

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 :

DRISSI Kenza

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

Synthèse des HDLs et leurs matériaux hybrides et magnétique issus du greffage avec l'acide taurinylphosphonique et diamino dodecylphosphonique.

Application à la rétention du Hg^{2+} , UO_2^{2+} , propoxur et à l'activité antibactérienne

Soutenu le 16 /09/2020 devant le jury composé de :

Présidente	ZAOUI	Fatiha	MCA	Université de Saida
Encadrant	KAID	Mhamed	Professeur	Université de Saida
Examineur	MEDJAHED	Baghdad	MCA	Université de Saida

Remerciement

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Dieu avant tout.

Je remercie toutes les personnes qui ont été impliquées directement ou indirectement à la réalisation de ce mémoire, et qui l'ont rendu à la fois scientifiquement et humainement passionnante.

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement mon encadreur Mr Kaid M'hamed, professeur à l'université de Saida, pour son expertise, sa disponibilité, ses commentaires constructifs et sa guidance qui ont été essentiels à la réalisation de mon travail. La motivation et les connaissances scientifiques qu'il m'a transmises m'ont permis d'avancer et d'apprendre toujours tout au long de ce parcours.

Un grand merci aux doctoresse Hanene Ziani et Djamilia Ikhou pour leur aide, soutien, sympathie et enthousiasme.

Je désire aussi remercier les enseignants du département de chimie de la faculté des sciences de l'Université de Moulay Tahar de Saida, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Je voudrais remercier Mme ZAOUI Fatiha pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury.

Je suis très honorée par la présence de l'ensemble de mon jury de ce mémoire qui a accepté et pris la peine de lire et de juger mes travaux, notamment le rapporteur Mr MEDJAHED Baghdadⁿ pour avoir accepté d'être examinateur.

Je remercie énormément ma mère et mon père, qu'Allah l'accueille en son vaste paradis, pour leur amour, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel, à la fois moral et économique, qui m'a permis de réaliser les études que je voulais et par conséquent ce mémoire.

Mes sincères reconnaissances à Dr. AMMAM docteur en microbiologie à l'université Dr. MOULAY Tahar à Saïda, d'avoir transmis ses connaissances en partageant son savoir, ses orientations au cours de la réalisation de ce mémoire.

J'en arrive bien évidemment à remercier mes amis, en particulier DAOUDI Bachir BOUARFA Kaouthar, ROUGHY Rehab, BAKOUR Nesrine et SOLTANI Hamza pour leurs compréhensions et les moments de détente. Qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissance.

Dédicace

A la mémoire de mon père, celui qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager et à me protéger, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour lui. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde.

A la personne la plus chère au monde, le symbole de la tendresse et de la bonté, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère...

A mes très chers frères Abdelkrim et Tayeb

A mes copines Nesrine, Yasmine, Hanane, Kaouthar et Rehab

A toute la promotion chimie inorganique 2019/2020

A toutes les personnes proches de mon cœur

SOMMAIRE

Introduction générale		01
Partie A: Revue bibliographique		
Chapitre I: Aspects théoriques des effluents		02
	Introduction	02
I-1	Les métaux lourds	02
I-1-1	Généralités sur les métaux lourds	02
I-1-1-1	Définition	02
I-1-1-2	Sources	03
I-1-1-3	Pollution par les métaux lourds	04
I-1-1-3-1	Effet sur la santé	06
I-1-1-3-2	Effet sur l'environnement	06
I-1-2	Le mercure	06
I-1-2-1	Historique	06
I-1-2-2	Description générale	07
I-1-2-3	Propriétés	07
I-1-2-4	Applications	09
I-1-2-5	Toxicité	09
I-1-2-5-1	Effet sur la santé	09
I-1-2-5-6	Effet sur l'environnement	10
I-2	Les actinides	10
I-2-1	Généralités sur les actinides	10
I-2-1-1	Définition	10
I-2-1-2	Sources	12
I-2-1-3	Pollution par les actinides	12
I-2-1-3-1	Effet sur la santé	12
I-2-1-3-2	Effet sur l'environnement	12
I-2-2	Ion Uranyle	14
I-2-2-1	Définition et structure	14
I-2-2-2	Utilisation	16
I-2-2-3	Dangerosité	16
I-3	Les pesticides	17
I-3-1	Généralités sur les pesticides	17
I-3-1-1	Définition	17
I-3-1-2	Les propriétés physico-chimiques des pesticides	18
I-3-1-3	Classification des pesticides	18
I-3-1-4	Mode d'action	19
I-3-1-5	Applications	22
I-3-1-6	Toxicité	22
I-3-1-6-1	Effet sur la santé	23
I-3-1-6-2	Effet sur l'environnement	23
I-3-1-7	Le pesticide Propoxur	23
	Conclusion	24
	Références bibliographiques	25

SOMMAIRE

Chapitre II: Hydroxydes doubles lamellaires		28
	Introduction	28
II-1	Historique de la découverte des HDLs	28
II-2	Description structurale	30
II-2-1	Le feuillet (nature des cations M(II) et M(III))	31
II-2-2	La valeur de x	32
II-2-3	L'espace interfeuillet (nature des anions)	32
II-2-4	Les paramètres de maille	33
II-3	Propriétés des HDLs	34
II-4	Influence du rapport molaire M^{2+}/M^{3+} du mélange réactionnel	35
II-5	Méthodes de synthèses	35
II-5-1	Co-précipitation	35
II-5-1-1	Co-précipitation à faible sursaturation	36
II-5-1-2	Co-précipitation à forte sursaturation	36
II-5-2	Echange anionique	36
II-5-3	Reconstruction	37
II-5-4	Méthode hydrothermale	37
II-5-5	Microémulsion inverse	37
II-6	Applications	38
II-7	Greffage	39
II-8	Les adsorbants magnétisables	40
	Conclusion	41
	Références bibliographiques	42
Chapitre III: Aspects théoriques sur l'adsorption		44
	Introduction	44
III-1	Définition de l'adsorption	44
III-2	Types de l'adsorption	44
III-2-1	Adsorption chimique	44
III-2-2	Adsorption physique	45
III-2-3	Adsorption statique	46
III-2-4	Adsorption dynamique	46
III-3	Les facteurs influençant l'adsorption	46
III-3-1	Nature de l'adsorbat	46
III-3-2	Surface spécifique	47
III-3-3	Porosité	47
III-3-4	Polarité	47
III-3-5	pH	47
III-3-6	Température	47
III-4	Description du mécanisme d'adsorption	47
III-5	Isothermes d'adsorption	48
III-5-2	Modélisation des isothermes d'adsorption	50
III-5-2-1	Modèle de Langmuir	50
III-5-2-2	Modèle de Freundlich	52
III-5-2-3	Modèle de Temkin	53
III-5-2-4	Modèle de B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)	54

SOMMAIRE

III-6	Cinétique de l'adsorption	55
III-6-1	Modélisations des cinétiques d'adsorption	55
III- 6-1-1	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	55
III-6-1-2	Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	56
III-7	Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption	57
III-8	Applications	58
	Conclusion	58
	Références bibliographiques	59
Chapitre IV: Spectroscopie ultraviolette		60
	Introduction	60
IV-1	Principe	60
IV-2	Loi de Beer- Lambert	61
IV-3	Les limites de la spectrométrie UV-Visible	62
IV-3-1	Domaine spectral utilisé	62
IV-3-2	Déviation de la loi de Beer-Lambert	63
IV-4	Applications	63
IV-5	Avantages	63
IV-6	Instrumentation	64
IV-6-1	Spectrophotomètre mono-faisceau	64
IV-6-2	Spectrophotomètre à double-faisceau	65
IV-7	Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie	66
IV-7-1	L'Arsenazo III	67
IV-7-2	Le zincon	68
	Conclusion	69
	Références bibliographiques	70
Chapitre V: Activité antibactérienne		71
	Introduction	71
V-1	Définition des bactéries	71
V-2	Structure d'une cellule bactérienne	72
V-3	Les différents types de bactéries	73
V-3-1	Bactéries à Gram positif	73
V-3-2	Bactéries à Gram négatif	74
V-4	Croissance des bactéries	75
V-5	Infections bactériennes	76
V-6	L'effet antibactérien	76
V-7	Halo test	77
	Conclusion	77
	Références bibliographies	78
Partie B:	Etude expérimentale	
Chapitre I: Produits et matériels		79
	Introduction	79
I-1	Produits chimiques utilisés	79

SOMMAIRE

I-2	Matériels et verreries utilisés	80
I-3	Préparation des solutions	80
I-3-1	Préparation de la solution de Zincon à $2,7 \times 10^{-3} \text{ mole.L}^{-1}$	80
I-3-2	Préparation de la solution d'Arsénazo (III) à $10^{-2} \text{ mole.L}^{-1}$	80
I-3-3	Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 8,2$	80
I-3-4	Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 2,07$	81
I-3-5	Préparation d'une solution de Hg^{2+} de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	81
I-3-6	Préparation d'une solution de UO_2^{2+} de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	81
I-3-7	Préparation d'une solution du pesticide de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	81
Chapitre II: Préparation et caractérisation des matériaux		82
	Introduction	82
II-1	Préparation de l'HDL Zn-Al-CO_3	82
II-1-1	Mode opératoire	82
II-1-2	Caractérisation	82
II-2	Préparation de l'acide taurinylphosphonique	83
II-2-1	Mode opératoire	83
II-2-2	Caractérisation	84
II-3	Préparation du matériau hybride	84
II-3-1	Greffage par l'acide taurinylphosphonique	84
II-3-1-1	Mode opératoire	84
II-4	Préparation de Zn-Al-SO_4	84
II-4-1	Mode opératoire	84
II-4-2	Caractérisation	85
II-5	Préparation de l'HDL Zn-Al-DDPA	85
II-5-1	Mode opératoire	85
II-5-2	Caractérisation	85
II-6	Préparation de l'HDL Zn-Al-CO_3 par micro-émulsion	89
II-6-1	Mode opératoire	89
II-6-2	Caractérisation	89
II-7	Préparation de l'HDL Zn-Al magnétique	90
II-7-1	Mode opératoire	90
Chapitre III: Etudes paramétriques		91
III-1	Etude paramétrique de la rétention du Hg^{2+}	91
III-1-1	Etude paramétrique des ions mercure Hg^{2+}	91

SOMMAIRE

III-1-1-1	Courbe d'étalonnage	91
III-1-2	Etude paramétrique de la rétention du Hg ²⁺ par Zn-Al-TPA	92
III-1-2-1	Effet de la vitesse d'agitation	92
III-1-2-2	Effet de la quantité du support	93
III-1-2-3	Effet de la concentration du Hg ²⁺	93
III-1-2-4	Effet de pH	94
III-1-2-5	Effet de la force ionique	94
III-1-2-6	Effet de la température	96
III-1-2-7	Etude thermodynamique	96
III-1-2-8	Isothermes de l'adsorption	97
III-1-2-8-1	Isotherme de Langmuir	98
III-1-2-8-2	Isotherme de Freundlich	98
III-1-2-9	Modèles cinétiques	99
III-1-2-9-1	Modèle cinétique de pseudo premier ordre	99
III-1-2-9-2	Modèle cinétique de pseudo second ordre	100
III-1-2-10	Effet de la désorption de mercure	101
III-1-2-11	Effet de régénération du matériau vis à vis des ions mercure	101
Chapitre III.2: Etude paramétrique de la rétention de UO₂²⁺		102
III-2-1	Etude paramétrique des ions Uranyle UO ₂ ²⁺	102
III-2-1-1	Courbe d'étalonnage	102
III-2-2	Etude paramétrique de la rétention de UO ₂ ²⁺ par Zn-Al-TPA	103
III-2-2-1	Effet de la vitesse d'agitation	103
III-2-2-2	Effet de la quantité du support	103
III-2-2-3	Effet de la concentration de UO ₂ ²⁺	104
III-2-2-4	Effet de pH	104
III-2-2-5	Effet de la force ionique	105
III-2-2-6	Effet de la température	105
III-2-2-7	Etude thermodynamique	106
III-2-2-8	Isothermes de l'adsorption	106
III-2-2-8-1	Isotherme de Langmuir	107
III-2-2-8-2	Isotherme de Freundlich	107
III-2-2-9	Modèles cinétiques	108

SOMMAIRE

III-2-2-9-1	Modèle cinétique de pseudo premier-ordre	108
III-2-2-9-2	Modèle cinétique de pseudo second-ordre	108
III-2-2-10	Effet de la désorption de UO_2^{2+}	109
III-2-2-11	Effet de régénération du matériau vis à vis des ions uranyle	109
Chapitre III.3: Etude paramétrique de la rétention du pesticide propoxur		110
III-3-1	Etude paramétrique du pesticide	110
III-3-1-1	Courbe d'étalonnage	110
III-3-2	Etude paramétrique de la rétention du pesticide par Zn-Al (ME)	110
III.3-2-1	Effet de la vitesse d'agitation	110
III.3-2-2	Effet de la quantité du support	111
III.3-2-3	Effet de la concentration du pesticide	112
III.3-2-4	Effet de pH	112
III.3-2-5	Effet de la force ionique	113
III.3-2-6	Effet de la température	113
III.3-2-7	Etude thermodynamique	114
III.3-2-8	Isothermes de l'adsorption	115
III-3-2-8-1	Isotherme de Langmuir	115
III-3-2-8-2	Isotherme de Freundlich	116
III-3-2-9	Modèles cinétiques	116
III-3-2-9-1	Modèle cinétique de pseudo premier-ordre	116
III-3-2-9-2	Modèle cinétique de pseudo second-ordre	117
III-3-2-10	Effet de la désorption du pesticide	118
III-3-2-11	Effet de régénération du matériau vis à vis du pesticide	118
Chapitre IV: Activité biologique		120
	Introduction	120
IV-1	Matériels chimiques	120
IV-2	Souches microbiennes	120
IV-3	Milieus de culture	120
IV-4	Préparation de l'inoculum	121
IV-5	La méthode de diffusion en milieu solide	121
IV-5-1	Ensemencement	121
IV-5-2	Dépôts des matériaux	121
IV-5-3	La lecture des résultats	122
IV-6	Les résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion	122
	Références bibliographiques	128
Conclusion générale et perspectives		129

ABREVIATIONS

Hg: Mercure

Hg⁰: Mercure élémentaire

Hg⁺: Ion mercureux

Hg²⁺: Ion mercurique

An: Actinides

U: Uranium

UO₂: l'Urane (oxyde uraneux)

UO₂²⁺: Ion uranyle

OMS: Organisation mondiale de la santé

HDL: Hydroxyde Double Lamellaire

HT: Hydrotalcite

pH: Potentiel hydrogène

M²⁺: Cation divalent

M³⁺: Cation trivalent

CP: Co-précipitation

Me: Micro-émulsion

Q_a: Quantité adsorbée

C₀: Concentration initiale de l'adsorbat

C_e: Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

m: Masse de l'adsorbant en gramme

V: Volume prélevé de la solution

Q_{max}: quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide

b: Constante de Langmuir

R_L: Facteur de séparation

K_F: Constante d'équilibre de Freundlich

V_m: Volume adsorbé au complètement de la monocouche

P₀: Pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience

t: Temps de contact

k₁: Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre

k₂: Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre

ABREVIATIONS

h : Vitesse de sorption initiale

K_d: Coefficient de distribution

R: Constante des gaz parfaits

T: Température

ΔH: Enthalpie

ΔS: Entropie

ΔG: Energie libre

E: Energie de l'état excité

E₁: Energie à l'état fondamental

h: Constante de Planck

ν: Fréquence de la radiation

c: Vitesse de la lumière

I: Intensité du faisceau émergent

I₀: Intensité du faisceau incident

A: Absorbance.

ε_λ: Coefficient d'extinction molaire

l: Longueur du trajet optique dans la solution traversée

C: Concentration molaire de la solution

UV-Vis: Spectroscopie ultraviolette et visible

Az (III): Arsenazo III

R: Rendement

TPA: acide taurinylphosphonique

DDPA: acide diamino dodecylphosphonique

GN: Gélose nutritif

LISTE DES FIGURES

Figures	Titres	Numéro de page
Figure 01	Classification périodique des éléments	03
Figure 02	Le mercure	07
Figure 03	Tableau périodique représentant la famille des actinides	11
Figure 04	L'acétate d'uranyle	14
Figure 05	Modèle de l'ion UO_2^{2+}	15
Figure 06	Déchets radioactifs dans la région de Baotou	17
Figure 07	La structure du propoxur	24
Figure 08	Hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4H_2O$)	29
Figure 09	Spectre DRX de la structure d'hydrotalcite	29
Figure 10	Schéma de l'empilement des feuillets dans les HDLs	30
Figure 11	Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet HDL	32
Figure 12	Les paramètres de maille d'un HDL	33
Figure 13	Schéma représentative de la micro-émulsion	37
Figure 14	les différentes applications des HDLs	39
Figure 15	Schéma général sur le phénomène d'adsorption	44
Figure 16	Schéma de l'adsorption physique	45
Figure 17	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau	48
Figure 18	Classification des isothermes d'adsorption	49
Figure 19	Modèle d'adsorption en monocouche	51
Figure 20	Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir	51
Figure 21	Linéarisation des résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de Freundlich	53
Figure 22	Modèle d'adsorption en multicouches	54
Figure 23	Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.	60

LISTE DES FIGURES

Figure 24	Faisceau de rayonnement UV	62
Figure 25	Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.	65
Figure 26	Schéma du principe d'un spectrophotomètre à double-faisceau.	66
Figure 27	Molécule d'Arsenazo III	67
Figure 28	Structure du zincon	69
Figure 29	Exemples de bactéries couramment rencontrées dans la nature	72
Figure 30	Morphologie des bactéries	73
Figure 31	Paroi bactéries à Gram positif	74
Figure 32	Paroi des bactéries à Gram négatif	75
Figure 33	Spectre IR du HDL Zn-Al-CO ₃	82
Figure 34	Spectre DRX du Zn-Al-CO ₃	83
Figure 35	Molécule de l'acide taurinylphosphonique	83
Figure 36	Caractéristiques de l'acide taurinylphosphonique	84
Figure 37	Spectre IR de HDL Zn-Al-SO ₄	85
Figure 38	Spectre FTIR du Zn-Al-DDPA	86
Figure 39	Spectres DRX du Zn-Al HDL et Zn-Al-DDPA	86
Figure 40	Isothermes d'adsorption/désorption du Zn-Al-DDPA	88
Figure 41	Spectre DRX du Zn-Al (ME)	89
Figure 42	Courbe d'étalonnage du Hg ²⁺	91
Figure 43	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Hg ²⁺	92
Figure 44	Effet de la quantité du support sur la rétention du Hg ²⁺	93
Figure 45	Effet de la concentration de Hg ²⁺	93
Figure 46	Effet du pH sur la rétention du Hg ²⁺	94
Figure 47	Effet de la force ionique sur la rétention du Hg ²⁺	95
Figure 48	Effet de la température sur la rétention de Hg ²⁺	96

LISTE DES FIGURES

Figure 49	LnKads en fonction de 1/T	96
Figure 50	Isotherme d'adsorption du Hg ²⁺	97
Figure 51	Linéarisation de Langmuir	98
Figure 52	Linéarisation de Freundlich	99
Figure 53	Cinétique de pseudo premier-ordre	99
Figure 54	Cinétique de pseudo second-ordre	100
Figure 55	Effet de la désorption sur Hg ²⁺	101
Figure 56	Effet de l'activité du matériau sur la rétention de Hg ²⁺	101
Figure 57	Courbe d'étalonnage de UO ₂ ²⁺	102
Figure 58	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de UO ₂ ²⁺	103
Figure 59	Effet de la quantité du support sur la rétention de UO ₂ ²⁺	103
Figure 60	Effet de la concentration de UO ₂ ²⁺	104
Figure 61	Effet du pH sur la rétention de UO ₂ ²⁺	104
Figure 62	Effet de la force ionique sur la rétention de UO ₂ ²⁺	105
Figure 63	Effet de la température sur la rétention de UO ₂ ²⁺	105
Figure 64	LnKads en fonction de 1/T	106
Figure 65	Isotherme d'adsorption de UO ₂ ²⁺	106
Figure 66	Linéarisation de Langmuir	107
Figure 67	Linéarisation de Freundlich	107
Figure 68	Cinétique de pseudo premier-ordre	108
Figure 69	Cinétique de pseudo second-ordre	108
Figure 70	Effet de la désorption sur UO ₂ ²⁺	109
Figure 71	Effet de l'activité du matériau sur la rétention de UO ₂ ²⁺	109
Figure 72	Courbe d'étalonnage du pesticide propoxur	110
Figure 73	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du propoxur	111

