensioactifs, ainsi que des fibres composites synthétisées après optimisation du processus de filage centrifuge. Les résultats de modélisation de l'adsorption du colorant vert naphthol B obtenus sur les fibres composites PETre / Fe_3O_4 par deux méthodes : RSM-BBD et ANN Sont également présentés et comparés.

Une conclusion générale est donnée à la fin de cette thèse, elle expose une synthèse des résultats trouvés durant cette investigation, ainsi que les perspectives.

Chapitre I. Étude bibliographique

Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur la pollution de l'eau, en particulier celle causée par les colorants synthétiques, ainsi que sur les techniques existantes pour éliminer ces polluants des effluents. Il détaille également le procédé physico-chimique d'adsorption utilisé dans cette étude.

Par la suite, le chapitre aborde les oxydes métalliques de fer, en mettant en lumière leurs propriétés et les méthodes de synthèse qui leur sont associées. Une description de la méthode de filage centrifuge est également fournie.

I.1. La pollution de l'eau par les colorants synthétiques : Conséquences et défis du traitement

L'eau est absolument essentielle à la vie et au progrès de tous les pays. Malheureusement, seulement 2,5 % de l'eau terrestre est douce, le reste étant salée. Par conséquent, un accès à l'eau potable propre est indispensable pour les populations humaines. Selon les Nations Unies, malgré les progrès réalisés en matière d'accès à l'eau potable améliorée, près d'un milliard de personnes restent privées d'eau potable salubre [36,37]. De plus, La croissance démographique constante accentuera la demande en eau, et selon les estimations, plus de la moitié de la population mondiale connaîtra une crise de l'eau d'ici 2025 [38]. Malheureusement, de nombreuses ressources dont nous dépendons tous sont de plus en plus polluées. Une telle pollution peut être définie comme toute contamination de l'eau d'origine humaine qui réduit son utilité pour les humains et les autres organismes dans la nature. Les sources anthropiques sont considérées comme la principale cause de la pollution de l'eau (déchets industriels, eaux usées, déchets miniers, activités agricoles et pharmaceutiques, etc.). Ces sources contiennent des contaminants tels que des herbicides, des pesticides, des engrais, des produits chimiques industriels dangereux, des détergents, des agents pathogènes, des métaux lourds, des solvants organiques et des colorants textiles qui se retrouvent dans les réserves d'eau [39,40].

Les polluants susmentionnés représentent une grave menace pour la faune et la flore aquatiques et terrestres, et par conséquent pour la santé humaine. La majorité des eaux usées mondiales (80 %) sont déversées dans l'environnement sans traitement préalable, selon un rapport de l'UNEP ONU-Eau. Ce phénomène cause chaque année 4 milliards de cas de diarrhée dus à la consommation d'eau contaminée, entraînant 2,2 millions de décès, principalement chez les

enfants. Cela représente 15 % de la mortalité infantile mondiale, soit un décès toutes les 15 secondes [36].

La présence significative de colorants parmi les polluants susmentionnés pose une grave menace pour les écosystèmes et la santé humaine. Leur persistance et toxicité contribuent directement à la pollution et à ses conséquences dramatiques.

1.1.1. Caractéristiques structurales et classification des colorants

La production et l'utilisation de colorants synthétiques, essentielles à de nombreuses industries (textile, papier, cuir, cosmétique, etc.), connaissent une croissance exponentielle, avec un doublement de la production mondiale tous les 20 ans (taux de croissance moyen de 3,4% par an). Cette expansion, stimulée par la demande croissante des sociétés modernes, engendre un impact environnemental significatif. En effet, 10 à 25% des plus d'un million de tonnes de colorants produits annuellement sont rejetés dans les milieux aquatiques, contaminant les écosystèmes et compromettant la qualité de l'eau Figure I-1 [41].



Figure I-1 : Eaux polluées par les colorants des rejets industriels.

Un colorant se compose principalement de deux composants clés : les chromophores responsables de la couleur, constitués de groupes atomiques et contenant différents groupes fonctionnels tels que $O=(C_6H_4)=O$, $-C=O$, $-N=N-$ et $-NO_2$; et les auxochromes, qui contiennent de nombreux groupes fonctionnels tels que $-SO_3H$, $-NH_3$, $-OH$ et $-COOH$, qui améliorent l'interaction du colorant avec d'autres molécules [42].

La classification des colorants synthétiques hydrosolubles repose sur leur charge électrique en solution aqueuse (cationiques, anioniques, non-ioniques), ainsi que sur leur type chimique (acides, basiques, réactifs, azoïques, directs, de cuve et dispersés) [43,44]

1.1.1.1. Colorants Acides (Anioniques):

Les colorants acides, caractérisés par leur ionisation négative en solution aqueuse à pH acide (généralement entre 2,0 et 6,0), constituent une part importante du marché des colorants, représentant environ 30 à 40 % de la consommation totale [45]. Cette prédominance s'explique par leur affinité pour les fibres hydrophiles comme la laine, le coton et le nylon. Leur mécanisme de teinture repose sur l'interaction électrostatique entre les anions du colorant et les sites cationiques de la fibre. L'application peut nécessiter l'utilisation de mordants pour améliorer la fixation.

La diversité des colorants acides est considérable. Ils se distinguent par leurs groupes chromophores, responsables de la couleur, tels que les groupes azoïques, anthraquinoniques, xanthéniques, triarylméthaniques et diphénylaminiques [46]. Chaque groupe chromophore confère des propriétés spécifiques en termes de couleur, de solidité à la lumière et au lavage, et de résistance aux différents traitements.

1.1.1.2. Colorants Basiques (Cationiques) :

Contrairement aux colorants acides, les colorants basiques, ou cationiques, portent une charge positive en solution aqueuse. Le premier colorant synthétique, le mauve de Perkin, appartient à cette catégorie. D'autres colorants basiques historiques incluent le magenta et le vert malachite. Ces colorants, dérivés de bases organiques, se caractérisent par leur intensité et leur luminosité exceptionnelles, inégalées par d'autres classes de colorants. Ils sont généralement commercialisés sous forme de sels, souvent des chlorures, mais aussi des oxalates ou des sels doubles contenant du chlorure de zinc. Leur mécanisme de teinture implique une interaction électrostatique avec les sites anioniques des fibres, notamment les fibres synthétiques comme l'acrylique.

Les colorants basiques appartiennent à diverses classes chimiques, telles que les dérivés du diphénylméthane, du triarylméthane, de l'oxazine, de l'azine et du xanthène [47].

1.1.1.3. Colorants Réactifs :

Les colorants réactifs constituent une classe importante de colorants anioniques solubles qui forment une liaison covalente avec la fibre, assurant une excellente solidité au lavage. Ce lien chimique se produit grâce à des groupes réactifs intégrés dans la structure du colorant, qui interagissent avec les groupes fonctionnels de la fibre (–OH dans la cellulose, –OH, –SH, –NH₂ dans la laine). L'application implique généralement l'utilisation d'un électrolyte, tel que

NaCl ou Na₂SO₄, pour faciliter le transfert du colorant vers la fibre et favoriser la réaction. La diffusion du colorant à l'intérieur de la fibre est essentielle pour une fixation optimale [48].

1.1.1.4. Colorants Directs :

Les colorants directs sont des colorants qui se fixent sur la fibre par des interactions physiques (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène), plutôt que par des liaisons covalentes. Ils sont principalement utilisés pour la teinture de la rayonne, du lin, et des fibres cellulosiques, mais peuvent également être appliqués sur la laine et la soie. La fixation étant faible, ces colorants ne sèchent pas rapidement et nécessitent des températures de teinture relativement élevées (79.4 °C à 93.3 °C) [49]. Leur solidité au lavage est limitée, et un lavage à froid est recommandé. Malgré leurs limitations en termes de solidité, les colorants directs sont appréciés pour leur coût relativement faible.

La forte absorption lumineuse des colorants synthétiques, associée à leur stabilité photochimique, les rend visibles même à très faibles concentrations dans l'eau. Ce rejet dans les milieux aquatiques réduit la pénétration de la lumière, perturbant la photosynthèse. De plus, leur résistance à la dégradation biologique entraîne leur accumulation dans l'eau, les sédiments et la biomasse aquatique, constituant un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale [50].

1.1.1.5. Toxicité et traitement des colorants synthétiques

La toxicité de ces composés varie considérablement, tandis que certains sont relativement inoffensifs, d'autres, même à faibles concentrations, présentent une forte toxicité, avec des effets cancérigènes, mutagènes et allergènes. De plus, la persistance de nombreux colorants, due à leur résistance à la biodégradation, à la photolyse et aux agents oxydants, aggrave la pollution. Les colorants azoïques, en particulier, sont associés à un risque accru de cancer de la vessie [51–53].

L'exposition humaine, via la chaîne alimentaire, provoque des effets toxiques aigus et chroniques affectant divers systèmes organiques (nerveux, respiratoire, digestif, cardiovasculaire et cutané), dont la sévérité dépend du colorant, de la dose et de la durée d'exposition [54]. Cette variabilité souligne la nécessité de réglementations strictes et de stratégies de traitement efficaces.

La réglementation environnementale, de plus en plus stricte au niveau mondial et communautaire, impose un contrôle rigoureux des rejets industriels. Face à cette pression, les industriels doivent adopter des techniques d'analyse et de dépollution efficaces. De nombreuses

méthodes physiques, chimiques et biologiques existent pour éliminer les polluants persistants des eaux usées [54–56]. Le choix optimal dépend de facteurs tels que l'efficacité du procédé, les caractéristiques des polluants (ions métalliques, composés organiques, taille des particules), le type de traitement (continu ou discontinu) et la nature des déchets produits. Ces techniques se répartissent en trois catégories : les procédés de transfert liquide-solide (adsorption, électrodéposition, etc.), les techniques membranaires (pervaporation, osmose inverse, etc.) et les techniques de minéralisation (incinération, biodégradation, etc.). Chaque méthode présente des limites spécifiques en termes de conception, de fonctionnement et de coût. L'adsorption, en raison de sa simplicité, de son efficacité et de son coût généralement abordable, est fréquemment utilisée pour éliminer les colorants, les ions métalliques et les odeurs, notamment avec des adsorbants peu coûteux et facilement disponibles [54,57].

Cependant, ces méthodes souffrent souvent de limitations significatives : coûts élevés, inefficacité à faibles concentrations de polluants, consommation importante de temps, de réactifs et d'énergie, et production de boues chimiques. Le développement de technologies alternatives, plus vertes et économiques, est donc nécessaire pour relever le défi de la purification de l'eau contaminée par les colorants [51].

La technique d'adsorption fait l'objet de cette étude. Une explication détaillée de ses principes et de sa mise en œuvre est fournie ci-dessous.

I.2. Concepts généraux sur l'adsorption

I.2.1. Notions sur l'adsorption et types d'adsorption

L'adsorption est l'adhésion d'ions, de molécules ou d'atomes d'une phase liquide, solide ou gazeuse à une surface. Ce processus forme une couche mince d'adsorbat sur l'adsorbant, comme représenté dans la Figure I-2. L'adsorption est un phénomène de surface impliquant l'énergie de surface. La désorption est l'inverse de l'adsorption : les molécules ou les atomes adsorbés se détachent de la surface de l'adsorbant sous l'action d'un agent désorbant.

L'adsorption est principalement classée en deux types : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. La physisorption : impliquant des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène, est une interaction faible entre l'adsorbat et l'adsorbant, sans modification significative de leurs états électroniques. Elle se caractérise par une faible chaleur d'adsorption (5-40 kJ/mol) et une réversibilité thermodynamique, permettant la formation de multicouches mobiles à basse température [58]. À l'inverse, la chimisorption : implique la formation de

liaisons covalentes, entraînant une forte chaleur d'adsorption (40-800 kJ/mol) et une irréversibilité thermodynamique, limitant l'adsorption à une monocouche immobile [59].

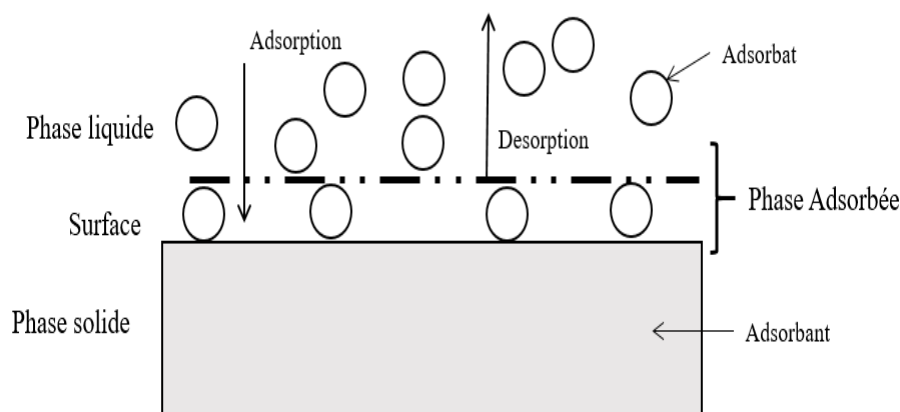


Figure I-2 : Représentation schématique des processus d'adsorption et de désorption.

1.2.2. Cinétique d'adsorption

L'adsorption d'un polluant sur un adsorbant solide est un processus cinétique complexe impliquant plusieurs étapes successives de transfert de masse et d'interactions adsorbant-adsorbant. Ces étapes, souvent interdépendantes, déterminent la vitesse globale d'adsorption et peuvent être modélisées pour prédire le comportement du système.

1. Transfert de l'adsorbant de la phase liquide vers la couche limite : Initialement, l'adsorbant, présent dans la solution en vrac, doit atteindre la surface de l'adsorbant. Ce transfert initial est généralement rapide, particulièrement en présence d'une agitation efficace qui minimise les gradients de concentration et favorise le mélange [60,61].

2. Diffusion externe (Transfert de masse externe) : L'adsorbant doit ensuite traverser la couche limite (film liquide) qui entoure la particule d'adsorbant. Cette étape de diffusion externe est influencée par la vitesse d'agitation, la viscosité du fluide, et l'épaisseur de la couche limite. Bien que souvent rapide, elle peut devenir limitante dans des conditions de faible agitation ou pour des particules d'adsorbant de grande taille [62].

3. Diffusion intraparticulaire (Transfert de masse interne) : Une fois à la surface de l'adsorbant, l'adsorbant doit diffuser à l'intérieur de sa structure poreuse pour atteindre les sites d'adsorption. Cette étape, souvent l'étape limitante de la cinétique globale, est influencée par la taille et la distribution des pores, la tortuosité des pores, et les interactions adsorbant-adsorbant. Deux mécanismes contribuent à la diffusion intraparticulaire : la diffusion de pore (dans les

macropores) et la diffusion de surface (dans les micropores). La complexité de la structure poreuse rend la modélisation de cette étape particulièrement difficile [63]

4. Adsorption sur les sites actifs : Finalement, l'adsorbat atteint les sites d'adsorption à la surface des pores et se fixe sur ceux-ci. Cette étape est caractérisée par l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui peut être physique (physisorption) ou chimique (chimisorption). La nature de cette interaction, ainsi que la distribution énergétique des sites d'adsorption, influencent la cinétique et l'équilibre de l'adsorption. L'hétérogénéité des sites d'adsorption, souvent observée en pratique, conduit à une cinétique biphasique : une phase rapide d'adsorption sur les sites les plus énergétiques, suivie d'une phase plus lente sur les sites moins énergétiques [64].

1.2.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'efficacité des procédés d'adsorption, largement utilisés pour la purification de l'eau et la récupération de ressources, est fortement dépendante d'un ensemble complexe de facteurs interagissant entre eux. Une compréhension approfondie de ces facteurs est cruciale pour la conception et l'optimisation de procédés performants et économiquement viables à l'échelle industrielle. Cette section détaille les principaux aspects influençant la cinétique et l'équilibre d'adsorption.

1. Caractéristiques intrinsèques de l'adsorbant : Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant constituent un déterminant majeur de son efficacité. La surface spécifique, directement liée à la porosité et à la texture du matériau, est un paramètre primordial. Une surface spécifique élevée, obtenue par exemple grâce à des matériaux poreux avec une distribution de taille de pores optimisée (macropores, mésopores, micropores), offre un nombre important de sites d'adsorption, augmentant ainsi la capacité d'adsorption. La taille des particules de l'adsorbant influence la cinétique du processus. Des particules fines favorisent une diffusion intraparticulaire plus rapide, accélérant l'atteinte de l'équilibre, mais peuvent également engendrer des problèmes de colmatage et une augmentation de la perte de charge au sein du lit d'adsorption. Le volume poreux total et la distribution de la taille des pores déterminent le type de diffusion prédominant (diffusion de Knudsen dans les micropores, diffusion de Fick dans les macropores), impactant la cinétique d'adsorption. Le point de charge zéro (PCZ) de l'adsorbant influence fortement les interactions électrostatiques avec l'adsorbat, modulant ainsi la sélectivité et l'affinité de l'adsorption en fonction du pH de la solution [65]. Enfin, la nature et la densité des groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant jouent

un rôle crucial dans la formation de liaisons (physisorption, chimisorption) avec l'adsorbat, déterminant la force d'interaction et la capacité d'adsorption. La stabilité chimique et la résistance mécanique de l'adsorbant sont également des facteurs importants pour garantir la durabilité et l'efficacité du procédé sur le long terme.

2. Propriétés de l'adsorbat : La solubilité de l'adsorbat dans le milieu aqueux est un facteur déterminant de son adsorption. Les composés hydrophobes, caractérisés par une faible solubilité dans l'eau, présentent généralement une affinité plus élevée pour les surfaces solides hydrophobes et sont donc plus facilement adsorbés que les composés hydrophiles. D'autres propriétés intrinsèques de l'adsorbat, telles que sa taille moléculaire, sa forme, sa polarité, et la présence de groupes fonctionnels spécifiques, influencent l'intensité des interactions avec l'adsorbant et par conséquent l'efficacité de l'adsorption. La concentration initiale de l'adsorbat dans la solution détermine la force motrice du processus d'adsorption.

3. Conditions opératoires : Les conditions physico-chimiques du processus d'adsorption sont des paramètres essentiels à optimiser. La concentration initiale de l'adsorbat influence la quantité adsorbée à l'équilibre. Le pH de la solution module les charges de surface de l'adsorbant et de l'adsorbat, affectant ainsi les interactions électrostatiques. La dose d'adsorbant utilisée influence directement la capacité d'adsorption du système. La température affecte l'énergie d'activation du processus d'adsorption et peut modifier les équilibres d'adsorption. Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est crucial pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La présence d'autres ions en solution peut induire une compétition pour les sites d'adsorption, réduisant l'efficacité du processus. Enfin, la vitesse d'agitation du milieu influence le transfert de masse externe, affectant la cinétique d'adsorption[66].

1.2.4. Isothermes d'adsorption

L'étude des phénomènes d'adsorption s'appuie largement sur l'analyse des isothermes d'adsorption. Ces courbes, déterminées expérimentalement à température constante, illustrent la relation quantitative entre la quantité de substance adsorbée à la surface d'un matériau et la concentration de cette substance dans la phase fluide environnante, une fois l'équilibre thermodynamique atteint. La forme de l'isotherme renseigne sur la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que sur la capacité d'adsorption du matériau étudié.

1.2.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

La diversité des systèmes adsorbant-adsorbat se traduit par une variété de comportements d'adsorption, reflétée par la forme des isothermes. Une classification empirique, illustrée en (Figure I-3), distingue quatre types principaux d'isothermes. L'analyse détaillée de ces classes, présentée dans la suite de ce chapitre, permettra de corrélérer la forme de l'isotherme aux mécanismes d'adsorption et aux propriétés physico-chimiques des matériaux impliqués [67]:

Isothermes de type L : ou isothermes de Langmuir, se caractérisent par une concavité initiale orientée vers le bas. Cette forme indique une diminution progressive du nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface au fur et à mesure que l'adsorption progresse. Ceci est typique d'un processus où les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles (faibles interactions adsorbat-adsorbat), conduisant généralement à la formation d'une monocouche. Chaque molécule adsorbée occupe un site unique et l'augmentation de la quantité adsorbée ralentit à mesure que les sites disponibles diminuent.

Isothermes de type S : ou isothermes sigmoïdes, présentent une concavité initiale orientée vers le haut. Cette forme suggère des interactions adsorbat-adsorbat attractives, souvent dues aux forces de Van der Waals. Ces interactions favorisent l'agrégation des molécules adsorbées, initiant une adsorption multicouche. L'adsorption des premières molécules crée un environnement plus favorable à l'adsorption des molécules suivantes, ce qui explique la croissance accélérée de la quantité adsorbée à des concentrations intermédiaires. Une orientation verticale des molécules adsorbées est également possible dans ce cas.

Isothermes de type H : ou isothermes à haute affinité, se distinguent par une adsorption importante même à de très faibles concentrations de l'adsorbat. Ceci témoigne d'interactions adsorbant-adsorbat extrêmement fortes, pouvant conduire à une saturation rapide de la surface. Ce type d'isotherme est souvent observé lors de l'adsorption de molécules qui interagissent fortement avec l'adsorbant, ou bien lors de l'adsorption de micelles ou de polymères, où une seule molécule peut occuper plusieurs sites d'adsorption.

Isothermes de type C : ou isothermes à partition constante, montrent une partie initiale linéaire. Cette linéarité indique que le nombre de sites d'adsorption disponibles reste constant pendant le processus d'adsorption. Cela suggère que l'adsorbat modifie la structure ou la texture de l'adsorbant, par exemple en ouvrant de nouveaux pores ou en créant de nouveaux sites d'adsorption au cours du processus. La quantité adsorbée augmente proportionnellement à la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide jusqu'à atteindre un plateau.

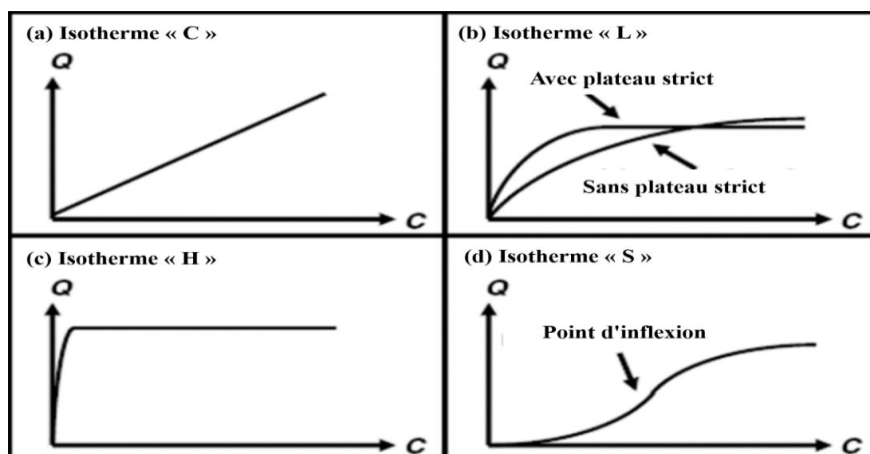


Figure I-3 : Différents types d'isothermes [67].

1.2.5. Adsorbants utilisés

L'efficacité des adsorbants pour l'élimination des colorants synthétiques des eaux usées repose sur une structure poreuse importante et une surface spécifique élevée, favorisant une cinétique d'adsorption rapide. Divers adsorbants d'origine minérale, organique ou biologique sont utilisés [68], le choix dépendant du polluant et du procédé.

Le charbon actif, très répandu en industrie, est obtenu à partir de matériaux carbonés et traité pour maximiser sa porosité et son adsorption. Ses atouts sont sa grande surface spécifique (500-2000 m²/g), sa structure poreuse (micropores et mésopores), et sa réactivité de surface. Inerte, thermiquement stable et facile d'emploi, il adsorbe physiquement par forces de van der Waals. Cependant, son coût, sa régénération onéreuse et destructrice (jusqu'à 10% de perte) et les pertes de charge en lit fixe constituent des limitations importantes [69,70].

Les résines échangeuses d'ions, adsorbants poreux et sélectifs, utilisent des radicaux acides ou basiques pour l'échange ionique. Avec une surface atteignant 800 m²/g, elles offrent rapidité, durabilité et capacité d'adsorption élevée [71], mais leur coût et leur faible perméabilité (causant des pertes de charge) restent problématiques.

Pour réduire les coûts, des adsorbants alternatifs sont étudiés [72], notamment des matériaux naturels abondants (zéolites, argile, etc.) [73,74] et des déchets industriels (boues, cendres, etc.) [75]. Les nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer présentent un intérêt croissant. Leur magnétisme permet une séparation facile et efficace après adsorption, simplifiant le processus et réduisant les pertes de matériau. De plus, leur grande surface spécifique, due à leur petite taille, augmente considérablement leur capacité d'adsorption. La fonctionnalisation de surface de ces nanoparticules, par exemple par greffage de molécules

organiques, permet d'améliorer leur sélectivité envers certains polluants et d'optimiser leur performance [76,77].

I.3. Nanoparticules d'oxyde de fer : Structures, propriétés, et synthèse

Les progrès rapides de la nanotechnologie ont révolutionné notre approche de la résolution des problèmes environnementaux. Parmi les nombreuses avancées, les nanoparticules magnétiques (NPMs) se distinguent par leur potentiel exceptionnel. Ces particules, dont la taille se situe entre 1 et 100 nm, combinent des propriétés magnétiques uniques avec un rapport surface/volume élevé, permettant une interaction ciblée et une séparation aisée. Les oxydes de fer, cibles principales de notre recherche, se distinguent par leur abondance, leur faible toxicité, et leurs propriétés magnétiques remarquables, ce qui les rend particulièrement adaptés à la dépollution. Leur biocompatibilité, leur capacité de fonctionnalisation pour cibler des polluants spécifiques et leur séparation magnétique facile ouvrent des perspectives considérables en remédiation de l'eau [78,79].

Les oxydes de fer magnétiques, largement étudiés en nanotechnologie, sont des composés minéraux abondants dans la nature. Ils présentent une variété de structures cristallines et de propriétés structurales et magnétiques. L'hématite (α -Fe₂O₃), la maghémite (γ -Fe₂O₃) et la magnétite (Fe₃O₄) sont les formes les plus étudiées [80].

Ces trois composés présentent des propriétés physico-chimiques distinctes qui influencent leur utilisation dans des applications spécifiques.

Le choix du composé le plus approprié dépend donc des exigences spécifiques de l'application envisagée, un compromis devant souvent être trouvé entre stabilité chimique et propriétés magnétiques[81].

1.3.1. La structure cristalline

La structure cristalline des oxydes de fer, notamment de l'hématite (α -Fe₂O₃), de la maghémite (γ -Fe₂O₃) et de la magnétite (Fe₃O₄), est déterminée par un arrangement compact d'anions oxygène (O²⁻). Cependant, la distribution des cations fer (Fe²⁺ et Fe³⁺) dans les sites interstitiels tétraédriques et octaédriques diffère significativement, conduisant à des structures distinctes [82,83].

L'hématite (α -Fe₂O₃), un oxyde de fer brun-rougeâtre (densité : 5,26 g/cm³), est la forme la plus stable et la plus abondante dans la nature, résultant souvent de la transformation des autres

oxydes de fer dans des conditions ambiantes. Sa stabilité exceptionnelle est un atout, mais sa faible aimantation la rend moins attractive pour certaines applications nécessitant une forte réponse magnétique. Possède une structure cristalline rhomboédrique de type corindon (Al_2O_3). La disposition des ions Fe^{3+} dans l'hématite se fait de manière dense en coordination octaédrique avec les atomes d'oxygène, dans un empilement hexagonal compact caractérisé par des constantes de réseau $a = 5,0346 \text{ \AA}$ et $c = 13,752 \text{ \AA}$, illustré dans la Figure I-4 .

Cette structure peut être envisagée avec des feuillets d'ions Fe^{3+} empilés entre deux couches compactes d'oxygène, maintenues ensemble par des liaisons covalentes [84]. De plus, la structure cristalline de l'hématite présente un réseau tridimensionnel lié à 13 voisins par face, trois arêtes et six sommets [85].

L'hématite subit une transition de Morin à 265 K, modifiant l'axe d'aimantation facile : antiferromagnétique en dessous, faiblement ferromagnétique au-dessus. Elle présente un moment magnétique de $5 \mu\text{B}$, une température de Néel élevée (950 K), une température de Curie de $675 \text{ }^\circ\text{C}$ et une faible aimantation à saturation ($0.4 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$). Thermodynamiquement la plus stable des phases d'oxydes de fer dans des conditions normales, l'hématite est souvent le produit final de leurs transformations. Sa stabilité et sa non-toxicité la rendent appropriée pour diverses applications, notamment dans les batteries lithium-ion, les pigments, la biologie et la médecine [86].

La maghémite, de couleur brun foncé (densité : $5,49 \text{ g/cm}^3$), et nature métastable, est souvent obtenue par oxydation de la magnétite et présente des propriétés intermédiaires entre l'hématite et la magnétite en termes de stabilité et de magnétisme. Chimiquement identique à l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), elle se distingue par la présence de lacunes cationiques dans sa structure octaédrique, dues à l'oxydation complète du fer ferreux (Fe^{2+}) en fer ferrique (Fe^{3+}). L'arrangement de ces lacunes détermine la symétrie cristalline : cubique ($P4_32$) ou tétragonale ($P4_12_12$) si ordonnées ($a = b = 8,347 \text{ \AA}$, $c = 25,042 \text{ \AA}$), ou cubique ($\text{Fd}3\text{m}$) ($a = b = c = 8,347 \text{ \AA}$) comme la magnétite si désordonnée. Ce matériau ferrimagnétique, caractérisé par un moment magnétique de $1,25 \mu\text{B}$, une température de Néel inférieure à 300 K, une température de Curie de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ et une aimantation à saturation de $70\text{-}80 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, offre une excellente stabilité chimique et un faible coût, le rendant idéal pour diverses applications, notamment comme pigment magnétique dans les supports d'enregistrement depuis la fin des années 1940 [87,88].

La magnétite, d'une couleur noire opaque (densité : $5,18 \text{ g/cm}^3$), quant à elle, présente une structure spinelle inverse dans une maille cubique à faces centrées de $8,396 \text{ \AA}$, avec 8 atomes

de Fe^{2+} , 16 atomes de Fe^{3+} et 32 atomes de O^{2-} par maille. Les ions Fe^{2+} et la moitié des ions Fe^{3+} occupent les sites octaédriques, tandis que l'autre moitié des ions Fe^{3+} occupent les sites tétraédriques [89]. Cette structure, représentée par la formule $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, est basée sur un réseau cubique à faces centrées d'anions oxygène, et la mobilité des cations Fe entre les sites octaédriques explique sa sensibilité à l'oxydation et sa transformation en maghémite. Le moment magnétique permanent de la magnétite, attribuable aux ions Fe^{2+} , est à l'origine de son nom. Les phases moins communes $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ présentent des structures plus complexes, respectivement cubique centrée et orthorhombique, mettant en évidence la richesse du polymorphisme des oxydes de fer et son influence sur leurs propriétés. La morphologie des nanoparticules de magnétite est également influencée par son énergie de surface[90].

Les propriétés des NPM sont résumées au Tableau I-1.

Tableau I-1 : Propriétés physiques et magnétiques des oxydes de fer (d'après ([91])

Propriété	Hématite	Magnétite	Maghémite
Formule moléculaire	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Densité (g/cm^3)	5.26	5.18	4.87
Point de fusion ($^\circ\text{C}$)	1350	1583-1597	-
Dureté	6.5	5.5	5
Type de magnétisme	Faiblement ferromagnétique ou antiferromagnétique	Ferromagnétique	Ferrimagnétique
Température de Curie (K)	956	850	820-986
M_s à 300 K ($\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$)	0.3	92-100	60-80
Énergie libre standard de formation ΔG_f° (kJ/mol)	-742.7	-1012.6	-711.1
Système cristallin	Rhomboédrique, hexagonal	Cubique	Cubique ou tétraédrique
Type structural	Corindon	Spinelle inverse	Spinelle défectueux
Groupe d'espace	R3c (hexagonal)	Fd3m	P4 ₃ 32 (cubique); P4 ₁ 2 ₁ 2 (tétragonal)
Paramètre de réseau (nm)	a = 0.5034, c = 1.375 (hexagonal) arh = 0.5427, $\alpha = 55.3^\circ$ (rhomboédrique)	a = 0.8396	a = 0.83474 (cubique); a = 0.8347, c = 2.501 (tétragonal)

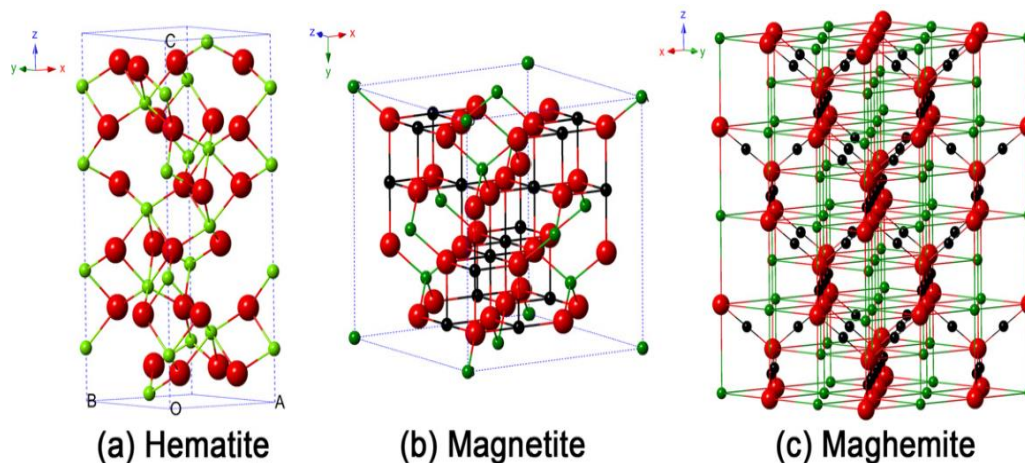


Figure I-4 : Structure cristalline et données cristallographiques de l'hématite, de la magnétite et de la maghémite (la boule noire est Fe^{2+} , la boule verte est Fe^{3+} et la boule rouge est O_2 . [92]

1.3.2. Propriétés magnétiques des oxydes de fer

Les propriétés magnétiques des oxydes de fer, tels que l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la magnétite (Fe_3O_4), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ainsi que les phases moins courantes $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, résultent d'une interaction complexe entre leur structure cristalline, la valence du fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}), la taille des particules et la température. Ces matériaux présentent un large éventail de comportements magnétiques, allant du paramagnétisme à l'antiferromagnétisme, en passant par le ferrimagnétisme et des comportements plus complexes[93].

1.3.2.1. Comportements Magnétiques Fondamentaux :

L'atome de fer possède un moment magnétique important dû à ses quatre électrons non appariés dans les orbitales 3d. Dans les solides, l'interaction entre ces moments magnétiques atomiques détermine le comportement magnétique macroscopique. Plusieurs types d'ordre magnétique sont possibles, comme illustré sur la Figure I-5 :

- **Paramagnétisme** : Dans les matériaux paramagnétiques, les moments magnétiques atomiques sont orientés aléatoirement en l'absence de champ magnétique externe, ce qui donne un moment magnétique net nul. L'application d'un champ externe induit un faible alignement de ces moments, conduisant à une faible aimantation dépendante du champ. Cette aimantation disparaît lorsque le champ externe est supprimé [94].

- **Ferromagnétisme** : Les matériaux ferromagnétiques présentent un alignement spontané des moments magnétiques atomiques même en l'absence de champ externe, en raison de fortes interactions d'échange. Cet alignement forme des domaines magnétiques, régions d'aimantation

uniforme. En l'absence de champ externe, l'orientation aléatoire de ces domaines entraîne une aimantation nette nulle. L'application d'un champ aligne les domaines, conduisant à une forte aimantation persistante (hystérésis) [95].

- **Ferrimagnétisme** : Le ferromagnétisme, dont le nom provient du fer (Fe), premier élément où il a été observé, est la capacité d'une substance à devenir un aimant permanent ou à réagir fortement à un champ magnétique. Ce phénomène résulte de l'alignement spontané et parallèle des dipôles magnétiques atomiques, dû au mouvement des électrons. Bien que cet alignement crée une forte aimantation même sans champ extérieur, il se produit à l'échelle microscopique, au sein de domaines magnétiques dont l'orientation aléatoire annule le magnétisme global en l'absence de champ extérieur. L'application d'un champ magnétique extérieur aligne ces domaines, induisant une aimantation temporaire. L'étude de ces domaines, en présence et en absence de champ magnétique a permis de mieux comprendre le ferromagnétisme [96,97].

- **Antiferromagnétisme** : Dans les matériaux antiferromagnétiques, les moments magnétiques atomiques s'alignent antiparallèlement, mais avec des amplitudes égales, ce qui conduit à une aimantation nette nulle.

- **Superparamagnétisme** : Les matériaux superparamagnétiques se comportent comme des paramagnétiques au-dessus d'une température de blocage (T_B), mais présentent un comportement ferromagnétique ou ferrimagnétique en dessous de T_B . Ce comportement est généralement observé dans les très petites nanoparticules où les fluctuations thermiques peuvent surmonter l'énergie d'anisotropie magnétique [98].

Les propriétés distinctives des phases d'oxyde de fer résident dans leur comportement magnétique particulier, résultant des lacunes et des états de valence du fer dans les sous-réseaux. L'état de valence d'un ion fer influence la quantité d'oxygène qui l'entoure, cette disposition de l'oxygène étant le principal facteur de la formation magnétique. Bien que le fer présente un caractère ferromagnétique, les différentes formes d'oxyde de fer n'exhibent pas les mêmes caractéristiques magnétiques. Fe_3O_4 et $\gamma-Fe_2O_3$ présentent un comportement ferrimagnétique, la principale différence entre ces deux structures étant que Fe_3O_4 contient des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} , tandis que $\gamma-Fe_2O_3$ ne contient que des cations Fe^{3+} et des lacunes dans ses sous-réseaux. D'autre part, $\alpha-Fe_2O_3$ présente un antiferromagnétisme incliné. Comme $\gamma-Fe_2O_3$, $\alpha-Fe_2O_3$ ne possède qu'un seul type de cation, Fe^{3+} , mais ne présente pas de lacunes périodiques. Une autre différence réside dans les structures cristallines : $\alpha-Fe_2O_3$ possède une structure cristalline rhomboédrique, tandis que Fe_3O_4 et $\gamma-Fe_2O_3$ ont des mailles cubiques. Chaque

structure possède un comportement magnétique différent en raison des interactions intra et interparticulaires[99].

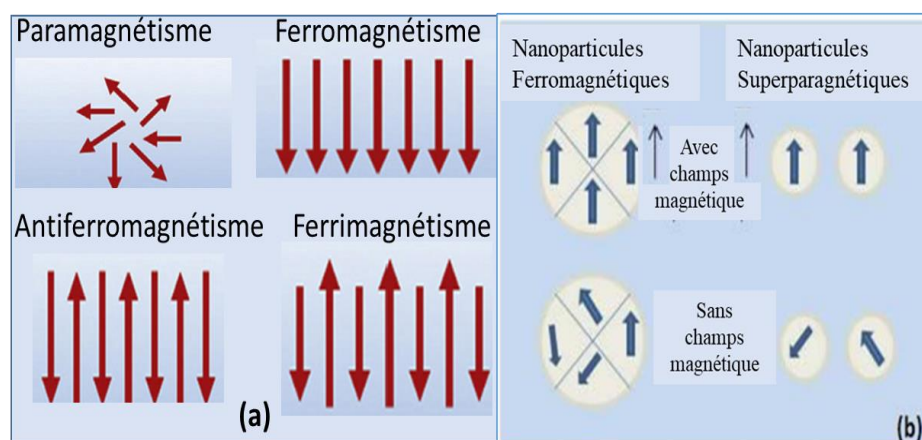


Figure I-5 : (a) Domaine des différents états magnétiques, (b) effet d'un champ magnétique sur les nanoparticules ferromagnétiques et superparamagnétiques.

La caractérisation complète des nanoparticules magnétiques (NPMs) requiert des données géométriques (taille, forme, composition, structure cristalline) et magnétiques (courbe d'aimantation vs température, aimantation à saturation, rémanence, coercivité, température de blocage). Leurs propriétés magnétiques sont principalement déterminées par les effets de taille finie (structures monodomaine ou multidomaine, confinement quantique) et les effets de surface (rupture de symétrie cristalline, oxydation, liaisons pendantes, adsorption de tensioactifs, contraintes de surface, hétérogénéités cœur-surface).

1.3.2.2. Effet de la Réduction de Taille

Les propriétés magnétiques des nanoparticules (NPs) diffèrent considérablement de celles des matériaux massifs. Cette différence se manifeste notamment au niveau du moment magnétique par atome, de l'anisotropie magnétique, des températures de Curie (T_c) et de Néel (T_N), et du champ coercitif (H_c). Dans les matériaux ferromagnétiques massifs, la structure de domaines magnétiques résulte d'un compromis entre plusieurs énergies : l'énergie d'échange (favorisant l'alignement parallèle des moments magnétiques), l'anisotropie magnétocristalline (orientant les moments selon des directions cristallographiques privilégiées), et l'énergie magnétostatique (minimisant le champ dipolaire). Chaque domaine possède une aimantation nette, mais l'aimantation globale du matériau est la résultante vectorielle de ces aimantations individuelles. Au-dessous d'une taille critique (typiquement de l'ordre de 100 nm, mais dépendant fortement

du matériau), la formation de parois de domaine devient énergétiquement défavorable, conduisant à des nanoparticules monodomaines.

La taille des NPs influence profondément leurs propriétés magnétiques, principalement via la compétition entre l'énergie magnétostatique (proportionnelle au volume) et l'énergie des parois de domaine (proportionnelle à la surface). Dans les particules de grande taille, une structure multidomaine minimise l'énergie magnétostatique. Cependant, lorsque la taille diminue, le rapport surface/volume augmente, rendant la formation de parois de domaine de plus en plus coûteuse en énergie. En dessous d'un diamètre critique, d_c , la structure monodomaine devient énergétiquement favorable. Ce r_c , de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, dépend fortement du matériau, de son anisotropie magnétocristalline et de son anisotropie de forme (minimale pour les sphères). Dans une NP monodomaine, l'aimantation est uniformément alignée. L'inversion de l'aimantation nécessite alors une rotation cohérente de tous les spins, ce qui conduit à une coercivité beaucoup plus élevée que dans les matériaux multidomaines [100].

La taille critique r_c dépend de plusieurs paramètres intrinsèques : la forme de la particule, l'anisotropie magnétocristalline (liée à la structure cristalline), l'aimantation à saturation et l'énergie de paroi de domaine. L'anisotropie magnétocristalline favorise l'alignement des moments magnétiques selon des directions cristallographiques spécifiques, tandis que l'anisotropie de forme favorise l'alignement le long de l'axe principal de la particule.

L'évolution de la coercivité en fonction du diamètre des NPs (Figure I-6) révèle trois régimes : superparamagnétique, monodomaine et multidomaine. Dans le régime superparamagnétique (très petites tailles), l'agitation thermique domine, empêchant l'établissement d'une aimantation rémanente et annulant la coercivité. En augmentant le diamètre, on atteint le régime monodomaine, où la coercivité croît avec le volume jusqu'à r_c . Au-delà de r_c , le régime multidomaine est observé, avec une diminution de la coercivité due à la compétition entre les domaines. Pour la magnétite (Fe_3O_4), r_c est estimé à environ 4 nm [101]. Le régime monodomaine se caractérise par un comportement ferromagnétique avec une coercivité nettement supérieure au régime superparamagnétique, en raison de l'alignement net des moments magnétiques sous champ appliqué, contrairement au régime superparamagnétique où l'agitation thermique induit une désorientation aléatoire en l'absence de champ.

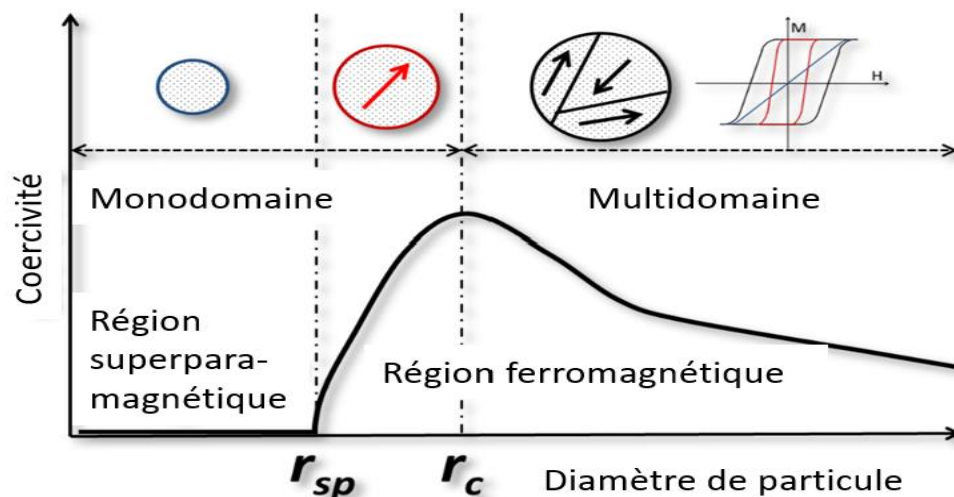


Figure I-6 : L'évolution de la coercivité des particules magnétiques en fonction de leur taille. r_c : paramètre critique, r_{sp} : rayon seuil pour le superparamagnétisme. [102].

1.3.2.3. Effet de la Températures de Transition :

L'agitation thermique affecte significativement le comportement magnétique des nanoparticules monodomaines.

Une température de blocage (T_B) définit la transition entre un comportement ferromagnétique (en dessous de T_B) et superparamagnétique (au-dessus de T_B). En dessous de T_B , l'agitation thermique est insuffisante pour inverser l'aimantation ; au-dessus de T_B , les moments magnétiques fluctuent rapidement, induisant une réponse rapide au champ magnétique appliqué sans aimantation rémanente ni coercivité. La particule se comporte alors comme un atome paramagnétique géant.

Au-delà de la température de Néel (T_N) pour les antiferromagnétiques et de Curie (T_C) pour les ferromagnétiques et ferrimagnétiques, le matériau perd son ordre magnétique et son aimantation. Les particules superparamagnétiques sont généralement ordonnées en dessous de leur T_B .

L'application d'un champ magnétique externe H à un matériau ferromagnétique d'aimantation M produit une courbe d'aimantation avec saturation (M_s). La boucle d'hystérésis observée, caractérisée par une aimantation rémanente (M_r) et un champ coercitif (H_c), reflète l'orientation des domaines magnétiques. Un matériau monodomaine, en revanche, ne présente pas de boucle d'hystérésis et se comporte de manière superparamagnétique. Les nanoparticules d'oxyde de fer de taille inférieure à 20 nm présentent souvent ce comportement à température ambiante.

Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) : Paramagnétique au-dessus de $T_C \approx 956$ K, faiblement ferromagnétique à température ambiante, et antiferromagnétique en dessous de la température de Morin ($T_M \approx 250$ K). T_M diminue avec la taille des particules et disparaît pour des particules inférieures à 8-20 nm. Une faible cristallinité et les substitutions cationiques diminuent T_C et T_M [103].

Magnétite (Fe_3O_4) : Ferrimagnétique à température ambiante ($T_C \approx 850$ K). Les particules de moins de 6 nm sont superparamagnétiques à température ambiante, leurs propriétés dépendant fortement des méthodes de synthèse et de la morphologie cristalline (sphères < cubes < octaèdres en termes de coercivité) [104].

Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) : Ferrimagnétique à température ambiante, instable à haute température (transformation irréversible en hématite vers 400 °C). T_C est estimée entre 820 K et 986 K. Les particules de moins de 10 nm sont superparamagnétiques à température ambiante. L'agrégation peut conduire à du superferromagnétisme.

L'analyse des courbes d'aimantation permet de caractériser et distinguer les comportements magnétiques des matériaux, notamment le paramagnétisme, le ferromagnétisme et le superparamagnétisme. En traçant l'aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H), on obtient des courbes caractéristiques révélatrices du comportement magnétique dominant (Figure I-7).

Les matériaux paramagnétiques présentent une réponse magnétique faible et linéaire au champ appliqué. La courbe d'aimantation est une droite passant par l'origine, illustrant une proportionnalité directe entre l'aimantation et le champ appliqué. Ce comportement résulte de l'alignement indépendant et faible des moments magnétiques atomiques sous l'influence du champ extérieur ; l'aimantation disparaît dès que le champ est supprimé.

À l'inverse, les matériaux ferromagnétiques affichent une forte aimantation non linéaire, caractérisée par une boucle d'hystérésis. Cette boucle témoigne de l'aimantation rémanente : une aimantation persiste même après la suppression du champ appliqué. La forme de cette boucle fournit des informations cruciales sur les propriétés magnétiques du matériau. La Figure I-7 représente le cycle d'hystérésis caractéristique des matériaux ferromagnétiques. Ce cycle met en évidence trois paramètres clés : l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c) :

L'aimantation à saturation (M_s) : Aimantation maximale atteinte lorsque tous les moments magnétiques sont parfaitement alignés.

L'aimantation rémanente (M_r) : Aimantation résiduelle après suppression du champ appliqué.

Le champ coercitif (H_c) : Intensité du champ magnétique inverse nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente. Le superparamagnétisme, fréquemment observé dans les nanoparticules magnétiques, se distingue par une courbe d'aimantation sigmoïde dépourvue d'hystérésis ($M_r = 0$). Malgré une aimantation à saturation potentiellement élevée, l'absence d'hystérésis est sa caractéristique principale. Ce comportement est dû à la prédominance de l'agitation thermique sur les interactions magnétiques à l'échelle nanométrique, empêchant l'établissement d'un ordre magnétique permanent sans champ appliqué. La réponse magnétique est ainsi rapide et réversible, l'aimantation suivant instantanément les variations du champ.

Une analyse rigoureuse des courbes d'aimantation, en tenant compte de la forme de la courbe, de la présence ou de l'absence d'hystérésis, et des paramètres M_s , M_r et H_c (pour les ferromagnétiques), permet une identification fiable du comportement magnétique (paramagnétique, ferromagnétique ou superparamagnétique). Cette méthode est donc un outil indispensable pour la caractérisation des matériaux magnétiques.

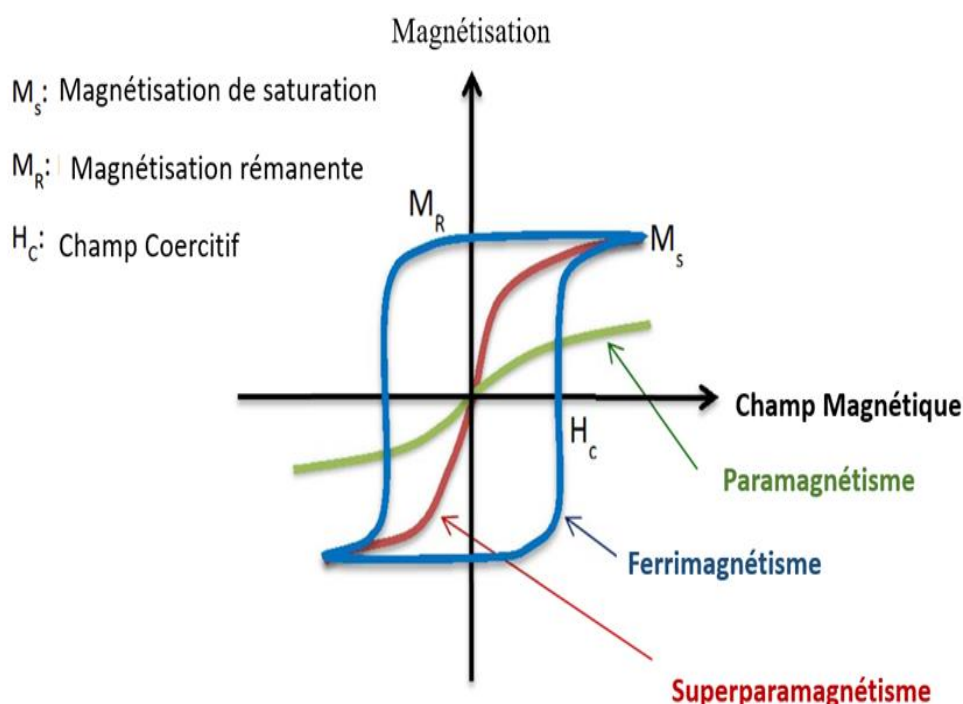


Figure I-7 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique des matériaux paramagnétique, ferromagnétique et superparamagnétique d'après [105]

1.3.3. Méthodes de synthèse principales des NPMs

La synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer reste un défi majeur car les propriétés recherchées – taille, morphologie, cristallinité, stabilité, et biocompatibilité sont fortement dépendantes des paramètres expérimentaux. La dernière décennie a vu un développement considérable de nouvelles approches de synthèse visant une meilleure maîtrise et reproductibilité. Trois voies principales se distinguent : chimique, physique et biologique, la voie chimique représentant environ 90 % des méthodes rapportées (Figure I-8). L'obtention de NPMs aux caractéristiques désirées nécessite une optimisation rigoureuse des procédés de synthèse[106] . De nombreuses stratégies ont ainsi été développées et optimisées, incluant, entre autres : les méthodes hydrothermales, la coprécipitation, les techniques de microémulsion, la sonochimie, l'électrochimie, la synthèse assistée par micro-ondes, et les méthodes dites « vertes » [107]

Les méthodes de synthèse les plus classiques et largement utilisées seront détaillées dans les sections suivantes, en précisant leurs avantages et inconvénients respectifs.

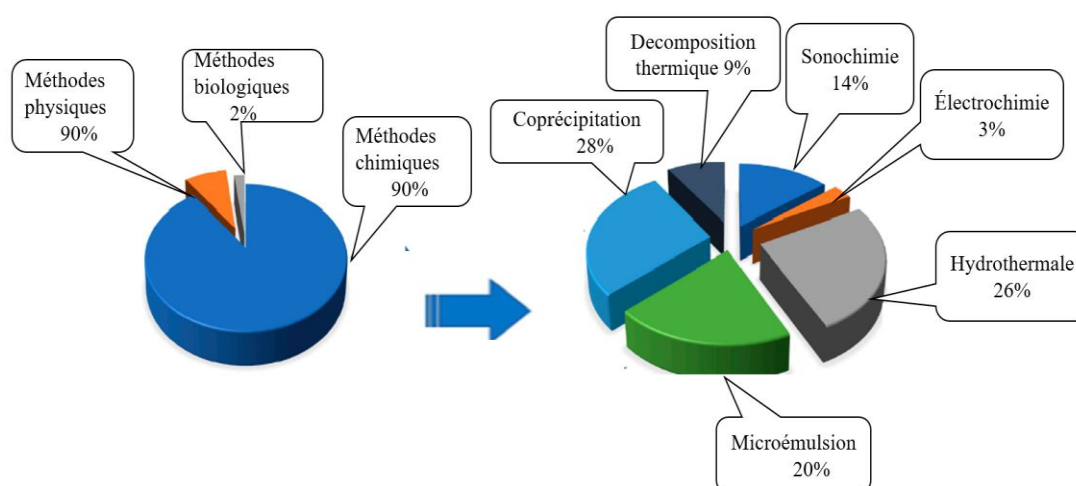


Figure I-8 : Méthodes de synthèse d'oxydes de fer.

1.3.3.1. Synthèse par coprécipitation

La coprécipitation est la méthode chimique humide la plus utilisée pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer magnétique, surpassant en efficacité les autres méthodes disponibles. Le mécanisme est simple : il implique la réaction d'une solution aqueuse de sels ferreux et ferriques en présence d'un alcali, avec un temps d'incubation suffisant pour la précipitation de la magnétite, de la maghémite et des polymorphes d'hydroxyde ferreux. La méthode de synthèse peut être modifiée pour obtenir différentes phases d'oxyde de fer en faisant varier le pH de la solution. La magnétite est obtenue avec un précurseur de nature

basique (entre 8 et 14) et un rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ égal à 2 : 1 [108]. Comme la magnétite est très sensible à la présence d'oxygène, elle s'oxyde facilement en maghemite. Ainsi, la synthèse de la magnétite est préférable en conditions non oxydantes. L'oxydation de la magnétite s'explique par la désorption d'ions fer de la surface de la magnétite, formant des lacunes cationiques pour équilibrer la charge de la structure, conduisant à la formation de maghemite. La distribution des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans la structure spinelle est la principale différence qui distingue les formes magnétite et maghemite de l'oxyde de fer, la dernière se distinguant par sa structure cristalline avec la présence de lacunes cationiques dans les sites octaédriques. En nanoscience, il est évident que la technique de synthèse employée influence l'ordre des lacunes, entraînant une diminution de la symétrie et la formation de superstructures [109].

Le principal avantage de cette méthode est sa capacité à augmenter le rendement. Cependant, un inconvénient majeur est l'obtention d'une large distribution de tailles de particules après la synthèse, car les facteurs cinétiques régissent la croissance cristalline. En effet, les sites de nucléation et leur croissance par diffusion du soluté vers la surface du cristal sont fortement influencés par le pH, la température, les sels précurseurs utilisés, la vitesse de réaction et le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Par conséquent, il est nécessaire de sélectionner les conditions de réaction et les précurseurs appropriés afin d'obtenir des nanoparticules de forme définie avec les caractéristiques morphologiques attendues. Babes et al ont ensuite rapporté que le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est essentiel pour améliorer la taille des particules [110].

1.3.3.2. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale utilise des autoclaves maintenus à haute pression et température. Les réactions ont lieu dans une enceinte fermée, de préférence un autoclave, où les solutions aqueuses de précurseurs de fer forment des ferrites en deux étapes : hydrolyse, suivie de l'oxydation d'hydroxydes de métaux mixtes. Bien que cette méthode puisse être employée pour d'autres phases du fer, la production de magnétite reste la plus « rentable » [111]. Des tailles de magnétite plus importantes ont été obtenues lorsque la quantité d'eau utilisée dans la réaction était plus élevée, ce qui signifie que le solvant joue un rôle déterminant dans la taille des particules. De manière similaire à la coprécipitation, la taille des nanoparticules synthétisées par cette méthode est influencée et déterminée par le taux de nucléation et de croissance. Il est établi que si la phase de nucléation est plus courte que la phase de croissance à des températures plus élevées, les nanoparticules obtenues présenteront une réduction de leur taille pendant la phase de croissance, indépendamment de la croissance des grains, si le temps de réaction est prolongé [112].

Des nanoparticules d'oxyde de fer de 4 à 27 nm ont été facilement synthétisées à l'aide de cette méthode, avec différents précurseurs de fer (pentacarbonyle de fer et acétylacétonate de fer (III)) et des solvants et tensioactifs organiques[109]. Dans cette méthode, les caractéristiques morphologiques des nanoparticules peuvent être affinées en optimisant les paramètres du processus tels que le temps de réaction, la température, la pression et les paramètres de la solution, par exemple, par la concentration des réactifs, le type de solvant et le type d'agents complexants. La méthode hydrothermale couplée à la technique micro-ondes s'est avéré efficace pour produire des nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques à l'échelle industrielle.

1.3.3.3. Synthèse Sol-Gel

La technique sol-gel est un processus en deux étapes : une première étape d'hydroxylation du précurseur à l'état liquide, suivie de sa condensation, à partir de laquelle un sol de nanoparticules est formé. Une condensation soutenue et des processus de polymérisation inorganique conduisent à un réseau tridimensionnel d'oxyde métallique, connu sous le nom de gel humide. Des traitements thermiques supplémentaires peuvent être utilisés pour obtenir l'état cristallin final. Les conditions de réaction, telles que la température, le solvant, le pH, l'agitation et la nature des précurseurs utilisés, déterminent la structure et les propriétés du gel, ce qui influence leur cinétique de réaction et leur croissance. Des nanoparticules de maghémite, d'une taille comprise entre 6 et 15 nm, ont été facilement obtenues en chauffant directement les gels à 673 K.

Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que la fabrication de nanoparticules sur mesure avec une structure prédéterminée, la possibilité d'obtenir des phases amorphes pures, le contrôle de la taille des particules et la monodispersité de la solution, une microstructure régulée et l'homogénéité des produits obtenus à partir de la réaction, ainsi que les conditions de température relativement basses requises pour le traitement des matériaux. La méthode sol-gel a été largement utilisée pour implanter des nanoparticules d'oxyde de fer sur des matrices appropriées afin de les utiliser pour différentes applications en tant que matériaux multifonctionnels. Par exemple, Solinas et al ont incorporé des nanoparticules de maghémite dans une matrice de silice inerte et résistante à la température. Ceci est réalisé par une sélection d'un rapport élevé surface d'évaporation/volume dans le processus de gélification, conduisant à la formation de nanoparticules d'oxyde de fer de petite taille en raison de la haute porosité de la silice. Si de la magnétite doit être produite, il convient d'utiliser des valeurs de rapport surface d'évaporation/volume élevées et une température basse [113].

1.3.3.4. Synthèse par microémulsion

Lorsqu'une phase immiscible, présente sous forme de petites gouttelettes, est dispersée dans une phase continue, elle donne naissance à des solutions transparentes appelées microémulsions. Il est à noter que la phase immiscible peut être polaire ou non polaire. Ces microémulsions peuvent être des systèmes huile-dans-eau ou eau-dans-huile. Le mécanisme essentiel est la réduction de la tension superficielle entre les deux phases pour maintenir la stabilité des gouttelettes en diminuant l'énergie superficielle totale du système de solution, ce qui est réalisé à l'aide de tensioactifs. Ceci conduit à la formation de micelles, ce qui entraîne la dispersion des nanoparticules d'oxyde de fer obtenues [113]. Le principal avantage de cette méthode est la possibilité de fabriquer facilement diverses structures auto-assemblées, telles que des microémulsions sphériques, lamellaires, cylindriques et bicontinues. Cependant, bien que des structures auto-assemblées puissent être formées, l'agrégation des nanoparticules préparées nécessite des processus de lavage répétés et des traitements de stabilisation, malgré l'utilisation de tensioactifs. Des nanobâtonnets de goethite, utilisant le nitrate de ferrite comme précurseur dans un milieu fortement basique, ont été obtenus sous forme de structures monocristallines, d'une longueur de 106 nm et d'un diamètre de 8,2 nm. De plus, des nanoparticules de maghémite monodispersées ont été préparées avec une distribution de taille de 3,5 nm et une aimantation à saturation élevée. La littérature suggère que cette technique est bien adaptée à la préparation de nanoparticules inférieures ou égales à 10 nm.

1.3.3.5. Synthèse sonochimique

La méthode sonochimique utilise les ultrasons pour former de nouvelles phases du matériau et des nanoparticules hautement monodispersées, grâce au taux de refroidissement très élevé employé dans le processus. À haute température, les précurseurs salins sont convertis en nanoparticules en raison de la formation de points chauds dus à l'effondrement rapide des cavités induites par les ultrasons. Cette méthode est connue pour produire des nanoparticules d'oxyde de fer aux propriétés uniques. L'étude réalisée par Vijaykumar et al [114] suggère que des nanoparticules de magnétite de 10 nm avec une propriété superparamagnétique ont été synthétisées uniquement par des moyens sonochimiques. La méthodologie a ensuite été améliorée en modifiant les tensioactifs et les précurseurs utilisés pour améliorer les propriétés magnétiques des nanoparticules obtenues. Cependant, bien que la technique sonochimique permette de préparer des nanoparticules monodispersées avec diverses morphologies et des tailles de particules étroites, elle n'est pas adaptée à la production à grande échelle industrielle.

1.3.3.6. Synthèse électrochimique

Une technique de synthèse très récente pour les nanoparticules d'oxyde de fer, et en particulier les polymorphes magnétite et maghémite, est la méthode électrochimique. Parmi toutes les méthodes décrites, cette méthode est la plus simple et permet de contrôler la taille des particules car des conditions réactionnelles extrêmes ne sont pas nécessaires, si ce n'est que la température employée ne dépasse pas le point d'ébullition de l'électrolyte. Comme le courant et le potentiel sont les paramètres modifiables dans la méthode électrochimique, un contrôle cinétique et un contrôle thermodynamique peuvent être établis sur la synthèse. Bien que les expériences soient faciles, car les réactions se produisent à température ambiante, les sites de nucléation et la croissance nécessaires ne sont pas atteints, conduisant à des nanoparticules à ordre aléatoire ou à des produits amorphes. D'autres facteurs ont été proposés par Cabrera et al, qui ont cherché à réaliser une synthèse électrochimique douce de nanoparticules d'oxyde de fer. La distance entre l'anode et la cathode est un facteur primordial, car elle régit la cinétique de diffusion des ions hydroxydes pour leur migration de la cathode (où ils sont formés) vers l'anode, formant de l'hydroxyde de fer comme produit. En augmentant cette distance, le pH nécessaire pour produire de l'hydroxyde de fer ne sera pas atteint en raison du nombre insuffisant d'ions hydroxydes qui n'auraient pas migré vers l'anode. Par conséquent, il a été constaté que la distance optimale entre les électrodes est de 5 cm ou moins. La densité de courant est un autre paramètre à considérer car la quantité de précipité de magnétite augmente avec l'augmentation de la densité de courant. En effet, une densité de courant plus élevée assure l'ouverture de plus de sites actifs pour faciliter la réaction et former le précipité.

