REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

SOLTANI Hamza

ROUIGHI Rehab

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

Synthèse de nouveaux matériaux hybrides et Application à la rétention de quelques effluents

Soutenu le 08/07/2020 devant le jury composé de :

Présidente	ZAOUI FATIHA	*MCA*	*Université de Saida*
Examinateur	KAID MHAMED	*P^{r}*	*Université de Saida*
Encadrant	KADARI MOHAMED	*MCB* *AMC* *DPHB*	

Année universitaire 2019/2020

Remerciement

Avant tous nous tenons à remercier " Allah ".

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'études physico-chimiques à l'Université Dr. MOULAY TAHAR – Saida, Sous la direction de Monsieur KADARI MOHAMED.

Nous remercions particulièrement Monsieur KADARI MOHAMED qui a su guider ce travail par ses conseils avisés et qui a bien voulu nous aider dans la rédaction de ce mémoire. Nous le remercions également pour ses encouragements et pour toutes les connaissances que nous avons acquissions à ses côtés, et c'est grâce à lui que ce travail a été réalisé.

Nous remercions M^{me} ZAOUI FATIHA, maître des conférences « A » à l'Université de Dr. MOULAY TAHAR – Saida pour accepter de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions ainsi Monsieur KAID MHAMED, Professeur à l'université de Dr. MOULAY TAHAR – Saida qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.

Enfin je remercie mes parents pour l'aide et l'assistance durant tout mon cursus et tous mes professeurs du primaire jusqu'à l'université et ma sœur et mon binôme ROUIGHI REHAB.

HAMZA

Enfin, je remercie mes parents, tous mes professeurs de mon cursus de primaire jusqu'à l'université, mes amis et sœurs proches BOUARREFFA KAOUTHAR et DRISSI KENZA et mon frère SOLTANI HAMZA.

REHAB

Dédicace

❖ *A mes parents.*

❖ *A mon frère et ma sœur et à toute ma famille.*

❖ *A mes amis.*

HAMZA.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mes très chers parents qui ont été toujours à mes coté pour soutenir et m'encourager.*
- *Toute ma famille.*
- *Mes amies proches qui me connaissent et que je les aime beaucoup.*

REHAB.

LISTE DES FIGURES

Figure 01 : schéma résume l'ensemble des paramètres et processus qui y concourent la pollution atmosphérique.

Figure 02 : Le mercure est le seul métal liquide à température ambiante.

Figure 03 : Concentration en mercure total mesuré dans un environnement propre. Moyennes mondiales (Craig et al. 1986).

Figure 04 : Schéma du cycle du mercure (Masson et al 1994).

Figure 05: la structure chimique du colorant mordant bleu 9.

Figure 06: la structure chimique du colorant rouge Congo.

Figure 07: la structure chimique d'un colorant direct.

Figure 08: la structure chimique d'un colorant azoïque.

Figure 09: la structure chimique du colorant vert basique.

Figure 10: La représentation de la formation des multicouche.

Figure 11: Structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.

Figure 12: La structure des HDL (domaine inter-feuillet et feuillet).

Figure 13: Localisation d'espèce anionique dans la structure des HDL.

Figure 14: Les divers domaines d'utilisations des HDL.

Figure 15: les différentes méthodes de synthèse des HDL.

Figure 16: Représentation schématique d'une spectroscopie FT-IR.

Figure 17: Représentation schématique d'un diffractomètre.

Figure 18: Processus de diffraction des rayons X lors d'interaction avec la matière.

Figure 19: Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage.

Figure 20: Schéma d'une onde électromagnétique.

Figure 21: Spectre du rayonnement électromagnétique.

Figure 22 : Types de transitions électriques.

Figure 23: Principe de mesure de l'atténuation du rayonnement.

Figure 24: protocole de synthèse de l'oxyde de graphène (OG) .

Figure 25: IRTF d'OG.

Figure 26: DRX du Graphite.

Figure 27: DRX d'OG.

Figure 28: MEB du Graphite.

Figure 29: MEB d'OG.

Figure 30: Schéma explicatif sur le montage et synthèse de HDL.

Figure 31: Spectre DRX du HDL non greffé Mg/Al-CO_3.

Figure 32: Spectre DRX du HDL greffé par l'acide Taurinylphosphonique.

Figure 33: courbe d'étalonnage de Hg^{2+}.

Figure 34: Evolution de la quantité de la rétention d'Hg (II) en fonction de la vitesse d'agitation.

Figure 35: Effet de concentration d'Hg (II) sur le rendement d'extraction.

Figure 36: Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du Hg^{2+}.

Figure 37: Effet du pH de la solution aqueuse de l'Hg (II) au cours de la rétention.

Figure 38: Effet de la force ionique sur la quantité d'extraction de l'Hg(II).

Figure 39: Effet de la température sur l'extraction de l'Hg (II).

Figure 40: Evolution du Ln Kd en fonction de 1 / T.

Figure 41: la représentation graphique de l'isotherme d'adsorption d'Hg (II).

Figure 42: Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction de l'Hg(II).

Figure 43: Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'extraction d'Hg^{2+}.

Figure 44: linéarisation du pseudo premier ordre.

Figure 45: linéarisation du pseudo second ordre.

LISTE DES tableaux

Tableau 1 : propriétés physico-chimiques du mercure.

Tableau 2: Caractéristiques physico-chimiques du mercure et de ses principaux composés.

Tableau 3: Valeurs normales de référence du mercure total présent chez l'homme.

Tableau 4: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [16].

Tableau 5: propriétés physico-chimiques du vert de malachite.

Tableau 6: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau 7: Principaux Adsorbants utilisés.

Tableau 8: Sommaire des différentes méthodes d'oxydation du graphite.

Tableau 9: Les faibles signaux situés à 2160 et 1960 cm^{-1} dans le spectre IR d'OG.

Tableau 10: Les solutions utilisé dans la synthèse de l'Hydrotalcite Mg-Al-CO_3 (Mg/Al=3).

Tableau 11: les compositions molaires et massiques des Hydrotalcite Mg-Al-CO_3 (Mg/Al=3).

Tableau 12: étude thermodynamique à 298 ° K.

LES ABREVIATIONS

HDLs : Les hydroxydes doubles lamellaires.

OG: Oxyde de Graphène.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

B. E. T : BRUNAUER, EMMET et TELLER.

AA : Alumine Activé.

THz : Téra-hertz

IR : infrarouge.

$\mathbf{M^{II}}$ **:** cation bivalent.

$\mathbf{M^{III}}$: cations trivalents.

$\mathbf{A^{m-}}$: anions intercalés.

CEA : la capacité d'échange anionique.

UV : Ultra-Violet.

FT-IR : Fourier-Transform InfraRed Spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier).

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

$\mathbf{I_A}$: quantité de lumière.

$\mathbf{I_0}$: représente l'intensité du rayonnement incident.

$\mathbf{I_T}$: l'intensité de la lumière transmise.

T : la transmittance.

R : constante des gaz parfaits (R= 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$).

Sommaire

I. Introduction générale……01

II. Chapitre 01 : Aspects théoriques sur les polluants……....04

1. Introduction……..*05*
2. La pollution……..*05*
3. *Origines et sources de la pollution*…….*.....05*
   - 3.1.Origine / sources de pollution atmosphérique. ……...06
   - 3.2.Origines et sources de pollution maritime……06
   - 3.3.Origines et sources de pollution au sol……06
   - 3.4.Origines et sources de pollution microbiologique……06
   - 3.5.Origines et sources de pollution lumineuse……..06

4. Types de pollution……....07
   - A. Pollution inorganique……..07
     1. métaux lourds. ……..07
     2. Les sources……08
        - *2.1. Sources naturelles*……..*08*
        - *2.2. Sources anthropiquiques*……..*08*
     3. le mercure……09
        - *3.1. Sources* ……*09*
          - *3.1.1. Sources naturelles*……..*11*
          - *3.1.2. Sources anthropiques*……*12*
        - *3.2. Propriétés physico-chimiques*……..*13*
        - *3.3. Toxicité*……*15*
        - *3.4. Valeurs de référence*……..*16*
   - B. Pollution organique……16
     1. Colorants organiques……17
     2. Classification des colorants……..19
     3. Propriétés physico-chimiques du colorant……21
     4. Toxicité……22

III. Chapitre 02 : le phénomène d'adsorption……23

1. Introduction……24
2. Adsorption……...24
   - 2.1. Définition……24
   - 2.2. Principe……25
3. Types d'adsorption……..26
   - 3.1.Adsorption physique……26
   - 3.2.Adsorption chimique……26
4. Les paramètres affectants……27

4.1. La nature de l'adsorbant et de l'adsorbat……..27
4.2. La vitesse d'adsorption……27
4.3. La température……27
4.4. Le pH……...27
5. Les isothermes……27
5.1. Isotherme de Freundlich……...27
5.2. Isotherme de Langmuir……28
5.3.Isotherme de Temkin……29
5.4.Isotherme BET……..30
6. Principaux adsorbants……32

IV. Chapitre 03 : Les Adsorbants……33

I. Introduction…….....……34
II. Oxyde de graphène (OG)……..34
1. Définition……...…….34
2. Structure de l'oxyde de graphène (OG)……...35
3. Application……..……37
4. Méthode de synthèse de l'oxyde de graphène (OG).....38

4.1. Synthèse de l'oxyde de Graphène par la méthode de Hummer…..39

III. Les Hydroxydes doubles laminaires……40
1. Définition……40
2. La Structure des HDL……40
2.1. Feuillet……41
2.2. L'espace interfeuillet……..……42
3. Application des HDL……..44
4. La synthèse des HDL……..45
4.1. Méthode de Co-précipitation……..45
4.2. Echange anionique……..46
4.3. Reconstruction……46
4.4. Traitement post-synthèse……47
5. Méthodes de caractérisations……..48
5.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier……48
5.2. Diffraction des rayons X (DRX)…….....50
5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)……..51
5.4. Spectroscopie UV-Visible……...57

V. Partie expérimentale……...58

I. Introduction…….....59
II. L'oxyde de graphène (OG)…….....59
1. Méthode de préparation de l'oxyde de graphène (OG)……...59
1.2. Exfoliation par la méthode de Hummer modifiée…….59
1.3. Matériels et produits utilisés ……60

2. Protocole de préparation……61
3. Caractérisation……62
3.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier ……...62
3.2. Diffraction des rayons X (DRX)……..64
3.3. Microscope électronique à balayage (MEB)……...66

III. Hydroxyde double lamellaire……67
1. Synthèse de Mg/Al-CO_3……..67
2. Produits et réactifs utilisés……..67
3. Matériels……..68
4. Protocole de préparation……69
5. Intercalation de l'acide Taurinyl phosphonique……..70
6. Caractérisation……70
6.1. Diffraction des rayons X (DRX)……71
IV. Application à la rétention des ions mercuriques Hg^{2+}……72
1. Droite d'étalonnage……..……73
2. Etude paramétrique de la rétention d'Hg^{2+} par Mg/Al-Taurinyl……74
2.1. Effet de la vitesse d'agitation……...74
2.2.Effet de la concentration Hg^{2+}……...75
2.3.Effet de la quantité de l'adsorbant....……76
2.4. Effet de pH……...77
2.5.Effet de l'ajout d'un sel……..78
2.6.Effet de la température……..79
3. Etude thermodynamique……81
4. Isotherme d'adsorption……82
4.1. Isotherme de Langmuir……83
4.2.Isotherme de Freundlich……84
5. Modèle cinétique……85
5.1. Pseudo premier ordre……...85
5.2. Pseudo deuxième ordre ……...86

VI. Conclusion générale……88
VII. Références bibliographiques……..94

Résumé:

Ce présent travail se subdivise en deux principales parties. La première partie consiste à la préparation des adsorbants : l'oxyde de Graphène qui était préparé selon la méthode d'Hummer modifié et l'hydroxyde double lamellaire Mg/AL-CO_3 selon la méthode de Co-précipitation décrite par MIYATA et le greffé à l'acide Taurinylphosphonique.

La caractérisation des produits a été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (DRX, FTIR, UV, MEB).

En seconde partie, les matériaux obtenus ont été étudié à la rétention des ions Hg(II) et ont donné un rendement d'extraction de 73 % avec 0.1 g d'adsorbant à pH=5.8 et T = 25°C pour un HDL greffé.

L'élévation de la température a eu un effet défavorisant confirmant le phénomène exothermique de l'adsorption qui suit l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre.

L'étude thermodynamique nous a confirmés le caractère spontané et exothermique de l'adsorption des ions Hg(II).

Mots clés : HDL, OG, Acide Taurinylphosphonique, Greffage, Hg^{2+}, adsorption.

Abstract:

This work is divided into two main parts. The first part is in the preparation of the adsorbents are: the Graphene oxide which was prepared according to the modified Hummer method and the double layered hydroxide Mg/AL-CO_3 according to the co-precipitation method described by MIYATA and grafted with Taurinylphosphonic acid.

The characterization of the products was carried out by different spectrometric (DRX, FTIR, UV, SEM).

In the second part, the materials obtained were studied for the retention of Hg (II) ions and showed an extraction efficiency of 73% with 0.1g of adsorbent at pH = 5.8 and T = 25 °C for the grafted HDL.

The rise in temperature had an unfavorable effect confirming the phenomenon exothermic adsorption that follows the L type isotherm and second order kinetics model.

The thermodynamic study confirmed the spontaneous and exothermic nature of the adsorption of Hg (II) ions.

Keywords: HDL, OG, Taurinylphosphonic Acid, Grafting, Hg^{2+}, adsorption.

الملخص:

ينقسم هذا العمل إلى قسمين رئيسيين. الجزء الأول يتمثل في تحضير الممتزات هي: أكسيد الجرافين الذي تم تحضيره وفقًا لطريقة هامر المعدلة و هيدروكسيد صفائحي مزدوج $Mg/AL-CO_3$ وفقًا لطريقة الترسيب المشترك الموصوفة من MIYATA والمطعم بحمض.Taurinylphosphonic

تم توصيف المنتجات من خلال طرق قياس الطيف المختلفة (انكسار الأشعة السينية ، إشعاع فوق بنفسجي، الأشعة تحت الحمراء، و مجهر المسح الإلكتروني) . في الجزء الثاني ، تم اختبار المواد التي تم الحصول عليها لامتصاص أيونات الزئبق (II) وظهرت كفاءة الامتصاص بنسبة 73 ٪. مع 0.1 جرام من الممتز عند الرقم الهيدروجيني = 5.8 و درجة حرارة تقدر ب 25 درجة مئوية ل HDL المطعم.

تؤكد هذه الظاهرة(الامتزاز) انها ناشرة للحرارة من النوع L متساوية الحرارة والحركية من الدرجة الثانية .وأكدت الدراسة الديناميكية الحرارية الطبيعة العفوية لامتصاص أيونات الزئبق(II) .

الكلمات الرئيسية : HDL ، OG، حمض Taurinylphosphonic ، التطعيم ، أيونات الزئبق ،(II)الامتزاز.

Introduction Générale

Introduction générale :

Au cours ces dernières années, le changement climatique, la croissance de la population humaine et l'insuffisance des ressources en eau ont fait la réhabilitation des eaux polluées une nécessité urgente. A cet effet, La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution.

Plusieurs méthodes et techniques de dépollution sont développées afin de conserver la planète, l'environnement et les êtres vivants. Parmi ces techniques, les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption **[1]**.

L'adsorption est l'un des procédés qui ont exhibés une grande rentabilité pour l'élimination de différents types de contaminants. Par ailleurs, la recherche et le développement de nouveaux adsorbants efficaces, écologiques, rentables et économiques pour le traitement des eaux est un grand chalenge **[2]**.

Les matériaux inorganiques, comme les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisés dans l'adsorption des polluants organique et inorganique. En effet, Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) peuvent intercaler beaucoup de molécules chélatant tel que l'acide Taurinyl pour améliorer la sélectivité d'adsorption.

En outre, l'oxyde de graphène est un matériau très en vogue et possédant un grand potentiel vis-à-vis de son application dans divers domaine de la recherche tel que l'adsorption des cations métalliques.

La structure de notre mémoire comportera les chapitres suivants :

Dans le premier chapitre, nous rappelons tout d'abord et de façon générale de la pollution, ses sources, ses origines ainsi que ses types.

Le second, est consacré au phénomène d'adsorption, ses types et les paramètres affectants ce phénomène.

Le troisième, est principalement focalisé aux matériaux ciblés : Hydroxydes Doubles Lamellaires et Oxyde de Graphène (OG).

La partie expérimentale de ce travail a pour but de faire la synthèse et la caractérisation des matériaux précédemment parlé et les appliqué à la rétention de l'ion mercuriques.

Enfin, une conclusion générale rappellera les principaux résultats obtenus et des perspectives.

.

Chapitre 01:

Aspects théoriques sur les polluants.

1. Introduction

Aujourd'hui, le monde souffre d'un grand problème connu par la pollution qui menace la vie des êtres humains, malgré que l'homme est le premier responsable par ces attitudes et ses comportements irresponsables comme des rejets des différents effluents qui ont causé cette altération de l'écosystème.

2. La pollution :

Toute modification provoque une dégradation dans le système environnemental (écosystème) ou menace le cycle de vie des êtres vivants (la faune et la flore) est une pollution ; soit d'une façon naturelle (volcan) ou par l'intervention humaine (pesticides, plastiques…) qui s'attaque l'air, l'eau et le sol.

Parmi les effets graves de la pollution : le réchauffement climatique, l'appauvrissement de la couche d'ozone... **[3]**.

3. Origines et sources de pollution :

Y a pas des conséquences sans causes et c'est le cas pour la pollution ; alors une pollution c'est l'introduction des substances naturelles ou artificielles appelées les polluants qui affectent négativement sur l'écosystème ; qui se trouve en général sous plusieurs formes :

- ✓ Des polluants atmosphériques.
- ✓ Des polluants marins (maritimes).
- ✓ Des polluants aux sols.
- ✓ Des polluants microbiologiques.
- ✓ Des polluants lumineux.

3.1. Sources/Origines de pollution atmosphérique :

- La combustion excessive de carburant (les activités industrielles) **[3]**.
- Les volcans.
- Echappements des gaz (véhicules, les usines, les transports).

3.2. Sources/Origines de pollution maritime :

- Les déchets industriels déversés dans les rivières.
- L'eutrophisation (laver le linge, les détergents, ..) **[3]**.
- Les eaux usées.
- Les marées noires.

3.3. Sources/origines de pollution au sol :

- Les insecticides et les pesticides.
- Les déchets solides.
- L'érosion des sols.

3.4. Sources/Origines de pollution microbiologique :

- Bactéries.
- Virus et champignons.

3.5. Source/Origine de pollution lumineuse :

L'éclairage public des villes **[4],** à un impact nocif sur les animaux nocturnes et cette lumière sera considéré comme polluant lumineux.

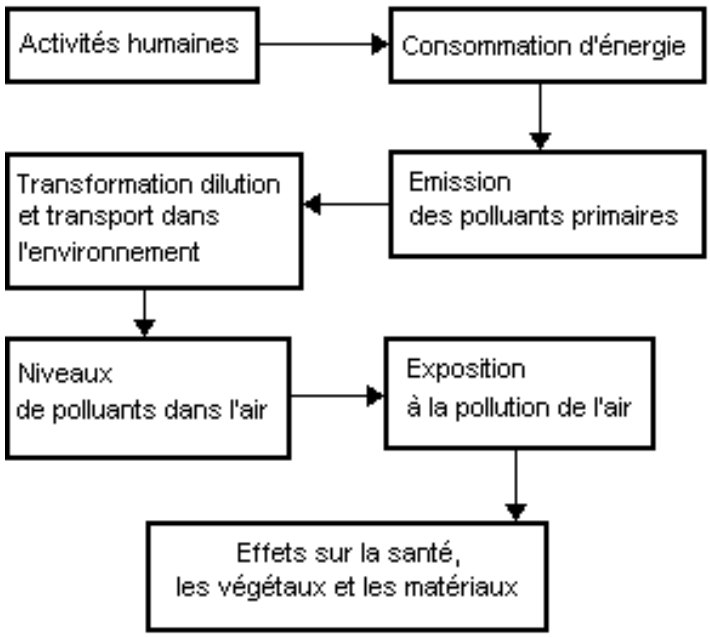


Figure 01 : *schéma résume l'ensemble des paramètres et processus qui y concourent la pollution atmosphérique.*

4. Types de pollution

Le chimiste voit toujours les choses de son point de vue, et à partir de ça, on peut classifier la pollution selon la nature chimique des polluants en deux principaux catégories :

A. Pollution inorganique

Cette pollution englobe tout les polluants de nature inorganique tel que les métaux lourds dont on s'interesse.

1. Métaux lourds

Le terme métaux lourds désigne les éléments situés à partir de la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que le mercure, cadmium, l'aluminium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc **[5]**. Ces éléments sont présents naturellement dans notre environnement, surtout dans la croûte terrestre où ils contribuent à l'équilibre de la planète.

Cependant, par l'intervention humaine, les métaux sont répartis, concentrés et modifiés chimiquement, ce qui peut augmenter leur toxicité par le biais d'activités minières, industrielles et agricoles **[6]**.

2. Les sources :

2.1. Sources naturelles :

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma **[7]**.

2.2. Sources anthropiques :

Les métaux d'origine anthropique sont présents sous des formes chimiques très réactives et donc provoque des risques très supérieurs par rapport aux métaux provenant des sources naturelles qui sont généralement immobilisés sous des formes relativement inertes **[8]**.

Citons ci-dessous quelques sources anthropiques :

- ✓ Activités pétrochimiques.
- ✓ Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment….).
- ✓ Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- ✓ Incinération de déchets.
- ✓ Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents).
- ✓ Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Dans notre étude on a choisi de travaillé sur le mercure, ce choix due a la grande toxicité et la disponibilité de ce métal dans notre laboratoire.

3. Le mercure

Le mercure est un métal lourd présent dans la nature sous différentes formes chimiques. C'est un métal argenté brillant et il est le seul qui présentant sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression sans phénomène de surfusion, conditions dans lesquelles il possède une tension de vapeur non négligeable car au-delà, il se vaporise facilement.

Depuis longtemps ; il été utilisé dans les thermomètres et les batteries avant l'interdiction de son utilisation en 1999 **[9].**

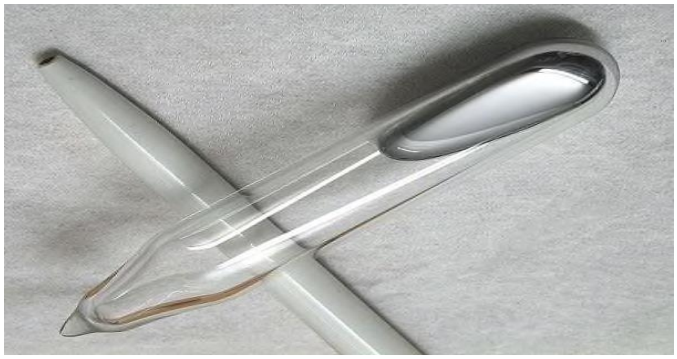


Figure 02 : *Le mercure est le seul métal liquide à température ambiante.*

Le mercure possède huit isotopes naturels : sept stables, de nombres de masse 204, 202, 201, 200, 199, 198, 196 et un radioactif secondaire **[10]**.