LISTE DES FIGURES

Figure 74	Effet de la quantité du support sur la rétention du propoxur	111
Figure 75	Effet de la concentration du pesticide sur le rendement de la rétention du propoxur	112
Figure 76	Effet du pH sur le rendement de la rétention du propoxur	112
Figure 77	Effet de l'ajout des sels sur le rendement de la rétention du propoxur	113
Figure 78	Effet de la température sur le rendement de la rétention du propoxur	114
Figure 79	$\ln K_{ads}$ en fonction de $1/T$	114
Figure 80	Isotherme d'adsorption du pesticide propoxur	115
Figure 81	Linéarisation de Langmuir	115
Figure 82	Linéarisation de Freundlich	116
Figure 83	Linéarisation du pseudo premier ordre	117
Figure 84	Linéarisation du pseudo second ordre	117
Figure 85	Effet de la désorption de pesticide	118
Figure 86	Effet de l'activité du matériau sur la rétention du pesticide	118
Figure 87	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre l' <i>Escherichia.Coli</i>	122
Figure 88	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre la <i>Streptocoque</i>	123
Figure 89	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre la <i>Bacillus</i>	124
Figure 90	Histogramme représente les zones d'inhibition des souches bactériennes d' <i>Escherichia Coli</i>	126
Figure 91	Histogramme représente les zones d'inhibition des souches bactériennes de la <i>Streptocoque</i>	126
Figure 92	Histogramme représente les zones d'inhibition des souches bactériennes de la <i>Bacillus</i>	127

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titres	Numéro de page
Tableau 01	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	04
Tableau 02	Emission anthropogène de quelques métaux lourds dans l'environnement (milliers de tonne/an)	05
Tableau 03	Normes de rejet d'effluent en Algérie	05
Tableau 04	Propriétés du Mercure	08
Tableau 05	Effet des espèces mercuriques sur l'être humain	10
Tableau 06	Les différentes familles chimiques des pesticides	20,21,22
Tableau 07	Effet du rapport molaire R sur la formation des HDLs	35
Tableau 08	Une comparaison des propriétés physico-chimiques des HDLs Zn-Al synthétisés par microémulsion et par co-précipitation	38
Tableau 09	Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	45
Tableau 10	Couleur des complexes d'arsenazo III avec les éléments	68
Tableau 11	Réactifs utilisés	79
Tableau 12	Matériels utilisés	80
Tableau 13	La composition chimique du Zn-Al HDL et du Zn-Al-DDPA	87
Tableau 14	Surface spécifique et la taille des pores du Zn-Al HDL et Zn-Al-DDPA	88
Tableau 15	Paramètres thermodynamiques de la rétention de Hg^{2+} à 298 K	97
Tableau 16	Paramètres thermodynamiques de la rétention de UO_2^{2+} à 293 K	106
Tableau 17	Paramètres thermodynamiques de la rétention du propoxur à 298 K	114
Tableau 18	Résultats des tests antibactériens des matériaux adsorbants contre les taches bactériennes	125

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau et l'environnement sont menacés par la pollution qu'elle soit d'origine industrielle, urbaine, ou naturelle. En effet un grand nombre de composés toxiques y sont solubles à des concentrations élevées. Cette pollution est à l'origine de la présence de métaux lourds, pesticides, herbicides, hydrocarbures chlorés, des radionucléides dans le sol, l'eau, dans les effluents industriels aqueux, et leur haute toxicité présente un risque potentiel[1]. Ces effluents toxiques peuvent provoquer des risques sanitaires pour l'homme et son environnement. L'importance du contrôle de la pollution de l'environnement a augmenté considérablement durant les dernières années. Plusieurs procédés ont été mis en place parmi eux nous citons l'extraction par membrane émulsionnée[2], la coagulation floculation, l'électrolyse, l'extraction par solvant[3], l'osmose inverse et l'adsorption[4]. En raison de leurs compositions variées, leur synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée, les hydroxydes doubles lamellaires, appelés aussi argiles anioniques, ont de nombreuses applications potentielles : en pharmacie (agents anti-inflammatoires)[5,6], en catalyse[7], en électrochimie[8, 9], en échange anionique[10] et/ou adsorption[4]

Ce qui nous a conduits à se pencher sur l'élimination ou du moins la limitation de ces rejets par le procédé d'adsorption en utilisant les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), et les matériaux hybrides issus par greffage de l'acide taurinylphosphonique, synthétisé sous microonde, sur l'HDL.

L'objectif de notre travail, est de préparer des matériaux HDLs et de les tester vis-à-vis de l'adsorption d'un pesticide (propoxur) et des matériaux hybrides issus du greffage d'un HDL par l'acide taurinylphosphonique et les appliquer à la rétention des ions Hg^{2+} et UO_2^{2+} et enfin ces matériaux ont été utilisés dans une étude bactérienne.

Partie A:

Revue bibliographique

Chapitre I: Aspects théoriques des effluents.

Chapitre II: Hydroxydes doubles lamellaires.

Chapitre III: Aspects théoriques sur l'adsorption.

Chapitre IV: Spectroscopie ultraviolette.

Chapitre V: Activité antibactérienne.

Chapitre I: Aspects théoriques des effluents

Introduction

Les effluents industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels[11]. Ces rejets sont hétérogènes, leurs compositions chimiques se changent en fonction du procédé mis en œuvre et spécialement du domaine industriel. Ils regroupent un grand nombre de polluants chimiques de natures différentes: polluants organiques (hydrocarbures, colorants, pesticides...) et inorganiques (métaux lourds, radioéléments, fluorures, phosphore...) à divers degrés de toxicité.

I-1 Les métaux lourds

I-1-1 Généralités sur les métaux lourds

I-1-1-1 Définition

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique)[12].

On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, caractérisés par une densité supérieure à 5, par un numéro atomique supérieur à celui du Sodium ($Z=11$), et des poids atomiques compris entre 63,5 et 200,6 ua et le pouvoir d'être toxiques pour les systèmes biologiques, parmi lesquels on peut citer: le vanadium (V), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le fer (Fr), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le cadmium (Cd) et le platine (Pt).

Bloc s												Bloc p					
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure 01: Classification périodique des éléments.

I-1-1-2 Sources

a- Sources naturelles

- Activité volcanique.
- Altération des continents.
- Incendies de forêts.

b- Sources anthropogènes

- Effluents d'extractions minières.
- Effluents industriels (production de peintures, tannerie, pesticides, insecticides).
- Effluents domestiques et ruissellements urbains.
- Extraction et traitement des métaux (métallurgie).
- Electrolyse.
- Activités pétrochimiques.

Le tableau suivant résume les différentes sources de quelques métaux lourds.

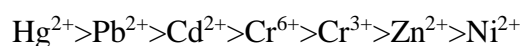
Tableau 01: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [13].

Utilisation	Métaux
Batteries et autres appareils Electriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Mn, Zn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Zn, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu
Matières plastiques	Sn, Cd, Pb
Produits dentaires et Cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Zn, Sn, Mn
Raffinerie	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

I-1-1-3 Pollution par les métaux lourds

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état de trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie. Par conséquent, le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité.

Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant :



Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ✓ Ils sont non dégradables au cours du temps.
- ✓ Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.

✓ Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

La pollution par les métaux lourds affecte aussi bien l'atmosphère (émission de poussière contenant ces polluants) que la lithosphère (contamination des sols) ou l'hydrosphère (contamination des nappes phréatiques). Le tableau 02 donne une idée de l'étendue du problème[14].

Tableau 02: Emission anthropogène de quelques métaux lourds dans l'environnement (milliers de tonne/an).

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Air	18	7,6	31	35	3,6	56	332	132
Eau	41	9,4	142	12	4,6	113	138	226
Sol	82	22	906	954	8,3	325	796	1372
Total	411	39	1069	1001	16,5	494	1266	1730

Le tableau 03 présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie.

Tableau 03: Normes de rejet d'effluent en Algérie.

Métal	Concentration (mg.L ⁻¹)
Al	3
Cd	0,2
Cr (total)	0,5
Fe	3
Mg	1
Hg	0,01
Ni	0,5
Pb	0,5
Cu	0,5
Zn	3

I-1-1-3-1 Effet sur la santé

- ❖ Chez l'être humain, les métaux lourds peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires.
- ❖ Certains, comme le cadmium, l'arsenic, le nickel et le chrome sont cancérigènes.
- ❖ Une exposition à de fortes doses de métaux lourds peut entraîner de nombreuses pathologies sévères comme: la sclérose en plaque, l'Alzheimer et Parkinson.
- ❖ Ils pourraient même jouer un rôle dans le déclenchement de troubles psychologiques et neurologiques comme l'autisme.

I-1-1-3-2 Effet sur l'environnement[15]

Les métaux ont également un impact sur l'environnement:

- ❖ Le risque de bioaccumulation des métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques est lié à la contamination de la faune qui entraîne des problèmes de santé.
- ❖ Les sols arables chargés en métaux peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'OMS.

I-1-2 Le mercure**I-1-2-1 Historique**

Le mercure était considéré dans l'antiquité comme le métal primordial qui avait donné naissance à tous les autres métaux mais aussi le plus proche de l'or, il a donc reçu le nom de la planète la plus proche du Soleil (Mercure). Il était parfois considéré comme un état liquide de l'argent d'où les noms d'« argent liquide », « argent vivant » ou de « vif argent » parfois employés. Son symbole Hg provient du mot latin « hydrargyrum » signifiant « eau et argent » en référence à son aspect argenté et à son état liquide.

Le mercure est connu depuis les temps anciens. Utilisé par les chinois et les Tibétains à des fins thérapeutiques, on le retrouve dans les tombes égyptiennes vieilles de 3500 ans[16].

I-1-2-2 Description générale

Le mercure est un métal lourd présent naturellement dans l'environnement sous différentes formes chimiques.

A température ambiante, sa forme pure, le mercure élémentaire Hg, est liquide et a tendance à former lentement des vapeurs de mercure au contact de l'air. Dans la nature, le mercure se retrouve plus souvent sous forme de mercure inorganique et de mercure organique.



Figure 02: Le mercure.

Des phénomènes naturels (l'activité volcanique, l'érosion des roches...etc) et certaines activités humaines (l'exploitation minière, la fabrication et l'utilisation de combustibles) peuvent provoquer des rejets de mercure dans l'environnement. Une fois rejeté, le mercure peut alors facilement voyager entre air, eau et sols, pouvant passer d'une forme à une autre du fait de certains procédés naturels.

I-1-2-3 Propriétés

Le corps simple mercure est un métal argenté brillant. A température ordinaire, il est le seul métal rencontré à l'état liquide. C'est un élément du groupe II du tableau périodique, sa masse atomique est de 200,61g et son noyau atomique est d'environ 1,54 Å.

Le tableau suivant résume les propriétés du mercure.

Tableau 04: Propriétés du mercure.

Nom	Mercure
Symbole	Hg
Numéro atomique	80
Groupe, période et bloc	12,6, d
Série chimique	Métaux de transition
Masse volumique (g.cm⁻³)	13,6
Volume molaire (m³.mole⁻¹)	14,09×10 ⁻⁶
Densité	13,5
Masse atomique (g.mole⁻¹)	200,59
Rayon atomique (pm)	150,3 (171)
Rayon ionique (pm)	102 (+II), 97 (+I)
Configuration électronique	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 32, 18, 2
Structure cristalline	Rhomboédrique
Etats d'oxydation	+II, +I
Electronégativité (Pauling)	2,00
Etat ordinaire	liquide
Température de fusion (K)	234,32
Température d'ébullition (K)	629,85
Chaleur massique (J.kg⁻¹.K⁻¹)	138,8
Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)	8,34
Conductivité électrique (S.m⁻¹)	1,04×10 ⁶
Isotopes	¹⁹⁴ Hg, ¹⁹⁶ Hg, ¹⁹⁷ Hg, ¹⁹⁸ Hg, ¹⁹⁹ Hg, ²⁰⁰ Hg, ²⁰¹ Hg, ²⁰² Hg, ²⁰³ Hg, ²⁰⁴ Hg, ²⁰⁶ Hg

I-1-2-4 Applications

Pour ses différentes propriétés, il est employé dans de nombreux secteurs industriels:

- ❖ Fabrication des appareils de mesure et de laboratoire: thermomètres, baromètres, manomètres, densimètres, aéromètres, pompes ou trompes à mercure.
- ❖ Dans l'industrie électrique, fabrication de lampes, redresseurs de courant, minuteriers, piles, accumulateurs.
- ❖ Dans l'industrie chimique comme cathode liquide dans les cellules d'électrolyse du chlorure de sodium (production de soude et de chlore).
- ❖ Travail des peaux (secrétage à l'aide de nitrate acide de mercure, feutrage des poils secrétés, naturalisation des animaux).
- ❖ Préparation de nombreux amalgames, notamment des amalgames dentaires.

I-1-2-5 Toxicité

I-1-2-5-1 Effet sur la santé

Le mercure élémentaire, et le méthyle-mercure, sont toxiques pour les systèmes nerveux centraux et périphériques. L'inhalation des vapeurs de mercure peut avoir des effets nocifs sur le système nerveux, digestif et immunitaire. Le mercure inorganique est corrosif pour la peau, les yeux, et peut être toxique pour les reins en cas d'ingestion. D'un autre côté, des troubles neurologiques peuvent être observés après exposition aux différents composés de mercure par inhalation, ingestion, ou contact dermique.

Le tableau **05** résume les différentes espèces chimiques du mercure et leurs effets sur l'être humain.

Tableau 05: Effet des espèces mercuriques sur l'être humain[17].

		Mercure inorganique		Mercure organique
Forme chimique	Mercure sous forme liquide	Mercure sous forme gazeuse	Ions mercuriques	Cation méthylmercurique
Mode de pénétration	Ingestion (rare), contact Direct	Inhalation	Ingestion/peau	Ingestion (via la nourriture)
Cibles touchées	Peau (contact direct)	Cerveau, reins, poumons	Reins, cerveau, peau/sang, foie	Cerveau, nerfs ; embryon, fœtus
Voies d'élimination	Selles/urine	urine	urine	Selles
Intoxication	Faible	diarrhée, vomissements, toux	Inflammation salivation, défaillance rénale	Troubles nerveux, malformations

I-1-2-5-2 Effet sur l'environnement

Le mercure est toxique et écotoxique, sous forme de vapeur ou sous forme d'ions, les composés mercuriques Hg^{2+} étant plus toxiques que mercureux Hg^+ . En milieu aquatique, le mercure sous forme de mono-éthyle-mercure ($Hg-CH_3$) est très toxique, et bio-cumulable. Et dans la chaîne alimentaire aquatique, il se concentre dans les poissons prédateurs, source d'alimentation et de risques pour l'homme.

I-2 Les actinides

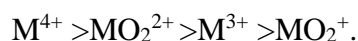
I-2-1 Généralités sur les actinides

I-2-1-1 Définition

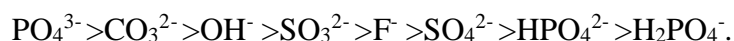
Caractérisés par leur radioactivité, les actinides sont les éléments qui suivent l'actinium ($Z = 89$). Ils ont des propriétés chimiques particulières notamment dues à leur structure électronique $[Rn] 5f^x$. Cette structure leur confère un grand nombre d'états d'oxydation en solution[18].

Les actinides ont une électropositivité dure due à la délocalisation des orbitales 5f et donc une forte tendance à réagir avec les noyaux fortement électronégatifs tels que l'oxygène.

Par ailleurs, les cations d'actinides vont avoir tendance à former des complexes généralement thermodynamiquement stables. Leur aptitude à l'hydrolyse décroît en fonction de leur état d'oxydation dans l'ordre suivant :



En milieux salins, les actinides vont avoir tendance à réagir préférentiellement avec les anions dans l'ordre suivant :



Quatre actinides existent à l'état naturel: l'actinium (89), le thorium (90), le protactinium (91) et l'uranium (92). Il existe également des actinides artificiels, ce sont les transuraniens (plutonium, américium, neptunium et curium). On qualifie de "mineurs" ceux que l'on ne sait pas recycler pour produire de l'électricité et de "majeurs" ceux que l'on sait recycler (uranium et plutonium).

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les actinides (éléments 89 à 103) insérés en bas à gauche. Les actinides sont listés dans une rangée séparée, avec leurs numéros atomiques en dessous de leurs symboles. Les symboles des actinides sont : Th (232), Pa (231), U (238), Np (237), Pu (244), Am (243), Cm (247), Bk (247), Cf (251), Es (252), Fm (257), Md (258), No (259), Lr (260).

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	B											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112			114	116		
Fr	Ra	Ac	(Rf)	Db	Sg	Bh	Hs	Mt								118	
		ACTINIDES															
		Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Américium	Curium	Berkélium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lawrencium		
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
(232)	(231)	(238)	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)				

Figure 03: Tableau périodique représentant la famille des actinides.

I-2-1-2 Sources**a- Sources naturelles**

- ✓ L'uranium et le thorium constituant la croûte terrestre sont les seuls actinides restants de la formation de la terre et contribuent à la radioactivité ambiante naturelle.
- ✓ Certaines molécules naturelles présentes dans l'environnement (phosphates) sont également connues pour leur affinité particulière pour l'uranium et constituent des sources alternatives ou non-conventionnelles de ce dernier[19].
- ✓ L'uranium est également présent dans l'eau de mer en quantité non négligeable, ce qui fait des océans le premier réservoir potentiel d'uranium sur terre[20].

b- Sources anthropogéniques

- ✓ Le cycle de combustible nucléaire.
- ✓ La production des armes nucléaires.
- ✓ L'utilisation militaire des éléments radioactifs.
- ✓ La combustion du charbon.
- ✓ L'utilisation d'engrais phosphatés qui sont riches en Uranium et en Plutonium.

I-2-1-3 Pollution par les actinides

Les actinides possèdent une toxicité à la fois chimique et radiologique.

I-2-1-3-1 Effet sur la santé

- Les actinides à vie longue se comportent dans l'organisme comme des métaux lourds et peuvent se substituer aux éléments naturels (Ca, Fe) intervenant dans le fonctionnement du corps humain.
- Perte de poids et des hémorragies.
- Apparition des tumeurs malignes qui concernent principalement les poumons, le squelette et le foie[21].

I-2-1-3-2 Effet sur l'environnement

Le comportement des actinides dans l'environnement est complexe à comprendre à cause de la richesse de leur chimie dont la multitude de degrés d'oxydation et à l'origine. Le comportement de ces éléments dans l'environnement dépend du

compartiment étudié (eau, air ou sol) et de leurs formes physico-chimiques qui sont imposées par les paramètres du milieu (pH, présence de phase minérale, de ligands organiques et inorganiques, conditions d'oxydoréductions, activité biologique...).

- ❖ Dans l'air, le déplacement de ces éléments dépend essentiellement de la hauteur à laquelle ils sont rejetés. En effet, les essais nucléaires atmosphériques ou les entrées de satellites ont dispersé des actinides dans la stratosphère qui ont mis jusqu'à plusieurs années pour se redéposer à la surface de la terre. Durant leur temps de retombée, les particules sont déplacées par les masses d'air et ont ainsi contaminé à l'état de trace, l'ensemble de l'hémisphère nord en certains actinides tels que le plutonium, le neptunium et l'américium. En revanche, les particules issues des activités du cycle du combustible et des accidents de réacteurs civils sont relarguées à des altitudes beaucoup plus faibles et entraînent des pollutions beaucoup plus localisées.
- ❖ Dans les sols, de manière générale, la forte propension des An(III) et An(IV) à s'adsorber sur les surfaces rend ces degrés d'oxydation peu mobiles dans l'environnement alors que les An(V) et An(VI) sont plus solubles et donc plus mobiles. En effet, les phénomènes de sorption, les interactions avec les ligands organiques et inorganiques contrôlent principalement la migration des actinides dans les sols. Les éléments principalement trivalents dans l'environnement comme le thorium, l'américium ou le californium sont moins solubles donc moins mobiles que les éléments pentavalents et hexavalents tels que l'uranium, le neptunium et le plutonium.
- ❖ Dans les eaux, la migration des actinides est très largement dépendante de leur degré d'oxydation. Les eaux surfaciques, caractérisées par une teneur en oxygène généralement élevée, favorisent la formation des degrés d'oxydation les plus élevés et donc les plus mobiles alors que les eaux de profondeurs, plutôt anoxiques, favorisent la formation des degrés d'oxydation les plus faibles et moins solubles [22].

De manière générale, la complexité de la prédiction de la migration des actinides provient de la richesse de leur chimie. Celle-ci est principalement gouvernée par les conditions physico-chimiques contrôlant leur degré d'oxydation et leur hydrolyse mais aussi par la présence de ligands inorganiques principalement oxygénés tels que les

carbonates, les phosphates, sulfate et de matière organique dont la réactivité avec les actinides est peu connue.