1.3.3.7. Synthèse polyol

La méthode polyol implique la décomposition thermique de précurseurs de fer dans un solvant polyol. Le polyol agit à la fois comme solvant, surfactant et agent réducteur[115]. Les polyols sont connus pour réduire les sels métalliques en noyaux métalliques, qui nucléent ensuite pour former des particules métalliques[116]. L'éthylène glycol est le représentant le plus simple de la famille des polyols. Cette famille comprend une série de glycols : diéthylène glycol, triéthylène glycol, tétraéthylène glycol, jusqu'au polyéthylène glycol. Le polyéthylène glycol est disponible dans une large gamme de masses moléculaires et le produit respectif peut contenir jusqu'à 100 000 groupes éthylène[117]; d'autres exemples de cette famille sont le propanediol, le butanediol, le pentanediol, le glycérol, la pentaérythritol et certains carbohydrates. La méthode polyol est une approche très prometteuse pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de fer magnétique uniformes. Le succès de la méthode polyol tient au

fait que tous ces polyols sont comparables à l'eau et présentent des propriétés de chélation : ils se coordonnent instantanément aux noyaux formés, permettant un excellent contrôle de la taille des particules, de la dispersité et de la distribution des particules [118].

1.3.4. L'instabilité des nanoparticules magnétiques : défis et solutions pour des applications durables

La synthèse de nanoparticules magnétiques, notamment celles à base d'oxyde de fer, a connu des avancées considérables. Cependant, La stabilité à long terme des nanoparticules magnétiques (NPMs) constitue un enjeu crucial limitant leur pleine exploitation dans diverses applications. Trois phénomènes majeurs compromettent leur intégrité et leurs performances : l'agglomération, l'oxydation et la dégradation thermique. L'agglomération, résultant des forces attractives de van der Waals entre les particules, induit une diminution significative de la surface spécifique disponible, affectant ainsi directement l'efficacité des NPMs dans des applications nécessitant une interaction optimisée avec leur environnement. Ce phénomène est exacerbé par la nature même des MNP, dont la forte énergie de surface favorise l'agrégation. De plus, l'oxydation, particulièrement préjudiciable aux NPMs d'oxyde de fer, entraîne une modification de leur composition chimique et une altération de leurs propriétés magnétiques et fonctionnelles. Ce processus est d'autant plus rapide que la taille des particules est réduite, la surface spécifique étant proportionnellement plus importante. Enfin, la dégradation thermique, induite par des variations de température, peut modifier la structure cristalline et les propriétés des NPMs, compromettant ainsi leur stabilité et leurs performances. Pour pallier ces limitations, diverses stratégies de stabilisation sont explorées,[119] impliquant notamment l'utilisation de revêtements protecteurs organiques ou inorganiques, l'encapsulation au sein de matrices polymériques, ainsi qu'une optimisation rigoureuse des paramètres de synthèse afin de contrôler la taille, la morphologie et la cristallinité des particules. Une approche fondamentale consiste à créer une enveloppe protectrice, formant une structure cœur-coquille, qui isole le cœur magnétique de l'environnement ambiant et prévient ainsi l'oxydation, l'érosion acide ou basique. Deux grandes familles de revêtements sont explorées : les revêtements organiques (tensioactifs et polymères) et les revêtements inorganiques (silice, carbone, métaux précieux comme l'argent ou l'or, oxydes tels que Y_2O_3). L'incorporation des nanoparticules dans une matrice (polymère, silice ou carbone) offre une alternative, limitant l'agglomération et l'oxydation [120,121]. Cependant, cette méthode restreint la mobilité des nanoparticules, contrairement aux revêtements individuels qui permettent une dispersion libre et une stabilité accrue dans divers milieux.

L'utilisation de tensioactifs et de polymères pour la passivation de surface est une méthode largement répandue. La stabilisation colloïdale est obtenue par répulsion électrostatique ou stérique. Les ferrofluides, systèmes colloïdaux stables de nanoparticules magnétiques, illustrent parfaitement cette approche. Le contrôle de la charge de surface et l'emploi de tensioactifs spécifiques sont cruciaux pour leur stabilité. Des polymères fonctionnalisés (acides carboxyliques, phosphates, sulfates) peuvent être chimiquement liés ou physiquement adsorbés, créant des forces répulsives qui contrebalancent les forces attractives. Divers polymères, tels que le poly(pyrrole), le poly(aniline), les poly(alkylcyanoacrylates) et les polyesters biocompatibles (acide polylactique, acide polyglycolique, poly(ϵ -caprolactone))[122], sont étudiés pour leurs propriétés de revêtement. Des techniques de synthèse, comme la microémulsion inverse et la polymérisation radicalaire par transfert d'atome, permettent d'obtenir des nanoparticules magnétiques revêtues de polymère[123], mais leur stabilité à long terme reste un défi.

Bien que les revêtements polymériques soient efficaces pour prévenir l'agglomération des nanoparticules, leurs limitations compromettent la stabilité à long terme des nanoparticules magnétiques très réactives. La faiblesse inhérente de ces revêtements réside dans leur protection insuffisante contre l'oxydation, particulièrement au niveau du cœur métallique, phénomène exacerbé par l'activité catalytique potentielle de ce dernier, compromettant davantage la stabilité à des températures élevées. Cette insuffisance de la stabilité oxydative et thermique des revêtements polymériques souligne la nécessité cruciale de développer des stratégies de protection plus robustes pour garantir la viabilité à long terme des nanoparticules magnétiques dans diverses applications[124]. Pour pallier ces limitations, des approches alternatives plus protectrices sont explorées, notamment l'immobilisation des NPMs au sein de nanofibres (NFs) polymères et leur incorporation dans une matrice polymère. Ces stratégies offrent une protection plus complète en encapsulant les NPMs et en limitant leur interaction avec l'environnement. Par exemple, des NF hybrides polymère- NPMs peuvent être préparées par mélange des NPMs dans une solution polymère suivie d'un filage électrospinning, tandis que le dépôt direct des NPMs sur les NFs préformées par modification de surface ou leur synthèse in situ par réduction thermique ou chimique d'ions précurseurs métalliques constituent des alternatives prometteuses.

Les défis liés à l'implémentation des méthodes conventionnelles d'élimination des colorants pourraient être surmontés par l'utilisation de nanofibres adsorbantes. Leur grand rapport surface/volume, leur flexibilité, leur interconnectivité, leur petit diamètre et leur porosité leur

confèrent une capacité d'adsorption élevée et une cinétique rapide. En revanche, les méthodes classiques de traitement des eaux colorées souffrent d'une faible efficacité et d'une cinétique lente, tout en générant un volume important de boues et en posant des problèmes de sécurité environnementale. De plus, les caractéristiques avantageuses des nanofibres permettent aux membranes adsorbantes nanofibreuses d'offrir une haute sélectivité et perméabilité, de faibles pressions transmembranaires, ainsi que des coûts d'entretien et d'exploitation réduits. À l'inverse, les procédés membranaires classiques consomment beaucoup d'énergie en raison de leur haute pression transmembranaire et sont coûteux à exploiter. Les résines échangeuses d'ions sont onéreuses à produire et se colmatent rapidement dans les eaux usées fortement colorées. Cependant, la grande surface des nanofibres fournit de nombreux sites d'adsorption pour les colorants, facilitant ainsi le traitement des eaux usées fortement colorées. Les nanofibres éliminent les colorants principalement par adsorption, un processus capable d'éliminer plusieurs contaminants simultanément, sans consommation énergétique significative[125]. En revanche, la faible surface des adsorbants conventionnels sous forme de poudre ou de granulés, tels que le charbon actif, entraîne une capacité d'adsorption et une vitesse d'adsorption inférieures. De plus, la structure interconnectée des réseaux nanofibreux facilite leur récupération efficace après le processus d'adsorption. Bien que les nanoparticules offrent également une grande surface et une capacité d'adsorption importantes pour l'élimination des colorants, leur hydrophilie et leur agglomération posent des défis importants pour leur récupération efficace de la phase aqueuse après le processus d'adsorption. L'élimination rapide et efficace des nanoparticules après le processus d'adsorption est difficile en raison de leur petite taille. Par conséquent, leur rejet dans les ressources en eau pourrait générer un problème de pollution secondaire et augmenter les coûts de récupération. Cependant, l'intégration de ces nanoparticules dans d'autres nanostructures, telles que les nanofibres, pourrait résoudre ce problème.

Les nanofibres, des filaments extrêmement fins (diamètre inférieur à 1000 nm) [126], ont démontré des performances exceptionnelles dans l'élimination des colorants de l'eau et des eaux usées grâce à leur haute porosité, leur grand rapport surface/volume, l'interconnectivité des fibres et leur petit diamètre. Les nanofibres offrent les avantages des adsorbants en vrac et des nanomatériaux, à savoir une séparation facile de la phase aqueuse et un grand nombre de sites de surface disponibles grâce à leur surface élevée[127].

I.4. Processus de filage centrifuge

I.4.1. Aperçu historique du filage centrifuge

La technique de filage centrifuge, initialement utilisée à grande échelle pour produire des fibres de verre, s'est avérée une méthode efficace et polyvalente pour la fabrication de fibres et de nanofibres polymères. Ce procédé repose sur la force centrifuge générée par la rotation rapide d'un rotor contenant le matériau, qui est ensuite expulsé par de fines buses pour former des filaments. Les paramètres du processus, tels que la température, la vitesse de rotation, le débit et la viscosité, ont été optimisés dans le cadre industriel pour contrôler la morphologie des fibres, et des traitements postérieurs (liants, revêtements) permettent d'adapter leurs propriétés finales.

L'essor de la nanotechnologie dans les années 1990 a conduit à l'adaptation de cette technique en laboratoire par des entreprises comme BASF, Owens Corning et AkzoNobel. Des études, dont celle de [128], ont quantifié l'impact de la pression centrifuge sur la morphologie des fibres, démontrant l'importance du contrôle des paramètres de process. Au début des années 2000, la recherche académique a élargi les applications du filage centrifuge, notamment à la production de fibres céramiques, de nanofibres de PMMA et à l'amélioration de la productivité via des dispositifs multi-filières, permettant ainsi la fabrication de nanofibres à partir de divers polymères (PEO, PS, PP). Les travaux de Lu et al., 2013[129] ont permis d'établir une corrélation entre les propriétés de la solution et les paramètres de process, ouvrant la voie à une prédiction et une optimisation plus systématique [130].

I.4.2. Principe du filage centrifuge

Le filage centrifuge, aussi appelé filage rotatif ou filage par jet rotatif, est une technique de fabrication de nanofibres bien établie, exploitant la force centrifuge pour éjecter et étirer une solution ou une fonte polymère. Son principal avantage réside dans l'absence de haute tension, ce qui améliore la sécurité du procédé. De plus, l'augmentation de la vitesse de rotation permet d'accroître considérablement l'efficacité de la production, favorisant une fabrication rapide et à grande échelle. Comparé à l'électrofilage, le filage centrifuge autorise l'utilisation de solutions polymères à des concentrations plus élevées, réduisant ainsi la consommation de solvant et les coûts de production [131].

Le procédé de filage centrifuge repose sur un dispositif comprenant une filière rotative motorisée, contenant une solution ou une fonte polymère, et une buse d'éjection. La force

centrifuge, générée par la rotation de la filière, expulse la solution polymère sous forme de jet. L'initiation de ce jet est conditionnée par le dépassement d'une vitesse angulaire critique, fonction de la tension superficielle de la solution et de la force centrifuge elle-même. Une tension superficielle excessive peut cependant induire une rupture du jet, entraînant la formation de gouttelettes au lieu de fibres continues. Après l'éjection, le jet, soumis à l'évaporation du solvant, décrit une trajectoire balistique influencée par la force d'inertie, avant d'être collecté. Ce processus complexe peut être décomposé en trois phases distinctes.[132], Une procédure schématique d'un dispositif de filage centrifuge est illustrée à la Figure I-9.

La première phase correspond à la formation du jet. L'injection du matériau polymère (liquide ou fondu) dans la filière rotative le soumet à un équilibre complexe de forces : viscosité, gravité, tension superficielle et force centrifuge. Cependant, les forces prépondérantes sont la viscosité et la force centrifuge, les autres étant négligeables. L'augmentation de la vitesse angulaire de la filière conduit à la formation d'un cône de Taylor à l'extrémité de la buse, lorsque la force centrifuge équilibre la force visqueuse. Cette vitesse critique marque le seuil d'éjection du jet et le passage à la seconde phase.

La deuxième phase est caractérisée par l'étirement et la solidification du jet. Une fois éjecté, le jet est soumis à la tension superficielle, à la force d'inertie et à la résistance de l'air. Ces forces combinées induisent un étirement continu du jet, concomitant à l'évaporation progressive du solvant et à la formation de fibres solides[133].

Enfin, la troisième phase correspond à la collecte des nanofibres. L'étirement et l'évaporation du solvant, initiés durant la phase précédente, conduisent à une réduction continue du diamètre du jet jusqu'à la formation de nanofibres. Ces dernières sont ensuite collectées par un dispositif approprié. Contrairement à une idée reçue, la distance buse-collecteur n'influence pas directement les forces appliquées aux fibres, mais conditionne plutôt le temps d'évaporation et donc le diamètre final des fibres. Concluant ainsi le processus de filage centrifuge (Figure I-10). [134,135]

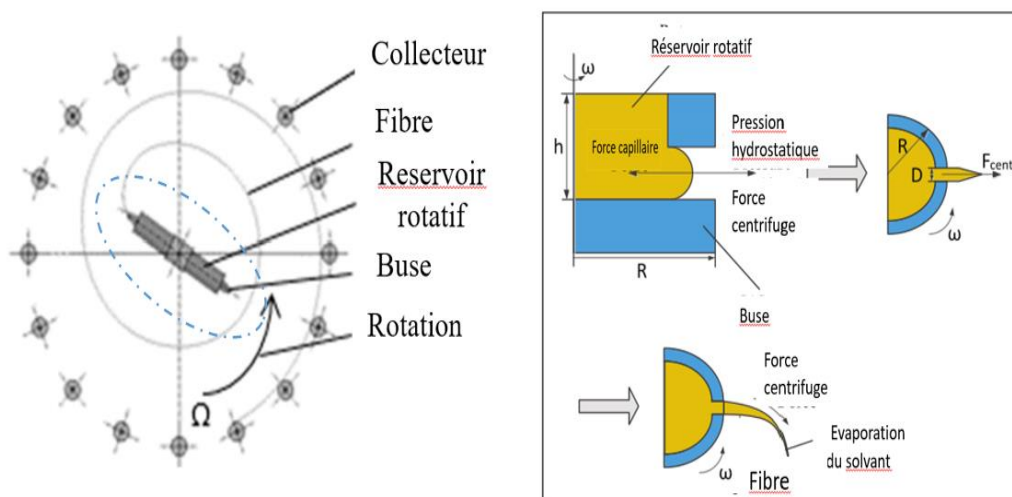


Figure I-9 : Schéma du filage centrifuge.

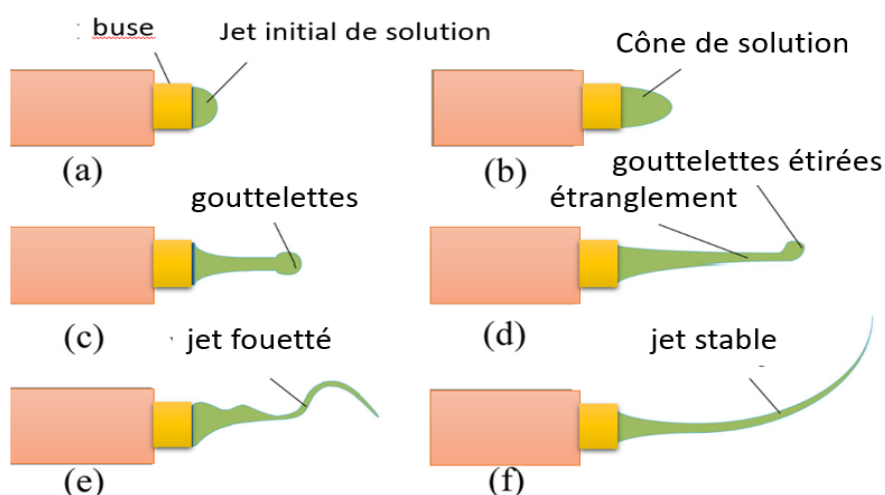


Figure I-10 : Étapes du processus de filage centrifuge : (a) jet initial de solution, (b) formation du cône de solution, (c) formation de gouttelettes avant, (d) gouttelettes étirées, (e) formation d'un jet fouetté, (f) étape stable.

1.4.3. Paramètres affectant le processus de filage centrifuge

La structure et la morphologie des nanofibres obtenues par filage centrifuge sont principalement influencées par une variété de facteurs durant le processus de fabrication, notamment les propriétés des matériaux polymères et d'autres éléments pertinents. Ces facteurs sont essentiels pour les applications pratiques des nanofibres.

On peut classer ces influences en deux grandes catégories :

Propriétés de la Solution de Filage : La seconde catégorie concerne des facteurs tels que la tension de surface, la viscosité, la concentration de la solution, ainsi que le taux d'évaporation du solvant. Ces propriétés chimiques et physiques de la solution influencent non seulement l'efficacité du processus de filage, mais également la qualité finale des nanofibres produites.

Paramètres d'Équipement : Cette catégorie inclut des éléments tels que la vitesse angulaire de la buse, son diamètre et la distance entre la buse et le dispositif de collecte. Chacun de ces paramètres joue un rôle déterminant dans la formation des nanofibres, affectant à la fois leur diamètre et leur uniformité.

En intégrant des études précédentes et en développant ces concepts, nous pouvons mieux comprendre les interactions complexes entre ces facteurs et optimiser le processus de fabrication des nanofibres. [129]

1.4.3.1. Concentration de la solution

La concentration de la solution polymère influence le filage des fibres et contrôle la structure et la morphologie des fibres. Les solutions polymères à faible concentration forment des gouttelettes en raison de l'influence de la tension superficielle, tandis que les concentrations plus élevées interdisent la formation de fibres en raison d'une viscosité plus élevée. Des morphologies ondulantes dans les fibres ont été attribuées au séchage retardé et au comportement de relaxation des contraintes des fibres à des concentrations plus faibles. Plus la solution devient visqueuse (inférieure à la concentration limitant le processus), plus les fibres formées sont uniformes, et les diamètres des billes deviennent plus grands tandis que la distance moyenne entre les billes augmente avec l'augmentation de la viscosité de la solution. Lorsqu'un polymère solide est dissous dans un solvant, la viscosité de la solution est proportionnelle à la concentration du polymère. Une viscosité plus élevée conduit à un diamètre de fibre plus important, et des concentrations de polymère plus élevées entraîneront également des diamètres de nanofibres plus importants. Il a été constaté qu'à de faibles concentrations de solution, un mélange de billes et de fibres est obtenu, et lorsque la concentration de la solution augmente, la forme des billes passe de sphérique à fusiforme, et enfin des fibres uniformes avec des diamètres accrus sont formées en raison de la résistance à la viscosité plus élevée. La présence de billes dans les fibres centrifugées est un problème courant. La formation de billes dépend des différentes variables de traitement. Lorsque la vitesse de rotation est augmentée, la vitesse du jet est augmentée et la solution est retirée de la pointe plus rapidement. Lorsque le volume

de la gouttelette sur la pointe devient plus petit, la forme du cône de Taylor oscille et devient asymétrique. Cela conduit à la formation de billes.

I.4.3.2. Tension superficielle

La tension superficielle du polymère joue un rôle fondamental, et complexe, dans le filage centrifuge, interagissant de manière dynamique avec la force centrifuge pour déterminer la morphologie des nanofibres. La formation des nanofibres résulte d'une compétition entre ces deux forces. Initialement, la force centrifuge doit surpasser la tension superficielle pour initier la formation du cône de Taylor à l'orifice de la filière, étape cruciale pour le passage d'un flux continu à un jet fin. Une tension superficielle élevée s'oppose fortement à l'étirement du jet, favorisant la formation de gouttelettes plutôt que de fibres continues, compromettant ainsi la qualité du produit final. Cependant, la situation n'est pas aussi simple. Même en présence d'une tension superficielle importante, la force centrifuge peut, à des vitesses de rotation suffisantes, rassembler ces gouttelettes en un filament continu, limitant ainsi la rupture du jet. En définitive, bien que la tension superficielle puisse influencer la stabilité du jet et la formation de gouttelettes, la force centrifuge reste le facteur prédominant dans le processus de filage. À paramètres de vitesse de rotation et de débit constants, une réduction de la tension superficielle du polymère facilite la formation de nanofibres continues et uniformes, minimisant la formation de gouttelettes et améliorant ainsi la qualité et l'efficacité du processus de filage centrifuge[136].

I.4.3.3. Viscosité de la solution

La viscosité de la solution ou de la fusion polymère est un paramètre crucial régissant la formation des nanofibres par filage centrifuge, son influence étant déterminante sur la stabilité et la morphologie du jet. Une viscosité excessive crée une résistance interne importante, empêchant l'étirement efficace du jet sous l'effet de la force centrifuge. Les forces d'étirement sont alors insuffisantes pour surmonter la résistance visqueuse, conduisant à une difficulté voire une impossibilité de formation d'un jet fibreux continu. Dans le cas de solutions polymères, une viscosité trop élevée peut même induire un enchevêtrement moléculaire important, obstruant physiquement la filière et empêchant l'expulsion du matériau, comme indiqué par la référence. À l'opposé, une viscosité trop faible rend le jet instable et sujet à la fragmentation. La cohésion interne du jet est insuffisante pour résister aux forces centrifuges, conduisant à la formation de gouttelettes ou à la rupture du jet, particulièrement durant la phase d'étirement. La viscosité, influencée par la température et les propriétés intrinsèques de la solution, affecte non seulement la stabilité du jet, mais également la vitesse d'écoulement du polymère. Une

vitesse d'écoulement plus élevée, généralement associée à une viscosité plus faible (toutes choses égales par ailleurs), se traduit par un diamètre de nanofibre plus petit, démontrant l'interdépendance complexe entre la viscosité, la vitesse d'écoulement et la morphologie finale des nanofibres. [137] L'optimisation de la viscosité est donc essentielle pour obtenir des nanofibres continues, uniformes et de diamètre contrôlé.

1.4.3.4. Taux d'évaporation

Le taux d'évaporation du solvant dans le jet de solution polymère est un facteur déterminant de la morphologie et de la qualité des nanofibres produites par filage centrifuge. Un contrôle précis de ce taux est crucial pour optimiser le processus. Une évaporation rapide du solvant durant le trajet du jet vers le collecteur favorise un amincissement significatif du jet, conduisant à des nanofibres de diamètre réduit. Cependant, un taux d'évaporation trop élevé peut perturber la troisième étape de formation des fibres, soit l'étirement et le dépôt, en induisant une solidification prématurée du jet avant son étirement complet, résultant en des nanofibres de diamètre plus important et à la morphologie irrégulière. À l'inverse, un taux d'évaporation trop faible empêche un amincissement suffisant du jet, conduisant à la formation d'un film mince et continu sur le collecteur plutôt qu'à un réseau de nanofibres distinctes. Ce taux d'évaporation est lui-même influencé par une multitude de paramètres interdépendants, notamment l'apport de chaleur (température ambiante, chauffage assisté), le point d'ébullition du solvant, la tension superficielle de la solution, la pression de vapeur du solvant, les interactions solvant-soluté (affinité du solvant pour le polymère), et le mouvement de l'air autour du jet (ventilation, humidité). Une optimisation fine de ces paramètres est donc essentielle pour obtenir un taux d'évaporation optimal, permettant la production de nanofibres de haute qualité, avec un diamètre contrôlé et une morphologie uniforme [138].

1.4.3.5. Vitesse de rotation

La fabrication de fibres, notamment de nanofibres, par filage centrifuge repose sur la force centrifuge pour étirer un jet de polymère liquide. Cette force, proportionnelle au carré de la vitesse de rotation et au rayon de la buse ($F = m\omega^2r$), doit vaincre la tension superficielle des solutions polymères. L'accélération du fin jet de solution provoque simultanément l'étirement des chaînes polymères et l'évaporation du solvant. Une augmentation de la vitesse de rotation de la filière, et donc de la force centrifuge, entraîne un étirement plus important du jet, produisant ainsi des fibres de diamètre inférieur. Un équilibre délicat est nécessaire : une force excessive provoque des instabilités et la formation de perles, tandis qu'une force insuffisante empêche l'éjection. L'augmentation de la vitesse de rotation réduit généralement le diamètre

des fibres jusqu'à atteindre une vitesse critique au-delà de laquelle le processus devient instable. L'étude de Lu et al. sur les nanofibres de PAN confirme cette relation, montrant une augmentation du diamètre de 440 à 660 nm lorsque la vitesse de rotation passe de 4000 à 2000 tr/min [129]. Optimiser la vitesse de rotation est donc crucial pour obtenir des fibres de qualité uniforme, et des modèles plus sophistiqués sont nécessaires pour une meilleure prédiction du diamètre en fonction des paramètres du processus.

1.4.3.6. Distance entre la buse et le collecteur

La structure et la morphologie des fibres centrifugées sont facilement affectées par la distance buse-collecteur en raison de leur dépendance au temps de dépôt, au taux d'évaporation et à l'intervalle de fouettage ou d'instabilité. Une distance inappropriée, qu'elle soit trop courte ou trop longue, compromet la formation de fibres continues, favorisant l'apparition de défauts morphologiques tels que la formation de billes. Ce paramètre conditionne le temps de vol de la solution et, par conséquent, le temps d'évaporation du solvant, impactant directement le diamètre final des nanofibres et leur degré d'alignement. Une diminution de la distance buse-collecteur exige une augmentation de la vitesse de rotation du collecteur pour maintenir une tension superficielle suffisante et éviter la formation de billes. Deuxièmement, la nature du collecteur elle-même influence la morphologie des nanofibres. Un collecteur statique tend à produire des fibres plus fines et mieux alignées, tandis qu'un collecteur rotatif, particulièrement un collecteur cylindrique, permet d'obtenir des fibres plus épaisses mais également avec un meilleur alignement, notamment si celui-ci est équipé d'une électrode pour améliorer l'orientation électrostatique des fibres. Enfin, la vitesse de rotation du collecteur est un paramètre crucial pour contrôler l'alignement des nanofibres. Une vitesse de rotation modérée induit un certain degré d'alignement, alors qu'une vitesse plus élevée, en générant des forces de tension et d'étirement mécaniques, favorise un alignement plus marqué, accompagné d'une réduction du diamètre des fibres. Cependant, une vitesse excessive peut perturber la stabilité du jet et conduire à un dépôt aléatoire des nanofibres[139].

1.4.3.7. Diamètre de la buse

La morphologie des fibres peut également être influencée par d'autres paramètres opérationnels tels que le diamètre de la buse. Au lieu d'affecter directement la force centrifuge appliquée au jet de solution, la modification du diamètre de la buse peut modifier la structure de la nanofibre en contrôlant le débit massique du jet liquide. Une diminution du diamètre de la buse conduit généralement à un débit massique plus faible, ce qui à son tour restreint le diamètre de la fibre.

Une buse de diamètre trop important engendre un débit excessif, perturbant la formation d'un jet stable et fin. L'inertie du fluide devient prépondérante, menant à des instabilités hydrodynamiques et à la formation de gouttelettes au lieu de fibres continues, comme l'indique la référence. À l'opposé, un orifice de diamètre suffisamment petit permet un meilleur contrôle du débit, favorisant la formation d'un jet fin et cohérent. Ce contrôle précis du débit initial est essentiel pour obtenir des nanofibres de diamètre uniforme et de haute qualité. Des études ont en effet démontré une corrélation directe entre la réduction du diamètre de la buse et la diminution du diamètre final des fibres collectées[136].

Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales

Introduction

Dans ce chapitre, les matières premières utilisées, les différentes étapes expérimentales et les processus suivis, ainsi que les caractérisations effectuées, sont décrits de manière séquentielle et divisés en cinq sections principales :

- Introduction des matériaux et des réactifs chimiques utilisés pour les expérimentations ;
- Une description de l'élaboration de nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 ainsi que de leurs versions fonctionnalisées à l'aide de différents tensio-actifs. Nous examinerons également la solubilité et la dispersibilité de ces nanoparticules dans l'eau et dans divers solvants organiques ;
- Un bref aperçu du dispositif de filage par centrifugation sera présenté ainsi que l'optimisation des conditions de la synthèse de NFs PETre et de NFs composites PETre / Fe_3O_4 ;
- La présentation de différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les échantillons synthétisés ;
- Le potentiel des matériaux synthétisés comme systèmes de décoloration des eaux polluées par le colorant anionique vert du naphthol B, choisi comme polluant modèle. Et la description des méthodes expérimentales pour quantifier le colorant, en faisant varier les paramètres qui influencent le processus d'adsorption, les essais cinétiques et isothermes. Il présente aussi les modèles mathématiques employés pour ajuster les résultats expérimentaux.

II.1. Matériaux et produits

Cette partie est consacrée aux matériaux utilisés pour la synthèse des nanoparticules magnétiques et des NFs composites, y compris le polymère, les précurseurs, les agents dispersant et tensio-actifs, les solvants, et finalement le polluant modèle.

➤ *Polymère utilisé : Le polyéthylène téréphtalate recyclé*

Le poly (téréphtalate d'éthylène) recyclé (PETre) provenant de déchets plastiques domestiques de bouteilles PET recyclées a été sélectionné dans cette étude comme matrice support de nanoparticules Fe_3O_4 en raison de son excellente capacité à être transformé en fibres fines et uniformes, sa disponibilité à faible coût grâce au recyclage des déchets plastiques, ainsi que ses bonnes propriétés mécaniques qui sont essentielles pour les applications de support de nanoparticules.

Le poly(téréphtalate d'éthylène) (abrégé : PET ou en anglais : poly(téréphtalate d'éthylène)) est un thermoplastique semi-cristallin, polyester très populaire, est couramment utilisé dans les vêtements, les emballages alimentaires et liquides, ainsi que dans le thermoformage de matériaux [140]. Récemment, des recherches ont été menées sur la génération de nanofibres à partir de PET de qualité bouteille [141,142]. Outre les avantages environnementaux significatifs du recyclage, le filament PET recyclé constitue une source candidate exceptionnelle pour la fabrication [143,144].

La formule brute du PET est $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$ dont la structure moléculaire est présentée sur la Figure II-1

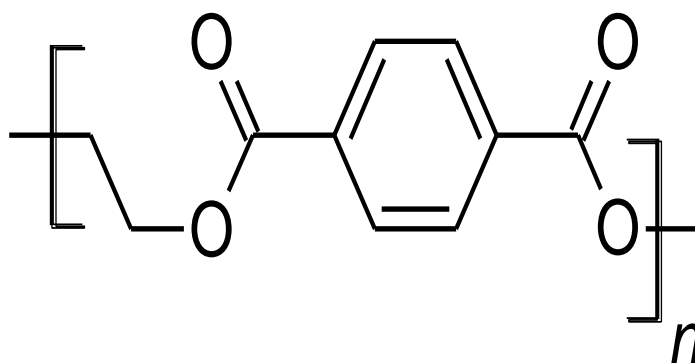


Figure II-1 : Motif répétitif du polyéthylène téréphtalate.

➤ *Les précurseurs*

Les réactifs chimiques utilisés pour la synthèse des nanoparticules Fe₃O₄ sont de qualité analytique et proviennent de plusieurs fournisseurs (Tableau II-1):

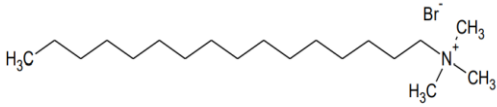
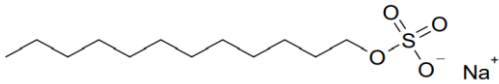
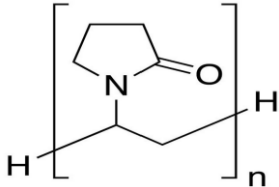
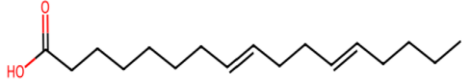

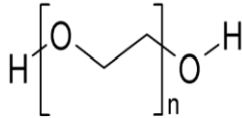
Tableau II-1 :Caractéristiques des réactifs utilisés.

Nom du Réactif	Formule	Pureté (%)	Masse Molaire (g/mol)	Fournisseur
Sulfate de fer (III) hexahydraté	Fe ₂ (SO ₄) ₃ .6H ₂ O	98	399.88	Sigma-Aldrich
Sulfate de fer (II) heptahydraté	FeSO ₄ .7H ₂ O	99.5	278.08	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de Sodium	NaOH	100	40	Merck
Acide chlorhydrique	HCl	35-37%	36.5	Sigma-Aldrich

➤ *Tensioactifs*

Différents tensioactifs ont été testés pour modifier la surface des nanoparticules magnétiques afin d'améliorer leurs désagréations dans la solution polymère, parmi trois catégories de tensioactifs : des tensioactifs non ioniques (PVP et PEG), agissant principalement par stabilisation stérique; des tensioactifs ioniques (SDS et CTAB), réduisant la tension superficielle et formant des micelles; et des tensioactifs amphipathiques (acides oléique et linoléique), modifiant la surface des nanoparticules pour favoriser leur dispersion. Leurs noms sont mentionnés ci-dessous (Tableau II-2):

Tableau II-2 : Nature et pureté des agents dispersants et tensioactifs utilisés.

Tensioactifs	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté	Fournisseur
Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$	364,45	98%	Sigma Aldrich
			
Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	288,38	99%	Sigma Aldrich
			
Polyvinylpyrrolidone (PVP) (C ₆ H ₉ NO) _n	10 000	99,9%	Sigma Aldrich
			
Acide Linoléique (AL) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	280.45	> 99%	Biochem
			
Acide Oléique (AO) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	282.47	> 99%	Biochem
			
Polyethylene Glycol (PEG-400)	400		Sigma Aldrich
			

➤ *Les solvants*

Les solvants organiques utilisés pour préparer les dispersions sont de haute pureté et proviennent des divers fournisseurs connus (Sigma-Aldrich, Alfa Aesar). Les solvants et leurs abréviations sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-3: Informations liées aux solvants utilisés.

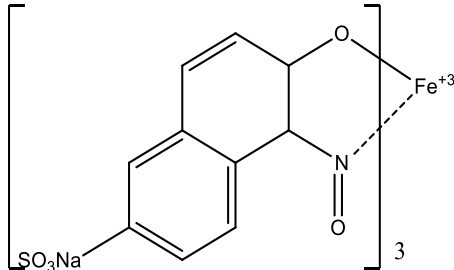
Solvant	Formule brute	Pureté	Fournisseur
Acétone (ACET)	CH ₃ COCH ₃	99,5%	Sigma-Aldrich
Acide trifluoroacétique (TFA)	CF ₃ COOH	99 %	Alfa Aesar
Dichlorométhane(DCM)	CH ₂ Cl ₂	99 %	Sigma-Aldrich
Ethanol (EtOH)	C ₂ H ₅ OH	96%	Sigma-Aldrich
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	(CH ₃) ₂ SO	99,8%	Sigma-Aldrich
Tétrahydrofurane (THF)	(CH ₂) ₄ O,cyclo	99,9%	Sigma-Aldrich
N, N-diméthylformamide anhydre (DMF)	HCON(CH ₃) ₂	99,8%	Sigma-Aldrich
Chloroforme	CHCl ₃	99,5%	Sigma-Aldrich
Toluène (TOL)	C ₆ H ₅ CH ₃	99,8%	Sigma-Aldrich
hexane (HEX)	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	97%	Sigma-Aldrich

➤ *Polluant organique modèle :*

Le Vert de Naphtol B (VNB): ou vert acide 1, a été choisi comme modèle représentatif des polluants organiques pour étudier les performances d'adsorption des matériaux préparés. Le Vert de naphtol B (VNB), est un colorant anionique de taille moyenne et d'indice C.I. 10020 (C₃₀H₁₅FeN₃Na₃O₁₅S₃), appartient à la famille des Xanthines des colorants nitrosés. Il se présente sous la forme de cristaux d'un vert sombre. Le Vert de naphtol B (VNB), est un colorant commercial important. En raison de sa couleur vive, de sa résistance à l'eau et de sa coloration facile, le VNB est largement utilisé comme colorant dans les industries du cuir et de la fourrure et comme teinture biologique dans l'industrie moderne. Cependant, le rejet direct du colorant VNB dans l'environnement entraîne une grave pollution de la vie aquatique et la mutagénicité pour l'homme [145]. En raison de la structure aromatique synthétique et complexe, le VNB est difficile à éliminer par biodégradation. De plus, en raison du pH élevé, concentration et saturation

élevée, il n'est pas économiquement réalisable d'éliminer le VNB des effluents d'eaux usées industrielles en utilisant des méthodes conventionnelles [146]. Il est commercialisé par Sigma-Aldrich, dont ses caractéristiques physico-chimiques et sa structure sont regroupés dans le Tableau II-4.

Tableau II-4:Caractéristiques physico-chimiques du colorant Vert de naphtol B (VNB).

Dénomination	Vert naphtol B	Structure chimique
Nom IUPAC	Trisodium ; 6-hydroxy-5-nitronaphtalène-2-sulfonate ; fer	
Formule brute	$C_{30}H_{18}FeN_3Na_3O_{15}S_3$	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	881.474	
Solubilité dans H ₂ O à 298 K (g.L ⁻¹)	160	
Pureté (%)	99	
λ_{max} (nm)	745	

II.2. Synthèse de nanoparticules magnétiques

La deuxième partie de ce chapitre implique l'élaboration de nanoparticules Fe_3O_4 et la modification de leur surface par fonctionnalisation avec des acides carboxyliques et des tensioactifs. Ainsi, une étude a porté sur l'investigation des solubilité et dispersibilité des NPMs. Cette approche spécifique a permis de rationaliser le processus de fabrication des nanocomposites PETre/ Fe_3O_4 par filage par voie solvant, en offrant un contrôle précis sur l'état de dispersion des particules tout au long de la fabrication et, par conséquent, dans les fibres de nanocomposites polymériques finales.

II.2.1. Synthèse de nanoparticules magnétiques Fe_3O_4 non fonctionnalisée

La synthèse de nanoparticules d'oxyde de fer constitue un domaine d'intérêt important pour de nombreuses recherches. Les nanoparticules magnétiques peuvent être obtenues à l'aide de méthodes chimiques, physiques ou biologiques, mais les procédures chimiques sont préférées en raison de leur simplicité et de leur efficacité [147]. Sur la base de la revue de la littérature réalisée dans la section précédente, nous avons choisi d'utiliser la

méthode de co-précipitation en milieu alcalin avec quelques modifications, suivant le protocole expérimental établi par Massart et al [148].

Le protocole expérimental présenté sur la Figure II-2 est décrit en détail comme suit :

Un mélange a été obtenu en dissolvant dans 150 mL d'eau distillée une quantité requise de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15,88 g) et $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (5,56 g) avec un rapport molaire $n(\text{Fe}^{2+})/n(\text{Fe}^{3+})$ de 1 :2, ce rapport est le même que celui relatif à la magnétite pure, qui est définie par une formule spécifique. $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$

La solution initiale, contenant à la fois des ions ferreux et ferriques, présente une couleur jaune orangé. Subséquemment, elle est chauffée à une température de 80°C et soumise à une agitation vigoureuse à 400 tr/min pendant 30 minutes. Par la suite, une solution de NaOH (3 M) a été ajoutée goutte à goutte dans la solution d'ions fer, le pH de la solution est surveillé en continu à l'aide d'un pH-mètre. L'ajout de NaOH est poursuivi jusqu'à ce que le pH atteigne 10. Aussitôt, un précipité noir se forme immédiatement et l'agitation magnétique a été poursuivie pendant 60 min supplémentaires pour assurer la nucléation et la croissance des nanoparticules de magnétite.

Ensuite le chauffage est interrompu et la solution contenant les nanoparticules est maintenue en agitation pendant une heure, jusqu'à ce qu'elle revienne à température ambiante. Cela permet la croissance des nanoparticules formées jusqu'à ce que tout le réactif soit épuisé.

Ensuite, le mélange a été centrifugé à 3000 tr/min pour récupérer les nanoparticules de Fe_3O_4 .

Finalement, le précipité a été soigneusement lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Ensuite, il a été soumis à plusieurs cycles de lavage avec de l'éthanol et de l'acétone. Ce processus a été répété trois fois jusqu'à ce que le pH atteigne la neutralité, afin d'éliminer complètement les résidus de précurseurs non réactifs et les éventuels coproduits formés.

De plus, le séchage des nanoparticules de Fe_3O_4 a été réalisé en deux étapes. Tout d'abord, les particules ont été placées dans une étuve à 70 °C pendant 24 heures, puis elles ont été séchées à 100 °C pendant 3 heures.

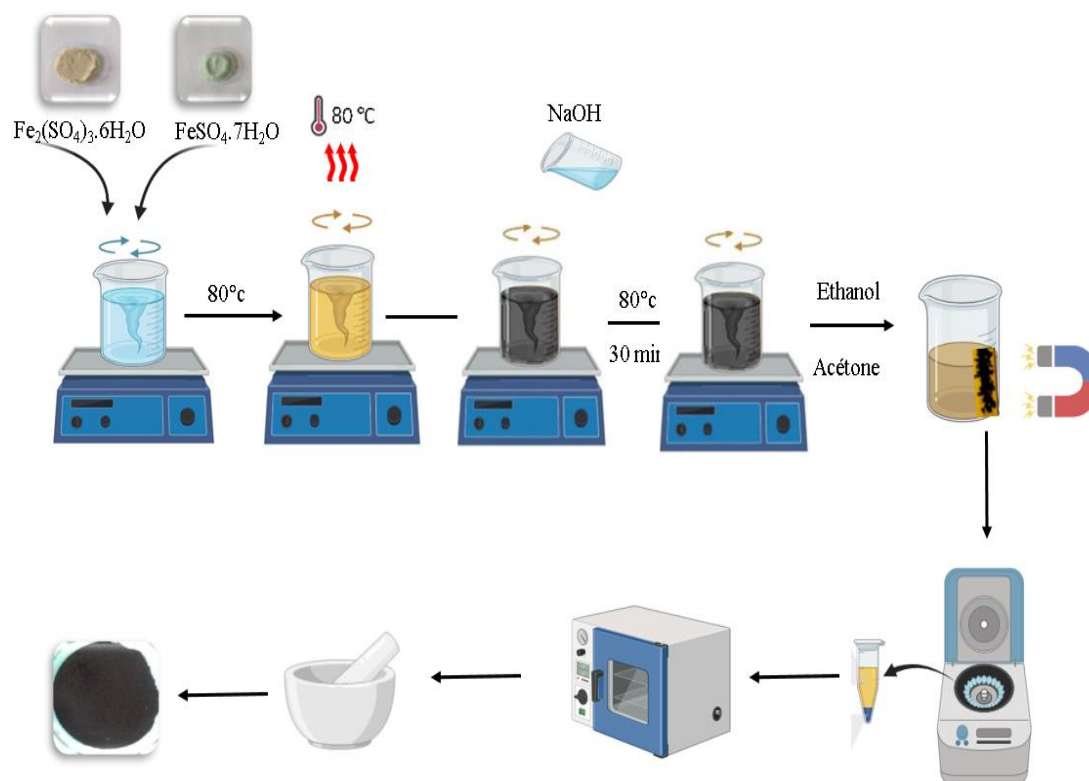


Figure II-2 : Illustration schématique de préparation des nanoparticules magnétique non fonctionnalisées.

II.2.2. Modification et fonctionnalisation des nanoparticules magnétiques par des surfactants

Dans cette étude, les tensioactifs sont utilisés pour modifier les nanoparticules magnétiques en fonctionnalisant leur surface. Des tensio-actifs telles que les CTAB, SDS, PVP, AO, AL et PEG largement développée afin d'obtenir des magnétites (Fe_3O_4) stables en solution, et tester la meilleure dispersion des nanoparticules magnétiques présentes dans la solution polymère. Différents surfactants dispersants ont été introduits et le meilleur a été sélectionné pour une dispersion ultérieure. Tous ces surfactants dispersants évitent l'agglomération des nanoparticules par effets stériques. L'ajout de ces tensioactifs entraîne une répartition fine et homogène des particules solides dans les milieux liquides qui assure la stabilité à long terme de ce système.

Le protocole de synthèse par co-précipitation de Fe_3O_4 décrit précédemment dans §(II.2.1) a été modifié afin d'obtenir de la magnétite fonctionnalisée avec des tensioactifs tels que le CTAB, le SDS, le PVP, l'AO, l'AL et le PEG. Pour ce faire, une étape supplémentaire a été ajoutée, consistant à ajouter la quantité appropriée de tensioactif à

la solution de sels ferreux et ferriques après l'ajout de NaOH. Le rapport molaire tensioactif/fer est fixé à 0.016, 0.45, 0.52, 0.54, 0.57, 0.83 pour les tensioactifs PVP, CTAB, AO, AL, SDS et le PEG respectivement. Le mélange est agité pendant 30 minutes à 80°C. Une fois la suspension ramenée à température ambiante, il est soumis aux ultrasons pendant 30 minutes afin de favoriser une dispersion homogène et de prévenir la formation d'agrégats qui se seraient formées. Après, les nanoparticules sont extraites afin d'être soumises à une étape de purification. Les étapes suivantes sont restées les mêmes que précédemment dans §(II.2.1).

Le protocole de synthèse utilisé pour obtenir des nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 fonctionnalisées est résumé dans la Figure II-3.

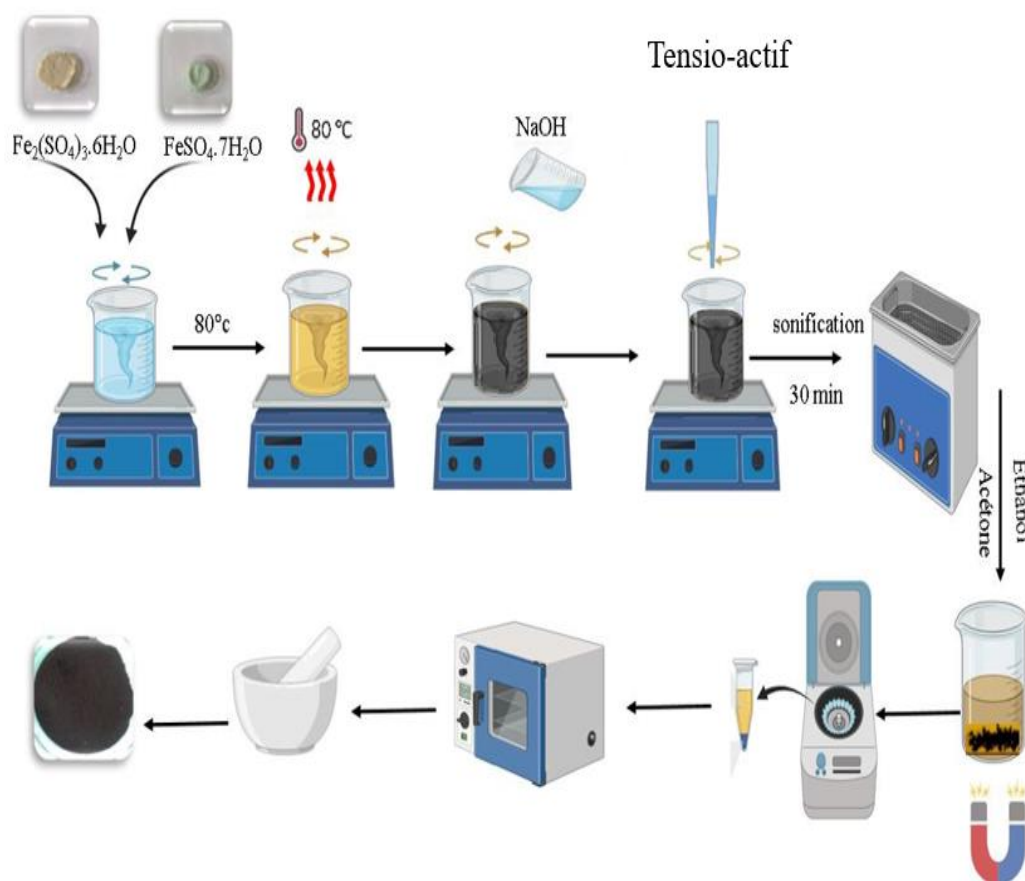


Figure II-3 : Illustration schématique de préparation des nanoparticules magnétique fonctionnalisées.

II.2.3. Synthèse de nanoparticules magnétiques Fe₃O₄ en milieu polyol

La synthèse de nanoparticules de Fe₃O₄ a été réalisée par voie polyol, utilisant un montage à reflux composé d'un ballon tricol équipé d'un thermomètre et d'un agitateur magnétique plongé dans un bain d'huile de silicone.

Expérimentalement, il s'agit de chauffer une solution de mélange de sel ferreux et ferriques respectant un ratio molaire de Fe²⁺/Fe³⁺ de 1/2 dans 100 ml de solvant polyol choisi (polyéthylène glycol PEG) sous agitation magnétique. L'ensemble est maintenu à 80 °C sous agitation magnétique constante jusqu'à dissolution complète du précurseur. Après 10 minutes, une solution de NaOH (4M), préparée séparément avec du PEG comme solvant afin d'assurer la compatibilité avec le milieu réactionnel, a été ajoutée goutte à goutte au mélange sous agitation vigoureuse jusqu'à atteindre un pH de 10. Par la suite, le mélange réactionnel est alors chauffé rapidement à 100°C puis maintenu à cette température pendant 30 minutes, puis chauffé rapidement jusqu'au reflux (280°C) et maintenue à ce niveau pendant une heure, jusqu'à l'apparition d'une coloration noire confirmant la synthèse des nanoparticules de magnétite. Après refroidissement à température ambiante, le produit noir est isolé par centrifugation, puis lavé à plusieurs reprises avec un mélange d'éthanol et d'acétone, et récupéré à l'aide d'un aimant. Ce cycle de lavage et de séparation magnétique est répété cinq fois. Les nanoparticules de magnétite sont ensuite séchées dans un four à 100 °C pendant 72 heures. Un simple test avec un aimant permet de vérifier que la totalité des particules est totalement attirée par celui-ci.

II.2.4. Test de dispersibilité

La dispersibilité de huit (8) types de nanoparticules de magnétite (Fe₃O₄ pur, Fe₃O₄@AL, Fe₃O₄@AO, Fe₃O₄@PEG, Fe₃O₄@Polyol, Fe₃O₄@CTAB, Fe₃O₄@PVP et Fe₃O₄@SDS) a été évaluée dans 10 solvants : l'eau, l'éthanol, l'acétone, le N,N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), Chloroforme (CHCl₃), Dichloromethane (DCM), Tétrahydrofurane (THF), le toluène (TOL) et le n-hexane (HEX) .Pour chaque nanoparticule et chaque solvant, une dispersion à 0,1 mg/ml a été préparée par sonication pendant 20 minutes.

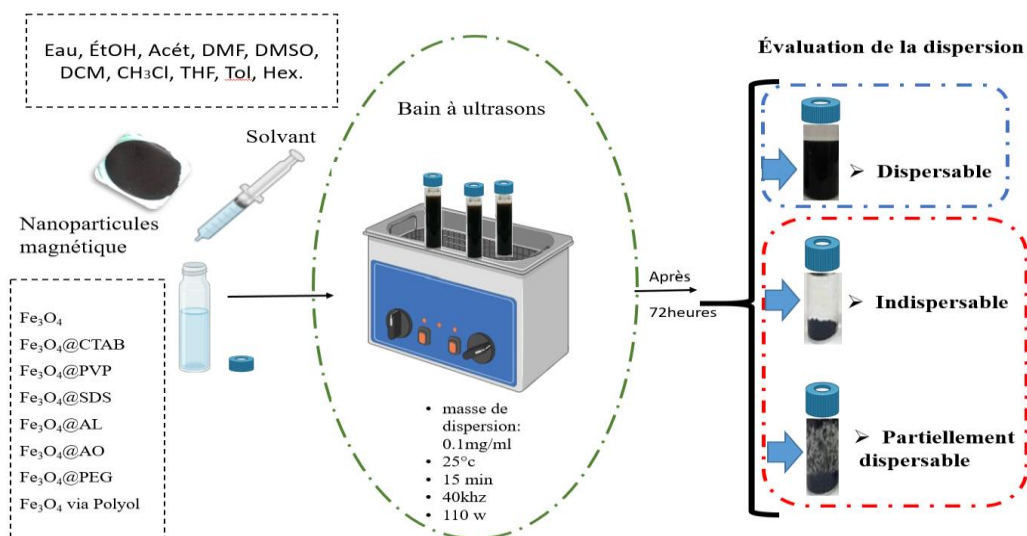


Figure II-4 : Illustration de test de dispersibilité de NPMs dans Différents Solvants.

II.3. Préparation des nanofibres (PETre) et nanofibres composites magnétiques (PETre /Fe₃O₄)

Dans cette étude expérimentale, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées pour explorer la relation entre les conditions de filage et les propriétés des fibres produites. Les conditions de filage comprenaient différentes concentrations en polymère, diamètre de l'aiguille, les vitesses de rotation, distance buse-collecteur et concentration en Fe₃O₄. L'objectif est de déterminer les combinaisons optimales de paramètres qui permettaient d'obtenir des fibres ultrafines de manière cohérente avec une morphologie homogène.

II.3.1. Préparation des copeaux PET recyclé Granulés de PET recyclés

Le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) utilisé dans cette étude a été obtenu à partir de bouteilles en plastique recyclé. Dans un premier temps, les bouteilles PETre usagées étaient collectées, nettoyées à l'eau, puis séchées. Les copeaux PETre ont ensuite été obtenus en découpant des bouteilles PET.

Les parties supérieures et inférieures des bouteilles ont été exclues. Les copeaux ont ensuite été lavés et rincés à l'acétone, puis séchés et préparés pour être utilisés dans les phases ultérieures.

II.3.2. Formulation de la solution PET recyclé et de la solution de PETre/Fe₃O₄

Des solutions PETre ont été préparées en dissolvant des quantités appropriées de copeaux de bouteilles PETre recyclées dans un mélange de solvants Acide trifluoroacétique/dichlorométhane TFA/ DCM (20:80 v/v). La solution de polymère PETre a été maintenue en agitation à température ambiante pendant 1 heure pour garantir une bonne dissolution.

Les solutions du mélange de PETre/Fe₃O₄ avec des concentrations souhaitées ont été préparées en dispersant des quantités appropriées de Fe₃O₄@AL.

Afin d'obtenir une dispersion homogène, le mélange a été agité magnétiquement pendant au moins 2 heures, ensuite passés aux ultrasons pendant 20 minutes juste avant le procédé de filage.

II.3.3. Le dispositif de filage par force centrifuge

Pour la production de nanofibres, nous avons réalisé un dispositif expérimental simple équipé d'un système de centrifugation. Une installation similaire à celle représentée sur la Figure II-5 a été réalisée au laboratoire. Elle est constituée d'un récipient cylindrique en téflon dont les dimensions sont de 2 cm de hauteur et 1,5 cm de diamètre. Ce récipient est équipé de deux buses reliées à des aiguilles pointues dont le diamètre varie de 0,3 mm à 0,7 mm. Afin que l'ensemble du dispositif puisse tourner, le conteneur est ensuite fixé à l'arbre d'un moteur électrique à courant alternatif qui tourne à des vitesses allant de 0 à 18 000 tr/min. La distance entre les pointes des aiguilles et le collecteur est fixée à 15 cm. Lorsque le dispositif tourne, la solution de nanoparticules polymères est expulsée des buses à travers le capillaire métallique de l'aiguille vers le collecteur. La force centrifuge générée par la rotation à grande vitesse, combinée à l'évaporation du solvant et à la friction de l'air, contribue à la formation de fibres polymères de taille micro ou nanométrique.

Le dispositif (home-made) utilisé dans cette étude a été placé dans une hotte chimique par mesure de sécurité puisque le procédé implique une évaporation de solvant. À la fin de l'expérience, le papier d'aluminium sur lequel se sont déposées les nanofibres, est séché dans une étuve à 60 °C durant la nuit.

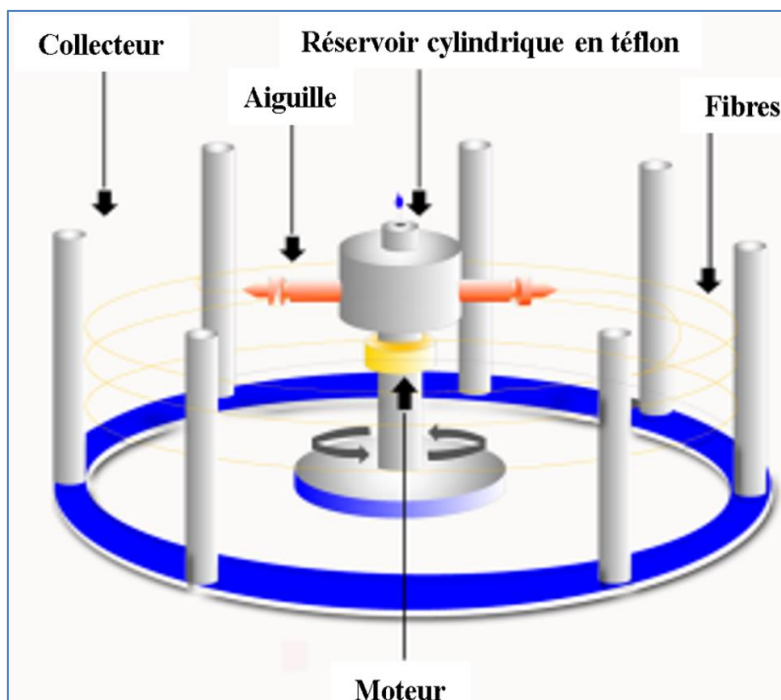


Figure II-5 : Illustration schématique de l'appareil de filage par centrifugation pour la préparation de nanofibres alignées.

II.3.4. Protocole d'optimisation des paramètres de filage par force centrifuge

Dans cette partie de notre travail, l'optimisation de la production des nanofibres PETre pur ainsi que des composites formés par le PETre et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AL}$ en utilisant la technique de filage à force centrifuge a été réalisée. Les conditions expérimentales du filage par force centrifuge, telles que la concentration de la solution, le diamètre de l'aiguille, la vitesse de rotation, La distance aiguille-collecteur, et l'effet de l'ajout de nanoparticules $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AL}$, ont été optimisées afin d'obtenir des nanofibres régulières, sans défauts et les plus fines possible, ainsi que l'obtention des meilleurs résultats en termes de production de fibres.

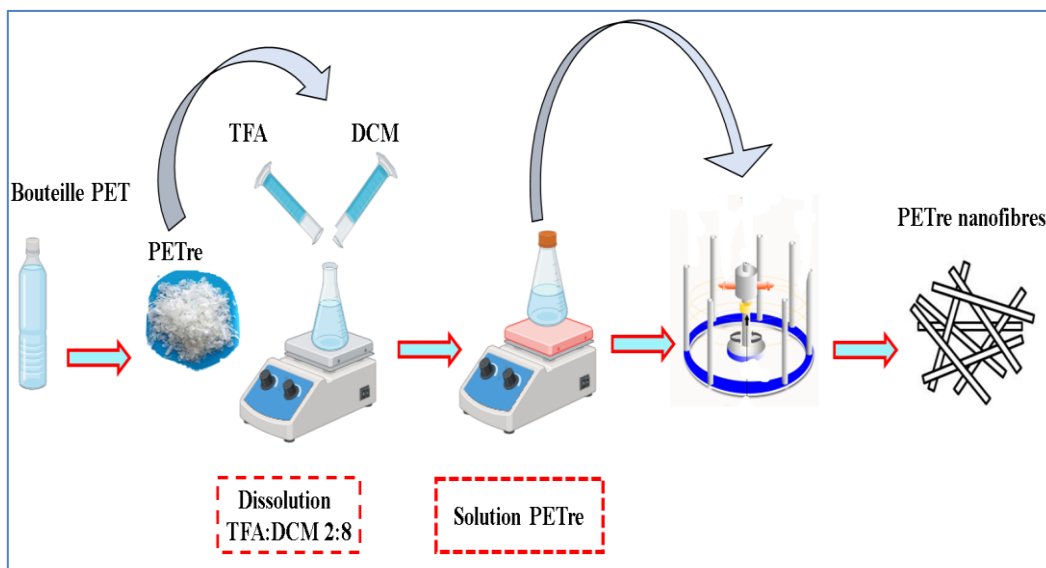


Figure II-6 : Schémas des étapes de filage par centrifugation du solution PETre.

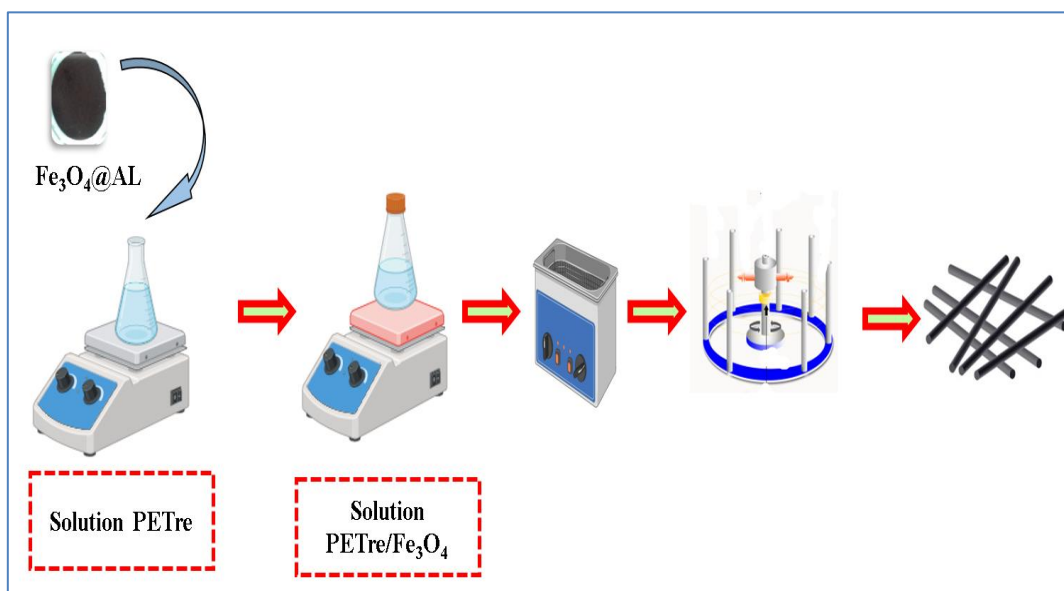


Figure II-7 : Schémas des étapes de filage par centrifugation du mélange PETre/Fe₃O₄.

La Figure II-6 illustre la méthodologie utilisée pour produire les nanofibres de PETre, tandis que la Figure II-7 représente la méthodologie utilisée pour fabriquer les nanofibres composites PETre/Fe₃O₄.

Pour parvenir à cette optimisation, il est essentiel de prendre en compte diverses expériences de filage et l’ajustement de ces paramètres est réalisé en ne faisant varier qu’un seul paramètre pour chaque nouveau filage. L’organigramme (Figure II-8) illustre la méthodologie employée.