*3.1.***Sources**

3.1.1. Sources naturelles

Le mercure est présent naturellement dans les trois compartiments de l'environnement ; le sol, l'eau et l'atmosphère **[11]**:

Dans l'atmosphère :

Le mercure est présent avec un pourcentage de 90% dans l'atmosphère sous la forme élémentaire Hg^0 et le reste se compose par des teneurs déclinants de diméthyl-mercure, d'autres dérivés mercuriels méthylés et diméthylés, et moins de 1 % de mercure particulaire.

Dans l'eau

Le mercure est présent dans les eaux soit sous forme divalente complexée par des espèces organiques ou non complexée, ces deux formes sont les plus fréquemment rencontrées.

Dans les milieux aqueux, il existe deux réactions chimiques essentielles : la réduction qui favorise le recyclage atmosphérique et la méthylation ou la bioaccumulation. Ces deux réactions (la réduction et la méthylation du Hg^{2+}) modifient son comportement et grâce à elles on détermine sa mobilité, sa biodisponibilité et sa toxicité.

Dans le sol

On trouve le mercure à l'état naturel dans le cinabre (HgS), il contient 86.2%. Et sous forme des traces dans les minerais de plomb et de zinc. Les roches métamorphiques, ignées et sédimentaires contiennent du mercure, mais les teneurs les plus importantes dans les roches ultrabasiques et alcalines, les schistes bitumineux sont les plus riches par ce métal.

Les dépôts atmosphériques et sédimentaires des eaux de surface sont aussi d'autres sources de mercure dans le sol.

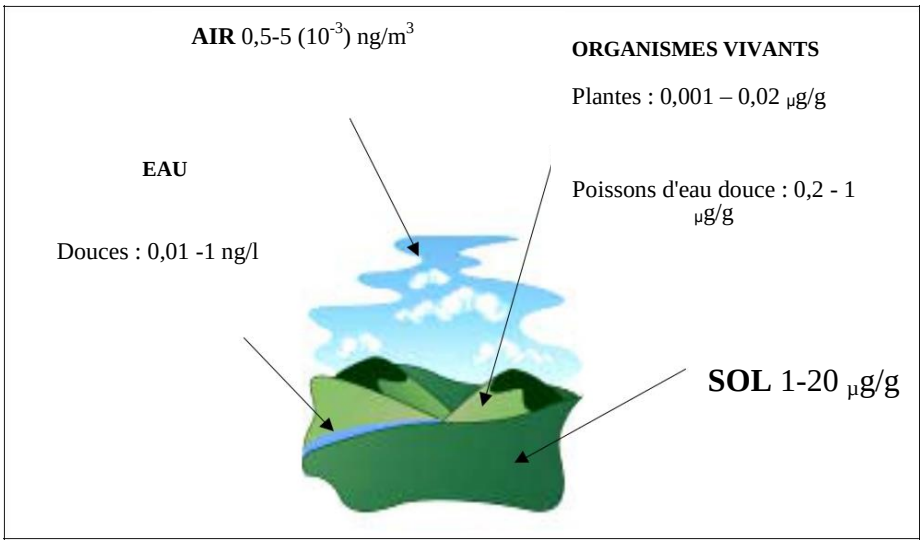


***Figure 03** : Concentration en mercure total mesuré dans un environnement propre. Moyennes mondiales (Craig et al. 1986).*

Le mercure est émis dans l'environnement sous la forme de vapeurs de mercure élémentaire Hg^0, par le dégazage de la croute terrestre et l'évaporisation à partir des eaux, il sort aussi des fissures géologiques profondes de la croute terrestre et des volcans. Pendants leur croissance les plantes peuvent ingérer du mercure du sol et le libérer lorsqu'elles pourrissent.

Le mercure à un cycle compliqué due à la volatilité du mercure élémentaire Hg^0. Qui lui permettre de se déplacer dans l'atmosphère, dans une séquence d'émission a plusieurs étapes : le transport, le dépôt et la réémission **[11].**

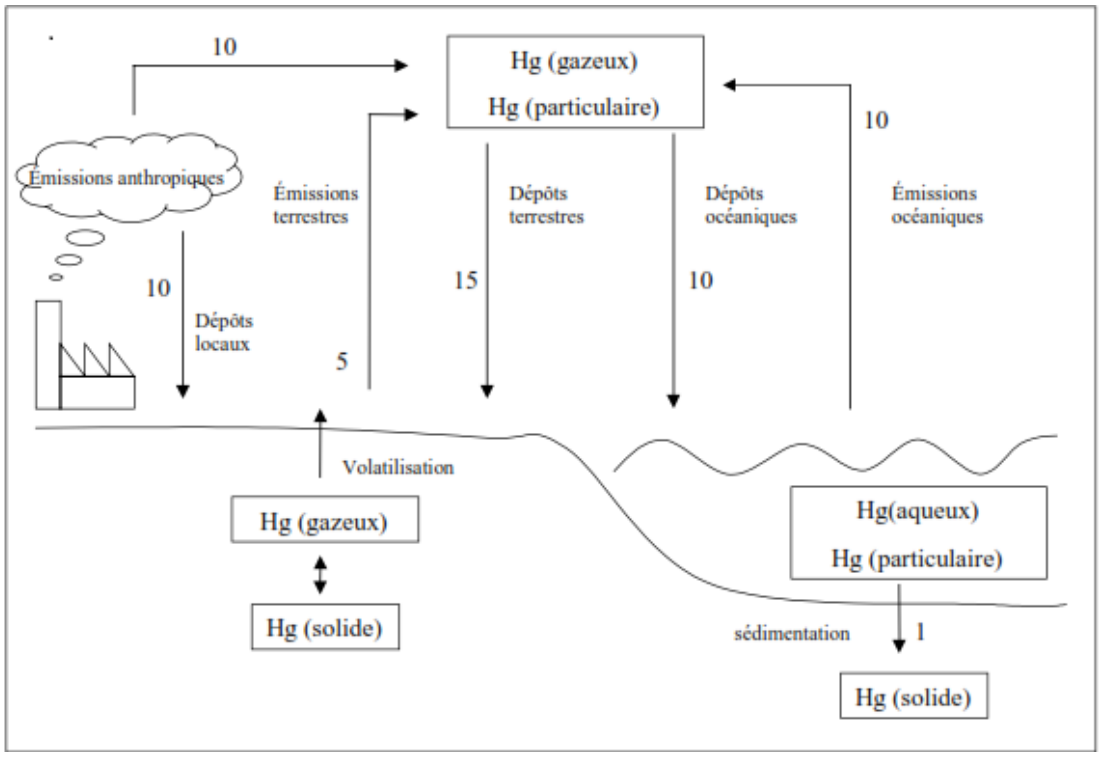


***Figure 04** : Schéma du cycle du mercure (Masson et al 1994).*

3.1.2. Sources anthropiques

Les sources ponctuelles anthropiques sont par ordre d'importance **[10]**:

- La combustion des hydrocarbures fossiles, en particulier le charbon, l'incinération d'ordures ménagères, hospitalières et les procédés industriels (fabrication de la soude caustique, métallurgie non ferreuse, etc.)
- La production de métaux, l'extraction de minerais et les procédés à haute température. Il est également utilisé dans l'extraction de l'or.
- Tubes fluorescents, piles, thermomètres, peintures, gaz d'échappement des véhicules, décharges d'ordures, certains dépôts d'armes, sols contaminés et certaines exploitations de gaz naturel.

Les émissions anthropiques mondiales de mercure dans l'air sont estimées à environ 2000 t/an. L'incertitude associée à ces estimations est de l'ordre de 25-30%. Les

combustions représentent à elles seules plus des ¾ des émissions globales. Selon la nature des combustibles ou des processus de combustions, les formes élémentaires et divalentes du mercure pourront être émises.

3.2. Propriétés physico-chimiques

Le mercure est un métal d'apparence gris-argenté, il est le seul métal liquide à température ambiante dont la pression de vapeur est élevée. Très peu soluble dans l'eau, le mercure élémentaire Hg^0 possède un coefficient de répartition atmosphère-eau très élevé, donc on le trouve en faible quantité dans le milieu aquatique.

***Tableau 01** : propriétés physico-chimiques du mercure.*

N° atomique	80
Masse atomique	200.6 $g.mol^{-1}$
Point de fusion	- 39 °C
Point d'ébullition	357 °C
Masse volumique	13,6 g/cm^3 à 20 °C
Résistivité	$95,8.10^6$ ohm/cm à 20 °C
Valence	+ 1, + 2

Le mercure a trois degrés d'oxydation :

- Hg^0 (métallique)
- Hg^+ (mercureux)
- Hg^{2+} (mercurique).

Le mercure peut former des sels mercureux et mercuriques et peut aussi former des composés organiques, le procédé de formation de ces composés est la méthylation (transformation du métal divalent en composé organique), elle se fait principalement dans les milieux aqueux pauvre en oxygène et riche en matière organique. Le méthyl mercure et le

diméthyl mercure sont les plus connu et malgré leur stabilité, sont susceptibles de réagir avec des molécules des organismes vivants et peuvent se dégrader.

Le mercure n'est pas oxydé par l'air à la température ambiante et à sec mais en présence de quelques traces de vapeur d'eau l'oxydation peut se faire lentement, elle peut être accélérer par des radiations ou par des impuretés métalliques. Le soufre et les halogènes se combinent facilement au mercure à température ambiante.

Le mercure liquide est très mobile et les gouttelettes se rassemblent facilement en raison de sa faible viscosité. Le mercure se combine avec d'autres métaux comme l'étain, le cuivre, l'or et l'argent pour former des alliages de mercure connus sous le nom d'amalgames **[11]**.

3.3. Toxicité [11]

Le mercure est classé dans la catégorie des produits très toxiques et il est particulièrement toxique sous la forme élémentaire Hg^0 (vapeur) et sous la forme méthylée.

La toxicité du mercure dépend de sa forme chimique soit organique, élémentaire ou inorganique, de la voie d'exposition de l'organisme qui est exposé par inhalation, ingestion ou par contact direct et du niveau d'exposition.

On prend l'exemple de méthyl mercure qui a un effet neurotoxique sur la plupart des vertèbres, et on constate que le système nerveux est le plus sensible au ce composé. Quand il est adsorbé gagne tout le corps, passe à travers les membranes cellulaires dans les forures des mammifères, les plumes des oiseaux, le cerveau ou encore les cheveux des humains, d'après les études ils ont trouvés qu'il peut aussi être transmis d'une femme au fœtus. Le premier effet de l'exposition à des fortes concentrations de mercure est la perturbation de la synthèse des protéines.

Tableau 02 : *Caractéristiques physico-chimiques du mercure et de ses Principaux composés.*

	Mercure	**Oxyde Mercurique**	**Chorure Mercurique**	**Chlorure mercureux calomel**	**Sulfure Mercurique**	**Sulfure Mercuriaue**	**Chlorure de methyl mercure**	**Diméthyl -mercure**
Formule	Hg	HgO	HgCL2	Hg2Cl2	HgS	HgSO4	CH3HgCl	C2H6Hg
Masse Molaire g/mol	200.59	216.61	271.52	472.09	232.65	296.68	251.1	230.66
Point de Fusion	38.9 °C	Décompose A 500 °C	276 °C	Sublimation à 385 °C	Sublimation A 58 0 °C	Décompose avant 550°C		
Point ébullition à Patm.	356.6°C		302 °C		584°C			
Densité t/m^3	13.55	11.14	5.4	7.15	8.1	6.47	4.06	3.19
Densité de vapeur (air = 1)	6.93		9.8		5.39			
Tension de vapeur (en Pa)	0.16 à 20 °C 1.69 à 50 °C 11.84 à 80 °C	9,2E-12 à 20 °C 12 000 à 360 °C	13 à 100 °C 347 à 150 °C 3200 à 200 °C	0,009			1,76 à 20 °C	8,3E+03 à 20 °C
Hydro-solubilité à 20 °C à 100 °C	0.02 mg/L 0.6 mg/L	52 mg/L 410 mg/l	66 g/L 584 g/l	2 mg/L	0.01 mg/L	Hydrolysé	0,1 g/l	1 g/L

Le mercure est la cause de maladies professionnelles chez l'homme. L'hydrargie ou l'hydrargyrisme (intoxication par mercure) est caractérisée par des lésions des centres nerveux, et agissant aussi sur les reins donc il a un effet néphrotoxique. Les symptômes de l'adsorption des produits mercuriels peut évoluent vers des graves troubles mentaux, une salivation excessive, des vomissements, des douleurs abdominales, et de l'urémie (accumulation d'urée liée à une insuffisance de la fonction rénale).

Les complications en cas d'intoxication par le mercure peuvent être décuplés comme c'était le cas au japon dans la bais de Minamata avant un demi-siècle ou le peuple avait mangé des poissons contaminés par le mercure des rejets mercuriels en mer.

Plus que l'exposition est importante (la durée et la concentration du produits) plus que les effets sont graves et peu réversibles.

3.4. Valeurs de référence

Le tableau ci-dessous donne les concentrations admises de mercure chez l'homme :

Tableau 03 : *Valeurs normales de référence du mercure total présent chez l'homme (OMS/IPCS,* http://www.who.int/pcs/).

Sources	**Concentration**	
	Valeurs	**Unité**
Sang	5-10	µg /l
Urine	4	µg/l
Cheveux	1-2	mg/kg
Placenta	10	mg/kg

B. La pollution organique

La pollution organique est une pollution due aux polluants de nature organique, c'est-à-dire qui sont constitués des éléments organique comme les colorants, les engrais, les pesticides et autres.

1. Colorants organiques

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à un autre corps. Il est généralement un composé organique insaturé et aromatique ou comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable **[12]**.

L'origine des premières matières colorantes étaient de nature végétale (indigo, gaude, garance..) ou animales (carmine tiré de la cochenille). Aujourd'hui, presque la totalité des matières colorantes utilisées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille **[13]**.

Les matières colorantes sont caractérisées par une capacité d'absorbance des rayonnements lumineux dans le visible (400 à 700 nm) **[14]**. Elle est déterminée par un spectrophotomètre qui donne le spectre l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leurs structures (insaturées et aromatiques). La coloration est principalement due à des groupements organiques insaturés appelés chromophores présent dans la structure.

Les colorants doivent pénétrer et s'y fixer durablement dans une matière pour la colorer. La fixation est faite par des radicaux chimiques (les auxochromes) qui fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont dus des groupements NH_2, OH, COOH, SO_3H **[15].**

On peut donner de la couleur à certains composés incolores par l'addition d'un groupe auxochrome. Pour qu'un composé soit dite colorant, il est nécessaire de posséder des groupes chromophores à ses molécules **[16]**.

L'utilisation de ces composés est pour colorer les textiles, les produits alimentaires, les vernis, les encres, les peintures… etc. Selon la terminologie industrielle moderne un colorant

est un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Tableau 04 : *Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante* ***[17].***

Groupements chromophores	**Groupements auxochromes**
Azo (-N=N)	Amino (-NH2)
Nitro so (-NO ou –N-OH)	Méthylamino (-NHCH3)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH3)2)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO2 ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

2. Classification des colorants

Il existe plusieurs classifications selon des différents critères, nous on s'intéresse aux colorants utilisés dans le textile :

Nous distinguons essentiellement les types suivants **[18] :**

Les colorants à mordant : sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordançage pour pouvoir être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle «colorants chromatables». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins.

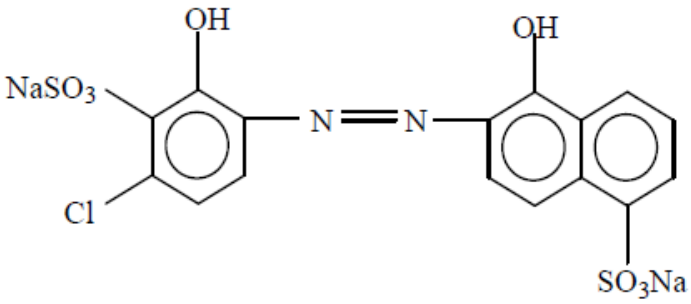


Figure 05: la structure chimique *du colorant mordant bleu 9.*

Les colorants acides : permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau .Cette classe de colorants est importante pour les nuances.

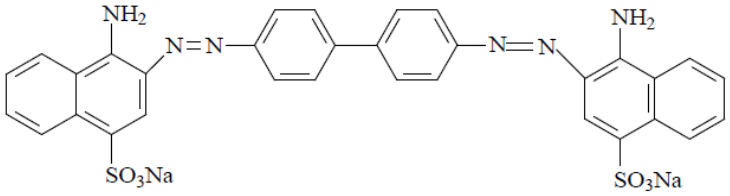


Figure 06 : la structure chimique du colorant rouge Congo

Les colorants directs (ou substantifs) : sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques.

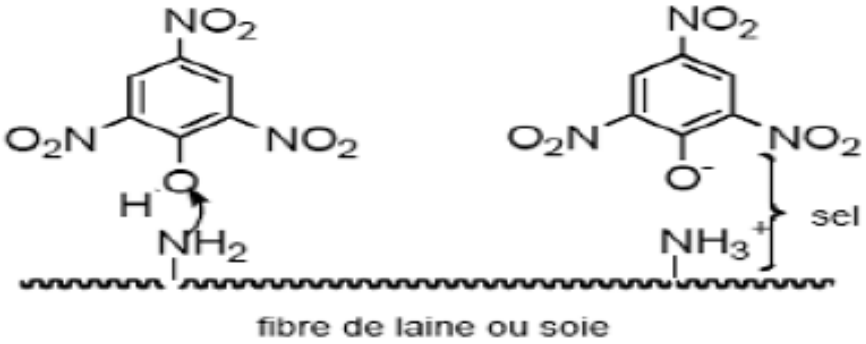


Figure 07 : la structure chimique d'un colorant direct.

Les colorants azoïques insolubles *:* sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes.

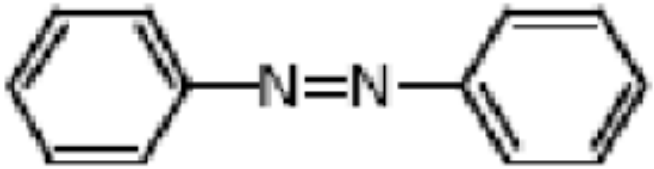


Figure 08: la structure chimique d'un colorant azoïque.

Les colorants cationiques (ou basiques) *:* sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides.

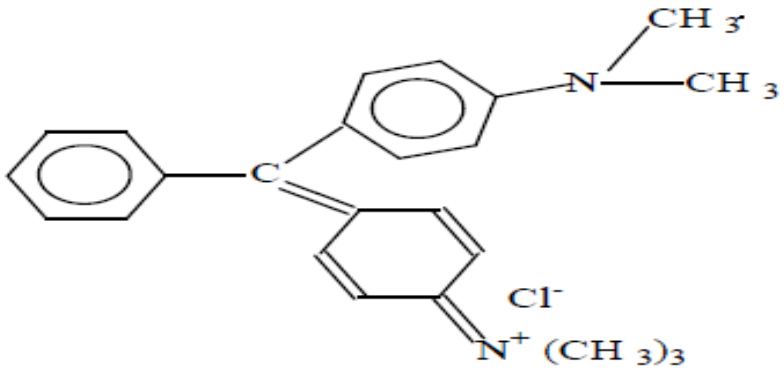


Figure 09 : la structure chimique du colorant vert basique.

3. Les propriétés physico-chimiques des colorants :

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. En général, ces colorants de synthèse présentent une source de pollution plus importante en raison de leur toxicité. Les colorants de synthèse sont largement utilisés dans l'industrie du textile, papiers, matières plastiques **[20].**

Chaque substance existe dans l'environnement a des caractéristiques, et même les colorants ont des propriétés physico-chimiques et parmi les :

La solubilité : y a quelque colorants sont solubles dans l'eau tel que les colorants basiques (sels d'amines organiques).

L'insolubilité : où ces colorants caractérisés par une solubilité dans des milieux autres que l'eau.

La coloration : c'est la teinte caractérisée pour chaque substance.

L'aromaticité : où l'existence des liaisons simple et double. « L'alternance ».

L'instauration : c'est une structure caractérisée par des groupes chromophores et auxochromes (liaison π et électron n).

Le point de fusion : chaque colorant est caractérisé par une température de fusion.

La toxicité : tous les colorants ont un certain degré de toxicité.

Le pouvoir d'absorption de lumière: les colorants absorbent les rayonnements dans le domaine de spectre visible**.**

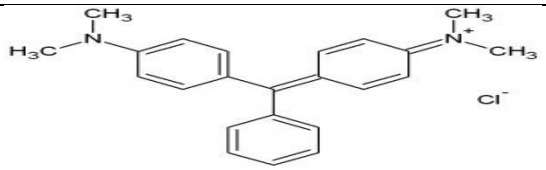
La structure : c'est la forme de base des substances (colorants).

Longueur d'onde précise (λ_{max}): chaque colorant est caractérisé par sa longueur d'onde d'adsorption maximale.

Une masse molaire : elle dépond de la structure du colorant.

Le nom chimique : selon les règles de la nomenclature de l'IUPAC.

Tableau 05 : *propriétés physico-chimiques du vert de malachite.*

Le colorant	Vert de malachite (vert d'aniline, ou vert de diamant B).
Le nom chimique selon UIPAC	4-[(4-diméthylaminophényl)-phényl-méthyl]-*N*,*N*-diméthyl-aniline.
La coloration	Cristaux vert foncé
La Masse molaire	364,911 ± 0.023 g/mol
La Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
La structure de base (comporte l'insaturation l'aromaticité)	
La solubilité	Dans l'eau et l'éthanol
La toxicité	perturbant l'activité des enzymes de la chaîne respiratoire, Toxicité chronique, et aiguë, Pouvoir cancérogène, le vert malachite pourrait être considéré comme un promoteur de tumeur.(chez les animaux et l'homme) ***[20]***.
longueur d'onde (λ)	De 550 à 650 nm λ max = 620 nm
Cas de matière	Poudre.

4. Toxicité

Depuis la moitié du XIXème siècle les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinte des différentes fibres. Mais parallèlement à cette recherche les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et toxiques de ces colorants de synthèse.

Les expériences réalisées sur les animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques. C'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de quelques colorants alimentaires et industriels.

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :

- ✓ Action du vent (poussière en été).
- ✓ Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques.
- ✓ La chaîne alimentaire (végétaux, animaux).

L'accumulation des doses du colorant dans l'organisme provoque des cancers.

Les aminés aromatiques dérivant des hydrocarbures, servent à la fabrication des colorants employés tels que : N-phényl-2-naphylamine, amino-4-diphényl, benzidine toluène; 4-2 amino-2-nitrophile etc. …

Ces composés jouent un rôle important dans l'apparition de maladies professionnelles tel que le cancer **[19].**

Chapitre 02:

Le phénomène d'adsorption.

1. Introduction

L'adsorption est l'un des phénomène de surface très utile dans le traitement des différents effluents dans l'environnement pour faire la dépollution des différents milieux aquatiques , ce phénomène se base sur la fixation des atomes des polluants sur la surface d'un support solide connu par l'adsorbant pour les éliminés.

2. Adsorption

2.1. Définition

L'adsorption est définie comme un phénomène chimique de surface où les molécules d'un soluté d'une phase liquide ou gazeuse connu par l'adsorbat se fixent sur une surface solide (adsorbant) par la formation de diverses liaisons chimiques ou physiques.

On dit que le processus d'adsorption est faite jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre dans laquelle on peut déterminer la concentration de soluté correspondant **[21, 22]**.