I-2-2 Ion Uranyle

En raison de son affinité pour l'oxygène, l'uranium de symbole U s'enflamme spontanément dans l'air à température élevée, voir à température ambiante lorsqu'il se trouve sous forme de microparticules.

De plus, l'élément uranium se retrouve toujours en combinaison avec d'autres éléments tels l'oxygène, l'azote, le soufre et le carbone. On le trouve par exemple en combinaison avec l'oxygène dans l'uraninite et la pechblende, deux des principaux minerais d'uranium, constitués d'oxyde uraneux (UO_2).



Figure 04: L'acétate d'uranyle.

I-2-2-1 Définition et structure

L'ion uranyle est le cation de formule UO_2^{2+} dans lequel l'uranium est à son état d'oxydation +6. Cette oxydation forme des sels avec les acides. C'est la forme la plus fréquente de l'uranium dans sa chimie en solution aqueuse. Les composés solides d'uranyle sont souvent colorés en vert, jaune, orange ou rouge[23].

En conditions oxydantes, l'ion uranyle forme de nombreux complexes solubles en solution aqueuse avec les molécules d'eau, les cations métalliques, des ligands anioniques

inorganiques ou organiques. La solubilité de ces complexes les rend ainsi très mobiles en solution aqueuse. L'ion uranyle, présenté dans la figure 05, possède une géométrie linéaire avec une la liaison chimique U-O de type covalente caractérisée par une longueur d'environ 1,77Å et une longueur totale de l'ion de 3,6Å. La liaison U-O est courte entre l'atome d'uranium et chaque atome d'oxygène, empêchant ainsi la formation d'une liaison U-O supplémentaire de même type. La distribution des électrons entre l'atome d'uranium et les deux atomes d'oxygène confère à l'uranium une charge effective de +3,3 répartie sur le plan équatorial de la molécule. C'est dans ce plan que s'établissent les liaisons de complexation de l'ion UO_2^{2+} avec des ligands organiques ou inorganiques.

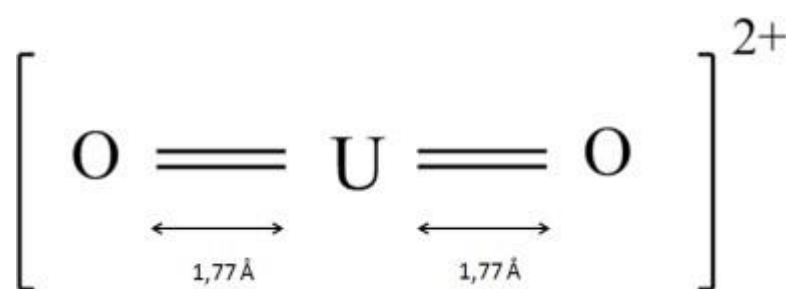
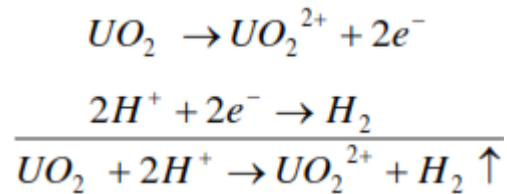


Figure 05: Modèle de l'ion UO_2^{2+} .

L'ion uranyle, comme tous les cations de la famille des actinides se comportent comme des acides de Lewis « durs » (hard acid) dans la classification de Pearson et forment un grand nombre de complexes très stables en solution aqueuse avec les espèces donneuses d'électrons. Généralement, la force relative des complexes formés avec l'uranium en fonction des ligands décroît selon l'ordre suivant : $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^-$, $\text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, NO_3^- . En absence d'agents complexant (ions ou molécules neutres), l'ion uranyle s'hydrolyse rapidement en solution aqueuse aux pH supérieurs à 3 (i.e., $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{aq} \dots$). La nature des complexes formés, mono ou polynucléaires, dépend principalement du pH, de la force ionique et de la concentration totale en U. La présence d'ions métalliques ou d'espèces portant des ligands donneurs complique fortement la spéciation de l'uranium en solution aqueuse car leur complexation avec l'ion uranyle entre en compétition avec le phénomène d'hydrolyse. La complexation de l'ion uranyle par 4 ou 6 ligands entraîne toujours la diminution de la longueur des liaisons U-O.

Enfin, UO_2 se dissout très bien dans la plupart des acides, comme dans l'acide nitrique ou fluorhydrique en donnant des sels d'uranyle tel que le nitrate d'uranyle.

L'équation de dissolution de l'ion uranyle en sel uranyle dans l'acide nitrique est la suivante:



I-2-2-2 Utilisation

Les sels d'uranyle sont utilisés pour colorer les échantillons pour les études en microscopie électronique et électromagnétique de l'ADN.

I-2-2-3 Dangerosité

- Le nitrate d'uranyle est un composé oxydant et très toxique lorsqu'il est ingéré: il provoque une insuffisance rénale sévère accompagnée d'une nécrose des tubules dans le néphron et se comporte comme un mitogène des lymphocytes.
- Les organes cibles sont principalement les reins, le foie, les poumons et le cerveau. L'ion uranyle s'accumule dans les tissus, y compris dans les gonocytes, provoquant des maladies congénitales ainsi que des désordres du système immunitaire en attaquant les leucocytes.
- Les composés d'uranyle sont également des neurotoxines.

La figure suivante montre la région de Baotou, le plus important producteur de « terre rare » au monde. Cependant pour extraire ce minerai ils utilisent un procédé dont les répercussions sont catastrophiques pour l'environnement. Cette région produit à elle-seule environ 95% de la production mondiale de « terres rares » même si ce genre de minerai peut être trouvé en abondance sur la quasi-totalité du globe. La région de Baotou représente 30% de la surface exploitable de « terres rares ».



Figure 06: Déchets radioactifs dans la région de Baotou.

I-3 Les pesticides

I-3-1 Généralités sur les pesticides

Les produits phytosanitaires utilisés en agriculture appartiennent à différentes familles chimiques et possèdent ainsi des propriétés diverses, lesquelles conditionnent, en partie, leur devenir dans l'environnement. En effet, une fois appliqués, ils vont subir divers processus de rétention, de transfert et/ou de dégradation aboutissant à la pollution des sols, de l'eau, de l'atmosphère et des denrées alimentaires ou au contraire à leur élimination[24].

Le terme pesticide dérive du mot anglais « Pest » qui désigne tout animal ou plante « virus, bactérie, champignon, ver, mollusque, insecte, rongeur, oiseau et mammifère) susceptible d'être nuisible à l'homme et à son environnement[25].

I-3-1-1 Définition

Un pesticide est défini comme « une substance ou une association de substances destinée à repousser, détruire ou combattre les ravageurs, y compris les vecteurs de maladies humaines ou animales, ou toutes autres espèces végétales ou animales nocives ou gênantes au cours de la production, la transformation ou l'entreposage des produits agricoles ».

Outre la définition courante, les pesticides possèdent aussi une définition juridique. Deux termes désignent ces produits : « produits antiparasitaires » au niveau fédéral et « pesticides » au niveau provincial et on peut les appeler produits phytosanitaires ou phytopharmaceutiques[26].

I-3-1-2 Les propriétés physico-chimiques des pesticides

Les pesticides regroupent une grande diversité de structures chimiques et chaque molécule constitue une entité qui se caractérise par un ensemble de propriétés bien spécifiques (taille moléculaire, encombrement stérique, basicité ou acidité, constante de dissociation, coefficient de partage octanol-eau, solubilité dans l'eau, tension de vapeur).

Le caractère hydrophobe d'un pesticide augmente lorsque sa solubilité dans l'eau diminue, et il en résulte une rétention plus intense par la matière organique du sol. La force d'attraction entre la molécule adsorbée et une surface argileuse est directement proportionnelle à son pôle dipolaire et inversement proportionnelle à sa constante diélectrique[27].

I-3-1-3 Classification des pesticides

La classification des pesticides se repose sur la nature de l'espèce nuisible à combattre, ex : herbicide, insecticides, fongicides, nématocides, rodenticides...On peut aussi admettre une classification selon la nature chimique, le mode d'action exercé, l'effet obtenu ou le moment et le lieu d'application. On se focalise sur trois grandes familles: les herbicides, les fongicides et les insecticides, puisqu'ils ont une grande diversification chimique de produit: les produits inorganiques et les produits organiques.

a- Les herbicides

Les herbicides sont appelés parfois désherbants, notamment en horticulture. Ce sont des matières actives ou des produits formulés ayant la propriété de tuer les végétaux[28].

Ce sont les plus utilisés dans le monde en tonnage et en surface; ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes des cultures.

b- Les fongicides

Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés. Ils combattent la prolifération des champignons pathogènes[29]. Ils peuvent contrôler les champignons en affectant leur respiration ou leur division cellulaire ou en inhibant la biosynthèse des acides aminés et des stérols.

c- Les insecticides

Le terme « insecticide » pris strictement ne recouvrirait que les substances destinées à tuer les insectes. En fait on lui donne plutôt un sens beaucoup plus large et ceci dans deux directions ; d'une part, il englobe les produits qui tuent les insectes, qui empêchent l'éclosion des œufs, le développement normal des larves ou la maturation sexuelle des adultes. D'autre part, il s'applique non seulement aux insectes mais à des êtres vivants voisins (aphidiens, acariens)[30].

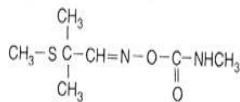
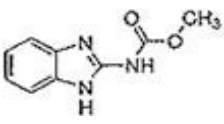
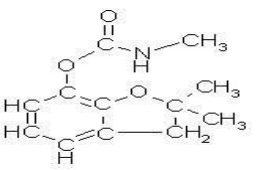
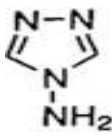
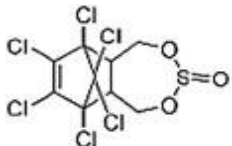
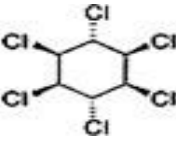
Outre, les trois grandes familles de pesticide mentionnées ci-dessus, différentes familles peuvent être citées comme par exemple :

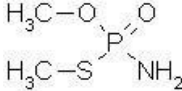
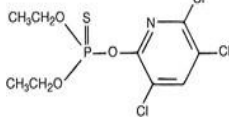
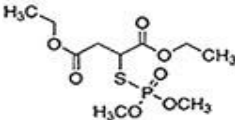
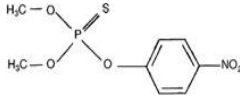
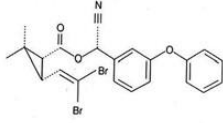
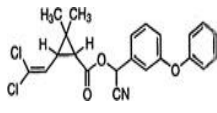
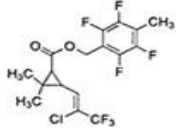
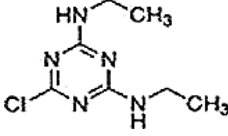
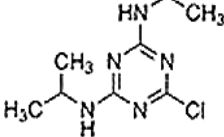
- Les molluscicides: produits destinés à éliminer les escargots et les limaces.
- Les rodenticides: produits employés contre les rongeurs (rats, souris, surmulots...)
- Les nématocides: produits destinés à lutter contre les nématodes.
- Les acaricides: contre les acariens.
- Les taupicides: contre les taupes.
- Les parasitocides: contre les parasites
- Les bactéricides: contre les bactéries.
- Les virucides: contre les virus.

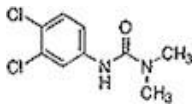
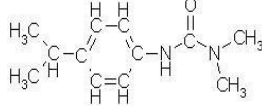
I-3-1-4 Mode d'action

Selon la nature de leur cible, les pesticides peuvent être classés en trois principales catégories: les herbicides (contre les mauvaises herbes), les insecticides (contre les insectes) et les fongicides (contre les champignons). L'action des pesticides sur les organismes vivants qu'ils visent se fait suivant différents modes.

Tableau 06: Les différentes familles chimiques des pesticides[31].

Pesticides		Substance de la famille	Molécules	Usage
Famille chimique	Mode d'action			
Carbamates	Herbicide Insecticide fongicide nématocide	Aldicarbe		<ul style="list-style-type: none"> • Aldicarbe : insecticide et nématocide à usage agricole. Traitement des sols de certaines cultures (pépinières, cultures florales, betteraves, bananiers) • Carbendazim : fongicide sur céréales, légumes, • Carbofuran: insecticide et nématocide
		Carbendazim		
		Carbofuran		
Aminotriazole	Fongicide	Triazole		<ul style="list-style-type: none"> • Triazole : utilisé sur les plantes annuelles, notamment dans les vergers et vignobles, en horticulture.
Organochlorés	Herbicide	Endosulfan		<ul style="list-style-type: none"> • Endosulfan : en agriculture avec restrictions. • Lindane : en industrie du bois, médecine humaine et vétérinaire.
		Lindane		

Organo phosphorés	Herbicide Insecticide	Méthamidophos		<ul style="list-style-type: none"> • Méthamidophos : utilisé sur les légumes, en traitement du sol
		Chlorpyrifos-éthyl		<ul style="list-style-type: none"> • Chlorpyrifos-éthyl : maïs, traitement du sol
		Malathion		<ul style="list-style-type: none"> • Malathion : non-systémique, insecticide et Acaricide
		Parathion		<ul style="list-style-type: none"> • Parathion : insecticide de contact, traitement des sols et des parties aériennes des végétaux
Pyréthriinoïdes		Deltaméthrine		<ul style="list-style-type: none"> • Usages agricole, vétérinaire et domestique : les principales cultures : céréales, vigne, arboriculture, cultures légumières et pomme de terre.
		Cyperméthrine = Alphaméthrine		
		Téfluthrine		
Triazines	Herbicide	Simazine		<ul style="list-style-type: none"> • atrazine et simazine : Substances de dégradation persistante, très toxiques sur la flore aquatique et sur certains organismes animaux.
		Atrazine		

Urées	Herbicide Insecticide	Diuron		Herbicides non sélectifs inhibant la photosynthèse • Diuron :en agriculture • Isoproturon : en agriculture.
		Isoproturon		

I-3-1-5 Applications

Les pesticides sont employés en:

- ❖ Agriculture (pour détruire ou combattre les ennemis des cultures et pour les traitements des produits stockés).
- ❖ Sylviculture (lors de la production du bois pour limiter l'action des insectes et champignons).
- ❖ Le traitement de bâtiments d'élevage, de matériel de stockage et de transport d'animaux, de matériel de laiterie ou encore de matériel vétérinaire.
- ❖ Dans les industries et la construction.
- ❖ Désherbage des zones non cultivés.
- ❖ Désinfection.
- ❖ Pour le contrôle de la santé humaine mondiale et la lutte contre les vecteurs de maladies telles que la malaria ou le typhus.

I-3-1-6 Toxicité

Les risques de nuisance d'un pesticide ou de leurs métabolites dépendent de plusieurs facteurs comme leurs propriétés toxiques à court ou long terme, leur persistance et mobilité dans les systèmes et leur aptitude à former certaines combinaisons toxiques avec les autres substances chimiques.

Les facteurs influençant la toxicité des pesticides

- La dose.
- Les modalités de l'exposition.
- Le temps pendant lequel la personne est exposée.
- Le degré d'absorption.

- La nature des effets de la matière active et de ses métabolites.
- L'accumulation et la persistance du produit dans l'organisme.

I-3-1-6-1-Effet sur la santé

Tous les pesticides sont potentiellement dangereux pour l'homme, la toxicité dépendant du mode de pénétration dans l'organisme. Dans la littérature scientifique, l'exposition à certains pesticides a été liée chez l'homme à des cancers associés à la suppression immunitaire, des réactions allergiques, des réponses auto-immunes, la suppression de la fonction immunitaire et une plus grande sensibilité aux agents pathogènes.

Les effets chroniques des pesticides en lien avec des expositions répétées et prolongées à de faibles quantités de pesticides sont eux moins bien connus, du fait du décalage entre l'exposition et la découverte d'une anomalie qui rend délicat l'établissement de la causalité[32]. Cependant, plusieurs études de recherches ont permis d'établir une relation entre exposition professionnelle aux pesticides et certaines maladies chez l'adulte telles que des problèmes de fertilité, de multiples cancers, des malformations prénatales ou encore des maladies neurologiques (maladie de Parkinson, autisme, etc.).

I-3-1-6-2 Effet sur l'environnement

Pour l'environnement, le danger des pesticides signalé précédemment provient des quantités importantes déversées dans la nature.

Les empoisonnements accidentels dus aux pesticides sont estimés, par l'organisation mondiale de la santé (OMS) (1973) à 500000 cas par an, dont 1% ont une suite mortelle.

Les pesticides peuvent également provoquer des dégâts importants sur la faune aquatique; les mortalités de poissons ne sont pas rares[33], estiment qu'aux Etats Unis 6 à 14 millions de poissons sont morts chaque année à cause des pesticides entre 1977 et 1987.

I-3-1-7 Le pesticide propoxur

Le propoxur ou le 2-Isopropoxyphenyl N-methylcarbamate, connu aussi sous les noms ARPROCARB et BAYGO, est un insecticide solide de formule brute $C_{11}H_{15}NO_3$.

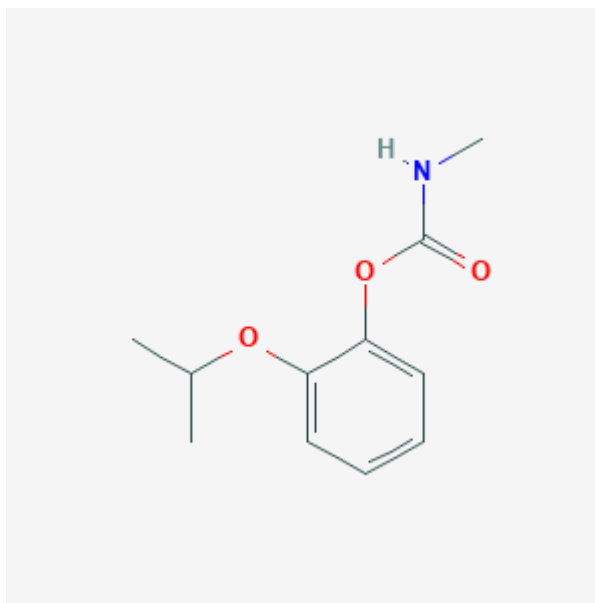


Figure 07: La structure du propoxur.

L'exposition à ce pesticide peut causer des effets toxicologiques qui se varient en fonction de la dose et la durée:

- ❖ Intoxication faible (4 à 24 heures suivant le contact) : Fatigue, faiblesse, étourdissements, nausée et vision trouble.
- ❖ Intoxication modérée (4 à 24 heures suivant le contact) : Céphalée, sueur, larmoiement, perte d'équilibre, vomissements, trouble visuel et spasmes.
- ❖ Intoxication sévère (après une exposition sur une longue période) : Crampe abdominale, perte urinaire, diarrhée, spasme musculaire, posture instable, myosis, hypotension, réduction de la fréquence cardiaque, difficulté respiratoire et pronostic mortel si non traité.

Conclusion

En raison de la toxicité des polluants organiques et inorganiques et leurs impacts sur l'environnement, plusieurs techniques performantes ont été investies afin de les éliminer.