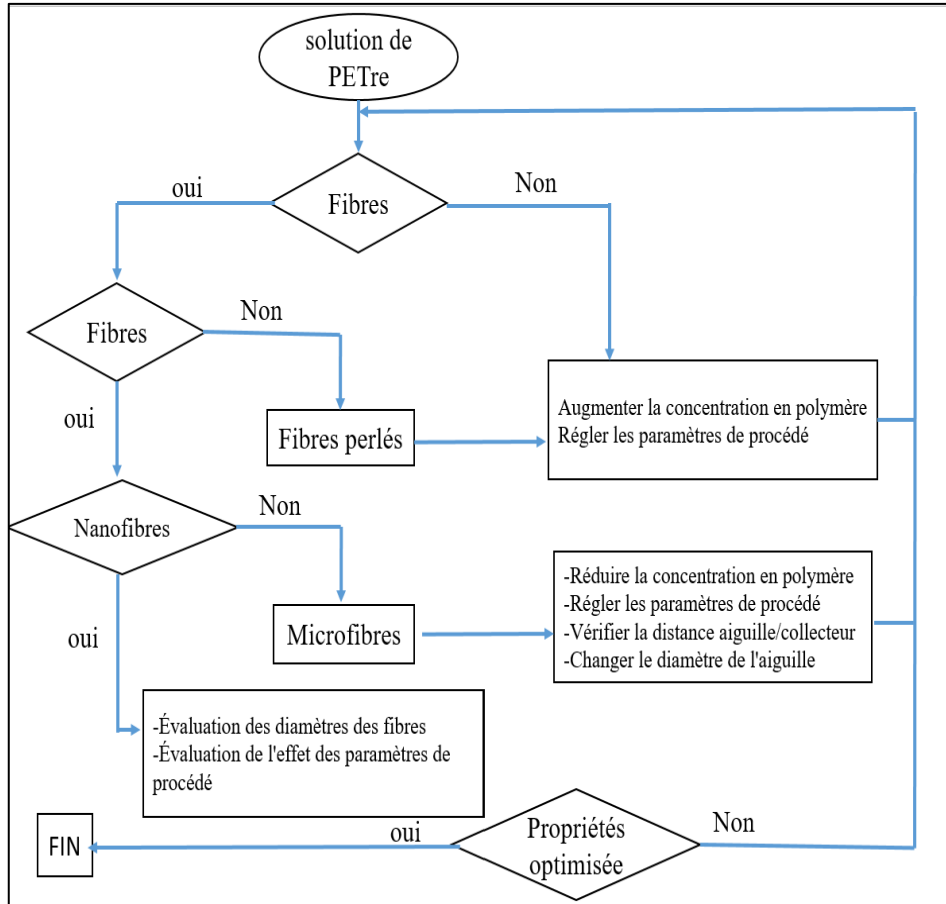


Figure II-8 : Organigramme pour l'optimisation des conditions de filage par force centrifuge de PETre pur.

Pour étudier l'effet de la concentration de la solution PETre sur le processus de filage, six solutions avec des concentrations de 9, 10, 11, 13, 15 et 17 % en poids ont été utilisées. La vitesse de rotation était fixée à 14000 rpm, la distance entre l'aiguille et le collecteur était maintenue à 15 cm, et le diamètre de la seringue utilisée était de 0,5 mm.

Des essais ont été menés pour évaluer l'effet de la vitesse de la rotation (7000, 10000, 14000, et 18000 tr /min) sur le processus de fabrication de nanofibres. Ces expériences ont été réalisées en maintenant une distance aiguille-collecteur constante de 15 cm, une concentration de solution de filage de 13% et un diamètre de l'aiguille de 0.5 mm.

L'impact du diamètre de l'aiguille sur la morphologie des fibres a été étudié en maintenant la concentration de la solution de filage à 13%, et en faisant varier le diamètre de l'aiguille à (0.3, 0.5 et 0.7 mm), la vitesse de rotation a été fixée à 18000 rpm, la distance l'aiguille-collecteur était maintenue à 15 cm.

Pour évaluer l'influence de la distance aiguille-collecteur sur la morphologie des fibres. Les paramètres expérimentaux suivants ont été maintenus constants : concentration de la solution de filage (13 %), vitesse de rotation (18 000 tr/min) et diamètre de l'aiguille (0,3 mm). Trois distances aiguille-collecteur ont été testées : 10, 15 et 20 cm.

Pour déterminer l'influence de la concentration des nanoparticules Fe_3O_4 sur la morphologie des fibres, différentes concentrations Fe_3O_4 ont été préparées par dispersion d'une quantité contrôlée de $Fe_3O_4@AL$ allant de 5 à 15 % en poids dans des solutions de PETre-DCM/TFA.

Les expériences ont été réalisées à température ambiante, dans l'air ambiant qui avait une humidité d'environ 50%. Les nanofibres ont été collectées sur du papier d'aluminium et séchées au four à 40 °C jusqu'à ce que leur poids se stabilise, afin d'éliminer tous les résidus de solvant, tels que le DCM et le TFA. Le tableau suivant (Tableau II-5) présente les détails expérimentaux des différents paramètres de filage qui ont été examinés.

Tableau II-5: Récapitulatif des conditions globales de filage pour la production de fibres de PETre et de composites PETre/ Fe_3O_4 .

	Concentration de solution polymérique % en poids	Vitesse de rotation (tr/min)	Diamètre de l'aiguille (mm)	Distance collecteur-aiguille(cm)	Fe_3O_4 % en poids
Effet de la concentration de la solution polymérique	9	14000	0.5	15	0
	10				
	11				
	13				
	15				
Effet de la vitesse de rotation	13	7000	0.5	15	0
		10000			
		14000			
		18000			
Effet du diamètre de l'aiguille	13	18000	0.3	15	0
			0.5		
			0.7		
Effet de la distance collecteur-buse	13	18000	0.3	10	0
				15	
				20	
Effet de la masse de Fe_3O_4	13	18000	0.3	15	5
					7.5
					10
					15

II.4. Techniques de caractérisation

Au cours de cette étude, nous avons fait usage de plusieurs techniques de caractérisation pour analyser et évaluer les propriétés des matériaux synthétisés sous forme de poudre ou nanofibres. Dans la section suivante, nous allons détailler les différentes méthodes de caractérisation des matériaux synthétisés comprenant : les études de diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB), La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), les mesures d'aimantation par Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse puissante non destructive et principalement utilisée pour la détermination de la cristallinité d'un matériau, l'identification des différentes phases cristallines présentes, leurs proportions ainsi que la taille des cristallites [149]. Cette technique repose sur l'exposition d'un échantillon à analyser à un faisceau monochromatique de rayons X de haute intensité. Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse une substance, les électrons de ses atomes émettent un rayonnement électromagnétique dans toutes les directions de la même longueur d'onde. Ces ondes diffusées par les électrons se disposent sous forme de réseau cristallin. L'interférence de ces ondes provoque une diffraction par le plan cristallin. Ainsi, chaque substance cristalline diffuse les rayons X sous la forme d'un motif de diffraction en fonction de sa structure atomique et moléculaire. Le motif de diffraction obtenu est enregistré sur un film de rayons X ou un détecteur électronique, puis analysé pour déterminer les propriétés structurales et morphologiques. L'interférence des rayons est alternativement constructive ou destructive (Figure II-9).

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont appelées pics de diffraction, qui sont déterminés par la loi de Bragg [149], équation (II-1).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

Où : n est l'ordre d'interférence ;

λ est la longueur d'onde du rayonnement incident utilisé;

d est la distance inter-planaire avec les indices de Miller (hkl);

θ est l'angle d'incidence.

Cette loi relie la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'angle de diffraction et à l'espacement de réseau dans un échantillon cristallin. Les rayons X diffractés sont ensuite détectés, traités et comptés. En balayant l'échantillon sur une plage d'angles 2θ , toutes les directions possibles de diffraction du réseau cristallin sont atteintes en raison de l'orientation aléatoire du matériau en poudre. [149] [150] [150]

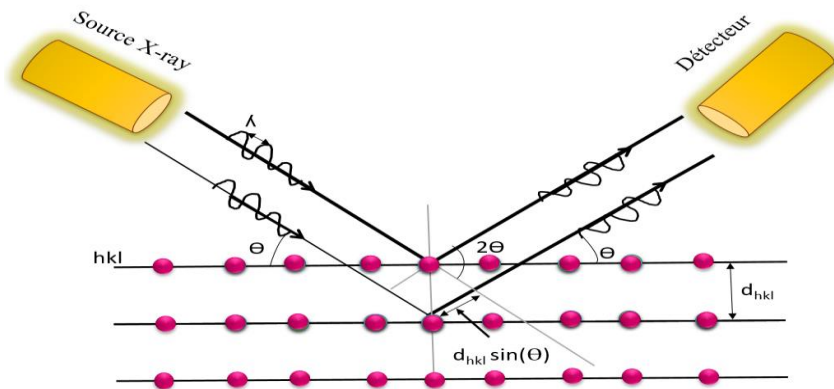


Figure II-9 : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

Les spectres de DRX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 sous rayonnement $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) à température ambiante, avec un angle de balayage 2θ allant de 20° à 80° par incréments de 0.02° , et une puissance de 45 kV-30 mA. L'objectif de cette analyse est la détermination des phases présentes dans les échantillons, la vérification de l'absence de phases secondaires, le calcul du paramètre de la maille unitaire ainsi que la détermination de la taille des particules. [150]

II.4.1.1. Analyse de la taille des cristallites et des microdéformations par diffraction des rayons X

Divers modèles ont été développés pour analyser les données de diffraction des rayons X et extraire des informations précieuses. Chaque modèle a ses avantages et ses limites, et le choix du modèle dépend des caractéristiques spécifiques du matériau analysé. En fait, calculer la taille des cristallites (D) avec une extrême précision est une tâche difficile. D'après la littérature, les différents modèles d'analyse des rayons X, y compris les modèles mentionnés dans cette thèse, sont des tentatives persistantes pour comprendre la microdéformation et calculer la taille des cristaux. Par exemple, selon la méthode de

synthèse, les cristallites peuvent avoir des formes différentes, et les dépendances mentionnées ici peuvent changer. Chaque modèle diffère des autres en essayant d'améliorer les résultats en traitant l'élargissement des pics. Plusieurs modèles, à l'exception du modèle de Scherrer, tiennent compte de la contribution de la microdéformation ainsi que de la taille des cristallites lorsqu'ils traitent l'élargissement des pics. Ensuite, les différents modèles diffèrent entre eux dans le traitement de la forme du pic et de la fonction appropriée, qui peut s'adapter étroitement au pic pour tenir compte de tous les détails contribuant à la formation de ce pic [151].

Une combinaison de ces modèles est souvent utilisée pour aboutir à une compréhension complète de la structure et des propriétés du matériau. Ci-après quelques-uns des modèles couramment utilisés :

1) Modèle de Scherrer :

L'équation de Scherrer est utilisée pour estimer la taille moyenne des cristallites d'un matériau à partir de l'élargissement des pics de diffraction. Elle suppose que l'élargissement du pic est uniquement dû à la taille des cristallites et ne tient pas compte d'autres facteurs comme la microdéformation. Le modèle de Scherrer est plus adapté pour traiter les particules de forme sphérique [151].

2) Analyse de Williamson-Hall (W-H)

L'analyse de W-H est une extension du modèle de Scherrer qui prend en compte les effets de taille et de la déformation du réseau (ϵ) sur l'élargissement des pics. Ce modèle se décline en trois approches [152,153] :

a) Modèle de déformation uniforme (UDM) :

Dans ce modèle, la déformation du réseau est supposée être uniformément répartie sur l'ensemble du cristal, ce qui entraîne un élargissement isotrope du pic.

b) Modèle de déformation de contrainte uniforme (UDMS) :

Le (UDMS) est un modèle développé qui suppose que la contrainte due à la déformation du réseau est harmonique sur toutes les directions du plan réticulaire.

c) Modèle de densité d'énergie de déformation uniforme (UDMED) :

Le (UDMED) est utilisé pour étudier la déformation anisotrope homogène du réseau dans toutes les orientations cristallographiques.

Pour (UDMS) et (UEDM), la déformation anisotrope peut être effectuée si le module d'Young est disponible pour le système ou peut être calculé.

3) *Le tracé taille-déformation (size-strain)*

Le tracé taille-déformation (size-strain) est utilisé dans certains modèles pour effectuer des examens de profil de pic. Il suppose que le profil de pic du DRX est un mélange de fonctions laurentiennes et gaussiennes, les fonctions de Lorentz sont identifiées sur les profils de DRX élargis en taille, et les fonctions gaussiennes sont annotées sur les profils élargis en déformation[152].

4) *Approche de Halder-Wagner (H-W) :*

La méthode H-W est une autre approche pour estimer la taille des cristallites et la microdéformation en utilisant les données de DRX. Elle implique l'ajustement d'une fonction de Voigt modifiée aux pics expérimentaux, en tenant compte à la fois des contributions instrumentales et de l'échantillon à l'élargissement des pics. Lorsque le chevauchement des pics de diffraction est faible, cette approche se concentre sur les pics aux angles faibles et modérés.

II.4.1.2. Analyse des diffractogrammes par la méthode de Rietveld

L'analyse consiste à comparer un diagramme de diffraction théorique, simulé à partir des paramètres structuraux et instrumentaux (paramètres de maille, positions atomiques, taille des cristallites, proportions de phases), aux données expérimentales. Cette comparaison permet de déterminer les propriétés cristallographiques de l'échantillon. La structure cristalline de référence du matériau étudié sert de point de départ, sous la forme d'un fichier CIF contenant ses paramètres de maille et positions atomiques. Ces paramètres sont alors affinés par un logiciel d'analyse Rietveld dans le but de minimiser un indice de fiabilité pondéré R_{wp} .

Les diagrammes de diffraction sont ajustés par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel d'analyse DRX « Match! » de Crystal Impact et des bases de données de l'International Centre for Diffraction Data (ICDD), et qui permet de calculer tous les paramètres structuraux, y compris les coordonnées atomiques et les paramètres de profil.

La qualité de l'ajustement Rietveld est évaluée à l'aide de facteurs de fiabilité tels que R_{wp} , R_B , R_{exp} et GOF, qui quantifient l'écart entre les intensités mesurées et calculées pour chaque point de mesure. [154] :

- Facteur de profil non pondéré R_p

$$R_p = 100 \times \frac{\sum |y_{i,o} - y_{i,c}|}{\sum |y_{i,o}|} \text{ en \%} \quad (\text{II-2})$$

Où $y_{(i,o)}$ est l'intensité du diffractogramme expérimental observée au point i et $y_{(i,calc)}$ est l'intensité du diffractogramme simulé au point i .

- Facteur de profil pondéré R_{wp}

$$R_{wp} = 100 \times \left(\frac{\sum w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2}{\sum w_i y_{i,o}^2} \right)^{1/2} \text{ en \%} \quad (\text{II-3})$$

$$w_i = \sqrt{1 / y_{(i,o)}} \quad (\text{II-4})$$

- Facteur attendu ($R_{expected}$)

$$R_{exp} = 100 \times \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_{i,o}^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II-5})$$

Où

N et P sont, respectivement, le nombre de points de données et le nombre de paramètres affinés.

- Facteur χ^2 ou "goodness of fit"

La qualité de l'ajustement est évaluée par le paramètre χ^2 appelé chi-square et le paramètre GOF, appelé "goodness of fit", qui est défini comme :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (\text{II-6})$$

$$\text{GOF} = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad (\text{II-7})$$

Il est également courant de calculer le "facteur R_B de Bragg" (II-8).

$$R_B = \sum |I_k - I_{k\text{cal}}| / \sum I_k \quad (\text{II-8})$$

Où I_k représente l'intensité intégrée observée de la $k^{\text{ième}}$ réflexion, et $I_{k\text{cal}}$ représente l'intensité intégrée calculée.

II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique analytique non destructive permettant l'identification des groupes fonctionnels présents dans un échantillon, via l'analyse de ses spectres d'absorption infrarouge. Cette analyse repose sur les vibrations moléculaires induites par l'interaction avec un rayonnement électromagnétique. [155,156].

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un Jasco 4100 avec une résolution de 4 cm^{-1} et la plage d'étude couvre $4\ 400$ à 450 cm^{-1} . Chaque spectre a été acquis en faisant une moyenne de 200 balayages. Les échantillons ont été analysés sous forme de pastille dans KBr (environ 1mg de l'échantillon /200 mg de KBr).

II.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique analytique quantitative thermique permettant d'étudier la stabilité thermique d'un matériau en mesurant la variation de masse d'un matériau en fonction de la température et du temps, dans une atmosphère contrôlée. Elle peut être utilisée pour évaluer la teneur en composés volatils (résidus de solvant, eau adsorbée, etc.), la stabilité thermique ou même les caractéristiques de dégradation. Un analyseur thermogravimétrique typique se compose d'une balance de précision avec une cellule d'échantillon située à l'intérieur d'un four à température contrôlée programmable. La température est généralement augmentée à un rythme constant pour provoquer une réaction thermique. Une variation de la masse de l'échantillon est mesurée pendant la rampe de température (gain de masse par oxydation ou perte de masse par évaporation/sublimation, par exemple) [157].

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur un appareil NETZSCH Jupiter STA 449. Entre 10 et 20 mg d'échantillons ont été chauffés de 25 à 600°C à une vitesse de 5°C/min sous un flux d'azote.

II.4.4. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie haute résolution largement utilisée pour caractériser la morphologie et la topographie de surface des matériaux, à des échelles nanométriques et micrométriques, dépassant les capacités des microscopes optiques. La MEB environnementale permet l'analyse d'échantillons non conducteurs sans préparation préalable. [157]. Les images (MEB) ont été prises avec un appareil de modèle (Zeiss Gemini SEM 300, Germany) en utilisant une tension d'accélération de 10 kV. Pour déterminer le diamètre moyen des fibres filées, nous avons mesuré une trentaine de fibres sélectionnés au hasard pour chaque image, en tenant compte de la profondeur de champ. Nous avons utilisé le logiciel « ImageJ » pour réaliser ces mesures, en analysant uniquement les fibres superficielles et en prenant en compte les différents angles.

II.4.5. Spectroscopie de rayons X à Dispersion d'Energie (EDX)

L'analyse élémentaire des échantillons a été réalisée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Cette technique exploite l'émission de rayons X caractéristiques, de chaque élément excité par un faisceau d'électrons, pour fournir une analyse qualitative et quantitative de la composition élémentaire. La composition élémentaire des matériaux synthétisés a été analysée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée à un microscope électronique à balayage (MEB), utilisant un Zeiss Gemini SEM 300, Germany

II.4.6. Les mesures d'aimantation par Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)

La caractérisation magnétique des matériaux a été effectuée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM, modèle Microsense®). Ce dispositif mesure l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué en détectant les variations de flux induites par la vibration d'un échantillon placé dans un champ magnétique variant de ± 15 kOe. Une sonde Hall assure la mesure précise du champ appliqué. L'analyse des cycles d'hystérésis

obtenus permet de déterminer le comportement magnétique (diamagnétique, paramagnétique, ferromagnétique ou superparamagnétique) et d'extraire les paramètres magnétiques clés : l'aimantation à saturation (M_s), l'aimantation rémanente (M_r) et le champ coercitif (H_c). Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante (300 K).

II.4.7. La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une technique qui permet de quantifier les concentrations de substances absorbantes en mesurant l'atténuation de la lumière qui traverse un échantillon. Ces mesures s'appuient sur la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation entre la densité optique observée et la concentration du soluté absorbant dans la région UV-Visible.

Dans notre étude, cette méthode de dosage a été employée pour mesurer la concentration résiduelle de VNB dans les solutions après adsorption, à un temps spécifique t (C_t) et/ou à l'équilibre (C_e). Les mesures ont été effectuées à la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} , soit 745 nm, en utilisant des courbes d'étalonnage préalablement établies (voir ANNEXE-I).

II.5. Application de l'adsorption du colorant Vert Naphtol B

Les méthodes qui se fondent sur l'adsorption jouent un rôle prépondérant dans l'élimination des substances polluantes, présentes dans les effluents industriels, qu'elles soient organiques ou inorganiques. Dans cette section, notre attention s'est portée sur l'évaluation des performances du matériau développé que nous avons fabriqué et caractérisé. Ce matériau est utilisé pour l'adsorption de polluant organique colorant, à savoir le vert naphtol B. Nous avons commencé une analyse approfondie de plusieurs paramètres afin d'identifier les conditions optimales pour retenir ce polluant. Tout d'abord, une étude cinétique a été réalisée pour déterminer le temps requis pour atteindre l'équilibre. Ensuite, nous avons étudié l'adsorption du Vert Naphtol B (VNB) à différents niveaux de pH. Enfin, pour déterminer la capacité maximale d'adsorption, nous avons établi les isothermes d'adsorption. Ces isothermes ont ensuite été modélisées à l'aide des trois principaux modèles, à savoir le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le model de temkin.

II.5.1. Essais d'adsorption en batch

Pour l'étude d'adsorption sur les nanofibres filées par centrifugation PETre/Fe₃O₄, des expériences d'adsorption ont été menées selon une méthode discontinue. Cette méthode consiste à placer une quantité connue d'adsorbant (0,025 à 0,125 g) dans un récipient contenant une solution d'un volume 100 mL de solution de colorant VNB sous l'effet d'une agitation magnétique 100rpm et à température ambiante (25±2°C) pendant des temps de contact de 10 à 50 minutes. La concentration initiale de colorant variait entre 20 et 100 mg/L (20 à 100 ppm). Le pH de la solution a été ajusté dans la plage de 2 à 6 en ajoutant des quantités appropriées de NaOH (0.1N) ou HCl (0.1N). Ensuite, les solutions ont été prélevées à des intervalles spécifiques, puis centrifugées à 1000 tr /min pendant 5 minutes. Le liquide surnageant non adsorbé a été analysé pour déterminer la concentration résiduelle du colorant en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible, et les lectures d'absorbance des échantillons ont été effectuées à $\lambda_{max} = 745 \text{ nm}$.

Les quantités(q_t) et (q_e) de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant à l'instant t et à l'équilibre ont été déterminées selon l'équation (II-9) et (II-10)respectivement.

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) * V}{m} \quad (\text{II-9})$$

Sachant que :

q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L) ;

C_t : Concentration du colorant (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption ;

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) * V}{m} \quad (\text{II-10})$$

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre

Les valeurs d'équilibre les plus élevées ont été utilisées pour définir la capacité d'adsorption maximale (q_{max}).

Le pourcentage d'élimination R% (l'efficacité de la décoloration) a été calculé selon l'équation (II-11):

$$R\% = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} * 100 \quad (\text{II-11})$$

II.5.2. Modèles cinétiques d'adsorption

Afin de déterminer le mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption du colorant VNB sur les nanofibres composites de PETre/Fe₃O₄ et les principaux paramètres régissant la cinétique de sorption, des modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et le model d'Elovich ont été étudiés.

Le modèle de pseudo-premier ordre est exprimé par les équations suivantes :

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (\text{II-12})$$

Où :

q_{eq} : quantité d'adsorption (mg/g) à l'équilibre ;

q : quantité d'adsorption (mg/g) à l'instant t (min) ;

k_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min⁻¹).

Le modèle de pseudo-deuxième ordre est exprimé comme suit :

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e t} \quad (\text{II-13})$$

Où :

q_{eq} : quantité d'adsorption (mg/g) à l'équilibre ;

q : quantité d'adsorption (mg/g) à l'instant t (min) ;

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-deuxième ordre (mg/g min).

Le modèle d'Elovich est exprimé comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta + 1) \quad (\text{II-14})$$

α : est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min)

β : est la constante de la désorption (g/mg)

II.5.3. Isothermes d'adsorption

Afin d'exploiter les données expérimentales d'équilibre de l'adsorption du colorant VNB sur les nanofibres de PETre /Fe₃O₄, les modèles d'isotherme de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliqués.

II.5.3.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose une adsorption monocouche avec une distribution uniforme de l'énergie sur une surface homogène et aucune interaction entre les molécules adsorbées. Le modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{II-15})$$

Où :

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;

k_L : constante d'isotherme de Langmuir (L /mg) ;

q_{eq} : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

C_{eq} : concentration du métal à l'équilibre (mg/ L).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (\text{II-16})$$

La valeur du facteur R_L indique la nature de l'adsorption : favorable ($0 < R_L < 1$), défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou irréversible ($R_L = 0$).

II.5.3.2. Modèle de Freundlich

Contrairement à l'isotherme de Langmuir, le modèle de Freundlich suppose une adsorption multicouche sur une surface adsorbante hétérogène avec une distribution non uniforme de l'énergie. Le modèle de Freundlich peut être exprimé comme suit :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II-17})$$

Avec :

C_e et q_e : grandeurs définies comme précédemment.

K_F : constante d'équilibre ou facteur de distribution de Freundlich (en L/g).

$1/n$: constante énergétique de Freundlich associée à l'intensité de l'adsorption. C'est un facteur d'hétérogénéité décrivant la distribution des sites.

Une valeur élevée de K_F indique une capacité d'adsorption maximale importante. De plus, une valeur de $(1/n)$ inférieure à 1 caractérise une adsorption favorable.

II.5.3.3. Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin, contrairement aux modèles de Langmuir (monocouche) et de Freundlich, décrit l'adsorption multicouche sur des surfaces hétérogènes. Il intègre les interactions entre molécules adsorbées et considère une distribution non uniforme des énergies de liaison, contrairement au modèle de Freundlich qui suppose une distribution exponentielle de ces énergies. Spécifiquement, le modèle de Temkin suppose une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation de la couverture de surface, postulant une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une valeur maximale. Cette hypothèse diffère de la relation logarithmique utilisée dans le modèle de Freundlich pour décrire la diminution de la chaleur d'adsorption. Plus performant que le modèle de Langmuir à des concentrations modérées, le modèle de Temkin permet la détermination des paramètres d'adsorption à partir des données expérimentales.

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln(K_T C_e) \quad (\text{II-18})$$

Où

B_T et K_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R : constante de gaz universel (8,314 K J/ mol),

C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l)

T : la température absolue

II.5.4. Modélisation et optimisation RSM-BBD et ANN

II.5.4.1. Plan expérimental RSM-BBD

L'optimisation des conditions d'adsorption du colorant VNB sur les nanofibres magnétiques a été réalisée à l'aide d'un plan d'expérience. Les plans d'expérience sont utilisés pour optimiser les conditions d'un système en limitant le nombre d'expériences nécessaires, par conséquent en réduisant le temps et minimisant les coûts

d'expérimentations [158]. Dans notre étude, la méthodologie de surface de réponse (RSM) avec le plan de conception de Box-Behnken (BBD) a été utilisée pour générer le plan expérimental et examiner les effets d'interaction entre les variables indépendantes, notamment le temps de contact, la concentration initiale de colorant, la masse d'adsorbant et le pH, afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement. Ce type de plan consiste à sélectionner un nombre limité de niveaux pour chaque facteur étudié. Nous avons utilisé un plan Box-Behnken (BBD) à quatre facteurs et trois niveaux chacun (-1, 0, +1), comme détaillé dans le Tableau II-6. Ce plan, incluant 3 réplifications au centre, a conduit à un total de 29 expériences, selon la formule (II-19) :

$$N = 2K(K - 1) + c_p \quad (\text{II-19})$$

Où k est le nombre de variables indépendantes et C_p est le nombre d'expériences au point central [159]. Les essais expérimentaux ont été proposés par le logiciel Design-Expert (Stat-Ease, version d'essai 11).

Tableau II-6: Domaine et niveaux expérimentaux de la variable indépendante

Facteurs	Niveaux		
	-1	0	+1
X_1 : Temps (min)	10	30	50
X_2 : concentration de VNB (mg/L)	20	60	100
X_3 : pH de Solution	2	4	6
X_4 : Masse d'adsorbant (g)	0.025	0.075	0.125

La matrice à trois niveaux créée par le design Box-Behnken avec les réponses obtenues expérimentalement pour l'adsorption du colorant VNB est présentée dans le Tableau II-7.

À partir de cela, le modèle polynomial d'ordre deux Equation (II-20) a été obtenu pour estimer le comportement du processus d'adsorption :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} X_i X_j \quad (\text{II-20})$$

Où Y est la réponse prédite du pourcentage d'adsorption de VNB, b_0 est une constante tandis que b_i , b_{ii} , et b_{ij} sont respectivement les coefficients linéaires, quadratiques et d'effet d'interaction X_i et X_j sont également les valeurs codées des variables [160]. De plus, L'analyse des données expérimentales a été effectuée à l'aide du logiciel Design-Expert.

Des modèles quadratiques ont été ajustés aux données, et leur adéquation a été évaluée à l'aide de l'analyse de variance (ANOVA), des coefficients de détermination (R^2 et R^2 ajusté), et de l'analyse graphique des surfaces de réponse (représentations 3D) ont permis de visualiser les effets individuels et les interactions entre les facteurs sur l'adsorption du colorant VNB. La significativité statistique du modèle et de ses termes a été déterminée par les tests de Fisher et de Student, respectivement. [161].

Tableau II-7: Matrice BBD à 4 facteurs et données expérimentales pour l'efficacité d'élimination des VNB

Facteurs expérimentaux				
Run	X ₁ : Temps min	X ₂ : Concentration VNB mg/L	X ₃ : PH	X ₄ : Masse adsorbant g
1	30	60	4	0.075
2	50	60	4	0.025
3	30	100	6	0.075
4	30	100	2	0.075
5	30	20	4	0.125
6	50	60	4	0.125
7	30	60	4	0.075
8	50	60	2	0.075
9	10	20	4	0.075
10	50	60	6	0.075
11	30	60	4	0.075
12	30	60	6	0.125
13	10	100	4	0.075
14	30	100	4	0.025
15	30	60	2	0.125
16	10	60	4	0.025
17	50	20	4	0.075
18	30	100	4	0.125
19	10	60	6	0.075
20	10	60	4	0.125
21	50	100	4	0.075
22	30	60	2	0.025
23	30	60	6	0.025
24	30	20	6	0.075
25	30	60	4	0.075
26	10	60	2	0.075
27	30	20	2	0.075
28	30	20	4	0.025
29	30	60	4	0.075

II.5.4.2. Réseau de Neurones Artificiels (ANN)

Les réseaux de neurones artificiels (Artificiel neural network) (ANN) imitent le fonctionnement des neurones biologiques en utilisant des fonctions non linéaires pour traiter les informations et produire des résultats [162]. À l'instar de la reconnaissance faciale humaine, qui identifie les individus non pas par la mémorisation de chaque visage, mais par la détection d'écart par rapport à un visage de référence (taille du nez, forme des yeux, etc.) Un réseau neuronal utilise un algorithme similaire, mais les neurones artificiels traitent l'information via une approche mathématique Figure II-10, les ANN apprennent à partir de données d'entrée en identifiant des patterns et des variations.

Le ANN est connu comme l'un des outils et méthodes de calcul les plus efficaces pour prédire et optimiser les paramètres d'exploitation des processus d'adsorption [163]. La structure de réseau la plus largement utilisée est le réseau de rétro propagation à plusieurs couches, également appelé perceptron multicouche (MLP) [164], contenant typiquement la couche d'entrée, une ou plusieurs couches cachées, et la couche de sortie [165].

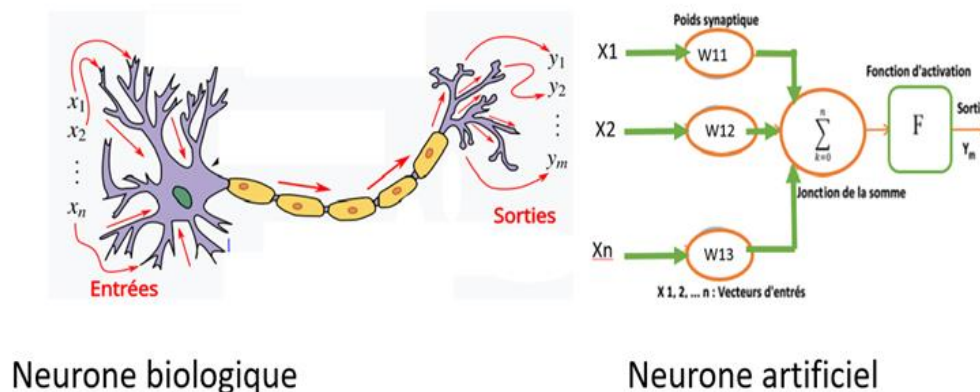


Figure II-10: Schéma général d'un réseau de neurones artificiels.

Ce processus s'appuie sur une architecture multicouche : une couche d'entrée reçoit les données, des couches cachées traitent ces données via des connexions pondérées et des fonctions d'activation, et une couche de sortie produit une prédiction. L'apprentissage se fait itérativement par rétropropagation, un algorithme qui ajuste les poids des connexions en fonction de l'écart entre la prédiction et la valeur réelle, optimisant ainsi la performance du modèle. Cette approche permet de modéliser des relations complexes non-linéaires entre les données d'entrée et la sortie souhaitée.

La technique du perceptron multicouche (MLP) utilisée dans cette étude a été développée dans MATLAB (The Math Works Inc. R2018b) avec un réseau de neurones à trois couches (entrée, cachée et sortie). La couche d'entrée comprend quatre neurones d'entrée qui représentent les variables indépendantes (temps de contact, concentration initiale de VNB, pH initial et masse de l'adsorbant). Un nombre optimal de neurones dans la couche cachée a été sélectionné, et un neurone artificiel représente l'efficacité de retrait dans la couche de sortie, où une fonction de transfert sigmoïde tangente (tansig) et une fonction de transfert linéaire (purelin) ont été utilisées dans les couches cachée et de sortie, respectivement.

La fonction de transfert sigmoïde tangente (tansig) et la fonction de transfert linéaire (purelin) sont données par les équations (II-21) et (II-22) respectivement :

$$f(\mathbf{X}) = \frac{2}{1 + e^{-x}} - 1 \quad (\text{II-21})$$

$$f(\mathbf{X}) = \mathbf{X} \quad (\text{II-22})$$

L'ensemble de données expérimentales obtenu en utilisant la RSM a été utilisé dans la modélisation du réseau de neurones. Ainsi, 70 % de l'ensemble de données a été utilisé pour l'entraînement, tandis que 15 % et 15 % des données ont été utilisées pour la validation et le test, respectivement.

Toutes les données d'entrée ont été mises à l'échelle dans la plage de [-1, 1], en utilisant la technique de normalisation mapminmax, pour laquelle la formule est donnée par l'équations (II-23):

$$Y = \frac{(Y_{\text{Max}} - Y_{\text{Min}}) \times (X - X_{\text{Min}})}{X_{\text{Max}} - X_{\text{Min}}} + Y_{\text{Min}} \quad (\text{II-23})$$

Où X , X_{Max} , et X_{Min} sont les données d'entrée réelles, les données d'entrée maximales et minimales.

Y , Y_{Max} , et Y_{Min} sont les valeurs cibles maximales et minimales.

Des paramètres importants tels que l'algorithme d'entraînement et le nombre de neurones dans les couches cachées ont été développés pour déterminer le modèle ANN performant

approprié. Trois algorithmes d'entraînement différents ont été utilisés, y compris l'algorithme de Levenberg–Marquardt (LM)[166], la régularisation bayésienne (BR) [167], et les algorithmes de gradient conjugué de Powell–Beale (CGP)[168]. Par conséquent, le nombre de neurones dans la couche cachée a été varié de 4 à 30, et les meilleures sélections ont été effectuées pour générer l'erreur quadratique moyenne minimale (MSE) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE) maximales, ainsi que le coefficient de détermination maximal (R^2) [169].

Ainsi, les données d'entraînement du réseau et les données simulées ont été comparées pour confirmer les modèles conçus, et le meilleur modèle ANN a été finalement établi.

Chapitre III. Résultats & discussions

Introduction

Ce chapitre analyse les résultats obtenus à partir des expériences menées selon la méthodologie du chapitre précédent. Il inclura l'étude des propriétés des nanoparticules magnétiques synthétisées et à l'optimisation de la préparation des nanofibres par filage centrifuge. L'analyse des résultats obtenus s'appuiera sur les données issues de diverses techniques de caractérisation. De plus, ce chapitre abordera également l'application d'intérêt sélectionnée pour cette thèse, à savoir l'élimination du colorant vert naphthol B par adsorption sur les nanofibres. Les isothermes et cinétiques d'adsorption seront notamment étudiées.

Enfin, les résultats de l'optimisation et de la modélisation réalisées dans le but d'obtenir un taux d'élimination maximal du colorant dans des conditions optimisées seront présentés et analysés.

Ce chapitre est divisé en trois parties où sont regroupés les différents travaux de recherches menés au cours de ce travail.

III.1. Caractérisation et étude des propriétés des nanoparticules magnétiques synthétisées

Diverses techniques de caractérisation ont été employées pour étudier les matériaux synthétisés, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, les microscopies électroniques en balayage et en transmission et les mesures de magnétisation. Ces analyses ont permis d'examiner l'influence de différents types de tensioactifs, notamment des agents cationiques (bromure de cetyltriméthylammonium CTAB), anioniques (dodécylsulfate de sodium SDS) et non ioniques (polyéthylène glycol PEG, polyvinylpyrrolidone PVP), ainsi que d'acides gras comme l'acide oléique et l'acide linoléique, sur les propriétés des nanoparticules de Fe_3O_4 . De plus, l'effet des méthodes de synthèse, telles que le procédé polyol et la coprécipitation, a été étudié et comparé. Enfin, l'influence des paramètres de filage sur la morphologie et les propriétés des nanofibres a également été investiguée.

III.1.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de Fe_3O_4 pur et de Fe_3O_4 modifié avec divers tensioactifs a permis d'identifier la phase, la pureté et les structures cristallines des nanoparticules magnétiques (NPMs).

La Figure III-1 présente les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X (DRX) de poudres de nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AL}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SDS}$, et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$, Fe_3O_4 synthétisées par voie polyol. Ces diffractogrammes affichent des spectres caractéristiques de la phase spinelle de la magnétite, indexés selon la structure cubique de l'oxyde de fer (Fe_3O_4). Les profils de diffraction observés correspondent aux plans cristallins (220), (311), (400), (422), (511) et (440), et sont en accord avec le modèle standard (fiche JCPDS n° 88-0315) appartenant au groupe d'espace Fd-3m. Cela indique la formation d'une phase de magnétite pure.

Le fond observé est dû à la fluorescence du fer (Fe) présent dans le Fe_3O_4 . L'anode en cuivre du diffractomètre génère des rayons X qui excitent les atomes de fer, provoquant une fluorescence. Cet effet est particulièrement intense pour les petites particules, où le fort fond masque les pics de Bragg élargis. Plusieurs solutions existent pour atténuer ce problème : utiliser un tube à rayons X avec une anode différente (le molybdène (Mo) ou le cobalt (Co).), ajouter un monochromateur au faisceau diffracté, ou recourir à un synchrotron pour des rayons X de haute énergie.

La comparaison des profils de diffraction des rayons X des nanoparticules de magnétite avant et après fonctionnalisation montre une diminution de l'intensité et un élargissement des pics de diffraction après traitement. La diminution d'intensité est attribuée à une couche amorphe d'agent de fonctionnalisation recouvrant les particules, masquant ainsi le signal cristallin du Fe_3O_4 . L'élargissement des pics, plus marqué avec les tensioactifs, suggère une réduction de la taille des cristallites ou une augmentation des défauts cristallins.

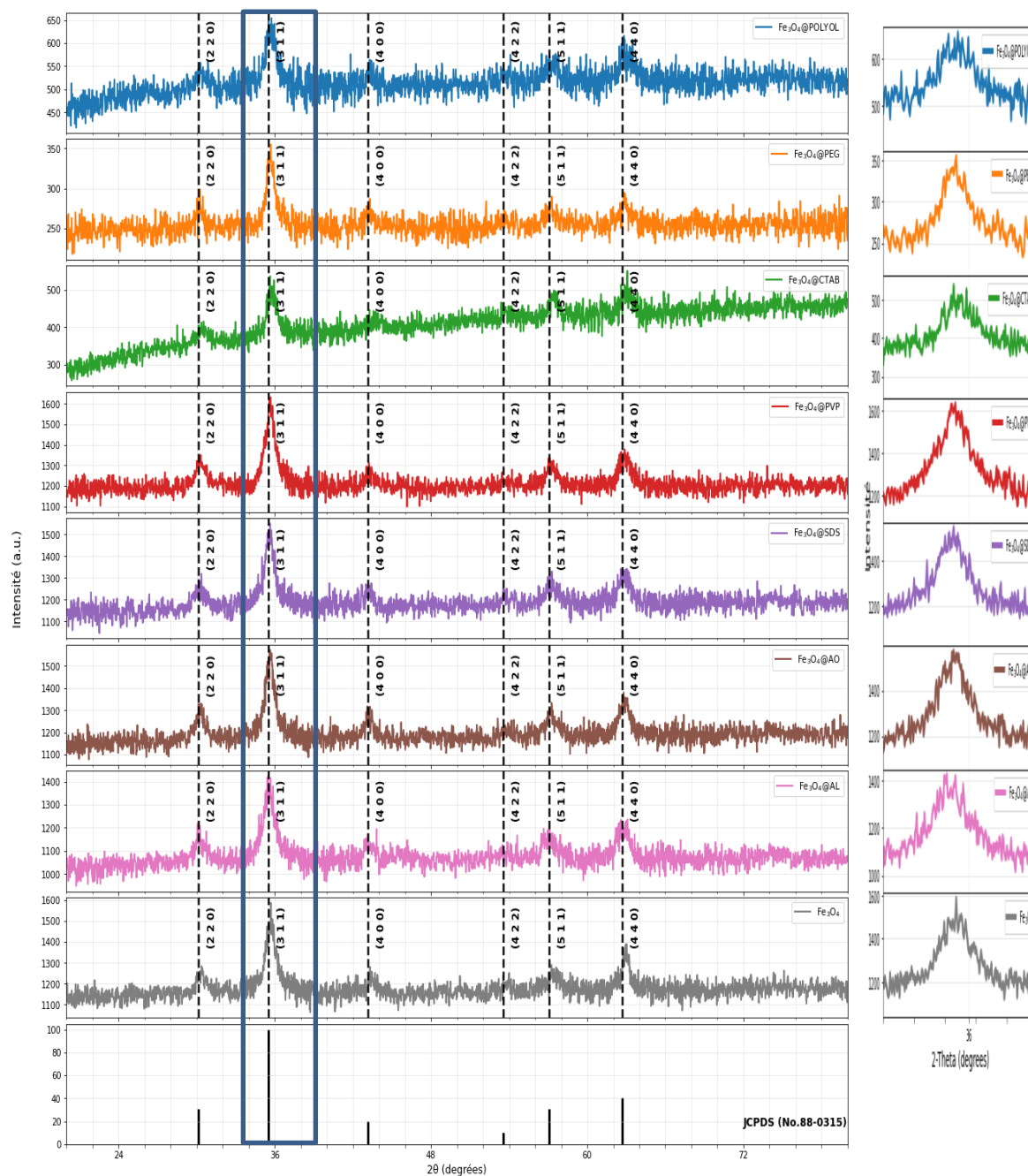


Figure III-1 : DRX de NPMs de Fe_3O_4 , Fe_3O_4 via Polyol, Fe_3O_4 @PEG , Fe_3O_4 @AO, Fe_3O_4 @AL, Fe_3O_4 @CTAB , Fe_3O_4 @SDS, Fe_3O_4 @PVP, et JCPDS 88-0315.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X a fourni des informations importantes sur les propriétés structurales ; la phase, la déformation du réseau (ϵ) et la taille des cristallites (D). Les cristaux présentant des défauts ou des imperfections sous la forme de dislocations ou d'atomes vides dans le réseau produisent une taille et une distribution inhomogènes des cristallites, comme indiqué dans les références. [170–172]

Calcul des paramètres de maille et Identification des phases

Comme les poudres magnétiques synthétisées dans cette étude se sont avérées être de phase cubique, leur paramètre de maille a (Å), a été calculé en déterminant d'abord l'espacement interréticulaire ' d_{hkl} ' à l'aide de l'équation de Bragg (III-1),

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III-1})$$

à partir de la longueur d'onde des rayons X ' λ ', de l'angle de diffraction ' θ ', et des indices de Miller h , k et l des pics de diffraction observés.

Une fois l'espacement interréticulaire d_{hkl} connu, il peut être introduit dans la loi de Bragg pour calculer le paramètre de maille ' a ', et les volumes de la maille unitaire sont déterminés à partir des équations (III-2) et les résultats sont présentés dans (annexe 1)

$$a = d_{(h,k,l)} * \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (\text{III-2})$$

Où :

$d_{h,k,l}$ représente la distance inter-réticulaire mesurée expérimentalement

a est le paramètre de maille du matériau

h , k , l sont les indices de Miller qui définissent les plans cristallographiques considérés

Le tableau récapitulatif des réflexions de Bragg observés depuis les diffractogrammes RX de NPs de Fe_3O_4 , Fe_3O_4 via Polyol, Fe_3O_4 @PEG, Fe_3O_4 @AO, Fe_3O_4 @AL, Fe_3O_4 @CTAB, Fe_3O_4 @SDS, Fe_3O_4 @PVP. (Annexe1)

De plus, Une estimation précise de la constante de réseau a été effectuée à l'aide de la méthode d'extrapolation de Nelson–Riley (NR) en minimisant à la fois les erreurs systématiques et aléatoires. Les valeurs du paramètre de maille obtenues à partir de chaque plan réfléchi ont été tracées en fonction de la fonction NR.

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (\text{III-3})$$

Une régression linéaire a été obtenue et les valeurs précises ou les vrais paramètres de maille ont été déterminés par extrapolation de ces droites à $F(\theta) = 0$, comme le montre la Figure III-2 et les figures dans l'annexe 2.

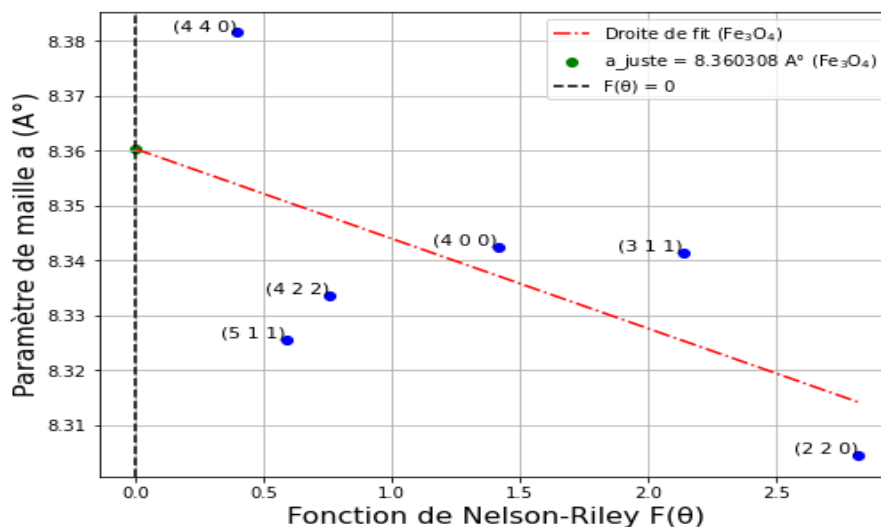


Figure III-2 : Paramètres de maille des nanoparticules de Fe₃O₄.

Les valeurs des constantes de maille pour Fe₃O₄ pures et fonctionnalisées ont également été résumées dans le Tableau III-1, et sont en bon accord avec les valeurs rapportées [173–175]

Tableau III-1: Paramètres de maille de NPs de Fe₃O₄, Fe₃O₄ via Polyol, Fe₃O₄ @PEG, Fe₃O₄ @AO, Fe₃O₄ @AL, Fe₃O₄@CTAB, Fe₃O₄@SDS, Fe₃O₄ @PVP.

Echantillons	a (Å)	Volume (Å ³)	Densité (g/cm ³)
Fe ₃ O ₄	8.36030	584.34	5.26
Fe ₃ O ₄ via Polyol	8.42797	598.64	5.14
Fe ₃ O ₄ @PEG	8.35215	582.63	5.28
Fe ₃ O ₄ @AO	8.35045	582.28	5.28
Fe ₃ O ₄ @AL	8.34825	581.82	5.29
Fe ₃ O ₄ @CTAB	8.33404	578.85	5.31
Fe ₃ O ₄ @SDS	8.40734	594.26	5.18
Fe ₃ O ₄ @PVP	8.35136	582.47	5.28

L'analyse des paramètres de réseau et des volumes de maille des nanoparticules de Fe₃O₄ synthétisées révèle des écarts par rapport à la valeur théorique de la magnétite en vrac (a ≈ 8.396 Å [174]). La méthode polyol, réalisée à 298 °C (température significativement supérieure aux 80 °C typiques de la coprécipitation), a conduit à un paramètre de maille

de 8,42797 Å et à un volume de maille de 598,64 Å³. Cette expansion est cohérente avec une dilatation thermique à haute température. La fonctionnalisation avec du SDS a donné un paramètre de maille légèrement supérieur (8,40734 Å), suggérant une structure moins compacte, potentiellement due à l'incorporation de molécules de SDS dans le réseau cristallin et/ou à la présence de défauts ponctuels. Inversement, le CTAB a entraîné un paramètre de maille plus faible (8,33404 Å) et un volume de maille de 578,85 Å³, indiquant une structure plus compacte. Ceci pourrait également être attribué à l'incorporation de CTAB, mais avec un effet structural différent de celui du SDS. Les paramètres de maille intermédiaires obtenus avec d'autres surfactants (PEG, AO, AL, PVP) soulignent la sensibilité de la croissance cristalline à la nature du surfactant utilisé. Afin de quantifier les contraintes de réseau et de mieux comprendre les mécanismes à l'origine des variations de paramètres de maille, une analyse plus approfondie est nécessaire. Un affinement Rietveld des données de diffraction X permettra de déterminer précisément les paramètres de maille, de détecter d'éventuelles phases secondaires et de quantifier les distorsions du réseau cristallin. Simultanément, une analyse de Williamson-Hall permettra de séparer les contributions de la taille des cristallites et des microdéformations à l'élargissement des pics de diffraction, permettant ainsi une quantification précise des contraintes de réseau. La combinaison de ces deux analyses fournira une description quantitative et complète de la microstructure des échantillons.

III.1.1.1. Affinement structural de Rietveld des nanoparticules Fe₃O₄ (magnétite) pure et fonctionnalisées

Notre travail de recherche effectué nécessite une étude approfondie par diffraction des rayons x afin de mieux comprendre l'impact des tensioactifs et analyser les changements structuraux (paramètres de maille, transformations de phases) et microstructuraux (taille moyenne des cristallites, microdéformations, densité de dislocations, défauts plans, etc.) sur les poudres de Fe₃O₄. Pour cela, un programme d'affinement des spectres DRX capable de fournir l'ensemble des informations recherchées a été utilisé.

Le profil des raies de diffraction pour tous les échantillons notés Fe₃O₄ et Fe₃O₄ fonctionnalisées ont été affinés par la méthode de Rietveld, en utilisant le logiciel Match3. Ce logiciel exige l'introduction de certains paramètres liés à la structure et au profil de diffraction.

L'analyse quantitative par la méthode de Rietveld pour tous les échantillons de Fe₃O₄ purs et fonctionnalisés montre que tous les motifs de diffraction peuvent être interprétés comme une seule phase majeure de structure spinelle cubique inverse à faces centrées (groupe d'espace Fd3m, n° : 227).

Le motif de diffraction des échantillons de Fe₃O₄ fonctionnalisés suit une tendance similaire au Fe₃O₄ pur, confirmant que la fonctionnalisation avec les tensioactifs n'altère pas la structure cristalline des nanoparticules de Fe₃O₄. Cependant, l'intensité des pics a légèrement diminué en raison de la fonctionnalisation avec les tensioactifs [176,177].

Les paramètres de maille calculés à partir des données de diffraction pour les échantillons étudiés sont présentés dans le Tableau III-2. De plus, le Tableau III-3 répertorie également les paramètres de qualité des motifs affinés ont été vérifiés, tels que la qualité de l'ajustement (GOF), (χ^2), le paramètre résiduel pondéré (R_{wp}), le facteur de Bragg (R_B) et le paramètre résiduel attendu (R_{exp}). Les valeurs de ces paramètres, indiquent que les échantillons dérivés sont de haute qualité et que les affinements sont efficaces.

Les résultats de l'affinement Rietveld, comprenant les profils observés et calculés, pour tous les échantillons Fe₃O₄ ainsi que pour l'échantillon Fe₃O₄ fonctionnalisé, sont rassemblés respectivement sur la Figure III-3.

Après l'affinement du profil, Les pics observés sont approximativement coïncidents avec les pics calculés, ce qui peut être observé sur une ligne représentant la différence entre l'intensité observée et l'intensité calculée. Ceci justifie les valeurs présentées dans le Tableau III-3 et démontre le caractère satisfaisant du raffinement.

L'affinement Rietveld montre que les différentes procédures de synthèse donnent des résultats similaires en termes de paramètres de réseau pour les NPMs; les valeurs des paramètres de réseau se situent entre celles rapportées pour le Fe₃O₄ massif [178] et le γ -Fe₂O₃ [179]

Le Fe₃O₄ non fonctionnalisé présente un paramètre de maille de 8,35908 Å, légèrement inférieur à la valeur de référence ($\approx 8,39$ Å), ce qui s'explique, probablement en raison des effets de taille et de surface inhérents aux nanoparticules. La fonctionnalisation avec des molécules organiques modifie ce paramètre. Des molécules de petite taille (AO, AL) induisent une faible augmentation (8,36200 Å et 8,36086 Å respectivement), tandis que

(PEG, PVP) entraînent une augmentation plus significative (8,3840 Å et 8,3953 Å respectivement), reflétant l'encombrement stérique. Le SDS (8,3816 Å) et le CTAB (8,3666 Å), induisent des augmentations intermédiaires.

L'introduction de surfactants dans le processus de synthèse conduit à une diminution significative de la taille des cristallites de Fe₃O₄, observée entre 7,1 et 14,1 nm, comparativement à 16,3 nm pour les nanoparticules synthétisées sans surfactant. Cette réduction de taille, variant selon le type de surfactant utilisé, apporte une confirmation expérimentale de l'hypothèse d'une inhibition de la croissance cristalline.

Tableau III-2: Tableau récapitulatif des paramètres extraits par affinement Rietveld avec le système cristallin Cubique et le groupe d'espace Fd-3m(#227)

Échantillon	Maille a (Å)	Vol: (Å ³)	Densité g/cm ³	UVW(Profil)			Taille (nm)
				U	V	W	
Fe ₃ O ₄	8.35908	584.1	4.633	0.11406	0.07812	0.3136	16.3
Fe ₃ O ₄ @AO	8.36200	584.7	5.337	1.41617	0.03422	0.3696	8.3
Fe ₃ O ₄ @AL	8.36086	584.5	4.711	0.50537	0.00037	0.4619	11.4
POLYOL	8.3636	585	4.722	1.06903	0.03629	0.5184	8.8
Fe ₃ O ₄ @PEG	8.3840	589.3	4.599	0.47752	0.01473	0.3081	12.5
Fe ₃ O ₄ @PVP	8.3953	591.7	5.668	0.18886	0.08448	0.7357	11.7
Fe ₃ O ₄ @SDS	8.3816	588.8	3.873	0.35490	0.01457	0.2668	14.1
Fe ₃ O ₄ @CTAB	8.3666	585.6	4.545	2.04619	0.41563	0.1753	7.1

Tableau III-3: Qualité d'ajustement du raffinement de Rietveld pour les nanoparticules de Fe₃O₄

NPM	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ @AO	Fe ₃ O ₄ @AL	Fe ₃ O ₄ polyol	Fe ₃ O ₄ @PEG	Fe ₃ O ₄ @PVP	Fe ₃ O ₄ @SDS	Fe ₃ O ₄ @CTAB
R _F	18.5	32	23.2	7.31	44.1	21.4	33.6	28.0
R _B	17.1	13.9	14.4	10.8	24.0	20.6	26.3	25.2
R _p [%]	1.95	1.90	1.79	2.06	1.93	2.79	2.94	3.19
R _{wp} [%]	2.46	2.39	2.28	2.60	2.44	3.53	3.78	4.04
R _{exp} [%]	2.91	2.90	2.87	3.05	2.89	4.40	6.25	4.91
χ ² [%]	0.71	0.70	0.675	0.729	0.713	0.65	0.4	0.7
GOF	0.84	0.81	0.8055	0.85	0.84	0.81	0.6773	0.82

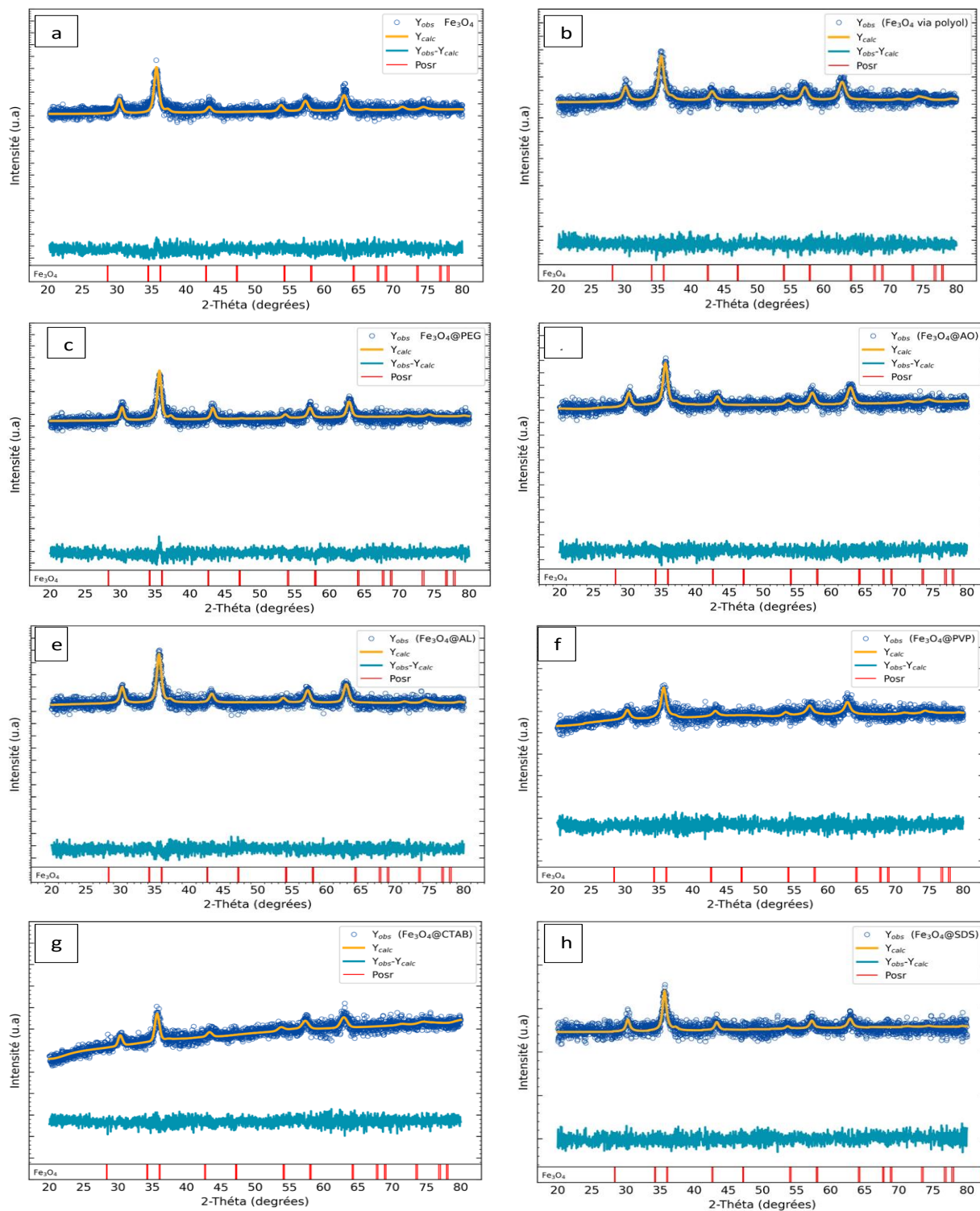


Figure III-3 : Figure III: Diagrammes calculés et observés obtenus par affinement Rietveld. (a) Fe_3O_4 (b) Fe_3O_4 (Polyol) (c) Fe_3O_4 @PEG (d) Fe_3O_4 @AO (e) Fe_3O_4 @AL (f) Fe_3O_4 @PVP (g) Fe_3O_4 @CTAB (h) Fe_3O_4 @SDS

III.1.1.2. Analyse de la taille des cristallites et des microdéformations par diffraction des rayons X

De nombreux modèles existent pour analyser les données de diffraction des rayons X (DRX), chacun ayant ses propres avantages et inconvénients. Déterminer précisément la taille des cristallites (D) est un défi majeur. Ces modèles tentent de quantifier la microdéformation et la taille des cristaux, mais la relation entre D et la direction cristallographique n'est pas constante, variant selon la méthode de synthèse et la forme des cristallites. La plupart des modèles, sauf celui de Scherrer, considèrent à la fois la taille des cristallites et la microdéformation pour interpréter l'élargissement des pics de diffraction. [180]. Les modèles DRX diffèrent dans leur approche du traitement de la forme des pics et du choix de la fonction mathématique utilisée pour modéliser ces pics. Pour une analyse complète, les chercheurs combinent souvent plusieurs modèles afin d'obtenir une meilleure compréhension de la structure et des propriétés du matériau.

1) Détermination de la taille des cristallites par la formule de Scherrer

De manière générale, la largeur des pics de diffraction des rayons X est influencée par l'instrumentation, la taille des cristallites et la déformation du réseau cristallin. [181]. Pour séparer les contributions de la taille des cristallites et de la déformation du réseau à l'élargissement des pics de diffraction des rayons X, il est nécessaire de mesurer un étalon, tel que le silicium, afin de déterminer l'élargissement instrumental. [182].

L'élargissement instrumental corrigé β_{hkl} [181], qui correspond au pic de diffraction du composé Fe_3O_4 , a alors été estimé en utilisant une fonction gaussienne (III-4):

$$\beta_{hkl} = (\beta_{exp}^2 - \beta_{stds}^2)^{1/2} \quad (III-4)$$

Où β_{exp} est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction de l'échantillon étudié, et β_{stds} est la FWHM du pic de diffraction de l'échantillon de référence.

Cette correction permet de séparer les effets de l'élargissement instrumental, de la taille des cristallites et de la déformation du réseau cristallin.

La méthode de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites présentes dans une poudre en exploitant l'élargissement des pics de diffraction des rayons X. L'équation

de Scherrer relie directement la largeur à mi-hauteur β_{hkl} des pics de diffraction à la taille moyenne des cristallites D [183] :

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta_{hkl} \cos \theta)} \quad (\text{III-5})$$

Où :

D est la taille moyenne des cristallites

K est un facteur de forme, généralement pris égal à 0,94

λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés

β_{hkl} est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, corrigée des effets instrumentaux

θ est l'angle de Bragg du pic de diffraction considéré

L'analyse de la taille des cristallites par la méthode de Scherrer, applicable aux matériaux à petits cristaux sans déformation réticulaire majeure, fournit une estimation minimale de la taille cristalline (D) à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction correspondant à l'orientation cristallographique préférentielle [184]. L'impact des tensioactifs sur la taille des cristallites est significatif : leur utilisation réduit la taille des cristaux, augmentant ainsi le FWHM et suggérant une meilleure cristallinité et stabilité des nanoparticules de Fe_3O_4 par rapport aux échantillons non fonctionnalisés.

2) Détermination de la taille des cristallites par la méthode de Williamson-Hall

L'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ne dépend pas uniquement de la taille des cristallites, mais peut également être influencée par divers facteurs microstructuraux, tels que les contraintes, les défauts cristallins (dislocations, défauts ponctuels), les joints de grains, les jonctions triples et les défauts d'empilement. [185].

La méthode de Scherrer, cependant, se limite à la taille des cristallites, ignorant la contribution de la contrainte interne due à ces défauts. Elle ne fournit donc aucune information sur la contrainte intrinsèque dans les nanocristaux. Des méthodes plus sophistiquées, comme les méthodes de Williamson-Hall (W-H) et de Warren-Averbach, permettent de séparer les contributions de la taille et de la contrainte intrinsèque à l'élargissement des pics de DRX, permettant ainsi la détermination simultanée de ces deux

paramètres. En revanche, la formule de Stokes-Wilson $\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{\tan \theta}$ relie la déformation aux imperfections et à la distorsion, remplaçant la dépendance $\frac{1}{\cos \theta}$ dans la méthode de Scherrer par une dépendance $\tan \theta$ dans la relation Hall–Williamson. Lorsque la taille des cristallites est petite et que la microdéformation est présente, la dépendance $\tan \theta$ permet de différencier l'élargissement de la réflexion. L'élargissement total du pic de diffraction des rayons X β_{hkl} résulte de l'élargissement par taille β_{Taille} et de l'élargissement par déformation $\beta_{Déformation}$, qui sont des composants additifs, exprimés comme suit [186] :

$$\beta_{hkl} = \beta_{Taille} + \beta_{Déformation} \quad (\text{III-6})$$

Dans les sections à venir, nous examinerons les techniques utilisées dans cette étude pour déterminer la taille moyenne des cristallites et la microdéformation. Ces méthodes comprennent les équations modifiées de Williamson–Hall : UDM, USDM et UDEDM.