2.2. Principe de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est basé sur la formation de deux types de liaisons entre les atomes d'adsorbant et celle de l'adsorbat :

- ✓ Liaison à faible énergie (moins de 80 $kJ.mol^{-1}$) tel que les liaisons d'hydrogène, les liaisons de Van der Waals et les interactions hydrophobes.
- ✓ Liaisons à forte énergie (plus de 80 $kJ.mol^{-1}$) comme les liaisons ioniques. **[23].**

On se basant sur ces liaisons, il existe quatre formes d'adsorption **[24] :**

Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Les produits cationiques ou ce qui peut devenir sous forme de cation tel que les bases faibles sont seulement les concernés par ce principe qui est une interaction entre les atomes et les groupements ioniques ou facile à ionisés de l'adsorbant comme les groupements phénoliques et carboxyliques dans la structure des charbons.

Adsorption par liaison d'hydrogène

Dans les surfaces de quelques supports (solide) il excite de différentes fonctions oxygénées ou hydroxydes qui peuvent former des liaisons d'hydrogènes avec les molécules d'adsorbat, et ces sites d'adsorption peuvent entrer à une forte compétition avec les molécules d'eau.

Adsorption par les forces de Van der Waal

Les liaisons de Van der Waals sont des interactions dipolaires de faible intensité et à courte distance, il s'additionne a d'autre type d'interactions plus fortes. Leur participation à la rétention est non négligeable dans le cas des molécules apolaires et non ioniques, donc ses forces ont un rôle important car ils sont additifs si la molécule d'adsorbat est très volumineuse et ne s'adapte pas à la surface du support (adsorbant).

Rétention hydrophobe

Ce principe ne concerne que les composés apolaires et non-iniques

Deux approches peuvent être distinguées :

Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH **[25].**

Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaines aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.

- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition **[26]**.

Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

3. Type d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée au cours de l'adsorption d'une molécule d'adsorbat à la surface d'un solide (adsorbant) nous permettre de distinguer les deux types de ce phénomène : la chimie-sorption ou l'adsorption chimique et la physisorption ou l'adsorption physique **[27]**.

3.1. Adsorption physique

Elle est caractérisée par des liaisons adsorbat-adsorbant de faibles forces d'interaction de type Van Der Waals ou pont hydrogène. L'adsorption physique est un processus qui ne requit que des énergies de l'ordre 10 Kcal. mol^{-1}, il est réversible et favorisé par la diminution de la température **[28]**.

3.2. Adsorption chimique

La chimie-sorption est caractérisé par des liaisons chimiques adsorbat-adsorbant de forte intensité de type covalent ou ionique. L'énergie de processus est généralement supérieure à 10 Kcal. mol^{-1}. Cette adsorption est irréversible et favorisée par un accroissement de température **[29,30]**.

Le tableau 06 ci-dessous compare les deux types d'adsorption :

Tableau 06 : *Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique*.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une Monocouche

4. Les paramètres affectants l'adsorption

De nombreux facteurs peuvent influencer le phénomène d'adsorption ce qui rendent leur étude beaucoup plus difficile à interpréter **[19].** Ces paramètres sont :

4.1. La nature du l'adsorbant et l'adsorbat

Soit l'adsorbant et l'adsorbat sont plus importants pour le phénomène d'adsorption et surtout leur paramètre physico-chimiques (porosité, capacité d'être adsorbé, adsorption des molécules, polarité.. et la concentration et plus la surface spécifique de solide), et la nature des forces qui sont responsables du phénomène d'adsorption.

4.2. La vitesse d'adsorption

Elle dépend fortement de la nature de l'adsorbat et l'adsorbant et les interactions entre eux.

4.3. La température

Où le changement de température soit par augmentation ou diminution a une influence sur la quantité adsorbée.

4.4. Le pH

C'est un facteur important dans laquelle il peut influencer la structure de l'adsorbant ou l'adsorbat.

5. Les isothermes

Un paramètre primordial pour la compréhension et la modélisation de l'adsorption, où il s'exprime la quantité maximale d'un matériau susceptible d'être adsorbé à la surface du solide et dans la suite de notre étude on présentera brièvement quelques-unes **[31]**.

5.1. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par Freundlich :

$$q = K_f \times C_r^{(1/n)}$$

Où :

K_f : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

1/n : l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

La linéarisation conduit à l'équation suivante :

$$\text{Log } q = \text{Log } K_f + (1/n) \log C_r \text{ [31]}$$

5.2. Isotherme de Langmuir

Elle se base sur les hypothèses suivantes ;

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface.

En appelant :

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

K : la constante de l'équilibre d'adsorption

Langmuir a établi une équation de la forme :

$$q = q_m \times [K \times C_r / (1 + K \times C_r)]$$

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$1/q = [(1/q_m \times K) \times (1/Cr)] + (1/q_m)$$

L'équation obtenue est une droite de pente : **1/q m× K** et d'ordonnée à l'origine :

$1/q_m$ C_e qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre **q_m** et **K [31].**

5.3. Isotherme de Temkin

La théorie de Temkin est basé sur la variation linéaire de la chaleur d'adsorption avec le degré de recouvrement, elle lié à la l'hétérogénéité de la surface ou aux interactions latérales des molécules adsorbées **[32]**.

L'isotherme de Temkin représenté par l'équation suivante :

$$\theta = (R.T/\Delta Q).\ Ln\ K_0.Ce$$

Θ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\theta = (X/m) / (X/m)_0$$

Où :

Ce : concentration à l'équilibre, en (mg/l).

K_0 : constante d'équilibre.

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption.

(X/m) : quantité du soluté fixée par unité de masse du solide (mg/g).

$(X/m)_0$: capacité initiale d'adsorption, en (mg/g).

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$(X/m) = (X/m)_0 . (R.T/\Delta Q).\ Ln\ K0 + (X/m)_0 . (R.T/\Delta Q).\ Ln\ Ce$$

Si on trace **(X/m) = f (Ln C_e)**, on obtient une droite de la pente et d'ordonné à l'origine qui nous permettent le calcul de **K_0** et **ΔQ**.

5.4. Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interraciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées **[33]**, représenté par la **figure 10** ci-dessous :

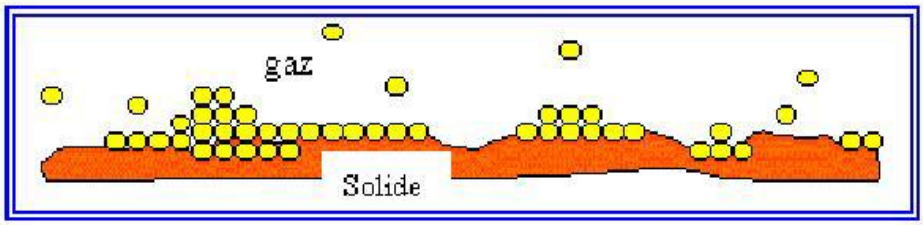


Figure 10 : La représentation de la formation des multicouche [34].

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration **Cs** de saturation.

L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- ✓ Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- ✓ Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- ✓ Chaque site est indépendant des sites voisins.
- ✓ L'énergie d'adsorption relient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante :

$$\mathbf{C/ (Cs-C) (X/m) = 1/ A.X_0 + A-1/AX_0(C/Cs)}$$

Où :

Cs: concentration de saturation, en (mg/l).

X_0: masse d'impuretés adsorbée par la première couche.

A: constante déterminée empiriquement.

6. Principaux Adsorbants

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes **[31]** :

- ✓ une haute capacité d'adsorption.
- ✓ une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- ✓ une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- ✓ Un prix peu élevé.

Les adsorbants les plus utilisés sont :

Tableau 07 : *Principaux Adsorbants utilisés.*

Les adsorbants	Caractérisation
Charbon actif	➢ **Appellation** : charbon activé ou carbone activé. ➢ **caractéristiques** : - constitue essentiellement d'atome de carbone. - structure poreuse et amorphe. - une grande surface spécifique.
Zéolithe	➢ **Appellation** : Zéolithe ou zéolite. ➢ **Caractéristique** : - structure cristalline - squelette microporeux - la porosité des zéolithes(les pores) sont de même taille
Gel de silice	➢ **Appellation** : hydroxyde de silicium ➢ **Caractéristique** : - Constitue d'atomes de silicium sous forme des billes, poudre, granulés. - Structure amorphe - En surface de grain de silice l'existence de groupe silan OH). - La grande surface spécifique (m^2/g). - La porosité (la taille des pores dépend de la méthode de préparation utilisée).

Oxyde de Graphène	➢ **Appellation** : oxyde de Graphène ou GO (Graphene oxide). ➢ **Caractéristiques :** - Graphène est originaire produite de graphite (Single ato plane layer of graphite called graphene) **[35]** - Structure bidimensionnelle cristalline - Forme allotropique (polymorphisme) - La grande surface d'échange des ions - Sa bonne conductivité et la capacité de stockage d'éner
Alumine activé	➢ **Appellation** : AA (Alumine Activé) ou oxyde d'aluminium ➢ **Caractéristiques** : - Fabriquée à partir de bauxite (roche). - Existe sous forme des billes (solide blanc). - La surface spécifique élevée. - Structure très poreuse et cristalline. - L'alumine est amphotère.

Chapitre 03:

Les Adsorbants.

I. Introduction

Au cours ces derniers années, beaucoup de monde s'intéressent à la synthèse de nouveaux matériaux pour la dépollution afin de conserver la planète. Parmi ces techniques l'adsorption.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans la rétention des espèces chimiques **[36]**. Actuellement, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et l'oxyde de Graphène (OG) sont parmi les adsorbants les plus utilisés grâce à leur pouvoir d'adsorption.

II. Oxyde du graphène (OG)

1. Définition

L'oxyde de graphène (GO) est un matériau synthétique à partir d'une des formes allotropiques du carbone appelée le graphite, il est formé d'une seule couche de graphite donc qui peut être considéré comme une seule couche mono-moléculaire de graphène contenant des différents groupes fonctionnels d'oxygène tels que les époxydes (C-O-C), carbonyle(C-O), les alcools (-OH) et les acides carboxyliques (O- C=O). La structure est caractérisée d'après l'analyse chimique par un rapport égale à trois entre le carbone et l'oxygène. Rapport C/O=3 **[37]**.

2. Structure de l'oxyde de graphène (OG)

La structure de ce matériau est considérée comme une seule couche mono-moléculaire du graphite qui contient des différents groupes fonctionnels liées aux atomes de carbone qui donne sa structure caractéristique et on peut la décrire comme suit :

La structure de carbone d'hybridation sp^2 sur laquelle est distribué, de façon non uniforme, des régions composées de systèmes aromatiques planaires en alternance avec des systèmes de type cyclohexane fonctionnalisé par des groupements hydroxyle (-OH) et époxyde (C-0-C), sur la surface et les bordures de l'OG. Par la suite, le modèle a été perfectionné et la présence d'une petite quantité d'acide carboxylique (0-C=O) et de cétone (C=O) a été considérée pour expliquer la structure au niveau des bordures de l'OG **[38]**.

La structure de carbone de type hybridation sp^2 de l'OG **[39]**, sa surface serait riche en doubles liaisons carbone-carbone (C=C) et en groupements polaires donneurs d'électrons de type hydroxyle (-OH) et époxyde (C-O-C). La plupart des auteurs reconnaissent la présence mineure de fonctions cétone (C=O), acide carboxylique (O-C=O), hydroxy-lactone à cinq (5) et six (6) membres, phénol et quinone sur la périphérie de la structure, tandis que la présence de groupements hydroxyle et époxyde sur la bordure d'OG ne fait pas encore l'unanimité. Malgré les énormes efforts des chercheurs pour établir la structure de l'OG avec précision, aucun modèle ne parvient à expliquer en détail tous les aspects de la structure dont principalement la nature des doubles liaisons (C=C) et la présence de défauts de type hydrogène et carbone vacant (C-H).

La **Figure 11** donne la représentation schématique de la structure de l'OG selon le modèle de Lerf-Klinowski [**40].**

Les groupements époxyde (A), hydroxyle (B), alcène (C), acide carboxylique (D), et cétone (E). Le modèle inclue aussi les fonctions hydroxy-lactone à 5 et 6 membres (F et F') **[41]**, phénol (G) et quinone (H) **[38,42]**.

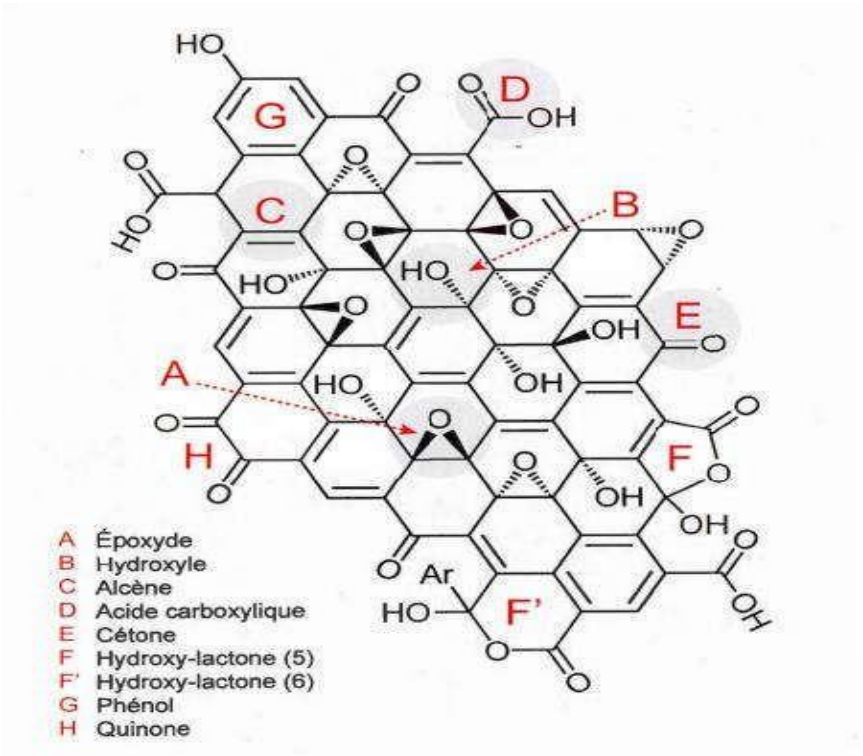


Figure 11 : Structure de l'oxyde de graphène selon le modèle de Lerf-Klinowski incluant les modifications apportées par Gao et Szabo.

3. Applications

- ✓ ***En Médecine***

Les recherches scientifiques réalisé par des chercheurs de la plus grande université en Australie de Monash montrent que ce matériau est peut devenir des véhicules de médicaments en découvrant que la transformation de la feuille d'OG en gouttelettes de cristaux liquides comme les polymères est possible et spontanée on versant des quantités de ces derniers dans une solution et en manipulant le pH . Sa structure change en présence de champ magnétique externe. Cette découverte a permet aux industries des médicaments d'utilisé les gouttelettes de graphène comme porteur des médicaments et sa libération quand il arrive au tissu ciblé lorsque les gouttelettes changent de forme sous l'effet d'un champ magnétique. L'autre application qu'elle est possible est la détection des maladies si le graphène se modifie de certains marqueurs de la maladie tels que les toxines **[43]**.

- ✓ ***Lentille ultraviolette***

Une super lentille est connue comme une lentille qui a une super-résolution qui peut faire la transformation des ondes évanescentes en ondes propagatrices et de casser la limite de la diffraction en temps réel. En 2016, une préparer à base de graphène a couche diélectriques et de nitrure de bore h (h-BN) qu'elle peut surpasser les designs métalliques basant sur ses propriétés anisotropes, les Super lentilles planes et cylindriques ont été vérifiées numériquement avec du graphène stratifié à 1200 THz et des couches h-BN à 1400 THz, respectivement **[44]**. Dans la même année, les découvertes montre qu'une microlentille de1 nm d'épaisseur de graphène est capable d'imager des objets qui ont la même taille d'une bactérie. Elle a été créée en pulvérisant une feuille de solution d'oxyde de graphène, puis en moulant la lentille à l'aide d'un faisceau laser. Elle peut aussi résoudre d'autres petits objets que 20 nm, et voir dans le proche-IR, elle peut atteindre une distance focale inférieure à la moitié

de la longueur d'onde de la lumière par la casse de la limite de la diffraction, elle a beaucoup d'applications possibles tels que l'imagerie thermique pour les téléphones mobiles, les endoscopes, les nano-satellites et les puces photoniques dans les supercalculateurs et la distribution à large bande ultra-rapide **[45]**.

- ✓ ***Environnement : Élimination des contaminants***

L'OG est un matériau non toxique et biodégradable. Sa spécificité de structure dans la surface par la présence des groupes époxy, hydroxyde et carboxyle lui permettre d'interagissent avec les cations et les anions, il est aussi soluble dans l'eau et dans d'autres liquides, peut former des suspensions colloïdales stables par ce qu'il a un caractère amphiphile c'est à dire il est capable de mélanger à l'eau ou à l'huile, il est dispersé dans les liquide et il a une très bonne capacité de sorption. Il peut éliminer plusieurs métaux tels que le cuivre, le cobalt, le cadmium, l'arsenic et les solvants organiques.

En 2013, des travaux réalisés démontrent que ce matériau est capable d'éliminer les nucléides radioactifs de l'eau, les isotopes radioactifs des actinides (une famille dans le tableau périodique des éléments chimiques de numéro atomique de 89 a103 tels que thorium, uranium, plutonium...), et les lanthanides (autre familles chimiques de numéro atomique de 57 à 71, y compris l'europium). Même à des faibles concentrations inférieur à $0.1 g.L^{-1}$, la sorption des radionucléides est rapide, dans l'intervalle des valeurs de $4 < pH < 8$, l'OG peut éliminer jusqu'à 90% des nucléides et l'Uranium et l'Europium, et peut aussi à plus de 70% du Strontium et du Technétium avec jusqu'à 20 % de Neptunium à $pH > 7$ **[46]**.

- ✓ ***Oxydo-réduction (Redox)***

La réduction de l'OG peut être réversible et l'oxydation par un stimulus électrique. Le contrôle de ces deux réactions est faite à l'aide des dispositifs à deux bornes qui contient des films d'OG multicouche se traduisent par une commutation entre se derniers partiellement réduit et le graphène. Les propriétés électroniques et optiques sont modifiées par ce procédé. L'oxydation et la réduction sont liées à la commutation résistive **[47]**.

4. Méthode de synthèse de l'oxyde de graphène (OG)

Il existe plusieurs méthodes de synthèse qui en déjà faite et donne des bons résultats caractérisé et confirmé par les différentes méthodes d'analyses chimiques tels que la méthode de synthèse d'exfoliation électrochimique ou d'exfoliation chimique connu par la méthode d'Hummer. Parmi les méthodes les plus récentes on trouve la méthode d'Hummer modifiée.

3.1. Synthèse de l'oxyde de Graphène par la méthode de Hummer

La percée la plus marquée dans la chimie de l'oxydation du graphite a été réalisée en 1958, presque cent ans après la découverte initiale de Brodie, par les chimistes Hummers et Offeman **[48] (Éq.I)**. Ces derniers ont développé un processus alternatif de l'oxydation du graphite nature en utilisant un excès de permanganate de potassium et d'acide sulfurique en présence d'une petite quantité de nitrate de sodium pour générer l'acide nitrique de façon in situ. De cette façon, les dégagements gazeux et toxiques du dioxyde d'azote ($N0_2$) et du dimère du monoxyde d'azote (N_20_2) formés en réaction secondaire étaient évités.

Les méthodes d'oxydation de Brodie, de Staudenmaier et de Hummers pour préparer l'oxyde de graphite demeurent aujourd'hui les procédures les plus sécuritaires et par conséquent, les plus utilisées pour effectuer l'oxydation du graphite.

Hummers (1958) : Graphite naturel $\xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4 / NaNO_3}$ Oxyde de graphite **(Éq.I)**

Plusieurs variantes de cette réaction ont été faites à partir de la synthèse de Hummers (Tableau 08). Ces variations impliquent le changement de stoechiométrie ou le changement d'un réactif. Pour la méthode modifiée de Hummers, la stoechiométrie entre le $KMn0_4$et le nitrate de sodium passe de 3 à 6 $KMn0_4$.

Tableau 08 : *Sommaire des différentes méthodes d'oxydation du graphite.*

[49 ; 50 ; 48 ; 51].

Synthèses	**Brodie**	**Staudenmaier -Hoff man**	**Hummers**	**Hummers modifié**	**Hummers Améliorée**
Réactifs	$KCl0_3$ $HN0_3$	$KCl0_3$ $HN0_3$ H_2S0_4	$3KMn0_4$ $0.5NaN0_3$ H_2S0_4	$6KMn0_4$ $0.5NaN0_3$ H_2S0_4	$6KMn0_4$ $1H_3P0_4$ $9H_2S0_4$

Finalement la solution d'oxyde de graphite est soumise à un traitement par ultrason pendent 30 minutes afin d'exfolier les feuillets de l'oxyde de graphite et obtenir l'oxyde de graphène (OG).

III. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) :

1. Définition

Les matériaux lamellaires tels que les argiles ont suscité un grand intérêt de par la vaste chimie d'intercalation qui en découle. Historiquement, les efforts de la communauté scientifique se sont davantage focalisés sur les argiles cationiques, car ils sont naturellement très abondants. Beaucoup moins abondante, la famille des argiles anioniques a vu le jour avec la découverte du minéral « Hydrotalcite» au XIXe siècle. Ce n'est que depuis 1960 que la structure de ces argiles est connue, grâce aux travaux pionniers d'Almann et Taylor **[52].**

2. La Structure Des HDL :

Les argiles anioniques sont connus sous le nom «Hydroxyde Double Lamellaire» (HDL) en raison de leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents et trivalents. L'électro-neutralité du matériau est assurée par la présence d'anions interfoliaires, solvatés par des molécules d'eau **[52].** Certains HDL sont naturellement présents dans l'environnement comme : l'Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)$, 4 H_2O ou encore la Pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3)$, 4 H_2O **[53,54].**

Ils sont constitués de feuillets d'hydroxydes métalliques dans lesquels une partie des cations divalents $\mathbf{M^{II}}$ a été substituée par des cations trivalents $\mathbf{M^{III}}$ ce qui induit un excès de charges positives des feuillets. Cet excès de charges va être compensé par la présence d'anions (A^{m-}) dans l'espace inter-lamellaire. Le taux de substitution $\mathbf{M^{II}}$ =>$\mathbf{M^{III}}$ noté *y* pouvant être facilement contrôlé lors de la synthèse des matériaux, le nombre d'anions intercalés et donc la capacité d'échange anionique (CEA) des HDL peut être contrôlée **(Figure 15).**

La composition des feuillets associée à la présence d'espèces chargée négativement donne ainsi la formule générale suivante pour les matériaux HDL:

$$[M^{II}_{1-y} M^{III}_{y} (OH)_2]^{y+} [A^{m-}_{y/m}]^{y-}, n H_2O]$$

Il existe un grand nombre de composés liés au nombre important de combinaisons pouvant être employées, les cations divalents les plus courants étant Mg^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}, Co^{II} ou encore Ni^{II} alors que les trivalents sont Al^{III}, Fe^{III} ou encore Cr^{III}, Les anions eux aussi sont très divers. Il peut s'agir d'anions monovalents ou divalents, d'espèces organiques ($C6H5SO^{3-}$, $CH3COO^{-}$) ou inorganiques ($NO3^{-}$, $CO3^{2-}$, $SO4^{2-}$ou Cl^{-}) **[53].**

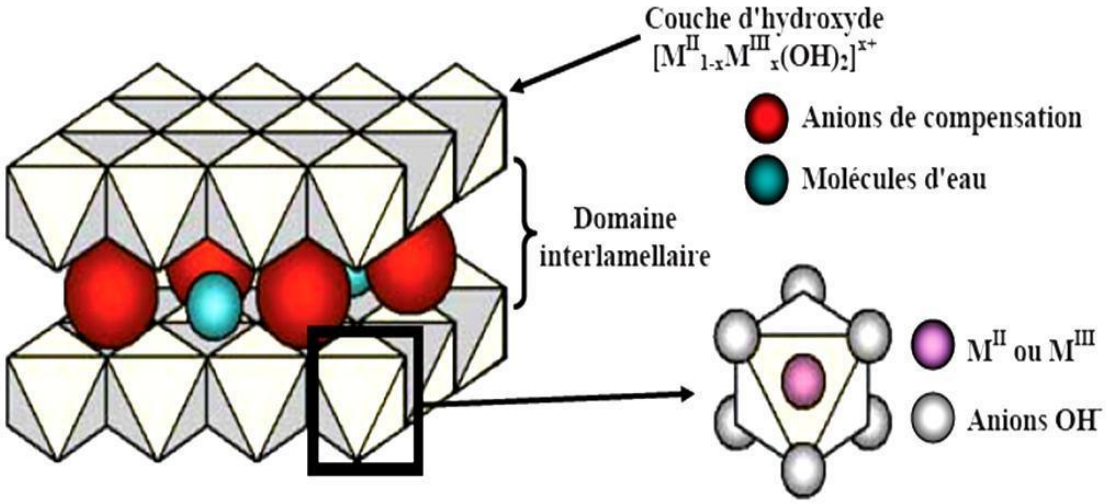


Figure 12 : *La structure des HDL (domaine inter-feuillet et feuillet).*

4.1. *Feuillet* :

Les métaux divalents $\mathbf{M^{II}}$ et trivalents $\mathbf{M^{III}}$ les plus couramment synthétisés [$\mathbf{Zn^{2+}}$, $\mathbf{Cu^{2+}}$, $\mathbf{Ni^{2+}}$, $\mathbf{Mg^{2+}}$, $\mathbf{Co^{2+}}$, …] et [$\mathbf{Mn^{3+}}$, $\mathbf{Cr^{3+}}$, $\mathbf{Fe^{3+}}$, $\mathbf{Al^{3+}}$, $\mathbf{Co^{3+}}$, …], peuvent être combinés pour former les feuillets des HDL **[55].** Donc il est caractérisé par une charge positive où l'empilement de feuillet de type brucite $\mathbf{(M^{II}, M^{III})(OH)_2}$ forme d'octaèdres $\mathbf{(M^{II}, M^{III})(OH)_6}$ à arêtes communes, dans lequel l'électro-neutralité se fait grâce à les anions inter-foliaires.

4.2. *Espace Inter-Feuillet :*

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter-feuillet ceci est principalement due au fait que les anions ne structures pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on ne peut pas donc dire que, généralement l'espace inter-lamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, les anions occupent statistiquement des sites bien définis.

L'espace inter-feuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. Donc aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions alors il faut juste que :

- ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- qu'il n'y ait pas de contraire stérique ou géométrique

Une grande variété d'espèces anionique peut s'insérer dans l'espace inter-feuillet **[55].**

- les anions simples (CO_3^{2-}, Br^-, NO_3^-..)
- les complexes $(NiCl_4)^-$, $(CoCl_4)^-$ …

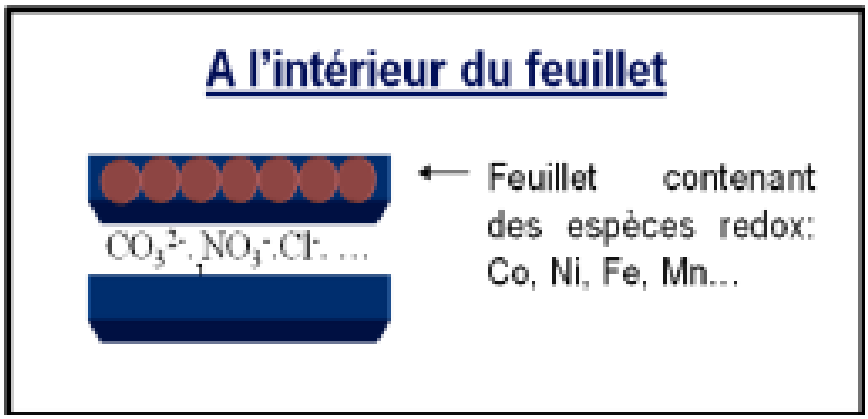


Figure 13 : *Localisation d'espèce anionique dans la structure des HDL.*

5. Application des HDL :

✓ ***Applications dans le domaine médical :***

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permettent également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques.

Ces mêmes propriétés sont exploitées pour le relargage contrôlé de substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de la basicité des HDL. Le milieu inter-foliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité. Le relargage s'effectue ensuite par échange anionique. La vitesse d'échange est dépendante de la stœchiométrie du feuillet ainsi que de l'interaction des anions.

La difficulté réside tout de même dans la voie d'administration car leur caractère basique entraîne une dissolution immédiate si l'administration s'effectue par voie orale. Dans ce sens, de nouveaux composites ont alors été mis au point avec des polymères afin de protéger le matériau, sans en altérer la fonction **[52].**

✓ ***Applications en catalyse :***

Les oxydes mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m^2/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc.

La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.)

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine.

Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH3, la déshydrogénation oxydante du n-butane ou encore la synthèse d'isobutyraldehyde à partir de méthanol et de n-propanol. L'immobilisation d'enzyme conduit à la conception de biocapteur puisque l'activité enzymatique n'est pas altérée et la résistance de l'enzyme est accrue. L'activité enzymatique peut alors être modulée en modifiant la densité de charge du feuillet **[52].**

- ✓ ***Application liées aux propriétés d'échange et d'adsorption :***

Les propriétés flexibles de l'inter-foliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique (AEC).

Cette dernière est affectée par l'anion inter-foliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet, et la nature cationique du feuillet. Trois différents mécanismes de capture d'anion peuvent être identifiés :

L'échange anionique, l'adsorption, et la reconstruction d'un **HDL** calciné par effet mémoire. Ainsi, de nombreuses molécules peuvent être piégées telles que des anions inorganiques ou organiques. Il a également été reporté l'intercalation de molécules organiques polaires.

Généralement, les méthodes par reconstruction d'HDL calciné sont plus efficaces que les méthodes par échange **[52]. Goswamee *et al*.** Ont étudié le piégeage de $\mathbf{Cr_2O_7^{2-}}$ par des matériaux calciné et non calciné de composition cationique et de stœchiométrie différentes **($\mathbf{Ni^{II}/Al^{III}}$, $\mathbf{Mg^{II}/Al^{III}}$, $\mathbf{Zn^{II}/Cr^{III}}$)**. Cette étude a alors montré que les matériaux calcinés possèdent un rendement plus important que leurs homologues non calcinés, que la nature cationique influence grandement les propriétés de reconstructions **($\mathbf{Mg^{II}/Al^{III}}$**

présentent de meilleurs capacité de sorption que $\mathbf{Ni^{II}/Al^{III}}$ ou $\mathbf{Mg^{II}/Cr^{III}}$**)** et que la capacité de sorption augmente lorsque la densité de charge augmente **[56].** Il est également possible de piéger des cations par des processus d'adsorption avec les **HDL**. Par exemple, **Lazaridis *et al***. Ont étudié la capture de $\mathbf{Pb^{2+}}$, $\mathbf{Cd^{2+}}$ et $\mathbf{Ni^{2+}}$ sur des **HDL** carbonatés $\mathbf{Mg^{II}/Al^{III}}$ calcinés et non calcinés et ont montré que les matériaux calcinés sont plus efficaces que les non calcinés. **[57].**

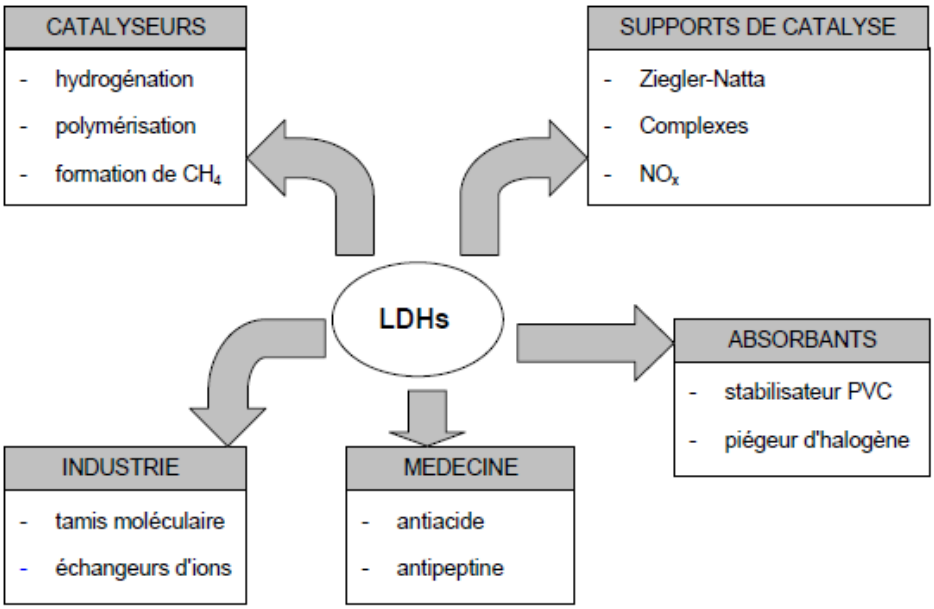


Figure 14 : *Les divers domaines d'utilisations des HDL***.**

4. La synthèse des HDL :

Les méthodes de synthèse des **HDL** sont plus de deux méthodes les plus utilisées (Co-précipitation et Echange anionique), et sont expliquées par la suite.

4.1. Méthode de Co-précipitation ou la Co-précipitation directe :

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels, des meilleurs résultats sont obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau et en maintenir le pH à une valeur constante,

Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée.

La précipitation doit se fait sous atmosphère exempte de CO_2, afin d'éviter la formation d'une phase contenant des ions carbonate intercalés **[55].**

4.2. Echange anionique :

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillet sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercalé, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant une agitation. Et en condition opératoire de l'absence de CO_2 et donc les anions carbonates s'intercalant préférentiellement.

Il se fait facilement à des anions nitrates intercalés que des anions chlorures ou carbonates, **[55]** à cause de leurs affinités :

$CO_3^{2-} > SO_2^{-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ (les carbonates ont la forte affinité).

4.3. **Reconstruction *:***

Les HDL ont la propriété de pouvoir **'se régénérer'** après une calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors de 'l'effet mémoire' des HDLs, les oxydes mixtes obtenus après calcination des **HDL**, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de **CO_2**, se recombinent pour former une nouvelle phase **HDL**.

Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination **[55].**

4.4. Traitement post-synthèse :

Après précipitation, la suspension est laissée sous agitation pendant deux heures à température ambiante. Les produits sont ensuite lavés plusieurs fois à l'eau distillée et séchés à l'air **[52].** Donc on intéresse à l'influence de la méthode sur la morphologie des cristallites et sur les propriétés structurales (cristallinité, défaut d'empilement etc.) des HDL **[52].**

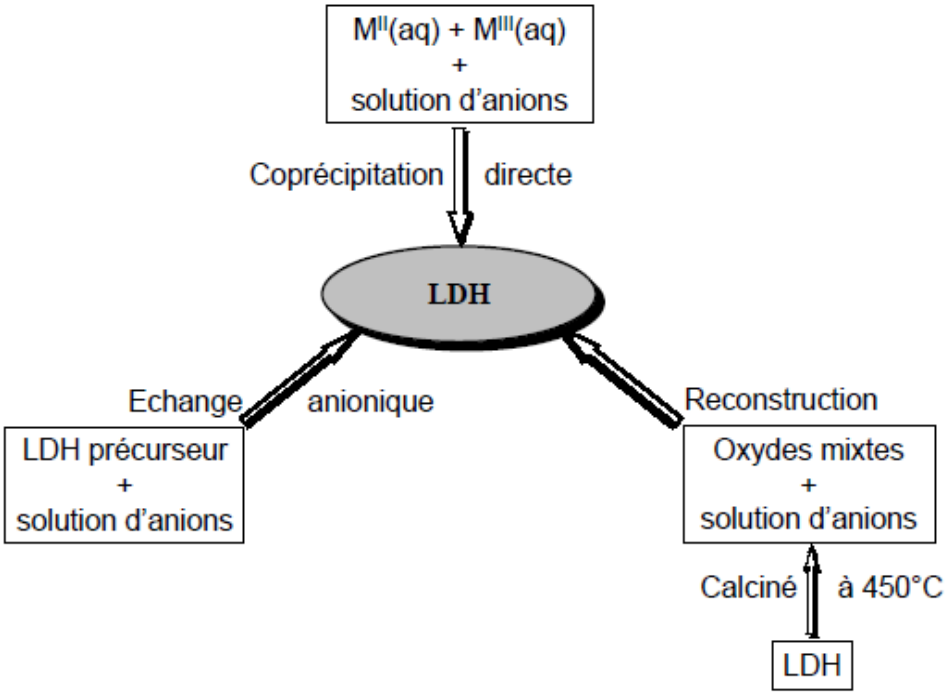


Figure 15: *les différentes méthodes de synthèse des HDL.*

5. Méthodes de caractérisations

5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information, plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois.

Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde (**Figure 16**).

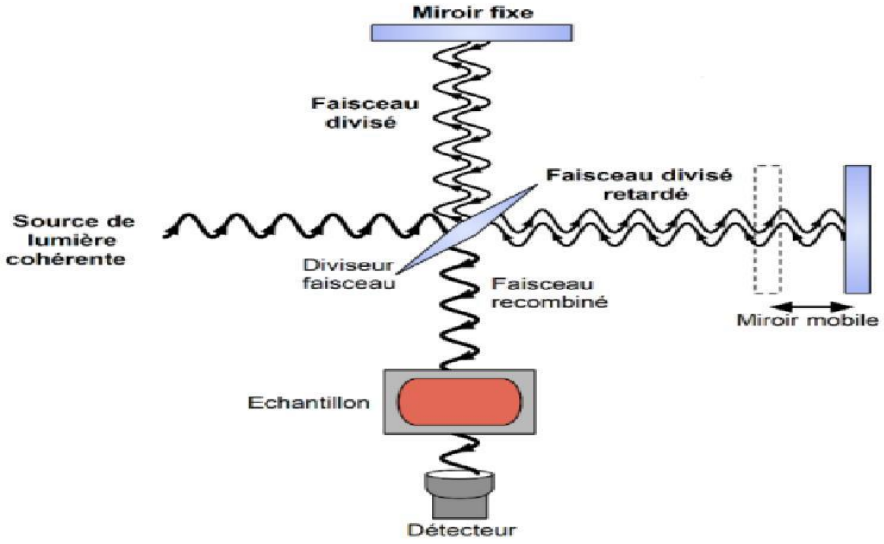


Figure 16 : *Représentation schématique d'une spectroscopie FT-IR*

Le faisceau décrit ci-dessus est produit à partir d'une source de lumière à large bande, contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'onde à mesurer. La lumière passe par un interféromètre (un ensemble de miroirs réfléchissants ou semi-réfléchissants dans une certaine configuration, dont l'un est déplacé par un moteur de façon à faire varier le trajet parcouru par la lumière). Au fur et à mesure que le miroir se déplace, chaque longueur d'onde se trouve périodiquement bloquer ou transmise par l'interféromètre, par interférences. Différentes longueurs d'onde sont ainsi modulées à des vitesses différentes, de sorte que, à chaque instant, le faisceau sortant de l'interféromètre possède un spectre différent.

Comme mentionné précédemment, un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir les données brutes en données directement exploitables (lumière absorbée en fonction de la longueur d'onde). Ce procédé requiert un algorithme commun, la transformation de Fourier, qui donne son nom à cette technique.

5.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La méthode de diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques lors de l'étude de corps cristallin. L'appareillage utilisé est généralement un Goniomètre qui comme il est illustré en **Figure 17** est constitué d'une source de rayons X (tube à rayon X), d'un monochromateur et d'un détecteur.

Lors de 1'interaction des rayons X avec la matière, trois phénomènes principaux se produisent, l'effet photoélectrique, la diffusion incohérente (perte d'énergie de collision des photons incidents) et la diffusion cohérente **[58]**.

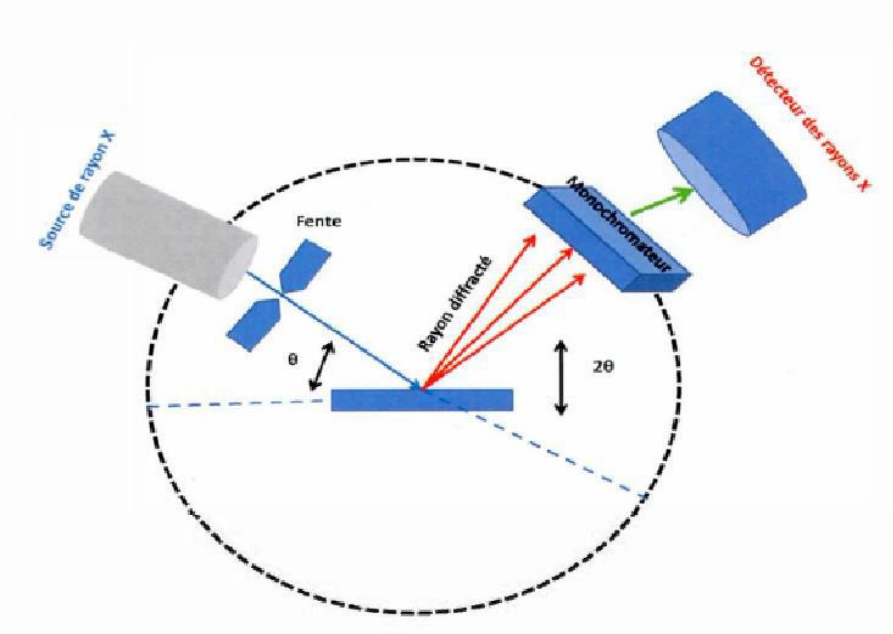


Figure 17 : *Représentation schématique d'un diffractomètre* ***[58].***

Le principe de cette méthode est le suivant : les rayons X sont générés dans un tube sous vide en chauffant une cathode en tungstène par une tension électrique. Par la suite, la surface de l'échantillon représentée par un empilement de plans est bombardée par ces rayons X. Les rayons diffusés auront la même fréquence que les rayons de la source ; ceci est connu sous le nom de diffusion cohérente ou diffusion Rayleigh. Dans ce cas précis et comme illustré en **Figure 18**, l'angle de réflexion est égal à l'angle incident et l'énergie du photon diffracté est plus faible que celle du photon incident ; ceci est une caractéristique du phénomène de diffraction qui suit la loi de Bragg **[58]**.

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

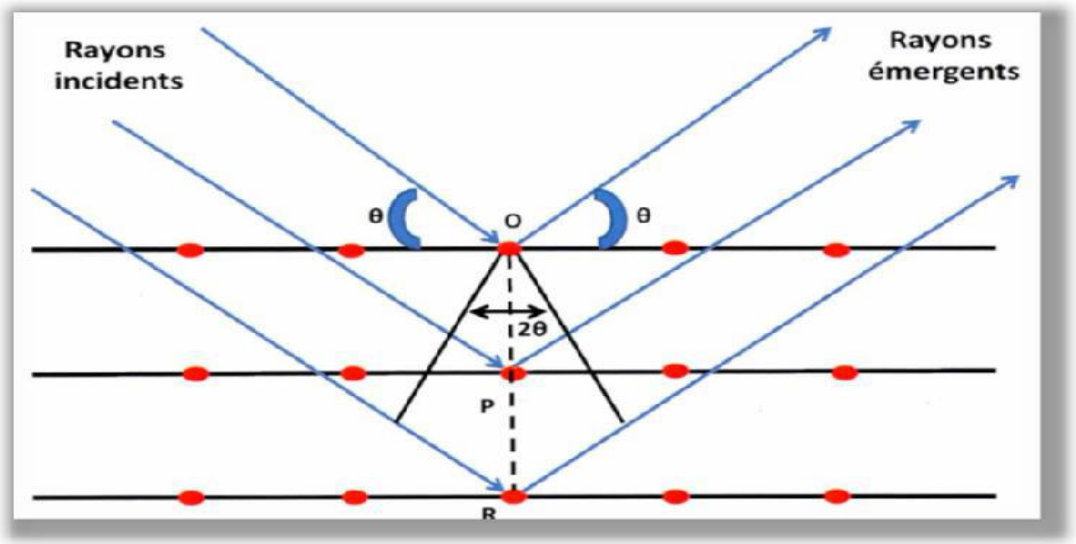


Figure 18 : *Processus de diffraction des rayons X lors d'interaction avec la matière* ***[58].***

5.3. Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage permet plusieurs types d'analyses telles que l'étude de l'aspect topographique, les distances interatomiques ainsi que l'analyse du caractéristique micro structural d'objets solides. Les analyses se basent sur la détection des électrons secondaire survenant des interactions électron-matière à la surface de 1'échantillon, balayé par quelques électrons incidents primaires. La diffusion de ces électrons primaires peut engendrer deux types d'interactions.

Tout d'abord des interactions électrostatiques entre les électrons et le noyau nommées diffusion élastique ou une diffusion inélastique. Ceci permettra entre autres l'obtention d'images de hautes résolutions comme il est illustré en **Figure 19 [59,60]**.

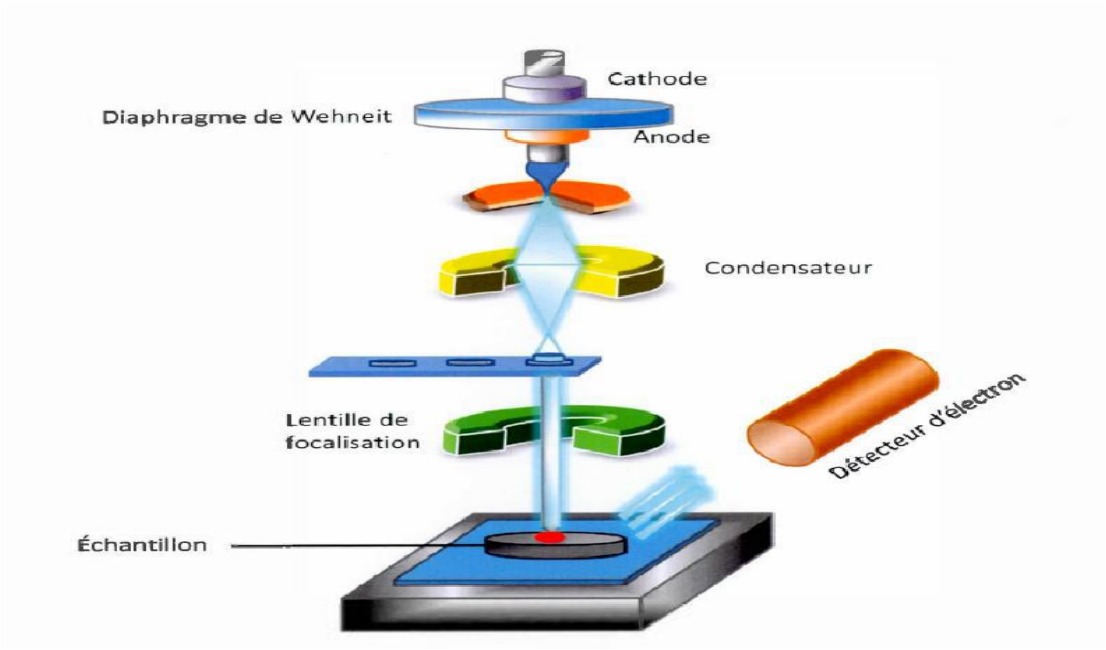


Figure 19 : *Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage* ***[59]***.