Références bibliographiques

- [1] Michael S, Danish J. M, and BasudebSaha. Adsorption And Ion-Exchange Properties Of Engineered Activated Carbons And Carbonaceous Materials. Dans: Arup K. SenGupta, Yizhak Marcus, Jacob A. Marinsky (eds). Ion Exchange and Solvent Extraction A Series of Advances.Taylor& Francis Group. 16, 1-3. 2004.
- [2] Ahmad. A.L, Kusumastuti.Derek. A, C.J.C, Ooi.B.S,Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. Chemical Engineering Journal, 171 .870–882, 2011.
- [3] Ouazene M, M'hamed K, Ilikti H& Didier V.Solvent extraction of the Samarium (III) by diaminododecylphosphonic acid followed by Spectroscopy UV/Vis using Arsenazo III. Physics and Chemistry of Liquids, Vol. 54, N°. 4, 552–562, 2016.
- [4] Kadari M, Kaid M, Mouffok B & Didier V.The intercalation of Zn/Al HDL by the Diamino Dodecyl Phosphonic Acid: Synthesis and properties of adsorption of basic fuchsine. Journal of the Chinese Advanced Materials Society, 1-10,2016.
- [5] Grubel P, Bhaskar K. R, Cave D. R ,Garik P, Stanley H.E , Lamont J.T , Aliment. Interaction of an aluminium–magnesium containing antacid and gastric mucus: possible contribution to the cytoprotective function of antacids. Pharmacol.Ther, 11, 139–145, 1997.
- [6] Del Arco M , Gutierrez S , Martín C , Rives V, J. Mg, Al layered double hydroxides with intercalated indomethacin: synthesis, characterization, and pharmacological study.Rocha, Journal of Solid State Chemistry,177, 3954–3962, 2004.
- [7] Muller-Tamm H , Frielingsdorf H , Schweier G, Reuter L , German P. 1971.02,163,851 to BASF AG.
- [8] ShanD ,Cosnier S, Mousty C , HRP/[Zn–Cr–ABTS] redox clay based biosensor: design and optimization for cyanide detection Biosensors and Bioelectronics,20, , 390–396, 2004.
- [9] MoustyC , Kaftan O , Prevot V , Forano C ,Alkaline phosphatase biosensors based on layered double hydroxides matrices: Role of LDH composition. Sensors and Actuators B,133,442–448, 2008.
- [10] Pérez M.R, I. Pavlovic, BarrigaC ,Cornejo J , Hermosin M. C , Ulibarri M. A ,Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinityApplied Clay Science, 32, 245-251, 2006.
- [11] Melquiot P ,Bertolini G, 1.001 Mots Et Abréviations De L'environnement Et Du Développement Durable, Atlas & Dictionnaires, Recyconsult, 2003.
- [12] Le Coarer. J, Chimie Le Minimum A Savoir, EDP Sciences,2003.
- [13] BrignonJ.M ,Malherbe L , S. Soleille, Les Substances Dangereuses Prioritaires De Ladirective Cadre Sur L'eau.FichesDe Données Technico-Economiques,RapportFinal, INERISDRC-MECO-. 2004-59520. 2005.
- [14] EricM ,Les Polysulfures: Réactif D'inertage Des Métaux Lourds Dans Les Déchets Sidérurgique, Thèse Doctorat ,Université De Metz, France, 1994.
- [15] Chapman D, Water Quality Assessments Et FNSPON Second Edition.(UNESCO/WHO/UNEP).1996.
- [16] CHERMAK M ,Elimination Du Mercure En Phase Aqueuse Et En Phase Gazeuse Par Un Nouvel Adsorbant Activé, Thèse Doctorat . Université De Mostaganem, Algérie. 2018.
- [17] Spéciation Et Toxicité Des Eléments Minéraux. Association Toxicologique CNAM Juillet 2003.

[18] Sarah B. Analyse Des Actinides Dans Les Urines En Situation De Crise Par Couplage Entre Les Colonnes Calix[6]Arènes Et Un Spectromètre De Masse A Plasma Induit. Radiochimie. Université Paris Sud - Paris XI. Français, 2015.

[19] I. A. E. A. (IAEA), OECD, Uranium 2005 Resources, Production And Demand: Resources, Productio<n And Demand(OECD Publishing, 2006.

[20] Florian B. Mécanisme D'interaction Des Actinides Avec Une Proteine : La Calmoduline. Radiochimie.Université Paris-Saclay, 2016. Français.

[21] DarqueA ,Girard ODe Vasson, Bataller G, Fottorino R , Revue Des Principales Caractéristiques Du 237Np. Radioprotection. 32, 451–465 ,1997.

[22] Brunel B. Détermination Des Interactions Microscopiques Entre Les Substances Humiques Et Les Actinides. Université Paris-Sud.2015.

[23] Jérémie H. Mécanisme D'adsorption Des Espèces En Solution De L'uranium Sur Matériaux Poreux A Haute Capacité. Matériaux. Université De Poitiers, 25,2017.

[24] Amadou D. Diagnostic Des Pratiques D'utilisation Et Quantification Des Pesticides Dans La Zone Des NiayesDe Dakar (Sénégal). Autre. Université Du Littoral Côte d'Opale, 2013.

[25] PeriquetA ,Toxicologie Des Résidus De Pesticides, In R Derache(Ed), Toxicologie Et Sécurité Des Aliments. 1ère Edition, Technique Et Documentation, Paris,1986.

[26] Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y. Les Pesticides Dans Le Sol : Conséquences Agronomiques Et Environnementales. Editions France Agricole, 637 P, 2005.

[27] Boucher C.G., MargoumC ,Contribution A L'étude Du Devenir Des Produits Phytosanitaires Lors D'écoulements Dans Les Fosses, Caractérisation Physico-Chimique Et Hydrodynamique, Thèse De Doctorat Université Joseph Fourier- Grenoble I. France. 292p, 2003.

[28] Coulibaly. H.. Le SCV (Semis Direct Sous Couverture Végétale), Un Elément Stratégique De Gestion Durable Des Terres Agricoles : Une Expérience Française Comme Base De Réflexion Pour Le Mali. Mémoire (DEPA. France). Chapitre 2, Pp.13-20, 2005.

[29] MARGOUM. Thèse De Doctorat Reims Champagne-Ardenne, 2010.

[30] Fournier J., Chimie Des Pesticides. Cultures Et Techniques. AgenceDe Coopération Culturelle Et Technique ; Université d'Angers, P.350, 1988.

[31] British Crop Protection Council :The Pesticide Manual(Twelfth Edition) Commission Européenne, 2003, Les Produits Phytosanitaires, La Santé Et L'environnement, 46 P,2003.

[32] ERRAMI M., Devenir Atmosphérique De BupirimateEt Transfert De Ses Métabolites (Les Diazines) Dans l'Atmosphère, Sa Dissipation Dans Les Fruits De Tomate Et Sa Dégradation Electrochimique, Thèse De Doctorat, Spécialité : Science d'Ingénieur Et Qualité De l'Environnement, Université De Reims Champagne Ardenne, P. 12, 2012.

[33] PIMENTEL Et Al. D., ACQUAY. H., BILTONEN. M., RICE. P., SILVA. M., NELSON. J., LIPNER. S.,GIORDAN. S., HOROWITZ.A., D'AMORE. M., Assessment Of Environmental And Economic Impacts Of Pesticide Use. In: D.

PIMENTEL & H. LEHMAN: The Pesticide Question: Environment, Economics And Ethics. Routledge, Chapman And Hall. 1993

Chapitre II: Hydroxydes doubles lamellaires

Introduction

Les argiles anioniques ou les hydrotalcites, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire[34]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière[35].

II-1 Historique de la découverte des HDLs

Le premier composé de ce type a été découvert en Suède autour de l'année 1842 par le minéralogiste Hochsletter. C'est un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium qui se trouve dans la nature sous forme de plaquettes feuilletées ou tordues ou sous forme de masses fibreuses et qui se présente après broyage sous la forme d'une poudre blanche semblable au talc[36].

La première formule chimique exacte de l'hydrotalcite, $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)4H_2O$, que celles des autres minéraux isomorphes ont été établies et présentées par le professeur E. Manasse minéralogie de l'université de Florence en Italie en 1915[37]. IL a été aussi le premier à reconnaître que les carbonates étaient des ions indispensables pour ce genre de structure au contraire de l'idée dominante de cette époque selon laquelle ces composés auraient été constitués d'un simple mélange d'hydroxydes.

En 1942 Feitknecht synthétisa une série de composés ayant la structure de l'hydrotalcite et leur donna le nom de «doppelschichtstrukeyuren» qui veut dire structure à double couche[38-39].

Les chercheurs ont supposé que ces minéraux synthétiques étaient formés par une couche d'hydroxyde d'un cation, intercalée avec une couche de l'autre cation. Mais ça a été refusé affirmativement par Allmann et par Taylor après avoir analysé le produit par diffraction des rayons X du monocristal. Par le fait, ils constatèrent que les deux cations étaient localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau étaient localisés entre les couches.



Figure 08: Hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4H_2O$).

Plus tard, Aminoff et Broomé ont pu grâce à la technique de diffraction des rayons X, obtenir la structure double lamellaire des hydrotalcites comme le montre la figure 09 et purent identifier du même coup l'existence de deux poly types d'hydrotalcites, notés Hexagonal (2H) et rhomboédrique (3R)[40].

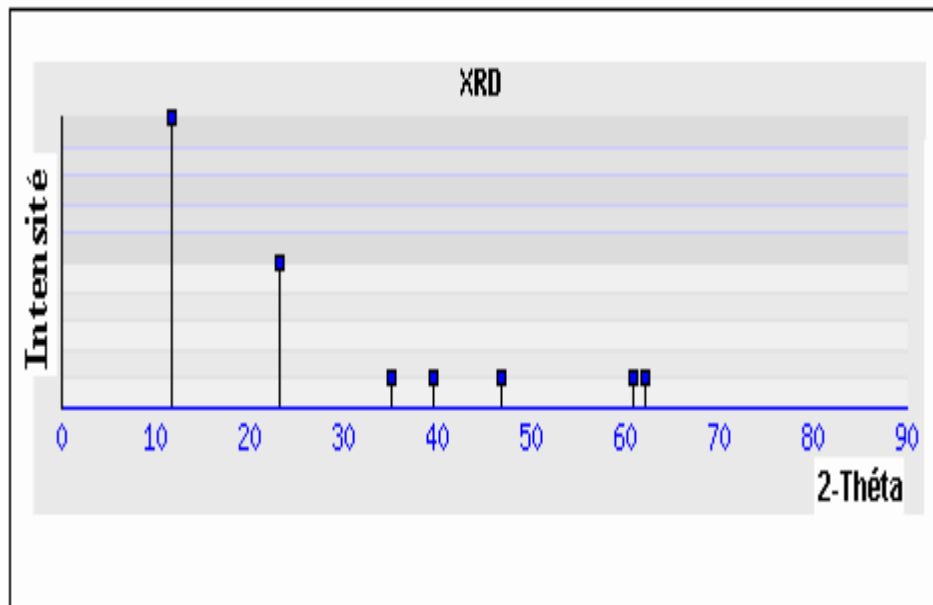


Figure 09: Spectre DRX de la structure d'hydrotalcite[40].

Par ailleurs, ce n'est qu'en 1971, que Miyata et al. purent publier leurs premiers travaux concernant la synthèse de ce type de matériaux[41].

II-2 Description structurale

Les HDLs sont en majorité des matériaux synthétiques. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets de type brucite $Mg(OH)_2$ constituée par un enchainement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles. La substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents génère ainsi un excès de charge positive sur les feuillets $([Mg_3Al(OH)_8]^+)$. Pour compenser cet excès de charge positive, des anions et des molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électro-neutralité de l'édifice $[(CO_3)_{1/2}.2H_2O]^-$ [42]. Une représentation schématique de la structure d'une HDL est donnée dans la figure 10.

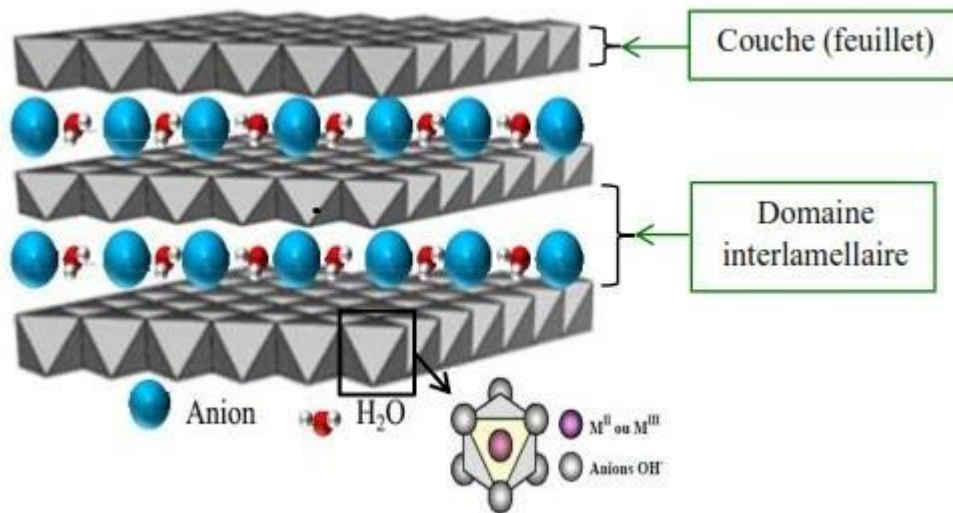
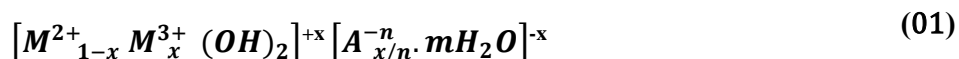


Figure 10: Schéma de l'empilement des feuillets dans les HDLs [43].

La cohésion de la structure résulte de deux types de liaisons:

- ✓ des liaisons fortes covalentes entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions.
- ✓ des liaisons faibles types liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau, les anions inter-lamellaires et hydroxyles des feuillets.

La formule générale des HDLs est comme suite:



Où : M^{2+} et M^{3+} : désignent respectivement les cations di et trivalents dans les structures de type brucite.

A^{n-} : représente l'anion de compensation de valence n .

x : est le taux de métal trivalent.

Grâce à cette formule, il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec une vaste variété d'association entre cations et anions, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents. Ainsi pour obtenir des structures de type HT les proportions en cations et anions doivent globalement répondre aux conditions suivantes:

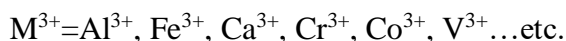
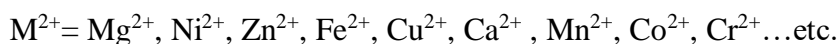
$$0.2 \leq \frac{M^{+3}}{(M^{+2} + M^{+3})} \leq 0.4 \quad (02)$$

$$\frac{1}{n} \leq \frac{A^{-n}}{M^{+3}} \leq 1 \quad (03)$$

II-2-1 Le feuillet (nature des cations M(II) et M(III))

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium peuvent conduire à la formation des hydroxydes doubles lamellaires. ils sont capables également de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

Plusieurs métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former des HDL, on peut citer:



D'après la littérature, Il est possible de synthétiser des HDL constitués de quatre cations différents[44].L'insertion de cations tétravalents tels que V^{4+} , Ti^{4+} , ou Si^{4+} été aussi rapportée récemment[45]. Même l'association de cations divalent-hexavalent ou avec plus de deux cations différents es également atteinte[46].

Toutes les combinaisons possibles entre les cations divalents et trivalents sont présentées dans le tableau ci-après de la figure 11.

H	$[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+}$																He					
Li	Be	M^{2+}										M^{3+}					B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						

Figure 11: Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet HDL.

II-2-2 La valeur de x

La valeur de x représente une partie de cations métalliques trivalents substitués dans les couches d'hydroxyde, elle est définie par le rapport suivant:

$$x = \frac{nM^{3+}}{n(M^{2+} + M^{3+})} \quad (04)$$

L'obtention d'une structure d'hydrotalcite est possible pour des valeurs de x comprises entre 0,2 et 0,35[47].

II-2-3 L'espace inter-feuillet (nature des anions)

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter-lamellaire. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau; on peut donc dire que, généralement, l'espace inter-foliaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis[48].

Les anions inter-lamellaires intercalés équilibrent la charge positive des feuillets, ils sont en général échangeables par des anions organiques et/ou inorganiques qui se trouvent dans les solutions mises au contact avec l'HDL, parmi ces anions on peut mentionner:

- Anions simples: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ...

- Halocomplexes: $[\text{NiCl}_4]^-$, $[\text{CoCl}_4]^-$...
- Cyanocomplexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$...
- Oxocomplexes: $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)]^{4-}$...
- Ligands macrocycliques: métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- Oxométallates: chromate, vanadate, molybdate...
- Hétéropolyoxometalates: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$
- Anions organiques ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...

L'épaisseur de l'espace inter-feuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets[49]. En effet, l'insertion d'entité anionique volumineuse et chargée pour réaliser l'expansion de l'espace inter-feuillet est l'objectif principal de ces matériaux, en raison des applications catalytiques.

II-2-4 Les paramètres de maille

Les hydroxydes doubles lamellaires cristallisant en symétrie rhomboédrique, ils sont généralement décrites dans une maille hexagonale de paramètre a , et c représente sur la figure 12 avec :

« a » : la distance entre les deux cations métalliques.

« c » : trois fois la distance inter feuillet.

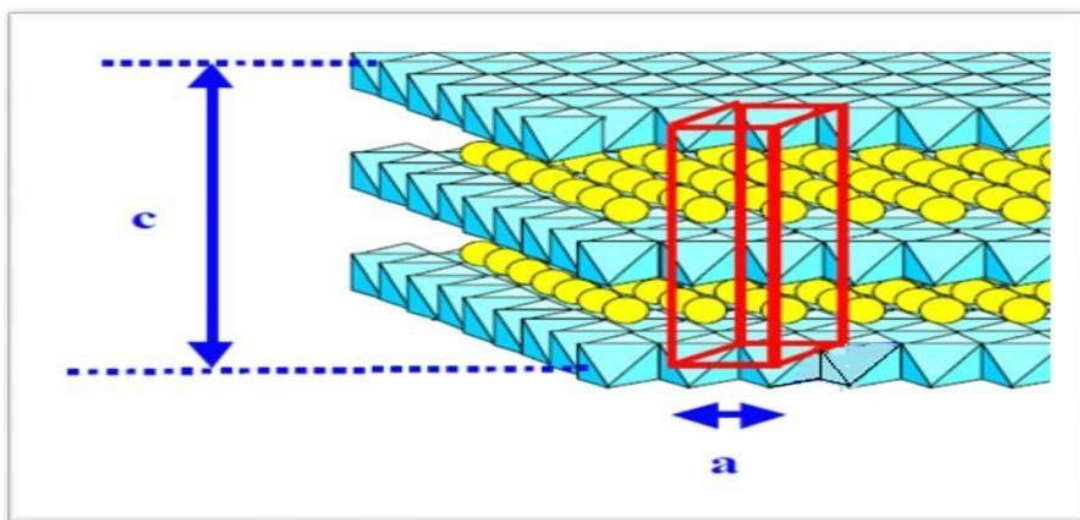


Figure 12: Les paramètres de maille d'un HDL[50].

II-3 Propriétés des HDLs

Les propriétés les plus intéressantes des HDLs peuvent être résumées comme suit :

- Une haute surface spécifique (entre 100 et 300 m²/g).
- Une dispersion homogène des ions métalliques thermiquement stables.
- Effets synergétiques entre les éléments, dus à la dispersion intime qui favorise, par exemple, le développement des propriétés de base ou hydrogénantes peu communes. Elle vaut de noter que les propriétés de base dépendent de manière significative de la composition et de la température de calcination.
- « Effet mémoire », qui autorise la reconstruction sous conditions douces (après calcination jusqu'à 500°C) de la structure originale par contact avec des solutions qui contiennent plusieurs anions.
- Une bonne capacité d'échanges anioniques, cette propriété est liée à la structure bidimensionnelle des HDLs et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation de charge. Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5 mmole.g⁻¹.
- Une stabilité thermique élevée, et au-delà de 250°C, il est en général possible d'observer l'apparition de phases amorphes correspondant aux oxydes.
- Les HDLs et leurs phases calcinées présentent des propriétés basiques uniques. La basicité est principalement une basicité de type Bronsted due à la présence de groupements -OH, -O- et -O²⁻.

La basicité de la structure est évaluée par adsorption au CO₂ ou titration par un acide. Elle est pertinente pour l'obtention de nouveaux matériaux pour la capture des gaz acides (SO₂, CO₂) ou plus généralement des molécules acides.

II-4 Influence du rapport molaire M^{2+}/M^{3+} du mélange réactionnel

La bibliographie montre que la synthèse des HDLs dépend du rapport molaire $R=M^{2+}/M^{3+}$ du mélange réactionnel. En effet, pour un même système, les mêmes conditions de synthèse de l'HDL n'est obtenue que pour un rapport molaire $R=M^{2+}/M^{3+}$ comprise entre 2 et 4 pour les systèmes Mg^{2+}/Al^{3+} et Mg^{2+}/Fe^{3+}

En dehors de cet intervalle, les hydroxydes de métaux cristallisent en même temps que l'HDL[51].

Tableau 07: Effet du rapport molaire R sur la formation des HDLs.