A) Modèle de déformation uniforme (UDM)

Le modèle UDM (Uniform Deformation Model) suppose, de manière simplifiée, une déformation isotrope et uniforme dans les nanocristaux, ignorant les imperfections structurales réelles. Cette hypothèse permet de calculer la contribution de la déformation à l'élargissement des pics de diffraction des rayons X ($\beta_{Déformation}$) [187]

$$\beta_{Déformation} = 4\varepsilon \tan \theta \quad (\text{III-7})$$

L'élargissement collectif observé dans le pic de diffraction des rayons X β_{hkl} est établi par l'amalgame de l'équation de Scherrer et de la formule de Stokes-Wilson, donnant lieu à la formule de Williamson–Hall (W-H) (III-8) :

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{K\lambda}{D \cos \theta} \right) + (4\varepsilon \tan \theta) \quad (\text{III-8})$$

En réarrangeant cette équation, on obtient :

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + (4\varepsilon \sin \theta) \quad (\text{III-9})$$

L'équation (III-9), ou modèle UDM, suppose une déformation isotrope. Un graphique de $\beta_{hkl} \cos \theta$ vs $\sin \theta$ permet de déterminer la déformation ε (pente) et la taille des cristallites D (inverse de l'ordonnée à l'origine) comme illustré dans la Figure III-4. Une pente positive indique une expansion du réseau. D . Une pente positive dans le graphique UDM indique une expansion du réseau.

La Figure III-4 présente le graphique ajusté selon le modèle UDM pour $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AL}$. Les graphiques correspondants pour Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Polyol}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PVP}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SDS}$, et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CTAB}$ sont fournis respectivement en annexe 3. Les paramètres d'ajustement UDM sont détaillés dans Tableau III-4.

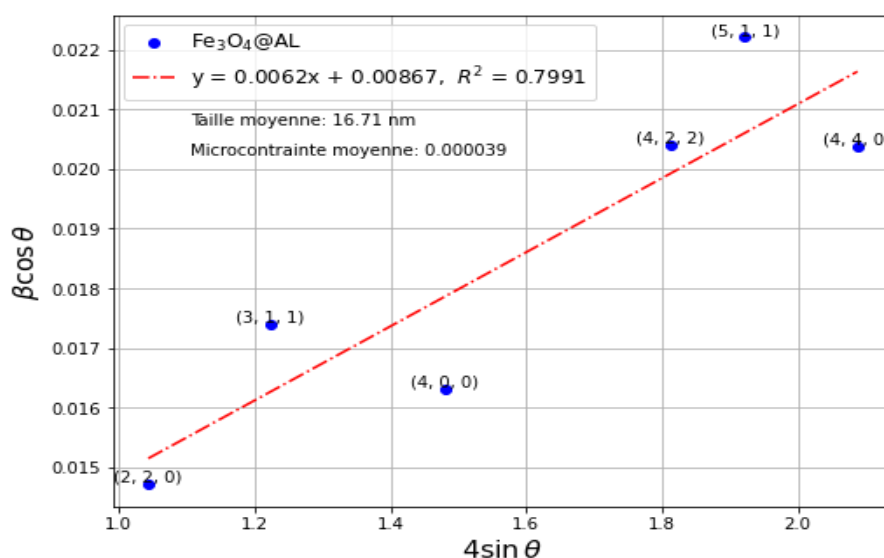


Figure III-4 : Analyse de taille et de déformation par la méthodes W–H avec analyse UDM pour $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AL}$.

B) Modèle de déformation à contrainte uniforme (USDM) :

Le Modèle de Déformation par Contrainte Uniforme (USDM) postule la présence d'une contrainte de déformation uniforme agissant dans toutes les directions des plans du réseau, accompagnée d'une microdéformation mineure. De plus, la loi de Hooke définit la relation entre la contrainte (σ) et la déformation (ε) à travers le module de Young ou le Module d'Élasticité E_{hkl} , comme suit [188] :

$$\sigma = E_{hkl} \varepsilon \quad (\text{III-10})$$

Cette approche s'avère efficace lorsqu'il s'agit de faibles déformations. En supposant que la contrainte de déformation du réseau cristallin est uniforme, on peut remplacer ε par σ/E_{hkl} dans l'équation (III-9) précédente, ce qui donne :

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + \left(\frac{4\sigma \sin \theta}{E_{hkl}} \right) \quad (\text{III-11})$$

Pour un cristal cubique, le module de Young E_{hkl} peut être relié aux coefficients de souplesse élastique S_{ij} :

$$\frac{1}{E_{hkl}} = S_{11} - 2 \left[(S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} S_{44} \right] \left[\frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \right] \quad (\text{III-12})$$

Où S_{11} , S_{12} et S_{44} sont connus comme étant les complaisances élastiques des particules cubiques de Fe_3O_4 , et elles peuvent être dérivées des constantes de raideur élastique C_{11} , C_{12} et C_{44} , respectivement, comme suit :

$$S_{11} = (C_{11} + C_{12}) / (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-13})$$

$$S_{12} = -C_{12} / (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-14})$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (\text{III-15})$$

Ces relations permettent de déterminer les valeurs des complaisances élastiques S_{11} , S_{12} et S_{44} à partir des constantes de raideur élastique C_{11} , C_{12} et C_{44} du matériau cubique Fe_3O_4 . [189]

La valeur des constantes élastiques (en GPa) à la pression ambiante pour C_{11} , C_{12} et C_{44} (Fe_3O_4 cubique) est respectivement de 260,6, 148,3 et 63,3.32 En substituant ces valeurs de constantes de rigidité dans l'équation (III-13) à (III-15), les valeurs de complaisance élastique ont été calculées comme étant respectivement de 0,00655, -0,00238 et 0,01580. À partir de ces valeurs, le module de Young a été calculé à partir des pics de diffraction (220), (311), (400), (511) et (440) comme étant respectivement de 165,6, 160,5, 152,6, 156,0 et 165,6 GPa[190].

Des courbes de $\beta_{hkl} \cos \theta$ en fonction de $4 \sin \theta / E_{hkl}$ ont été tracées pour tous les pics d'un échantillon, et ce processus a été répété pour différents échantillons. La valeur de la contrainte et de la taille des particules est calculée à partir de la pente et de l'ordonnée à

l'origine de l'équation. Les résultats sont résumés dans le Tableau III-4 pour chaque cas. Ensuite, nous pouvons calculer la déformation à partir de la relation linéaire entre la contrainte et la déformation et : $\sigma = \varepsilon Y$. La Figure III-5 représente le graphique ajusté par le modèle UDM pour $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$. Les graphiques pour Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@AL$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@Polyol$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVP$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SDS$, et $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$ sont présentés respectivement dans l'annexe.3.

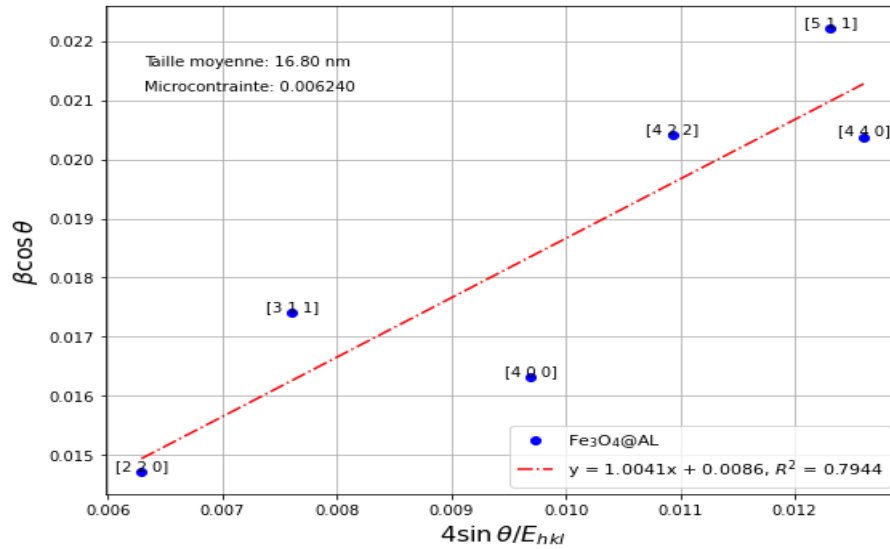


Figure III-5 : Analyse de taille et de déformation par la méthode W-H avec analyse USDM pour Fe_3O_4 fonctionnalisés ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AL$).

C) Modèle de densité d'énergie de déformation uniforme (UEDM)

Le modèle UEDM décrit la déformation anisotrope uniforme en considérant la densité d'énergie de déformation, fournissant des informations sur la taille des cristallites, la déformation, la contrainte et la densité d'énergie. Contrairement au modèle USDM linéaire et isotrope, l'UEDM intègre les imperfections cristallines pour une meilleure description de la réalité. [191]

Pour un système élastique qui suit la loi de Hooke, la densité d'énergie (énergie unitaire) peut être calculée à partir de la relation

$$u = \frac{\varepsilon^2 E_{hkl}}{2} \quad (\text{III-16})$$

Par conséquent, l'équation (III-17) peut être modifiée sous la forme suivante, où u représente la densité d'énergie (énergie par unité de volume). Ainsi, l'équation utilisée dans le modèle UDEDM est :

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{k\lambda}{D} \right) + \left[4 \sin \theta \left(\frac{2u}{E_{hkl}} \right)^{\left(\frac{1}{2} \right)} \right] \quad (\text{III-17})$$

La Figure III-6 représente le graphique de $\beta_{hkl} \cos \theta$ en fonction de $4 \sin \theta \left(\frac{2}{E_{hkl}} \right)^{1/2}$, ajusté par le modèle UDEDM pour $\text{Fe}_3\text{O}_4@AL$. Les figures de l'annexe 4 présentent les graphiques pour les NPMs Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@Polyol$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVP$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SDS$, et $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$.

La densité d'énergie (u) est calculée à partir de la pente du graphique, et la taille des cristallites (D) à partir de l'ordonnée à l'origine. Les valeurs de contrainte et de déformation sont ensuite déterminées à l'aide des Équations. (III-16) et (III-10) (résultats dans le Tableau III-4.

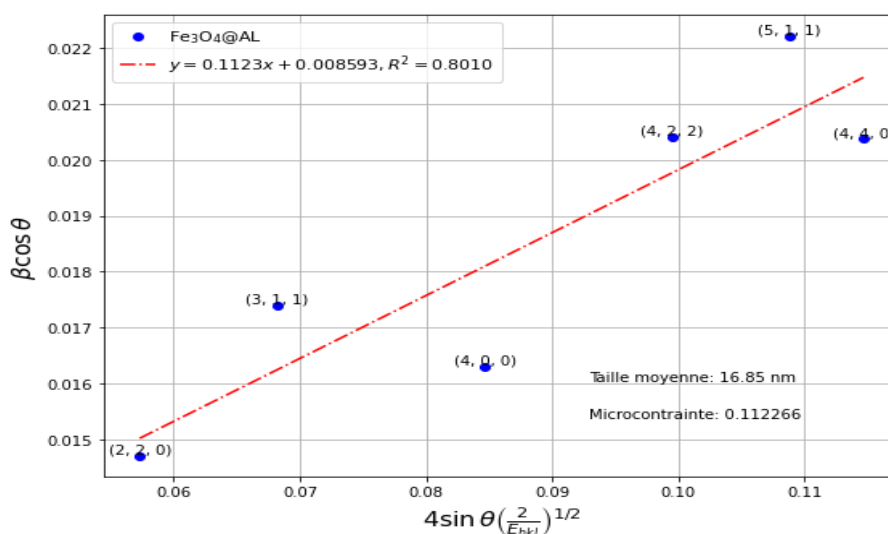


Figure III-6 : Analyse de taille et de déformation par la méthodes W–H avec analyse UDEDM pour Fe_3O_4 fonctionnalisés ($\text{Fe}_3\text{O}_4@AL$).

Les estimations de taille de particule obtenues par la méthode de Debye-Scherrer diffèrent significativement de celles obtenues à partir des modèles Williamson-Hall (UDM, USDM et UDEDM). Debye-Scherrer, considérant uniquement l'élargissement des pics de

diffraction, montre une diminution de taille avec l'ajout de surfactant. En revanche, les modèles W-H, intégrant la déformation du réseau, indiquent une augmentation de la taille et de la déformation de traction, cohérente entre les trois modèles. La petite taille des nanocristaux induit des déformations et des défauts. La fonctionnalisation des nanoparticules de Fe_3O_4 augmente la taille et la déformation, la couche de fonctionnalisation stabilisant les particules. Enfin, les joints de grains contribuent fortement à la déformation du réseau dans les matériaux polycristallins.

3) Méthode du tracé taille-déformation (size-strain plot method) :

L'analyse Williamson-Hall a révélé un élargissement de raies isotrope, suggérant des domaines de diffraction isotropes avec une contribution de microcontrainte. Une méthode alternative, le "tracé taille-déformation moyen" (SSP), fournit une meilleure estimation de la taille et de la déformation en accordant moins de poids aux réflexions à grand angle moins précises. Ce SSP suppose un profil de Lorentz pour la taille cristalline et un profil gaussien pour la déformation. [192] :

$$(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2 = \left(\frac{K}{D}\right)(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (\text{III-18})$$

Où :

K est une constante dépendant de la forme des particules (0,9 pour des particules sphériques)

D est la taille moyenne des cristallites

ε est la microcontrainte moyenne

La méthode du tracé taille-déformation (SSP), similaire à la méthode de Williamson-Hall, trace $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)^2$ en fonction de $(d_{hkl}\beta_{hkl}\cos\theta)$. Pour déterminer la taille moyenne des cristallites (pente) et la microcontrainte moyenne (ordonnée à l'origine). Elle offre une meilleure estimation de ces paramètres en cas d'élargissement isotrope des raies de diffraction.

L'ajustement linéaire obtenu sur la Figure III-7 et les figures dans l'annexe 6 montrent une bonne corrélation (R^2 varie entre 0.7 à 0.9) pour tous les échantillons sauf pour Fe_3O_4 . Cela signifie que le modèle taille-déformation s'adapte bien aux données expérimentales.

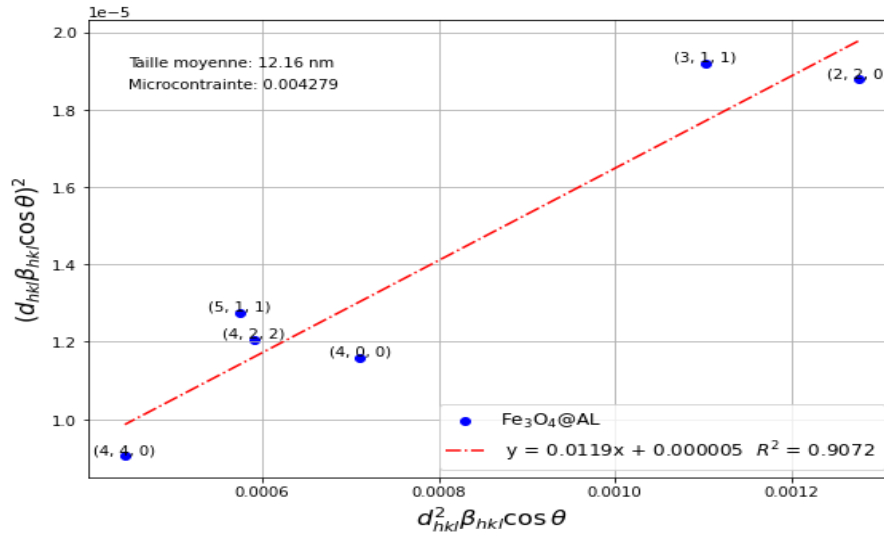


Figure III-7 : Analyse de taille et de déformation par la méthode du tracé taille-déformation.

4) Méthode de Halder-Wagner

La méthode Halder–Wagner repose sur le principe que l'élargissement des pics suit une fonction de Voigt symétrique. Cette fonction de Voigt résulte de la convolution d'une fonction lorentzienne et d'une fonction gaussienne. Par conséquent, dans le cadre de la méthode Halder–Wagner, la largeur à mi-hauteur du profil réel peut être exprimée mathématiquement comme suit : [193]

$$\beta_{hkl}^2 = \beta_L \beta_{hkl} + \beta_G^2 \quad (\text{III-19})$$

Dans ce contexte, β_L et β_G désignent la largeur à mi-hauteur des fonctions lorentziennes et gaussiennes, respectivement. Selon la méthode Halder–Wagner, la relation entre la taille des cristallites et la déformation du réseau peut être exprimée comme suit

$$\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*} \right)^2 = \frac{1}{D} \left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^{*2}} \right) + (2\varepsilon)^2 \left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*} \right)^2 \quad (\text{III-20})$$

Où $\beta_{hkl}^* = \frac{\beta_{hkl} \cos \theta}{\lambda}$ et $d_{hkl}^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$

La Figure III-8 présente une représentation graphique avec le terme $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*}\right)^2$ sur l'axe des y et $\left(\frac{\beta_{hkl}^*}{d_{hkl}^*}\right)$ sur l'axe des x pour chaque pic dans le motif de diffraction des rayons X (DRX). La taille moyenne des cristallites est dérivée de la pente de la corrélation linéaire représentée, tandis que la déformation intrinsèque des nanoparticules magnétiques est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine. Ces valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau III-4. Il convient de noter que la déformation intrinsèque déterminée par cette méthode est nettement plus élevée que celle fournie par d'autres modèles, principalement parce que cette méthode prend en compte la contribution des données DRX à faible et moyen angle. La valeur de déformation accrue calculée à l'aide de la méthode Halder–Wagner peut être attribuée à la présence de dislocations dans le réseau.

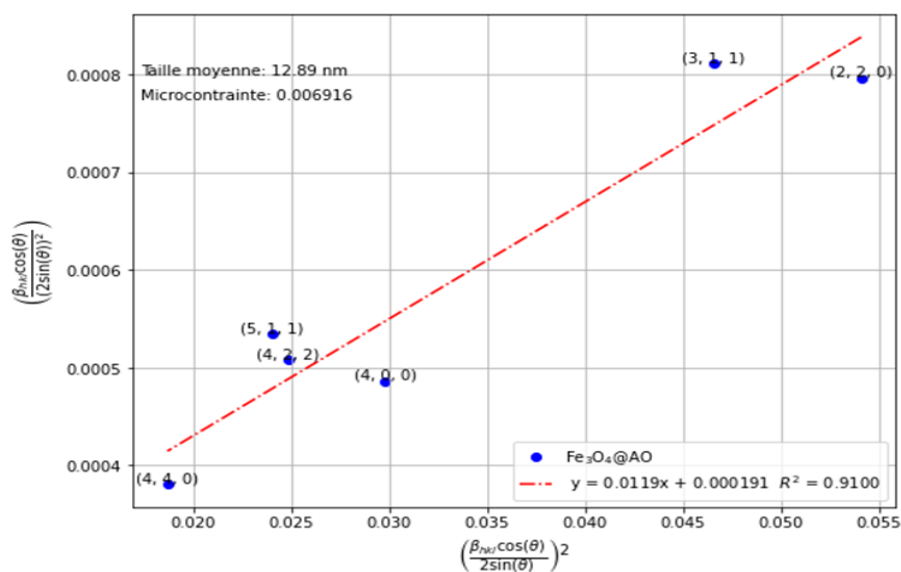


Figure III-8 : Analyse de taille et de déformation par la méthode de Halder-Wagner.

La méthode de Scherrer sous-estime la taille des cristallites de Fe_3O_4 par rapport à la méthode de Williamson-Hall, cette différence étant attribuable à la présence de contraintes cristallines. Ce résultat souligne l'importance de considérer les contraintes lors du calcul de la taille cristalline et met en évidence les limitations de la méthode de Scherrer lorsqu'elle est appliquée sans correction de contrainte. Néanmoins, les tailles moyennes des cristallites de Fe_3O_4 , pur et fonctionnalisé avec différents surfactants, obtenues à partir des différents modèles, sont assez similaires. Ceci suggère que la prise

en compte de la contrainte, quelle que soit sa représentation dans les modèles, n'affecte que faiblement la taille moyenne des cristallites. L'analyse graphique indique que les méthodes SSP et Halder-Wagner sont plus précises que les méthodes UDM, USDM et UEDM pour cet ensemble de données, car elles fournissent un meilleur ajustement linéaire, avec la plupart des points de haute intensité se situant près de la droite de régression.

La Figure III-9 illustre une analyse comparative de la taille des cristallites de nanoparticules de Fe_3O_4 en fonction du type de surfactant et de la méthode d'analyse.

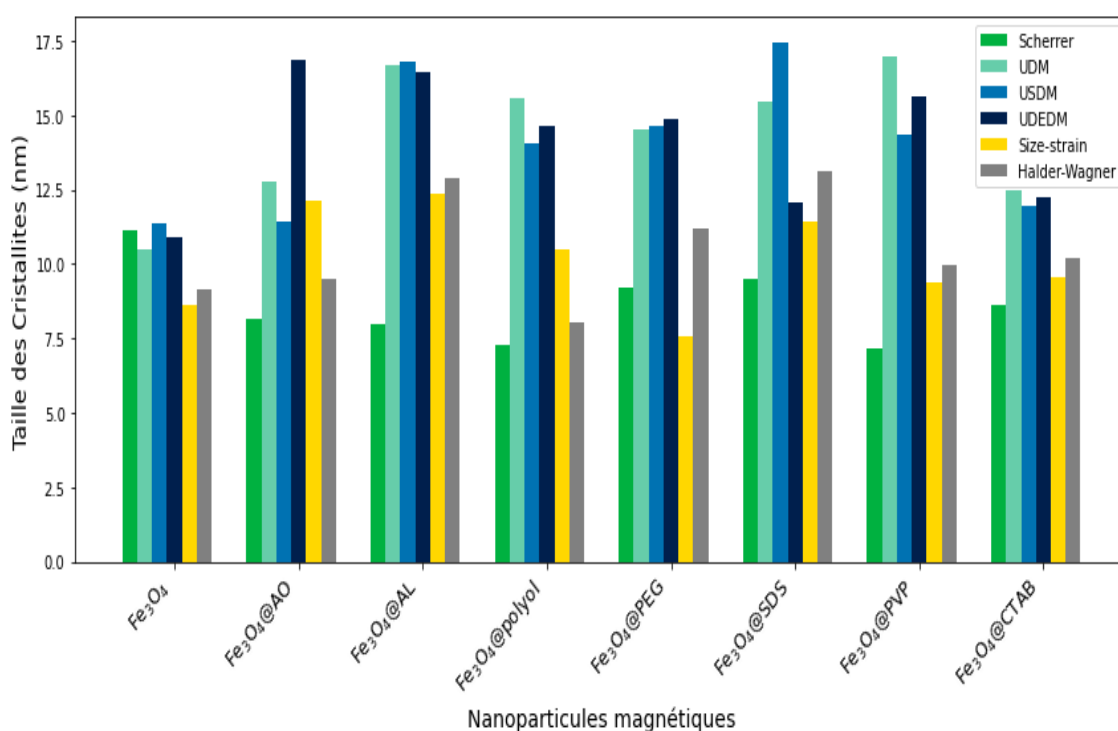


Figure III-9 : Analyse comparative de la taille des cristallites de nanoparticules de Fe_3O_4 en fonction du type de surfactant et de la méthode d'analyse.

Tableau III-4 : Paramètres structuraux (taille des cristallites (D), contrainte du réseau (σ), déformation du réseau (ε), et densité d'énergie (u)) de Fe₃O₄ pur et de Fe₃O₄ fonctionnalisé, déterminés par les méthodes de Scherrer, Williamson-Hall (UDM, USDM, UDEDM), SSP et Halder-Wagner.

	SCHERR	Williamson-Hall						Size-strain			Halder-Wagner					
	ER	UDM		USDM		UDEDM		u x 10 ⁻³	D	ε x 10 ⁻³	σ	D	ε x 10 ⁻³	σ		
	D	D	ε x 10 ⁻³	D	ε x 10 ⁻³	σ	D								ε x 10 ⁻³	σ
nm	nm	nm	MPa	nm	MPa	KJm ⁻³	nm	MPa	nm	MPa						
Fe ₃ O ₄	11.2	10.5	0.3	11.4	1	159.5	10.9	1.32	212.5	0.14	8.6	1.9	263.3	9.2	3.1	501.63
Fe ₃ O ₄ @AL	8.1	12.7	4.5	11.4	3.6	590	16.9	12.4	1622.9	12.6	12.2	4.3	581.9	9.5	4.24	684.03
Fe ₃ O ₄ @AO	7.9	16.7	6.2	16.8	6.2	1010	16.5	9.4	1226.4	5.91	12.3	3.0	413.1	12.9	6.9	1114.1
Fe ₃ O ₄ @polyol	7.3	15.6	7.7	14.1	1.2	1140	14.7	7.8	1021.2	4.90	10.5	2.3	317.9	8	4.8	767.33
Fe ₃ O ₄ @PEG	9.2	14.5	3.8	14.7	3.9	630	14.9	13.8	1805.7	17.72	7.6	2.9	399.5	11.2	3.8	611.14
Fe ₃ O ₄ @SDS	9.5	15.5	3.9	17.4	4.6	586.7	12.1	6.9	904.9	5.4	9	2.6	355.9	13.1	4.9	793.93
Fe ₃ O ₄ @PVP	7.1	17	6.1	14.3	5.1	820	15.7	9.7	1268.8	10.1	9.4	2.7	370.7	10	4.4	71245
Fe ₃ O ₄ @CTAB	8.6	12	0.01	11.9	3	480	12.2	6.4	1025.6	3.3	9.6	2.0	685.7	10.2	3.3	528

III.1.2. Analyse spectroscopique Infra-rouge (FTIR)

Pour analyser les liaisons chimiques dans les nanoparticules synthétisées et évaluer la fonctionnalisation en surface des NPMs par les différents tensio-actifs, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le spectre FTIR des nanoparticules de Fe_3O_4 incorporées dans une pastille de KBr a été enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les résultats sont présentés à la Figure III-10.

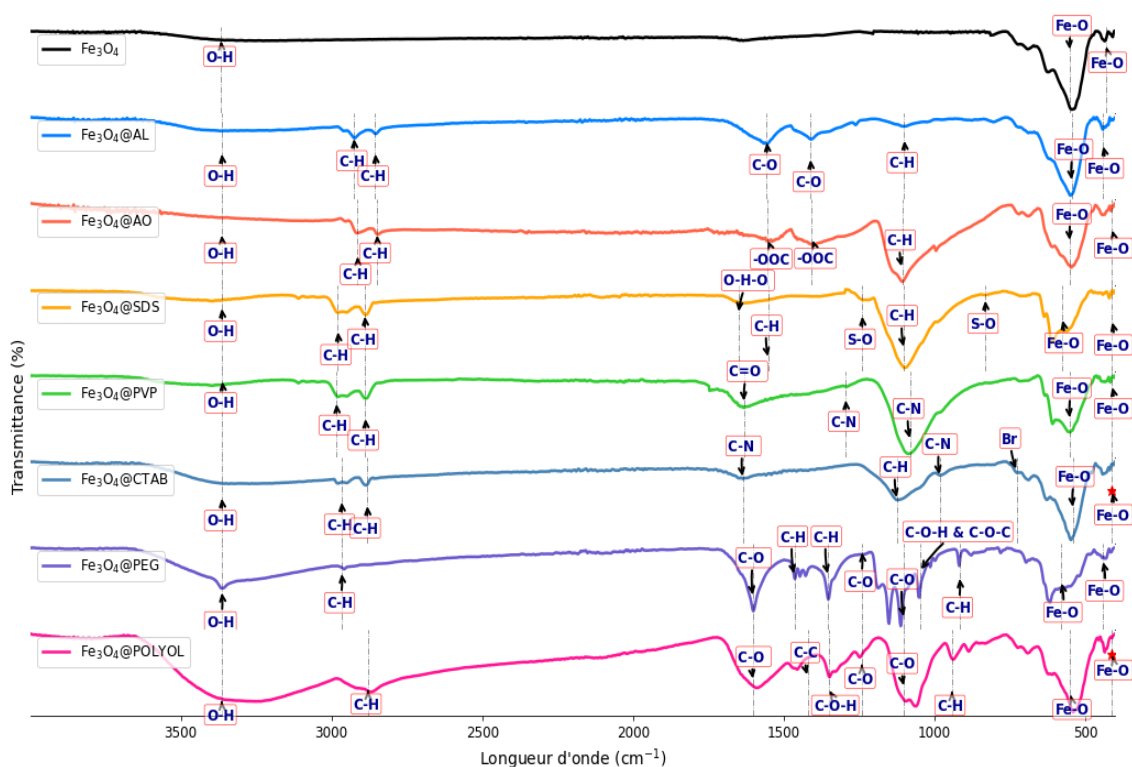


Figure III-10 : Spectres FTIR de Fe_3O_4 pur, de $\text{Fe}_3\text{O}_4@AL$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SDS$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVP$, CTAB, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG$, et de l'oxyde de fer synthétisée via polyol.

La Figure III-10 illustre les spectres FTIR de Fe_3O_4 pur, des nanoparticules de Fe_3O_4 synthétisées en utilisant les tensioactifs AL, AO, SDS, PVP, CTAB et PEG ainsi que celles synthétisée via polyol. La structure de type spinelle inverse de Fe_3O_4 a été validée par des analyses spectroscopiques IR, révélant des modes de vibration caractéristiques, notamment les vibrations $M_t\text{-O-M}_O$ dans la plage de 600 à 550 cm^{-1} et $M_O\text{-O}$ entre 440 et 470 cm^{-1} . Dans ce contexte, M_t et M_O représentent respectivement les cations métalliques occupant des sites tétraédriques et octaédriques au sein de la structure spinelle

Le spectre FTIR typique des nanoparticules Fe_3O_4 pur, illustré dans Figure III-10, révèle Deux bandes d'absorption à 550 et 442 cm^{-1} , associées à la vibration métal-oxygène (Fe–O) au niveau du site tétraédrique et octaédriques, confirment la structure de type spinelle des nanoparticules de Fe_3O_4 pur [194].

De plus, des bandes proches de 1633 cm^{-1} et 3365 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'étirement et de déformation du groupe hydroxyle (O–H) des molécules d'eau adsorbées à la surface. La présence de ces modes de vibration liés au groupe hydroxyle est probablement due à l'absorption d'humidité atmosphérique par l'échantillon pendant l'analyse FTIR. L'analyse FT-IR des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) fonctionnalisées avec de l'acide linoléique et de l'acide oléique révèle une image détaillée de l'interaction entre les acides gras et la surface des nanoparticules. Les bandes caractéristiques à 1566 cm^{-1} et 1411 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation C-O et de déformation C-O-H des groupes carboxyle, confirment la présence des acides gras. Cependant, l'absence du pic d'étirement C=O carboxylique à 1709 cm^{-1} dans les nanoparticules recouvertes d'acide gras (linoléique et oléique) suggère une interaction forte entre l'acide gras et la surface des nanoparticules, probablement sous forme de monocouche. La présence de pics à 2924 cm^{-1} et 2853 cm^{-1} , attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$), confirme la présence des chaînes alkyles des acides gras. Le pic à 1099 cm^{-1} associé à la vibration d'étirement de la liaison C-O simple corrobore également l'adsorption des acides gras. Enfin, les pics à 442 , 544 et 722 cm^{-1} , attribués à l'étirement Fe-O, confirment la présence de la magnétite.

D'après les spectres IR de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$, les bandes caractéristiques du PEG sont clairement identifiables autour de 2959 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$), 1464 cm^{-1} ($-\text{CH}$) et 1048 cm^{-1} (C–O–C). La présence d'un pic intense entre 3000 et 3500 cm^{-1} , attribué aux groupes OH du PEG, confirme l'existence d'interactions par liaison hydrogène entre l'oxygène du PEG et les protons de la magnétite.

Cependant, l'étirement C=O à 1745 cm^{-1} dans le PEG n'est pas proéminent dans les NPMs modifiés en surface par le PEG. Au lieu de cela, plusieurs pics se superposent autour de 1601 cm^{-1} . Ce décalage est principalement dû à la formation de la liaison COO^- -Fe. La vibration de flexion de l'eau se produit également dans cette région (1600 cm^{-1}) et contribuera donc à la superposition, confirmant une fonctionnalisation réussie. Le pic

à $513,21\text{ cm}^{-1}$ montre le groupe Fe-O. Ces caractérisations confirment que les NPMs sont modifiés en surface par le PEG.

Pour les NPMs synthétisées par la méthode polyol une large bande avec un maximum à 3328 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de tension du groupe O-H. Le glycol, jouant le rôle de tensioactif pour protéger les particules d'oxyde de fer contre l'agglomération, était une source de groupes hydroxyles.

Des bandes caractéristiques observées à environ 2873 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons -CH₂, -CH et C-O-C respectivement des chaînes de polyol. La bande de vibration de tension caractéristique de Fe-O est située à 540 cm^{-1} . Dans la plage de 750 à 1352 cm^{-1} , il existe une large bande qui peut être attribuée aux vibrations de tension O-H et C-O-H. Les bandes à 1100 cm^{-1} et 1244 cm^{-1} ont été attribuées à la vibration de tension asymétrique de C-O provenant du segment de polyéthylène glycol, tandis que la bande à 960 cm^{-1} correspond à la vibration hors-plan – CH des CH₃.

L'analyse par spectroscopie FTIR des nanoparticules de Fe₃O₄ enrobées de PVP révèle plusieurs caractéristiques clés qui témoignent de la modification de surface due à l'enrobage. Le pic observé autour de 863 cm^{-1} est attribué à l'étirement de la liaison C-C, indiquant la présence de structures organiques du PVP. D'autres pics, centrés autour de 1049 cm^{-1} , 1332 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} , sont respectivement liés à l'étirement des liaisons C-N, à la déformation du CH₂, au cisaillement du CH₂ et aux modes de vibration du groupe carbonyle (C=O), ce qui démontre la diversité des interactions chimiques présentes dans le composite. La large bande d'absorption à 3419 cm^{-1} est particulièrement significative, car elle représente l'étirement des groupes hydroxyles (OH) à la surface des nanoparticules, suggérant une interaction entre le PVP et la surface des Fe₃O₄. En outre, les pics à 2853 cm^{-1} et 2926 cm^{-1} , associés aux modes de vibration d'étirement asymétrique des groupes CH₂, renforcent l'idée de l'enrobage efficace des nanoparticules par le PVP. Ces résultats confirment que la synthèse des nanoparticules de Fe₃O₄ enrobées a bien modifié leur surface, influençant potentiellement leurs propriétés physico-chimiques et leur stabilité. Les vibrations Fe-O à 580 cm^{-1} ont été clairement observées.

Dans les spectres FTIR de la magnétite revêtue de PVP, les pics observés à environ 1082 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} et 1645 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement C-N, CH₂ et C=O

respectivement du PVP. L'interaction entre l'oxygène du groupe carbonyle du PVP et le proton présent dans la magnétite protonée par liaison hydrogène permet la greffe du PVP sur Fe_3O_4 .

Les spectres de la magnétite revêtue de CTAB présentent pic à environ 3455 cm^{-1} est attribué aux vibrations de tension des groupes -OH, qui correspondent aux groupes OH de surface des NPs de Fe_3O_4 , une bande caractéristique à environ 1635 cm^{-1} de vibration d'étirement N-H du groupe NH_2 , et les bandes aux alentours de 2885 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations CH. Des vibrations antisymétriques de C-N et d'étirement CH_3 à environ 983 cm^{-1} et 1470 cm^{-1} sont également observées. La bande à 650 cm^{-1} pourrait être assignée à Br^- . De plus Le pic à environ 571 cm^{-1} est attribué à la vibration de la bande Fe-O de Fe_3O_4 . Ces bandes observées fournissent des preuves de l'interaction entre la surface de la magnétite et les molécules de CTAB chimiaisorbées.

L'analyse du spectre FT-IR des nanoparticules de $\text{SDS@Fe}_3\text{O}_4$ révèle la présence de plusieurs pics distinctifs, confirmant ainsi la présence du SDS à la surface des nanoparticules de Fe_3O_4 .

Un nouveau pic d'absorption apparaît à 1238 cm^{-1} , attribuable à la vibration d'étirement des groupes S=O du SDS.

La présence de pics à 2975 cm^{-1} et 2886 cm^{-1} est associée au mode d'étirement des groupes C-H des longues chaînes de carbone dans les molécules de tensioactifs SDS. Ces pics, caractéristiques des chaînes carbonées du SDS, confirment également sa présence à la surface des nanoparticules.

Le pic à 1635 cm^{-1} dans $\text{SDS@Fe}_3\text{O}_4$ est attribué à la flexion de la liaison H-O-H des molécules d'eau. Ce pic, également présent dans le spectre des nanoparticules de Fe_3O_4 , indique la présence d'eau adsorbée à la surface des nanoparticules.

L'analyse du spectre FT-IR des nanoparticules de $\text{SDS@Fe}_3\text{O}_4$ confirme la présence du SDS à la surface des nanoparticules de Fe_3O_4 . Les pics caractéristiques du SDS, notamment ceux liés aux liaisons S=O et C-H, sont présents dans le spectre et confirment l'adsorption du SDS sur les nanoparticules de Fe_3O_4 . La présence du pic de flexion H-O-H indique également la présence d'eau adsorbée à la surface des nanoparticules.

Les bandes caractéristiques de SO_4^{2-} à $1209,28 \text{ cm}^{-1}$ et la vibration d'étirement symétrique du S-O à $1080,05 \text{ cm}^{-1}$ sont apparues respectivement, ce qui indique que le groupe hydrophile (SO_4^{2-}) du SDS interagit avec la surface des microsphères de Fe_3O_4 .

III.1.3. Analyse de la magnétisation des nanoparticules magnétiques

Les caractéristiques magnétiques des nanoparticules de magnétite synthétisées (Fe_3O_4 pures et fonctionnalisées) ont été examinées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). Les variations de l'aimantation (M) en fonction de la force magnétisante (H) ont été enregistrées pour les nanoparticules de Fe_3O_4 évaluées à température ambiante et sont présentées sur la Figure III-11, les nanoparticules préparées présentent un comportement superparamagnétique, caractéristique typique des nanoparticules monodomains. Pour les nanoparticules de Fe_3O_4 nues, l'aimantation à saturation (M_s) à 300 K est de 56,24 uem/g, tandis que Les valeurs de magnétisation à saturation (M_s) pour les échantillons revêtus de AO, AL, PEG, PVP, SDS, Polyol et CTAB sont respectivement de 45.39, 53.49, 10.19, 42.62, 42.52, 40.42 et 19.95 emu/g.

L'aimantation à saturation des nanoparticules revêtues est inférieure à celle des nanoparticules de Fe_3O_4 nues. De plus, les valeurs d'aimantation à saturation sont également inférieures à celles de la magnétite massive (92 uem/g) [195] et de la maghémite (76 uem/g). Ces divergences sont généralement attribuées à des effets de taille et de surface, ainsi que par la présence d'une couche organique sur les nanoparticules, qui réduit les interactions magnétiques.

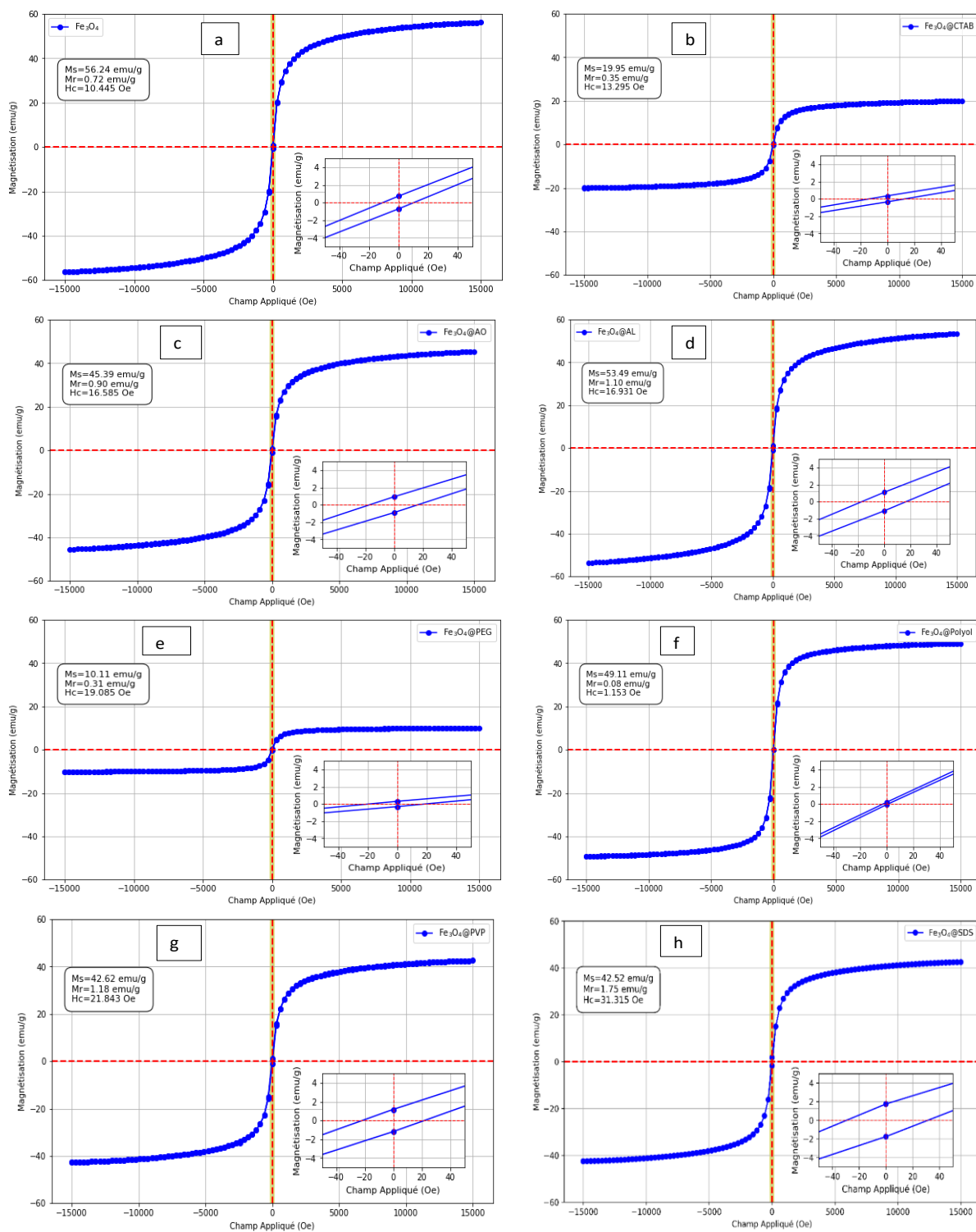


Figure III-11: Courbes d'aimantation à température ambiante de nanoparticules de (a) Fe_3O_4 : pures et fonctionnalisées avec (b) CTAB, (c) AO, (d) AL, (e) PEG, (f) Polyol, (g) PVP et (h) SDS.

D'après les cycles d'hystérésis, on observe que le champ coercitif (H_c) et la rémanence (M_r) négligeable (10 Oe) pour les nanoparticules de Fe_3O_4 pures (voir l'encadré), tandis que pour les NPs fonctionnalisées, ces valeurs restent faibles. Ces observations confirment les propriétés des matériaux superparamagnétiques. La plupart des moments magnétiques du matériau s'alignent avec le champ magnétique appliqué fort et atteignent la valeur maximale d'aimantation possible (M_s). La diminution de la valeur de M_s après le revêtement confirme qu'il a été réalisé avec succès. Bien sûr, la valeur de M_s des NPMs fonctionnalisées était encore suffisamment élevée pour permettre leur isolation à l'aide d'une force magnétique externe.

Les valeurs d'aimantation à saturation des NPs Fe_3O_4 pures et fonctionnalisées par les tensions actives sont présentées dans le Tableau suivant.

Tableau III-5 : Propriétés Magnétiques des NPs pures et des NPs fonctionnalisées

NPs magnétiques	M_s (uem/g)	M_r (uem/g)	H_c (Oe)
Fe_3O_4	56.24	0.72	10.44
$Fe_3O_4@AL$	53.49	1.1	16.93
$Fe_3O_4@AO$	45.39	0.9	16.58
$Fe_3O_4@PEG$	10.11	0.31	19.08
$Fe_3O_4@polyol$	49.11	0.08	1.15
$Fe_3O_4@PVP$	42.62	1.18	21.84
$Fe_3O_4@SDS$	42.52	1.75	31.31
$Fe_3O_4@CTAB$	19.95	0.35	13.29

III.1.4. La dispersibilité et la stabilité des nanoparticules magnétiques pures et fonctionnalisées dans l'eau et les solvants organiques

Bien que beaucoup d'efforts aient été consacrés à la modification du Fe_3O_4 pour une meilleure dispersibilité dans l'eau, l'amélioration de la dispersibilité du Fe_3O_4 dans les solvants organiques est une priorité pour les applications de composites polymères.

Pour évaluer le comportement de dispersion des différents échantillons de NPMs (Fe_3O_4 pur, $Fe_3O_4@Polyol$, $Fe_3O_4@AL$, $Fe_3O_4@AO$, $Fe_3O_4@PEG$, $Fe_3O_4@CTAB$, $Fe_3O_4@PVP$ et $Fe_3O_4@SDS$), des solutions à une concentration initiale de 0,1 mg/ml ont été préparées. Les résultats concernant la dispersion dans divers solvants, tels que l'eau, l'éthanol, l'acétone, le N,N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO),

Chloroforme Dichloromethane (DCM), Tétrahydrofurane (THF), le toluène et le n-hexane, sont présentés (Figure III-12).

Les observations indiquent que la dispersion du Fe_3O_4 pur dans tous les solvants était relativement faible et mauvaise dans la plupart des solvants, ce matériau ayant tendance à sédimenter rapidement en raison de l'agglomération magnétique et à la nature hydrophobe de la surface et du manque d'affinité entre le solvant et la surface non fonctionnalisée de la magnétite. Une légère dispersion pourrait être observée dans des solvants très polaires comme l'eau, mais ce serait limité.

En revanche, les échantillons modifiés de Fe_3O_4 , tels que $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AL}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$ ont montré une meilleure dispersibilité et stabilité dans les solvants organiques apolaires (toluène, n-hexane) et faiblement polaires (DCM, THF, Chloroforme, acétone), et une mauvaise dispersion dans les solvants polaires (eau, éthanol, DMF, DMSO), les acides linoléique et oléique sont des acides gras insaturés, donc hydrophobes. L'introduction de groupes carboxyle (COOH) ajoute une certaine polarité, mais la chaîne carbonée hydrophobe domine.

Ces nanoparticules auront une surface plus hydrophobe que les autres. Les nanoparticules de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{polyol}$, qui contiennent des chaînes PEG à la surface des nanoparticules de Fe_3O_4 , ont démontré une excellente stabilité dans les solvants polaires en raison de leur nature hydrophile, L'interaction favorable entre les groupes hydrophiles du PEG et les molécules de solvant polaires minimise les interactions interparticulaires, réduisant ainsi l'agglomération. Facilitant ainsi leur dispersion.

En revanche, leur dispersibilité dans les solvants non polaires tels que le n-hexane et le toluène est limitée. L'hydrophilie du PEG empêche une interaction efficace avec le solvant, favorisant ainsi l'agglomération des nanoparticules. Les interactions interparticulaires, plus fortes que les interactions avec le solvant, expliquent cette faible dispersibilité.

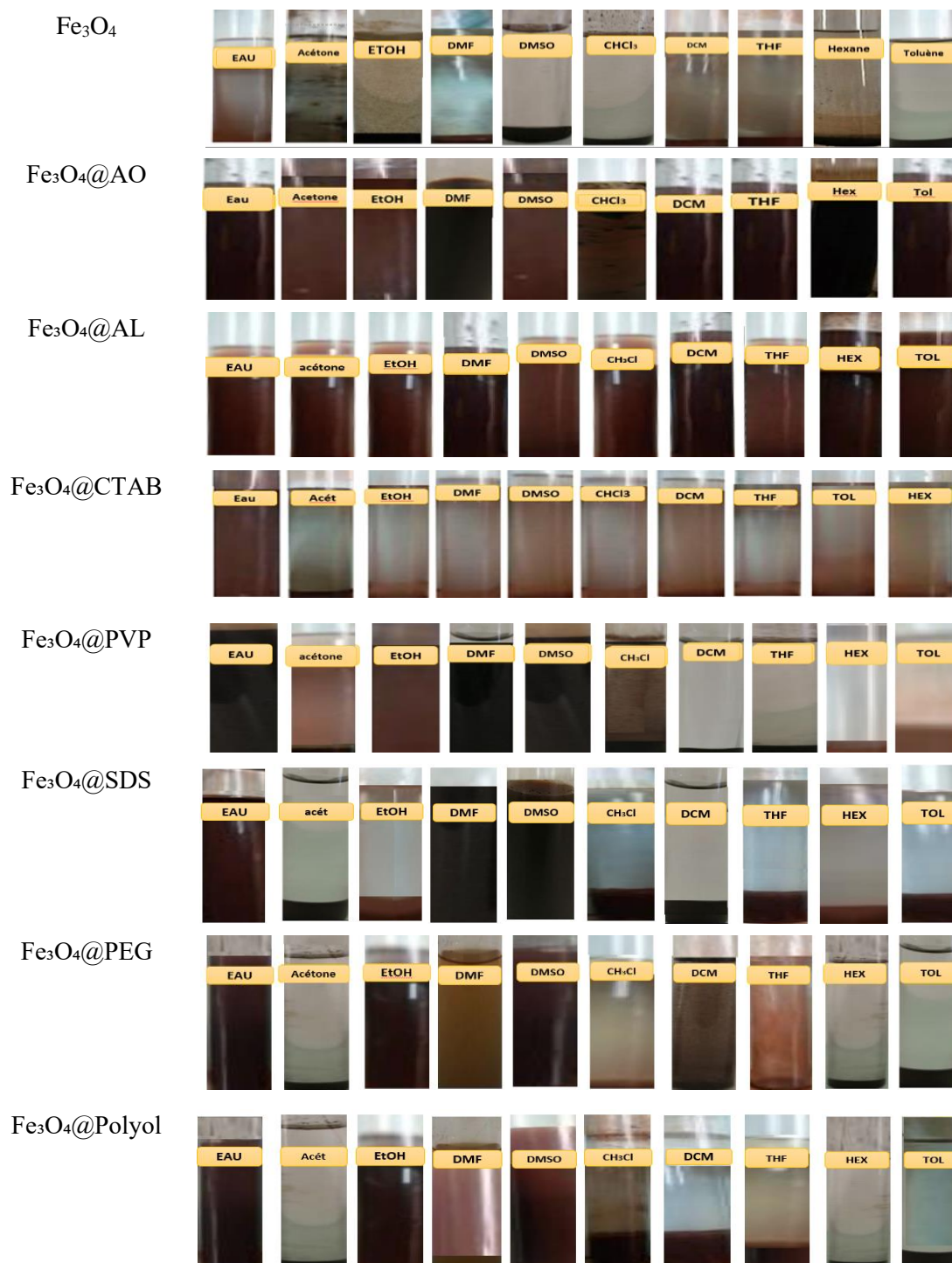


Figure III-12 : Images numériques de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@AL$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVP$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SDS$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@Polyol$ dispersés dans l'eau et différents solvants organiques .

Enfin, les nanoparticules de $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SDS, fonctionnalisées en surface par des groupes sulfonate, chargés négativement, ont montré une bonne dispersibilité dans les solvants polaires mais une performance variable dans les solvants non polaires. Les groupes ioniques favorisent les interactions avec l'eau tout en limitant la compatibilité avec des matrices non polaires.

En conclusion, la fonctionnalisation de surface des nanoparticules de Fe_3O_4 influence significativement leur solubilité et leur dispersibilité, améliorant leur compatibilité avec diverses matrices polaires ou non polaires. Ces résultats soulignent l'importance de la fonctionnalisation pour optimiser les propriétés des nanoparticules dans diverses applications. Cette étude a démontré que la fonctionnalisation avec les acides linoléique ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ AL) et oléique ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ AO) améliore la dispersibilité des nanoparticules de Fe_3O_4 dans le dichlorométhane (DCM). Ce solvant est utilisé dans notre étude comme solvant de traitement du PETre avant l'incorporation des nanoparticules.

III.2. Fabrication et Caractérisations de Nanofibres de PETre et de Composites PETre/ Fe_3O_4

Dans cette section, nous examinerons le filage centrifuge du PETre et des composites PETre/ Fe_3O_4 . L'optimisation des paramètres de filage centrifuge visera à obtenir des nanofibres aussi régulières et fines que possible, tout en analysant l'impact de l'ajout de Fe_3O_4 sur la morphologie des nanofibres de PETre. Ce sous-chapitre se divise en trois parties, regroupant les différentes recherches réalisées tout au long de cette étude.

III.2.1. Optimisation du Filage Centrifuge pour la Production de Nanofibres de PETre et de Composites PETre/ Fe_3O_4

L'objectif de cette section est de décrire l'optimisation du processus de filage centrifuge pour la fabrication de nanofibres à partir de PETre et de composites PETre/ Fe_3O_4 . Nous avons étudié l'influence de différents paramètres, notamment la concentration de la solution polymère, la vitesse de rotation de la centrifugation, la concentration de nanoparticules de Fe_3O_4 dans les composites et le diamètre de la filière. L'étude a d'abord été menée sur le PETre seul afin de déterminer les paramètres optimaux, puis ces paramètres ont été ajustés pour la production de nanofibres de composites PET/ Fe_3O_4 . L'analyse de l'impact de l'ajout de Fe_3O_4 sur la morphologie des nanofibres est également présentée. Les résultats sont organisés en trois parties distinctes.

III.2.1.1. *Effet des paramètres expérimentaux de filage centrifuge sur la morphologie et le diamètre des fibres PETre et PETre /Fe₃O₄*

Dans cette partie de thèse, Les conditions opératoires optimales de filage à force centrifuge ont ainsi pu être définies pour obtenir de manière reproductible des fibres du PETre et de composites formés par le PETre /Fe₃O₄ homogène, plus fine et sans défauts, avec un diamètre dans la gamme nanométrique. Cette étape préliminaire d'optimisation s'est avérée essentielle pour la suite des travaux sur les propriétés et applications du matériau élaboré.

1) **Effet de la concentration de la solution**

Afin d'étudier l'influence des propriétés intrinsèques de la solution sur la morphologie des fibres, des fibres de PETre ont été produites à partir de différentes concentrations de polymère, en maintenant constantes les conditions opérationnelles telles que la vitesse de rotation, le diamètre de l'aiguille et la distance aiguille-collecteur. Les fibres de PETre obtenues par filage centrifuge ont été collectées et caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), et les distributions de diamètres des fibres ont été analysées.

La concentration de la solution de polymère recyclée (PETre) utilisée pour le filage influence fortement la structure des fibres obtenues. Des essais préliminaires ont démontré que des solutions de PETre avec une concentration inférieure à 9 % en poids ne permettent pas la formation de filaments, mais plutôt de gouttelettes de fluide, en raison de leur faible viscosité. Au-delà de 10% en poids, des fibres perlées apparaissent, indiquant un changement notable dans la structure des fibres. Ces observations confirment les données de la littérature, selon lesquelles une solution trop diluée n'a pas la viscosité suffisante pour résister à la déformation induite par la force centrifuge appliquée, ce qui conduit à une instabilité du jet, entraînant une formation importante de billes et peu de fibres continues, empêchant ainsi la formation de fibres homogènes. L'apparition de billes à faibles concentrations est attribuée à l'instabilité de Rayleigh [196,197], un phénomène où la tension superficielle provoque un arrondi du jet, accéléré par une faible viscosité. L'augmentation de la viscosité aux concentrations plus élevées ralentit ce processus, permettant une solidification plus rapide du jet et empêchant la formation de billes. La diminution du pourcentage de surface de billes avec l'augmentation de la concentration de PETre confirme cet effet [198].

Il semble donc qu'un seuil de concentration soit nécessaire pour que la solution de PETre présente un comportement viscoélastique favorable au filage, permettant l'étirage et la solidification des chaînes polymères sous forme de nanofilaments. Par conséquent, toutes les concentrations de PETre utilisées dans ce projet ont été maintenues supérieures à 9 % en poids.

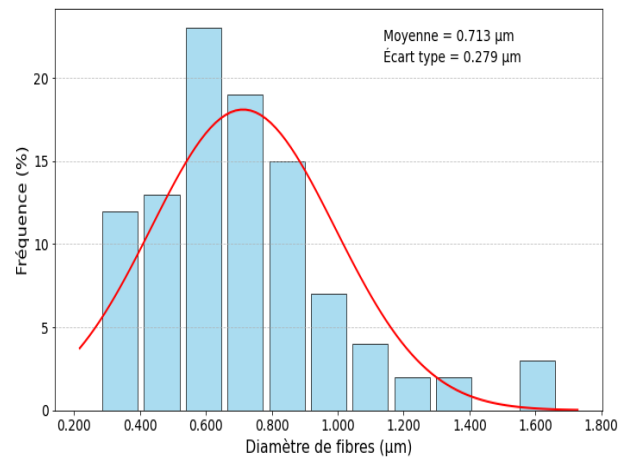
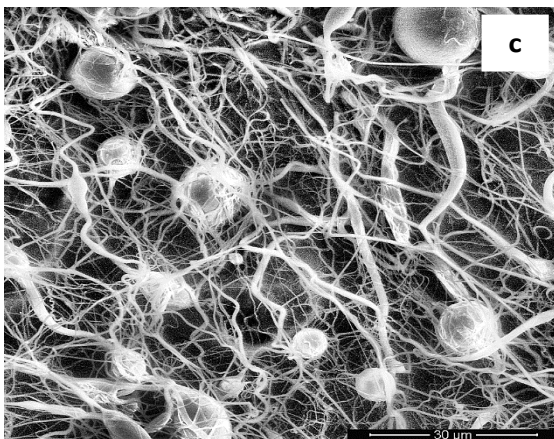
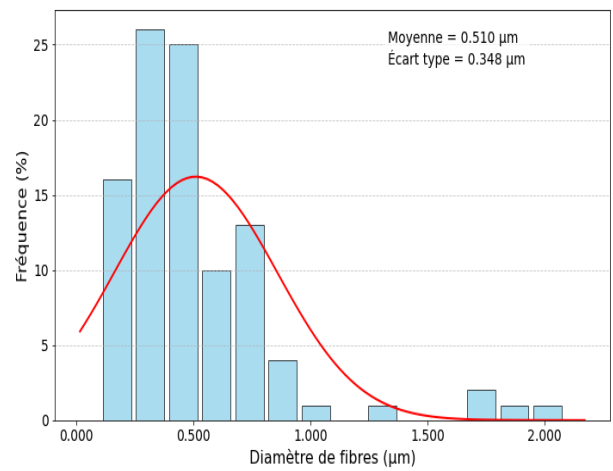
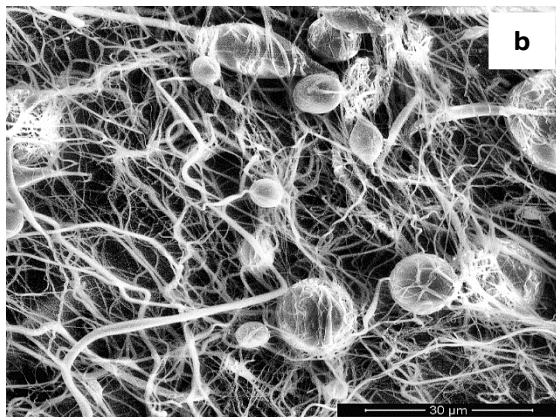
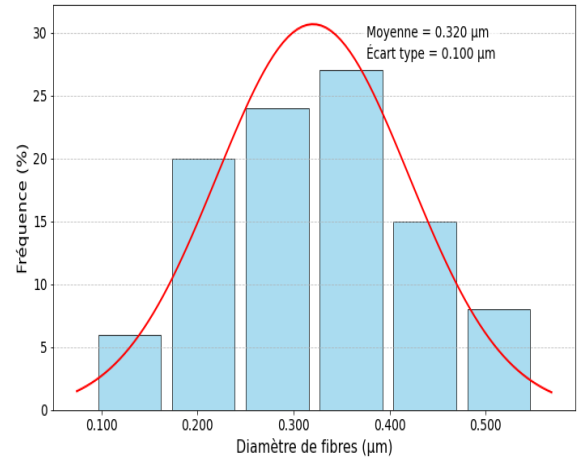
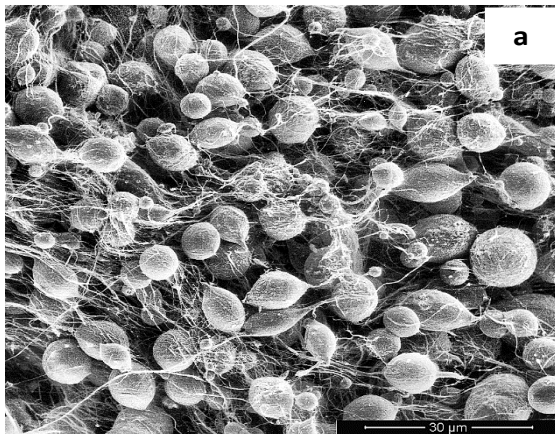
La Figure III-13 présente des micrographes MEB de fibres produites par centrifugation à partir de solutions de PETre à différentes concentrations (9%, 10%, 11%, 13%, 15% et 17% en poids) respectivement à une vitesse de rotation de 14 000 tr/min avec des aiguilles de 0,5 mm de diamètre. Il a été observé que les solutions polymériques avec des charges de 9%, 10%, 11% en poids de polymère produisaient des fibres avec des billes Figure III-13 (a, b, c). La présence de billes dans les nanofibres filées est un problème courant, car elles peuvent altérer les propriétés uniques de ces nanofibres, telles qu'une diminution de la surface spécifique[199,200].

Cependant, des nanofibres de PETre uniformes et droites (sans billes) avec une surface lisse ont été obtenues Figure III-13 (d, e, f) lorsque la concentration de polymère a été augmentée de 13 % en poids allant jusqu'à 17% en poids. Cette observation indique que la quantité de billes diminue avec l'augmentation de la concentration de polymère.

Au-delà de 17% en poids, la force centrifuge générée par la filière à 14 000 tr/min n'est pas suffisante pour vaincre la force capillaire, ce qui conduit à l'accumulation du polymère dans la filière. La formation de jet et l'étirement ne sont pas obtenus en raison du colmatage de l'aiguille, et les fibres ne se forment pas. Bien qu'une viscosité plus élevée (à des concentrations supérieures, illustrées en Figure III-13 (d, e, f) puisse initialement stabiliser le jet et favoriser la formation de fibres continues et uniformes, une viscosité excessive retarde l'évaporation du solvant en allongeant les temps de relaxation de contrainte, résultant en des fibres de plus grand diamètre. Finalement, la formation optimale de fibres nécessite une concentration comprise entre 13 et 17 % en poids. En dessous de 13 %, la tension superficielle est prépondérante, tandis qu'au-delà de 17 %, l'obstruction de la buse empêche la fibrillogenèse.

L'analyse des Figure III-14 (a) et Figure III-14 (b) révèle une relation non linéaire entre la concentration de la solution de PETre et les propriétés morphologiques des fibres obtenues par filage centrifuge. On observe une augmentation progressive du diamètre

moyen des fibres jusqu'à une concentration critique, estimée aux alentours de 11 % en poids (0,32 μm à 9 %, 0,713 μm à 11 %). Au-delà de ce seuil, une augmentation significativement plus rapide et non linéaire du diamètre est constatée (1,32 μm à 13 %, 1.462 μm à 15 %, 2.104 μm à 17 %), accompagnée d'une augmentation de la variabilité du diamètre (écart-type). Cette transition est corroborée par la diminution du pourcentage d'aire occupée par les perles (Figure III-14 (b)), suggérant un changement de morphologie vers des fibres plus continues et moins perturbées.