Durant l'envoi du faisceau d'électrons, une variété de signaux peut être récoltée lors de la décélération des électrons incidents dans l'échantillon. Lorsque le faisceau de lumière atteint la matière, il se produit plusieurs types d'interactions électrons-matière pouvant conduire à des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des émissions Auger et enfin des émissions de rayons X **[59,60]**.

5.4. Spectroscopie UV-VISIBLE :

Y a beaucoup plus des méthodes utilisées pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution, les méthodes les plus courantes sont celles basées sur la mesure de l'intensité d'absorption ou d'émission (spectrophotométrie) d'un rayonnement électromagnétique par les espèces à doser. Les rayonnements les plus utilisés sont l'ultraviolet (UV), la lumière visible et l'infrarouge (IR).

5.4.1. Propriétés spectroscopique d'absorption UV-visible:

La lumière est une onde électromagnétique composée de deux vecteurs oscillant : un champ électrique $\vec{E}$ et un champ magnétique $\vec{H}$ **.** Ces deux champs sont orientés perpendiculairement l'un à l'autre, et perpendiculairement à la direction de la propagation de l'onde comme le montre **la figure 20** suivante :

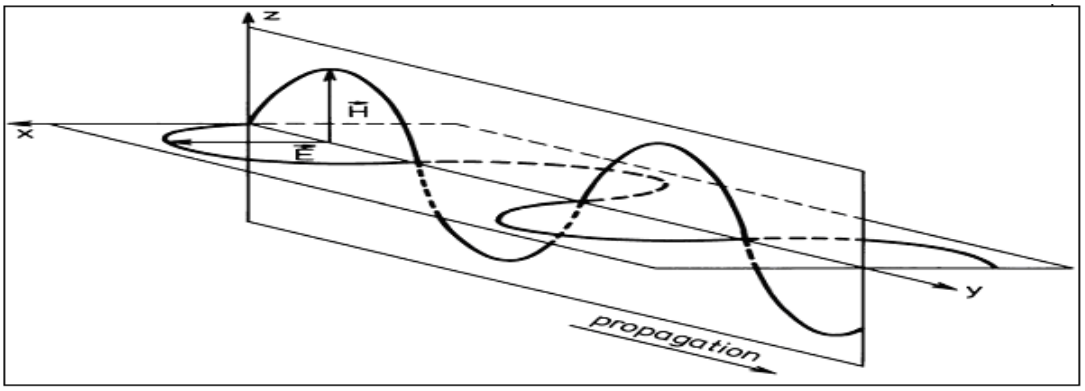


Figure 20: Schéma d'une onde électromagnétique.

Le spectre complet des ondes électromagnétique est continu, comme le montre le schéma ci-dessous. En examinant ce spectre, on constate que la région analytique de la lumière ultraviolette et visible ne représente qu'une infime partie de ce spectre. La région de l'ultraviolet se situe de 200 à 400 nm, tandis que celle du visible s'étend de 400 à 700 nm.

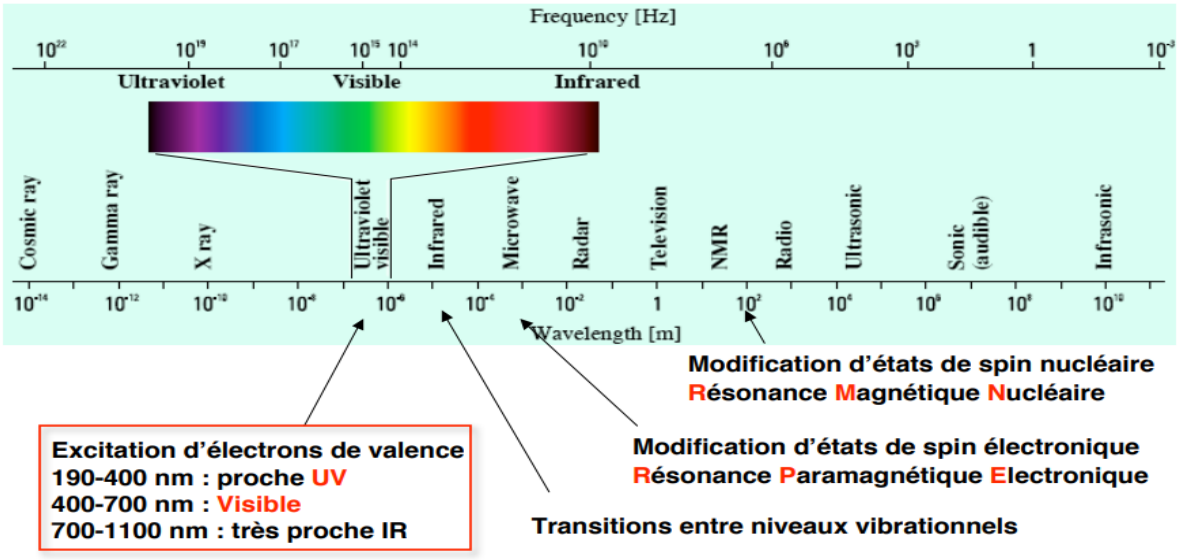


Figure 21 : Spectre du rayonnement électromagnétique.

L'énergie qui possède une onde électromagnétique est reliée à sa fréquence de propagation par l'équation de Planck qui est la suivante :

$$E = h\upsilon$$

Où :

h : Constante de Planck $(h = 6,63\times10^{-34}\ \text{j.s})$

υ : Fréquence du rayonnement (s^{-1}).

D'autre part, la fréquence d'une onde électromagnétique est reliée à sa longueur d'onde par la relation suivante :

$$\upsilon = \frac{c}{\lambda}$$

L'équation de Planck montre donc que l'énergie lumineuse est proportionnelle à la fréquence de l'onde et inversement proportionnelle à sa longueur d'onde :

$$E = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\upsilon}$$

Où :

c : Vitesse de la lumière dans le vide (C = 3.10^8 m s^{-1}).

λ : Longueur d'onde (m).

$\bar{\upsilon}$: Nombre d'onde (m^{-1}).

5.4.2. Types de transitions :

A l'état fondamental les électrons occupent les orbitales liantes de haute énergie (σ, π ou n), Après excitation électronique, l'électron peut promouvoir à occuper une orbital anti liante de plus basse énergie de l'état excité (σ^*, π^*). Les types de transitions permises sont comme suite :

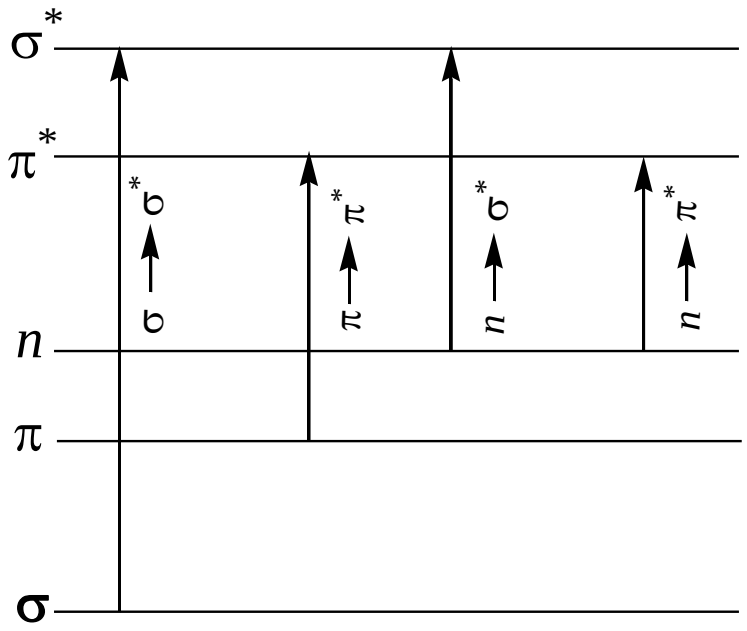


Figure 22 : Types de transitions électriques.

Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ se situent dans l'ultraviolet lointain (vers 130 nm) et ne sont pas exploitées en chimie analytique, car les solvants commencent à absorber, mais également les molécules de l'air rendant la mesure plus que délicate, tandis que les transitions $n \rightarrow \sigma^*$ se situent à l'extrême limite du proche ultraviolet.

La plupart des applications de spectroscopie d'absorption aux composés organique sont basées sur les transitions $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, parce que l'énergie qu'elles requièrent correspond à un domaine facilement accessible expérimentalement (200 à 700 nm) **[61]**.

Les transitions $n \rightarrow \pi^*$ qui sont rencontrés, dans le cas des molécules, comportent un hétéro atome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé comme pour le groupement carbonyle, dont la bande est observable entre 270 et 280 nm.

Les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ concernent les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée, dont la position de la bande d'absorption peut être affectée par l'effet du solvant ou de la conjugaison.

5.4.3. Mesure expérimentale de l'absorbance :

L'utilisation de la spectroscopie dans les analyses quantitative est devenue possible grâce à la création d'instruments capables de mesurer l'atténuation du rayonnement.

Lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique traverse une cuvette contenant un composé en solution, l'intensité de la lumière incidente I_0 est diminuée si le composé absorbe une certaine quantité de lumière I_A.

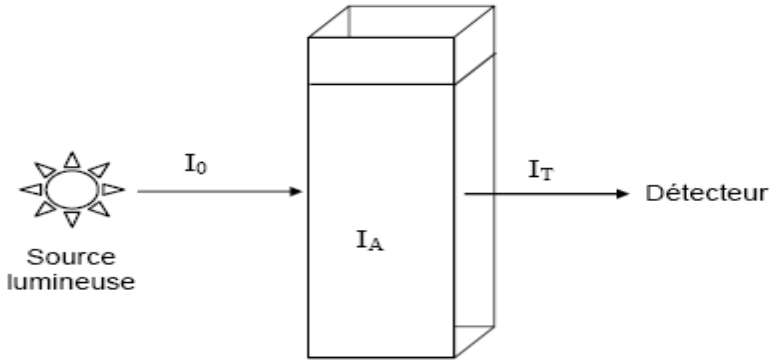


Figure 23 : Principe de mesure de l'atténuation du rayonnement.

Si I_0 représente l'intensité du rayonnement incident et I_T l'intensité de la lumière transmise, la transmittance T de milieu est définit comme la fraction du rayonnement incident qui est transmise par ce milieu, elle est définit comme suit :

$$T = \frac{I_T}{I_O}$$

L'absorbance A 'une solution est définit par l'équation :

$$A = -LogT = Log\frac{I_0}{I_T}$$

On remarque que, au contraire de la transmittance, l'absorbance augmente avec l'augmentation de l'atténuation. L'absorbance d'un rayonnement monochromatique est

proportionnelle au trajet optique dans le milieu et à la concentration de l'espèce absorbante selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

C : Concentration de l'espèce absorbante (mol/l)

l : Trajet optique (cm).

ε : Coefficient d'absorption molaire $(L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1})$

5.4.4. Limite de la loi de Beer Lambert :

La loi de Beer-Lambert ne décrit correctement les propriétés d'absorption que les solutions diluées ; en ce sens c'est une loi limite **[61]**. Ainsi, aux concentrations supérieures à 0.01 mol.l^{-1}, les interactions électrostatiques modifient le coefficient d'absorption molaire **[62]**. D'autres facteurs contribuent à cette limitation, comme la présence de lumière parasite, ou la présence de particules qui dispersent la lumière. Aussi cette loi ne s'applique pas aux rayonnements polychromatiques.

Partie Expérimentale.

I. Introduction

Cette étude à un objectif, en premier lieu, la synthèse et la caractérisation des deux matériaux : l'oxyde de graphène (OG) et un hydroxyde double lamellaire (HDL) : Mg/Al-CO_3 et le greffé par l'acide Tayrinyl phosphonique pour avoir un nouveau matériau hybride Mg/Al-Taurinyl et l'appliqué à la rétention des ions mercuriques Hg^{2+} d'une phase aqueuse suivi par la spectrophotométrie UV/Visible.

Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption, et qui sont:

- Effet de la vitesse d'agitation
- Effet de concentration de polluant.
- Effet de support.
- Effet de pH.
- Effet de l'ajout de sel.
- Effet de température.

II. Oxyde de graphène (OG) :

1. Méthodes de préparation de l'oxyde de graphène

1.2. Exfoliation par la Méthode de Hummer Modifiée

L'oxyde de graphène a été préparé selon la méthode de Hummer modifiée **[63]**, par oxydation chimique du graphite donnant d'oxyde de graphite et l'exfoliation de ce dernier par sonication dans l'eau permettant l'obtention de nano-feuillets d'oxyde de graphène exfoliés.

1.3. Matériels utilisés

Plaque chauffante avec agitation magnétique, centrifugeuse, thermomètre, bain marie, étuve et Éprouvette.

1.4. Produits et réactifs utilisés

Graphite, nitrate de sodium $NaNO_3$, permanganate de potassium $KMNO_4$, peroxyde d'hydrogène H_2O_2, acide sulfurique H_2SO_4 99%, acide chlorhydrique HCl, eau déminéralisée.

2. Protocole de Préparation

En détail, 2 g de graphite et 1 g de nitrate de sodium $NaNO_3$ ont été mélangés avec 46mL de l'acide sulfurique H_2SO_4 et agités dans un bain de glace pendant 60 min. Ensuite, sous une agitation vigoureuse 6g de $KMnO_4$ ont été lentement ajoutés, de sorte que la température du mélange reste inférieure à 5 °C. Après une agitation de la solution pendant 2 h à une température de 35 °C, 30 ml d'eau distillé ont été lentement ajoutés, donnant une réaction exothermique permettant la solution à atteindre une température de 95°C.Pour compléter la réaction, la solution a été agitée pendant 30 min à la température de 95 °C.

Ensuite, la solution a été diluée par une grande quantité d'eau distillée (75 ml), et traitée par une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 à 30%) pour réduire le permanganate résiduel en des ions de manganèse solubles jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. Enfin, le mélange a été filtré, après son refroidissement dans l'air, donnant un produit pâteux de couleur jaune brun.

Finalement la solution d'oxyde de graphite est soumise à un traitement par ultrason pendant 30 minutes afin d'exfolier les feuillets de l'oxyde de graphite et obtenir l'oxyde de graphène (OG). Ce dernier a été centrifugé et lavé par une solution d'HCl (37%) puis par l'eau distillée (plusieurs fois). L'oxyde de graphène est séché pendant 24 h, à 60 °C.

Le protocole de synthèse est résumé dans **la figure 24** ce dessous :

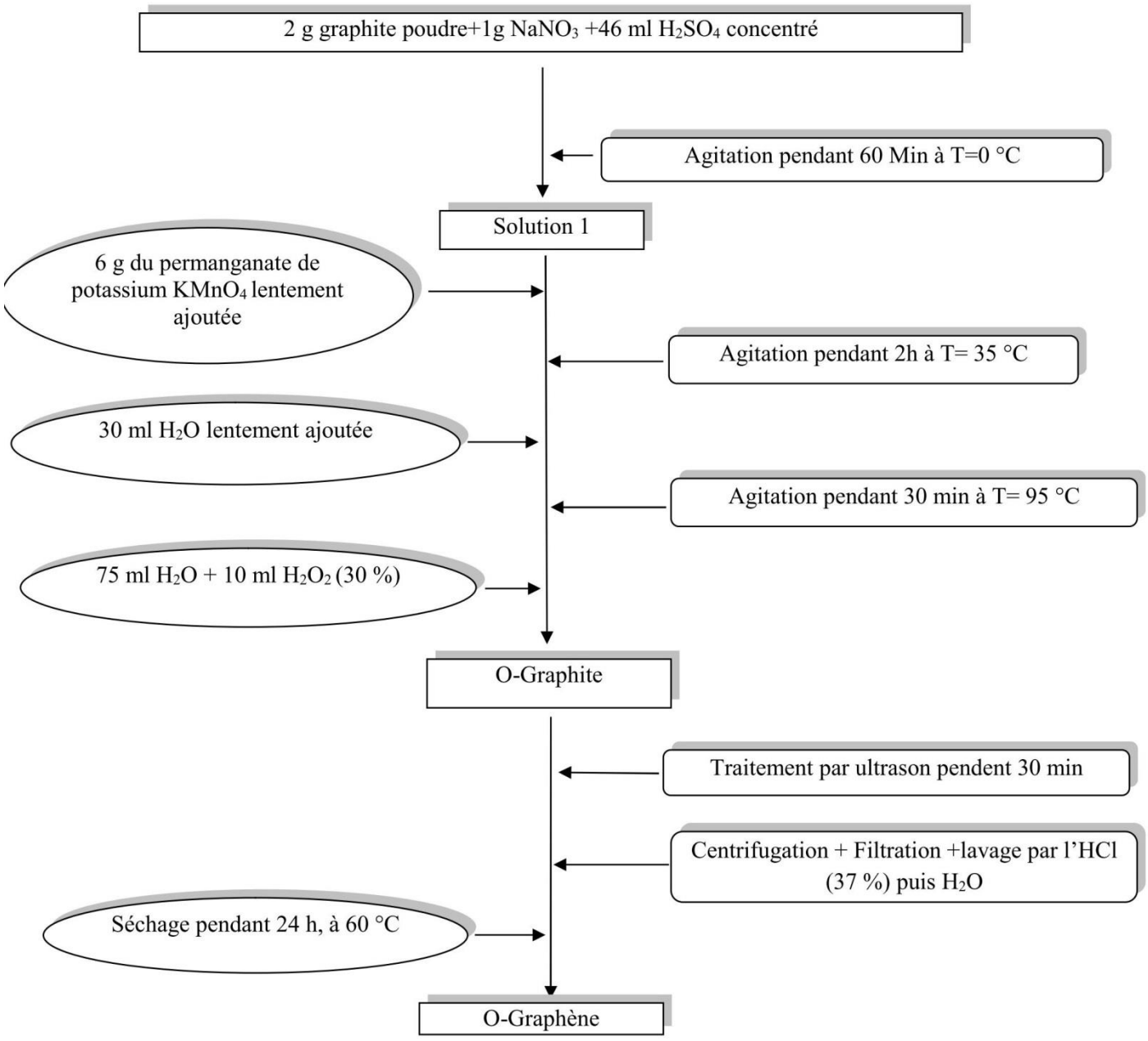


***Figure 24** : protocole de synthèse de l'oxyde de graphène (OG)*

3. Caractérisation

3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier (IRTF)

Dans les spectres du graphène et oxyde du graphène (OG), on peut observer un signal large situé à 3500-2800 cm^{-1} attribué à la vibration dans les groupes hydroxyle (O-H) et les molécules d'eau (H_2O), ainsi qu'un signal à 1038 cm^{-1} due à la vibration de déformation dans (C-OH), une bande de 1624 cm^{-1} représenté par des groupes C=O et un pic environ 950 cm^{-1} des groupes époxy (C-O-C).

Un signal vers 1607 et 1607 cm^{-1} peut être attribué à la liaison C = C. Pumera **[64]**.

Les signaux faibles situés à 2160 et 1960 cm^{-1} peuvent appartenir à des composés azotés et à des noyaux aromatiques, respectivement représenté dans le tableau 09 :

Tableau 09 : *Les faibles signaux situés à 2160 et 1960 cm^{-1} dans le spectre IR d'OG.*

Liaison	**Nombre d'onde**
Liaison C-H	985 et 910 cm^{-1}
Liaison ≡C-H	Entre 600 et 700 cm^{-1}
Liaison C-OH alcool primaire	Entre 1000 et 1080 cm^{-1}
Double liaison C=C aromatique	2 bandes vers 1600 cm^{-1} et 1 bande vers 1500 cm^{-1}
Liaison C-H	Vers 3050 cm^{-1}
Acides carboxyliques ionisés C=O	1ère bande entre 1550 et 1630 cm^{-1}
Liaison C-H de CHO	Entre 2700 et 2900 cm^{-1}

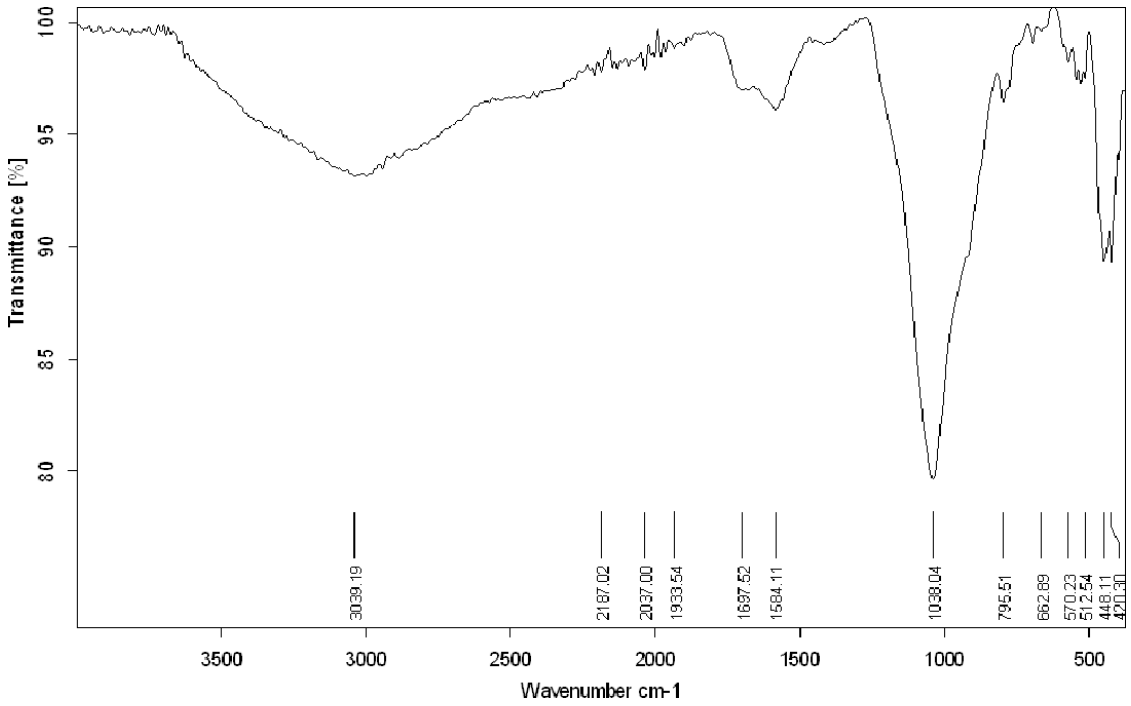


Figure 25: *IRTF d'OG.*

5.1. *Diffraction des rayons X (DRX) :*

L'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'exfoliation chimique totale des nano-feuillets de graphite a été confirmée par la diffraction des rayons X (DRX).

Le spectre des rayons-X de la poudre de graphite (**Figure 26**) montre la structure hexagonale selon l'orientation (002), comme a été révélé par le seul pic à 2θ = 26.4° qui correspond à un espacement d'environ 3,4 A° entre les plans de graphite.