$R=M^{2+}/M^{3+}$	1	2	3	4	5
Mg/Al	HDL + Al(OH) ₃	HDL	HDL	HDL	HDL Mg(OH) ₂
Co/Al	HDL + Al(OH) ₃	HDL	HDL	HDL + β Co(OH) ₂	HDL + β -Co(OH) ₂
Ni/Al	HDL + Al(OH) ₃	HDL	HDL	HDL + Ni(OH) ₂	HDL + Ni(OH) ₂
Mg/Fe	HDL + Fe(OH) ₃	HDL	HDL	HDL	HDL + Mg(OH) ₂

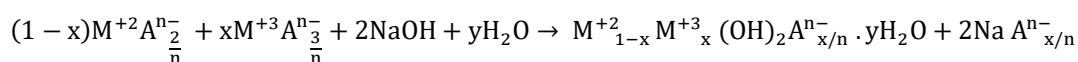
II-5 Méthodes de synthèses

II-5-1 Co-précipitation

Cette méthode, décrite pour la première fois par Miyata et al. en 1975[52] est la plus usuelle puisqu'elle permet la maîtrise et l'ajustement de la composition chimique du matériau et de sa morphologie. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler).

Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie.

La réaction chimique qui se produit est la suivante:



(04)

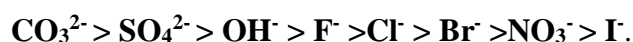
On distingue deux types de co-précipitation :

II-5-1-1 Co-précipitation à faible sursaturation

Cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées à une solution aqueuse contenant l'anion que l'on désire intercaler.

Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée.

Un classement des affinités des anions pour les phases HDL est établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion[53]:



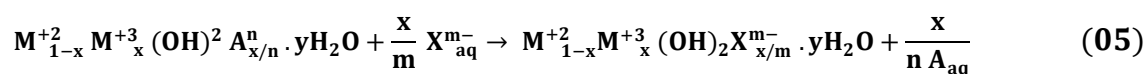
Etant donné la forte affinité des carbonates, l'intercalation d'espèces anioniques doit se faire sous atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous.

II-5-1-2 Co-précipitation à forte sursaturation

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Elle permet à l'obtention des matériaux cristallins et de petites tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.

II-5-2 Echange anionique

Cette méthode utilise propriétés d'échanges d'anions en partant d'un précurseur HDL intercalé par un anion ayant peu d'affinités avec les feuillettes (nitrate, chlorure,...) que l'on met en contact avec une solution contenant l'anion que l'on souhaite intercaler.



II-5-3 Reconstruction

Les HDLs ont la propriété de se régénérer et reprendre leur structure après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion est dégradé lors d'un traitement thermique de l'HDL à une température suffisante de l'ordre de 450°C et peut être remplacé par un autre anion. On parle alors de « l'effet mémoire » des HDLs. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDLs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO₂, se recombinent pour former une nouvelle phase HDL.

II-5-4 Méthode hydrothermale

Elle consiste à faire interagir des oxydes ou hydroxydes insolubles (hydroxydes de calcium et d'aluminium par exemple) comme source de cations avec sel un apportant l'anion à intercaler; ce dernier n'entre en concurrence dans ces conditions qu'avec l'ion hydroxyde OH⁻.

II-5-5 Micro-émulsion inverse

Le concept de micro-émulsion était présenté par le professeur Jack H. Shulman à l'université Columbia en 1959[54].

Plusieurs définitions ont été données pour la micro-émulsion, mais le plus communément acceptée est celle d'un « système d'eau, d'huile et d'amphiphile sous forme d'une solution optiquement isotrope et thermodynamiquement stable"[55] et que dans une micro-émulsion, le surfactant est situé à une certaine frontière entre l'huile et les phases aqueuses, donnant à la micro-émulsion une microstructure définie.

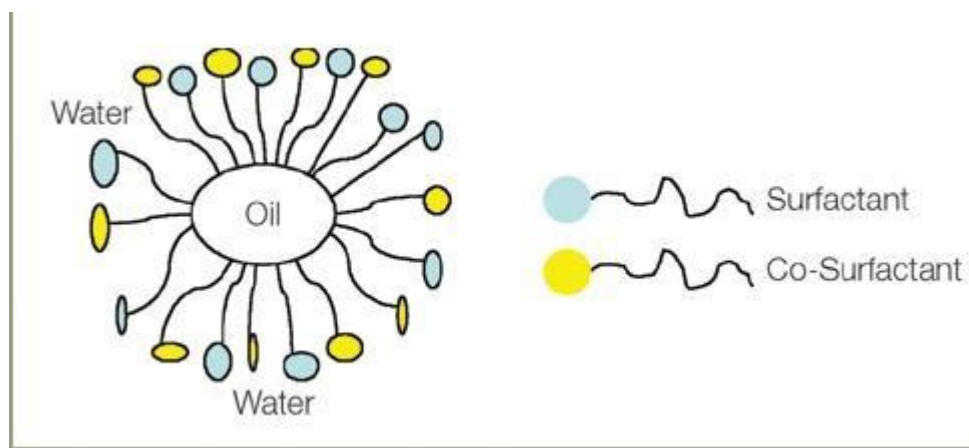


Figure 13: Schéma représentative de la micro-émulsion.

Traditionnellement, les HDLs sont synthétisés par la méthode normale de co-précipitation en solution aqueuse[56]. Certaines études sur la synthèse hydrothermale de HDLs sont également rapportées[56]. Mais seulement Hu et O'Hare (2005) a rapporté la synthèse des HDLs dans le système inverse de micro-émulsion[57].

Tableau 08: Une comparaison des propriétés physico-chimiques des HDLs Zn-Al synthétisés par microémulsion et par co-précipitation.

Propriétés	HDL _{CP}	HDL _{ME}
C (%)	0,5	2,13
N (%)	2,6	Non détecté
H (%)	2,3	1,1
Surface BET (m ² /g)	4,2	116,3
pHpzc	9,9	7,8
Capacité d'adsorption des F ⁻ (mg/g)	14.4	0.56

Le pH auquel la surface d'un matériau a zéro charge nette, est connu comme point de zéro charge, pHpzc. Le point de charge zéro (pHpzc) d'un adsorbant est un guide important à ses propriétés inter-faciales. Les HDLs synthétisés par méthode de co-précipitation ont généralement un pHpzc élevé (9 à 11), ce qui indique qu'au pH normal de l'eau (pH 6-7), la surface de l'HDL est positivement chargée et donc ce qui les aide à agir comme bon adsorbant pour les espèces anioniques. Dans le cas de la microémulsion, pHpzc valeur de l'HDL_{ME}(7.8) est faible par rapport au HDL_{CP} ce qui est responsable de sa faible capacité d'adsorption de fluorure (tableau1). La diminution de la capacité d'adsorption de l'HDL_{ME} est en raison de l'absence d'ions de nitrate inter-lamellaires échangeables et de la présence de très faible quantité d'ions d'hydroxydes.

Cette synthèse en milieu organique permet d'accéder à des matériaux et des oxydes dérivés possédant des surfaces spécifiques de 20% à 40% supérieures à celles des phases obtenues par co-précipitation à pH contrôlé dans l'eau.

II-6 Applications

Ces matériaux représentent une source peu couteuse, facilement synthétisable et recyclable, ce qui permet de les employer dans plusieurs domaines :

- **Catalyse:** utilisés comme précurseurs de catalyseurs dans diverses réactions comme la production de biocarburant, la production d'hydrogène ou encore la synthèse de nano tubes de carbone.
- **Environnement (adsorption):** Les propriétés d'échange des HDL permettent de piéger des molécules des polluants présentes dans l'environnement que ce soit des pesticides comme par exemple le glyphosate ou d'autres herbicides et surtout efficace dans les traitements des eaux usées
- **Electrochimie:** électrolytes, conducteurs protoniques
- **Applications médicales et pharmaceutiques:** antiacide, anti peptine et pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac.
- **Industrie:** tamis moléculaires, échangeurs d'ions...etc.
- **Autres applications diverses :** Immobilisation des agents colorants, absorption des rayonnements, piégeage des éléments radioactifs et adsorption des gaz.



Figure 14: les différentes applications des HDLs.

II-7 Greffage

Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un polymère (support) acryliques, vinyliques, styréniques ou autres, un ou plusieurs groupements actifs (ligand) choisis pour leurs propriétés spécifiques. L'introduction de molécules porteuses de fonctions spécifiques et d'hétéro-atomes (N, P, S, ...) dans des polymères est susceptible de modifier notablement

leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et optiques. Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et par la même son comportement de surface. Ainsi, on peut envisager la mise au point d'un matériau polymère dont le pouvoir extractant serait notablement amélioré par rapport aux matériaux actuels[58].

L'obtention d'un polymère modifié peut se faire soit par réaction entre le polymère et la molécule active, soit par la fonctionnalisation du monomère initial puis polymérisation de ce nouveau monomère. La première méthode est simple et plus facile à réaliser, mais présente l'inconvénient de donner des matériaux moins homogènes. La deuxième méthode évite cet inconvénient, mais nécessite la synthèse de monomères souvent nouveaux, donc plus coûteux et plus difficile à réaliser. Schématiquement, le greffage sur un polymère est une réaction chimique qui se déroule en deux étapes principales; La fonctionnalisation du support suivie par la fixation du ligand sur la fonction chimique ainsi créée. Leur définition sera dépendante de la nature du polymère et de son utilisation finale

II-8 Les adsorbants magnétisables

Tous les adsorbants ont l'inconvénient commun inhérent à la difficulté de leurs récupérations après le processus d'adsorption. La technologie de séparation magnétique constitue une manière efficace, rapide et économique qui utilise moins d'énergie pour la séparation des adsorbants magnétisable[59].

Le principe de base de la séparation magnétique en dépollution consiste à ajouter au milieu des particules magnétiques qui adsorbent divers polluants puis de les extraire grâce à l'application d'un champ magnétique.

Les propriétés magnétiques des matériaux proviennent de leurs moments magnétiques atomiques produits par le spin et le moment cinétique de leurs électrons dont la somme dans une direction donnée fournit ce que l'on appelle l'aimantation du matériau. Cette dernière dépend essentiellement de la composition du matériau magnétique et de sa structure.

Divers adsorbants magnétique ont ainsi vue le jour. Les plus connues sont les nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques, comme la maghémite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 , qui peuvent être facilement préparés par co-précipitation alcaline[60] et qui acquièrent en solution une charge négative, ce qui leurs permet de retenir les polluants cationique tel que les métaux lourds[61, 62].

Les nanoparticules d'oxydes de fer peuvent être revêtues avec divers composants donnant lieu à une structure cœur-écorce. Cette encapsulation qui peut se faire aussi bien de manière covalente ou par une adsorption physique, fournit aux nanoparticules d'oxydes de fer une protection contre des conditions extérieures qui pourront limiter leur efficacité en tant qu'adsorbant. Cette encapsulation leur fournit en plus une fonctionnalisation adaptée aux polluants ciblés, la matrice encapsulante peut être aussi bien minérale qu'organique.

Il faut noter que l'utilisation des nanoparticules d'oxydes de fer encapsulé en tant qu'adsorbant s'est aussi fortement développée dans le domaine biomédical, en effet ces particules sont aussi utilisées en biologie dans le domaine de diagnostic[63-64], pour immobiliser aussi bien les virus[65], les enzymes et les protéines[66-67], et les acides nucléiques[68].

Conclusion

Dans cette partie, un état de l'art des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires a été dressé pour justifier le travail entrepris.

Références bibliographiques

- [34] Komarneni S, Kozai N and Roy R, Mater J. Chem., 8 (6), 1329-1331, 1998.
- [35] Lakraimi M, Legrouri A, Barroug A, DeRoy A and Besse J. MaterCh, 10, 1007-1011, 2000.
- [36] Thomassin J H, Touray J C, Bull. Minéral, 105, 312-319, 1982.
- [37] Manasse E, Att. Soc. Toscana. Sc. Nat. Proc. Verb., 24, 92, 1915.
- [38] Feitknecht W, Helvetica Chimica Acta, 16, 427-454, 1933.
- [39] Feitknecht W, M. Gebber, Helvetica Chimica Acta, 25, 106-137, 1942.
- [40] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A, Catal. Today, 11, 173-301, 1991.
- [41] Miyata S, Kumura T, Hattori H, Tanabe K, Nippon K, 92, 514, 1971.
- [42] RIVES V, Layered double hydroxides: Present and Future, Nove Science Publishers, Inc., 139, 2003.
- [43] Wang W, Xu Z, Guo Z, Jiang C, Chu W, Layered double hydroxide and related catalysts for hydrogen production and a biorefinery, Chinese J. Catalysis 36, 139-147, 2015.
- [44] Frost R L, Bakon K H, Palmer S J, Journal of Raman Spectroscopy, 41 (1), 78-83, 2010.
- [45] Intissar M, Jumas J C, Besse J P, Leroux F, Chemistry of Materials, 15, 4625-4632, 2003.
- [46] Velu S, Suzuki K, Okazaki M, Osaki T, Tomura S, Ohashi F, Chemistry of Materials, 11, 2163-2172, 1999.
- [47] Roto R, Villemure G. J. elec. Anal. chem. 558, 140, 2006.
- [48] Christophe V, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° d'ordre : 2407, 2001.
- [49] Meyn M, Beneke K, Lagaly G, Ion-exchange reactions of layered double hydroxides. Inorg. Chem. 29, 5201-5207, 1990.
- [50] PERRIN L, «Faisabilité de la valorisation des BHPM comme piègeur de polluant (CrVI) et validation comme MTD», Thèse de Doctorat, L'école Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009.
- [51] Khenifi A ; mémoire de Magistère ; USTO, 2003.
- [52] Miyata S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties. Clays and Clay Minerals, 23, 369, 1975.
- [53] Miyata, S., Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. Clays and Clay Minerals, 31(4).305-311, 1983.
- [54] Schulman J H, W. Stoeckenius, L.M. Prince, Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy, J. Phys. Chem. 63, 1677-1680, 1959.
- [55] Danielsson I, Lindman B, The definition of a microemulsion, Colloids and Surfaces 3, 391-392, 1981.
- [56] Cavani F, Trifiro F and Vaccari A, Cat. Today 11, 173, 1991.
- [57] Gang Hu and Dermot O'Hare, J. Am. Chem. Soc. 127, 17808, 2005.
- [58] Seubert A et col., Journal of Chromatography A, 782, p. 149, 1997.
- [59] Zied M. Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption. Polymères. Université de Lyon, 2016.
- [60] ELAISSARIA, Ferrofluides et latex magnétiques pour applications biomédicales, Elaborations des formulations. Techniques de l'ingénieur. 2008.
- [61] Nashaat N. Nassar. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nano-adsorbents. Journal of Hazardous Materials Accepted. 2010.
- [62] Peng W. Irene M.C. Lo, Synthesis of mesoporous magnetic g-Fe₂O₃ and its applications to Cr(VI) removal from contaminated water. Water research 43. 2009.

[63] Akira Im, Masashige S, Hiroyuko H and Takeshi Kobayashi. Medical applications of functionalized Magnetic Nanoparticles. Journal of bioscience and bioengineering Vol.100, No.1, 1-11.2005.

[64] Jyi Y, Ching Y Ch, Chiung F Ch, Yi H Ch, Chia Ch Ch, Dar R Ji, Chun Yu Ch, Pen Ch Ch. Kinetics and equilibrium of desorption removal of copper from magnetic polymer adsorbent. Journal of Hazardous Materials.2009.

[65] Raphael V, Abdelhamid El, Philippe M, Amadou A S, Thierry D. Magnetic colloids for the generic capture of viruses. Analytical biochemistry.2005.

[66] Elam Kssari A, Bourrel V. Thermosensitive magnetic latex particles for controlling protein adsorption and desorption. Journal of Magnetism and Magnetic Materials.2001.

[67] Shamim N, Hong L, Hidajat K, Uddin M S. Thermosensitive polymer (N-isopropylacrylamide) coated nanomagnetic particles. Preparation and characterization, Colloids and Surfaces. B: Biointerfaces.2007.

[68] Raphael V, Abdelhamid El, Thierry D. Polyelectrolytes functionalized magnetic emulsion for specific isolation of nucleic acids. Colloids and Surfaces. B: Biointerfaces.2006.

Chapitre III : Aspects théoriques sur l'adsorption

Introduction

L'adsorption est un traitement très efficace et important dans le domaine de l'environnement où on emploie les propriétés des argiles ou des matériaux poreux dans le piégeage des polluants minéraux ou organiques tels que les métaux lourds et les colorants.

III-1 Définition de l'adsorption

Le mot « adsorption » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide ou une phase gazeuse appelée adsorbat et des surfaces solide appelées adsorbant[69,70]. L'adsorption est définie alors comme étant un phénomène physico-chimique de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface d'un solide. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures[71].

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est appelé la désorption.

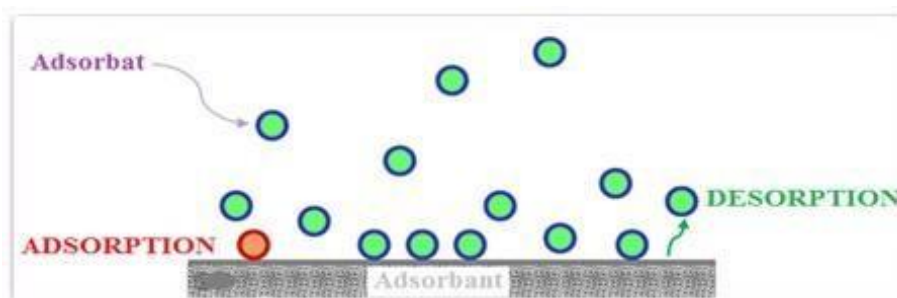


Figure 15: Schéma général sur le phénomène d'adsorption.

III-2 Types de l'adsorption

III-2-1 Adsorption chimique

La chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique qui peut être covalente ou ionique entre la surface d'adsorbant et le substrat. Elle met en jeu des énergies d'adsorption élevées (généralement supérieure à 50 KJ.mole^{-1}). Ce processus se produit à des hautes températures, elle est généralement lente et irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche[72].

III-2-2 Adsorption physique

La physisorption est due à des forces d'interactions physiques telles que les forces d'attractions intermoléculaires de Van Der Waals et les forces d'interactions électrostatiques (dites Coulombiennes). La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui ne dépasse pas 40 KJ.mole^{-1} ce qui est considéré comme faible. L'adsorption physique se fait à des basses températures, elle est rapide et réversible et la désorption peut être totale.

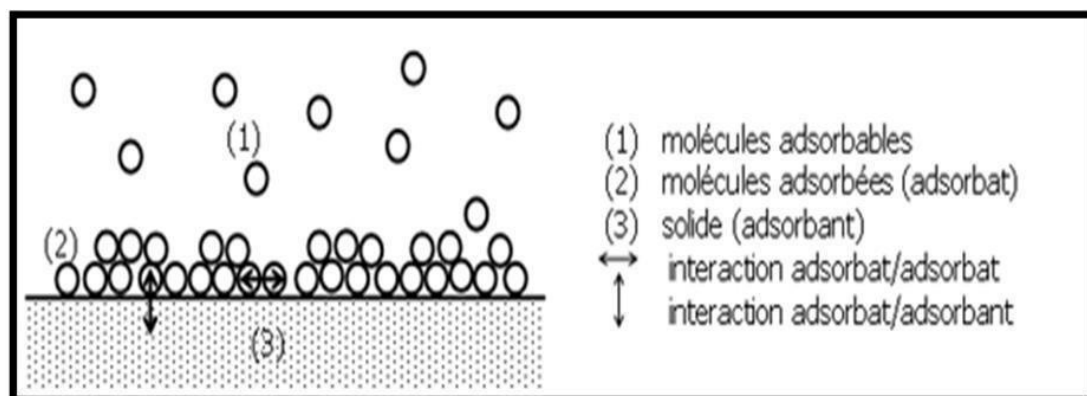


Figure 16: Schéma de l'adsorption physique[73].

Le tableau 09 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau 09: Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Energie d'adsorption (Kcal.mole^{-1})	5 à 10	> 10
Nature de liaison	Physique (Van de Waals)	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Peut-être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de Multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

III-2-3 Adsorption statique

L'adsorption statique est effectuée dans une enceinte close dans laquelle est introduit le mélange liquide ou gazeux avec l'adsorbant.

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$Q_a = \frac{c_0 - c_e}{m} \cdot V \quad (06)$$

Où :

Q_a : Quantité adsorbée en mg/g ou mole.g⁻¹.

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat.

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

m : Masse de l'adsorbant en gramme.

V : Volume prélevé de la solution en litre.

III-2-4 Adsorption dynamique

Dans ce type d'adsorption, l'adsorbat percole en continu à travers un lit de l'adsorbant, contenu dans un filtre industriel soit dans des mini-colonnes de laboratoire.

En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend de tous les paramètres vus au cours de l'adsorption statique mais aussi d'autres facteurs tels que la vitesse de percolation et les cinétiques de diffusion et d'adsorption-désorption, on est aussi amené dans ce type d'adsorption à établir obligatoirement une courbe de saturation pour pouvoir dimensionner l'adsorbant et ceci en faisant des prélèvements des échantillons à différents niveaux tout le long de la colonne.