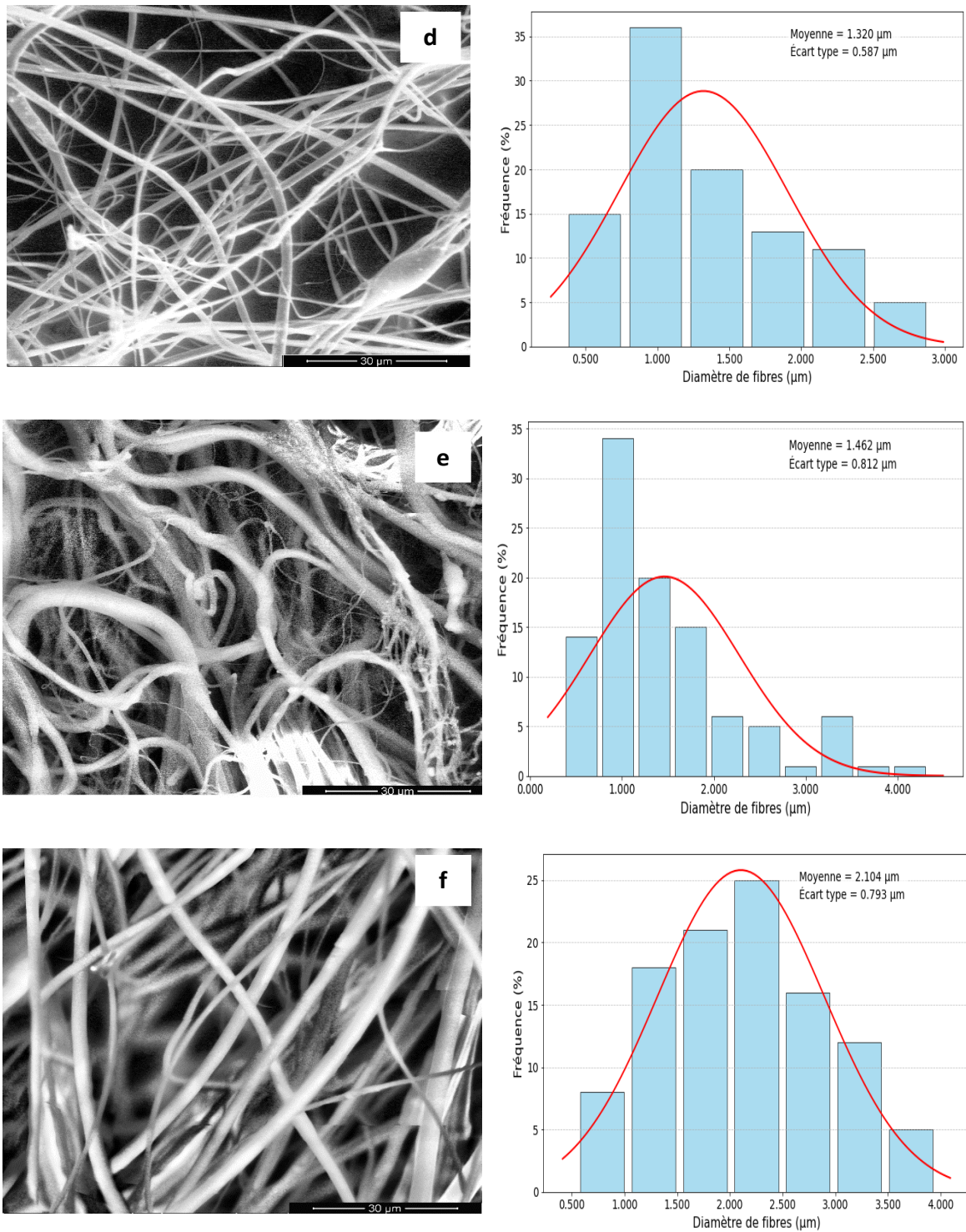


Figure III-13 : Images MEB et distributions des diamètres de fibres de PETre filées par centrifugation à 14000 tr/min en utilisant une aiguille de 0,5 mm et une distance aiguille-collecteur de 15 cm avec différentes concentrations de solution : (a) 9 % en poids, (b) 10 % en poids, (c) 11 % en poids, (d) 13 % en poids (e) 15 % en poids et (f) 17 % en poids.

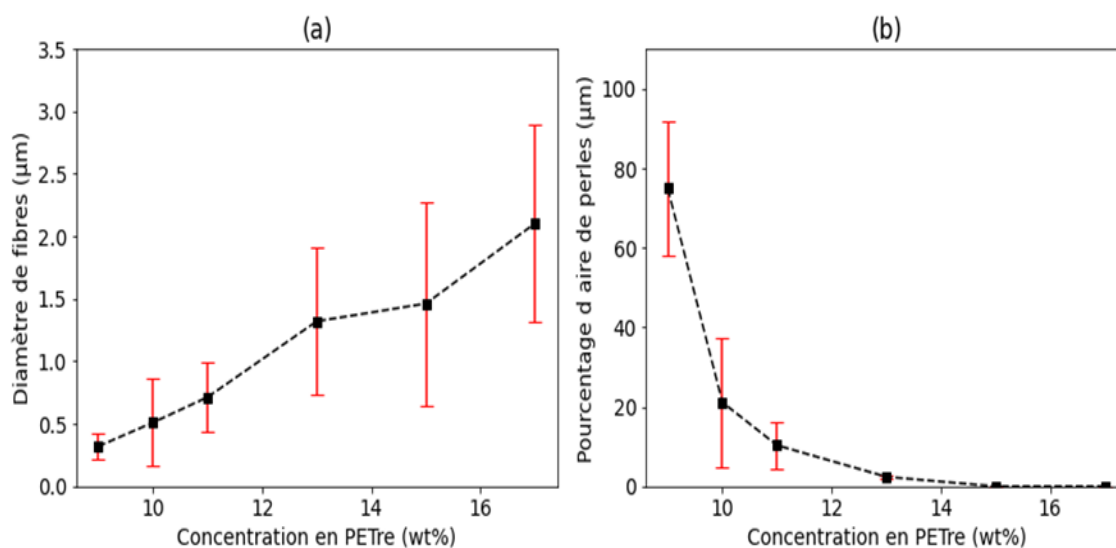


Figure III-14 : Variation du (a) diamètre des fibres de PETre fabriquées à partir de différentes concentrations de polymère et (b) pourcentage de surface des perles. Conditions de filage centrifuge : vitesse de rotation, 14 000 tr/min ; diamètre intérieur de l'aiguille, 0.5 mm ; distance de collecte, 15 cm

2) Effet de la vitesse de rotation

Le processus de filage centrifuge exploite la force centrifuge pour surmonter la tension superficielle des solutions polymères. Lors du filage, cette force accélère un mince flux de liquide, entraînant simultanément l'allongement des chaînes polymères et l'évaporation du solvant. Ainsi, une force centrifuge plus élevée favorise un plus grand étirement et un amincissement des jets de polymère, ce qui produit des fibres de diamètre plus fin. La force centrifuge exercée sur les jets de liquide augmente avec la vitesse angulaire, correspondant à la vitesse de rotation de la filière [135].

Pour établir le lien entre la morphologie des fibres et la vitesse de rotation, une solution de PETre à 13 % en poids a été filée en nanofibres à différentes vitesses. Les images MEB et les distributions de diamètres des nanofibres PETre obtenues sont illustrées dans la Figure III-14 montre des images MEB de fibres PETre traitées à différentes vitesses de rotation à partir du même solution polymère. En dessous de 7000 tr/min, aucune fibre ne s'est formée, car la force centrifuge n'a pas suffisamment dépassé la tension superficielle et la force capillaire du liquide sortant à la sortie de l'aiguilles.

De 7000 à 10000 tr/min, des fibres ont été formées, mais leur morphologie est caractérisée par la présence de perles régulièrement espacées le long de l'axe de la fibre. Cette morphologie défectueuse est attribuée à une instabilité du jet de polymère pendant le

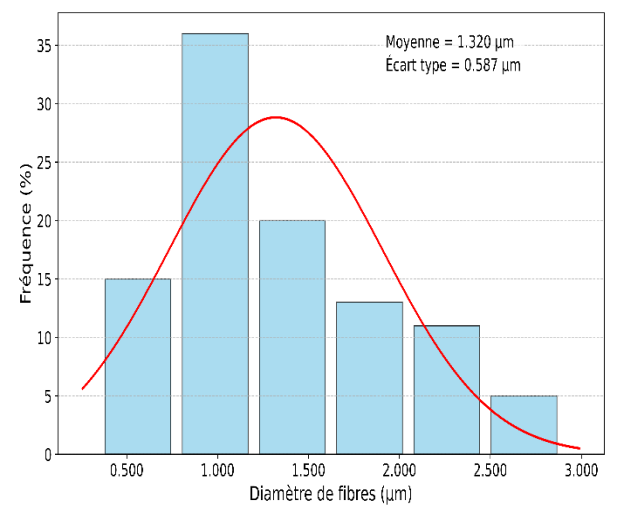
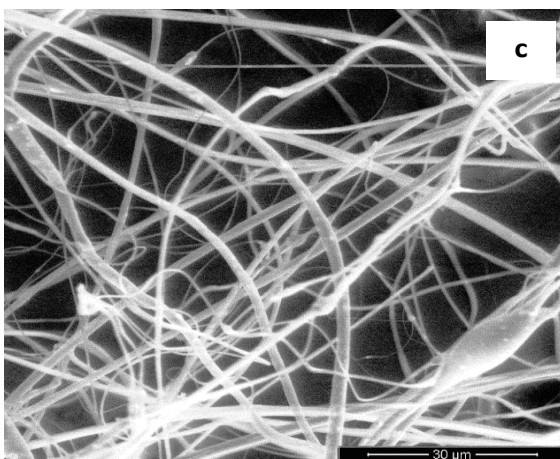
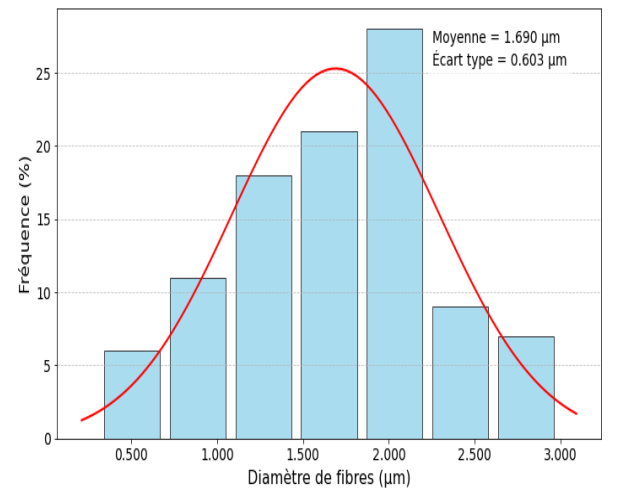
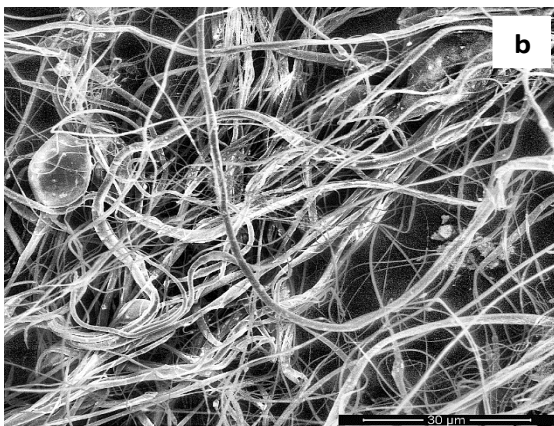
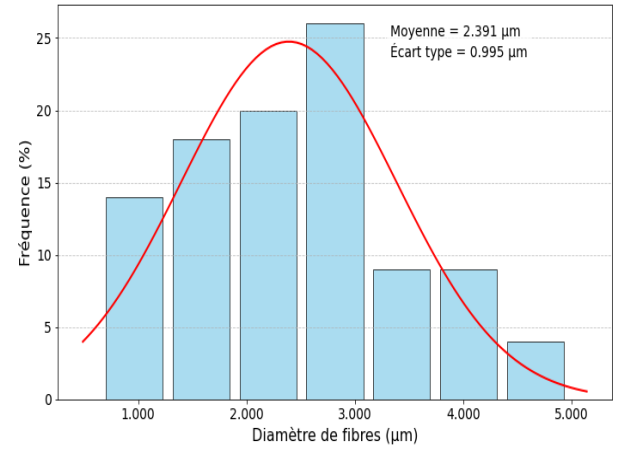
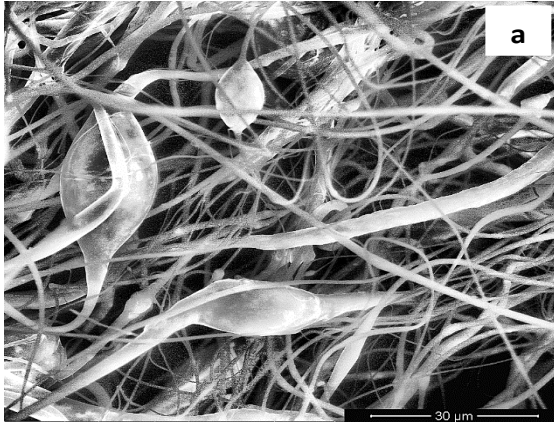
processus d'étirement. Plusieurs mécanismes peuvent contribuer à cette instabilité, dont l'instabilité de Rayleigh, un phénomène hydrodynamique bien établi.

Dans ce régime de vitesses intermédiaires, où la force centrifuge est suffisante pour initier l'extrusion mais pas assez importante pour complètement surmonter les forces de surface, le jet est susceptible de subir des perturbations périodiques dues à l'instabilité de Rayleigh. Ce phénomène se traduit par une modulation du diamètre du jet, conduisant à la formation de zones amincies qui se fragmentent en perles lors de la solidification du polymère. L'instabilité de Rayleigh est d'autant plus prononcée que le rapport entre la tension superficielle du polymère et la force centrifuge est élevé. En d'autres termes, une tension superficielle importante ou une force centrifuge faible favorisent l'apparition de cette instabilité.

L'augmentation de la vitesse de rotation de 14 000 à 18 000 tr/min a entraîné une amélioration substantielle de la qualité des fibres produites par filage centrifuge, caractérisée par une diminution significative de la formation de perles et l'obtention de fibres continues et exemptes de défauts. Cette observation s'explique par l'accroissement de la force centrifuge, suffisante dans cette plage de vitesses pour surmonter les forces de surface et les instabilités du jet de polymère, permettant ainsi un étirement et une solidification homogènes du filament. De plus, la vitesse accrue procure un temps de vol adéquat pour la complète solidification des fibres avant leur dépôt sur le collecteur, comme le suggère la référence [201].

L'analyse des distributions des diamètres des fibres, ajustées à des distributions log-normales pour chaque vitesse, a révélé une forte corrélation négative entre la vitesse de rotation et à la fois le diamètre moyen des fibres et la polydispersité des diamètres. Un diamètre moyen minimal de 1,100 μm a été obtenu à 18 000 tr/min, accompagné d'une réduction significative de l'écart type, ce qui indique une meilleure uniformité des fibres à des vitesses plus élevées. À des vitesses de rotation plus faibles (7 000, 10 000 et 14 000 tr/min), des diamètres moyens considérablement plus importants (2,391 μm , 1,690 μm et 1,320 μm , respectivement) ont été observés (Figure III-16), un étirement incomplet du jet de polymère à faibles vitesses de rotation. Ceci est confirmé par une augmentation simultanée du pourcentage de surface couvert par des perles. À des vitesses plus élevées, la force centrifuge accrue favorise un étirement moléculaire plus important, produisant

des fibres plus fines et plus uniformes, comme indiqué par la diminution de la formation de perles. La vitesse optimale pour obtenir le plus petit diamètre de fibre et la meilleure uniformité est de 18 000 tr/min dans les conditions expérimentales utilisées.



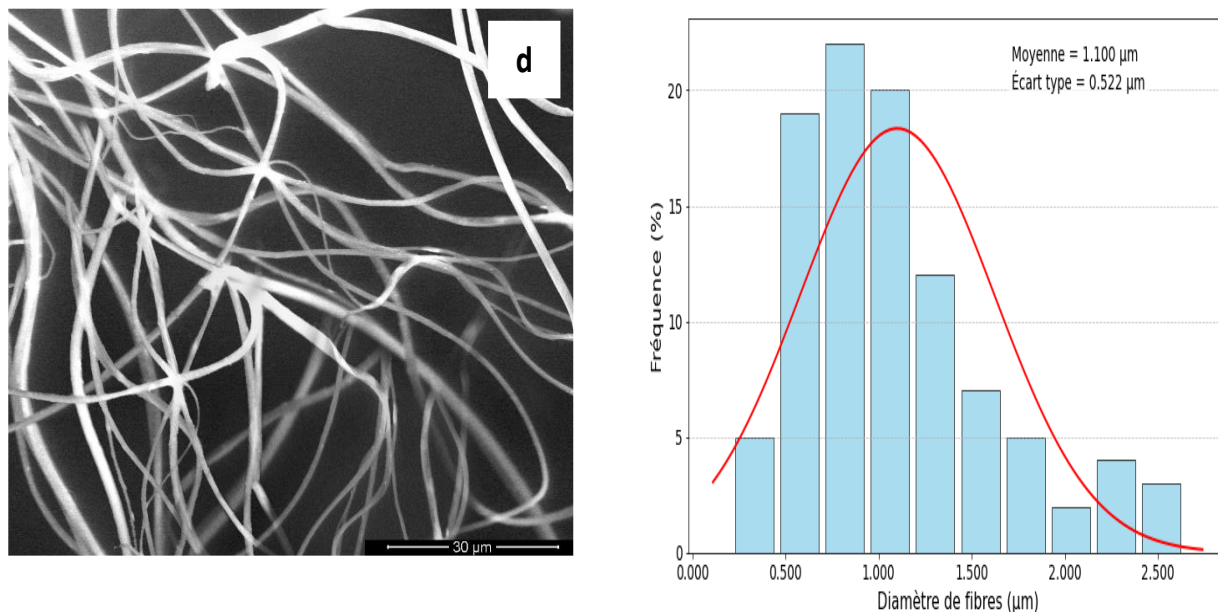


Figure III-15 : Images MEB et distributions des diamètres de fibres de PETre filées par centrifugation à partir d'une solution à 13 % en poids en utilisant une buse de 0,5 mm et une distance buse-collecteur de 15 cm à différentes vitesses de rotation : (a) 7000 tr/min, (b) 10000 tr/min, et (c) 14000 tr/min, (d) 18000 tr/min.

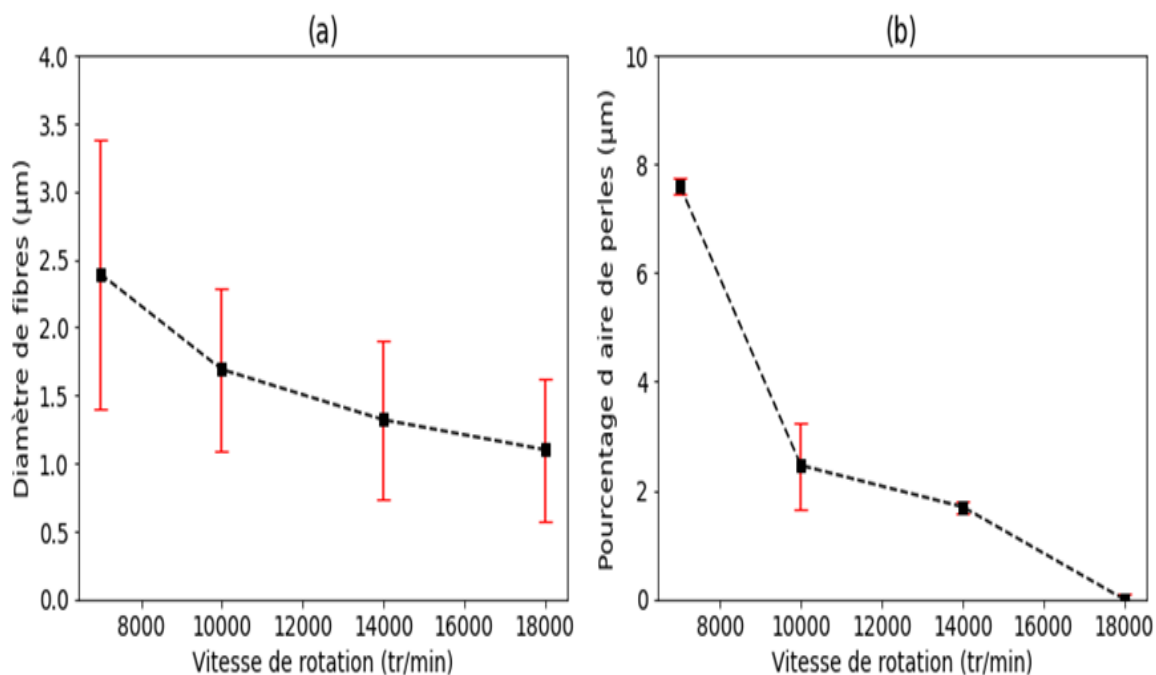


Figure III-16 : Variation du (a) diamètre des fibres de PETre fabriquées à partir de différentes vitesses de rotation et (b) pourcentage de surface des perles. Conditions de filage centrifuge : vitesse de rotation, 14 000 tr/min ; diamètre intérieur de l'aiguille, 0.5 mm ; distance de collecte, 15 cm

3) Effet du diamètre de l'aiguille

La morphologie des fibres peut également être influencée par d'autres paramètres opérationnels tels que le diamètre de la buse. Au lieu d'affecter directement la force centrifuge appliquée sur le jet de solution, la modification du diamètre de la buse peut modifier la structure de la fibre en contrôlant le débit massique du jet liquide. Une diminution du diamètre de la buse entraîne généralement un débit massique plus faible, ce qui à son tour limite le diamètre de la fibre. L'influence du diamètre de l'aiguille sur la morphologie des fibres obtenues par filage centrifuge a été étudiée en faisant varier le diamètre de l'aiguille (0,3 mm, 0,5 mm et 0,7 mm) tout en maintenant constants les autres paramètres du processus (concentration de la solution à 13% en poids, vitesse de rotation à 18000 tr/min et distance aiguille-collecteur à 15 cm).

La Figure III-17 présente des images MEB et des histogrammes de distribution montrant une corrélation inverse significative entre le diamètre de l'aiguille et le diamètre moyen des fibres. Spécifiquement, un diamètre d'aiguille de 0,3 mm a produit des fibres significativement plus fines (diamètre moyen : 0,314 μm , écart-type : 0,096 μm) qu'un diamètre de 0,7 mm (diamètre moyen : 1,286 μm , écart-type : 0,782 μm). Un diamètre d'aiguille intermédiaire de 0,5 mm a donné des résultats intermédiaires (diamètre moyen : 1,100 μm , écart-type : 0,522 μm). Cette observation est corroborée par la Figure III-18, qui illustre une augmentation du diamètre moyen des fibres ainsi qu'un élargissement de leur distribution de diamètres avec l'augmentation du diamètre d'aiguille.

Ce résultat confirme l'hypothèse selon laquelle le diamètre de l'aiguille influence le débit massique du jet de solution, et par conséquent, le diamètre des fibres. Un débit massique plus faible, obtenu avec une aiguille de plus petit diamètre, conduit à la formation de fibres plus fines. Ce résultat confirme l'hypothèse selon laquelle le diamètre de l'aiguille influence le débit massique du jet de solution, et par conséquent, le diamètre des fibres. Un débit massique plus faible, obtenu avec une aiguille de plus petit diamètre, conduit à la formation de fibres plus fines. Ces résultats soulignent l'importance du choix du diamètre de l'aiguille pour un contrôle précis de la morphologie des nanofibres en filage centrifuge.

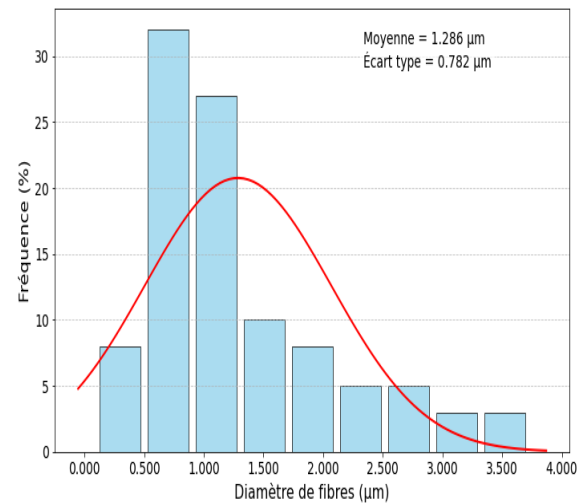
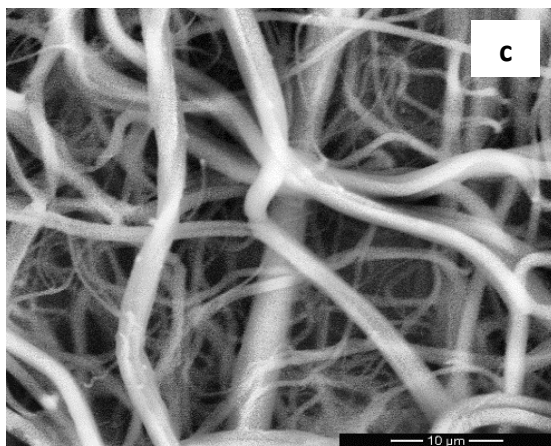
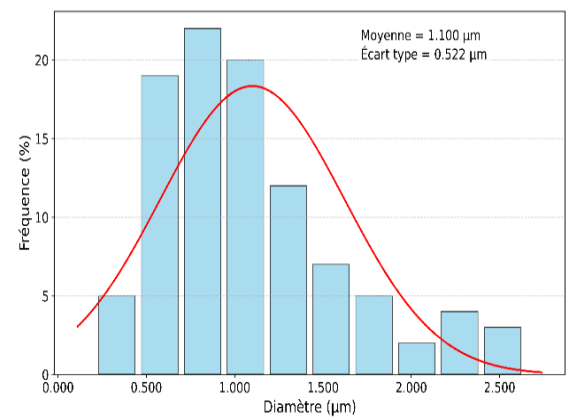
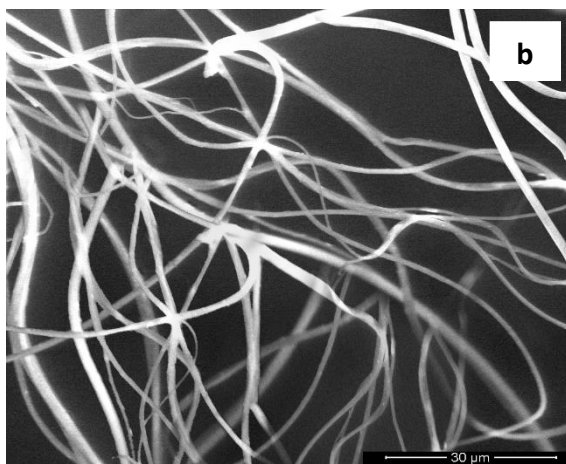
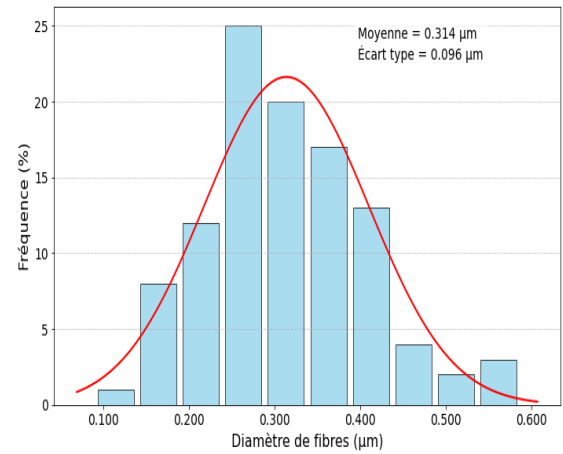
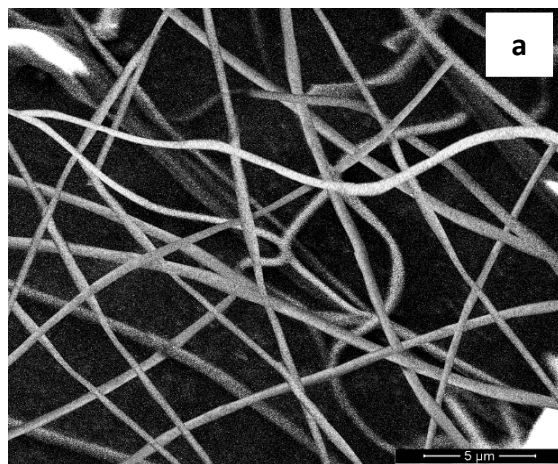


Figure III-17 : Images MEB et distributions des diamètres de fibres de PETre filées par centrifugation à partir d'une solution à 13 % en poids à 18000 tr/min en utilisant une distance aiguille-collecteur de 15 cm avec différents diamètres d'aiguille : (a) 0,3 mm, (b) 0,5 mm, et (c) 0,7 mm.

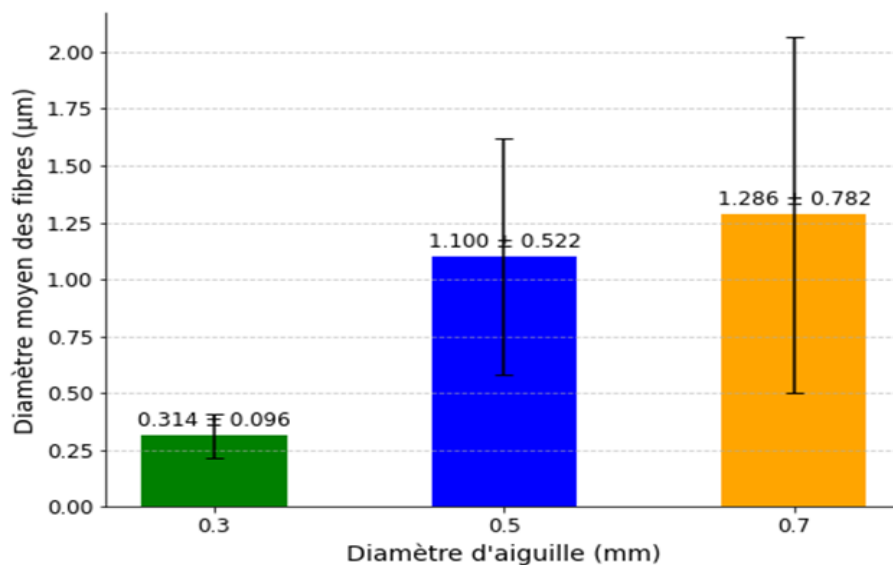


Figure III-18 : Influence du diamètre d'aiguille sur le diamètre moyen des fibres.

4) Effet de la distance entre l'aiguille et le collecteur

Dans le filage centrifuge, La distance entre l'aiguille et le collecteur est un élément de grande importance. Le collecteur de fibres le plus couramment utilisé est constitué de métal ou de plastique circulaire. Lorsque le jet de polymère est éjecté de la tête de filage, les fibres sont collectées sur la surface de la paroi intérieure.

La morphologie et le diamètre des fibres sont significativement influencés par cette distance. Une distance minimale critique est nécessaire pour permettre une évaporation suffisante du solvant avant le dépôt des fibres. Un séchage insuffisant à des distances plus courtes entraîne la formation de fibres perlées ou des dépôts de gouttelettes, rendant l'observation de fibres difficile, tandis que des distances excessivement longues peuvent également avoir un impact négatif sur la qualité des fibres, conduisant à des variations morphologiques non observées dans les plages optimales. Le système de collecte joue aussi un rôle, influençant notamment le flux d'air autour de la filière. Ce flux d'air crée un frottement à l'interface entre le jet et la couche gazeuse, affectant l'élongation du jet et, par conséquent, la morphologie des fibres. L'optimisation de cette distance est essentielle pour obtenir des fibres de qualité uniforme avec un diamètre contrôlé.

Pour étudier l'influence de la distance de filage sur la morphologie des fibres, des expériences ont été menées en utilisant une solution polymère de PETre à 13 % en poids, une vitesse de rotation de 18 000 tr/min et une aiguille de 0,3 mm de diamètre. Trois

distances de filage ont été testées : 10, 15 et 20 cm. L'analyse de la Figure III-19 révèle une corrélation entre la distance pointe-collecteur et le diamètre des fibres. Une augmentation de cette distance de 10 à 15 cm a entraîné une réduction significative du diamètre moyen, passant de 0,490 μm à 0,314 μm . À 10 cm (Figure III-20), la morphologie des fibres était irrégulière, caractérisée par la présence de perles et un diamètre important. À 15 cm, une amélioration notable de l'uniformité a été observée, avec une diminution significative de la formation de perles. Cette observation est cohérente avec la littérature sur la formation de perles à faible distance pointe-collecteur. Au-delà de 20 cm, le diamètre est resté relativement constant malgré une légère augmentation et l'apparition d'une adhésion fibreuse. La morphologie générale de la membrane de fibres est restée uniforme dans cette zone. Ces résultats suggèrent un optimum de la distance pointe-collecteur pour la production de fibres de haute qualité.

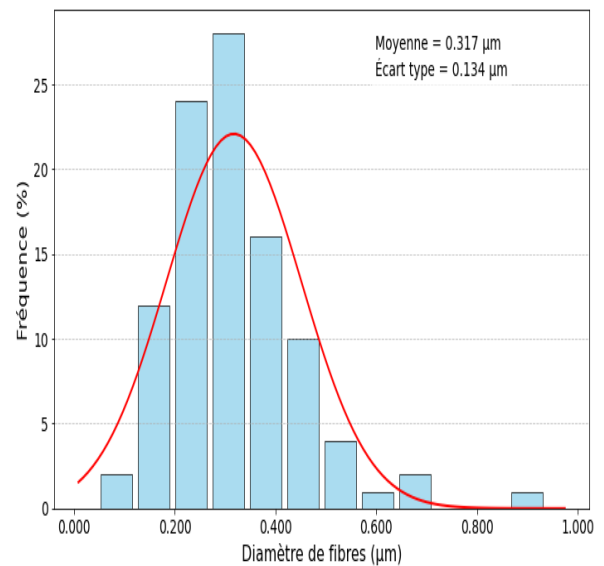
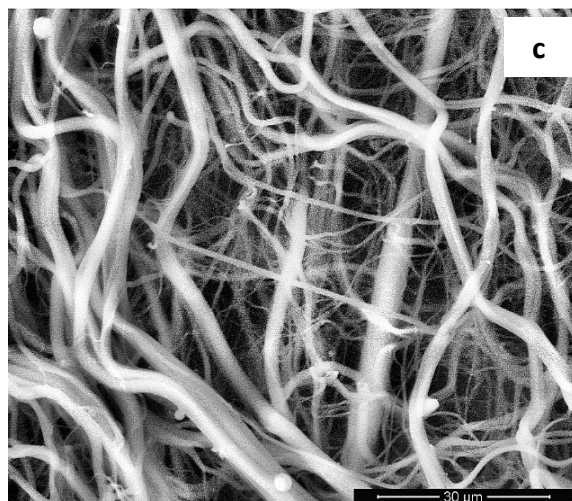
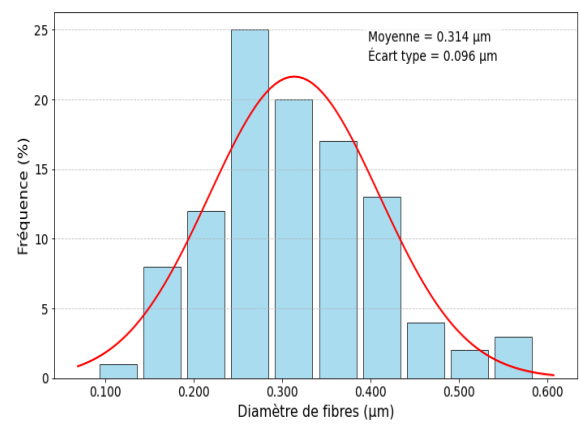
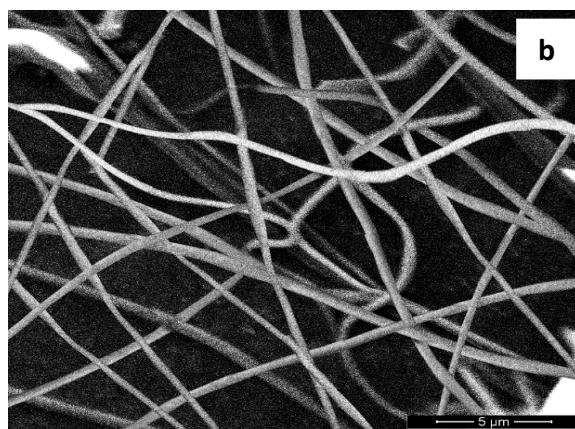
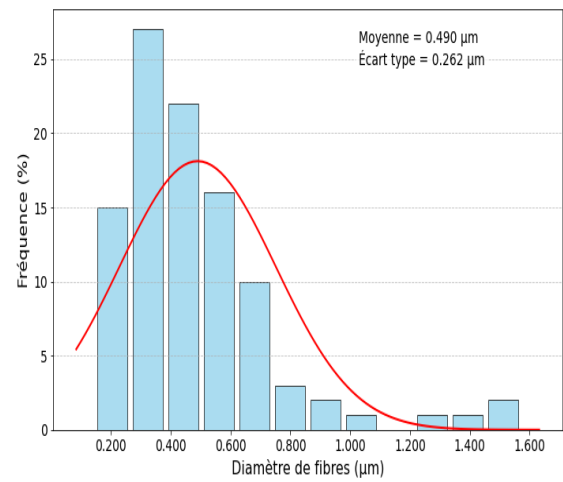
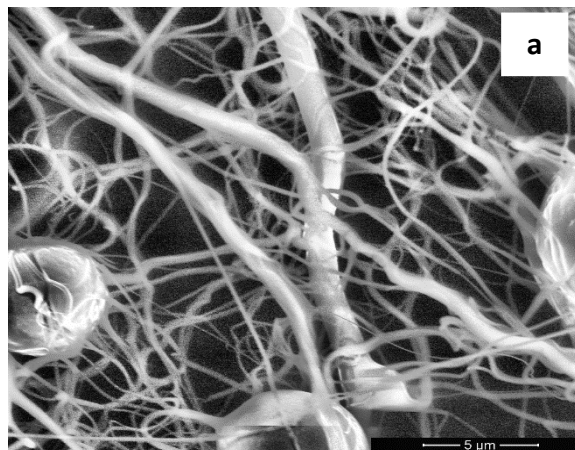


Figure III-19 : Images MEB et distributions des diamètres de fibres de PETre filées par centrifugation à partir d'une solution à 13 % en poids à 18000 tr/min en utilisant une buse de diamètre 0,3 mm et différentes distances buse-collecteur : (a) 10 cm, (b) 15 cm, et (c) 20 cm.

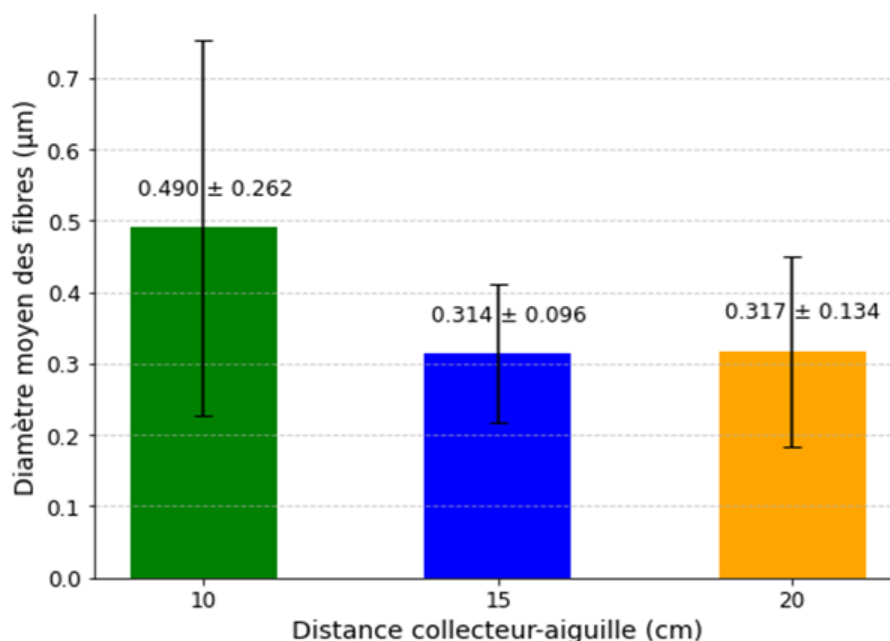


Figure III-20 : Influence du distance aiguille-collecteur sur le diamètre moyen des fibres

5) Effet de l'incorporation de Fe_3O_4 sur la morphologie des nanofibres composites

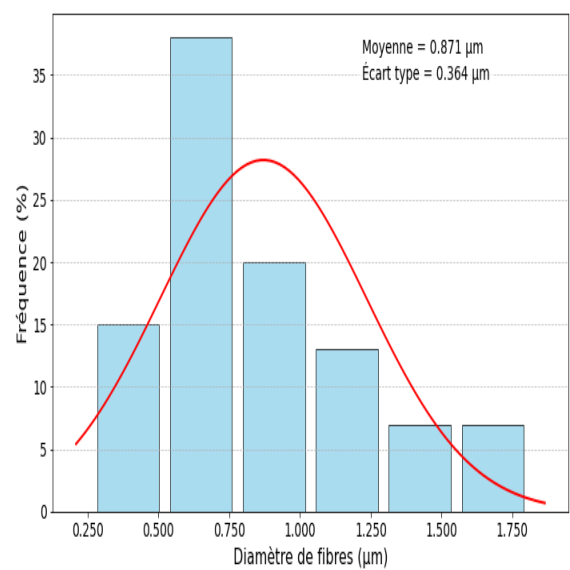
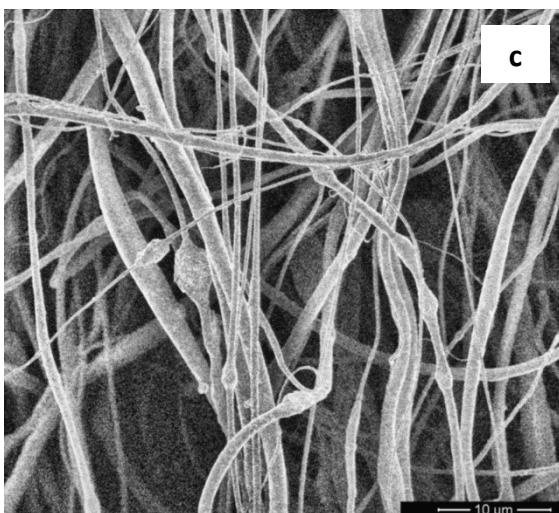
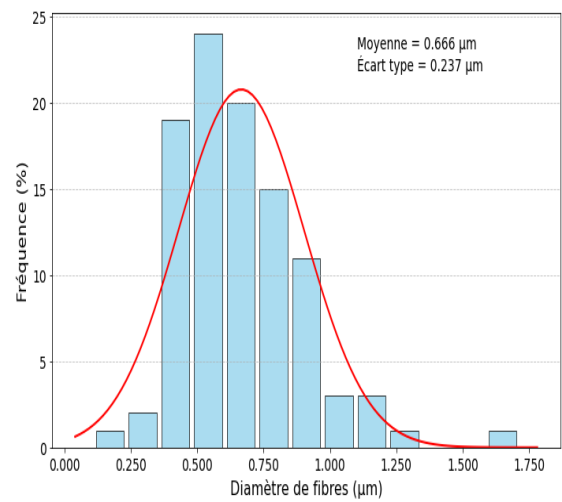
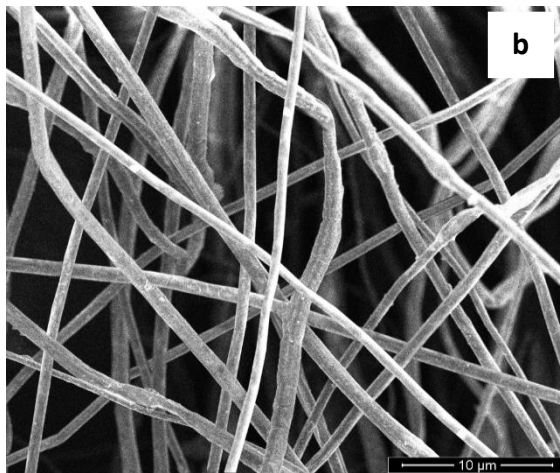
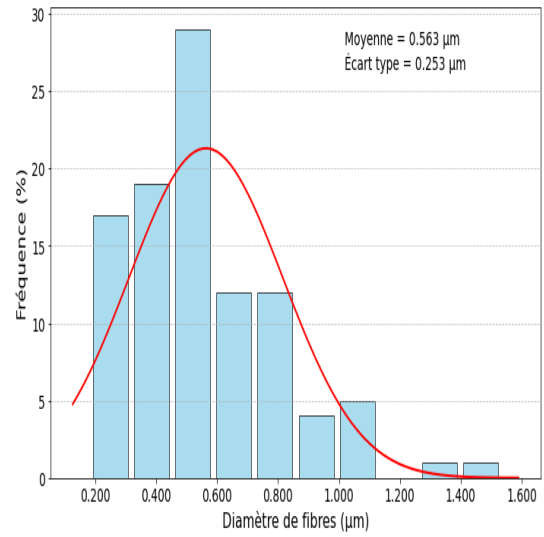
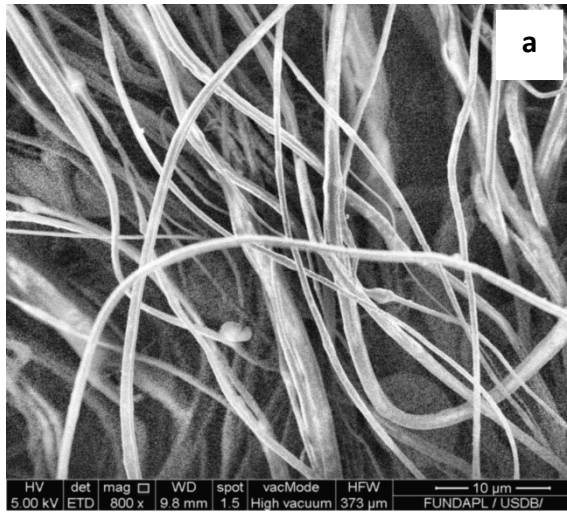
Pour explorer l'effet de l'incorporation de nanoparticules de Fe_3O_4 sur la morphologie des nanofibres composites de PETre, produites par filage centrifuge, nous avons élaboré des nanofibres composites PETre / Fe_3O_4 . Utilisant les paramètres de filage optimisés précédemment, nous avons fait varier la concentration de nanoparticules de Fe_3O_4 . L'analyse morphologique de ces nanofibres est présentée dans les Figure III-21 a,b ;c ,d,.

Les résultats montrent qu'une concentration de 5% en poids de Fe_3O_4 dans une solution de PETre à 13% produit des fibres uniformes d'un diamètre moyen de $0.563 \mu\text{m}$ (Figure III-21,c). L'augmentation de la concentration de Fe_3O_4 à 7,5% et 10 % conduit à un diamètre moyen de $0.665 \mu\text{m}$ et $0.781 \mu\text{m}$ respectivement. Au-delà de 15% de Fe_3O_4 , Une tentative d'expérience a échoué en raison de la viscosité excessive de la solution, rendant impossible l'extrusion à travers la buse à cause d'une forte agglomération et une augmentation de la viscosité inhibent la formation de fibres continues. L'utilisation de nanoparticules de Fe_3O_4 fonctionnalisées avec un tensioactif polaire améliore significativement la dispersion des nanoparticules et la régularité de la surface des fibres grâce à une augmentation de la répulsion électrostatique. Une concentration minimale de 13% de PET est nécessaire pour obtenir des fibres uniformes.

L'analyse MEB révèle une augmentation de la rugosité superficielle des nanofibres composites PETre/Fe₃O₄ par rapport aux nanofibres de PETre pures. Cette augmentation est corrélée à la distribution des nanoparticules de Fe₃O₄. De plus, la présence de structures nodulaires (Figure III-21) suggère une agrégation des nanoparticules au sein de la matrice polymère, phénomène cohérent avec la littérature sur l'incorporation de nanoparticules dans les matrices polymères. Ces observations morphologiques sont détaillées dans les Figure III-21 a, b, c, d. L'ajout de Fe₃O₄ induit une augmentation du diamètre moyen des fibres et de la dispersion de leurs diamètres Figure III-22.

Cet effet pourrait résulter d'une augmentation de la viscosité de la solution, consécutive à l'ajout de Fe₃O₄, menant à des fibres plus épaisses, ou d'interactions entre les nanoparticules de Fe₃O₄ et le polymère. Enfin, le chargement en Fe₃O₄ dans les nanofibres de PETre a entraîné une augmentation de la rugosité superficielle des fibres, plus marquée aux concentrations plus élevées, confirmant la présence de Fe₃O₄ en surface. De plus, la matrice composite présente une distribution non uniforme des particules de Fe₃O₄, avec formation d'amas visibles. Une augmentation de la concentration en Fe₃O₄ dégrade la dispersion, conduisant à des irrégularités morphologiques des fibres, telles que des zones ressemblant à des « genoux », dues à la mauvaise dispersion et à une incompatibilité entre le diamètre des fibres et celui des particules. L'augmentation de la rugosité superficielle, plus marquée aux concentrations élevées de Fe₃O₄, confirme la présence de ces particules en surface.

En conclusion, les résultats expérimentaux présentés, notamment les micrographies MEB, indiquent que les conditions optimales pour la production de nanofibres de PETre/Fe₃O₄ homogènes régulières et fines par filage centrifuge sont les suivantes : une concentration de solution de PETre à 13 % en poids, une vitesse de rotation de 18 000 tr/min, une distance buse-collecteur de 15 cm et une aiguille de diamètre approximativement 0,3 mm. Sous ces conditions, le diamètre moyen des nanofibres obtenues est d'environ 0.665 µm.



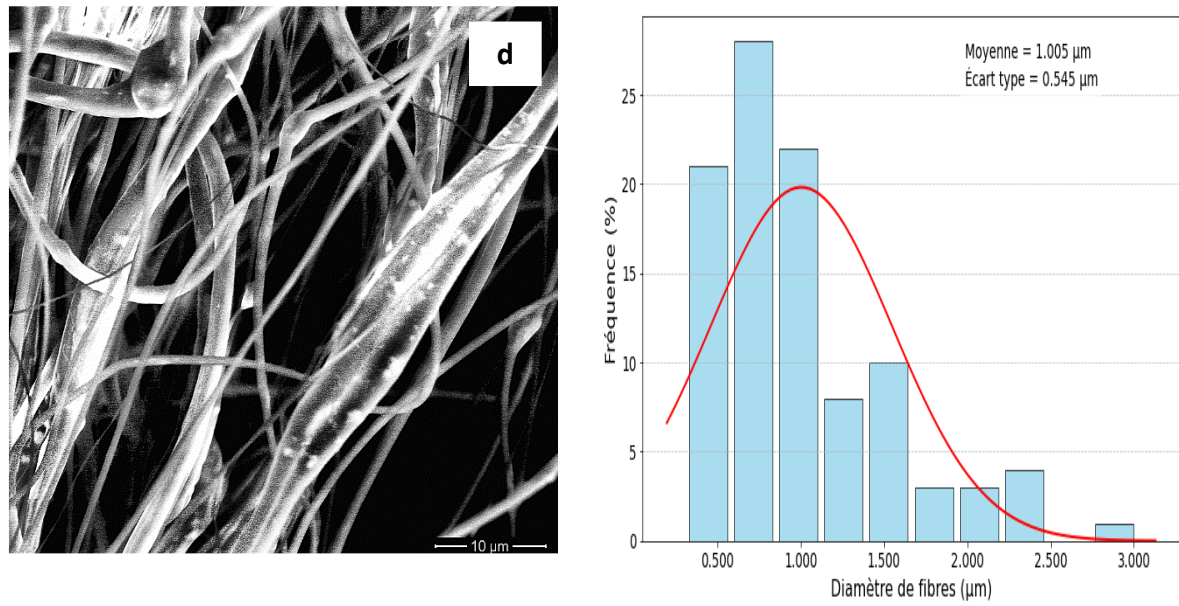


Figure III-21 : Images MEB et distributions des fibres de PETre avec différentes quantités de Fe_3O_4 ajoutées : (a) 5% Fe_3O_4 , (b) 7,5% Fe_3O_4 , (c) 10% Fe_3O_4 , (d) 15 % Fe_3O_4 . Paramètres opératoires de filage : PETre 13%, 18000 tr/min, 15 cm, 0,3 mm.

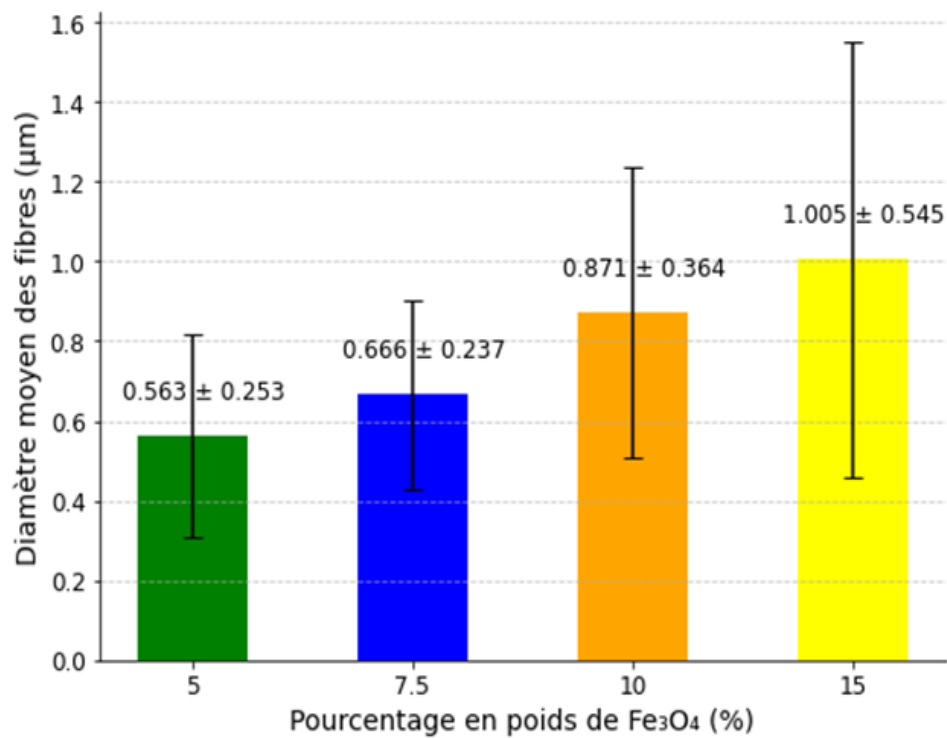


Figure III-22 : Influence de l'ajout de Fe_3O_4 sur le diamètre moyen des fibres.

III.2.2. Analyse par spectroscopie IRTF-ATR

Une analyse par spectroscopie IRTF-ATR a été réalisée pour confirmer l'incorporation de Fe_3O_4 dans les fibres PETre (Figure III-23). Le spectre des fibres de PETre/ Fe_3O_4 a été comparé à ceux du Fe_3O_4 et du PETre.

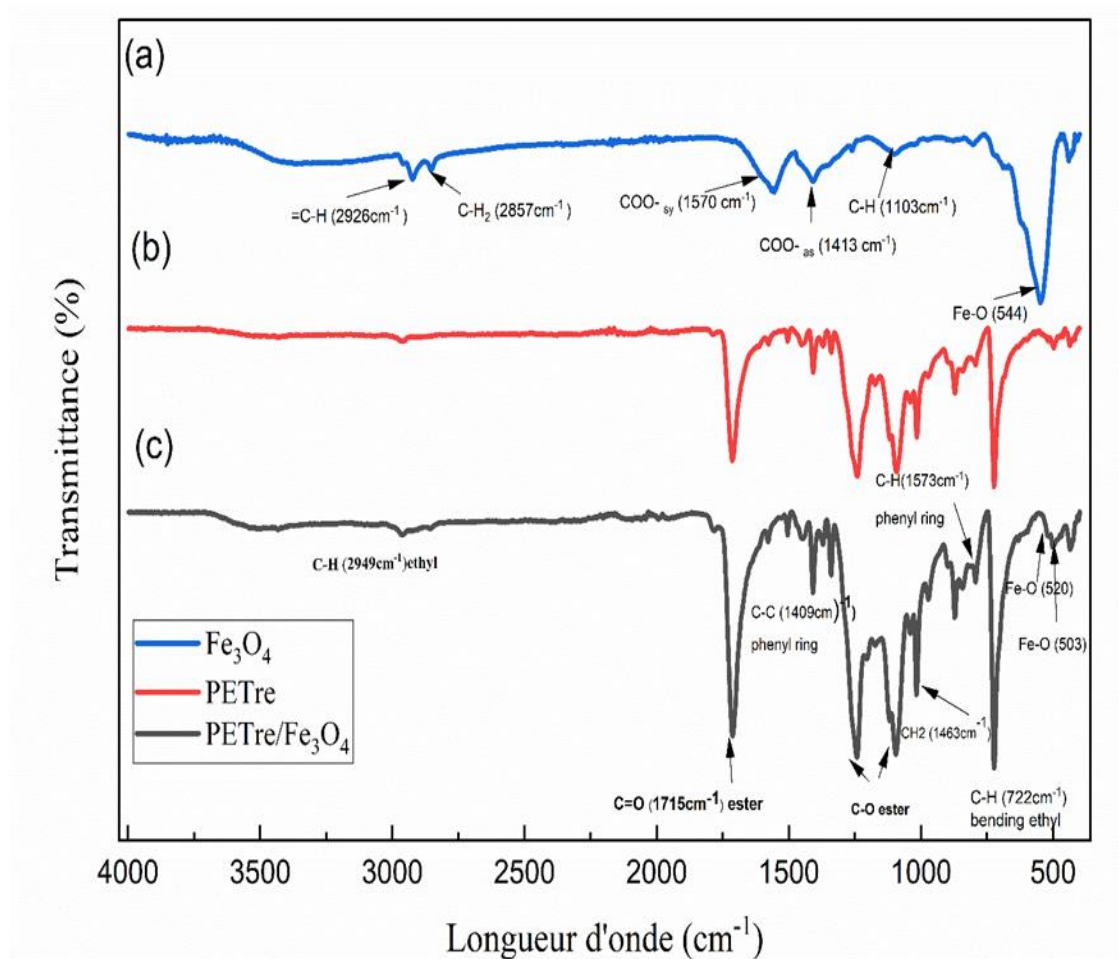


Figure III-23 : Spectres FTIR de nanoparticules de Fe_3O_4 , de nanofibres de PETre et de nanofibres composites PETre/ Fe_3O_4 .

Dans le spectre de Fe_3O_4 , la liaison (Fe-O) absorbe à 544 cm^{-1} . Le spectre montre également les pics d'absorption de l'élongation symétrique du méthylène et du méthyle attribués à l'acide linoléique à 2857 et 2924 cm^{-1} . Ceci indique que la majorité des nanoparticules sont recouvertes d'acide linoléique. Les pics importants à 1570 , 1413 et 1103 cm^{-1} sont dus aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques (COO). Ces observations sont similaires à celles trouvées dans la littérature [202]. Les bandes d'absorption caractéristiques du PET les plus importantes dans les spectres FTIR des

fibres de PETre et des nanofibres composites PETre/ Fe_3O_4 apparaissent à 1714 cm^{-1} , caractéristique du groupe ester $\text{C}=\text{O}$ de l'acide téréphtalique. Les vibrations d'élongation asymétriques $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ et $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ apparaissent à 1240 et 1092 cm^{-1} , respectivement. La vibration de la liaison $\text{C}-\text{H}$ des structures aromatiques apparaît à 722 cm^{-1} . Cependant, pour les nanofibres composites PETre/ Fe_3O_4 , un nouveau pic d'absorption est apparu à 520 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation ($\text{Fe}-\text{O}$) des nanoparticules d'oxyde de fer. L'intensité accrue de ($\text{Fe}-\text{O}$) est indicative d'une forte charge en fer dans les fibres composites PETre/ Fe_3O_4

III.2.3. Analyses structurales par diffraction des rayons X des fibres PETre et PETre/ Fe_3O_4

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour étudier la structure de phase des fibres de PETre vierges et des nanofibres composites PETre/ Fe_3O_4 , et les résultats obtenus sont présentés à la Figure III-24. Comme on peut le voir, tous les pics de diffraction peuvent être facilement indexés à un spinelle cubique pur et correspondent au modèle cristallin massif de Fe_3O_4 . Les pics de diffraction apparaissent aux angles 2θ ($^\circ$) : 30,2, 35,7, 43,2, 54,2, 57,2 et 62,7 correspondants aux plans indexés (220), (311), (400), (422), (511) et (440).

Pour les fibres de PETre pures, deux pics larges ont été observés à $2\theta = 22,83^\circ$ et $26,16^\circ$ avec un espacement d (d -spacing) de $3,892\text{ \AA}$ et $3,403\text{ \AA}$, qui correspondent aux plans indexés (110) et (100) respectivement. Ce motif est typique d'un polymère PETre semi-cristallin, similaire à la structure semi-cristalline du PET [49]. Un pic net est généralement attribué à la structure cristalline tandis que des pics plus larges sont attribués à la structure amorphe de la matrice polymère. La présence de nanoparticules d'oxyde de fer dans les nanofibres composites PETre/ Fe_3O_4 a été confirmée par la présence de pics de diffraction typiques de la structure cristalline des nanoparticules de Fe_3O_4 .

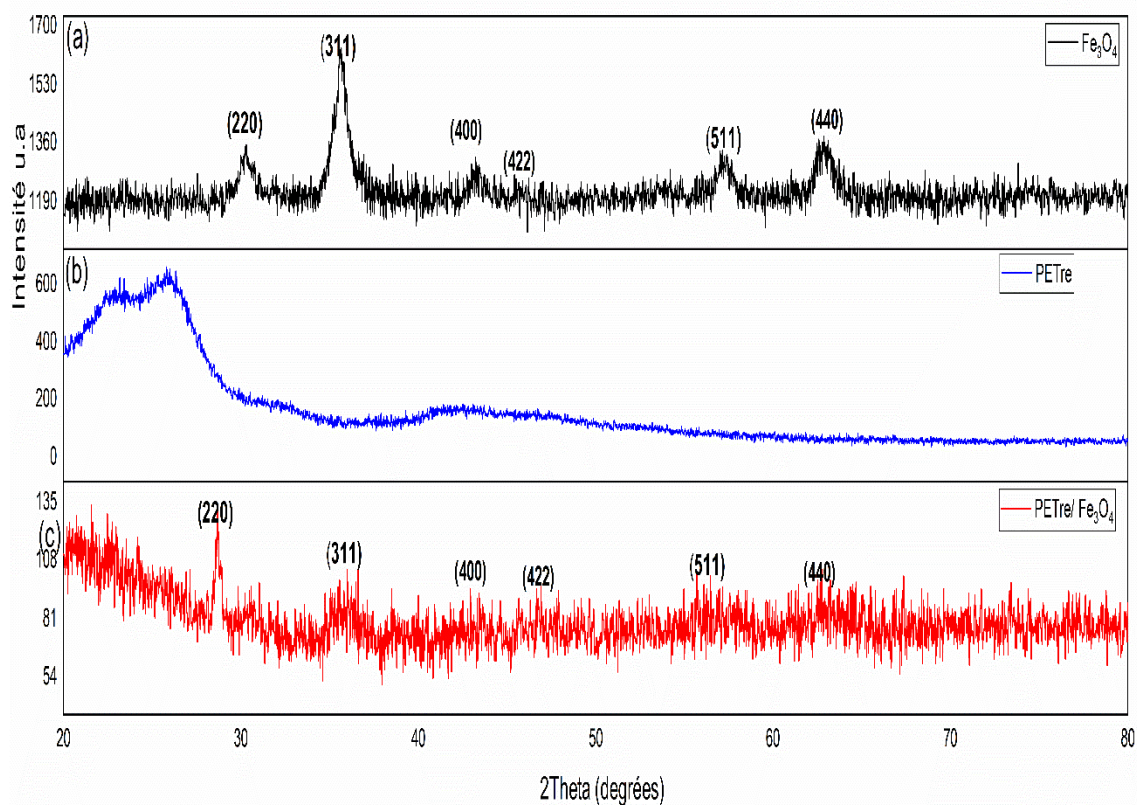


Figure III-24 : Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des nanoparticules de (a) Fe_3O_4 , (b) des fibres de PETre et (c) des fibres composites PETre/ Fe_3O_4 .