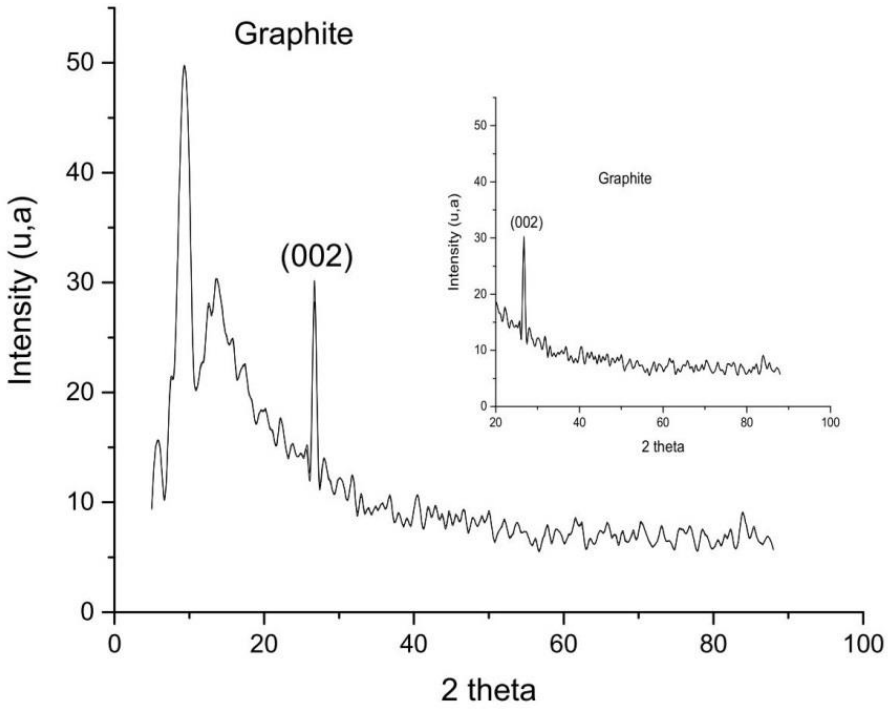


***Figure 26** : DRX du Graphite.*

Les spectres des rayons-X d'Oxyde de graphène (OG) (**Figures 27**) montrent l'absence du pic de diffraction en comparaison avec le graphite (2θ = 26,4°). Ce qui indique l'enlèvement de la **périodicité** dans la structure du Graphite exfolié. En effet, l'augmentation de l'espacement intercalaire suite à l'oxydation du graphite vient de l'intercalation des groupes contenant l'oxygène entre les couches du graphite affaiblissant ainsi les forces de van der Waals entre les couches ce qui permet une exfoliation facile via sonification dans un milieu aqueux.

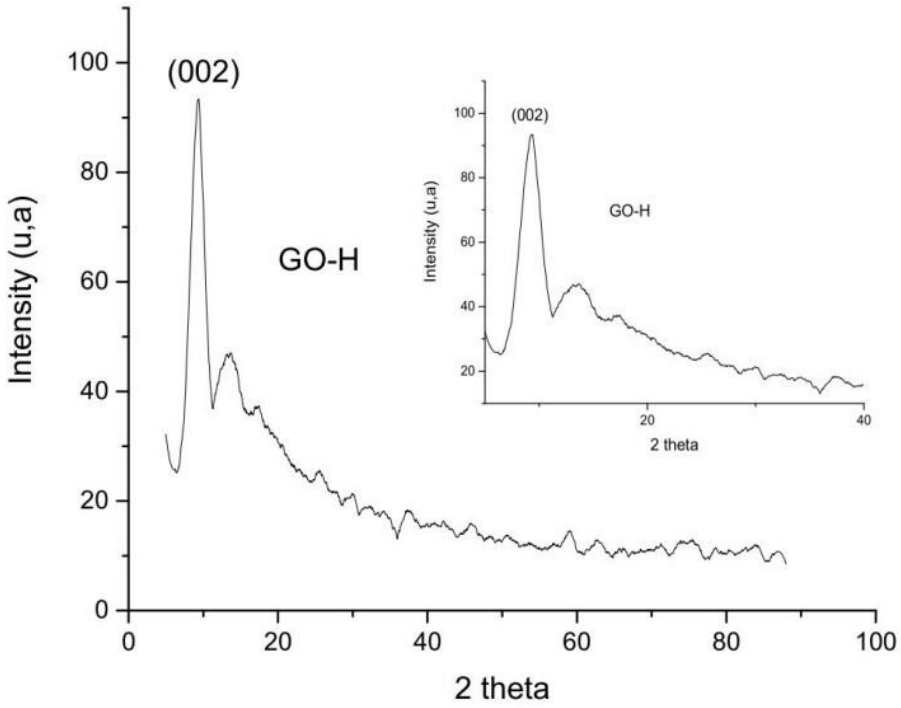


***Figure 27**: DRX d'OG.*

5.2. Microscope électronique à balayage (MEB) *:*

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surface, pratiquement de tous les matériaux solides. Il est l'un des instruments les plus disponibles pour étudier et analyser les caractéristiques structurales des nano-composites à l'échelle nanométrique. Dans cette étude, les observations par le MEB ont été utilisées pour analyser la morphologie et les caractéristiques structurales des « échantillons nano-composites, afin de vérifier l'état de nos matériaux étudiés.

Les **figures 28** montrent l'agrandissement des grains de graphite. Cette image de microscopie électronique à balayage montre une expansion plus homogène sur l'échantillon broyé.

D'apes les **figures 29** On voit bien que les images de nos produits montrent la forme dynamique d'Oxyde de graphène (OG) et confirme l'existence d'homogénéité dans la structure microscopique.

Ces images de microscopie électronique à balayage montrent des feuillets d'OG larges et intacts enchevêtrés les unes sur les autres. Avec un grossissement plus important.

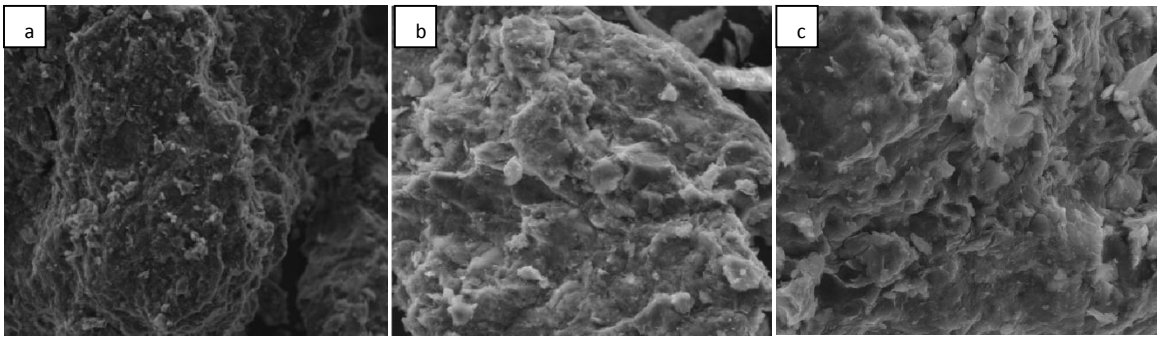


Figure 28 : *MEB du Graphite.*

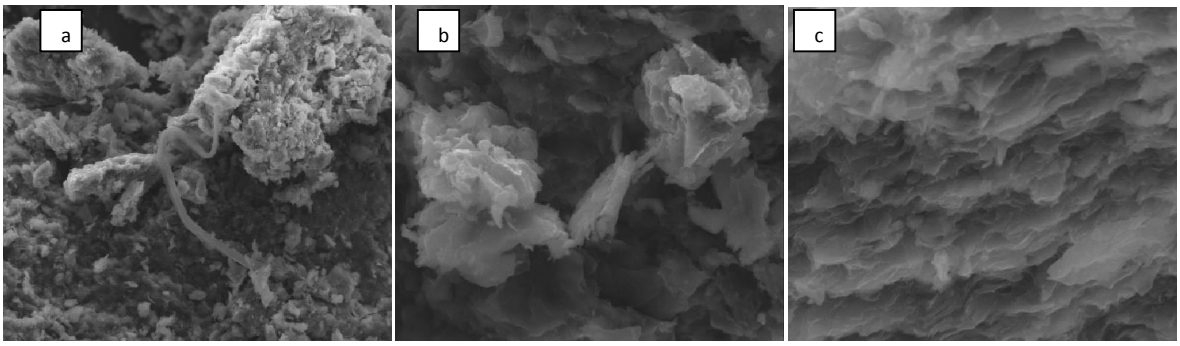


Figure 29*: MEB d'OG.*

III. Hydroxyde double lamellaire HDL :

1. Synthèse de Mg-Al-CO_3 :

Après avoir examiné les différentes méthodes de synthèse communément décrite dans la littérature pour la préparation des phases de type HDL, nous détaillerons la mise au points du protocole de synthèse des phases HDL préparées.

La première partie de ce travail, est consacré à la synthèse de l'Hydrotalcite (**HDL**) **Mg-Al- CO_3** avec un rapport de (**Mg/Al=3**).

2. Produits et réactifs utilisées

Nous avons préparé des **HDLs** à base des sels métalliques de Magnésium et d'Aluminium par la méthode de Co-précipitation en respectant la formule générale : **$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$**, et en utilisant les solutions décrites dans le tableau 10.

Tableau 10: *Les solutions utilisé dans la synthèse de l'Hydrotalcite Mg-Al-CO_3 (Mg/Al=3).*

Produits utilisés	Formule	Fournisseurs	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
chlorure de magnésium	$MgCl_2.6H_2O$	Panreac	203,31	95
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3.6H_2O$	Panreac	241.45	95
Carbonate de sodium (ou carbonate de soude)	Na_2CO_3	Biochem	105.99	99.8
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Haen	40	99

3. Matériels

La synthèse des HDLs nécessite l'utilisation de deux burettes de 25 ml, agitateur magnétique avec chauffage, pH mètre, Un ballon tricol de 1000 ml, éprouvette de 100 ml, trois béchers de 250 ml, fiole de 100 ml, erlenmeyer de 250 ml, entonnoirs, papier filtre, balance, spatule, verre à montre, pipette, pro pipette, thermomètre.

Le **tableau 11** résume les compositions molaires et les compositions massiques pour l'Hydrotalcite Mg/Al-CO_3 (Mg/Al=3).

Tableau 11 : *les compositions molaires et massiques des Hydrotalcite Mg-Al-CO_3 (Mg/Al=3).*

Formule	composition molaire (mol/l)	composition massique (g/ml)
$MgCl_2.6H_2O$	6.10^{-2}	**1.244g** dissoudre dans **100ml** l'eau distillée.
$AlCl_3.6H_2O$	2.10^{-2}	**0.5083g** dissoudre dans **100ml** l'eau distillée.
Na_2CO_3	0.5	**5.299g** dissoudre dans **100ml** l'eau distillée.
NaOH	1	**4.04g** dissoudre dans **100ml** l'eau distillée.

4. Protocole de Préparation

L'hydroxyde double lamellaire (Mg/Al-CO3) a été obtenu par la méthode de Co-précipitation décrite par Miyata et al à pH constant **(pH˜10)** qui est basée sur la précipitation simultané des sels métallique (Co-précipitation).

- **Une solution (A) :** contient un mélange de sel de chlorure de magnésium (Cation bivalent) [$MgCl_2.6H_2O$], et de sel de chlorure d'Aluminium (Cation trivalent) [$AlCl_3.6H_2O$], définie par un rapport molaire (Mg/Al=3), dissous dans 200ml d'eau bidistillée.
- **Une solution (B) :** contient une solution de carbonates de sodium [Na_2CO_3] et une solution d'hydroxydes de sodium [NaOH] dissous dans 200 ml d'eau bidistillée.

Au premier lieu, on fait le montage pour réaliser bien la synthèse de l'hydroxyde double lamellaire (illustré dans la **figure 30**) puis dans un ballon tri-col de 1000 ml on met 100 ml d'eau décarbonatée avec le pH mètre sous une agitation faible et chauffage à 60 °C, donc on arrête le chauffage et on augmente le degré d'agitation puis on ajoute simultanément les sels et les bases à condition de maintenir le **pH˜10**, lorsque la réaction de Co-précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60-70 °C pendant 15h afin de permettre l'apparition des cristaux. Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé, afin d'éliminer les ions en excès (Na^+,..). Puis le sécher.

La calcination a été effectuée à l'aide d'un four à une température de 450°C pendant 1h.

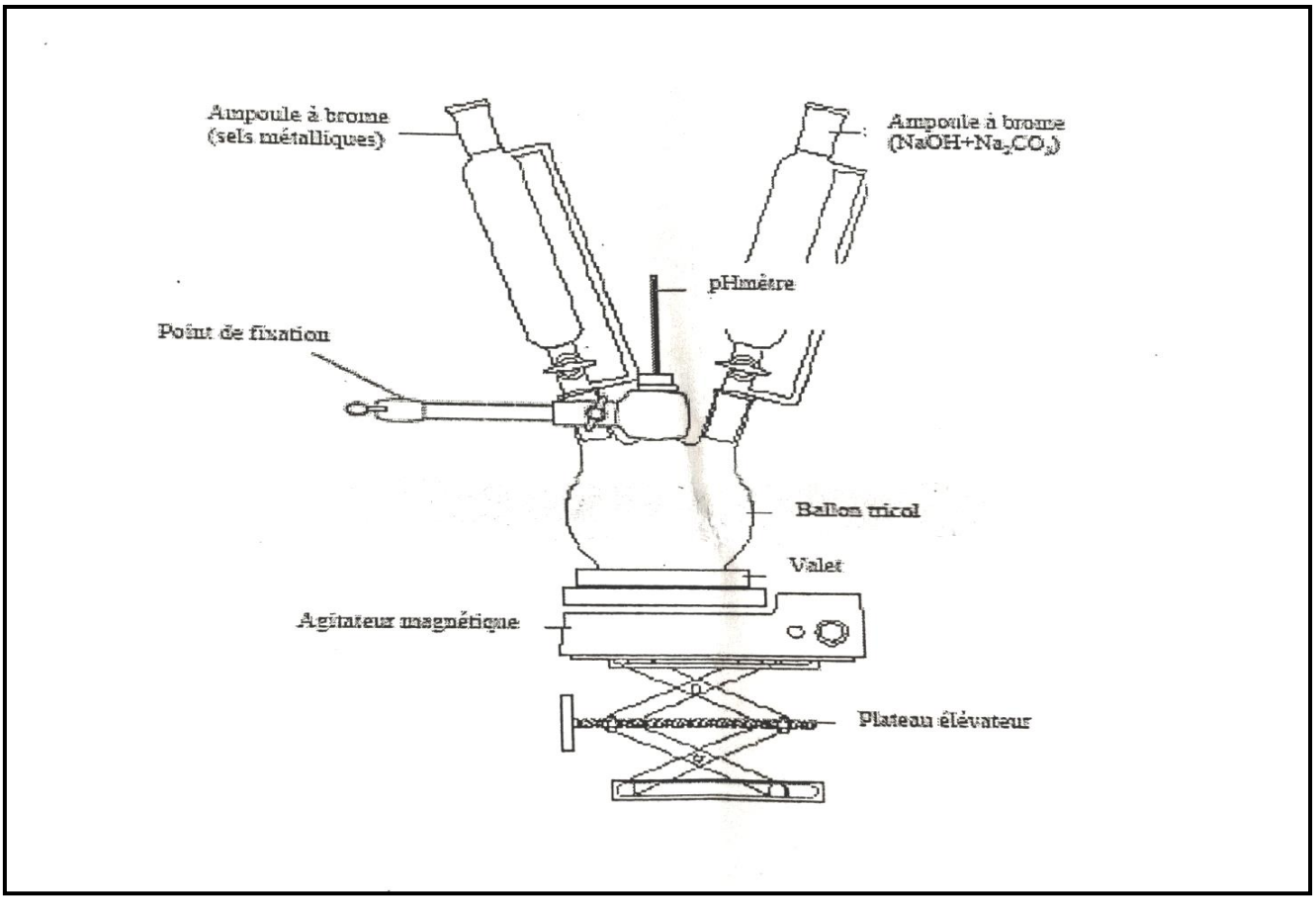


Figure 30: *Schéma explicatif sur le montage et synthèse de HDL (Méthode de préparation).*

5. L'intercalation de l'acide Taurinylphosphonique:

L'intercalation de l'acide a été faite par une réaction directe entre l'acide et l'HDL (échange anionique). A cet effet, L'acide Taurinylphosphonique est dissous dans l'eau et mélangés avec 20g pour l'HDL [Mg/Al-CO_3], en respectant le rapport (1/20). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24h. Il est filtré et séché pendant 48h à température ambiante.

6. Caractérisation

6.1. Diffraction des rayons X (DRX)*:*

Les spectres DRX sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre PANanalytical X'PERT Pro équipé d'une anticathode en CuKα, *(λ*=1.5418A˚*) le domaine observé de l'angle 2Θ est compris entre 5° et 70°*

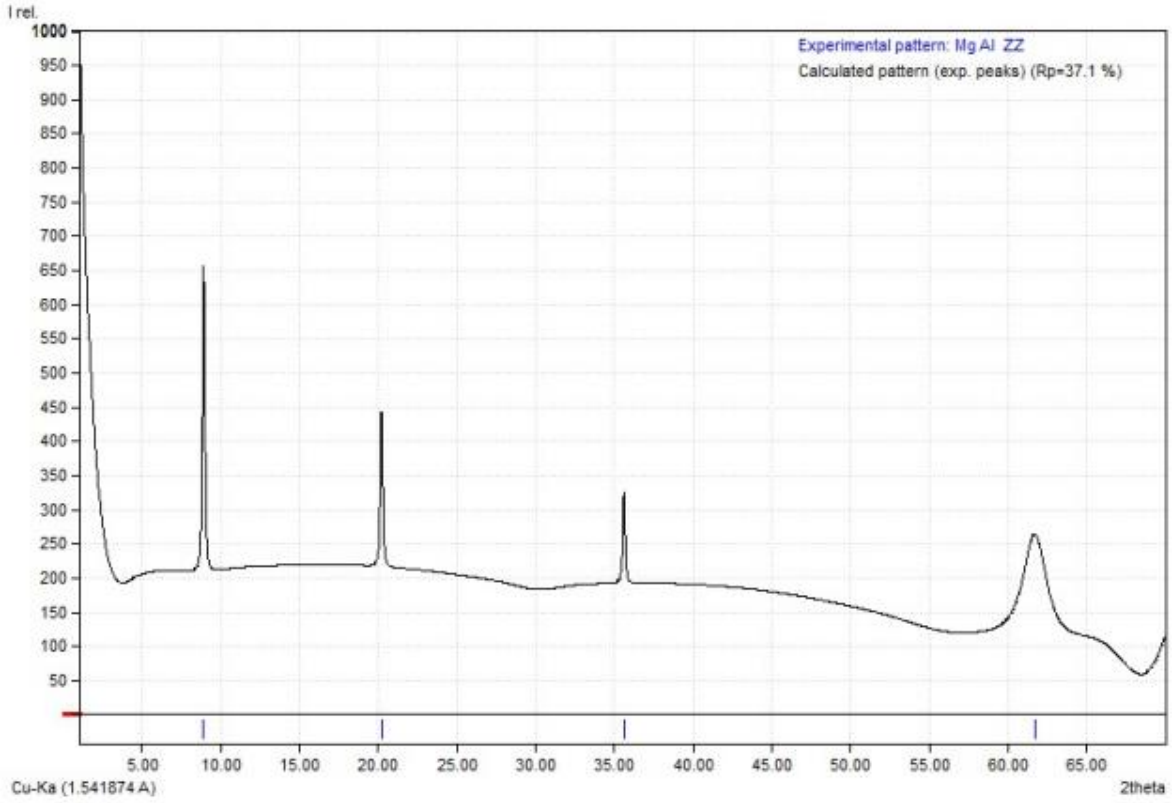


Figure 31 : *Spectre DRX du HDL non greffé Mg/Al-CO_3.*

Les pics caractéristiques observés du Mg/Al-CO_3 montrent que notre composé appartient aux Hydrotalcite avec des raies symétriques selon les plans hkl et des raies asymétriques correspondent à des valeurs d'angles élevés caractérisant une phase de type hydroxyde double lamellaire.

La valeur calculée de la distance (d_{003}) obtenu est de l'ordre de 9.90 Å, en accord avec celle trouvée dans la littérature **[65].** La raie de la réflexion (006), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de d_{006} = 4.39 Å.

L'analyse par diffraction au rayon X (XRD) de l'hydroxyde double lamellaire Mg/Al-CO_3 intercalé par l'acide Taurinylphosphonique a été faite et représentée dans la **figure 32**.

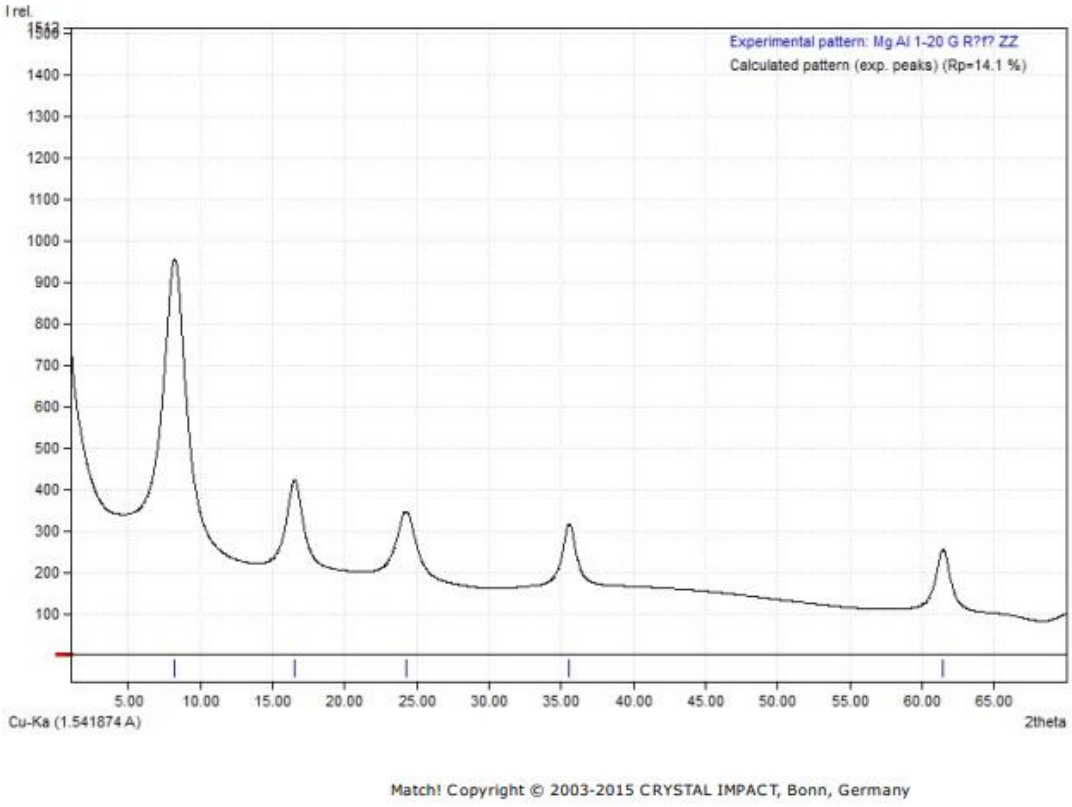


Figure32: *Spectre DRX du HDL greffé par l'acide Taurinylphosphonique***.**

La valeur calculée de la distance (d_{003}) obtenu est de l'ordre de 10.72 Å, en accord avec celle trouvée dans la littérature**.** La raie de la réflexion (006), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de d_{006} = 5.35 Å.