III-3 Les facteurs influençant l'adsorption

III-3-1 Nature de l'adsorbant

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. En outre, l'adsorption des solutés dépend ainsi de la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces il se produit une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

III-3-2 Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant, elle est exprimée en ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

III-3-3 Porosité

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant à une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

III-3-4 Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant[74,75].

III-3-5 pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH[76].

III-3-6 Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent, plus la température est faible, plus la quantité adsorbée est élevée. Par contre, l'augmentation abaisse le taux de saturation.

III-4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 17 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les

molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide[77].

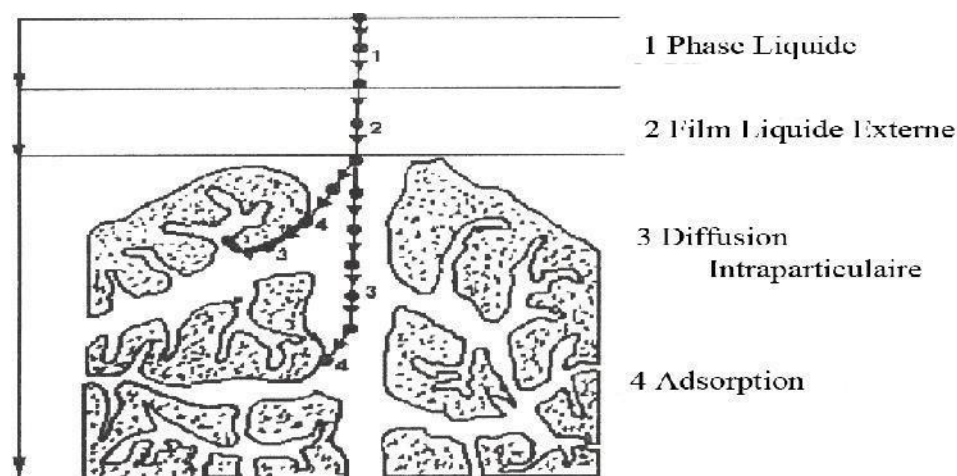


Figure 17: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau[78].

1. Diffusion de l'adsorbant de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile[78].

III-5 Isothermes d'adsorption

La grande majorité des isothermes peut être classée en quatre types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique[79].

Selon Giles et al. on distingue quatre classes principales nommées S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 18 présente cette classification.

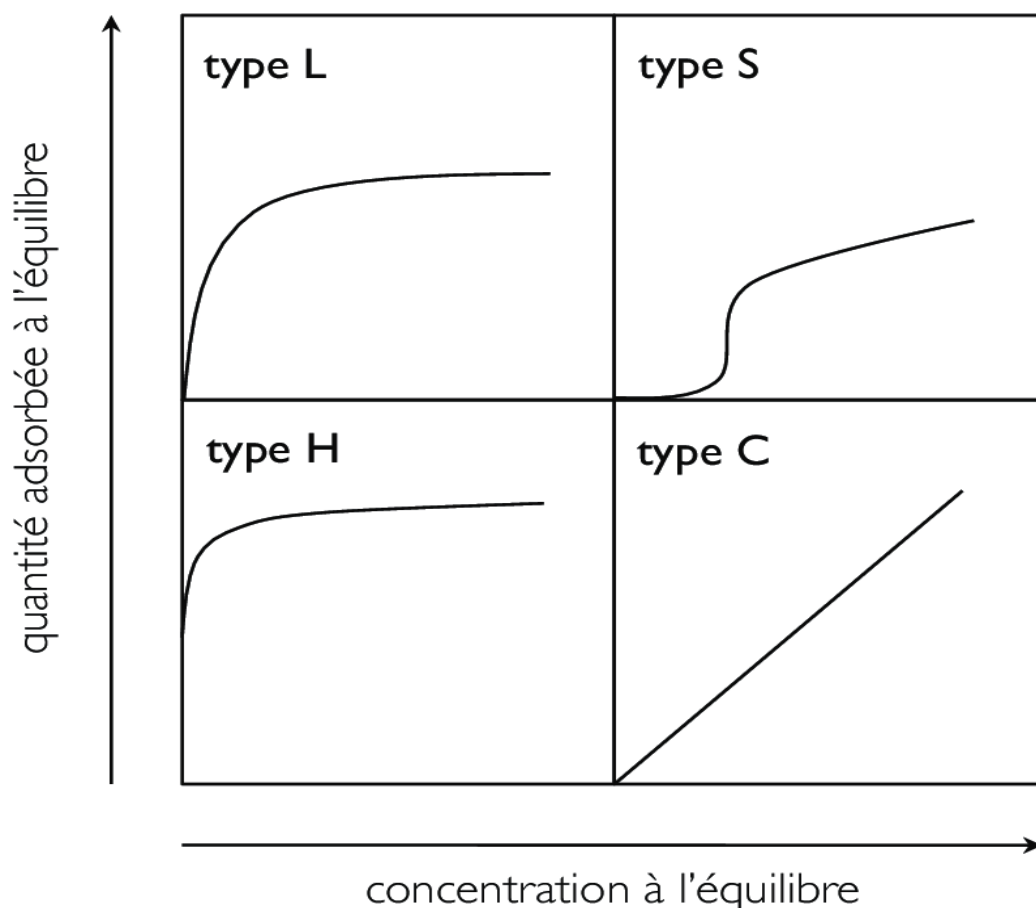


Figure 18: Classification des isothermes d'adsorption.

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

Classe du type(S): elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

Classe du type (L): elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où

l'adsorption du solvant et faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Classe du type (H): elles sont aussi appelées « courbes à haute affinité ». Elles sont caractéristiques d'une chimisorption du soluté. On les rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté d'aggloméré en micelles.

Classe du type (C): elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions amorphes »

III-5-1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés. Les plus utilisés sont les suivants:

III-5-1-1 Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes:

- La formation d'une seule monocouche sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interactions entre les particules adsorbées.

La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par l'équation (07):

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (07)$$

Où:

Q_e: est la quantité de substance (soluté) adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (solide) à l'équilibre (en mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹);

C_e: est la concentration résiduelle de l'adsorbât (soluté) à l'équilibre dans la solution (e nmol.l⁻¹ ou mg.l⁻¹)

Q_{max}: est la quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide (en mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹);

b: Constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption (en $\text{ml} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ou $\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), dépend de la température et croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

On peut alors définir la constante d'équilibre de Langmuir $K_L = Q_{\max} \cdot b$ (en $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$).

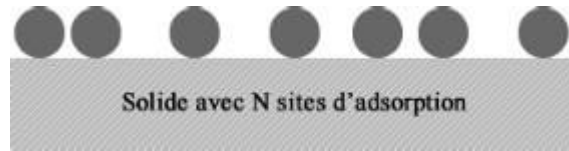


Figure 19: modèle d'adsorption en monocouche.

Les paramètres de Langmuir sont déduits à partir de l'équation (08) sous forme linéarisée.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (08)$$

Le tracé de la courbe C_e/Q_e en fonction de C_e permet de déterminer les valeurs de Q_{\max} (la pente de la droite obtenue étant égal à $1/Q_{\max}$) et (l'ordonnée à l'origine étant égal à $1/Q_{\max} \cdot b$) (figure 20).

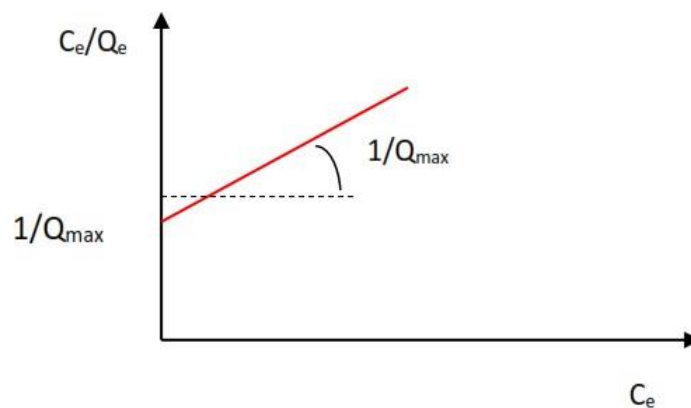


Figure 20: Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir.

Une caractéristique essentielle de l'équation de Langmuir exprimée par le facteur de

Séparation R_L est définie par l'expression :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (09)$$

Avec :

C_0 (mg.L⁻¹) : Concentration initiale.

b: Constante de Langmuir.

La valeur de R_L indique pour :

$R_L=0$: le processus d'adsorption est irréversible.

$0 < R_L < 1$: on dit que l'adsorption est favorable.

$R_L=1$: on dit que la nature de processus d'adsorption est linéaire.

$R_L > 1$: le processus d'adsorption est défavorable.

III-5-2-2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique pour modéliser les isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorptions ne sont pas tous identiques). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limites supérieures pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée dans l'équation (10).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (10)$$

C_e: Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg.L⁻¹)

Q_e: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹).

K_F: est la constante d'équilibre de Freundlich représente la quantité adsorbée (mg.g⁻¹) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

1/n: est la constante indiquant l'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, si :

(1/n) > 1, l'adsorbant est faible

(1/n) < 1 l'adsorbant est efficace. La valeur de n permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption,

1/n < 1, on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

Ces constantes de Freundlich sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques selon l'équation suivante.

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (11)$$

La représentation de $\log(Q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(K_F)$.

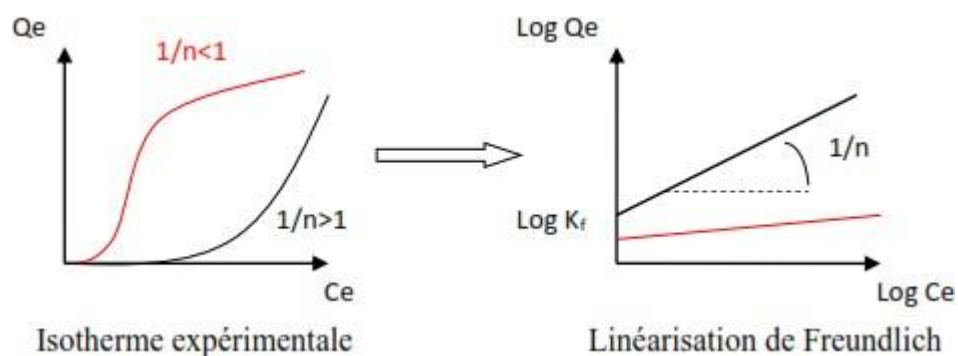


Figure 21: Linéarisation des résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de Freundlich.

III-5-2-3 Modèle de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement. Cette linéarité[80] peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante:

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln k_0 \cdot C_e \quad (12)$$

Avec

θ : taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$.

Q_m : capacité maximale théorique exprimée en $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$.

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$.

K_0 : constante d'équilibre.

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à:

$$Q_e = [Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right)] \cdot \ln C_e + [Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right)] \cdot \ln k_0 \quad (13)$$

En traçant $Q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ et la constante d'équilibre K_0 .

III-5-2-4 Modèle de B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes:

- ✓ La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous.
- ✓ La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.
- ✓ A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini[81].

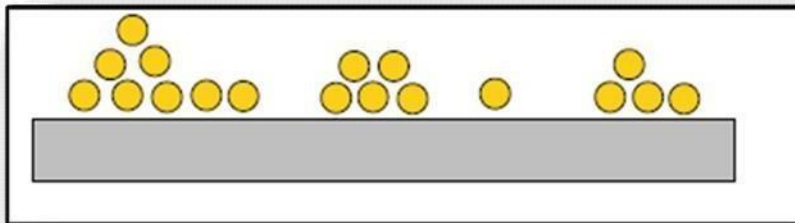


Figure 22: modèle d'adsorption en multicouches[82].

Le modèle de B.E.T est exprimé par l'expression suivante :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + \frac{P}{P_0} (1 - C)\right)} \quad (14)$$

Où:

V : Volume adsorbé à la pression d'équilibre P .

V_m : Volume adsorbé au complètement de la monocouche.

P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience.

$$C = \exp \frac{(E_I - E_L)}{RT} \quad (15)$$

où E_I et E_L sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat.

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous:

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{V(1 - \frac{P}{P^0})} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{P}{P^0} \frac{(C - 1)}{C.V_m} \quad (16)$$

L'isotherme B.E.T. a peu d'applications en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux.

III-6 Cinétique de l'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible[83,84].

III-6-1 Modélisations des cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme décrivant le phénomène de sorption tel que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo second ordre de Ho et McKay.

III- 6-1-1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est toujours exprimé par l'équation de Lagergren de la forme[85].

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (17)$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t=0, Q_t=0$) et ($t=t, Q=Q_t$), on obtient l'équation linéaire suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (18)$$

Où :

Q_t : quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t .

Q_e : quantité adsorbée (mg/g) du soluté à la saturation en monocouche.

t : temps de contact (min ou h).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1} ou h^{-1}).

Le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t est représenté par une droite linéaire dont sa pente égale à $(-k_1/2,303)$ et son ordonné à l'origine $\ln Q_e$, nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre Q_e .

Sous une autre formulation ce modèle est exprimé par:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_m} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_m} \quad (19)$$

Le tracé de $1/Q_t$ en fonction de $1/t$ donnera une droite de pente k_1/Q_m et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$. Les valeurs obtenues nous permettront de calculer la constante de vitesse k_1 et Q_m (quantité maximale adsorbée).

III-6-1-2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante[86]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (20)$$

Après l'intégration suivie de la linéarisation, l'équation devient sous la forme suivante:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (21)$$

Q_e et Q_t : représentent les quantités adsorbées (mg.g^{-1}) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

t : temps de contact (min).

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

Le tracé de la courbe donne une droite de pente $(1/Q)$ et l'ordonnée à l'origine. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation Q_e .

La vitesse de sorption initiale peut être obtenue quand le rapport Q/t tend vers zéro:

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (22)$$

Où h est la vitesse de sorption initiale exprimée en $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$

III-7 Paramètres thermodynamiques liés au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de la chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation des performances.

Coefficient de distribution: C'est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour des faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité du soluté restante en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression[87,88]:

$$k_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad (23)$$

K_d : coefficient de distribution (L.g^{-1}).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1}).

V : volume de l'adsorbat (mL).

m : masse de l'adsorbant (g).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (24)$$

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

$$\Delta H: \text{enthalpie (KJ.mole}^{-1}\text{)}. \quad (25)$$

ΔS : entropie (KJ.K⁻¹).

ΔG : énergie libre (KJ.mole⁻¹).

R : constante des gaz parfaits (J.mole⁻¹.K⁻¹).

T : température (K).

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique. La valeur élevée ($\Delta H > 50 \text{ KJ.mole}^{-1}$) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

III-8 Applications

Les principales utilisations de l'adsorption sont:

- Les séparations gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparation liquide : Ce processus conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, les fractionnements des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles...etc.)[89].

Conclusion

Au cours de ce chapitre, il était possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et d'aborder ses différents types à savoir la physisorption et la chimisorption. On a présenté aussi les différents paramètres qui peuvent influencer ce procédé, les isothermes et la cinétique de l'adsorption et leurs modélisations ainsi que les paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption et l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents.

Références bibliographiques

- [69] Sposito G, The chemistry of soils, Oxford University Press, New York.1989.
- [70] Kast W,Otten W, The breakthrough in fixed bed adsorbers: method of calculation and effects of process parameters. Intern.Chem. Eng., 29 (2), 197. 1987.
- [71] Vengris T, BinkieneR, Sveikauskaite A , Nickel, Copper and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, Applied Clay Science 18 (3-4) ,183-190, 2001.
- [72] Matson J. S, Mark H. B, Malkin M.B, Weber W. J., Surface chemistry of acSpecific adsorption of phenols, J. colloid Interface science, 31, .116, 2000.
- [73] KollerE ,Aide-mémoire Génie chimique,2^{ème} Edition DUNOD.Avril,364-366, 2005.
- [74] RobertL ,Dardel F ,Adsorption J2730,Traité Génie des procédés.1988.
- [75] Degremonts,Memoto-Technique de l'eau,Lavoisier et Documentation.1989.
- [76] Bouchemal F et achour S. Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface ,2007.
- [77] Ildephonsenduwayezu, adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements, Université Du Québec A Montréal, 2010.
- [78] Noureddine B, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, université Ibn ZohrAadir, 07, 2008.
- [79] Mantel C L etGraw Hill M C ., Adsorption, New York, 1951.
- [80] Slygin ; AA. Frumkin.Acta.phys. Chim. URSS , 3, 791,1935.
- [81] Brunauer S, Emmet P H, Teller E, Journal of American Chemistry Society 60: (1938). 309
- [82] BrazJ. Chem. Eng.vol.26no.2Sao PauloApr.2009.
- [83] Whittaker,M.PM and Grindstaff, L.I.1979, Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent #3,822,218.
- [84] Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 ,371-379, 2004.
- [85] Lagergren S, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, Handlingar,Vol. 16 1-39, 1998.
- [86] Ho Y S ,Mc Kay G , Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochem. 34 (1999) 451-465.
- [87] SelhanKaragoz a, Turgay Taybm Suat Ucar a, Murat E b, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. BioresourceTechnology 99 6214-6222, 2008.
- [88] Emmanuel T, Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺,Ni⁺² et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : Etude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005.
- [89] YahiaouiN. Mémoire étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydrox apatite et charbon actif, université mouloud Mammeri Tiziouzou.2012.

Chapitre IV: Spectroscopie ultraviolette

Introduction

Les méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie infrarouge (IR), spectrophotométrie ultraviolet-visible, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), ou encore spectroscopie de masse (SM) sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible[90].

La spectroscopie UV-visible est une technique de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre correspondant aux rayonnements proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), c'est-à-dire entre 180 et 1100 nm. Elle est considérée comme une technique d'analyse quantitative et non pas qualitative car elle ne permet pas d'identifier un produit ou sa structure mais plutôt sa concentration et le groupement chromophore qu'il contient.

IV-1 Principe

La spectroscopie UV-visible repose sur la transition d'un électron d'un état fondamental vers un état excité grâce à une interaction avec une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie (sous forme de photons) correspondante au domaine UV-visible (figure 23).

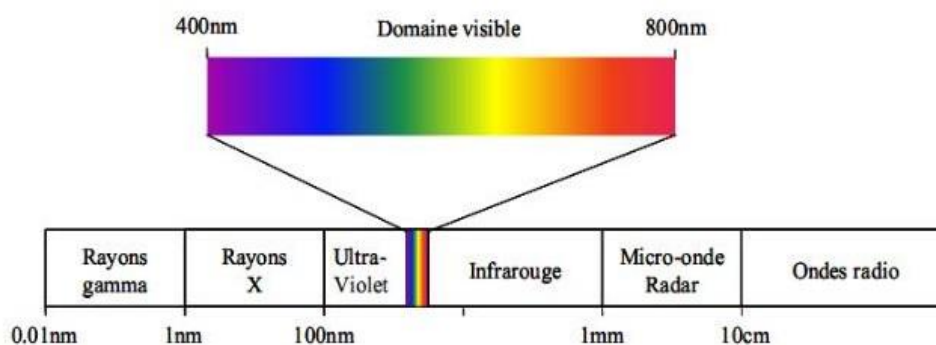


Figure 23: Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.

L'absorption de la lumière UV-VIS par les molécules se produit, comme pour les atomes, du fait de transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie, dont la différence correspond à un quantum précis d'énergie : (relation de Planck).

$$\Delta E = E - E_1 = h\nu \quad (26)$$

Où:

E: est l'énergie de l'état excité(J).

E₁: est l'énergie à l'état fondamental(J)..

h: est la constante de Planck (h=6.626.10⁻³⁴ J.s).

ν: est la fréquence de la radiation, celle-ci est reliée à la longueur d'onde et au nombre d'onde par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (27)$$

Où c: est la vitesse de la lumière (c=3.10⁸m.s⁻¹).

IV-2 Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur l de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu. La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert comme suit :

$$A_\lambda = - \lg_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda l C \quad (28)$$

Où:

I: Intensité du faisceau émergent

I₀: Intensité du faisceau incident

A: est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ.

ε_λ: est le coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

l : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C : est la concentration molaire de la solution (en mol.L^{-1}).

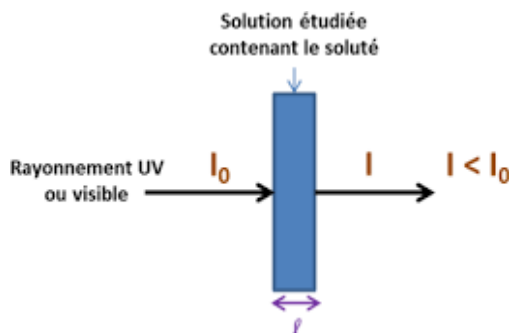


Figure 24: Faisceau de rayonnement UV.