III.2.4. Analyses élémentaires par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

L'analyse EDX Figure III-25 confirme la composition élémentaire des matériaux. Les nanoparticules de Fe_3O_4 montrent deux pics distincts correspondant au fer (Fe) et à l'oxygène (O), confirmant leur identité. Les nanofibres de PETre présentent des pics de carbone (C) et d'oxygène (O), cohérents avec la composition chimique du PET. De manière significative, le spectre EDX des nanofibres composites PETre/ Fe_3O_4 révèle la présence des trois éléments : carbone (C), oxygène (O) et fer (Fe). Cette observation confirme l'intégration réussie des nanoparticules de Fe_3O_4 au sein de la matrice polymère de PETre. L'absence de pics d'autres éléments suggère une bonne pureté des matériaux. L'analyse EDX fournit donc une preuve supplémentaire de la formation du composite. Ces résultats corroborent les données obtenues par FTIR et DRX.

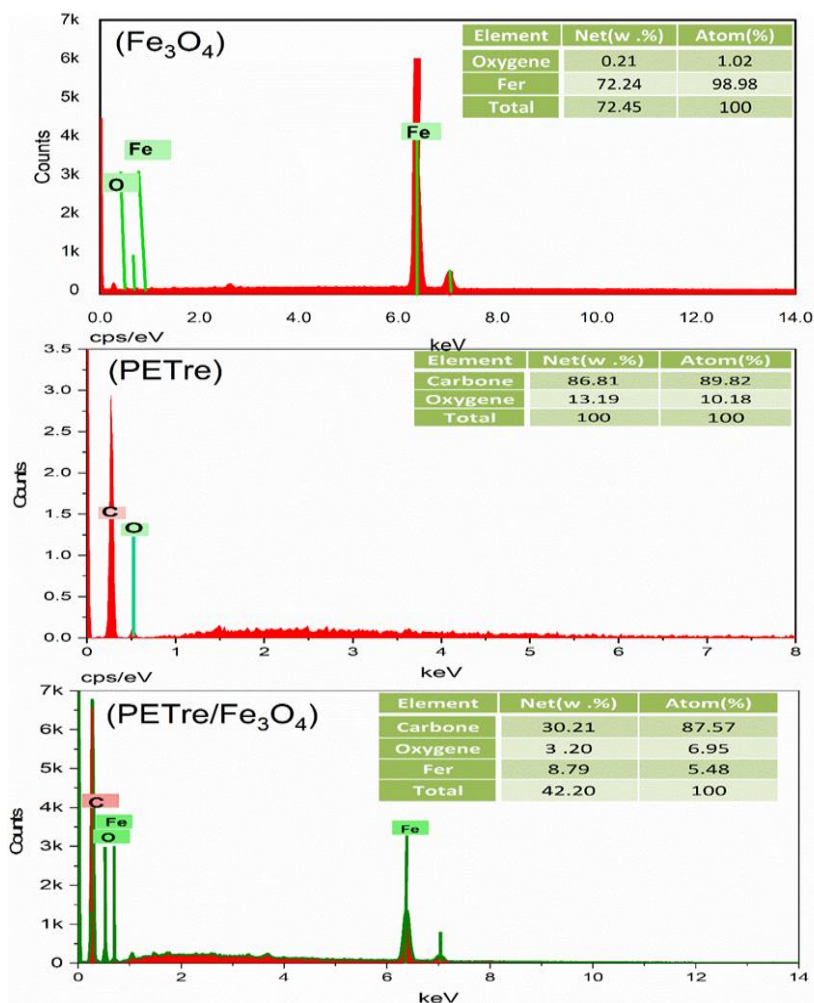


Figure III-25 : Spectre EDX des nanoparticules de Fe₃O₄, des nanofibres de PETre et des nanofibres composites PETre/Fe₃O₄.

III.2.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Les figures (Figure III-26, Figure III-27) présentent les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de la dérivée thermogravimétrique (DTG) des nanofibres de PETre et du composite PETre/Fe₃O₄. Ces analyses permettent d'évaluer la stabilité thermique et le comportement de dégradation de ces matériaux en fonction de la température.

L'analyse des nanofibres de PETre révèle trois étapes de dégradation distinctes :

Une première étape mineure montre une légère perte de masse initiale (environ 2 %) jusqu'à 320 °C, attribuable à l'évaporation de l'humidité et des solvants résiduels.

Une seconde étape majeure de dégradation est observée entre 320 et 500 °C. Cette étape, caractérisée par une perte de masse d'environ 74 % et un pic DTG à 400 °C, correspond

à la dégradation principale du polymère, probablement résultant de la rupture des liaisons principales de la chaîne, qui produit principalement du CO, du CO₂, de l'H₂O et d'autres molécules organiques volatiles.

Une troisième étape plus lente, au-delà de 500 °C, est observée, correspondant potentiellement à la dégradation de produits de décomposition ou à la formation d'un résidu charbonneux.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la dérivée thermogravimétrique (DTG) du composite PETre/Fe₃O₄ Figure III-26, révèlent un comportement de dégradation thermique en quatre étapes.

Étape 1 (35 jusqu'à 256 °C) : Une perte de masse d'environ 5,46 % est observée. Ceci est probablement dû à la perte d'humidité et de solvants résiduels présents dans l'échantillon. Cette étape est relativement faible et similaire à ce qui est attendu pour les polymères tels que le PETre.

Étape 2 (256-321 °C) : Une perte de masse supplémentaire d'environ 3,72 % est détectée, accompagnée d'un pic sur la courbe DTG. Ce pic, bien que moins prononcé que celui observé lors de la dégradation principale, suggère une dégradation du PETre dans cette plage de température. Cette dégradation préliminaire pourrait être due à des défauts structuraux dans le PETre, à des interactions faibles avec les nanoparticules de Fe₃O₄, ou à la dégradation de composants spécifiques du composite.

Étape 3 (321-460 °C) : Cette étape est caractérisée par une perte de masse importante (environ 57,02 %) et un pic aigu sur la DTG, indiquant une dégradation rapide et principale du PETre. La température de dégradation maximale semble se situer autour de 460 °C. Il est important de noter que la dégradation thermique des fibres PETre/Fe₃O₄ se produit à des températures notablement inférieures à celle du PETre pur. Ce phénomène, déjà observé dans des nanocomposites similaires tels que le PCL/Fe₃O₄ [204] et le PLA/ZnO [205], est attribué à l'ajout de nanoparticules. Celles-ci induisent une pyrolyse aléatoire des chaînes polymères, accélérant ainsi leur décomposition thermique.

Étape 4 (460-516 °C) : Une perte de masse résiduelle d'environ 2,43 % est observée. Cela pourrait être dû à la présence d'impuretés, à la formation de résidus charbonneux, ou à des réactions d'oxydation à haute température impliquant le Fe₃O₄. Le pic sur la DTG est moins prononcé que celui de l'étape 3, indiquant une dégradation moins importante.

L'incorporation de Fe_3O_4 dans le PETre affecte son comportement de dégradation thermique, notamment en modifiant la cinétique de la dégradation principale. L'analyse ATG/DTG suggère une possible influence catalytique du Fe_3O_4 , se traduisant par une modification de la température et/ou de la vitesse de dégradation.

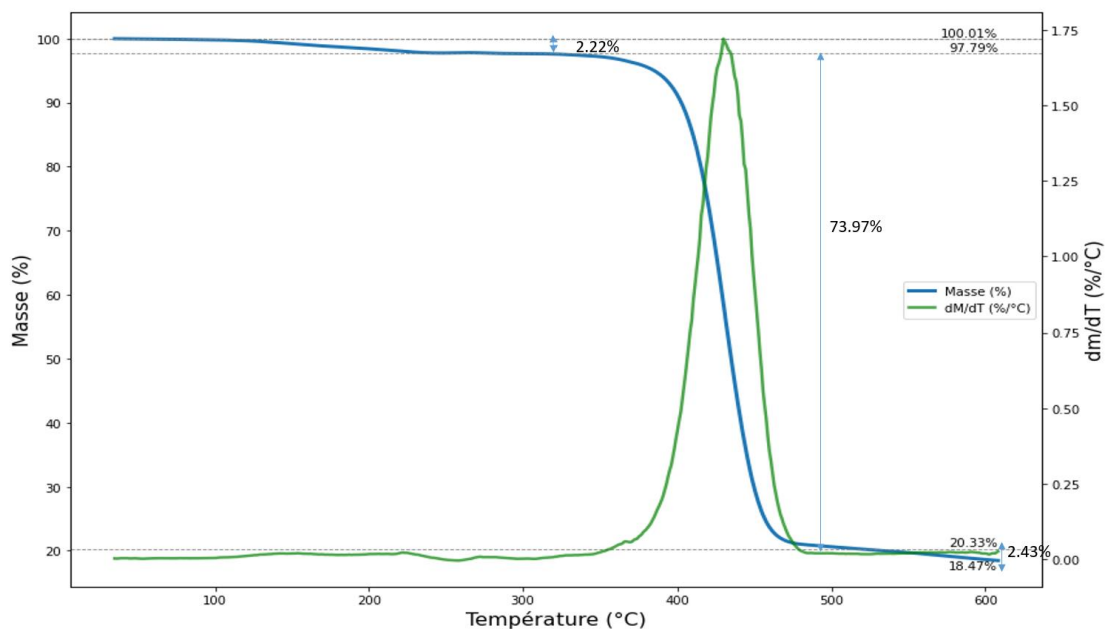


Figure III-26 : Courbes de l'analyse thermogravimétrique et différentielle des fibres PETre.

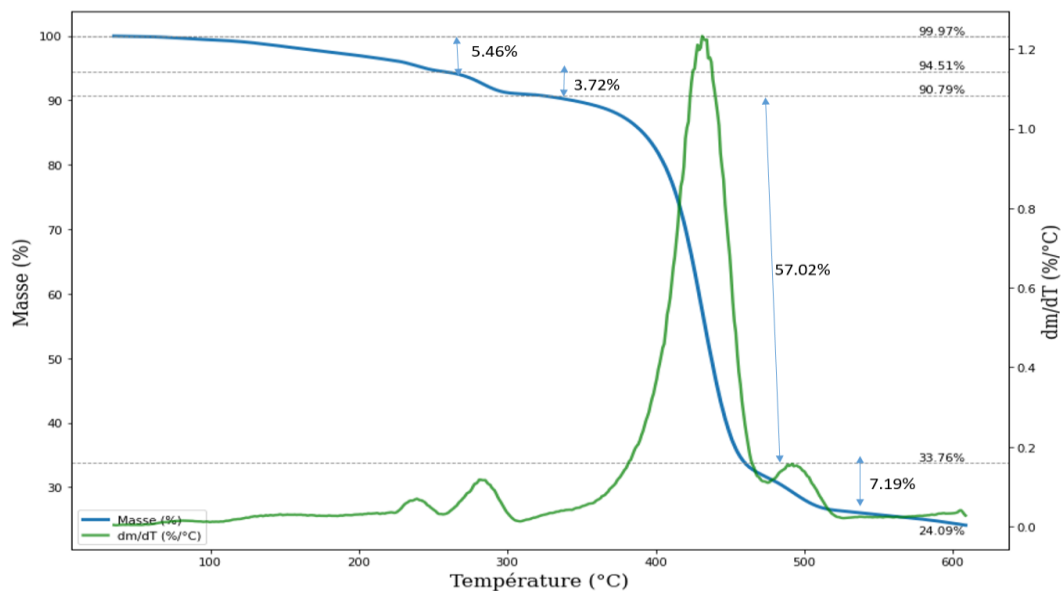


Figure III-27: Courbes de l'analyse thermogravimétrique et différentielle des fibres composites PETre/ Fe_3O_4 .

III.2.6. Analyse de la magnétisation de fibres composites magnétiques

Les propriétés magnétiques des NPMs de Fe₃O₄@AL (magnétite modifiée) et des composites PETre/Fe₃O₄ ont été caractérisées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) à température ambiante (300 K). Des courbes d'aimantation (Figure III-28) ont été obtenues en fonction du champ magnétique appliqué. Ces courbes, typiques d'un comportement ferromagnétique, présentent une forme en S et montrent une aimantation à saturation pour les NPMs Fe₃O₄@AL et les composites PETre/Fe₃O₄.

L'incorporation des NPMs de Fe₃O₄@AL dans la matrice PETre a entraîné une diminution de l'aimantation à saturation, passant de 53,49 emu/g pour les NPs de Fe₃O₄@AL à 3,71 emu/g pour les composites PETre/Fe₃O₄. La coercivité était similaire pour les deux types d'échantillons, avec des valeurs d'environ 16,93 Oe pour les NPs de Fe₃O₄@AL et de 13,91 Oe pour les composites PETre/Fe₃O₄. De même, l'aimantation rémanente a suivi une tendance similaire, avec des valeurs d'environ 1,1 emu/g pour les NPs de Fe₃O₄@AL et de 0,07 emu/g pour les composites PETre/Fe₃O₄. Ces résultats sont comparables à ceux rapportés par Kim et al. [206], qui ont obtenu des valeurs d'aimantation de 1,6 et 3,1 emu/g pour un nanocomposite PCL/MNP avec 5 % et 10 % de MNP, respectivement. Une autre étude a rapporté une aimantation à saturation de 6,1 A·m²/kg (équivalent à environ 7,6 emu/g) pour un échafaudage PCL contenant 8 % en poids de MNP à 300 K [207]. Une faible aimantation de 0,1 à 0,3 emu/g a été observée dans un nanocomposite avec une faible quantité de MNP dans une matrice PCL [208]. Enfin, Les mesures magnétiques effectuées sur les fibres de poly(ε-caprolactone) (PCL)-poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)-Fe₃O₄ ont révélé des valeurs d'aimantation à saturation comprises entre 1,2 et 2,2 emu/g. La diminution significative de Ms et Mr dans le nanocomposite PETre/Fe₃O₄ par rapport aux NPs de Fe₃O₄@AL est attribuée à la dispersion des NPMs dans la matrice polymère non magnétique. L'augmentation de la distance interparticulaire réduit les interactions dipôle-dipôle, conduisant à une diminution de l'aimantation à saturation et à une transition vers un comportement superparamagnétique. La fraction massique réelle des nanoparticules magnétiques dans les nanofibres optimisées a été calculée selon l'équation (III-21):

$$\phi = \frac{M_{sf}}{M_{sn}} \quad (\text{III-21})$$

Où ϕ représente la fraction massique réelle, $M_{sn} = 53,49$ emu/g l'aimantation à saturation du Fe_3O_4 pur, et $M_{sf} = 3,06$ emu/g l'aimantation à saturation des nanofibres optimisées. Ce calcul donne une fraction massique de 6,9 %, inférieure à la quantité nominale de 7,5 % de Fe_3O_4 initialement introduite. Cette différence suggère une incorporation incomplète des nanoparticules ou une possible transformation partielle du Fe_3O_4 en oxydes de fer non magnétiques lors de la synthèse, probablement due aux interactions entre l'acide linoléique et le Fe_3O_4 .

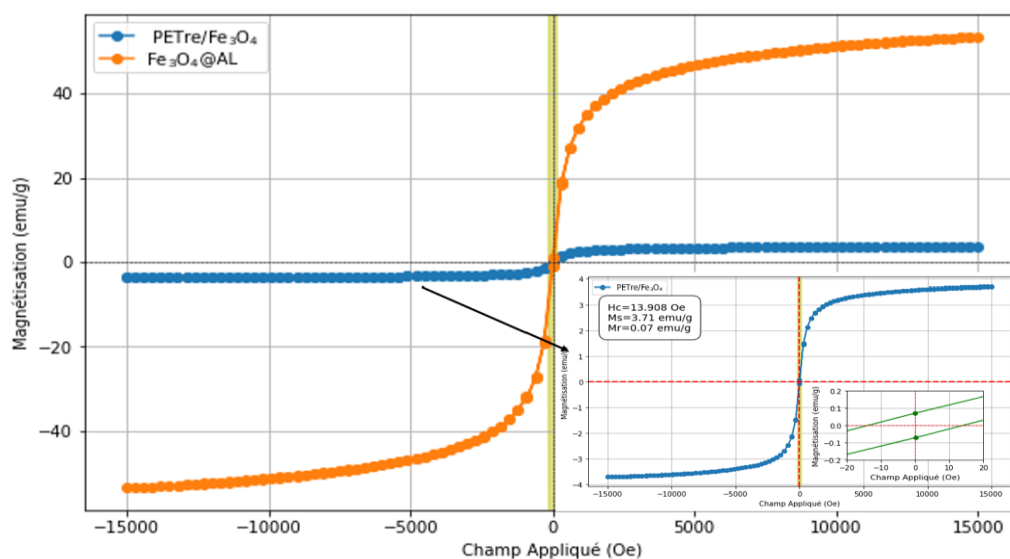


Figure III-28 : Courbes d'hystérésis obtenues sur les NPMs $\text{Fe}_3\text{O}_4@AL$ et les fibres composites PETre/ Fe_3O_4 à température ambiante.

III.3. Etude de l'élimination par adsorption du Vert Naphtol B (VNB) par les fibres composites magnétiques PETre/ Fe_3O_4

Cette partie décrit la construction de modèles mathématiques pour optimiser l'adsorption du colorant Vert Naphtol B (VNB) sur des fibres composites magnétiques PETre/ Fe_3O_4 .

Des expériences ont été menées pour étudier l'influence de différents paramètres sur l'efficacité d'adsorption. Une analyse de la surface de réponse (RSM), basée sur un plan d'expériences de Box-Behnken (BBD) et couplée à une analyse de la variance (ANOVA), a permis de construire un modèle prédictif robuste et fiable. Ce modèle identifie les conditions opératoires optimales pour maximiser l'élimination du VNB. Parallèlement, une seconde méthode de modélisation, à savoir la méthode ANN, a été employée pour générer des modèles mathématiques alternatifs. En conclusion, ce chapitre se clôture par une comparaison entre les modèles issus des approches RSM et ANN.

III.3.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est d'une importance cruciale pour expliquer l'interaction de l'adsorbant avec l'adsorbat et pour évaluer la capacité d'adsorption. Ainsi, le mécanisme d'adsorption pourrait être élucidé qualitativement. Dans la présente étude, les données obtenues expérimentalement ont été analysées à l'aide de divers modèles d'isothermes d'adsorption, notamment Langmuir, Freundlich et Temkin, afin d'identifier le meilleur ajustement du modèle pour l'élimination du VNB par les nanofibres PETre/Fe₃O₄ [220]. Le modèle de Langmuir indique un processus d'adsorption monocouche et suppose que l'adsorption aura lieu sur des sites homogènes spécifiques au sein de l'adsorbant. Le modèle de Freundlich est mieux adapté à l'adsorption sur une surface hétérogène concernant les sites disponibles avec différentes énergies d'adsorption. Enfin, le modèle de Temkin est obtenu en supposant que l'énergie libre d'adsorption est une fonction de la couverture de surface, en tenant compte des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat.

En conséquence, les isothermes d'adsorption ont été obtenues expérimentalement à température ambiante avec une concentration initiale de colorant VNB de 20 à 100 mg/L en présence de 0,05 g/L de nanofibres PETre/Fe₃O₄, et à pH = 2. Les tracés des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin sont présentés à la Figure III-29. Le Tableau III-6 présente les expressions mathématiques non linéaires des modèles d'adsorption et les constantes calculées à partir des isothermes.

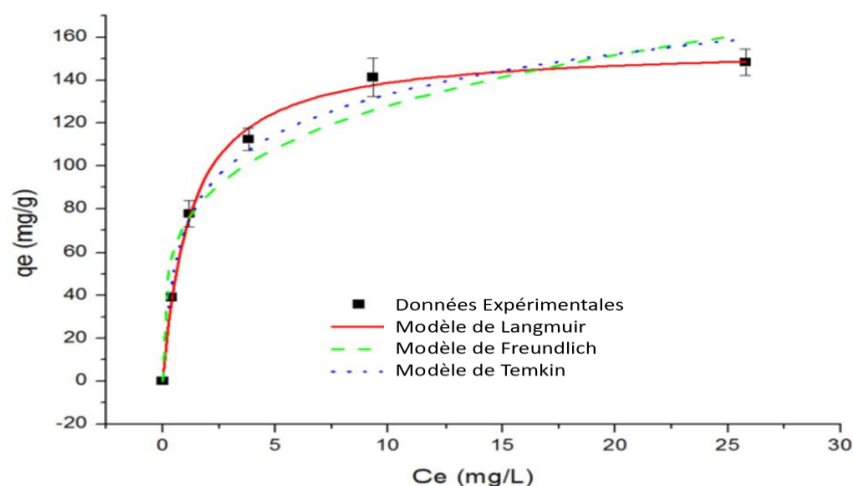


Figure III-29 : Représentations non linéaires des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du colorant VNB sur le PETre/Fe₃O₄.

Comme le montrent les données obtenues, l'isotherme de Langmuir est la mieux adaptée pour décrire l'adsorption du VNB sur les nanofibres PETre/Fe₃O₄ (valeur de R² de 0,99877) et, d'après le tracé, les valeurs obtenues pour q_m et K_L sont respectivement de 155 mg/g et 0,8. Ces résultats suggèrent que l'adsorption est de type monocouche et que l'interaction (dépendant de la valeur du paramètre K_L) entre l'adsorbant et l'adsorbé est relativement faible.

Le facteur de séparation (R_L), qui est une constante sans dimension, peut être utilisé pour indiquer le type d'adsorption en utilisant la constante de Langmuir K_L comme suit :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{III-22})$$

La valeur de R_L implique le type d'adsorption, à savoir : R_L = 0 adsorption irréversible, 0 < R_L < 1 adsorption favorable, R_L = 1 adsorption linéaire et R_L > 1 adsorption défavorable. Les valeurs de R_L calculées variaient entre 0,05 et 0,76, ce qui suggère que l'adsorption du VNB sur les nanofibres de PETre/Fe₃O₄ est un processus favorable.

Tableau III-6: Paramètres des isothermes calculés à partir de l'ajustement des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du colorant VNB sur des nanofibres (PETre/ Fe₃O₄) (dose : 0,05 g/L ; pH de la solution : 2,0 ; temps de contact : 30 min. ; température de réaction : 25 ± 2 °C).

Modèles d'isothermes	Langmuir	Freundlich	Temkin
Forme non linéaire	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$	$q_e = RT / B_T \ln(K_T \cdot C_e)$
Paramètre	q _m (mg/g)	K _F (L/g)	K _T (L/mg)
	155.73091 ± 3.66778	72.81±8.83	13.55846 ± 5.16806
	K _L (L/mg)	n _F	B _T (KJ/mol)
	0.80129 ± 0.07567	4.08±0.82	91.19 ± 8.58 (21.8Kcal)
R ²	0.99877	0.93569	0.79762
χ ²	11.58	222.59108	70.54

Où K_L (L/mg) est la constante de Langmuir liée à la capacité d'adsorption ; q_m (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale en monocouche ; n_F est la valeur utilisée pour indiquer

l'hétérogénéité de l'interface ; K_f est la constante de Freundlich ; C_e (mg/L) est la concentration des ions métalliques à l'équilibre ; q_e (mg/g) est la capacité d'adsorption à l'équilibre ; K_T (L/mg) et B_T (KJ/mol) sont les constantes de l'isotherme de Temkin ;

De plus, une comparaison des performances a été effectuée pour explorer d'autres adsorbants précédemment rapportés en termes de capacité d'adsorption maximale (q_m) du colorant VNB. D'après le Tableau III-7 , on peut constater que les nanofibres de PETre/Fe₃O₄ possèdent une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée que la moyenne et présentent un excellent potentiel de sorption par rapport aux autres adsorbants rapportés.

Tableau III-7: Évaluation des performances des nanofibres de PETre/Fe₃O₄ par rapport à d'autres adsorbants rapportés pour l'adsorption du colorant VNB

Adsorbant	Temps d'équilibre (min)	pH de Solution	Capacité d'adsorption (mg/g)	Référence
Coque de graine d'Albizia saman	50	4	11.601	[210]
Bauxite rouge traitée au peroxyde d'hydrogène	40	4	12.706	[211]
PPy/APT-nZVI	25	7	271.0	[212]
Halloysite magnétique - oxyde de fer	40	3	11.2	[213]
Mg/Al-LDO	100	10	215.2	[214]
MHS	30	6	10.0	[215]
Kaolinite	40	4	25.8	[216]
Tafla	40	4	23.9	[216]
Charbon de bois	60	6	232.6	[216]
Carbone d'écorce de <i>Casuarina equisetifolia</i>	40	4	16.393	[217]
nanofibres PETre/Fe ₃ O ₄	30	2	155.73	Cette étude

III.3.2. Étude cinétique de l'adsorption

Généralement, le processus d'adsorption se déroule en trois étapes [218]. Premièrement, l'adsorbat est transféré de la solution brute à la surface externe de l'adsorbant. Ensuite, la diffusion interne de l'adsorbat vers les sites de sorption se produit. Enfin, la réaction de sorption se produit à la dernière étape. Les modèles cinétiques supposent que la sorption est l'étape limitante du processus d'adsorption. Certains modèles, d'autre part, supposent

que la diffusion est l'étape limitante. Ainsi, l'ajustement des données expérimentales aux modèles cinétiques permet d'élucider le mécanisme d'adsorption. Par conséquent, pour évaluer l'adsorption du colorant VNB sur le PETre/Fe₃O₄, trois modèles cinétiques ont été appliqués, à savoir les modèles pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et Elovich.

L'analyse des données expérimentales selon les trois modèles cinétiques est présentée à la Figure III-30, et les données d'ajustement sont rassemblées dans le Tableau III-8 .

L'analyse des données expérimentales et les paramètres d'ajustement montrent que le modèle pseudo-premier ordre fournit le meilleur ajustement aux données, avec un coefficient de détermination (R^2) de 0.9999. Les constantes de vitesse et la capacité d'adsorption maximale obtenues à partir de ce modèle sont respectivement de 0.15 min⁻¹ et de 63.05mg/g. En comparaison, les modèles pseudo-second ordre et Elovich présentent des coefficients de détermination de 0.98938 et 0.95358, indiquant un ajustement moins satisfaisant.

Le modèle pseudo-premier ordre suggère que la réaction de sorption est de nature physique et se produit sur des sites localisés et n'implique aucune interaction entre les ions sorbés. L'énergie d'adsorption ne dépend pas de la couverture de surface et l'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée d'adsorbats à la surface de l'adsorbant [218].

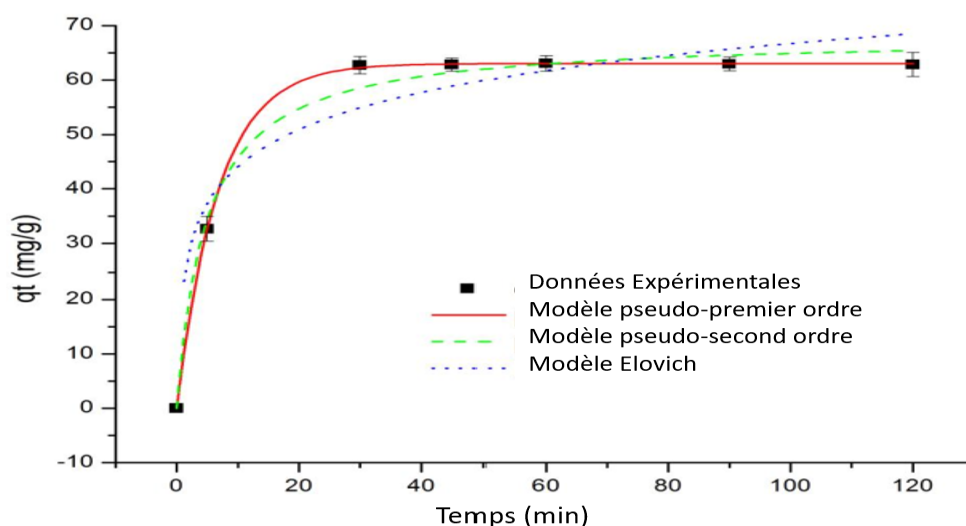


Figure III-30 : Cinétique d'adsorption du colorant VNB sur des nanofibres de PETre/Fe₃O₄.

Tableau III-8: Paramètres des modèles cinétiques pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et Elovich pour l'adsorption du colorant VNB sur Fe₃O₄/PETre (dose de Fe₃O₄/PETre : 0,075 g/L et concentration initiale de VNB : 80 mg/L, pH 2).

Modèles cinétiques	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre	Elovich
Forme non linéaire	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta + 1)$
Paramètre	q_e (mg/g)	q_e (mg/g)	β (g/mg)
	63.05±0.11	68.08±1.69	0.1018±0.02173
	K_1 (min ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	α (mg/g.min)
	0.15±0.002	0.00301±5.74E-4	87.63±93.30
R ²	0.9999	0.98938	0.95358
χ^2	0.05902	6.42861	9.47104

Où q_e et q_t sont les quantités de VNB adsorbées (mg/g) à l'équilibre et au temps t (min), respectivement ; K_1 (min⁻¹) est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre ; K_2 (g mg⁻¹min⁻¹) est la constante de vitesse de l'équation cinétique d'adsorption pseudo-second ordre ; α (mg/g.min) est lié à la vitesse de chimisorption ; et β (g/mg) est lié à la couverture de surface.

III.3.3. Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques.

La détermination des paramètres thermodynamiques est essentielle pour comprendre le processus d'adsorption et déterminer sa spontanéité. L'entropie (S) et l'enthalpie (H) permettent de calculer l'enthalpie libre (G). Une valeur négative de ΔG à une température donnée indique une adsorption spontanée. Une réaction d'adsorption est exothermique si ΔH est négatif, endothermique sinon. Une entropie positive traduit une affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat, indiquant une augmentation du désordre. Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés à partir des équations (III-23), (III:24):

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_c \quad (\text{III-23})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta s^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{III:24}$$

Où T est la température en Kelvin, R la constante des gaz parfaits, et K_c est obtenue à partir des isothermes à différentes températures. La représentation graphique de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ (Figure III-31) donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine

permettent de calculer respectivement ΔH° et ΔS° . Les données thermodynamiques obtenues pour une gamme de températures de 298 à 328 K sont présentées dans le Tableau III-9.

Tableau III-9: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du VNB sur le PETre/Fe₃O₄.

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)		
		298	308	328
-27.4	203.7	-33.4	-35.4	-39.5

Les calculs thermodynamiques effectués entre 25 et 55°C montrent que l'adsorption du colorant VNB sur les nanofibres de PETre/Fe₃O₄ est une réaction exothermique et spontanée, favorisée par l'augmentation de la température. Les valeurs de ΔG calculées sont cohérentes avec celles de Chen et al. [219] qui ont utilisé des composites de fer zéro-valent nanoscopique supportés par du Polypyrrole/Attapulgate pour extraire le VNB d'une solution aqueuse. La faible valeur d'enthalpie (<40 kJ/mol) indique que l'adsorption est de nature physique, ce qui corrobore les conclusions tirées des isothermes et de l'étude cinétique [218].

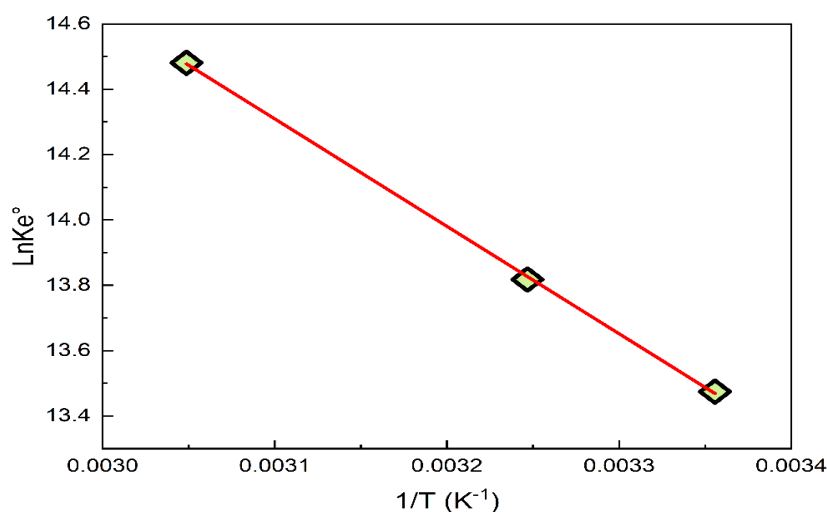


Figure III-31: Représentation graphique de $1/T$ en fonction de $\text{Ln}K_e$ pour l'adsorption du colorant VNB sur les nanofibres de PETre/Fe₃O₄.

III.3.4. Analyse statistique du modèle de méthodologie des surfaces de réponse - plan Box-Behnken (RSM-BBD)

Une méthodologie de surface de réponse (RSM), utilisant un plan d'expériences de Box-Behnken (BBD), a été mise en œuvre pour optimiser l'élimination du colorant VNB. Cette approche statistique sophistiquée s'est avérée particulièrement pertinente pour étudier l'influence de plusieurs paramètres opératoires, notamment le temps de contact (X_1), la concentration initiale du colorant (X_2), le pH de la solution (X_3) et la masse d'adsorbant (X_4), sur l'efficacité du processus d'élimination. Le choix du BBD, plutôt que d'autres plans d'expériences, a été motivé par sa capacité à minimiser le nombre d'expériences tout en permettant une estimation précise des effets principaux et des interactions complexes entre les variables indépendantes. Les données expérimentales recueillies, dont le détail est présenté dans le Tableau III-10 ont ensuite été utilisées pour ajuster un modèle mathématique.

Tableau III-10 :Matrice expérimentale du plan Box-Behnken (valeurs codées), avec les valeurs de réponses observées et prédites.

Essai	Facteurs expérimentales				Réponse
	X_1 : Temps min	X_2 : Concentration VNB mg/L	X_3 :PH	X_4 : masse d'adsorbent g	R%
1	0	0	0	0	51.75
2	+1	0	0	-1	48.46
3	0	+1	+1	0	45.39
4	0	+1	-1	0	83.95
5	0	-1	0	+1	62.50
6	+1	0	0	+1	56.80
7	0	0	0	0	47.15
8	+1	0	-1	0	92.32
9	-1	-1	0	0	41.45
10	+1	0	+1	0	48.46
11	0	0	0	0	49.12
12	0	0	+1	+1	51.32
13	-1	+1	0	0	34.87
14	0	+1	0	-1	45.26
15	0	0	-1	+1	97.15
16	-1	0	0	-1	32.45
17	+1	-1	0	0	60.53
18	0	+1	0	+1	51.58
19	-1	0	+1	0	37.06
20	-1	0	0	+1	45.61
21	+1	+1	0	0	42.92
22	0	0	-1	-1	84.43

23	0	0	+1	-1	46.93
24	0	-1	+1	0	50.00
25	0	0	0	0	51.75
26	-1	0	-1	0	75.88
27	0	-1	-1	0	94.74
28	0	-1	0	-1	48.68
29	0	-1	0	0	50.66

L'hypothèse sous-jacente était que les interactions d'ordre supérieur sont moins importantes que les interactions d'ordre inférieur. Différents modèles de régression (linéaire, bidirectionnel, interactif à deux facteurs, quadratique et cubique) ont été ajustés aux données expérimentales afin d'identifier le modèle le plus performant. Le Tableau III-11 présente les statistiques descriptives de modèle. Le choix du meilleur modèle s'est basé sur la maximisation des coefficients de détermination ajustés (R^2 R_{Adj}^2) et prédits (R_{Pred}^2). L'analyse a révélé que le modèle cubique était inapproprié pour représenter les données. Le modèle quadratique a démontré les coefficients de corrélation (R^2 R_{Adj}^2) les plus élevés, surpassant ainsi les modèles linéaire et interactif à deux facteurs (2FI). Par conséquent, le modèle quadratique, recommandé par le logiciel d'analyse statistique, a été sélectionné pour décrire l'influence des différents facteurs de processus sur le taux d'adsorption du colorant vert naphthol B. Ce choix repose sur sa capacité supérieure à expliquer la variance des données expérimentales et à prédire avec précision le taux d'adsorption. La robustesse du modèle quadratique permet une meilleure compréhension des relations entre les facteurs de processus et la réponse étudiée.

Tableau III-11 : Résultats de l'analyse statistique de différents modèles de régression.

Source	Std. Dev.	R ²	R ² Adjusté	R ² Prédite	Commentaire
Linéaire	10.96	0.6850	0.6325	0.5173	
2FI	12.47	0.6941	0.5242	0.0340	
Quadratique	1.56	0.9963	0.9926	0.9858	Suggéré
Cubique	1.66	0.9982	0.9915	0.9788	Alaisé

Un modèle polynomial quadratique a été privilégié, car il permet de mieux capturer la non-linéarité souvent observée dans les processus d'adsorption, contrairement à des modèles linéaires plus simples qui pourraient manquer de précision. Ce modèle prédictif a permis de quantifier l'impact de chaque paramètre et de leurs interactions sur l'efficacité d'élimination du colorant VNB.

III.3.4.1. Modèle mathématique

Un modèle polynomial quadratique a été suggéré pour exprimer la relation mathématique entre la réponse et les facteurs du processus. Les facteurs codés et réels sont donnés dans les équations (III-25), (III-26) telles que développées par le logiciel.

$$Y = 127.66 + 1.57X_1 - 0.034X_2 - 45.964X_3 + 189.314X_4 - 0.003X_1X_2 - 0.0315X_1X_3 - 1.207X_2X_4 + 0.019X_2X_3 - 0.937X_2X_4 - 20.822X_2X_4 - 0.0134X_1^2 + 0.00015X_2^2 + 4.615X_3^2 + 562.361X_4^2$$

(III-25)

$$Y = 50.09 + 6.85x_1 - 4.49x_2 - 20.77x_3 + 4.89x_4 - 2.76x_1x_2 - 1.26x_1x_3 - 1.21x_1x_4 + 1.55x_2x_3 - 1.88x_2x_4 - 2.08x_3x_4 - 5.39x_1^2 + 0.24x_2^2 + 18.46x_3^2 + 1.41x_4^2$$

(III-26)

L'analyse du modèle de surfaces de réponse (RSM) quadratique, présenté en équation (9), révèle des interactions complexes entre les paramètres influençant l'efficacité d'élimination du colorant. Un coefficient positif (+) indique un effet synergique, la valeur maximale du facteur augmentant la réponse. Un coefficient négatif (-) indique un effet antagoniste, la valeur maximale du facteur diminuant la réponse [220,221].

Des coefficients positifs pour les termes linéaires X_1 (temps de contact) et X_4 (masse d'adsorbant), ainsi que pour l'interaction X_2X_3 (concentration initiale/pH) et les termes quadratiques X_2^2 , X_3^2 , et X_4^2 , indiquent des effets synergiques. L'augmentation de ces paramètres favorise individuellement ou conjointement une meilleure élimination. À l'inverse, les coefficients négatifs associés aux termes linéaires X_2 (concentration initiale) et X_3 (pH), ainsi qu'aux termes quadratiques X_1^2 et aux interactions X_1X_2 , X_1X_3 , X_1X_4 , X_2X_4 , et X_3X_4 , traduisent des effets antagonistes. Ces termes suggèrent l'existence d'un optimum pour chaque paramètre, au-delà duquel une augmentation entraîne une diminution de l'efficacité.

III.3.4.2. Analyse de la variance (ANOVA)

Une analyse de variance (ANOVA) a été effectuée pour valider statistiquement le modèle et ses termes individuels, garantissant la fiabilité des résultats. L'adéquation du modèle de Box-Behnken pour l'élimination de colorant VNB a été évaluée à l'aide de l'analyse de la variance (ANOVA) et du test LOF, ainsi que des mesures statistiques clés, telles que le R^2 , le R^2 ajusté (R_{Adj}^2) et le coefficient de variation (CV). Le Tableau III-12 présente

le BBD et ses variables de sortie correspondantes. L'analyse RSM a donné des résultats favorables. Pour mesurer l'adéquation du modèle suggéré aux données expérimentales, les paramètres valeur F, R^2 , valeur p et manque d'ajustement sont utilisés. La signification et la non-signification de chaque coefficient sont déterminées par sa valeur p et sa valeur F, les valeurs p inférieures à 0,05 et les valeurs F élevées étant considérées comme significatives, et celles dont les valeurs p sont supérieures à 0,05 et les valeurs F faibles étant considérées comme non significatives [222]

Une valeur F extrêmement élevée (269,09) et une valeur P inférieure à 0,0001 attestent de la haute significativité globale du modèle, confirmant son adéquation aux données expérimentales. Cela signifie qu'il y a seulement 0,01 % de chances que des valeurs F élevées soient dues au bruit dans l'expérience, ce qui suggère que les modèles quadratiques sont significatifs. L'examen des termes individuels révèle une significativité statistique ($P < 0,05$) pour la majorité des paramètres. Plus précisément, les termes linéaires (X_1 , X_2 , X_3 , X_4), les termes quadratiques X_1^2 , X_3^2 , X_4^2 , ainsi que les interactions X_1X_2 , X_2X_3 , X_2X_4 et X_3X_4 contribuent significativement à la prédiction du taux d'élimination. En revanche, les termes quadratique X_2^2 et les interactions X_1X_3 et X_1X_4 apparaissent non significatifs ($P > 0,05$), suggérant que leur influence sur le processus est négligeable ou masquée par d'autres effets. Ces résultats guident l'interprétation du modèle et justifient la simplification potentielle en éliminant les termes non significatifs pour améliorer la parcimonie sans compromettre la précision prédictive. L'analyse du manque d'ajustement (non présenté ici) compléterait cette évaluation. Le facteur X_3 (pH) a l'influence la plus importante (56.57% de contribution), suivi de X_3^2 (24.15%), X_1 (Temps, 6.15%), et X_4 (Masse adsorbant, 3.14%). Les interactions X_1X_2 (0.33%) et X_2X_4 (0.15%) présentent une contribution faible mais significative. En revanche, les termes X_1X_3 , X_1X_4 , X_2X_3 , X_2^2 , sont non significatifs ($p > 0,05$), suggérant une influence négligeable sur la variable réponse dans le cadre de ce modèle. Le terme X_3X_4 (0.19%) et X_4^2 (0.14%) ont une contribution modeste mais significative.

L'évaluation de l'adéquation du modèle RSM repose sur plusieurs critères statistiques. Premièrement, le test du manque d'ajustement, crucial pour valider la capacité du modèle à reproduire la variabilité des données au-delà de l'erreur pure, présente une valeur F de 0,477, non significative ($p > 0,05$). Ceci confirme l'absence de déviation systématique entre les données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle, attestant d'un

excellent ajustement. [223,224] Deuxièmement, la faible valeur de l'écart type (1,56) souligne la reproductibilité remarquable du modèle, traduisant une grande cohérence entre les observations expérimentales répétées. Le coefficient de variation (CV) de 2,77%, calculé comme le rapport de l'écart type à la moyenne des réponses, renforce cette observation, confirmant la fiabilité et la précision du modèle. Troisièmement, la valeur de précision adéquate, basée sur le rapport signal/bruit, atteint 57,68, largement supérieure au seuil de 4 généralement recommandé, soulignant la significativité statistique des données expérimentales.

Tableau III-12: Analyse de la qualité d'ajustement et de la variance du modèle RSM (ANOVA).

Source	Somme des carrés	dl	Carré moyen	F-value	p-value	Contribution%	Significativité
Modèle	9121.51	14	651.536	269.085	<0.0001		Significatif
X ₁ (Temps)	562.82	1	562.818	232.444	<0.0001	6.1474	Significatif
X ₂ (Conc. initiale)	242.29	1	242.289	100.065	<0.0001	2.6464	Significatif
X ₃ (pH)	5178.96	1	5178.959	2138.918	<0.0001	56.5672	Significatif
X ₄ (Masse adsorbant)	287.52	1	287.516	118.744	<0.0001	3.1404	Significatif
X ₁ X ₂	30.39	1	30.394	12.553	0.0032	0.3320	Significatif
X ₁ X ₃	6.36	1	6.36	2.627	0.127	0.0695	Non significatif
X ₁ X ₄	5.83	1	5.834	2.409	0.143	0.0637	Non significatif
X ₂ X ₃	9.56	1	9.561	3.949	0.067	0.1044	Non significatif
X ₂ X ₄	14.06	1	14.062	5.808	0.03	0.1536	Significatif
X ₃ X ₄	17.34	1	17.343	7.162	0.018	0.1894	Significatif
X ₁ ²	188.42	1	188.416	77.816	<0.0001	2.0580	Significatif
X ₂ ²	0.378	1	0.378	0.156	0.698	0.0041	Non significatif
X ₃ ²	2211.03	1	2211.031	913.159	<0.0001	24.1500	Significatif
X ₄ ²	12.82	1	12.82	5.295	0.037	0.1400	Significatif
Résiduel	33.89	14	2.421				
Manque d'ajustement	18.45	10	1.845	0.477	0.843		Non significatif
Erreur pure	15.45	4	3.862				
Total corrigé	9155.41	28					

III.3.4.3. Validation du modèle et analyse des résidus

La qualité du modèle de régression linéaire multiple a été évaluée à l'aide d'indicateurs classiques. Un coefficient de détermination (R^2) de 0,9963, légèrement supérieur au R^2 ajusté (0,9926), indique que le modèle explique 99,63 % de la variance expliquée par les variables indépendantes. La faible différence entre R^2 et le R^2_{Adj} (0,9926) confirme la robustesse du modèle et l'absence de surapprentissage. L'ensemble de ces indicateurs statistiques convergent pour valider la fiabilité et la précision du modèle RSM développé pour prédire l'efficacité du processus d'adsorption.

L'analyse graphique révèle une forte corrélation entre les données expérimentales et les prédictions du modèle, confirmée par l'alignement des points autour de la première bissectrice.

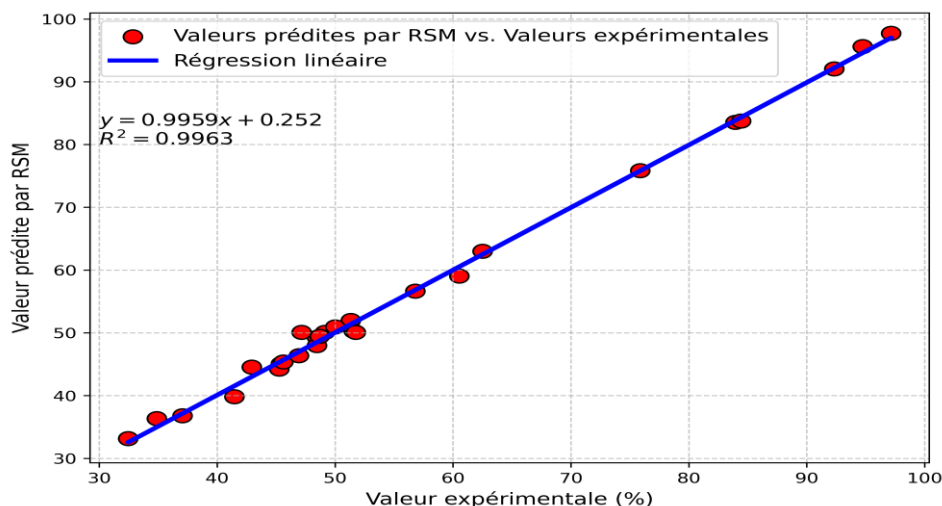


Figure III-32 : Représentation graphique de l'adéquation du modèle RSM-BBD.

L'adéquation des modèles a été évaluée en examinant les résidus du pourcentage d'élimination du VNB (Figure III-32). Ces résidus, représentant les écarts entre les données observées et les valeurs prédites par les modèles de régression réduits, ont été analysés via différents graphiques : un graphique de probabilité normale, un graphique des résidus en fonction des valeurs ajustées, un histogramme des résidus, et un graphique des résidus en fonction de l'ordre d'observation.

Les analyses des résidus Figure III-33 indiquent un bon ajustement des modèles. Le graphique de probabilité normale des résidus, montre que les résidus sont très proches de la droite de normalité, suggérant une bonne adéquation à une distribution normale. De

plus, les graphiques résidus-valeurs ajustées présentent une dispersion aléatoire des résidus. Les histogrammes, en forme de cloche, confirment cette distribution normale. Enfin, l'absence de corrélation entre les résidus et l'ordre des observations suggère l'absence d'autocorrélation. Les modèles de régression réduits sont jugés satisfaisants sur la base de l'analyse résiduelle.

La Figure III-34 présente une évaluation des capacités prédictives du modèle RSM pour estimer l'efficacité d'élimination du colorant VNB. Le modèle RSM montre une bonne concordance avec les données expérimentales, démontrant une capacité raisonnable à prédire l'efficacité d'élimination.

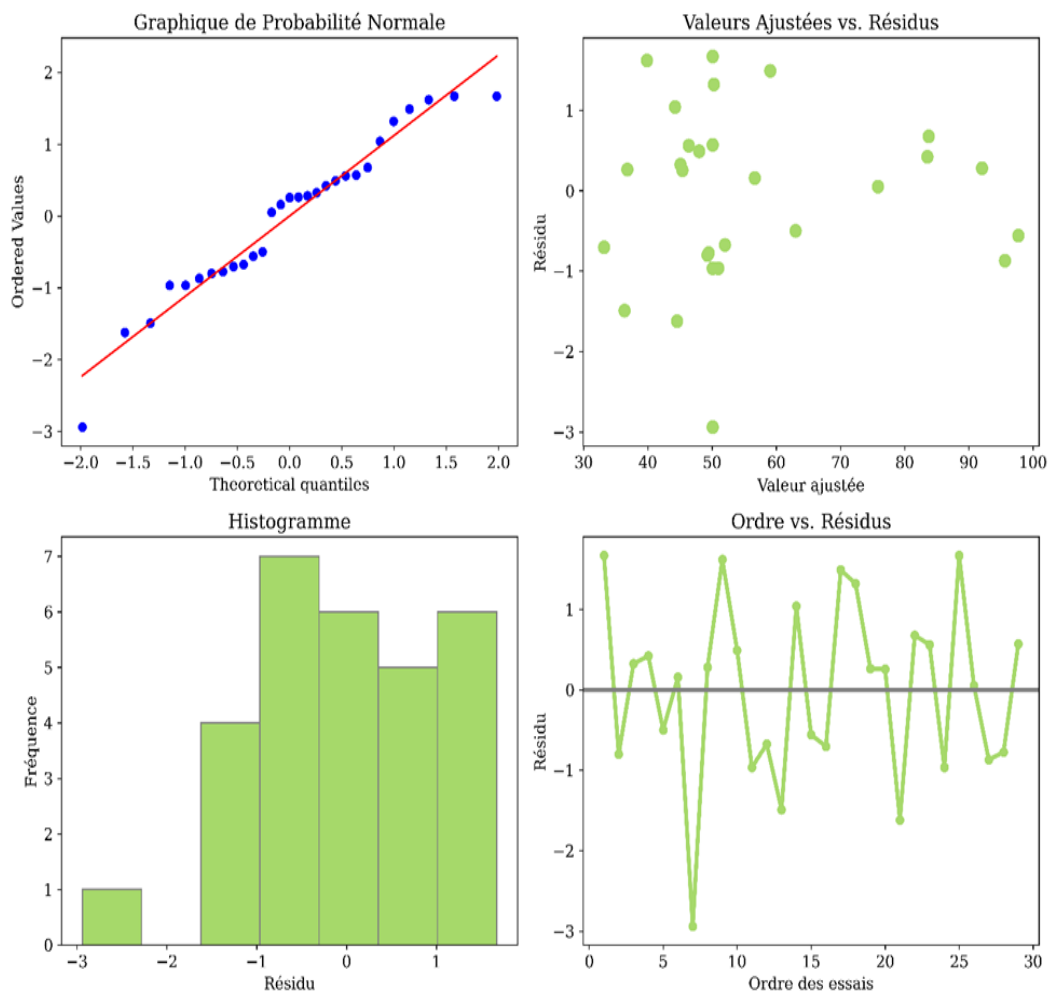


Figure III-33 : Courbes des résidus.

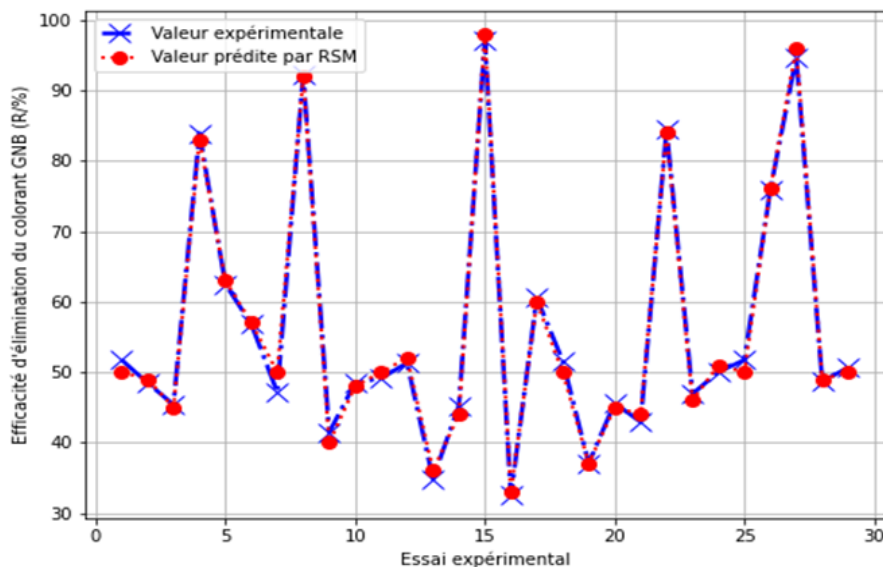


Figure III-34 : Comparaison des prédictions du modèle RSM avec les valeurs expérimentales du pourcentage d'élimination du colorant VNB.

III.3.4.4. Effet des variables interactives et représentation 3D des données d'adsorption

La Figure III-35 (a-f) présente une analyse détaillée des effets interactifs des paramètres opératoires sur l'efficacité d'élimination du colorant VNB par le matériau adsorbant PETre/Fe₃O₄, visualisée à travers des surfaces de réponse tridimensionnelles générées à partir d'un plan d'expérience. L'analyse de ces surfaces révèle des interactions complexes entre les variables indépendantes : le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution et la masse d'adsorbant.

L'augmentation du temps de contact (Figure III-35 (a-c)) induit une amélioration progressive de l'efficacité d'élimination, témoignant d'une cinétique d'adsorption contrôlée par la diffusion du colorant vers les sites actifs à la surface du matériau adsorbant. Ce comportement est conforme aux modèles d'adsorption classiques.

En revanche, l'impact de la concentration initiale du colorant (Figure III-35 (d, e, a)) est moins direct. Une augmentation de cette concentration, bien que favorisant initialement la force motrice de l'adsorption, conduit à une diminution de l'efficacité d'élimination au-delà d'une certaine valeur seuil. Ce phénomène de saturation des sites d'adsorption, illustrant la limite de capacité du matériau adsorbant, est observé fréquemment dans les processus d'adsorption et est bien documenté dans la littérature [225].

Le pH de la solution, un paramètre crucial influençant à la fois la chimie de surface de l'adsorbant et la charge du colorant [226], montre une interaction complexe avec les autres variables (Figure III-35 (b, d, f)). L'efficacité d'élimination est maximale à un pH proche de 2, valeur cohérente avec le point de charge nulle (pH_{pzc}) précédemment déterminé. Ce résultat suggère un mécanisme d'adsorption dominé par des interactions électrostatiques entre la surface positivement chargée de l'adsorbant à pH acide et les molécules de colorant VNB chargées négativement.

Enfin, l'augmentation de la masse d'adsorbant (Figure III-35 (c, e, f)) se traduit, comme attendu, par une augmentation proportionnelle de l'efficacité d'élimination, due à l'accroissement du nombre de sites d'adsorption disponibles [227]. L'ensemble de ces observations, issues de l'analyse des surfaces de réponse, permet de mieux comprendre les mécanismes complexes régissant l'adsorption du colorant VNB et d'identifier les conditions opératoires optimales pour maximiser l'efficacité du processus. Cette étude souligne l'importance d'une approche multifactorielle pour l'optimisation des procédés d'adsorption.

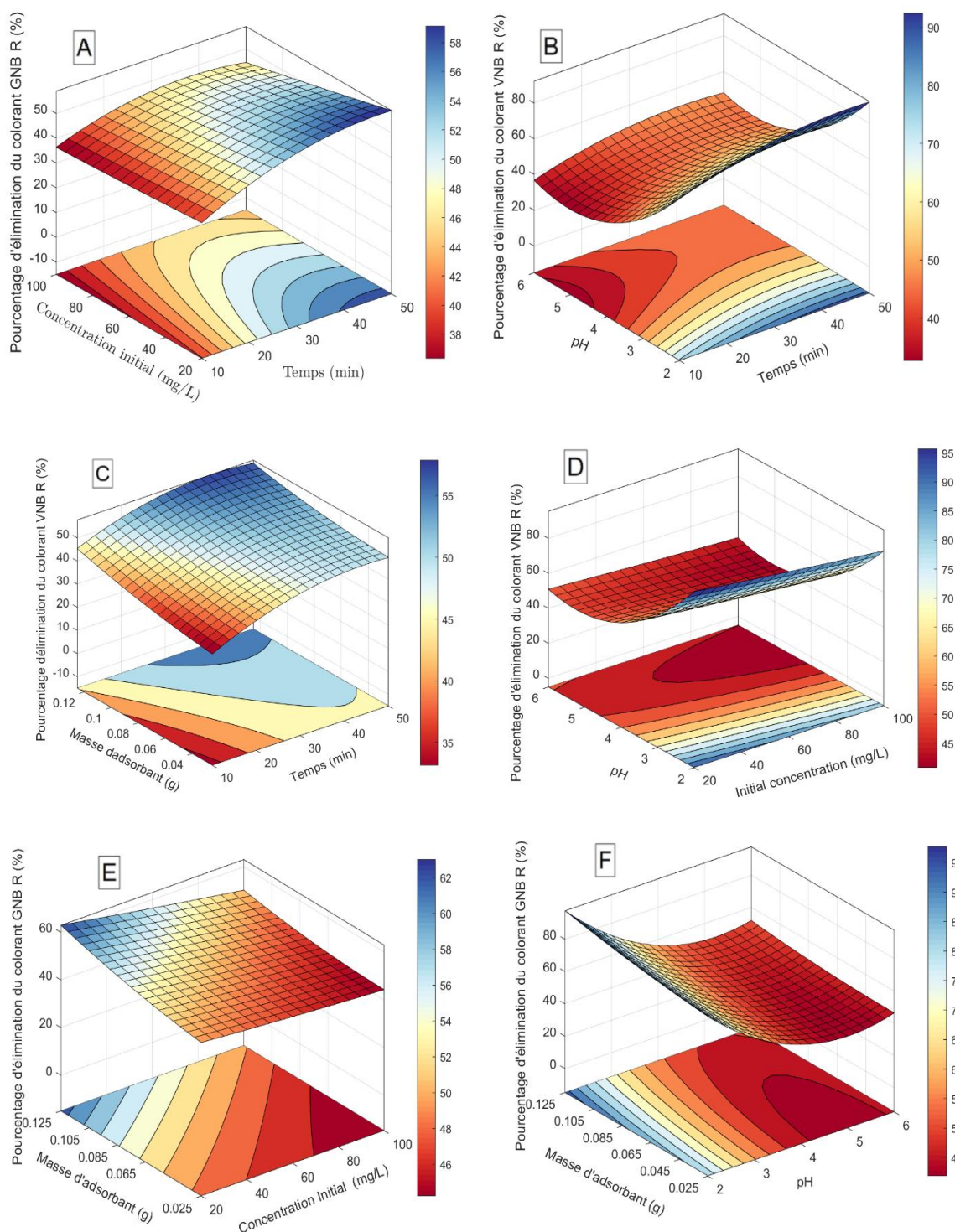


Figure III-35 : Surfaces de réponse 3D illustrant l'effet d'interaction de deux variables indépendantes : (A) temps et concentration initiale en colorant, (B) temps et pH, (C) temps et masse d'adsorbant, (D) concentration initiale en colorant et pH, (E) concentration initiale en colorant et masse d'adsorbant, (F) pH et masse d'adsorbant

III.3.4.5. Optimisation à l'aide de la fonction de désirabilité

En optimisation statistique, une méthode à réponses multiples a été utilisée pour optimiser toute combinaison de cinq objectifs, spécifiquement le pH de la solution, le temps de contact, la dose d'adsorbant, la concentration initiale et le pourcentage d'élimination. Les objectifs requis ont été sélectionnés pour chaque paramètre d'opération et chaque réponse à partir du menu « Optimisation » du logiciel Design-Expert. Les objectifs possibles offerts dans le menu étaient les suivants : maximiser, minimiser, cible, dans l'intervalle, aucun (pour les réponses seulement), et fixer une valeur exacte (pour les facteurs seulement). Un niveau maximal et un niveau minimal ont été fournis pour chaque paramètre inclus [228].

À partir du menu, des « poids » peuvent être attribués à chaque objectif pour ajuster la forme de sa fonction de désirabilité particulière. Finalement, les objectifs ont été combinés en une fonction de désirabilité globale. La désirabilité est une fonction déterminée qui varie de 0 à 1 à l'objectif. La recherche de l'objectif a été amorcée de façon aléatoire par le logiciel à partir d'un point de départ et a suivi la pente la plus abrupte jusqu'à un maximum. La solution globale du résultat optimisé est représentée par des graphiques en rampe.

Optimisation (Critère I)

La première optimisation statistique a permis de déterminer un point maximisant la fonction de désirabilité. Pour trouver la désirabilité maximale, tous les facteurs étaient compris dans les intervalles suivants : pH de 2 à 6, dose d'adsorbant de 0,025 à 0,125 g, temps de contact de 10 à 50 et concentration initiale de 20 à 100 mg/L. L'importance de chaque objectif a été modifiée par rapport aux autres objectifs. La Figure III-36 (a) montre une courbe de désirabilité générée à partir de 100 points optimaux par optimisation numérique à l'aide du logiciel. En choisissant parmi 100 points de départ dans les variations de la surface de réponse, le meilleur maximum local a été trouvé à un pH de 2.1, une dose d'adsorbant de 0,113 g, un temps de contact de 36.43 min, et une concentration initiale de 37.97 mg/L ; dans ces conditions, l'élimination du VNB était de 99,63 % et la désirabilité de 1,000. Ces valeurs optimales prédites par le logiciel Design-Expert ont été vérifiées expérimentalement en laboratoire, ce qui a montré une élimination du VNB proche de 98 %. Globalement, la valeur de désirabilité obtenue montre que la fonction estimée peut caractériser le modèle expérimental dans les conditions requises.

Optimisation (Critère II)

Afin de trouver le taux d'adsorption maximale dans des conditions économiquement viables lors de la deuxième optimisation, l'objectif a été fixé à « dans l'intervalle » pour le pH, « minimum » pour la dose d'adsorbant, « minimum » pour le temps de contact, et « maximum » pour la concentration initiale, respectivement. Après optimisation, le logiciel a détecté 10 solutions différentes. Parmi ces solutions, la meilleure condition a été trouvée à un pH de 2, une dose d'adsorbant de 0,025 g, un temps de contact de 16 min, et une concentration initiale de 100 mg /L. Dans ces conditions, l'élimination du VNB est de 72,57 % et la désirabilité de 0,814

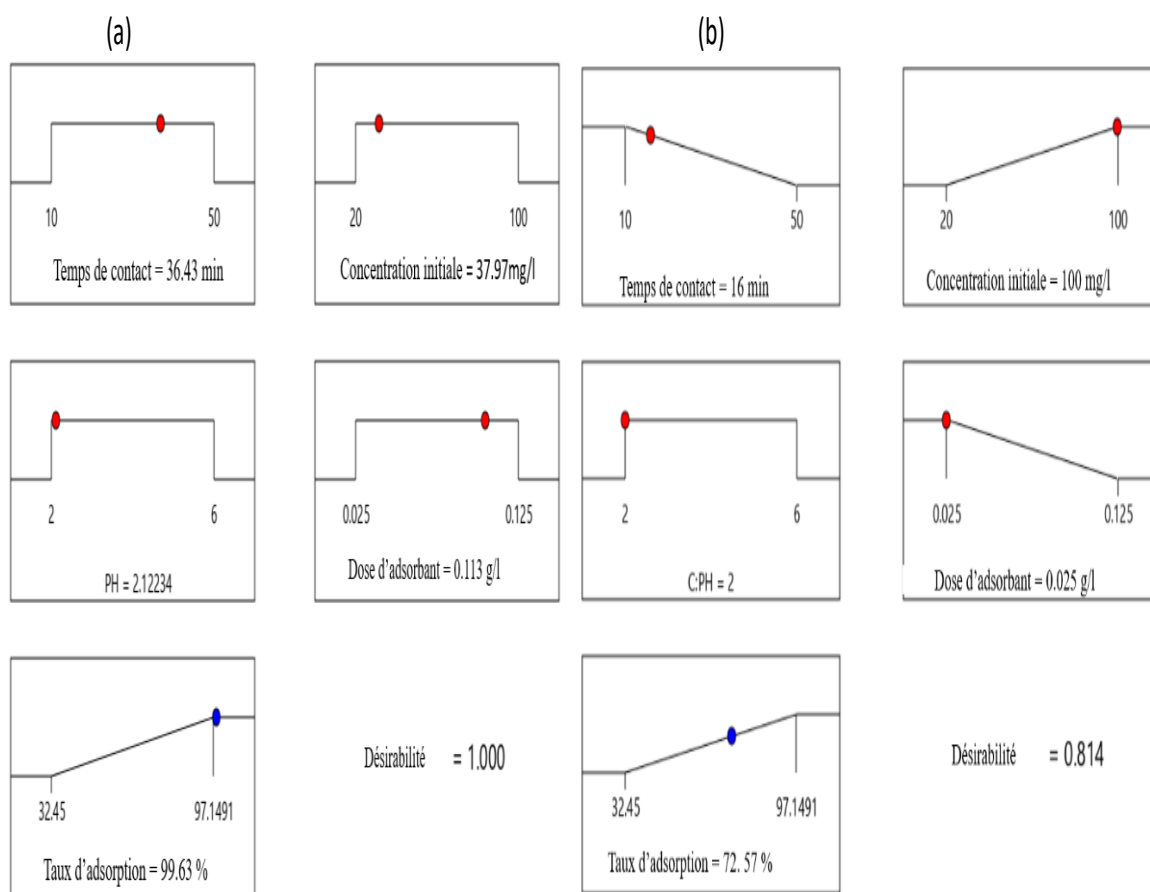


Figure III-36 : Courbes en rampe pour a) la première et b) la deuxième procédure d'optimisation.