IV. Application à la rétention des ions mercuriques (Hg^{2+})

Dans cette partie, on a étudié la rétention des ions mercuriques Hg^{2+} par le nouveau matériau hybride Mg/Al-Taurinyl.

1. Droite d'étalonnage

Le protocole de complexation des ions du mercure Hg^{2+} est détaillé ci-dessous :

- ***Solution de zincon :***

On a dissout une masse m = 0.032 g dans un volume V= 0.5mL de soude (NaOH) (0.1M) ajusté par l'eau distillée à 25 mL, on obtient une solution rouge.

- ***Solution de mercure :***

On a dissout une masse m=0.032g de nitrate de mercure $Hg(NO_3)_2.H_2O$ dans 100mL d'eau distillé, on obtient une solution jaune.

- ***Solution tampon pH=8.2***

La solution a été obtenu a pH=8.2 consiste a mélangé deux solutions :

Un volume V=50mL d'une solution de nitrate de potassium (KNO_3) (0.2M) et un autre V=50mL d'une solution d'acide borique (H_3BO_3) (0.2M), puis on ajoute V=5.09 mL d'NaOH (0.2M) et on complète par l'eau distillé jusqu'à 200 mL.

En solution milieu tamponnée a pH=8.21, le zincon de couleur rouge, réagit avec les ions du mercure rapidement pour former un complexe de couleur bleu, qui absorbe dans le domaine visible (**λmax** = 620 nm).

Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 33** :

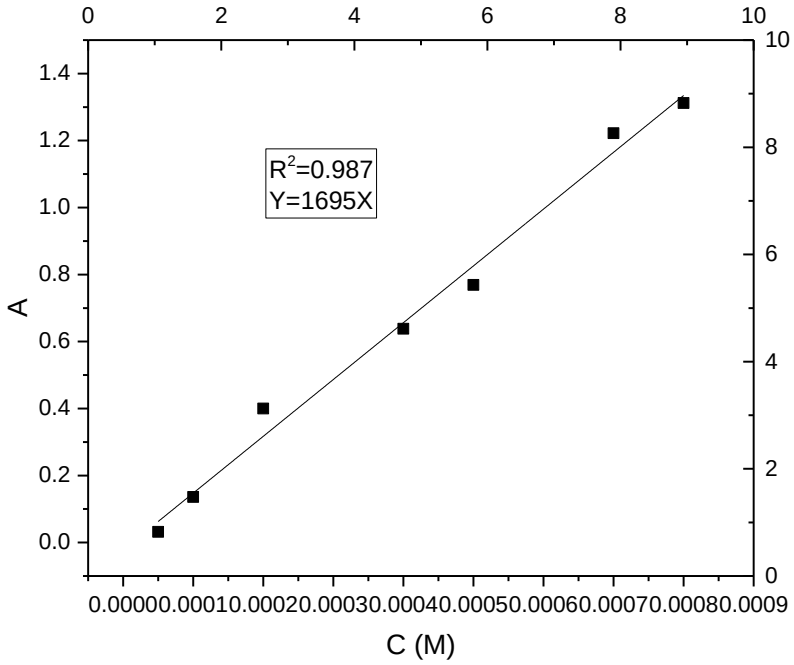


Figure 33: *courbe d'étalonnage de* Hg^{2+}

La courbe ci-dessus **figure 33** est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée.

Une concentration en mercure est prise égale à 10^{-4} M appartenant à la droite.

Le rendement d'extraction R, sera défini par la relation suivante :

$$\mathbf{R\ \%\ =\ \frac{Ai - Af}{Ai} \times 100}$$

2. Etude paramétrique de la rétention d'Hg^{2+} par Mg/Al-Taurinyl

Afin d'optimiser les conditions d'extraction de mercure, les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés.

2.1. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a un effet prépondérant sur la rétention des polluants ; pour ce faire, nous avons choisi trois vitesses. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 50 minutes avec une masse d'adsorbant de 0,1 g.

Les résultats sont résumés et représentés sur **la figure 34**

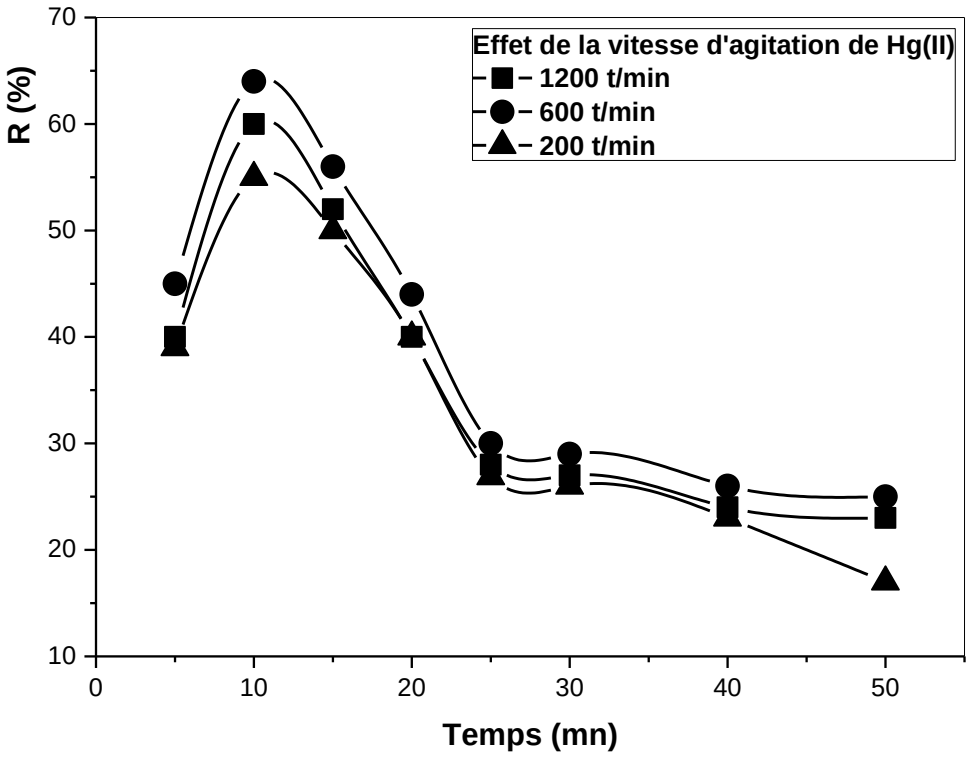


Figure 34 : *Evolution de la quantité de la rétention d'Hg (II) en fonction de la vitesse d'agitation*

Au vu des résultats obtenus, la vitesse moyenne est celle qui donne le meilleur rendement soit 65 %.

2.2. Effet de la concentration Hg^{2+}

Le graphe dans **la figure 35** montre l'effet des concentrations 10^{-4} M, 2.10^{-4} Met 5.10^{-4} M des ions mercuriques avec le temps d'agitation :

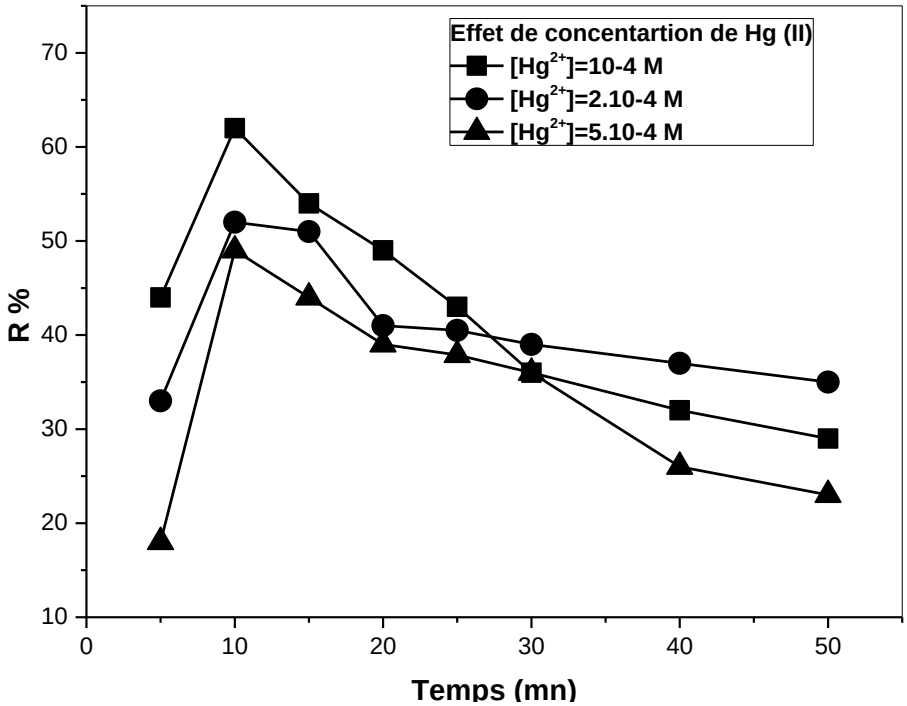


Figure 35 : Effet de concentration d'Hg (II) sur le rendement d'extraction.

Plus la concentration en cation métallique augmente plus le rendement est faible. Ceci peut être causé par les répulsions entres les cations et la saturation des sites.

2.3. Effet de la quantité d'adsorbant :

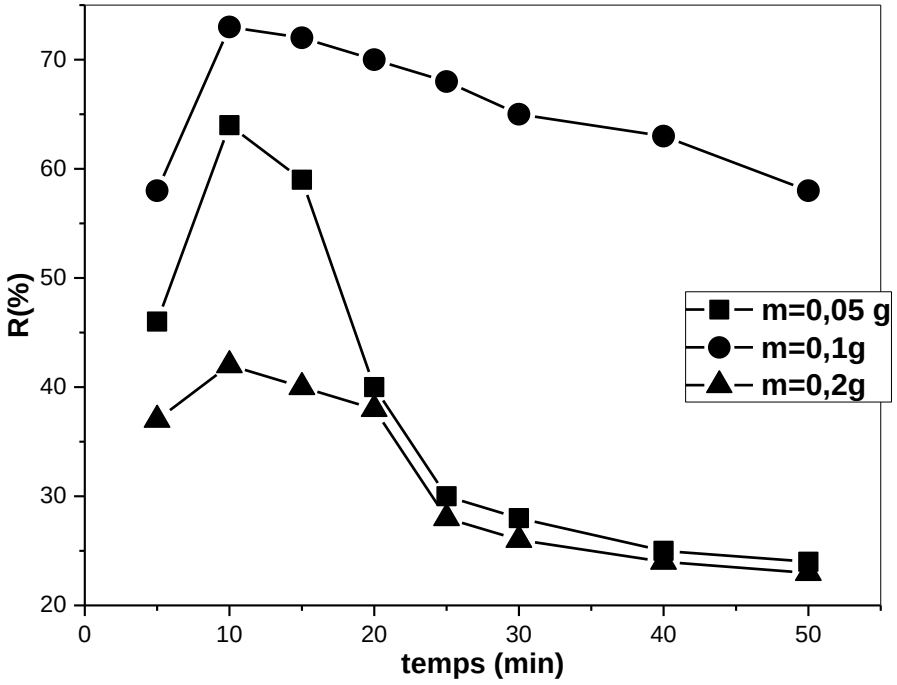


Figure 36 : *Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du* Hg^{2+}

D'après les résultats obtenus, La quantité de support de 0,1 g de notre HDL parait la meilleure masse qui nous a donné un meilleur rendement (R = 73 %).

2.4. Effet de pH

L'effet de pH est un paramètre très important pour le processus d'adsorption des ions mercuriques Hg^{2+} sur le nouveau matériau hybride et pour cela une solution d'acide nitrique HNO_3 a été ajoutée à la solution étudiée pour ajuster les différents pH. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur **la figure 37**:

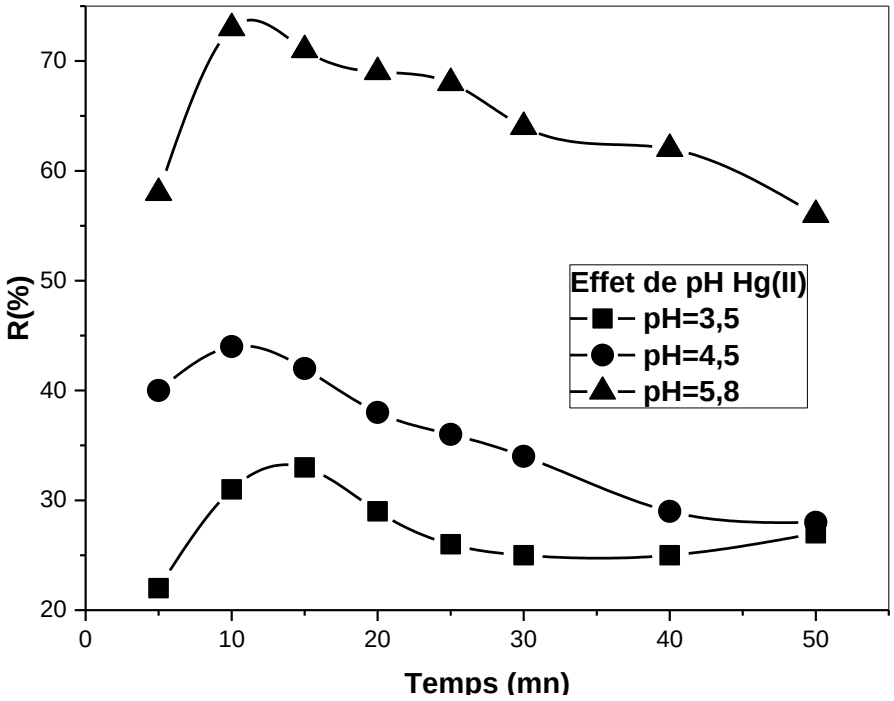


Figure 37: *Effet du pH de la solution aqueuse de l'Hg (II) au cours de la rétention.*

Le meilleur rendement obtenu est de pH = 5.8, cela est dû à la stabilité de notre hydroxyde double lamellaire dans les milieux basique que dans les milieux acides qui nous a donné une forme pâteuse.

2.5. Effet de l'ajout d'un sel

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de mercure est réalisée en variant la concentration de $NaNO_3$ (0.01, 0.1 et 1M). Les résultats obtenus sont regroupés et représentés dans **la figure 38**:

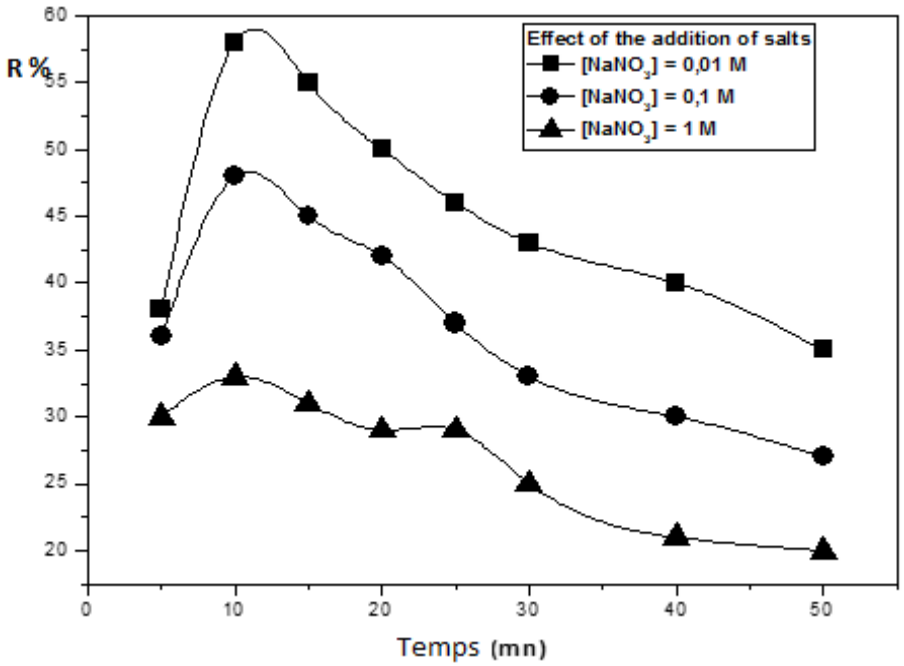


Figure 38 : *Effet de la force ionique sur la quantité d'extraction de l'Hg(II).*

Plus la concentration des sels augmente plus le rendement des ions mercuriques sur notre matériaux hybride diminue, cela est expliqué par la concurrence de l'ion commun libéré par le sel $NaNO_3$ en solution.

2.6. Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de l'ion mercurique a été étudié aux températures 25, 35, 40 et 50 °C, les résultats obtenus sont rassemblés et représentés dans **la figure 39**:

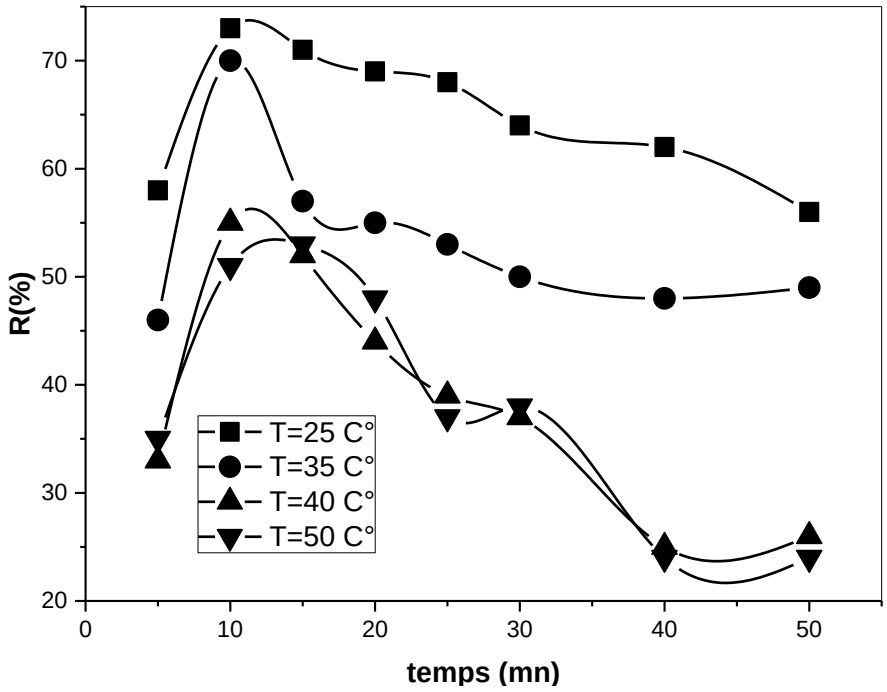


Figure 39 : *Effet de la température sur l'extraction de l'Hg (II).*

La rétention de Hg^{+2} est favorisée à température basse car l'adsorption est un phénomène exothermique ce qui est confirmé par les résultats de la **figure 39**.

3. Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH, ΔS et ΔG) de l'extraction des ions mercureux a été étudié à l'aide des relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° \quad (01)$$

$$\ln\Delta G° = -RT\ln K_d \quad (02)$$

De ces deux équations, on tire l'expression suivante:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \quad (03)$$

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est essentiel pour déterminer la nature du processus de rétention. La constante d'équilibre K_d peut être calculée à partir de la relation suivante:

$$\mathbf{K_d = \frac{qe\left(\frac{m}{V}\right)}{\left[C0 - qe\frac{m}{V}\right]}} \quad (\mathbf{04})$$

La capacité d'adsorption **(q)** des métaux lourds étudiés par le HDL greffé est déterminée par la relation suivante :

$$\mathbf{q\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{(Co - Ce).V.M}{m}} \quad (\mathbf{05})$$

$\mathbf{q_e}$: la capacité de sorption à l'équilibre

$\mathbf{C_0}$ et **Ce** sont respectivement les concentrations d'aluminium à l'état initial et à l'équilibre en $mol.l^{-1}$.

V: est le volume de la solution de mercure traitée (10 ml).

M : est la masse molaire de ($Hg(NO_3)_2$, H_2O).

m : est la masse de la HDL modifiée (0,1 g).

R : constante des gaz parfaits (R= 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$),

$\mathbf{K_d}$: est le coefficient de distribution d'Hg^{2+} entre les deux phases, aqueuse et solide.

Les paramètres thermodynamiques sont énumérés dans le tableau 12, où les valeurs **ΔG** ont été obtenues en traçant **ln K_d** en fonction de **1 / T**.

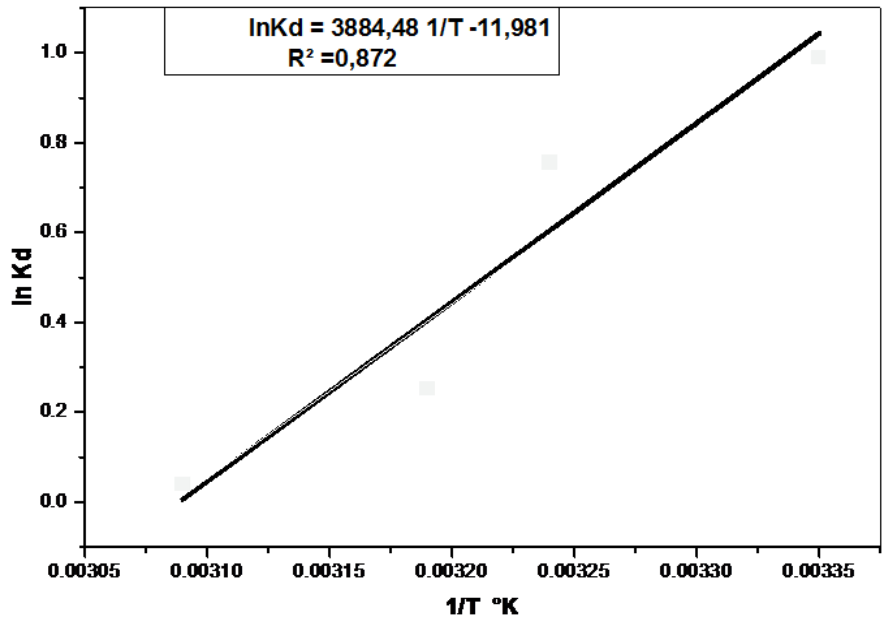


Figure 40 : *Evolution du Ln K_d en fonction de 1 / T.*

Tableau 12: *étude thermodynamique à 298 ° K.*

ΔH°(Kcal/mol)	ΔS° (Cal /mol .K	ΔG° (Kcal/mol)
- 7.72	**- 23.6**	**- 0.67**

Les résultats de l'étude thermodynamique montrent que:

- ✓ Les valeurs de **ΔG** sont négatives, ce qui nous laisse dire que l'adsorption des ions métalliques se fait d'une façon spontanée.
- ✓ La valeur négative de **ΔH** trouvée confirme que l'adsorption de l'ion métallique de Mercure sur l'hydroxyde double lamellaire greffé Mg/Al-Taurinyl est un processus exothermique.
- ✓ La valeur négative de **ΔS** indique l'existence de l'ordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant le processus d'adsorption**.**

4. Isotherme d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption est fondamentale et joue un rôle important dans la détermination de la capacité maximale d'adsorption. Afin de s'adapter au système considéré, un modèle adéquat pouvant reproduire les résultats expérimentaux obtenus, les modèles de Langmuir et Freundlich ont été considérés. Ces deux modèles sont les plus utilisés pour ajuster l'adsorption des métaux lourds.