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes:

- ✓ La lumière utilisée doit être monochromatique.
- ✓ La solution ne doit être homogène.
- ✓ Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.
- ✓ La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A=0$ et $A=1,5$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. A partir de cette valeur nous avons considéré que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi en sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2=0,99$ au maximum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité définie, les solutions seront diluées.

IV-3 Les limites de la spectrométrie UV-Visible

IV-3-1 Domaine spectral utilisé

Pour obtenir des résultats fiables, il faut s'assurer que l'on analyse bien l'échantillon souhaité. Cette remarque est une évidence: elle constitue pourtant une des principales limitations de la spectrométrie. Le faisceau incident peut en effet être absorbé pas des éléments intermédiaires tels que:

- Par la cuve: le verre absorbe la plus grande partie du spectre IR et le lointain UV.
- Par des fibres optiques (si l'appareil en comporte) à cœur silice.
- Par l'oxygène de l'air: en dessous de 190 nm l'absorption par l'oxygène trouble systématiquement toutes les mesures.
- Par le solvant.
- Par les impuretés sur le trajet de la lumière comme la vapeur d'eau.

IV-3-2 Déviation de la loi de Beer-Lambert

Des déviations à la loi de Beer-Lambert peuvent avoir lieu quand il y a participation de facteurs physiques tels que la fluorescence du soluté ou la perte d'énergie à partir de la source ou de facteurs chimiques tels que l'association moléculaire du soluté ou son ionisation. Il est possible de savoir si la déviation à la loi de Beer-Lambert est causée par des effets physiques ou chimiques. On trace A en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant, à une concentration constante du soluté. Le tracé devrait donner une ligne droite si les effets causant la déviation sont de nature chimique puisque dans ce cas, le facteur causant la déviation reste constant. Si la cause est physique, le tracé ne donnera pas une droite.

IV-4 Applications

La spectroscopie UV-visible est utilisée notamment en:

- Laboratoire pour établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde.
- Analyse industrielle afin de déterminer la composition d'un échantillon ou pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

IV-5 Avantages

Plusieurs avantages sont notés, on cite quelques-uns:

- Différents domaines d'applications: en chimie minérale, organique, biochimie, médecine...etc.
- Une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-5} M et jusqu'à 10^{-6} M après certaines modifications.
- Une sélectivité largement adaptable: il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants.

- Une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions.
- La simplicité et la rapidité d'utilisation.

IV-6 Instrumentation

L'appareil utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique.

Les éléments de base du spectrophotomètre sont:

- ❖ Une source lumineuse, est parfois un filament de tungstène (émettant dans la zone 350- 700 nm), une lampe à arc au deutérium qui émet un spectre continu dans la région ultraviolette (190-400 nm), et plus récemment des lampes à arc au xénon utilisables dans toute la région UV-VIS.
- ❖ Une cuve: elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.
- ❖ Un monochromateur (généralement équipé d'un réseau de diffraction) afin de séparer les différentes longueurs d'ondes de la lumière et d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure.
- ❖ Un détecteur est typiquement une photodiode. Les photodiodes sont utilisées avec des monochromateurs, qui sélectionnent une seule longueur d'onde perçue par le détecteur.

IV-6-1 Spectrophotomètre mono-faisceau

Lorsqu'une espèce chimique est solubilisée dans un solvant et placée dans une cellule de mesure, l'absorption mesurée correspond à trois absorptions différentes:

- L'absorption due à la cellule qui peut être en verre, en quartz ou en polymère.
- L'absorption due au solvant,
- L'absorption due à l'espèce chimique dissoute.

Les deux premières absorptions ne sont pas dues à l'espèce analysée. Il faut donc les retrancher. Pour ce faire, on mesure l'absorbance de la cellule avec du solvant et on

soustrait l'absorbance ainsi obtenue (le blanc) à l'absorbance mesurée avec l'espèce que l'on veut étudier. Ceci est rendu possible par l'additivité des absorbances.

Il est nécessaire de faire un blanc lorsqu'on utilise un appareil mono-faisceau.

Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre de type mono-faisceau est représenté en dessous (figure 25).

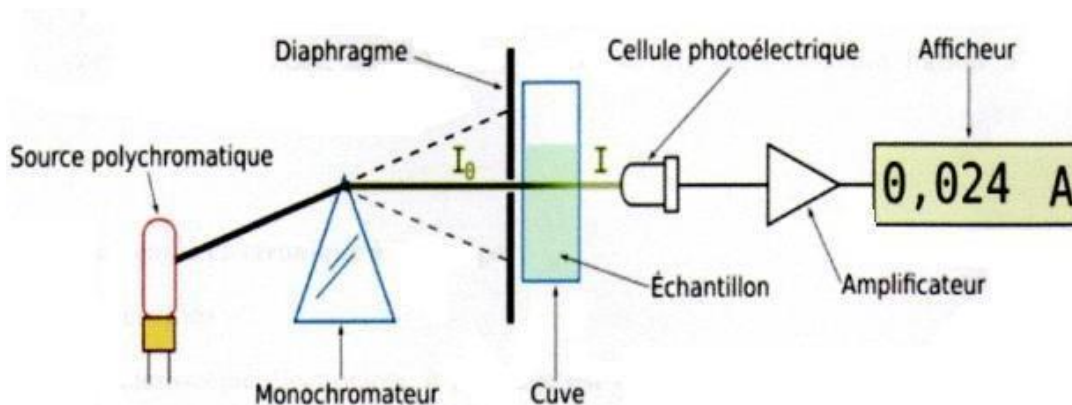


Figure 25: Schéma du principe d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.

IV-6-2 Spectrophotomètre à double-faisceau

Les spectrophotomètres à double faisceau (figure 26), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

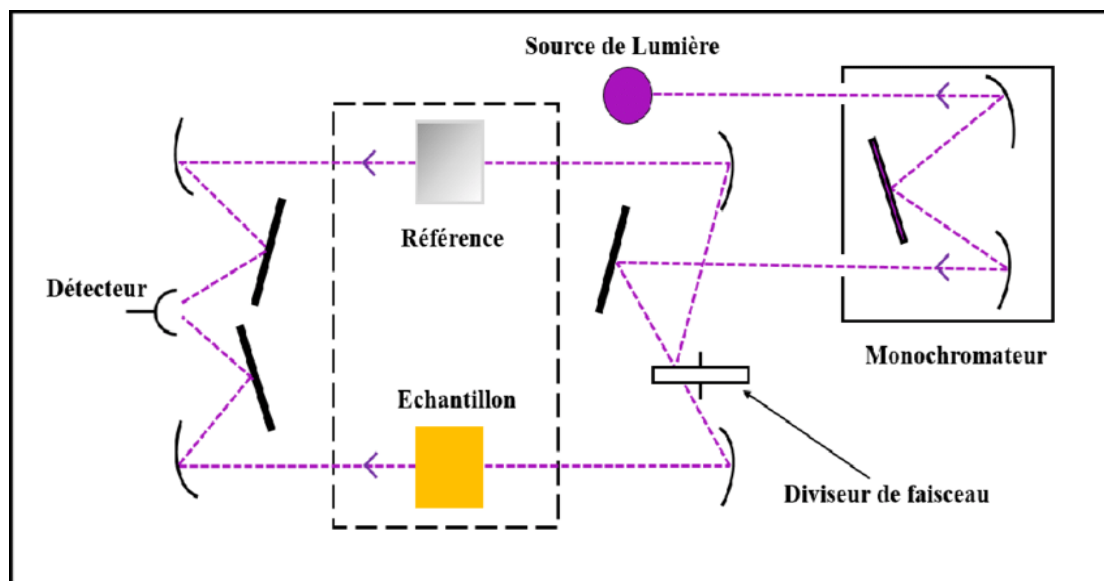


Figure 26: Schéma du principe d'un spectrophotomètre à double-faisceau.

IV-7 Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie

Généralement les méthodes spectrophotométriques sensibles, sont basées sur l'investigation des systèmes colorés formés lors des réactions des éléments à déterminer avec des agents appropriés, dont la majorité sont des réactions de complexation, et rarement d'autres types.

Donc, les agents complexants organiques jouent un rôle très important dans l'analyse spectrophotométrique des éléments traces. La présence des groupements chromophores dans les molécules organiques, sont à l'origine de la grande intensité de couleur des complexes formés.

Durant la détermination spectrophotométrique des cations métalliques nous travaillons souvent avec des solutions aqueuses refermant le colorant et le complexe cation métallique-colorant, d'où la nécessité d'employer des colorants à haute

Sa sensibilité se traduit par un grand contraste entre la couleur de l'agent libre utilisé et son complexe avec l'élément à déterminer, il est assumé conventionnellement qu'un bon contraste est obtenu si la relation suivante est bien:

$$\Delta\lambda > 80 \text{ nm}$$

C'est à dire, une grande différence entre les maximums des longueurs d'onde dans les spectres d'absorption du complexe (M) et réactif (R), avec:

$$\Delta\lambda > \lambda_M - \lambda_R$$

IV-7-1 L'Arsenazo III

Arsenazo III est un composé dérivé de l'acide chromotropique, de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6 disulphonique

acide-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonique et de formule brute $C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$, ce ligand présente la particularité de former des complexes stables avec les ions lanthanides et d'autres ions.

Un tel composé a été premièrement synthétisé par Kuznetsov en 1941 et fut nommé «Arsenazo», en abréviation. Plusieurs analogues de ce dernier ont été synthétisés et testés plus tard. Ils incluent arsenazo II (qui est une double molécule d'arsenazo) et l'arsenazo III (qui est un composé bis-azo dérivé de l'acide chromotropique et l'acide o-aminophénylarsénique).[91]

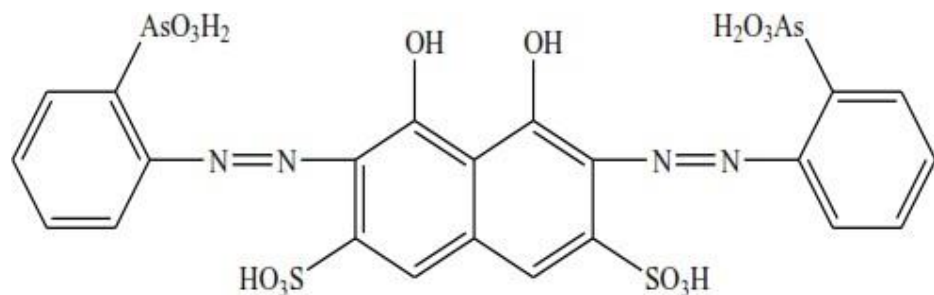
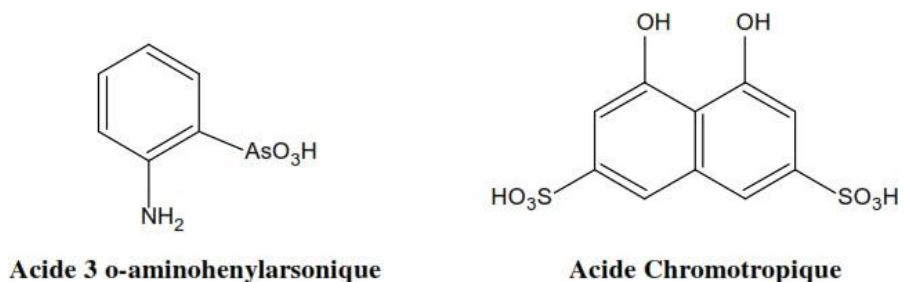


Figure 27: Molécule d'Arsenazo III.

Les groupements chromophores présents dans ce composé ($N=N$, $-OH$,...) lui confèrent des propriétés caractéristiques. Certains éléments comme UO_2^{2+} , Th, Zr, Hf, U^{IV} forment une liaison covalente directe avec le groupement AsO_3H_2 et le groupement OH du naphthalène, qui rendent facile son emploi dans la détection spectrophotométrique des éléments dans le domaine du visible (λ de 400 jusqu'à 800 nm).

Dans le cas de la molécule d'arsenazo III, non engagée en complexe (figure 20), qui est évidemment symétrique, les deux systèmes des groupements chromophores présents dans la molécule consistent dans le cas présent de deux groupements fonctionnels identiques, leurs spectres d'absorption coïncident donnant lieu à un seul pic pour $\lambda_{\max}=540$ nm.

Sa sélectivité de déterminer n'importe quel élément en présence d'un autre, peut être cependant augmentée en utilisant des méthodes spécifiques. La méthode la plus simple est la connaissance du pH optimal pour lequel il y aura formation d'un complexe stable entre l'Arsenazo III et le cation métallique.

Le tableau 10 présente les couleurs obtenues lors de complexation de quelques éléments et leurs conditions de détermination[91].

Tableau 10: Couleur des complexes d'arsenazo III avec les éléments[92].

Élément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
Réactif a blanc	HCl 4-10N	Rosâtre-cramoisie	
Th	HCl 0.01-10N	Vert	Zr ¹
U(IV)	HCl 0.05-10N	Vert	Th ¹
Zr	HCl 0.2-10N	Vert	Th
UO ₂ ²⁺	pH=1-4	Vert	Zr, terres rares, Ca ²
Sc	pH=1-4	Violet	Th, Zr,U, Ca, Cu,
Y, La et lanthanides	pH=3-4	Vert	Th, Zr,U, Ca, Cu,
Bi	pH=1,5-4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Pb	pH=4-5	Bleu	Plusieurs éléments
Fe (III)	pH=1,5-3	Lilas-violet	Plusieurs éléments
Cu	pH=4-5	Bleu	Plusieurs éléments
Ba	pH=4.5-5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Ca	pH=4-5	Bleu	Plusieurs éléments

1) En présence de l'acide oxalique pour masquer le zirconium.

2) En présence de Trilon B et de fluorure de potassium, pour masquer le thorium et d'autres éléments.

IV-7-2 Le zincon

Le zincon (ZI) (2-carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazylbenzène), de formule brute $C_{20}H_{16}N_4O_6S$ est l'une des sondes chélatrices chromophoriques les plus courantes pour la détermination des ions Zn²⁺ et Cu²⁺. Il est également connu pour lier d'autres ions métalliques. Cependant, les données de la littérature sur ses propriétés contraignantes et ses coefficients d'absorption molaire sont plutôt faibles, variant d'une publication à l'autre ou

déterminées uniquement dans certaines conditions. Il n'y pas d'études systématiques sur les affinités Zn^{2+} et Cu^{2+} vers ZI réalisées dans diverses conditions. Cependant, cet agent largement disponible dans le commerce et peu coûteux est souvent la sonde de premier choix pour la mesure de la liaison et de la libération des métaux ainsi que la détermination des constantes d'affinité d'autres ligands/macromolécules d'intérêt. Plusieurs métaux tels que Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} forment des complexes stables avec le zincon à des valeurs de pH précises entre 6 et 9,9[93].

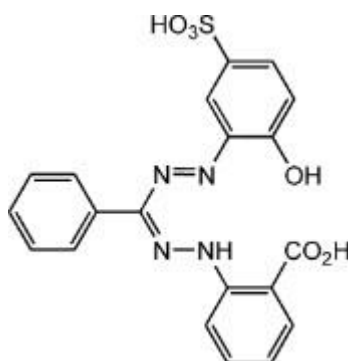


Figure 28: Structure du zincon.

Conclusion

La spectroscopie UV-Visible permet de donner des renseignements quant à la nature des liaisons des espèces chromophores (via l'ordre de grandeur de λ_{\max} et ϵ_{\max}) et de déterminer quantitativement la concentration des échantillons (via la loi de Beer-Lambert). Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en plusieurs domaines mais surtout en travaux pratiques de chimie (après construction d'une droite d'étalonnage et report d'une mesure expérimentale). Une de ses applications est la compléxométrie avec des compléxants organiques telles que l'arsenazo III et le zincon, caractérisés essentiellement par la formation des complexes stables avec les cations métalliques.

Références bibliographiques

[90] Baylocq-Ferrier D ,Baillet-Guffroy A , Pellerin F. , Méthodes d'analyse Quantitative –Complexométrie, Techniques De l'ingénieur, PE 320.

[91] m'hamed K , Thèse De Doctorat : Synthèse d'acides Phosphoniques & Preparation De Catalyseurs. Applications A La Catalyse Et A l'extraction Du Zn(II), Cu(II)Et La(III), Université De Tlemcen, Algérie. 2009.

[92] SavvinS B, TalantapergmonPress Ltd, 8 , 673, 1961.

[93] Morris A G. The Use Of Zincon In The Absorptiometric, Determination Of Mercury, 1957.

Chapitre V: Activité antibactérienne

Introduction

Les argiles représentent des caractéristiques structurales utiles aux applications biologiques, pharmaceutiques, cosmétiques et médicales[94]. Les minéraux d'argileux modifiés sont souvent utilisés comme vecteurs de médicaments, de protéines et, en générale, de substances actifs[95,96,97,98]. La possibilité d'incorporer des composés organiques ou inorganiques antibactériens à la structure en feuillets telles que les argiles soient des matériaux souhaités en médecine. L'intercalation de composés organiques dans des argiles inorganiques en couches fournit une voie utile et appropriée pour préparer des matériaux hybrides qui contiennent des propriétés à la fois inorganique et comme invité organique dans un matériau unique.

V-1 Définition des bactéries

Les bactéries typiques sont des organismes unicellulaires procaryotes, Elles n'ont pas de noyau et leur génome est le plus petit des cellules vivantes.

La taille d'une bactérie varie entre 1 à 10 μm . Le poids d'une bactérie est d'environ 10-12 g. Elle contient 70% d'eau. Rapporté au poids sec, une bactérie est constituée de protéines (55%), de lipides (10%), de lipopolysaccharides (3%), de peptidoglycane (3%), de ribosomes (40%), d'ARN (20%) et d'ADN (3%).

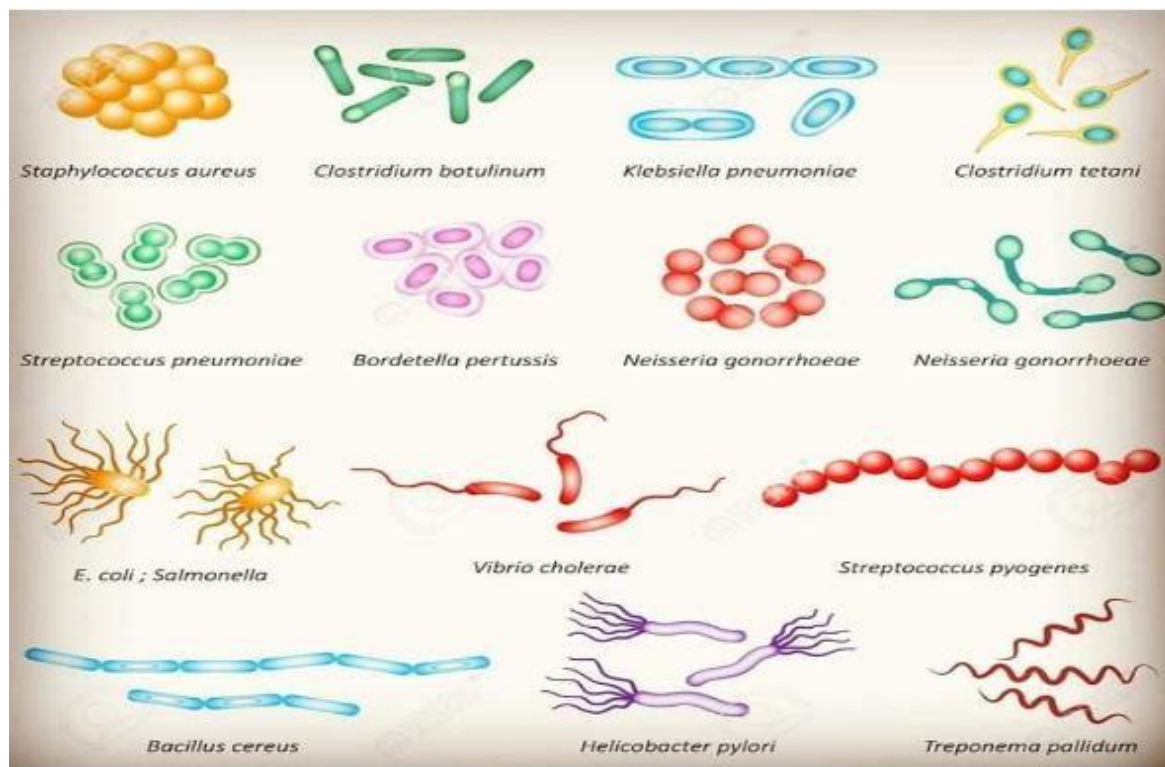


Figure 29: Exemples de bactéries couramment rencontrées dans la nature[99].