III.3.5. Approche de modélisation et Optimisation par réseaux de neurones artificiels (ANN)

Cette section détaille l'approche de modélisation et d'optimisation employée dans ce travail, basée sur les réseaux de neurones artificiels (ANN). Nous commencerons par la génération du modèle de ANN lui-même, en précisant l'architecture choisie et les paramètres utilisés. Les étapes suivantes, concernant l'apprentissage et l'optimisation, seront abordées.

III.3.5.1. Génération du modèle de Réseau de Neurones Artificiels (ANN)

L'efficacité du modèle neuronal pour la prédiction précise de la capacité d'adsorption du colorant VNB sur le fibres composite PETre / Fe_3O_4 dépend de nombreux paramètres (nombre de couches cachées, de neurones, fonctions d'activation, taux d'apprentissage, etc.). Pour l'optimiser, nous avons utilisé un réseau MLP simple (une couche cachée avec activation sigmoïde et sortie linéaire), et nous avons itérativement ajusté chaque paramètre individuellement. Les résultats sont présentés ci-dessous. Le perceptron multicouche MLP apprend le modèle de données à l'aide d'un algorithme appelé « entraînement ». Ces algorithmes modifient les poids des neurones en fonction de l'erreur entre les valeurs de la sortie réelle et de la sortie cible, ce qui fournit une régression non linéaire entre les variables d'entrée et de sortie. Le nombre de couches cachées doit être choisi en fonction de la complexité du problème, mais une seule couche cachée est généralement suffisante pour la modélisation de la plupart des problèmes [229].

L'objectif principal était de déterminer la topologie optimale du ANN, c'est-à-dire le nombre de neurones dans la couche cachée et l'algorithme d'apprentissage le plus performant. Cette étape cruciale conditionne la précision et la robustesse du modèle prédictif final.

Les performances du modèle de réseau neuronal ont été développées en évaluant d'abord l'impact de trois algorithmes de rétropropagation différents pour déterminer le meilleur algorithme d'apprentissage. Chaque modèle a été entraîné 10 fois indépendamment avec un nombre différent de neurones afin de réduire les effets défavorables liés au choix aléatoire des poids initiaux. Après avoir sélectionné le meilleur algorithme d'apprentissage, le nombre optimal de neurones a été choisi pour déterminer la topologie optimale du réseau de neurones artificiels (ANN).

Dans un premier temps, trois algorithmes de rétropropagation largement utilisés dans la littérature ont été comparés : la régulation bayésienne (BR), Levenberg-Marquardt (LM) et le gradient conjugué de Powell-Beale (CGP). Chaque modèle a été entraîné 10 fois indépendamment avec un nombre différent de neurones afin de réduire les effets défavorables liés au choix aléatoire des poids initiaux. Cette approche répétée permet de minimiser l'influence du hasard inhérent au choix aléatoire des poids synaptiques initiaux, un facteur critique affectant la convergence et la généralisation du modèle. La variation du nombre de neurones permet, quant à elle, d'explorer l'espace des paramètres et d'identifier la configuration la plus performante. Le nombre de neurones dans la couche cachée influence fortement la capacité de généralisation du réseau neuronal. Un nombre trop faible limite la complexité du modèle, tandis qu'un nombre trop élevé peut entraîner un sur-apprentissage. L'analyse de l'erreur quadratique moyenne.

Les Figure III-37 (a et b) présentent une analyse comparative des performances de trois algorithmes d'apprentissage – régularisation bayésienne (BR), Levenberg-Marquardt (LM) et gradient conjugué de Powell-Beale (CGP) – appliqués à l'entraînement de réseaux neuronaux artificiels (ANN). Les résultats montrent que l'algorithme BR surpasse nettement les deux autres. Il atteint une erreur quadratique moyenne (RMSE) minimale d'environ 0,7774 et un coefficient de détermination (R^2) maximal de 0,9981, témoignant d'un excellent ajustement du modèle aux données. À l'inverse, les algorithmes LM et CGP affichent des RMSE significativement plus élevées (1,343 et 1,7003 respectivement) et des R^2 inférieurs (0,9908 et 0,9942 respectivement). Ces résultats justifient le choix de l'algorithme BR comme méthode d'apprentissage optimale pour cette étude, compte tenu de sa capacité supérieure à prédire avec précision les données. la performance du modèle ANN et assure une plus grande exactitude des prédictions.

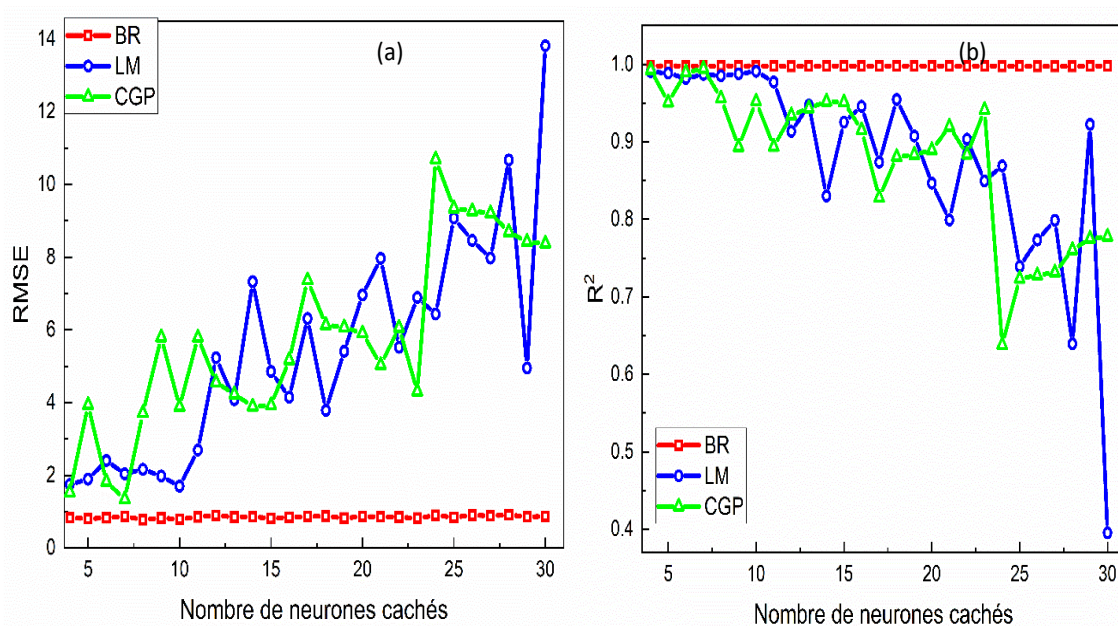


Figure III-37 : Valeurs de R^2 (a) et erreur quadratique moyenne (RMSE) (b) pour différents nombres de neurones et différents algorithmes d'apprentissage.

Une fois l'algorithme d'apprentissage optimal sélectionné, l'étape suivante a consisté à optimiser la topologie du ANN en déterminant le nombre optimal de neurones dans la couche cachée. Un nombre variable de neurones, compris entre 4 et 30, a été testé en utilisant l'algorithme BR. Cette exploration systématique de l'espace des paramètres a permis d'identifier la configuration la plus performante. Les résultats de cette optimisation, illustrés en Figure III-38, montrent l'évolution du MSE et du R^2 en fonction du nombre de neurones cachés. L'analyse de ces données indique clairement qu'un réseau avec huit neurones dans la couche cachée offre les meilleures performances, avec un R^2 maximal de 0,9981 et un MSE minimal de 0,6043. Cette configuration, combinée à l'utilisation des fonctions d'activation tansig-purelin, a conduit à la sélection de la topologie optimale du ANN, définie comme 4-8-1 (4 neurones en entrée, 8 neurones dans la couche cachée et 1 neurone en sortie Figure III-39. Cette topologie optimisée assure une prédiction précise et robuste pour une compréhension approfondie du processus d'adsorption étudié. La méthodologie rigoureuse employée, incluant la répétition des entraînements et l'optimisation systématique des paramètres, garantit la fiabilité et la validité des résultats obtenus.

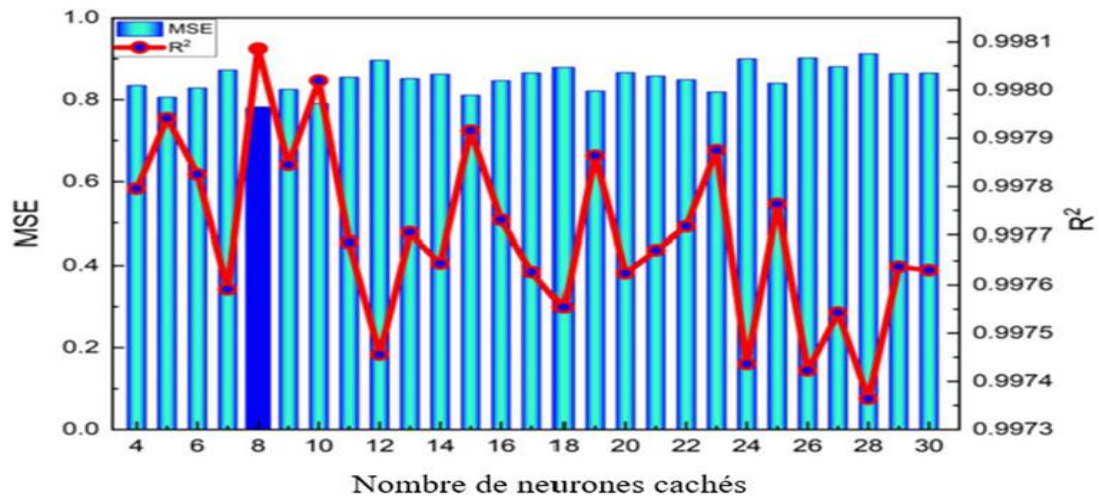


Figure III-38 : Variation de l'erreur quadratique moyenne (MSE) et du R² en fonction du nombre de neurones cachés avec l'algorithme d'apprentissage BR.

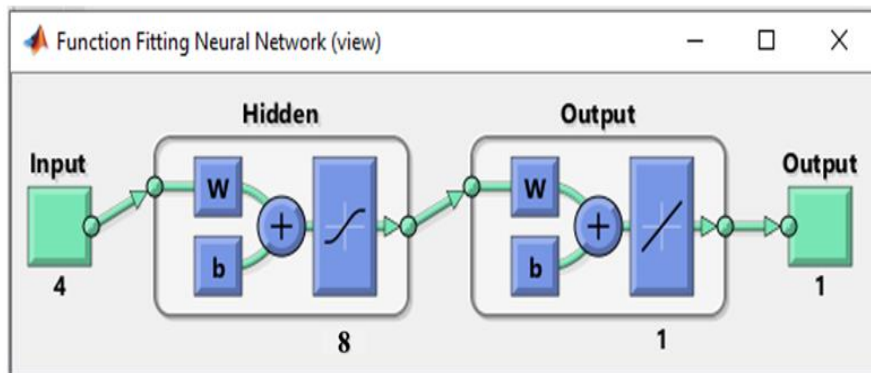


Figure III-39 : Schéma du réseau neuronal optimisée pour le processus de modélisation.

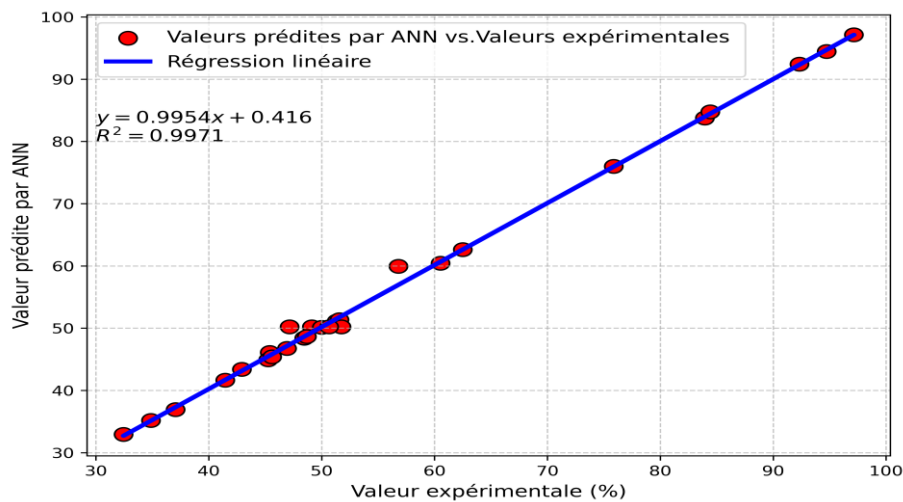


Figure III-40 : Représentation graphique de l'adéquation du modèle ANN.

Une droite est observée (Figure III-40), indiquant un bon accord linéaire entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales. L'analyse de régression donne une valeur de R^2 de 0,9963. Cela implique également que le modèle ANN s'ajuste bien aux données expérimentales avec une bonne précision.

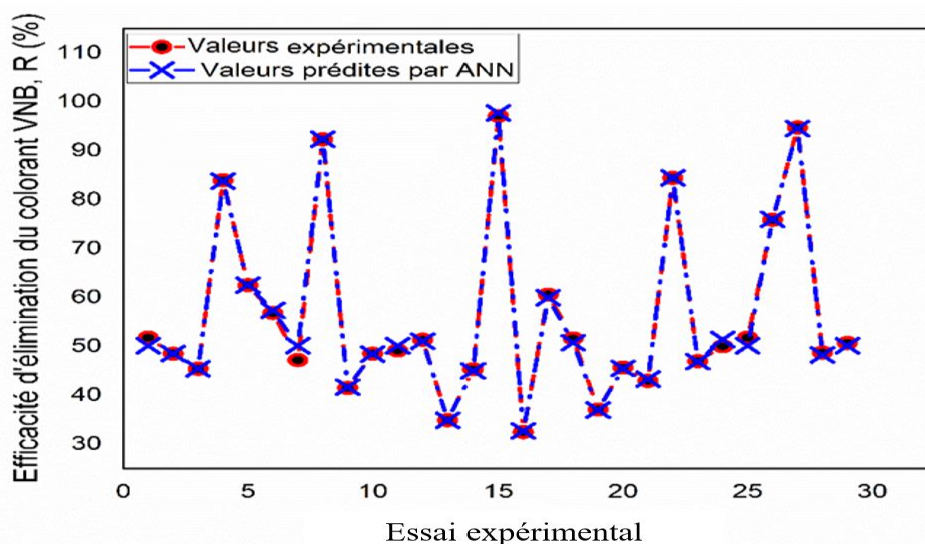


Figure III-41 : Comparaison des prédictions du modèle ANN avec les valeurs expérimentales du pourcentage d'élimination du colorant VNB.

L'évaluation du modèle ANN en Figure III-41 montre qu'il prédit avec précision l'efficacité d'élimination du colorant VNB. Les faibles écarts entre ses prédictions et les observations expérimentales, confirmés par des résidus significativement bas, indiquent un excellent ajustement aux données.

III.3.5.2. Analyse de l'importance relative et de la sensibilité des variables d'entrée

Pour déterminer l'importance et l'efficacité des paramètres d'entrée, une analyse de sensibilité a été effectuée et les résultats sont présentés dans la Figure III-42 . L'équation basée sur la division des poids a été proposée par Garson [230] comme suit :

$$RI_j = \frac{\sum_{m=1}^{N_h} \left(\left(\frac{|IW_{mj}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |IW_{km}|} \right) \times |LW_{nm}| \right)}{\sum_{k=1}^{N_i} \left\{ \sum_{m=1}^{N_h} \left(\left(\frac{|IW_{mk}|}{\sum_{k=1}^{N_i} |IW_{km}|} \right) \times |LW_{nm}| \right) \right\}} \times 100 \quad (\text{III-27})$$

Où RI_j est l'importance relative de la jème variable d'entrée sur la variable de sortie, N_i et N_h sont les nombres de variables d'entrée et de neurones cachés, respectivement, IW et

LW sont les poids de connexion, et l'indice « n » fait référence à la réponse de sortie. Dans ce travail, les paramètres de l'équation (III-27) sont donnés par les valeurs suivantes : $j = 1, 2, 3$ et 4 , $N_i = 4$, $N_h = 8$ et $n = 1$.

La Figure III-42 montre que toutes les variables ont un effet significatif sur l'efficacité d'élimination. Le temps de contact s'est avéré être le paramètre le plus significatif avec une importance relative de 36,19 %. Il est directement suivi par la concentration initiale en colorant de 24,54 %. Le pH et la masse d'adsorbant ont des impacts moindres de l'ordre de 21,06 et 18,21 %, respectivement.

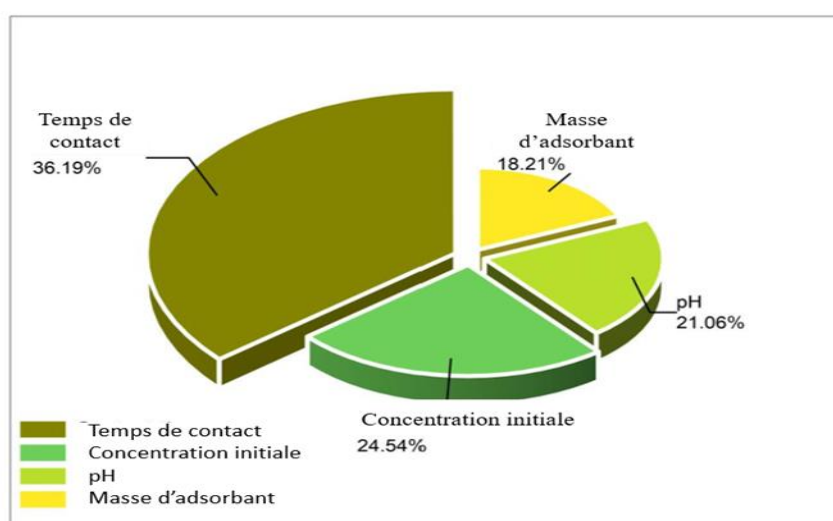


Figure III-42 : Importance relative des entrées affectant l'efficacité d'adsorption.

III.3.5.3. Optimisation utilisant un Algorithme Génétique

Les conditions de processus optimales pour l'élimination du colorant VNB ont été déterminées à l'aide d'une technique d'optimisation hybride ANN-AG dans l'environnement logiciel MATLAB R2018b. L'algorithme génétique (AG), une technique de recherche et d'optimisation itérative, probabiliste et basée sur une population, s'inspire des mécanismes de la génétique et de l'évolution naturelles. Sa capacité à explorer efficacement l'espace des solutions et à éviter les minima locaux en fait une méthode de choix pour ce type de problème. Dans cette étude, le modèle ANN sert de fonction de fitness pour l'AG : l'ANN évalue l'efficacité de chaque ensemble de paramètres de synthèse proposé par l'AG, guidant ainsi la recherche vers les conditions optimales.

La boîte à outils d'algorithmes génétiques intégrée au logiciel MATLAB R2018b a été utilisée pour le processus d'optimisation avec les paramètres par défaut. Étant donné que

les algorithmes génétiques minimisent par défaut la fonction de fitness, une transformation a été nécessaire pour maximiser l'efficacité de l'adsorption. Cette transformation a consisté à inverser le signe de la fonction de fitness, transformant ainsi un problème de maximisation en un problème de minimisation. Par conséquent, les conditions optimales obtenues avec ANN-AG sont : temps de contact = 46.60min, concentration initiale de colorant VNB = 20.012mg/L, pH de la solution = 2, dose d'adsorbant = 0.125 g/L. La comparaison des variables de réponse prédites (100 % d'élimination du VNB) à l'aide des modèles ANN-AG avec leurs valeurs expérimentales correspondantes de 97.15 % révèle des erreurs de 2,85 %. Par conséquent, une excellente capacité de prédiction du modèle ANN-AG a été obtenue, présentant une erreur en pourcentage très faible. La combinaison de la capacité d'apprentissage inductif du réseau neuronal et de l'apprentissage déductif de l'algorithme génétique sur la fonction objective a pu contribuer à la performance exceptionnelle d'ANN-AG dans la prédiction des données d'adsorption expérimentales.

III.3.6. Comparaison des performances des modèles RSM et ANN dans l'évaluation de l'efficacité d'adsorption

Pour estimer la précision prédictive des modèles RSM et ANN, les valeurs expérimentales et prédites des deux modèles ont été comparées et soumises à des tests statistiques à l'aide du coefficient de corrélation (R), du coefficient de détermination (R^2), du R^2 ajusté, de l'erreur quadratique moyenne (MSE), de l'erreur quadratique moyenne racine carrée (RMSE) et de l'erreur absolue moyenne (MAE). Ces paramètres sont déterminés à partir des équations (III-28) à (III-33).

Les différentes statistiques d'ajustement sont présentées dans le Tableau III-13. Les résultats montrent que les deux outils de modélisation ont fourni de bonnes prédictions. Cependant, le modèle ANN s'est avéré le meilleur, avec un coefficient de détermination ($R^2 = 0,9981$) et des coefficients de corrélation ($R = 0,99905$) plus élevés, et avec une erreur quadratique moyenne (MSE = 0,6034), une erreur quadratique moyenne racine carrée (RMSE = 0,7774) et une erreur absolue moyenne (MAE = 0,4604) plus faibles. En revanche, le modèle RSM donne les valeurs correspondantes suivantes : ($R^2 = 0,99630$), ($R = 0,99815$), (MSE = 1,1688), (RMSE = 1,0811) et (MAE = 0,8861).

Pour visualiser les performances des modèles développés, la Figure III-43 montre une représentation graphique comparative des prédictions RSM et ANN pour l'efficacité d'élimination du colorant VNB. On observe que les deux modèles sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales de l'efficacité d'élimination du colorant VNB, mais la différence entre les données prédites et expérimentales est plus faible dans le cas du modèle ANN par rapport au modèle RSM. Les résidus présentés à la Figure III-44 confirment que le modèle ANN possède de meilleures performances de prédictibilité.

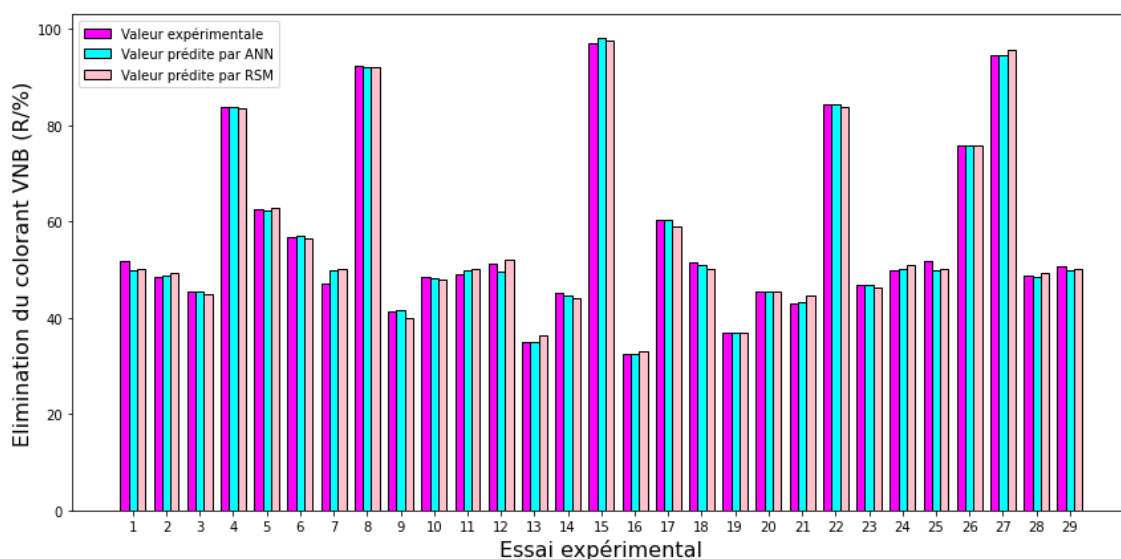


Figure III-43 : Comparaison des distributions des valeurs expérimentales et prédites entre RSM et ANN.

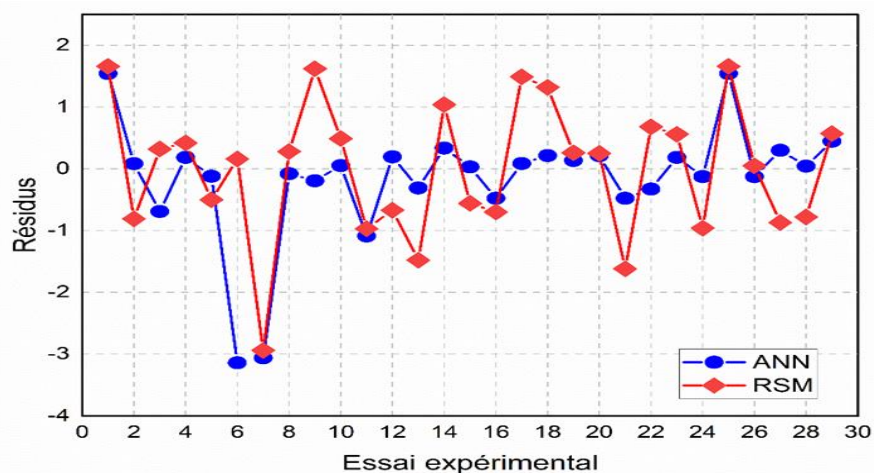


Figure III-44 : Comparaison des valeurs des résidus entre RSM et ANN.

Tableau III-13 : Comparaison des performances du modèle BBD-RSM et du modèle ANN.

Paramètre	Expression mathématique	Valeur	
		RSM	ANN
Coefficient de détermination R ²	$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N ((Y_{Pred,i} - Y_{exp,i}))^2}{\sum_{i=1}^N ((Y_{pred,i} - Y_m))^2} \quad \text{(III-28)}$	0.99630	0.99809
Erreur quadratique moyenne MSE	$MSE = \frac{1}{N} - \sum_{i=1}^N ((Y_{Pred,i} - Y_{exp,i}))^2 \quad \text{(III-29)}$	1.2508	0.6412
Erreur quadratique moyenne (RMSE)	$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} - \sum_{i=1}^N ((Y_{Pred,i} - Y_{exp,i}))^2} \quad \text{(III-30)}$	1.11838	0.80073
Coefficient de corrélation R	$R = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_{pred,i} - Y_{pred,ave}) \times (Y_{exp,i} - Y_{exp,ave})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^N (Y_{pred,i} - Y_{pred,ave})^2] \times [\sum_{i=1}^N (Y_{exp,i} - Y_{exp,ave})^2]}} \quad \text{(III-31)}$	0.99815	0.99905
R ² Ajusté	$Adjusted R^2 = 1 - \left[(1 - R^2) \times \frac{n-1}{n-K-1} \right] \quad \text{(III-32)}$	0.99616	0.99802
Erreur moyenne absolue (EMA)	$MAE = \frac{1}{N} - \sum_{i=1}^N (Y_{Pred,i} - Y_{exp,i}) \quad \text{(III-33)}$	0.8861	0.4604

Où N est le nombre de jeux de données, Y_{exp,i} et Y_{pred,i} sont respectivement les valeurs de sortie expérimentales et prédites du ième jeu de données.. Y_{exp,ave} et Y_{pred,ave} sont la moyenne des valeurs de sortie expérimentales et la moyenne des valeurs prédites, respectivement.

Conclusions & Perspectives

Cette thèse explore le développement de nanofibres magnétiques écologiques et performantes pour le traitement de l'eau. Utilisant du polytéréphtalate d'éthylène recyclé (PETre) et des nanoparticules de Fe_3O_4 , synthétisées par filage centrifuge, ces adsorbants innovants ont été optimisés pour l'élimination du Vert Naphtol B (VNB). La recherche a inclus la fonctionnalisation des nanoparticules de Fe_3O_4 pour une meilleure dispersion et l'optimisation des paramètres de filage pour obtenir des nanofibres régulières. La méthode de synthèse est simple, économique et utilise un dispositif artisanal. Des analyses approfondies ont caractérisé les matériaux obtenus. L'étude contribue ainsi à la résolution des problèmes environnementaux liés aux polluants toxiques dans l'eau. L'essentiel des résultats sont résumés comme suit :

Des nanoparticules de Fe_3O_4 , pures et fonctionnalisées avec différents agents (PEG, AO, AL, CTAB, SDS, PVP, polyol), ont été caractérisées. La DRX, avec affinement Rietveld, a confirmé la structure spinelle inverse (Fd-3m) pour tous les échantillons, tout en révélant une influence de la fonctionnalisation sur la taille des cristallites et les microdéformations. L'IRTF a validé la synthèse et la fonctionnalisation réussie, en identifiant les pics caractéristiques du Fe_3O_4 et des agents tensioactifs. Des analyses VSM ont montré un comportement superparamagnétique pour tous les échantillons, avec une aimantation à saturation diminuée pour les nanoparticules fonctionnalisées, mais restant suffisante pour une isolation magnétique. Enfin, la fonctionnalisation a considérablement amélioré la dispersibilité des nanoparticules dans différents solvants, selon la nature du tensioactif et la polarité du solvant, ouvrant des perspectives pour une large gamme d'applications.

L'étude a optimisé le filage centrifuge de nanofibres de PETre et de composites PETre/ Fe_3O_4 , déterminant les paramètres optimaux : 13 % de PETre, 18 000 tr/min, une filière de 0,3 mm et une distance buse-collecteur de 15 cm. L'ajout de 5 % de Fe_3O_4 améliore l'uniformité, bien qu'une fonctionnalisation pourrait être bénéfique. L'incorporation du Fe_3O_4 a été confirmée par IRTF-ATR (pic Fe-O à 520 cm^{-1}), DRX (pics caractéristiques du Fe_3O_4) et EDX (présence de Fe). L'ATG/DTG a révélé une diminution de la température de dégradation du PET et un résidu correspondant au Fe_3O_4 . L'analyse magnétique a montré une aimantation à saturation significativement plus faible dans le composite (3,71 emu/g) que dans les nanoparticules seules

(53,49 emu/g), attribuée à la dispersion du Fe₃O₄ dans la matrice polymère. Une incorporation incomplète du Fe₃O₄ ou une transformation partielle en oxydes de fer est suspectée.

L'adsorption du colorant VNB sur des nanofibres PETre/Fe₃O₄ a été étudiée. L'isotherme d'adsorption, modélisée avec succès par le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,99877$), indique une adsorption monocouche avec une capacité maximale de 155 mg/g. L'étude cinétique a montré un meilleur ajustement avec le modèle pseudo-premier ordre ($R^2 = 0,9999$), suggérant un processus contrôlé par la diffusion vers les sites superficiels, probablement physique. L'étude thermodynamique a révélé une adsorption spontanée et exothermique ($\Delta H^\circ = -27,4$ kJ/mol), confirmant la nature physique du processus, avec une augmentation du désordre (ΔS° positif). Les nanofibres PETre/Fe₃O₄ présentent une capacité d'adsorption du VNB supérieure à celle rapportée dans la littérature.

De plus, le matériau synthétisé s'est révélé être un excellent adsorbant pour éliminer le colorant Vert Naphthol B des solutions aqueuses. La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) et les réseaux neuronaux artificiels (ANN) ont été utilisés pour étudier l'efficacité des nanofibres de PETre/Fe₃O₄ et l'effet de paramètres influents tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH et la masse d'adsorbant sur le processus d'adsorption.

Pour l'ANN, la topologie 4-8-1 s'est avérée être le meilleur réseau optimal, avec la régularisation bayésienne (BR) comme algorithme d'apprentissage. Compte tenu de la forte corrélation entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle, la qualité statistique des méthodologies RSM et ANN s'est avérée puissante et parfaitement précise pour suivre le processus d'adsorption. Cependant, l'ANN est légèrement meilleur que le RSM, d'après les valeurs de R^2 . Les analyses de sensibilité ont montré que le temps de contact est la variable d'entrée la plus importante, suivie de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du colorant, puis du pH de la solution. Selon les calculs de l'ANN, l'efficacité optimale d'élimination du colorant NVB est atteinte à un pH de 2, avec un temps de contact de 46,6 minutes, à une concentration initiale de 20,012 mg/L, en utilisant 0,125 g d'adsorbant en vrac.

Perpectives :

Plusieurs perspectives s'ouvrent pour améliorer la synthèse des fibres composites PETre/Fe₃O₄. L'exploration de matrices polymériques alternatives, notamment des polymères biodégradables, est une voie prometteuse pour réduire l'impact environnemental et élargir le champ d'applications à des secteurs exigeant la biocompatibilité. L'intégration de fonctionnalités supplémentaires, par

exemple l'activité antibactérienne via l'incorporation de nanoparticules d'argent ou la conductivité électrique grâce à des polymères conducteurs, permettra de créer des fibres aux propriétés améliorées et d'ouvrir de nouveaux marchés. Enfin, l'optimisation du processus de synthèse pour une production à plus grande échelle est cruciale pour assurer la reproductibilité et la rentabilité, ce qui nécessite une étude approfondie des paramètres de réaction et du choix de l'équipement.

Les résultats encourageants de cette étude sur l'adsorption de colorant anionique VNB par des composites PETre/Fe₃O₄ suggèrent plusieurs axes de recherche futurs. Il serait pertinent d'évaluer l'efficacité d'adsorption en mode dynamique pour différents colorants anioniques et cationiques afin de déterminer les paramètres cinétiques, isothermes d'adsorption, et l'efficacité de la colonne en fonction du débit et de la concentration initiale. Parallèlement, une étude approfondie des propriétés mécaniques des fibres composites, notamment leur résistance à la compression, à l'abrasion et à la fatigue, permettra d'optimiser leur intégration dans des procédés industriels à grande échelle. L'utilisation de ces fibres magnétiques dans des systèmes assistés magnétiquement, tels que les lits fluidisés à recirculation, pourraient améliorer l'efficacité du processus en réduisant les temps de contact, en améliorant le transfert de masse et en facilitant la séparation solide-liquide. Enfin, si des études ultérieures, par exemple des mesures de conductivité ou de spectroscopie UV-Vis, confirment le caractère semi-conducteur des fibres composites PETre/Fe₃O₄, l'exploration de leur activité photocatalytique sous irradiation UV ou visible ouvrirait la voie à un procédé intégré d'adsorption-photocatalyse pour l'élimination de colorants anioniques et d'autres polluants. L'étude de l'adsorption de mélanges de polluants, incluant des colorants anioniques spécifiques (par exemple, Rouge Congo et Orange G), des ions toxiques tels que les ions chromates (CrO₄²⁻) et des phénols, permettra de mieux comprendre le comportement du matériau dans des conditions plus réalistes et plus représentatives des effluents.

ملخص

تستكشف هذه الأطروحة منهجًا مبتكرًا ومستدامًا لمعالجة مياه الصرف الملونة باستخدام الألياف النانوية المركبة المغناطيسية. تم تصنيع هذه الألياف النانوية من بولي إيثيلين تيريفثاليت المُعاد تدويره (rePET) وجسيمات أكسيد الحديد (Fe_3O_4) النانوية. يوفر استخدام rePET كقاعدة بوليمر مزايا بيئية واقتصادية كبيرة من خلال إعادة تدوير النفايات البلاستيكية وتقليل البصمة الكربونية للعملية. تم تحضير جسيمات Fe_3O_4 النانوية عبر الترسيب المشترك في وجود حمض اللينوليك (LA) كعامل سطح، مما يعزز من تشتتها وتفاعلها مع قاعدة rePET. تم تأكيد هذا التعديل الناجح من خلال تحليل حيود الأشعة السينية (XRD)، وتحليل الطيف الكهرومغناطيسي بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، ومقياس مغناطيسية العينات المهتزة (VSM).

تم إنتاج الألياف النانوية المركبة rePET/ Fe_3O_4 باستخدام جهاز دوران مركزي مُصمم خصيصًا. تم استخدام محلول من rePET مذاب في خليط من المذيبات ديكلوروميثان/حمض ثلاثي فلورو الأستريك (DCM/TFA) بنسبة 8:2 (حجم/حجم)، مع نسبة وزن محددة من جسيمات Fe_3O_4 النانوية. أدت تحسينات في معايير العملية—بما في ذلك تركيز البوليمر، سرعة الدوران، مسافة الإبرة-المجمع، قطر الإبرة، وتحميل Fe_3O_4 —إلى إنتاج ألياف نانوية سلسلة وخالية من العيوب بمتوسط قطر يبلغ 666 نانومتر. تم توصيف شكل الألياف النانوية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM). وتم استخدام FTIR و XRD و VSM وتحليل الوزن الحراري (TGA) وتحليل الطيف بالأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) لتحليل التركيب الكيميائي والبنية البلورية بشكل شامل.

أثبتت الألياف النانوية من rePET/ Fe_3O_4 أنها مادة ممتصة ممتازة لصبغة نافثول الأخضر B. تم استخدام نماذج منهجية سطح الاستجابة (RSM) والشبكات العصبية الاصطناعية (ANN) لتحسين شروط عملية الامتصاص، حيث تفوقت نموذج الشبكة العصبية (بتوبولوجيا 4-8-1، خوارزمية BR) قليلاً على نموذج RSM من حيث دقة التنبؤ. أظهرت تحليل الحساسية أن زمن الاتصال هو العامل الأكثر أهمية، يليه كتلة الممتص و تركيز الصبغة الابتدائي. تم تحديد الظروف المثلى (2 pH، زمن اتصال 46.6 دقيقة، تركيز 20.012 ملغ/لتر، 0.125 غرام من الممتص) بواسطة نموذج ANN. أكدت الدراسات الحركية والدراسات الإيزوثيرمية أن عملية الامتصاص تتبع نموذج الترتيب الزائف الأول، وهي عملية امتزاز أحادي الطبقة كانت طاردة للحرارة و عفوية. بقدرة امتصاص تصل إلى 155 ملغ/غ، والتي تتجاوز قدرة الممتصات الأخرى، تظهر الألياف النانوية من rePET/ Fe_3O_4 إمكانات قوية لعلاج مياه الصرف الناتجة عن عمليات الصباغة.

الكلمات المفتاحية: التعديل الوظيفي، الامتصاص، الألياف النانوية المركبة المغناطيسية، الدوران المركزي، الشبكات عوامل السطح، rePET/ Fe_3O_4 ، BBD-RSM العصبية الاصطناعية.

Abstract

This thesis investigates a novel and sustainable approach for treating colored wastewater using magnetic composite nanofibers. These nanofibers are fabricated from recycled polyethylene terephthalate (rePET) and iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles. The utilization of rePET as the polymer matrix offers significant environmental and economic advantages by upcycling plastic waste and reducing the process's carbon footprint. Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized via co-precipitation in the presence of Linoleic Acid (LA) as a surfactant, enhancing their dispersion and interaction with the rePET matrix. This successful functionalization was confirmed through X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and vibrating sample magnetometry (VSM).

Composite rePET/ Fe_3O_4 nanofibers were produced using a custom-built centrifugal spinning apparatus. A solution of rePET dissolved in a Dichloromethane/Trifluoroacetic acid (DCM/TFA) solvent mixture (8:2 v/v), incorporating a specific weight percentage of Fe_3O_4 nanoparticles, was employed. Optimization of process parameters (including polymer concentration, rotation speed, needle-collector distance, needle diameter, and Fe_3O_4 loading) resulted in smooth, defect-free nanofibers with an average diameter of 666 nm. Scanning electron microscopy (SEM) characterized the nanofiber morphology. FTIR, XRD, VSM, thermogravimetric analysis (TGA), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were used to comprehensively analyze the chemical composition and crystalline structure.

rePET/ Fe_3O_4 nanofibers proved to be an excellent adsorbent for Naphthol Green B. RSM and ANN models were used to optimize adsorption, with the ANN model (4-8-1 topology, BR algorithm) slightly outperforming the RSM in predictive accuracy. Sensitivity analysis identified contact time as the most significant factor, followed by adsorbent mass and initial dye concentration. Optimal conditions (pH 2, contact time 46.6 min, concentration 20.012 mg/L, 0.125 g adsorbent) were determined by the ANN. Kinetic and isotherm studies confirmed a pseudo-first-order, monolayer physisorption process that was exothermic and spontaneous. With an adsorption capacity of 155 mg/g, exceeding that of other adsorbents, rePET/ Fe_3O_4 nanofibers show strong potential for treating dyeing wastewater.

Keywords: Functionalization, Adsorption, Magnetic Composite Nanofibers, Centrifugal Spinning, ANN, BBD-RSM, rePET/ Fe_3O_4 , Surfactants.

Résumé

Cette thèse propose une approche novatrice et durable pour le traitement des eaux usées colorées, utilisant des nanofibres composites magnétiques à base de polytéraphthalate d'éthylène recyclé (PETre) et de nanoparticules de Fe_3O_4 . Le choix du PETre comme matrice polymère répond à des préoccupations environnementales et économiques majeures, valorisant un déchet plastique et réduisant l'empreinte carbone du procédé. Les nanoparticules de Fe_3O_4 , synthétisées par coprécipitation en présence d'acide linoléique (AL) comme tensioactif, pour améliorer leur dispersion et leur interaction avec la matrice PETre. Cette fonctionnalisation a été confirmée par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

Des nanofibres composites PETre/ Fe_3O_4 ont été élaborées par filage centrifuge utilisant un dispositif artisanal. Un mélange de PETre dissous dans un solvant dichlorométhane/acide trifluoroacétique (DCM/TFA : 8/2 v/v) contenant pourcentage % en poids de Fe_3O_4 a été utilisé. L'optimisation des paramètres de procédé (concentration du polymère, vitesse de rotation, distance aiguille-collecteur, diamètre de l'aiguille, et pourcentage de Fe_3O_4 ajouté) a permis d'obtenir des nanofibres uniforme, sans défauts, avec un diamètre moyen de 666 nm. Les paramètres optimaux sont : une vitesse de rotation de 18 000 tr/min, une distance aiguille-collecteur de 15 cm, une concentration de solution de 13 % en poids, un diamètre d'aiguille de 0,3 mm et le pourcentage de Fe_3O_4 de 7.5%. La morphologie des nanofibres a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). La composition chimique et la structure cristalline ont été déterminées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX), magnétométrie à échantillon vibrant (VSM), analyse thermogravimétrique (ATG) et spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX).

Les nanofibres de PETre/ Fe_3O_4 se sont avérées être un excellent adsorbant pour le Vert Naphthol B. Des modèles RSM et ANN ont été utilisés pour optimiser l'adsorption, l'ANN (topologie 4-8-1, algorithme BR) surpassant légèrement le RSM en termes de précision prédictive. L'analyse de sensibilité a identifié le temps de contact comme facteur le plus important, suivi de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale du colorant. Les conditions optimales (pH 2, temps de contact 46,6 min, concentration 20,012 mg/L, 0,125 g d'adsorbant) ont été déterminées par l'ANN. Des études cinétiques et isothermes ont confirmé une physisorption monocouche pseudo-premier ordre, exothermique et spontanée. Avec une capacité d'adsorption de 155 mg/g, supérieure à celle d'autres adsorbants, les nanofibres de PETre/ Fe_3O_4 montrent un fort potentiel pour le traitement des eaux usées de teinture.

Mots clés : Fonctionnalisation, Adsorption, Nanofibres Composites magnétiques, Filage centrifuge, ANN ,BBD-RSM, PETre/ Fe_3O_4 , Tensioactifs.

Références

- [1] Kolya H, Kang CW. Toxicity of metal oxides, dyes, and dissolved organic matter in water: implications for the environment and human health. *Toxics* 2024; 12. <https://doi.org/10.3390/toxics12020111>
- [2] Ukaogo PO, Ewuzie U, Onwuka CV. Environmental pollution: causes, effects, and the remedies. *INC* 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819001-2.00021-8>
- [3] Lin L, Yang H, Xu X. Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: a review. *Front Environ Sci* 2022 ;10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>
- [4] Castillo-Suárez LA, Sierra-Sánchez AG, Linares-Hernández I, Martínez-Miranda V, Teutli-Sequeira EA. A critical review of textile industry wastewater: green technologies for the removal of indigo dyes. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2023; 20:10553–90. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04810-2>
- [5] Sravan JS, Matsakas L, Sarkar O. Advances in biological wastewater treatment processes: focus on low-carbon energy and resource recovery in biorefinery context. *Bioengineering* 2024;11. <https://doi.org/10.3390/bioengineering11030281>
- [6] Crini G, Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ Chem Lett* 2019; 17:145–55. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- [7] Shi L, Zhao X, Cao Y, Ma H, Sun X. Physicochemical properties and phosphorus adsorption capacity of ceramsite made from alum sludge. *Water (Switzerland)* 2023;15. <https://doi.org/10.3390/w15132427>.
- [8] Rukhsar M, Ahmad Z, Rauf A, Zeb H, Ur-Rehman M, Hemeg HA. An overview of iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles: from synthetic strategies, characterization to antibacterial and anticancer applications. *Crystals (Basel)* 2022;12. <https://doi.org/10.3390/cryst12121809>.
- [9] Nguyen MD, Tran HV, Xu S, Lee TR. Fe₃O₄ nanoparticles: structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications. *Applied Sciences (Switzerland)* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/app112311301>.
- [10] Mahdavi M, Ahmad M Bin, Haron MJ, Namvar F, Nadi B, Ab Rahman MZ, et al. Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Molecules* 2013; 18:7533–48. <https://doi.org/10.3390/molecules18077533>.
- [11] Xu JK, Zhang FF, Sun JJ, Sheng J, Wang F, Sun M. Bio and nanomaterials based on Fe₃O₄. *Molecules* 2014; 19:21506–28. <https://doi.org/10.3390/molecules191221506>.
- [12] Roy SD, Das KC, Dhar SS. Conventional to green synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles; its application as catalyst, photocatalyst and toxicity: a short review. *Inorg Chem Commun* 2021; 134:109050. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.109050>.

- [13] Ma J, Sun S, Chen K. Facile and scalable synthesis of magnetite/carbon adsorbents by recycling discarded fruit peels and their potential usage in water treatment. *Bioresour Technol* 2017; 233:110–5. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.075>.
- [14] Ali A, Zafar H, Zia M, ul Haq I, Phull AR, Ali JS, et al. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnol Sci Appl* 2016; 9:49–67. <https://doi.org/10.2147/NSA.S99986>.
- [15] Chatterjee S, Guha N, Krishnan S, Singh AK, Mathur P, Rai DK. Selective and recyclable Congo red dye adsorption by spherical Fe₃O₄ nanoparticles functionalized with 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid. *Sci Rep* 2020;10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-57017-2>.
- [16] Mou Y, Yang H, Xu Z. Morphology, surface layer evolution, and structure-dye adsorption relationship of porous Fe₃O₄ MNPs prepared by solvothermal/gas generation process. *ACS Sustain Chem Eng* 2017; 5:2339–49. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02670>.
- [17] Wang J, Zeng L, Qiao Z, Liu X, Liu H, et al. Fabrication of electrospun polymer nanofibers with diverse morphologies. *Molecules* 2019;24. <https://doi.org/10.3390/molecules24050834>.
- [18] Sarkar A, Bidu JM, Panda J, Kwon YJ, Bak S, Cho KY, et al. Applications of electrospinning for fuel cell and electrolysis cell applications in hydrogen technologies. *Energy Reviews* 2024:100119. <https://doi.org/10.1016/j.enrev.2024.100119>.
- [19] Nayak R, Padhye R, Kyratzis IL, Truong YB, Arnold L. Recent advances in nanofibre fabrication techniques. *Textile Research Journal* 2012; 82:129–47. <https://doi.org/10.1177/0040517511424524>.
- [20] Alghoraibi I, Alomari S. Different methods for nanofiber design and fabrication. *Handbook of Nanofibers*, Springer International Publishing; 2018, p. 1–46. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42789-8_11-2.
- [21] Shao P, Liu Y, Ritzoulis C, Niu B. Preparation of zein nanofibers with cinnamaldehyde encapsulated in surfactants at critical micelle concentration for active food packaging. *Food Packag Shelf Life* 2019;22. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100385>.
- [22] Zahmatkeshan M, Adel M, Bahrami S, Esmaeili F, Rezayat SM, Saeedi Y, et al. Polymer based nanofibers: preparation, fabrication, and applications. *Handbook of Nanofibers*, Springer International Publishing; 2018, p. 1–47. https://doi.org/10.1007/978-3-319-42789-8_29-2.
- [23] Tepekiran BN, Calisir MD, Polat Y, Akgul Y, Kilic A. Centrifugally spun silica (SiO₂) nanofibers for high-temperature air filtration. *Aerosol Science and Technology* 2019; 53:921–32. <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1613514>.
- [24] Gundogdu NAS, Akgul Y, Kilic A. Optimization of centrifugally spun thermoplastic polyurethane nanofibers for air filtration applications. *Aerosol Science and Technology* 2018. <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1433813>.
- [25] Stojanovska E, Canbay E, Pampal ES, Calisir MD, Agma O, Polat Y, et al. A review on non-electro nanofibre spinning techniques. *RSC Adv* 2016; 6:83783–801. <https://doi.org/10.1039/c6ra16986d>.

- [26] Liu Q, Zheng Y, Zhong L, Cheng X. Removal of tetracycline from aqueous solution by a Fe₃O₄ incorporated PAN electrospun nanofiber mat. *J Environ Sci (China)* 2015; 28:29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.04.016>.
- [27] Savva I, Marinica O, Papatryfonos CA, Vekas L, Krasia-Christoforou T. Evaluation of electrospun polymer–Fe₃O₄ nanocomposite mats in malachite green adsorption. *RSC Adv* 2015; 5:16484–96. <https://doi.org/10.1039/C4RA16938G>.
- [28] Patel S, Hota G. Iron oxide nanoparticle-immobilized PAN nanofibers: synthesis and adsorption studies. *RSC Adv* 2016; 6:15402–14. <https://doi.org/10.1039/c5ra20345g>.
- [29] Wang C, Yu S, Cwiertny DM, Yin Y, Myung NV. Phosphate removal using surface enriched hematite and tetra-n-butylammonium bromide incorporated polyacrylonitrile composite nanofibers. *Science of the Total Environment* 2021;770. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145364>.
- [30] Li D, Gu Y, Xu X, Feng Y, Ma Y, Li S, et al. Electrospun polyacrylonitrile fibers with and without magnetic nanoparticles for selective and efficient separation of glycoproteins. *Microchimica Acta* 2019; 186:542. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3655-7>.
- [31] Rai P, Singh KP. Valorization of poly(ethylene) terephthalate (PET) wastes into magnetic carbon for adsorption of antibiotic from water: characterization and application. *J Environ Manage* 2018; 207:249–61. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.047>.
- [32] Karimifard S, Alavi Moghaddam MR. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review. *Science of the Total Environment* 2018;640–641:772–97. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.355>.
- [33] Park YS, Lek S. Artificial neural networks: multilayer perceptron for ecological modeling. *Developments in Environmental Modelling* 2016; 28:123–40. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63623-2.00007-4>.
- [34] Wang S, Di J, Wang D, Dai X, Hua Y, Gao X, et al. State-of-the-art review of artificial neural networks to predict, characterize and optimize pharmaceutical formulation. *Pharmaceutics* 2022; 14:183. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14010183>.
- [35] El-Aswar EI, Ramadan H, Elkik H, Taha AG. A comprehensive review on preparation, functionalization and recent applications of nanofiber membranes in wastewater treatment. *J Environ Manage* 2022; 301:113908. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113908>.
- [36] Mishra RK, Dubey SC. Fresh Water availability and It's Global challenge. 2023.
- [37] Wang M, Bodirsky BL, Rijneveld R, Beier F, Bak MP, Batool M, et al. A triple increase in global river basins with water scarcity due to future pollution. *Nat Commun* 2024 ;15. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44947-3>.
- [38] Pinasseau L. Développement et déploiement d'échantillonnage passif pour l'analyse par spectrométrie de masse de polluants organiques émergents dans les systèmes aquatiques souterrains. 2020.
- [39] Ali I, Naz I, Peng C, Abd-Elsalam KA, Khan ZM, Islam T, et al. Sources, classifications, constituents, and available treatment technologies for various types of wastewater: an

- overview. *Aquananotechnology: Applications of Nanomaterials for Water Purification*, Elsevier; 2020, p. 11–46. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821141-0.00019-7>.
- [40] Dagdag O, Quadri TW, Haldhar R, Kim SC, Daoudi W, Berdimurodov E, et al. An overview of heavy metal pollution and control. *ACS Symposium Series*, vol. 1456, American Chemical Society; 2023, p. 3–24. <https://doi.org/10.1021/bk-2023-1456.ch001>.
- [41] Slama H Ben, Bouket AC, Pourhassan Z, Alenezi FN, Silini A, Cherif-Silini H, et al. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. *Applied Sciences (Switzerland)* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/app11146255>.
- [42] Alegbe EO, Uthman TO. A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon* 2024;10. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33646>.
- [43] Ahmad HW, Bibi HA, Chandrasekaran M, Ahmad S, Kyriakopoulos GL. Sustainable wastewater treatment strategies in effective abatement of emerging pollutants. *Water (Switzerland)* 2024;16. <https://doi.org/10.3390/w16202893>.
- [44] Valli Nachiyar C, Rakshi AD, Sandhya S, Britlin Deva Jebasta N, Nellore J. Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: a review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 2023;7. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100339>.
- [45] Pisoni D dos S, de Abreu MP, Petzhold CL, Rodembusch FS, Campo LF. Synthesis, photophysical study and BSA association of water-insoluble squaraine dyes. *J Photochem Photobiol a Chem* 2013; 252:77–83. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.11.013>.
- [46] Ardila-Leal LD, Poutou-Piñales RA, Pedroza-Rodríguez AM, Quevedo-Hidalgo BE. A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases. *Molecules* 2021 ;26. <https://doi.org/10.3390/molecules26133813>.
- [47] Berradi M, Hsissou R, Khudhair M, Assouag M, Cherkaoui O, El Bachiri A, et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon* 2019;5. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.
- [48] Panda SK, Aggarwal I, Kumar H, Prasad L, Kumar A, Sharma A, et al. Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. *Environ Chem Lett* 2021; 19:2487–525. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01173-9>.
- [49] Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Mater Adv* 2021; 2:4497–531. <https://doi.org/10.1039/d1ma00354b>.
- [50] Sharma J, Sharma S, Soni V. Classification and impact of synthetic textile dyes on aquatic flora: a review. *Reg Stud Mar Sci* 2021;45. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>.
- [51] Hao YS, Othman N, Zaini MAA. Methylene blue and Congo red removal by activated carbons: a current literature. *Acta Universitatis Sapientiae, Agriculture and Environment* 2022 ;14 :29–44. <https://doi.org/10.2478/ausae-2022-0003>.
- [52] Kishor R, Purchase D, Saratale GD, Saratale RG, Ferreira LFR, Bilal M, et al. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry

- wastewater and treatment approaches for environmental safety. *J Environ Chem Eng* 2021;9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.105012>.
- [53] Valli Nachiyar C, Rakshi AD, Sandhya S, Britlin Deva Jebasta N, Nellore J. Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: a review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 2023;7. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100339>.
- [54] Li X, Shen X, Jiang W, Xi Y, Li S. Comprehensive review of emerging contaminants: detection technologies, environmental impact, and management strategies. *Ecotoxicol Environ Saf* 2024;278. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116420>.
- [55] Liu Z, Khan TA, Islam MA, Tabrez U. A review on the treatment of dyes in printing and dyeing wastewater by plant biomass carbon. *Bioresour Technol* 2022;354. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127168>.
- [56] Hussain S, Khan N, Gul S, Khan S, Khan H. Contamination of water resources by food dyes and its removal technologies. *Water Chemistry*, IntechOpen; 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90331>.
- [57] Shankar Dhuria S. Industrial water pollution and its management. 2023.
- [58] Mahdavinia GR, Iravani S, Zoroufi S, Hosseinzadeh H. Magnetic and K⁺-cross-linked kappa-carrageenan nanocomposite beads and adsorption of crystal violet. *Iranian Polymer Journal (English Edition)* 2014; 23:335–44. <https://doi.org/10.1007/s13726-014-0229-8>.
- [59] Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- [60] Torrik E, Soleimani M, Ravanchi MT. Application of kinetic models for heavy metal adsorption in the single and multicomponent adsorption system. *Int J Environ Res* 2019 ;13 :813–28. <https://doi.org/10.1007/s41742-019-00219-3>.
- [61] Viegas RMC, Campinas M, Costa H, Rosa MJ. How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. *Adsorption* 2014; 20:737–46. <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9617-9>.
- [62] Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. *J Hazard Mater* 2020;390. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
- [63] Amiri MJ, Roohi R, Arshadi M, Abbaspourrad A. 2,4-D adsorption from agricultural subsurface drainage by canola stalk-derived activated carbon: insight into the adsorption kinetics models under batch and column conditions. *Environmental Science and Pollution Research* 2020; 27:16983–97. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08211-7>.
- [64] Liang R, Hu A, Hatat-Fraile M, Zhou N. Fundamentals on adsorption, membrane filtration, and advanced oxidation processes for water treatment, 2014, p. 1–45. https://doi.org/10.1007/978-3-319-06578-6_1.
- [65] Ajala OJ, Tijani JO, Salau RB, Abdulkareem AS, Aremu OS. A review of emerging micro-pollutants in hospital wastewater: environmental fate and remediation options. *Results in Engineering* 2022;16. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100671>.

- [66] Bayuo J, Rwiza M, Mtei K. Response surface optimization and modeling in heavy metal removal from wastewater-a critical review. *Environ Monit Assess* 2022 ;194. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-09994-7>.
- [67] Weber WJ, McGinley PM, Katz LE. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Res* 1991 ;25:499–528. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(91\)90125-A](https://doi.org/10.1016/0043-1354(91)90125-A).
- [68] Aragaw TA, Bogale FM. Biomass-based adsorbents for removal of dyes from wastewater: a review. *Front Environ Sci* 2021;9. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.764958>.
- [69] Kheddo A, Rhyman L, Elzagheid MI, Jeetah P, Ramasami P. Adsorption of synthetic dyed wastewater using activated carbon from rice husk. *SN Appl Sci* 2020;2. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03922-5>.
- [70] Husien S, El-taweel RM, Salim AI, Fahim IS, Said LA, Radwan AG. Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: preparation, and modelling. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 2022;5. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100325>.
- [71] Sodzidzi Z, Phiri Z, Nure JF, Msagati TAM, de Kock LA. Adsorption of toxic metals using hydrous ferric oxide nanoparticles embedded in hybrid ion-exchange resins. *Materials* 2024;17. <https://doi.org/10.3390/ma17051168>.
- [72] Sen N, Shefa NR, Reza K, Shawon SMAZ, Rahman MW. Adsorption of crystal violet dye from synthetic wastewater by ball-milled royal palm leaf sheath. *Sci Rep* 2024;14. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52395-8>.
- [73] Salari N, M.A.Tehrani R, Motamedi M. Zeolite modification with cellulose nanofiber/magnetic nanoparticles for the elimination of reactive red 198. *Int J Biol Macromol* 2021; 176:342–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.219>.
- [74] Aziz BK, Shwan DMS, Kaufhold S. Characterization of tagaran natural clay and its efficiency for removal of cadmium (II) from sulaymaniyah industrial zone sewage. *Environmental Science and Pollution Research* 2020; 27:38384–96. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06995-x>.
- [75] Tolkou AK, Tsoutsas EK, Kyzas GZ, Katsoyiannis IA. Sustainable use of low-cost adsorbents prepared from waste fruit peels for the removal of selected reactive and basic dyes found in wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research* 2024; 31:14662–89. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-31868-3>.
- [76] Xu P, Zeng GM, Huang DL, Feng CL, Hu S, Zhao MH, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment* 2012; 424:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>.
- [77] Leonel AG, Mansur AAP, Mansur HS. Advanced functional nanostructures based on magnetic iron oxide nanomaterials for water remediation: a review. *Water Res* 2021;190. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116693>.
- [78] Stiufiuc GF, Stiufiuc RI. Magnetic nanoparticles: synthesis, characterization, and their use in biomedical field. *Applied Sciences (Switzerland)* 2024;14. <https://doi.org/10.3390/app14041623>.

- [79] Goncalves RH, Cardoso CA, Leite ER. Synthesis of colloidal magnetite nanocrystals using high molecular weight solvent. *J Mater Chem* 2010; 20:1167–72. <https://doi.org/10.1039/b917030h>.
- [80] Tanaka S, Kaneti YV, Septiani NLW, Dou SX, Bando Y, Hossain MSA, et al. A review on iron oxide-based nanoarchitectures for biomedical, energy storage, and environmental applications. *Small Methods* 2019;3. <https://doi.org/10.1002/smt.201800512>.
- [81] Campos EA, Pinto DVBS, de Oliveira JIS, Mattos E da C, Dutra R de CL. Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles - a short review. *Journal of Aerospace Technology and Management* 2015; 7:267–76. <https://doi.org/10.5028/jatm.v7i3.471>.
- [82] Parmar H, Smolkova IS, Kazantseva NE, Babayan V, Smolka P, Moučka R, et al. Size dependent heating efficiency of iron oxide single domain nanoparticles. *Procedia Eng* 2015; 102:527–33. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.205>.
- [83] Cornell RM, Schwertmann U. *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses Second*, 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602097>.
- [84] Tamirat AG, Rick J, Dubale AA, Su WN, Hwang BJ. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horiz* 2016; 1:243–67. <https://doi.org/10.1039/c5nh00098j>.
- [85] Pohlmann T, Hoppe M, Thien J, Dey AB, Alexander A, Ruwisch K, et al. Time-resolved diffraction and photoelectron spectroscopy investigation of the reactive molecular beam epitaxy of Fe₃O₄ ultrathin films. 2021. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.045412>.
- [86] adic M, Kopanja L, Panjan M, Lazovic J, Tadic BV, Stanojevic B, et al. Rhombohedron and plate-like hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles: synthesis, structure, morphology, magnetic properties and potential biomedical applications for MRI. *Mater Res Bull* 2021;133. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111055>.
- [87] Hiraga R, Gomes O da FM, Neumann R. Maghemite in brazilian iron ores: quantification of the magnetite-maghemite isomorphic series by x-ray diffraction and the rietveld method, and confirmation by independent methods. *Minerals* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/min11040346>.
- [88] Shokrollahi H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. *J Magn Magn Mater* 2017; 426:74–81. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.033>.
- [89] Bohra M, Agarwal N, Singh V. A short review on Verwey transition in nanostructured Fe₃O₄ materials. *J Nanomater* 2019;2019. <https://doi.org/10.1155/2019/8457383>.
- [90] MacHala L, Tuček J, Zbořil R. Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: a review. *Chemistry of Materials* 2011; 23:3255–72. <https://doi.org/10.1021/cm200397g>.
- [91] Teja AS, Koh PY. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 2009; 55:22–45. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003>.