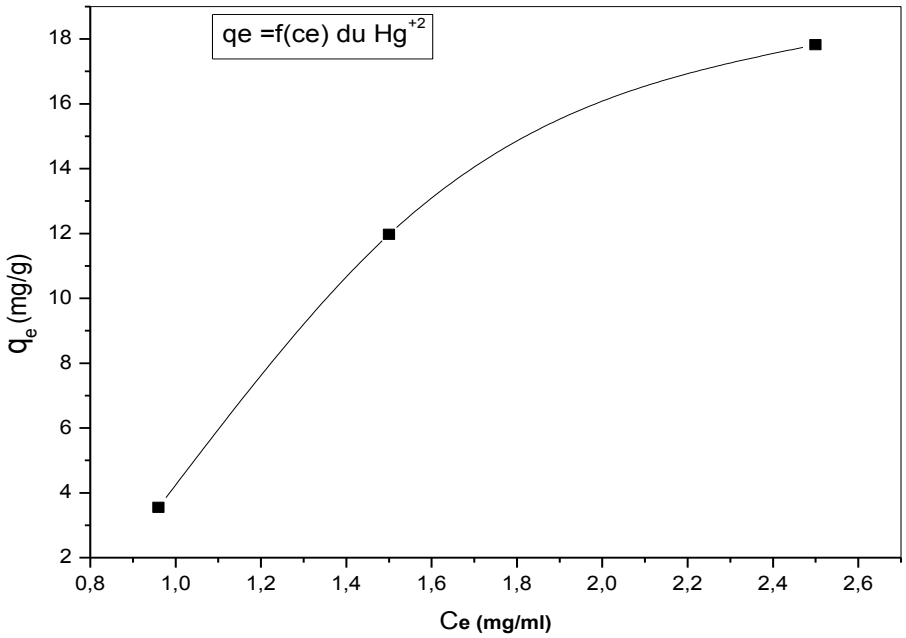


Figure 41 : *la représentation graphique de l'isotherme d'adsorption d'Hg (II)***.**

Sur la figure, les quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse en équilibre montrent que l'isotherme est de type L qui est obtenue lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat. Dans ce cas, l'adsorption du soluté sur le solide a lieu en monocouche.

4.1. L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est liée à l'adsorption d'adsorbats métalliques sur une surface contenant un nombre défini de sites ou de groupes de liaison. Mathématiquement, le modèle isotherme de Langmuir est défini par l'équation suivante :

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qm\,.KL\,.Ce} + \frac{1}{qm} \quad \textbf{(06)}$$

Où

$\mathbf{q_m}$ est la capacité monocouche de l'adsorbant et $\mathbf{K_L}$ est la constante d'adsorption de Langmuir. $\mathbf{q_m}$ et $\mathbf{K_L}$ peuvent être déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement on traçant $\mathbf{1 / q_e}$ par rapport à $\mathbf{1 / C_e}$.

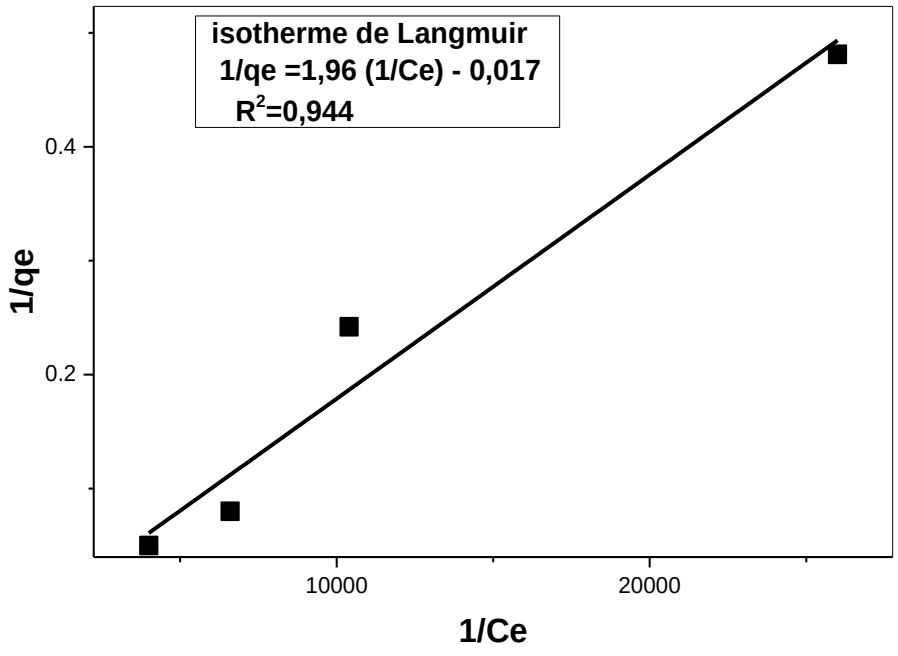


Figure 42 : *Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction de l'Hg (II).*

4.2. Isotherme de Freundlich

Ce modèle décrit des systèmes où l'adsorption se fait sur des surfaces hétérogènes avec des interactions entre les molécules adsorbées; la forme linéaire est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{Log\ q_e = log\ K_f + 1/n\ log\ C_e} \quad \mathbf{(07)}$$

La constante **(K_f)**, due à l'énergie de liaison, et le facteur d'hétérogénéité **(1 / n)** qui mesure l'écart par rapport à la partie linéaire sont déterminés à partir de courbe **log q_e** en fonction de **log C_e.** Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés sur **la figure 43** :

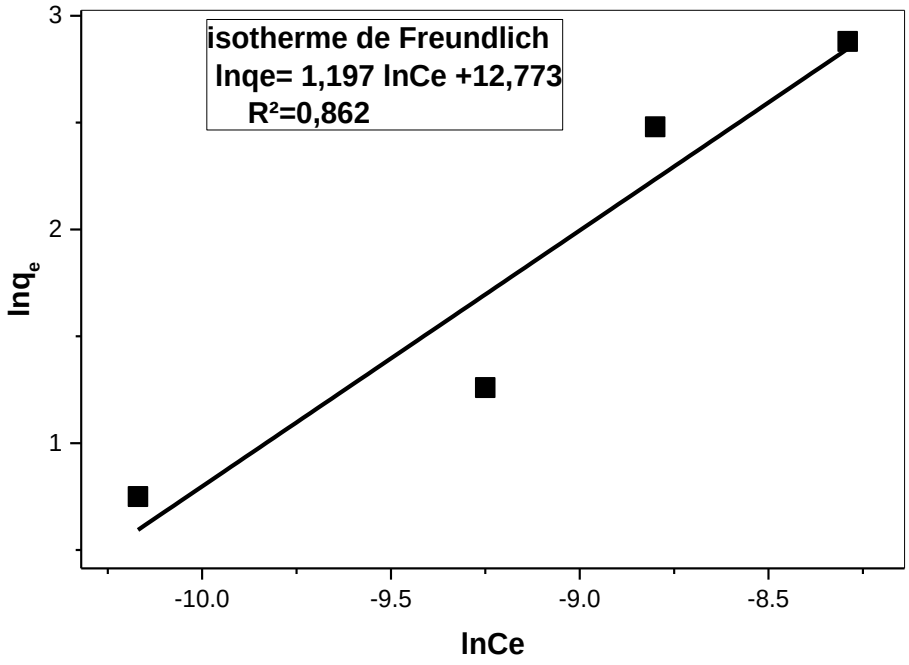


Figure 43 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'extraction d'Hg^{2+}.

Les données d'adsorption obtenues montrent que l'adsorption de Hg^{2+} par Mg / Al-Taurinyl suit le modèle de Langmuir.

5. Modèle cinétique

5.1. Pseudo premier ordre

Dans ce modèle (modèle de l'équation Lagergren), on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbé à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible La loi de vitesse s'écrit:

$$\mathbf{Ln\ (q_e - q_t) = Ln\ (q_e) - k_1 t \quad (08)}$$

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre et le temps d'agitation de l'extractant. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La courbe **$\mathbf{Ln\ (q_e - q_t)}$** en fonction du temps d'agitation est représentées dans **la figure 44** :

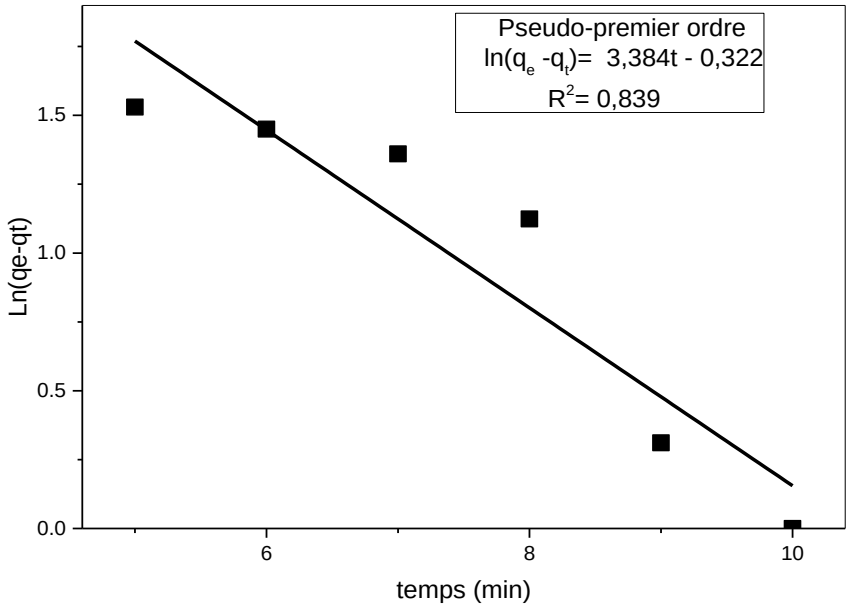


Figure 44 : *linéarisation du pseudo premier ordre.*

5.2. Pseudo deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre a pour équation mathématique la relation linéaire suivante:

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{qe2.K} + \frac{1}{qt} \quad \textbf{(09)}$$

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'extractant et le mercure. La courbe de **t / q_t** en fonction de **t** est présentée dans **la figure 45** :

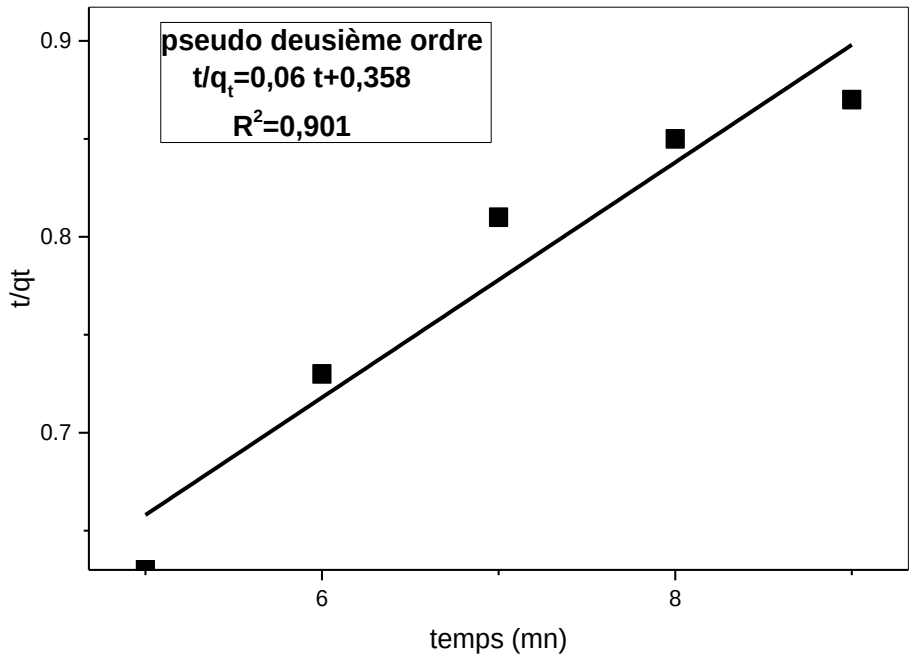


Figure 45 : linéarisation du pseudo second ordre.

La figure montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre.

Conclusion

Générale.

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail c'était la préparation des adsorbants qui sont un hydroxyde double lamellaire (HDL) carbonaté de type Hydrotalcite Mg/Al-CO_3, et l'oxyde de Graphène (OG). Et ensuite on fait le greffage de ce HDL par l'acide Taurinylphosphonique et puis on l'applique la rétention des ions mercuriques Hg(II).

Dans un premier temps, nous avons préparés et caractérisés l'HDL par DRX. Ce dernier a été greffé par l'acide Taurinylphosphonique et ensuite préparés et caractérisés OG par DRX et IR et MEB. Tandis que, dans la deuxième partie nous sommes intéressés à l'adsorption des ions Hg(II).

Nos tests ont eu pour l'objectif de déterminer les paramètres optimaux obtenus pour le **Mg/Al- Taurinylphosphonique** pour l'élimination des ions mercuriques Hg(II), qui sont :

- ✓ à une température 25°C.
- ✓ sous une agitation moyenne.
- ✓ une concentration de 10^{-4} M du mercure Hg(II).
- ✓ 0,1g d'HDL (masse de support).
- ✓ à un pH = 5.8.

En résumé, l'utilisation des propriétés adsorbants de HDL et OG pour l'élimination de ces polluants, nous semble être une solution intéressante pour l'avenir.

Références

Bibliographiques.

[1] Amrouche .L., Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des Polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire deMagister. 2011.

[2] BOUKHALFA.N., 2019.Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites. Thèse de Doctorat: Génie Chimique Université Ferhat Abbas - Setif1.128p.

,

[3] Rinkesh : Qu'est-ce que la pollution. [Article], disponible sur : https://www.conserve-energy-future.com/pollutiontypes.php, page consultée le : 23/04/2020.

[4] [Article] disponible sur : https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00922348/document, consulté le : 07/05/2020.

[5] Youssouf T., Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante.

[6] Azzouz A, Didi, M. Physico-chimie des Agents Complexant OrganophGFosphorés., Ed.Gama- IASI- Roumanie (1998).

[7] Andrade F. et M. P. Elizalde. Solvent Extraction and Ion Exchange., 23 (2005)85-99.

[8] Healy T. V., Melin. G., Handboch, Band 21 Teil D2. N° 21, Springer VerlagBerlin., (1975)360.

[9] CHEMRAK M., 2018. Elimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse par un nouvel adsorbant active. Mémoire d'doctorat: Génie des Procédés. *Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem*.169p.

[10] Masmoudi T., 2018.Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques. Application à deux effluents résiduaires. Thèse de doctorat:siences hydrauliques. Université Mohamed Khider – Biskra, 233p.

[11] Thomassin J.F, Touzé S. avec la collaboration de Baranger Ph. (2003) – Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments. BRGM/RP-51890-FR, 119 p., 20 fig., 4 ann.

[12] Rasmal H, Kermane Z., 2017. Modification de la bentonite par l'hexadecyltrimethylammonium. Thèse de master: chimie inorganique et environnement, Université Dr Moulay Tahar Saida, 101p.

[13] Khirani S, «Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption /échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation ». Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007.

[14] Marjorie C., Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).

[15] Karl W., Chimie organique. Edition Eyrolles, (1981).

[16] Slejko E, Dekker M., Adsorption Technology: a step by step approach to processevaluation and application, (1985), 135p.

[17] Yao-Tung et al, 2008, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques.

[18] *Recueil des normes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression.Tome 4ème édition AFNOR (1985).*

[19] BELKEBIR DJ., 2015. Elimination d'un colorant cationique par une biomasse activée. Mémoire de Master 2 : Analyse Spectrale En Chimie**,** Universite Abd El-Hamide Ibn Badis-Mostaganem**,** 39p.

[20] [Article]. Disponiblsur :https://www.anses.fr/fr/system/files/RCCP2002sa0097.pdf.

[21] Chitoure S.E : Chimie des surfaces introduction 0 la catalyse ,2emeadition, (1981), p 27.

[22] Huchon R : Activité photocatalytique de catalyseurs déposes surdifférents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteurspilote. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon, (2006), p 27.

[23] Meghchouche H,. 2019. Etude du premier principe d'adsorption du monoxyde de carbone (CO) sur la surface du sodium (Na). Mémoire de Master 2 : Physique de la matière condensée. Université 08 mai 1945 Guelma.56p.

[24] Montacer H : Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état, 1999.

[25] N.Senesi, J. The science of the total environment, 1992, 123-124, 63-76.

[26] Chiou C. T, Peters L. J,.Freed , V. H : J. Environmental science and technology,1979,11, 475 { 478.S. W. Karickho_, D. S. Brown, T. A. Scott, J. Water Research, 1997, 13, 241-248.

[27] El Azzouzi , 1999 ; Mechrafi , 2002.

[28] Tomlin. C: The pesticide manualm, 11ème edition, (1997), p28.

[29] Beckman. C : La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules, (1999), p 28.

[30] Slasli. M.A : Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat Université de Neuchâtel, (2002), p 28.

[31] Belkharchouche. Dj ; 2010. Adsorption du bore par les alumines modifiées Magister : Chimie Analytique Physique et Environnement, Universite Mentouri – Constantine, 20.21.22 p.

[32] Ruthven.D.M. *Princioples of adsorption and adsorption processes*. John Wiley and Sons. 1984.

[33] Suzuki. M. *Adsorption engineering*. Elsevier. 1990.

[34] Yang. R. T. *Gas separation by adsorption processes*. Butterworths. 1987.

[35] Zaaba N.I., Foo K.L , Hashim. U ,.Tan. S.J , Wei-Wen Liu,. Voon. C.H., 2017.Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence , [PDF].p:470.

[36] Flink, G., Arkiv Kemi Min Geol, 1910. **3**: p. 1-166.

[37] BOUDRA N, HACHECHE H., 2018.Synthèse et caractérisation de l'oxyde de graphène. Mémoire master 2:chimie des matériaux. Université A. MIRA – Béjaïa.64p.

[38] Brisebois. P , «Synthèse et fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène : préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques,» Chimie. Université du Québec à Montréal, Canada, Avril 2017.

[39] Laura, L., 2017. Ecotoxicité comparative de l'oxyde de graphène et d'autres nanoparticules de carbone chez des organismes aquatiques modèles : d'une évaluation en conditions monospécifiques vers l'étude d'une chaîne trophique expérimentale. Thèse doctorat: Universite De Toulouse.335p.

[40] Heyong. H. e. a , Jacek. K et al, «A new structural model for graphite oxide,» *Chemical Physics Letters,* vol. 287 (1–2), pp. 53-56, 1998.

[41] Gao. W, Alemany. L, Ci. L et Ajayan. P, «New insights into the structure and reduction of graphite oxide,» *Nature Chemistry,* vol. 1(5), pp. 403-408, 2009.

[42] Szabo. T, Berkesi. 0 et I. Dekany , «DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide,» *Carbon,* vol. 43(15), pp. 3186-3189, 2005.

[43] Majumder. M et al, «pH dependent isotropic to nematic phase transitions inChapitre I Introduction au graphène graphene oxide dispersions reveal droplet liquid crystalline phases,» *Royal Society of Chemistry,* vol. 50 (50), p. 6668–6671, 2014.

[44] Wang. J et al, «Ultraviolet dielectric hyperlens with layered graphene and boron ni tride,» *Journal of Materials Chemistry,* vol. 22, p. 15863, 2012.

[45] Szondy. D , *(January 31, 2016). "Graphene optical lens a billionth of a meter thick breaks the diffraction limit"*, newatlas.com. Retrieved 2017-02-18.

[46] *"Graphene Oxide for Nuclear Decontamination"*, Institute of Science In Society. Retrieved February 26, 2017.

[47] Ekiz. O , Urel. M et al, «Reversible Electrical Reduction and Oxidation of Graphene Oxide,» *ACS Nano,* vol. 5 (4), p. 2475–2482, 2011.

[48] Hummers, W.S., Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society, 80(6),* 1339.

[49] Brodie, B.C. (1859). On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149,* 249.

[50] Staudenmaier, L., (1898). Verfahrenzurdarstellung der graphitsaure. *Berichte der DeutschenChemischen Gesellschaft, 31 (2),* 1481-1487.

[51] Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A.,Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M. (20 1 0). Improved synthesis of graphene oxide.*ACS Nana, 4(8),* 4806-4814.

[52] Brian G., 2012. Relation composition-structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse : Chimie et Physique Moléculaires, Ecole doctorale SESAMES, 17 107p.

[53] Pierre V., 2014. Composition, Structure et Comportement électrochimique d'Hydroxydes Doubles Lamellaires au Cobalt : vers des applications en tant que matériaux d'électrodes. Thèse : Chimie, Sciences des matériaux, Université Blaise Pascal -Clermont-Ferrand, 16 17 34p.

[54] Ladmek A, Fares ,M.,2014. Etude structurale et texturale d'incorporation du cuivre dans une matrice HDL. Thèse Master 2 : Chimie inorganique et environnement. Université Dr Moulay Tahar de Saida.88p.

[55] Christophe v., 2001.caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés. Thèse :physico-chimie de la matiére condensée, université BORDEAUX I, 17..34p.

[56] Goswamee, R.L., et al., *Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides.* Applied Clay Science, 1998. **13**(1): p. 21-34.

[57] Lazaridis, N.K., *Sorption Removal of Anions and Cations in Single Batch Systems by Uncalcined and Calcined Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite.* Water, Air, & Soil Pollution, 2003. **146**(1): p. 127-139.

[58] Douglas A. Skoog, T.A.N., F. James Holler. (2003a). Spectrometry atomique par rayon X Dans Boeck, D. (dir.), *Principes d 'analyse instrumentale* (p. 278-280).

[59] Jacky, R. (20 13). Microscopie électronique à balayage Principe et équipement. [Article de base documentaire]. *Techniques de l'ingénieur Techniques d'analyse par imagerie, base documentaire : TIB387 DUO (ref.* article : p865). Récupéré de http ://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesure-analysesth1/ techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayagep865/

[60] Sylvain, L. et Éric, M. (2 007). Spectrométries laser en analyse et caractérisation. [Article de base documentaire]. *Techniques de l 'ingénieur Spectrométries, base documentaire : TIB390DUO (ref.* Article: p2685). Récupéré de http://www.techniques-

ingenieur.fr/basedocumentaire/ mesure –analyes th1/spectrometries-4239021 0/spectrometrie-laser-enanalyse-et-caracterisation-p2685.

[61] Kadari,M . ,2009. Recherche de la carence en vitamine D par Dosage cholécalciférol par RP-HPLC chez les enfants de 12 à 56 mois dans la wilaya de Tlemcen, CHU Tlemcen.Mémoire de magister : spectrochimie et méthodes d'analyse. Université Aboubker Belkaid de Telemcen.70p.

[62] Marie C., 2015. Structure et mécanisme d'élaboration de biomatériaux par complexation contrôlée de polysaccharides. Thèse doctorat : Matériaux Innovants UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1.234p.

[63] Hummers. W. Jr. Sm and Offeman. R. E , "Preparation of graphitic oxide," Journal of the American Chemical Society, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.

[64] Chua C.K., Sofer Z., Pumera M.: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the oxygen composition, Chem. Eur. J., 2012, 18, 13453-13459.

[65] Bayu W, Puji K, Tri Esti P, Is Fatima., 2015, Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. Procedia chemistry, 6 : p.21-26.