- [92] Tiquia-Arashiro S, Rodrigues DF. Extremophiles: applications in nanotechnology: biotechnological applications of extremophiles in nanotechnology. 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-45215-9>.
- [93] Sahoo SK, Agarwal K, Singh AK, Polke BG, Raha KC. Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of α -Fe₂O₃. vol. 2. 2010, <https://doi.org/10.4314/ijest.v2i8.63841>.
- [94] Nisticò R, Cesano F, Garelo F. Magnetic materials and systems: domain structure visualization and other characterization techniques for the application in the materials science and biomedicine. *Inorganics (Basel)* 2020;8. <https://doi.org/10.3390/inorganics8010006>.
- [95] Pucci C, Degl'Innocenti A, Belenli Gümüş M, Ciofani G. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia: recent advancements, molecular effects, and future directions in the omics era. *Biomater Sci* 2022; 10:2103–21. <https://doi.org/10.1039/d1bm01963e>.
- [96] Rasaili P, Sharma NK, Bhattarai A. Comparison of ferromagnetic materials: past work, recent trends, and applications. *Condens Matter* 2022;7. <https://doi.org/10.3390/condmat7010012>.
- [97] Impundu J, Abbas T, Diop Ngom B, Hussain S. Recent progress in ferromagnetism of two-dimensional materials. 2023 ;11. <https://www.researchgate.net/publication/374502778> .
- [98] Caruntu D, Caruntu G, O'Connor CJ. Magnetic properties of variable-sized Fe₃O₄ nanoparticles synthesized from non-aqueous homogeneous solutions of polyols. *J Phys D Appl Phys* 2007; 40:5801–9. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/19/001>.
- [99] Can MM, Coşkun M, Firat T. A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite (Fe₃O₄), maghemite (γ -Fe₂O₃) and hematite (α -Fe₂O₃), using ferromagnetic resonance. *J Alloys Compd* 2012; 542:241–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.091>.
- [100] Girardet T, Venturini P, Martinez H, Dupin JC, Cleymand F, Fleutot S. Spinel magnetic iron oxide nanoparticles: properties, synthesis and washing methods. *Applied Sciences (Switzerland)* 2022;12. <https://doi.org/10.3390/app12168127>.
- [101] Vogt CM. Engineered core-shell nanoparticles: synthesis, characterization and biocompatibility studies. 2012.
- [102] Kalubowilage M, Janik K, Bossmann SH. Magnetic nanomaterials for magnetically-aided drug delivery and hyperthermia. *Applied Sciences (Switzerland)* 2019;9. <https://doi.org/10.3390/app9142927>.
- [103] Raming TP, Winnubst AJA, Van Kats CM, Philipse AP. The synthesis and magnetic properties of nanosized hematite (α -Fe₂O₃) particles. *J Colloid Interface Sci* 2002; 249:346–50. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8194>.
- [104] Nikiforov VN, Koksharov YA, Polyakov SN, Malakho AP, Volkov AV, Moskvina MA, et al. Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film. 2013;02. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1302.3090>

- [105] Sezer N, Ari İ, Biçer Y, Koç M. Superparamagnetic nanoarchitectures: multimodal functionalities and applications. *J Magn Magn Mater* 2021; 538:168300. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168300>.
- [106] Gul S, Khan SB, Rehman IU, Khan MA, Khan MI. A comprehensive review of magnetic nanomaterials modern day theranostics. *Front Mater* 2019; 6:1–15. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00179>.
- [107] Shoudho KN, Uddin S, Rumon MMH, Shakil MS. Influence of physicochemical properties of iron oxide nanoparticles on their antibacterial activity. *ACS Omega* 2024; 9:33303–34. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c02822>.
- [108] Dadfar SM, Roemhild K, Drude NI, von Stillfried S, Knüchel R, Kiessling F, et al. Iron oxide nanoparticles: diagnostic, therapeutic and theranostic applications. *Adv Drug Deliv Rev* 2019; 138:302–25. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2019.01.005>.
- [109] Wu W, Wu Z, Yu T, Jiang C, Kim WS. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Sci Technol Adv Mater* 2015 ;16. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501>.
- [110] Gul S, Khan SB, Rehman IU, Khan MA, Khan MI. A comprehensive review of magnetic nanomaterials modern day theranostics. *Front Mater* 2019;6. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00179>.
- [111] Islam MS, Kurawaki J, Kusumoto Y, Abdulla-Al-Mamun M, Bin Mukhlish MZ. Hydrothermal novel synthesis of neck-structured hyperthermia-suitable magnetic (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles. *Journal of Scientific Research* 2011; 4:99. <https://doi.org/10.3329/jsr.v4i1.8727>.
- [112] Samrot AV, Sahithya CS, Selvarani AJ, Purayil SK, Ponnaiah P. A review on synthesis, characterization and potential biological applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 2021;4. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100042>.
- [113] Hasany SF, Rehman A, Jose R, Ahmed I. Iron oxide magnetic nanoparticles: a short review. *AIP Conf Proc*, vol. 1502, 2012, p. 298–321. <https://doi.org/10.1063/1.4769153>.
- [114] Vijayakumar R, Koltypin Y, Felner I, Gedanken A. Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe_3O_4 particles. vol. 286. 2000. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00647-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00647-X).
- [115] Gallo-Cordova A, Veintemillas-Verdaguer S, Tartaj P, Mazarío E, Morales MDP, Ovejero JG. Engineering iron oxide nanocatalysts by a microwave-assisted polyol method for the magnetically induced degradation of organic pollutants. *Nanomaterials* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/nano11041052>.
- [116] Hachani R, Lowdell M, Birchall M, Hervault A, Mertz D, Begin-Colin S, et al. Polyol synthesis, functionalisation, and biocompatibility studies of superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agents. *Nanoscale* 2016; 8:3278–87. <https://doi.org/10.1039/c5nr03867g>.
- [117] Qu J, Cheah P, Adams D, Collen C, Zhao Y. The influence of the polyol solvents on the continuous growth of water-dispersible iron oxide nanoparticles. *J Mater Res* 2024; 39:165–75. <https://doi.org/10.1557/s43578-023-01236-x>.

- [118] Gul S, Khan SB, Rehman IU, Khan MA, Khan MI. A comprehensive review of magnetic nanomaterials modern day theranostics. *Front Mater* 2019;6. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00179>.
- [119] Nguyen MD, Tran H-V, Xu S, Lee TR. Fe₃O₄ nanoparticles: structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications. *Applied Sciences* 2021; 11:11301. <https://doi.org/10.3390/app112311301>.
- [120] Klekotka U, Zambrzycka-Szelewa E, Satuła D, Kalska-Szostko B. Stability studies of magnetite nanoparticles in environmental solutions. *Materials* 2021; 14:5069. <https://doi.org/10.3390/ma14175069>.
- [121] Wu W, He Q, Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res Lett* 2008;3:397–415. <https://doi.org/10.1007/s11671-008-9174-9>.
- [122] Cortés H, Hernández-Parra H, Bernal-Chávez SA, Prado-Audelo ML Del, Caballero-Florán IH, Borbolla-Jiménez FV, et al. Non-ionic surfactants for stabilization of polymeric nanoparticles for biomedical uses. *Materials* 2021;14:3197. <https://doi.org/10.3390/ma14123197>.
- [123] Comanescu C. Recent advances in surface functionalization of magnetic nanoparticles. *Coatings* 2023;13:1772. <https://doi.org/10.3390/coatings13101772>.
- [124] Mora-Cabello R, Fuentes-Ríos D, Gago L, Cabeza L, Moscoso A, Melguizo C, et al. Magnetic nanoparticles with on-site azide and alkyne functionalized polymer coating in a single step through a solvothermal process. *Pharmaceutics* 2024; 16:1226. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16091226>.
- [125] Nayl AA, Abd-Elhamid AI, Awwad NS, Abdelgawad MA, Wu J, Mo X, et al. Review of the recent advances in electrospun nanofibers applications in water purification. *Polymers (Basel)* 2022; 14:1594. <https://doi.org/10.3390/polym14081594>.
- [126] Noroozi S, Taghavi SM. 5. Ultrafine nanofiber formation by centrifugal spinning. *Advanced Materials*, De Gruyter; 2019, p. 143–60. <https://doi.org/10.1515/9783110537734-005>.
- [127] Salehi M, Sharafoddinzadeh D, Mokhtari F, Esfandarani MS, Karami S. Electrospun nanofibers for efficient adsorption of heavy metals from water and wastewater. *Clean Technologies and Recycling* 2021; 1:1–33. <https://doi.org/10.3934/ctr.2021001>.
- [128] Voelker H, Zettler HD, Fath W, Berbner H. Production of fibers by Centrifugal Spinning 1996.
- [129] Lu Y, Li Y, Zhang S, Xu G, Fu K, Lee H, et al. Parameter study and characterization for polyacrylonitrile nanofibers fabricated via centrifugal spinning process. *Eur Polym J* 2013; 49:3834–45. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.09.017>.
- [130] Chen C, Dirican M, Zhang X. Centrifugal spinning-high rate production of nanofibers. *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, Elsevier; 2018, p. 321–38. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51270-1.00010-8>.
- [131] Maduna L, Patnaik A. Challenges associated with the production of nanofibers. *Processes* 2024;12. <https://doi.org/10.3390/pr12102100>.

- [132] Badrossamay MR, McIlwee HA, Goss JA, Parker KK. Nanofiber assembly by rotary jet-spinning. *Nano Lett* 2010. <https://doi.org/10.1021/nl101355x>.
- [133] Yang SB, Yeum JH. Morphological comparison of aligned poly(vinyl alcohol) nanofibers fabricated by modified electrospinning and centrifugal jet spinning techniques. *J Nanosci Nanotechnol* 2017; 17:9056–62. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14369>.
- [134] Zhang ZM, Duan YS, Xu Q, Zhang B. A review on nanofiber fabrication with the effect of high-speed centrifugal force field. *J Eng Fiber Fabr* 2019;14. <https://doi.org/10.1177/1558925019867517>.
- [135] Zhiming Z, Jun S. Research on the development of the centrifugal spinning 2017;07003.
- [136] Gholipour-Kanani A, Daneshi P. A review on centrifugal and electro-centrifugal spinning as new methods of nanofibers fabrication,2022. <https://doi.org/10.48302/jtp.2022.144517>.
- [137] Fang Y, Dulaney AR, Gadley J, Maia J, Ellison CJ. A comparative parameter study: controlling fiber diameter and diameter distribution in centrifugal spinning of photocurable monomers. *Polymer (Guildf)* 2016 ;88:102–11. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.02.029>.
- [138] Obregon N, Agubra V, Pokhrel M, Campos H, Flores D, De la Garza D, et al. Effect of polymer concentration, rotational speed, and solvent mixture on fiber formation using forcespinning®. *Fibers* 2016;4. <https://doi.org/10.3390/fib4020020>.
- [139] Marjuban SMH, Rahman M, Duza SS, Ahmed MB, Patel DK, Rahman MS, et al. Recent advances in centrifugal spinning and their applications in tissue engineering. *Polymers (Basel)* 2023; 15:1253. <https://doi.org/10.3390/polym15051253>.
- [140] Nisticò R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polym Test* 2020;90. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>.
- [141] Ahmed HA, Saleem PH, Yasin SA, Saeed IA. The application of modified polyethelenerphthalate (PET) nanofibers; characterization and isotherm study. *J Phys Conf Ser*, vol. 1853, IOP Publishing Ltd; 2021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1853/1/012006>.
- [142] Nisticò R. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polym Test* 2020;90. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>.
- [143] Bustos Seibert M, Mazzei Capote GA, Gruber M, Volk W, Osswald TA. Manufacturing of a PET filament from recycled material for material extrusion (MEX). *Recycling* 2022;7. <https://doi.org/10.3390/recycling7050069>.
- [144] Cruz Sanchez FA, Boudaoud H, Camargo M, Pearce JM. Plastic recycling in additive manufacturing: a systematic literature review and opportunities for the circular economy. *J Clean Prod* 2020;264. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121602>.
- [145] Gunasundari E, Senthil Kumar P, Rajamohan N, Vellaichamy P. Feasibility of naphthol green-b dye adsorption using microalgae: thermodynamic and kinetic analysis. *Desalination Water Treat* 2020; 192:358–70. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25777>.
- [146] Yusaf A, Usman M, Siddiq M, Bakhtiar M, Mansha A, Shaukat S, et al. Mixed micellar solubilization of naphthol green B followed by its removal from synthetic effluent by

- micellar-enhanced ultrafiltration under optimized conditions. *Molecules* 2022;27. <https://doi.org/10.3390/molecules27196436>.
- [147] Niculescu AG, Chircov C, Grumezescu AM. Magnetite nanoparticles: synthesis methods a comparative review. *Methods* 2022; 199:16–27. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018>.
- [148] Samrot AV, Sahithya CS, Selvarani AJ, Purayil SK, Ponnaiah P. A review on synthesis, characterization and potential biological applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 2021;4. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100042>.
- [149] Bunaciu AA, Udriștioiu EG, Aboul-Enein HY. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Crit Rev Anal Chem* 2015; 45:289–99. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [150] Fewster PF. A new theory for X-ray diffraction. *Acta Crystallogr A Found Adv* 2014; 70:257–82. <https://doi.org/10.1107/S205327331400117X>.
- [151] Nath D, Singh F, Das R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles a comparative study. *Mater Chem Phys* 2020;239. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>.
- [152] Mote VD, Purushotham Y, Dole BN. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. 2012. [10.1186/2251-7235-6-6](https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6).
- [153] Rabiei M, Palevicius A, Monshi A, Nasiri S, Vilkauskas A, Janusas G. Comparing methods for calculating nano crystal size of natural hydroxyapatite using X-ray diffraction. *Nanomaterials* 2020; 10:1–21. <https://doi.org/10.3390/nano10091627>.
- [154] Altomare A, Capitelli F, Corriero N, Cuocci C, Falcicchio A, Moliterni A, et al. The Rietveld refinement in the EXPO software: a powerful tool at the end of the elaborate crystal structure solution pathway. *Crystals (Basel)* 2018;8. <https://doi.org/10.3390/cryst8050203>.
- [155] Faghihzadeh F, Anaya NM, Schifman LA, Oyanedel-Craver V. Fourier transform infrared spectroscopy to assess molecular-level changes in microorganisms exposed to nanoparticles. *Nanotechnology for Environmental Engineering* 2016;1. <https://doi.org/10.1007/s41204-016-0001-8>.
- [156] Gong Y, Chen X, Wu W. Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in sample preparation: material characterization and mechanism investigation. *Advances in Sample Preparation* 2024;11. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100122>.
- [157] Saadatkhah N, Carillo Garcia A, Ackermann S, Leclerc P, Latifi M, Samih S, et al. Experimental methods in chemical engineering: thermogravimetric analysis-TGA. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 2020; 98:34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.
- [158] Maher I, Sarhan AAD, Marashi H. Effect of electrical discharge energy on white layer thickness of WEDM process. *Comprehensive Materials Finishing*, vol. 1–3, Elsevier Inc.; 2017, p. 231–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09154-2>.

- [159] Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escaleira LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 2008; 76:965–77. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.
- [160] Dahlan I, Ling NW. Adsorption of acid violet 7 (AV7) dye using RHA-CFA adsorbent: modeling, process analysis, and optimization. *Separation Science and Technology (Philadelphia)* 2021; 56:54–67. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1708115>.
- [161] Hiew BYZ, Lee LY, Lai KC, Gan S, Thangalazhy-Gopakumar S, Pan GT, et al. Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene-based adsorbent: response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Environ Res* 2019;168:241–53. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.030>.
- [162] Puri D, Sihag P, Thakur MS. A review: aeration efficiency of hydraulic structures in diffusing DO in water. *MethodsX* 2023;10. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2023.102092>.
- [163] Al-Yaari M, Aldhyani THH, Rushd S. Prediction of arsenic removal from contaminated water using artificial neural network model. *Applied Sciences (Switzerland)* 2022;12. <https://doi.org/10.3390/app12030999>.
- [164] Prakash Maran J, Sivakumar V, Thirugnanasambandham K, Sridhar R. Artificial neural network and response surface methodology modeling in mass transfer parameters predictions during osmotic dehydration of Carica papaya L. *Alexandria Engineering Journal* 2013;52:507–16. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2013.06.007>.
- [165] Sadiq R, Rodriguez MJ. Empirical models to predict disinfection by-products (DBPs) in drinking water. *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier; 2011, p. 282–95. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00282-8>.
- [166] Hagan MT, Menhaj MB. Training feedforward networks with the Marquardt algorithm. *IEEE Trans Neural Netw* 1994; 5:989–93. <https://doi.org/10.1109/72.329697>.
- [167] Ticknor JL. Expert systems with applications: a Bayesian regularized artificial neural network for stock market forecasting. *Expert Syst Appl* 2013. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2013.04.013>.
- [168] Tufaner F, Demirci Y. Prediction of biogas production rate from anaerobic hybrid reactor by artificial neural network and nonlinear regressions models. *Clean Technol Environ Policy* 2020 ;22 :713–24. <https://doi.org/10.1007/s10098-020-01816-z>.
- [169] Leon VB de, Negreiros BAF de, Brusamarello CZ, Petroli G, Di Domenico M, Souza FB de. Artificial neural network for prediction of color adsorption from an industrial textile effluent using modified sugarcane bagasse: characterization, kinetics and isotherm studies. *Environ Nanotechnol Monit Manag* 2020; 14:100387. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100387>.
- [170] Saad Akl AA, Elhadi M. Estimation of crystallite size, lattice parameter, internal strain and crystal impurification of nanocrystalline Al₃Ni₂₀B_x alloy by Williamson-Hall method. vol. 16. 2020;09. [10.15251/JOR.2020.165.323](https://doi.org/10.15251/JOR.2020.165.323).
- [171] Mittemeijer EJ, Welzel U. The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 223, 2008, p. 552–60. <https://doi.org/10.1524/zkri.2008.1213>.

- [172] Dolabella S, Borzì A, Dommann A, Neels A. Lattice strain and defects analysis in nanostructured semiconductor materials and devices by high-resolution X-ray diffraction: theoretical and practical aspects. *Small Methods* 2022;6. <https://doi.org/10.1002/smt.202100932>.
- [173] Milkovič O, Gamcová J, Sopko M, Škorvánek I. Structure and magnetic properties of iron/iron-oxide nanoparticles prepared by precipitation from solid state solution. *Acta Phys Pol A*, vol. 131, Polish Academy of Sciences; 2017, p. 747–9. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.747>.
- [174] Nguyen MD, Tran HV, Xu S, Lee TR. Fe₃O₄ nanoparticles: structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications. *Applied Sciences (Switzerland)* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/app112311301>.
- [175] Khodadadi A, Talebtash MR, Farahmandjou M. Effect of PVA/PEG-coated Fe₃O₄ nanoparticles on the structure, morphology and magnetic properties. *Physical Chemistry Research* 2022; 10:537–47. <https://doi.org/10.22036/PCR.2022.326878.2023>.
- [176] Ulusal F, Bilici Z, Ozay Y, Özdemir N, Dizge N. Synthesis of mesoporous magnetic Fe₃O₄ nanoparticles with different pore sizes and investigation of dye adsorption capacities. *Particulate Science and Technology* 2023. <https://doi.org/10.1080/02726351.2023.2291770>.
- [177] Silva VAJ, Andrade PL, Silva MPC, Dominguez AB. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides. *J Magn Magn Mater* 2013;1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.062>.
- [178] Fleet ME. The Structure of Magnetite: Symmetry of Cubic Spinels. vol. 62. 1986.
- [179] Yusuf SM, De Teresa JM, Mukadam MD, Kohlbrecher J, Ibarra MR, Arbiol J, et al. Experimental study of the structural and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2006;74. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224428>.
- [180] Nasiri S, Rabiei M, Palevicius A, Janusas G, Vilkauskas A, Nutalapati V, et al. Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe₂O₃, TiO₂ and V₂O₅. *Nano Trends* 2023;3:100015. <https://doi.org/10.1016/j.nwnano.2023.100015>.
- [181] Sivakami R, Dhanuskodi S, Karvembu R. Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO₂ by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2016; 152:43–50. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.008>.
- [182] Scardi P, Lutterotti L, Maistrelli P. Experimental determination of the instrumental broadening in the Bragg–Brentano geometry. *Powder Diffr* 1994 ;9 :180–6. <https://doi.org/10.1017/S0885715600019187>.
- [183] Muniz FTL, Miranda MAR, Morilla Dos Santos C, Sasaki JM. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr A Found Adv* 2016; 72:385–90. <https://doi.org/10.1107/S205327331600365X>.
- [184] Bagheri-Mohagheghi MM, Shahtahmasebi N, Alinejad MR, Youssefi A, Shokooh-Saremi M. The effect of the post-annealing temperature on the nano-structure and energy band gap of SnO₂ semiconducting oxide nano-particles synthesized by polymerizing-

- complexing sol-gel method. *Physica B Condens Matter* 2008; 403:2431–7. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.01.004>.
- [185] Manh DH, Ngoc Nha TT, Hong Phong LT, Nam PH, Thanh TD, Phong PT. Determination of the crystalline size of hexagonal $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3$) nanoparticles from X-ray diffraction - a comparative study. *RSC Adv* 2023; 13:25007–17. <https://doi.org/10.1039/d3ra04018f>.
- [186] Alam MK, Hossain MS, Bahadur NM, Ahmed S. A comparative study in estimating of crystallite sizes of synthesized and natural hydroxyapatites using Scherrer method, Williamson-Hall model, size-strain plot and Halder-Wagner method. *J Mol Struct* 2024;1306. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137820>.
- [187] Ghasemi Hajiabadi M, Zamanian M, Souri D. Williamson-Hall analysis in evaluation of lattice strain and the density of lattice dislocation for nanometer scaled ZnSe and ZnSe:Cu particles. *Ceram Int* 2019; 45:14084–9. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.107>.
- [188] Mote VD, Purushotham Y, Dole BN. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Biotechnology for Biofuels* 2012; 6:6. <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>.
- [189] Knowles KM, Howie PR. The directional dependence of elastic stiffness and compliance shear coefficients and shear moduli in cubic materials. *J Elast* 2015; 120:87–108. <https://doi.org/10.1007/s10659-014-9506-1>.
- [190] Gholizadeh A. A comparative study of physical properties in Fe_3O_4 nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods. *Journal of the American Ceramic Society* 2017; 100:3577–88. <https://doi.org/10.1111/jace.14896>.
- [191] Al-Qaisi S, Abu-Jafar MS, Gopir GK, Ahmed R, Bin Omran S, Jaradat R, et al. Structural, elastic, mechanical and thermodynamic properties of Terbium oxide: first-principles investigations. *Results Phys* 2017; 7:709–14. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.01.027>.
- [192] Prabhu YT, Rao KV, Kumar VSS, Kumari BS. X-ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation. *World Journal of Nano Science and Engineering* 2014; 4:21–8. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2014.41004>.
- [193] Irfan H, Mohamed Racik K, Anand S. Microstructural evaluation of CoAl_2O_4 nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2018; 6:54–62. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1439606>.
- [194] Ahangaran F, Hassanzadeh A, Nouri S. Surface modification of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ microsphere by silane coupling agent. *Int Nano Lett* 2013;3. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-23>.
- [195] Wang S, Wang C, Zhang B, Sun Z, Li Z, Jiang X, et al. Preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVA}$ nanofibers via combining in-situ composite with electrospinning. *Mater Lett* 2010; 64:9–11. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.043>.
- [196] Golecki HMI, Yuan H, Glavin C, Potter B, Badrossamay MR, Goss JA, et al. Effect of solvent evaporation on fiber morphology in rotary jet spinning. *Langmuir* 2014; 30:13369–74. <https://doi.org/10.1021/la5023104>.

- [197] Mellado P, McIlwee HA, Badrossamay MR, Goss JA, Mahadevan L, Kit Parker K. A simple model for nanofiber formation by rotary jet-spinning. *Appl Phys Lett* 2011;99. <https://doi.org/10.1063/1.3662015>.
- [198] Marjuban SMH, Rahman M, Duza SS, Ahmed MB, Patel DK, Rahman MS, et al. Recent advances in centrifugal spinning and their applications in tissue engineering. *Polymers (Basel)* 2023;15. <https://doi.org/10.3390/polym15051253>.
- [199] M.M Demir, I Yilgor, E Yilgor, B Erman, Electrospinning of polyurethane fibers, *Polymer*, Volume 43, Issue 11, 2002, Pages 3303-3309, [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00136-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00136-2).
- [200] Li D, Xia Y. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Advanced Materials* 2004; 16:1151–70. <https://doi.org/10.1002/adma.200400719>.
- [201] Gholipour-Kanani A, Daneshi P. A review on centrifugal and electro-centrifugal spinning as new methods of nanofibers fabrication. *Journal of Textiles and Polymers* 2021. <https://doi.org/10.48302/jtp.2022.144517>.
- [202] Sawisai R, Wanchanthuek R, Radchatawedchakoon W, Sakee U. Simple continuous flow synthesis of linoleic and palmitic acid-coated magnetite nanoparticles. *Surfaces and Interfaces* 2019;17. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100344>.
- [203] Sas W, Jasiurkowska-Delaporte M, Czaja P, Zieliński PM, Fitta M. Magnetic properties study of iron oxide nanoparticles-loaded poly(ϵ -caprolactone) nanofibres. *Magnetochemistry* 2021; 7:61. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7050061>.
- [204] Kaur H, Rathore A, Raju S. A study on ZnO nanoparticles catalyzed ring opening polymerization of L-lactide. *Journal of Polymer Research* 2014; 21:537. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0537-x>.
- [205] Kim J-J, Singh RK, Seo S-J, Kim T-H, Kim J-H, Kim H-W. Magnetic scaffolds of polycaprolactone with functionalized magnetite nanoparticles: physicochemical, mechanical, and biological properties 2 effective for bone regeneration. 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA00040D>.
- [206] Daňková J, Buzgo M, Vejpravová J, Kubíčková S, Sovková V, Vysloužilová L, et al. Highly efficient mesenchymal stem cell proliferation on poly- ϵ -caprolactone nanofibers with embedded magnetic nanoparticles. *Int J Nanomedicine* 2015;10:7307–17. <https://doi.org/10.2147/IJN.S93670>.
- [207] Bañobre-López M, Piñeiro-Redondo Y, De Santis R, Gloria A, Ambrosio L, Tampieri A, et al. Poly(caprolactone) based magnetic scaffolds for bone tissue engineering. *J Appl Phys*, vol. 109, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3561149>.
- [208] Al-Ghouti MA, Da'ana DA. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. *J Hazard Mater* 2020;393. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [209] Arivalagan RM. Modeling Studies for the Removal of Naphthol Green B from Aqueous Solution using Albizia Saman Seed Shell Activated Carbon. *IJIRST-International Journal for Innovative Research in Science & Technology* 2017;4.

- [210] Mohan GVK, Babu AN, Kalpana K, Ravindhranath K. Removal of naphthol green B dye from polluted waters using hydrogen peroxide treated red mud. vol. 8. 2016. <https://www.researchgate.net/publication/311639948>.
- [211] Chen Y, Lin Z, Hao R, Xu H, Huang C. Rapid adsorption and reductive degradation of naphthol green B from aqueous solution by polypyrrole/attapulgitite composites supported nanoscale zero-valent iron. *J Hazard Mater* 2019; 371:8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.096>.
- [212] Riahi-Madvaar R, Taher MA, Fazelirad H. Synthesis and characterization of magnetic halloysite-iron oxide nanocomposite and its application for naphthol green B removal. *Appl Clay Sci* 2017; 137:101–6. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.019>.
- [213] Liu S, Wang X. Removal of naphthol green B from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: adsorption property and mechanism studies. *Chin J Chem* 2009; 27:1767–72. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200990297>.
- [214] Attallah MF, Ahmed IM, Hamed MM. Treatment of industrial wastewater containing Congo Red and naphthol green B using low-cost adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research* 2013; 20:1106–16. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0947-4>.
- [215] Rizk SE, Hamed MM. Batch sorption of iron complex dye, naphthol green B, from wastewater on charcoal, kaolinite, and tafla. *Desalination Water Treat* 2015; 56:1536–46. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.954004>.
- [216] Rajeswari M, Arivalagan K. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of naphthol green B dye using Casuarina equisetifolia bark carbon. *Scholars Journal of Engineering and Technology* 2017; 5:221–5. <https://doi.org/10.21276/sjet>.
- [217] Zhang F, Ni Z, Xia S, Liu X, Wang Q. Removal of naphthol green B from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: adsorption property and mechanism studies. *Chin J Chem* 2009; 27:1767–72. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200990297>.
- [218] Chen Y, Lin Z, Hao R, Xu H, Huang C. Rapid adsorption and reductive degradation of naphthol green B from aqueous solution by polypyrrole/attapulgitite composites supported nanoscale zero-valent iron. *J Hazard Mater* 2019; 371:8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.096>.
- [219] Das S, Mishra S. Box-Behnken statistical design to optimize preparation of activated carbon from Limonia acidissima shell with desirability approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017; 5:588–600. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.034>.
- [220] Saud A, Mohammad A, Jawad AH. Application of response surface methodology for enhanced synthesis of chitosan tripolyphosphate/TiO₂ nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye. *J Clean Prod* 2019; 232:43–56. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.291>.
- [221] Kumar S, Meena H, Chakraborty S, Meikap BC. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of leaching parameters for ash reduction from low-grade coal. *Int J Min Sci Technol* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.04.014>.

- [222] Mas F, Bangngalino H, Indriati S, Todingbua A, Sayuti M. Model development to enhance the solvent extraction of rice bran oil. *Oilseeds & Fats Crops and Lipids* 2019. <https://doi.org/10.1051/ocl/2019009>.
- [223] Senna C, Alqahtani AS. Response surface methodology (RSM)-based optimization of HPLC-UV analysis. *Molecules* 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27010298>.
- [224] Zango ZU, Ramli A, Jumbri K, Sambudi NS, Isiyaka HA, Abu Bakar NHH, et al. Optimization studies and artificial neural network modeling for pyrene adsorption onto UiO-66(Zr) and NH₂-UiO-66(Zr) metal organic frameworks. *Polyhedron* 2020;192. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114857>.
- [225] Singh R, Bhatia R. Optimization and experimental design of the Pb²⁺ adsorption process on a nano-Fe₃O₄-based adsorbent using the response surface methodology. *ACS Omega* 2020; 5:28305–18. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04284>
- [226] Igwegbe CA, Mohammadi L, Ahmadi S, Rahdar A, Khadkhodaiy D, Dehghani R, et al. Modeling of adsorption of methylene blue dye on Ho-CaWO₄ nanoparticles using response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) techniques. *MethodsX* 2019; 6:1779–97. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.07.016>.
- [227] Amdoun R, Khelifi L, Khelifi-Slaoui M, Amroune S, Asch M, Assaf-ducrocq C, et al. The Desirability Optimization Methodology; a Tool to Predict Two Antagonist Responses in Biotechnological Systems: Case of Biomass Growth and Hyoscyamine Content in Elicited *Datura stramonium* Hairly Roots. *Iran J Biotechnol* 2018; 16:11–9. <https://doi.org/10.21859/ijb.1339>.
- [228] Karimi R, Yousefi F, Ghaedi M, Dashtian K. Back propagation artificial neural network and central composite design modeling of operational parameter impact for sunset yellow and azur (II) adsorption onto MWCNT and MWCNT-Pd-NPs: Isotherm and kinetic study. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2016; 159:127–37. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2016.10.012>.
- [229] Mohammadzadeh Kakhki R, Mohammadpoor M, Faridi R, Bahadori M. The development of an artificial neural network-genetic algorithm model (ANN-GA) for the adsorption and photocatalysis of methylene blue on a novel sulfur-nitrogen co-doped Fe₂O₃ nanostructure surface. *RSC Adv* 2020; 10:5951–60. <https://doi.org/10.1039/c9ra10349j>.
- [230] Mohammadzadeh Kakhki R, Mohammadpoor M, Faridi R, Bahadori M. The development of an artificial neural network-genetic algorithm model (ANN-GA) for the adsorption and photocatalysis of methylene blue on a novel sulfur-nitrogen co-doped Fe₂O₃ nanostructure surface. *RSC Adv* 2020; 10:5951–60. <https://doi.org/10.1039/c9ra10349j>.

Annexe 1.

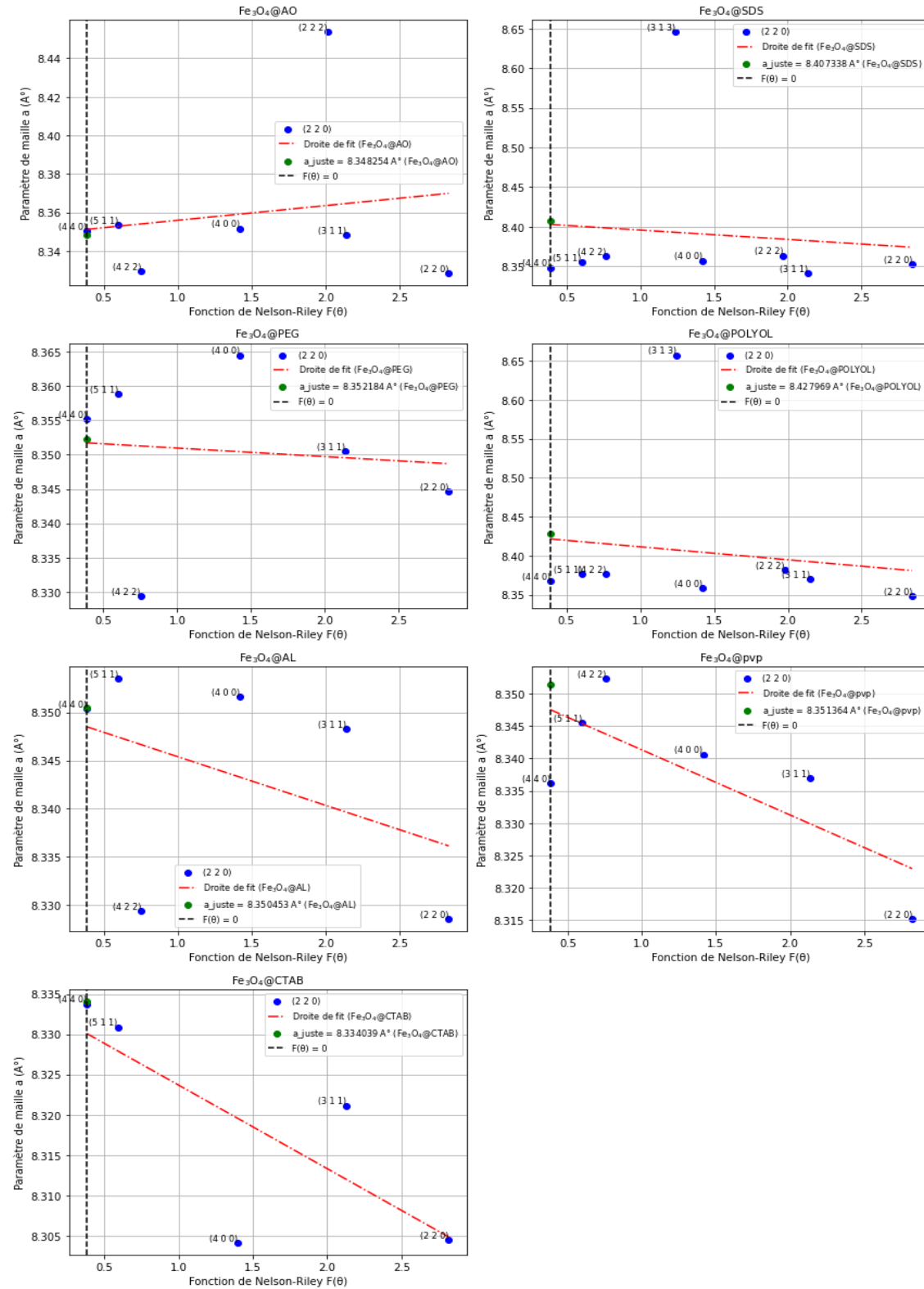
Récapitulatif des réflexions de Bragg observés depuis les DRX des NPs de Fe₃O₄, Fe₃O₄ via Polyol, Fe₃O₄ @PEG, Fe₃O₄@AO, Fe₃O₄@AL, Fe₃O₄@CTAB, Fe₃O₄ @SDS, Fe₃O₄ @PVP.

NPMs	Angle 2θ (°)	Indices (h k l)	Distance interréticulaire d(hkl) (Å)	Paramètre de maille a (Å)
Fe ₃ O ₄	30.42	(2 2 0)	2.93607	8.30446
	35.67	(3 1 1)	2.51504	8.34146
	43.35	(4 0 0)	2.0856	8.34242
	53.85	(4 2 2)	1.7011	8.33367
	57.47	(5 1 1)	1.60226	8.32557
	62.65	(4 4 0)	1.48165	8.3815
Fe ₃ O ₄ @PEG	30.27	(2 2 0)	2.95028	8.34464
	35.63	(3 1 1)	2.51778	8.35052
	43.23	(4 0 0)	2.09112	8.36446
	53.88	(4 2 2)	1.70023	8.32938
	57.22	(5 1 1)	1.60866	8.35885
	62.87	(4 4 0)	1.477	8.35516
Fe ₃ O ₄ @Polyol	30.26	(2 2 0)	2.95146	8.348
	35.55	(3 1 1)	2.5236	8.36982
	37.13	(2 2 2)	2.41943	8.38116
	43.26	(4 0 0)	2.08965	8.35861
	45.64	(3 1 3)	1.98609	8.65717
	53.55	(4 2 2)	1.70981	8.37632
	57.09	(5 1 1)	1.61207	8.37654
	62.77	(4 4 0)	1.47909	8.36699
Fe ₃ O ₄ @AL	30.33	(2 2 0)	2.94458	8.32852
	35.64	(3 1 1)	2.51709	8.34825
	43.3	(4 0 0)	2.0879	8.35159
	53.88	(4 2 2)	1.70023	8.32938

	57.26	(5 1 1)	1.60763	8.35351
	62.91	(4 4 0)	1.47615	8.35039
Fe ₃ O ₄ @SDS	30.24	(2 2 0)	2.95313	8.35273
	35.67	(3 1 1)	2.51504	8.34146
	37.23	(2 2 2)	2.41612	8.36341
	43.27	(4 0 0)	2.08928	8.3571
	45.75	(3 1 3)	1.9822	8.64561
	53.65	(4 2 2)	1.70697	8.36242
	57.25	(5 1 1)	1.60789	8.35484
	62.93	(4 4 0)	1.47573	8.34801
Fe ₃ O ₄ @PVP	30.38	(2 2 0)	2.93984	8.31513
	35.69	(3 1 1)	2.51368	8.33694
	43.36	(4 0 0)	2.08515	8.34059
	53.72	(4 2 2)	1.70491	8.35233
	57.32	(5 1 1)	1.60609	8.34551
	63.03	(4 4 0)	1.47363	8.33613
Fe ₃ O ₄ @AO	30.33	(2 2 0)	2.94458	8.32852
	35.64	(3 1 1)	2.51709	8.34825
	36.8	(2 2 2)	2.44037	8.45368
	43.3	(4 0 0)	2.0879	8.35159
	53.88	(4 2 2)	1.70023	8.32938
	57.26	(5 1 1)	1.60763	8.35351
	62.91	(4 4 0)	1.47615	8.35039
Fe ₃ O ₄ @CTAB	30.42	(2 2 0)	2.93607	8.30446
	35.76	(3 1 1)	2.50892	8.32115
	43.56	(4 0 0)	2.07604	8.30414
	57.43	(5 1 1)	1.60328	8.33088
	63.05	(4 4 0)	1.47321	8.33375

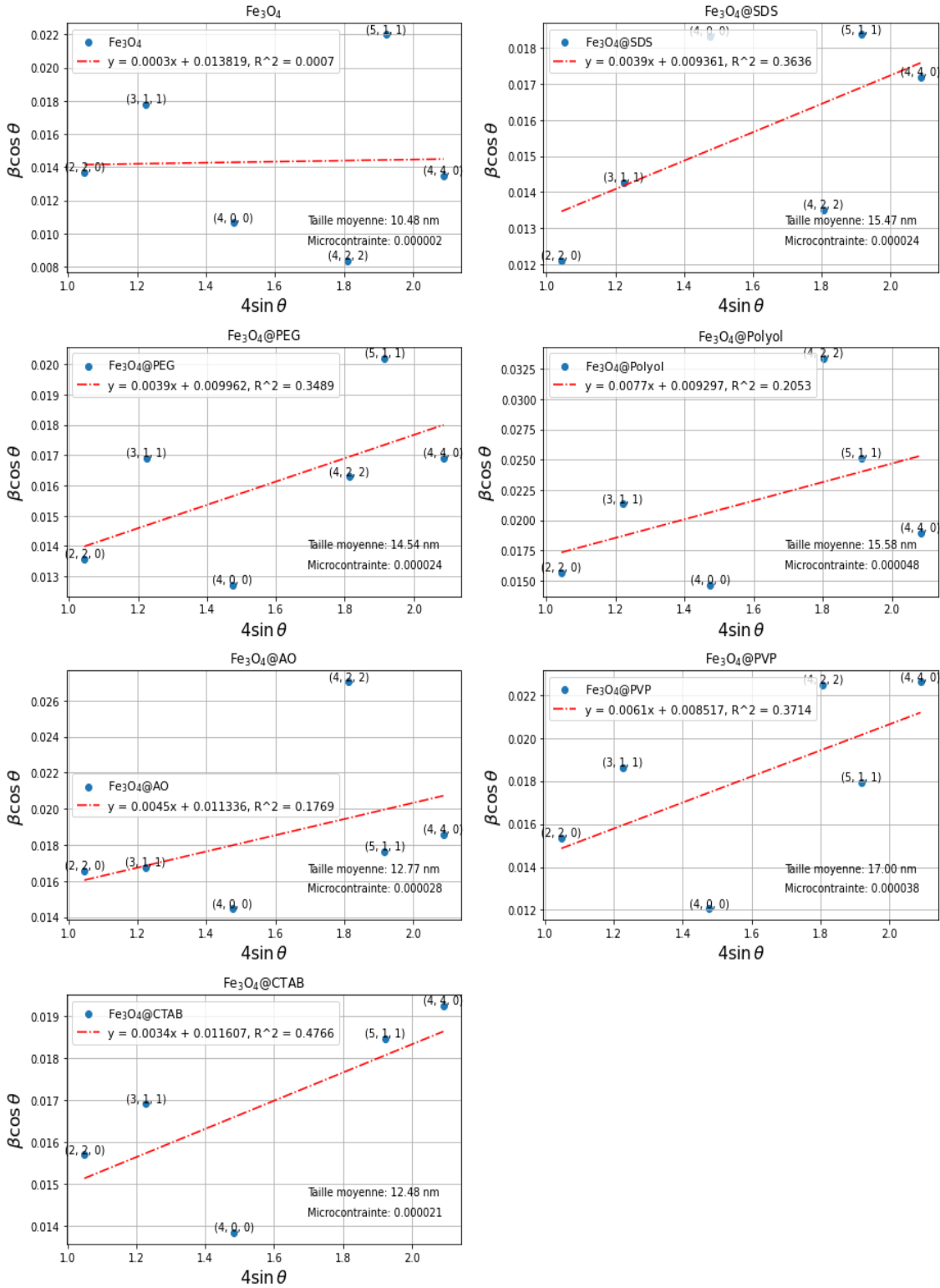
Annexe 2.

Paramètres de maille des nanoparticules de Fe_3O_4 , (b) Fe_3O_4 via polyol et Fe_3O_4 @PEG, Fe_3O_4 @PVP, Fe_3O_4 @AO, Fe_3O_4 @AL, Fe_3O_4 @CTAB, Fe_3O_4 @SDS.



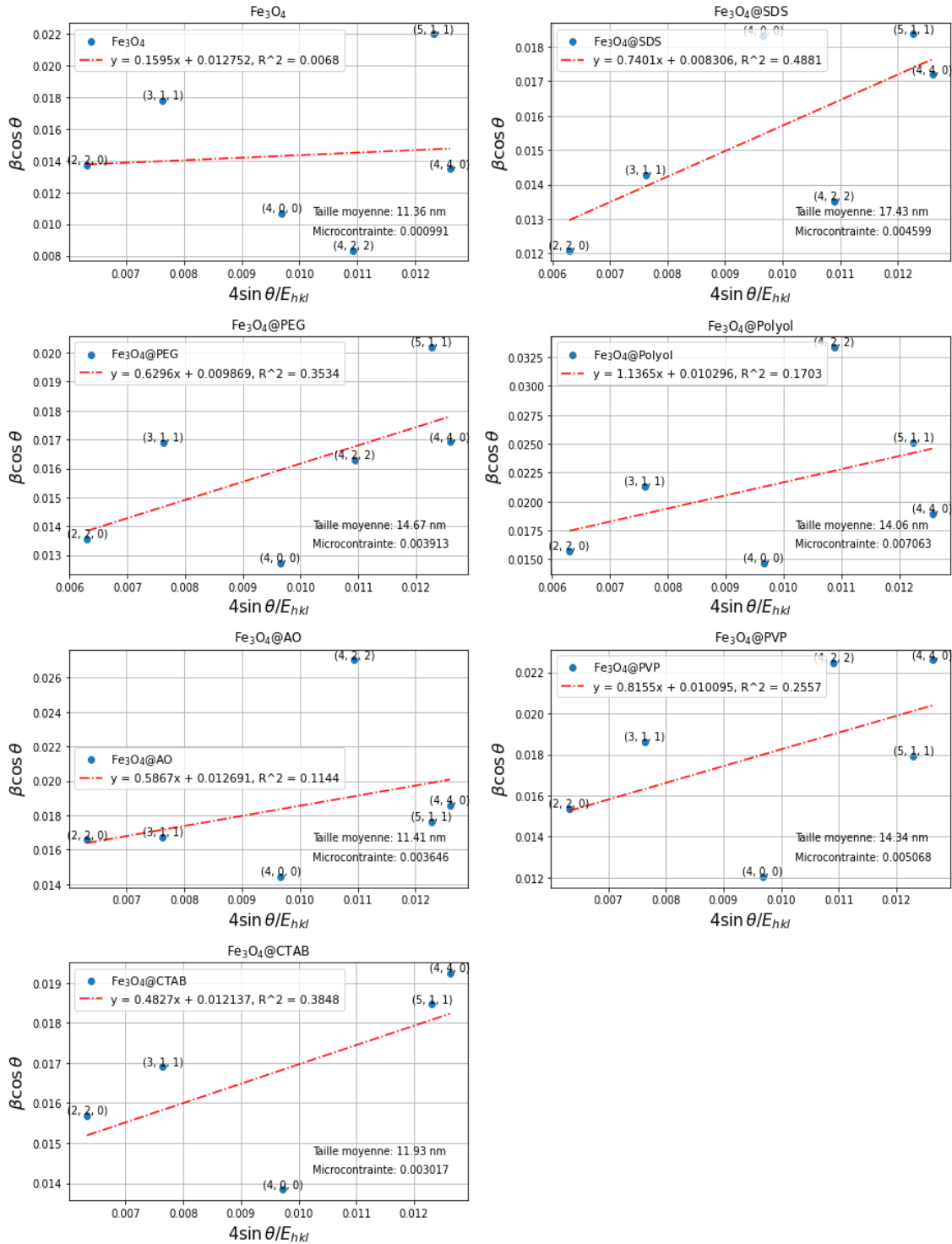
Annexe 3.

Analyse de taille et de déformation par la méthodes UDM (W–H) pour Fe_3O_4 et $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SDS$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@polyol$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVP$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$.



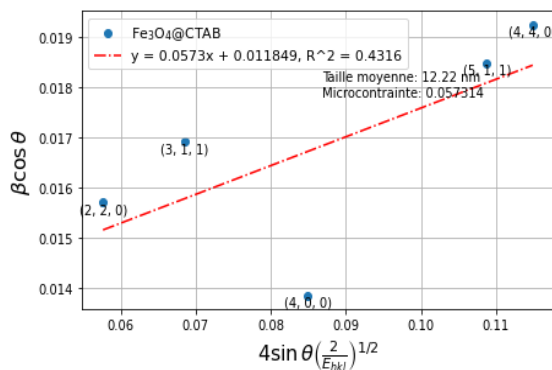
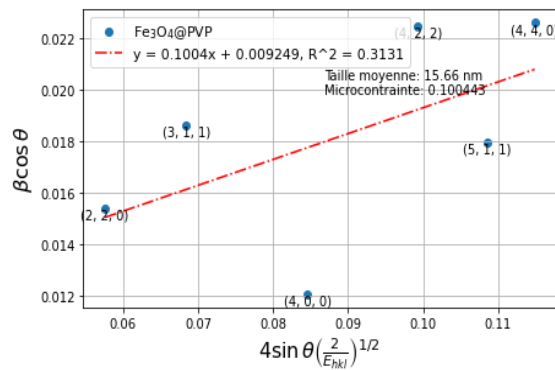
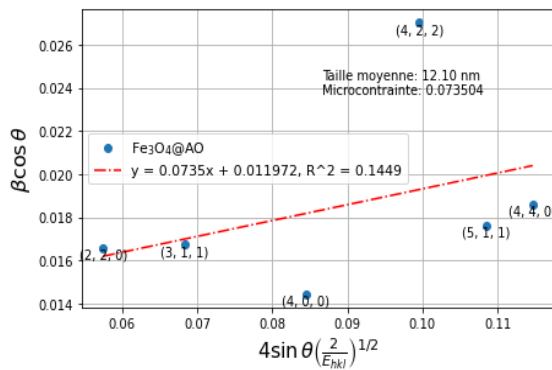
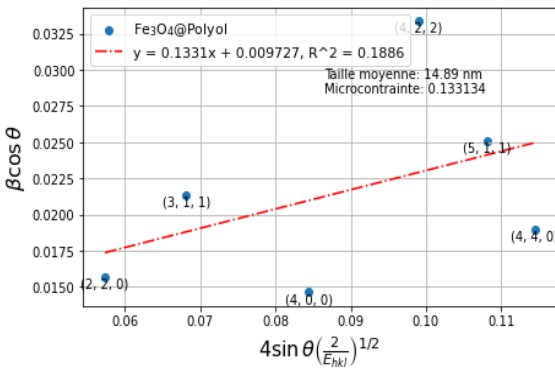
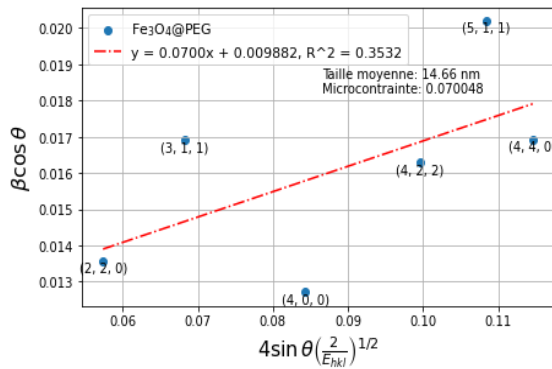
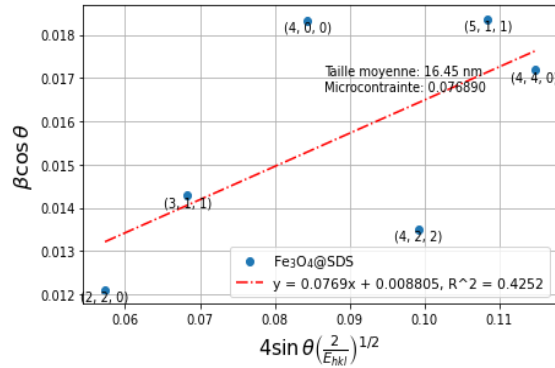
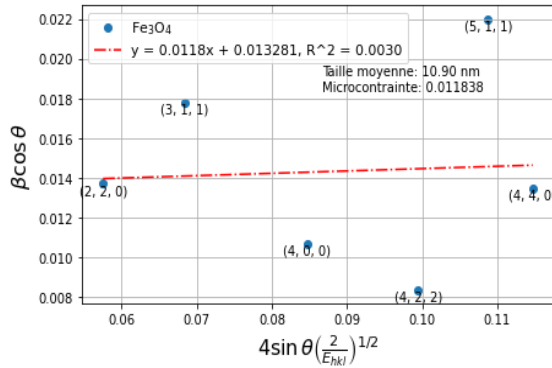
Annexe 4.

Analyse de taille et de déformation par la méthodes W–H avec analyse USDM pour Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SDS$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@polyol$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVP$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$.



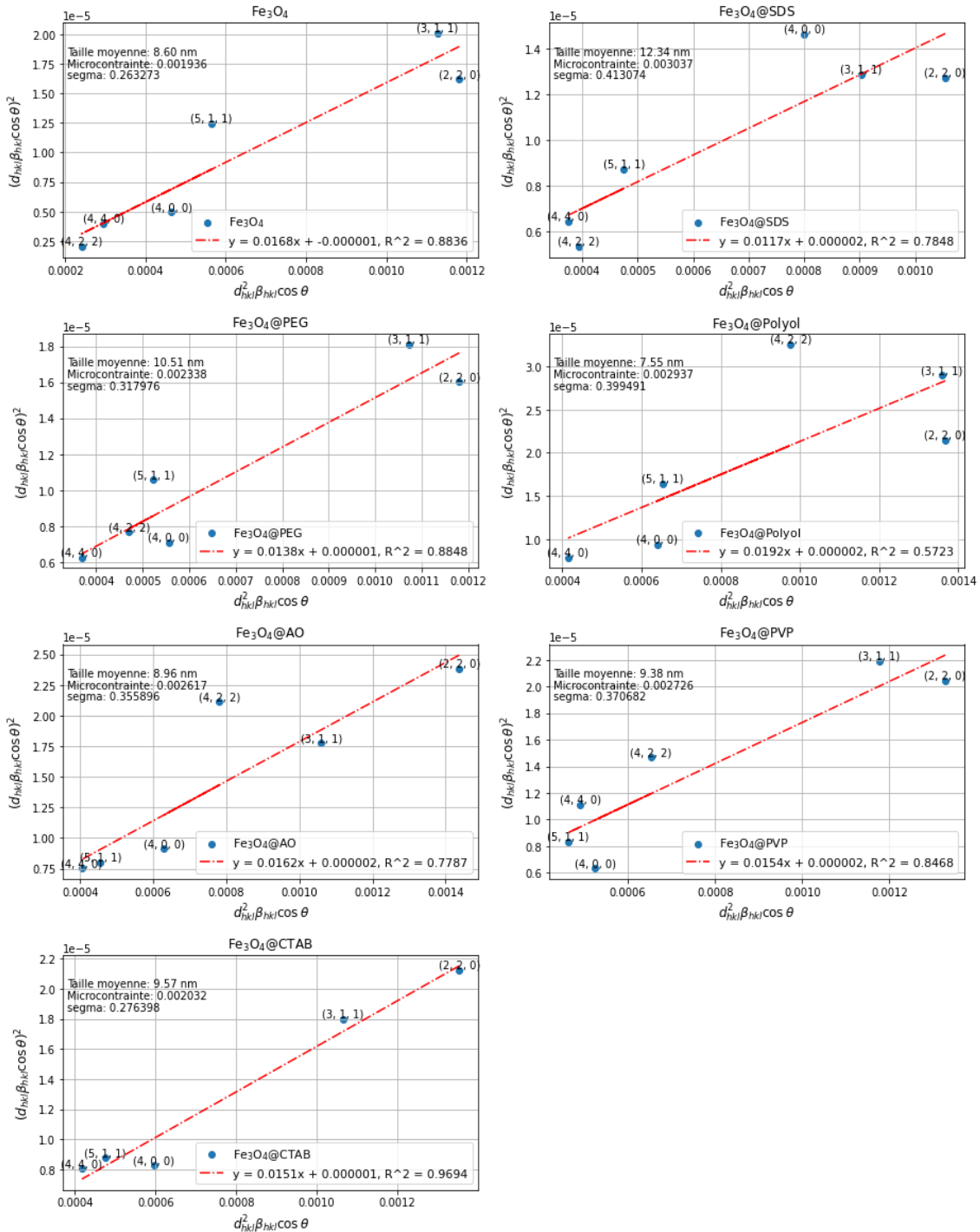
Annexe 5.

Analyse de taille et de déformation par la méthodes UEDM (W-H) pour Fe_3O_4 et $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SDS$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@polyol$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVP$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$.



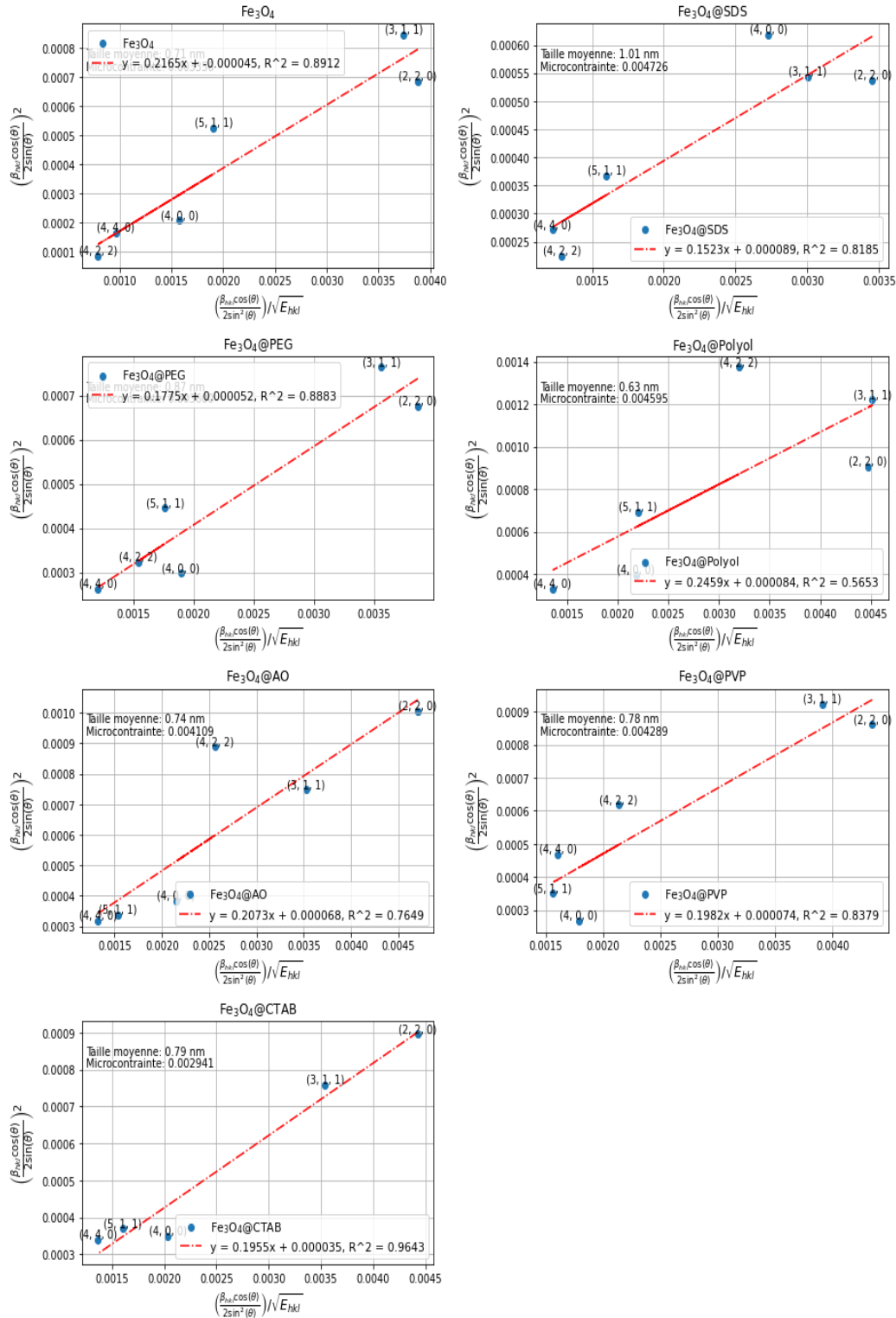
Annexe 6.

Analyse de taille et de déformation par la méthodes W-H avec analyse strain-size pour Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SDS$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@polyol$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVP$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$.



Annexe 7.

Analyse de taille et de déformation par la méthodes W-H avec analyse Hald-wagner pour Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@AO$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SDS$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PEG$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@polyol$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVP$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4@CTAB$



Annexe 8.

Détermination de λ_{\max} du Vert Naphtol B (VNB)

La longueur d'onde de l'absorption maximale (λ_{\max}) du colorant VNB a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible (Colorimeter Fisher bioblockscientific 1100) sur une plage de 340 à 800 nm, en utilisant une solution à 60 mg/L.

Etalonnage du colorant

Pour établir la courbe d'étalonnage, l'absorbance de solutions de VNB, à des concentrations comprises entre 20 et 100 mg/L, a été mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant.

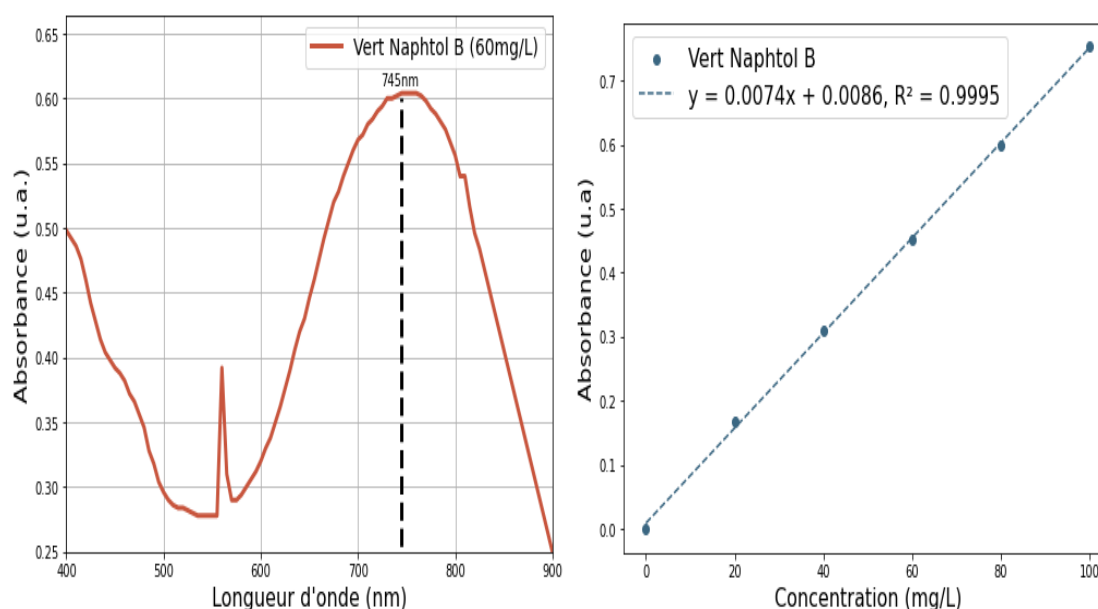


Figure 1. (a) Spectres UV/Visible de Vert Naphtol B VNB, 60 ppm; (b) Courbes d'étalonnage, concentration vs. absorbance de VNB

le point de zéro charge (pH_{pzc}),

On détermine le point de zéro charge (pH_{pzc}), pH auquel la charge nette à la surface de l'adsorbant est nulle, afin de comprendre les interactions électrostatiques adsorbant-adsorbat qui régissent l'adsorption. La méthode de titrage acide-base a permis de déterminer le pH_{pzc} des nanofibres. Des solutions de NaCl 0,01 M, ajustées à différents pH (2,0 à 12,0) par addition de HCl ou NaOH, ont reçu 0,1 g de fibres. Après 24 heures d'agitation, le pH final de chaque solution a été mesuré. La représentation graphique de la différence de pH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) en fonction du pH

initial a permis de déterminer le point de charge nulle (PCZ) à partir du point d'intersection de la courbe.

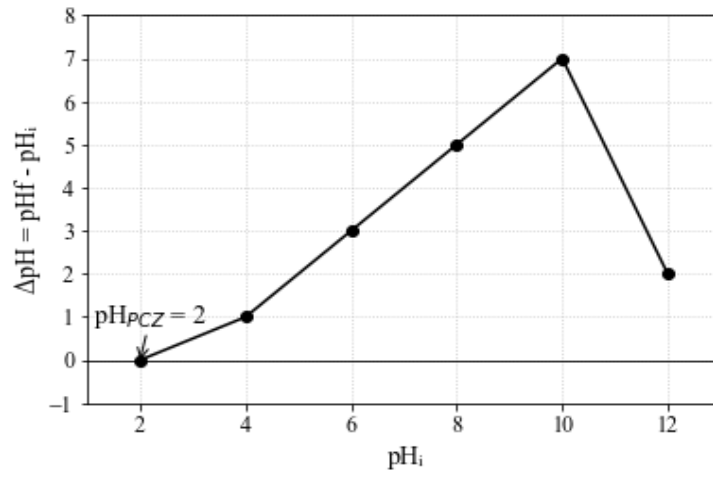


Figure 2. pH du point de zéro charge de PETre /Fe₃O₄