V-2 Structure d'une cellule bactérienne

La cellule procaryote est constituée par :

- Une membrane plasmique: composée de lipides et de protéines et pauvre en glucides. Cette membrane est dépourvue de cholestérol.
- Un cytoplasme homogène, limité par une membrane plasmique, qui renferme des ARN solubles (ARN messenger et ARN de transfert), et ARN ribosomal.
- Un nucléoïde: équivalent du noyau, occupe le centre du cytoplasme et est formé d'une seule molécule d'ADN circulaire d'une longueur de 1mm représentant le chromosome bactérien. Il n'est pas entouré d'une enveloppe qui le sépare du cytoplasme. L'ADN code pour 5000 protéines différentes.
- Des plasmides: ce sont des fragments d'ADN extra chromosomiques circulaires et localisés dans le cytoplasme.
- Des ribosomes: visibles dans le cytoplasme, le plus souvent groupés en polyribosomes.

- Un mésosome: il s'agit d'une invagination de la membrane plasmique, sur laquelle se fixe l'ADN bactérien. Il contient les enzymes de la chaîne respiratoire, et assure donc la fonction des mitochondries.

Structures inconstantes :

1-un flagelle: qui est une expansion membranaire mobile dont le nombre est de 1 à 8.

2-des pilis (poils): qui sont des expansions membranaires rigides plus courtes que le flagelle, utiles à l'adhésion.

3-une capsule: inconstante de nature polysaccharidique, amorphe , souvent très mince.

La paroi bactérienne: C'est une enveloppe rigide assurant l'intégrité de la bactérie, donc responsable de la forme des cellules. Elle mesure 8 à 30µm d'épaisseur.

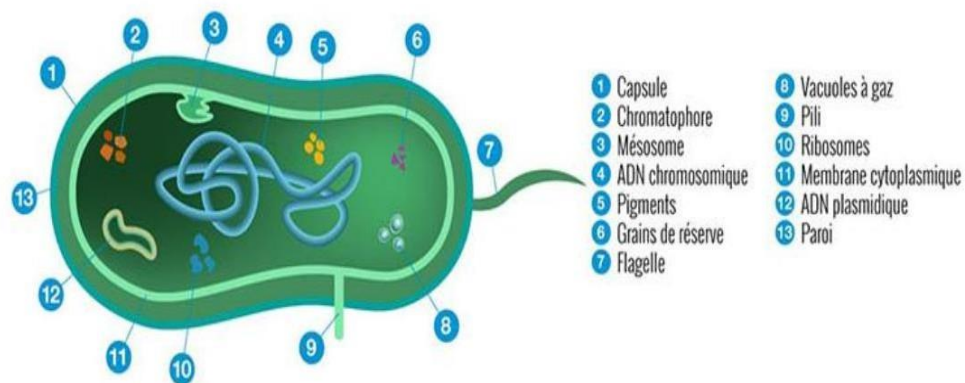


Figure 30: Morphologie des bactéries[100].

V-3 Les différents types de bactéries

Il existe deux grandes classes de bactéries:

Les bactéries à Gram positif et les bactéries à Gram négatif. La différence réside essentiellement dans la structure de la paroi cellulaire[101].

V-3-1 Bactéries à Gram positif

Les bactéries à Gram + ont une structure unimembranée qui est organisée en trois grandes parties : (de l'extérieur vers l'intérieur) :

- La couche de peptidoglycane composant la paroi cellulaire.
- L'espace périplasmique.
- La membrane plasmique.

La couche de peptidoglycane est très épaisse. L'espace périplasmique est beaucoup plus étroit que chez les Gram- et c'est un espace de stockage d'enzymes, de nutriments, de protéines, d'ions...

Cet espace a beaucoup d'autres fonctions, notamment dans certaines étapes de la synthèse de protéine et dans le métabolisme. Cette espace se situe entre la couche de peptidoglycane et la membrane plasmique[102].

Les bactéries à Gram positif se cultivent, pour la plupart, facilement dans les milieux de base; on dit que ce sont des germes non exigeants. La plupart des coques, les bactéries de formes rondes, sont des Gram+, et de nombreux bacilles, bactéries de formes allongées en bâtonnets, sont aussi des Gram positif[102].

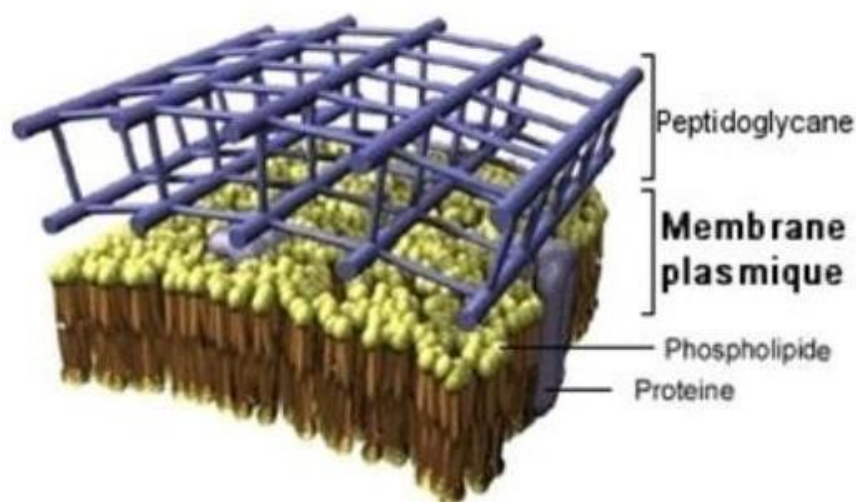


Figure 31: Paroi bactéries à Gram positif[103].

V-3-2 Bactéries à Gram négatif[104]

Les bacilles à Gram négatif ont manifesté vis-à-vis des antibiotiques un pouvoir d'adaptation de plus en plus grand qui a abouti à des problèmes thérapeutiques encore aigus.

Les bactéries à Gram négatif ont une structure biomembrane qui est organisée en trois grandes parties:

- La membrane externe.
- L'espace périplasmique (comportant notamment la paroi avec le peptidoglycane).
- La membrane plasmique qui est presque pareil que la membrane externe.

Les bacilles à gram négatif hôtes naturels de l'intestin et de l'environnement sont responsables d'infections urinaires.

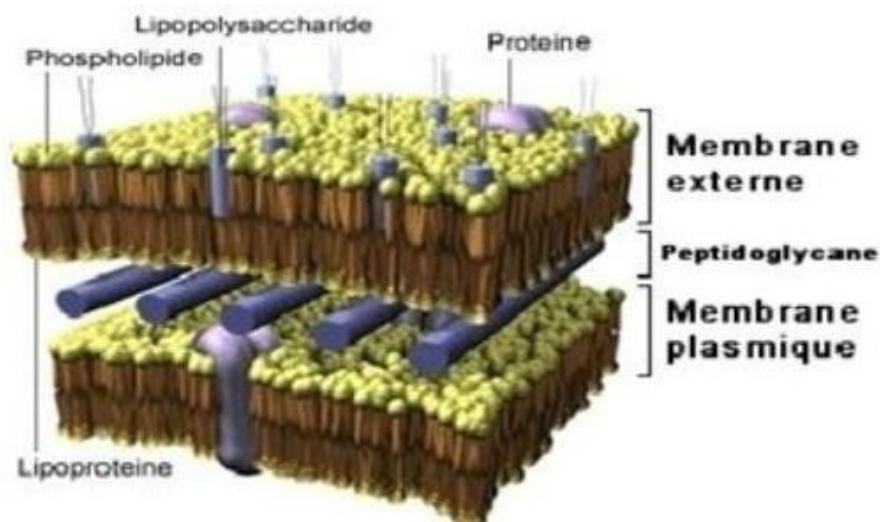


Figure 32: Paroi des bactéries à Gram négatif[105]

V-4 Croissance des bactéries

La bactérie se multiplie par fission binaire: la bactérie grandit puis se divise en deux cellules filles séparées par un septum de division formé par la paroi cellulaire. Durant la division, l'ADN se duplique ainsi que les autres constituants.

Pour leurs synthèses cellulaires, les bactéries ont besoin de différentes sources d'énergies, de carbone, d'azote, de soufre et d'autres besoins inorganiques.

Les bactéries peuvent être cultivées en milieux liquides ou solides. Plusieurs conditions physico-chimiques affectent leurs croissances telles que le pH, la température et l'effet de l'oxygène (Les bactéries aérobies strictes ne se développent qu'en présence d'air. Leur source principale d'énergie est la respiration. Les bactéries microaérophiles se développent mieux ou exclusivement lorsque la pression partielle d'oxygène est inférieure à celle de l'air. Les bactéries aéro-anaérobies facultatives se développent avec ou sans air. C'est le cas de la majorité des bactéries rencontrées en pathologie médicale. Les bactéries anaérobies strictes ne se développent qu'en absence totale ou presque d'oxygène qui est le plus souvent toxique).

V-5 Infections bactériennes

Sur les infections bactériennes en général, il faut savoir que :

- Il y a deux catégories distinctes de maladies : l'infection (ou invasion): Une maladie infectieuse résulte partiellement de la multiplication bactérienne qui provoque souvent des altérations tissulaires. Et l'intoxication : Résulte de l'entrée d'une toxine spécifique dans le corps de l'hôte.
- Le pouvoir pathogène conditionne le type de maladie et va dépendre de l'espèce bactérienne responsable de l'infection.
- La virulence est une notion quantitative alors que le pouvoir pathogène est une notion qualitative. Ainsi pour un même pouvoir pathogène, on peut avoir des souches plus ou moins virulentes.
- Un agent pathogène primaire est un agent causant une maladie chez un hôte sain par interaction directe. Au contraire un agent opportuniste est un organisme soit normalement libre, soit faisant partie de la microflore normale de l'hôte mais qui peut devenir pathogène dans certaines circonstances.
- La relation parasite-hôte dépend de 3 facteurs : le nombre de parasites, leurs degrés de virulence et la défense de l'hôte qui détermine sa résistance.
- Le terme virulence fait référence à l'intensité du pouvoir pathogène qui est déterminé par 3 caractéristiques : les pouvoirs invasifs, infectieux et toxinogènes. Le pouvoir invasif est la capacité de l'organisme à se répandre dans les tissus adjacents. Le pouvoir infectieux est la capacité qu'a l'organisme d'établir un foyer d'infection. Le pouvoir toxinogène est la capacité du germe à produire des toxines.
- La maladie peut résulter parfois des réactions immunitaires exagérées de l'hôte vis-à-vis un agent pathogène et non à cause des toxines.

V-6 L'effet antibactérien

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles.

Le reflet des interactions matériaux antibactériens –bactéries, nous permettra de définir les concentrations d'agents antibactériens nécessaires pour inhiber le développement d'une population bactérienne donnée ainsi que les facteurs qui peuvent influencer sur l'action des matériaux antibactériens[106].

L'effet antibactérien agit:

- ✓ Soit par ralentissement du temps de multiplication de la bactérie.
- ✓ Soit le résultat d'un équilibre entre la croissance bactérienne et l'effet antibactérien.

L'effet antibactérien varie en fonction de quatre facteurs :

- ✓ Le temps de contact agent bactérien-bactérie.
- ✓ La concentration de l'agent antibactérien.
- ✓ Les conditions physico-chimiques du milieu (pH, température...).
- ✓ Le nombre et l'état des bactéries.

V-7 Halo test

Le test biologique nommé Halo est l'une des techniques les plus utilisées pour tester l'activité anti bactérienne ou la croissance bactérienne. En effet, les zones d'inhibition apparaissent comme des halos clairs autour des disques et signifient que la croissance des bactéries a été inhibée dans ces régions. Tandis que les sombres autour des disques ou zones de stimulation signifient que la croissance de la bactérie dans ces régions a été stimulée.

Conclusion

En connaissant les différents types de bactéries et leurs structures, la synthèse de matériaux avec une activité antibactérienne a apporté un grand intérêt pour des chercheurs en raison du souci mondial concernant la santé publique.

Références bibliographiques

[94] Choy J H, Chai S J, Oh J M, and Park T , Clay minerals and layered double hydroxides novel biological applications. Applied Clay Science.36,122-132 ,2007.

[95] Malachovà K , Prau P, Rybkovà Z, and Kozàk O , Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites, Applied Clay Science.53,642-645.2011.

[96] Yang Q, Jiao Z ,Ouyang Y , and Chen Y , Preparation and characterization of antibacterial Zn²⁺ exchanged montmorillonites. Journal of Wuhan University of Technology Mater.sci. Ed. 25, 725-729 ,2010.

[97] Yamada Z ,Ohta K , TAKEUCHI S , SUZUKI K , and MORI T, Preparation and properties of antibacterial clay interlayer compound. Kagaku Ronbunshu. 17,29-34 ,1991.

[98] Hu C, Xu Z, and Xia M, Antibacterial effect of Cu²⁺ exchanged montmorillonites on *Aeromonas hydrophila* and discussion on its mechanism, Veterinary microbiology. 109, 83-88 ,2005.

[99] Prescott, L.M., Harley, J.P., Klein, D.N. Microbiology. 4th Edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, pp685, 1999.

[100] Meyer, A, Deiana, J, et Bernard, A. Cours de microbiologie générale avec problèmes et exercices corrigés. Wolters Kluwer, France. 2004.

[101] Gram, H.C, Ueber die isolierte Färbung der Schizomyceten in Schnitt- und Trockenpräparaten. Fortschritte der Medizin; 2, 185-189, 1884.

[102] Le minor. L et Veron. M, bactériologie médicale. Médecine-science Flammarion, p : 10-51, 1982.

[103] Hancock, R. E. W. Resistance mechanisms in *Pseudomonas aeruginosa* and other nonfermentative gram-negative bacteria. Clinical Infectious Diseases, 27, 93-99,1998.

[104] Boukhatem F. Activité antibactérienne de l'huile essentielle de deux épices : *Syzygium aromaticum* et *Illicium verum*. Mémoire de master. Université de Mostaganem.2017.

[105] Russell, A. D, Plasmids and bacterial resistance to biocides. Journal Applied Microbiology, 83, 155, 1997.

[106] Mokhtar A. Etude de l'échange ionique de la magadiite-Na avec du cuivre et du zinc. Application comme agents antibactériens. Mémoire de magister.2009.

Partie B:

Etude expérimentale

Chapitre I: Produits et matériels.

Chapitre II: Préparation et caractérisation des matériaux.

Chapitre III: Etudes paramétriques.

Chapitre III.1: Etude paramétrique de la rétention du Hg^{2+} .

Chapitre III.2: Etude paramétrique de la rétention de UO_2^{2+} .

Chapitre III.3: Etude paramétrique de la rétention du pesticide propoxur.

Chapitre IV: Activité biologique.

Chapitre I : Produits et matériels

Introduction

Cette partie est dédiée aux différents réactifs et matériels utilisés lors des différentes expériences.

I-1 Produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors de l'étude expérimentale sont cités dans le tableau suivant:

Tableau 11: Réactifs utilisés.

Produit	Masse molaire (g.mole ⁻¹)	Fournisseur
ZnCl ₂	136,29	Riedel-de Haën
AlCl ₃ ,6H ₂ O	241,45	Panreac
ZnSO ₄	287,55	Riedel-de Haën
Al ₂ (SO ₄) ₃ ,H ₂ O	342,15	Sigma-Aldrich
FeCl ₃	162,2	Honey Well
FeSO ₄ , 1,5H ₂ O	151,91	Riedel-de Haën
NaOH	40	Riedel-de Haën
Na ₂ CO ₃	105,98	LABOSI
Na ₂ SO ₄	142,04	Riedel-de Haën
UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ ,2H ₂ O	424,15	BDH Laboratory reagents
Hg(NO ₃) ₂ ,H ₂ O	342,62	Sigma-Aldrich
Pesticide Propoxur carbonaté	209,245	/
HCl	36,46	Riedel-de Haën
KCl	74,55	Riedel-de Haën
CH ₃ COOH	60,05	Panreac
CH ₃ COONa	82,03	Sigma-Aldrich
HNO ₃	63,01	Panreac
KNO ₃	101,1	Riedel-de Haën
H ₃ BO ₃	61,83	LABOS
Arsénazo(III)	776,36	ALDRICH
Zincon	480,43	Biochem Chemopharma
Cyclohexane	84,16	Biochem Chemopharma
TX 114	/	Sigma-Aldrich
Ethylenglycol	62,07	Chemopharma
Acétone	58,08	BOCHEN
I ₂	253,81	PROLABO
KI	166	Riedel-de Haën
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	248,18	AnalaR
Bleu de méthylène	319,85	Sigma-Aldrich

I-2 Matériels et verreries utilisés

Tableau 12: Matériels utilisés.

Matériel	Fournisseur
Balance analytique	Scaltec
Plaque agitatrice avec régulateur de température	IKAMAG RTC
pH mètre muni d'une électrode en verre combinée	CONSORT (C863) multi paramètre analyser
Spectrophotomètre UV-Visible	OPTIZEN 3220
Centrifugeuse	HETTICH

- ✓ Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, ballon tricol, burette,) et de mesure (fiolle jaugée, pipette, éprouvette,.....).

I-3 Préparation des solutions

I-3-1 Préparation de la solution de Zincon à $2,7 \times 10^{-3}$ mole.L⁻¹

Dans une fiolle jaugée de 100 ml, introduire une masse de Zincon = 0,13g et 2 ml de NaOH. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère

I-3-2 Préparation de la solution d'Arsénazo (III) à 10^{-2} mole.L⁻¹

Dans une fiolle jaugée de 10 ml, introduire une masse d'Arsénazo (III) = 0,0788g.

Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Les solutions filles sont obtenues par dilution de cette solution mère.

I 3-3 Préparation d'une solution tampon à pH≈8,2

Dans une fiolle jaugée de 50mL, introduire 0,7455 g de chlorure de potassium. Ajouter un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jaugée.

Dans une fiolle jaugée de 50mL, introduire 0,6183 g de l'acide borique. Ajouter un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge

Dans une fiolle jaugée de 200 mL, introduire les deux solutions précédentes et ajouter 5,9 mL de NaOH 0,2M puis compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée

I-3-4 Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 2,07$ **a. Préparation d'une solution HCl à 0,05 M**

Dans une fiole jaugée de 200 mL, introduire un volume de 0,864 mL d'HCl concentré. Ajouter une petite quantité d'eau distillée. Dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge.

b. Préparation d'une solution KCl à 0,09 M

Dans une fiole jaugée de 200 mL, introduire 1,3482g de KCl. Dissoudre dans une petite quantité d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Mélanger les deux solutions pour avoir une solution tampon de $\text{pH} = 2,07$ (Vogel's inorganic).

I-3-5 Préparation d'une solution d' Hg^{2+} de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 100mL, introduire 0,3447g de nitrate de mercure monohydraté. Ajouter un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

I-3-6 Préparation d'une solution d' UO_2^{2+} de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 100mL, introduire 0,432 g d'acétate d'uranyle dihydraté. Ajouter un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

I-3-7 Préparation d'une solution du pesticide de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 100mL, introduire 0,2092 g du pesticide Propoxur carbonaté. Ajouter un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

Chapitre II: Préparation et caractérisation des matériaux

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du protocole expérimentale ainsi que la technique d'analyse utilisée.

II-1 Préparation de l'HDL Zn-Al-CO₃

II-1-1 Mode opératoire

L'hydroxyde double lamellaire (Zn-Al-CO₃) a été obtenu par la méthode de co-précipitation à pH constant (Miyata et al).

Dans un réacteur contenant environ 50mL d'H₂O sous agitation, une solution de chlorures métallique avec un rapport Zn/Al=3 est ajoutée au même temps avec une solution basique. On contrôle soigneusement le taux d'addition afin de maintenir le pH entre 9 et 10. Après l'achèvement de la précipitation, la suspension est laissée murir à température ambiante pendant quelques jours (4 à 5 jours). Le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé avec une solution de NaOH 0,01M afin d'éliminer les ions excédentaires (OH⁻, Na⁺ etc.). Le matériau, noté HDL, est séché à l'air libre et broyé.

II-1-2 Caractérisation

Spectroscopie infrarouge

Le spectre infra rouge présenté sur la figure 33 est typique de ce qui est généralement observé pour les phases HDLs.

IR (v, cm⁻¹) : 3458 (db v OH, L), 1620 (δ H₂O), 584 (vM-O), 431 (δ O-M-O)

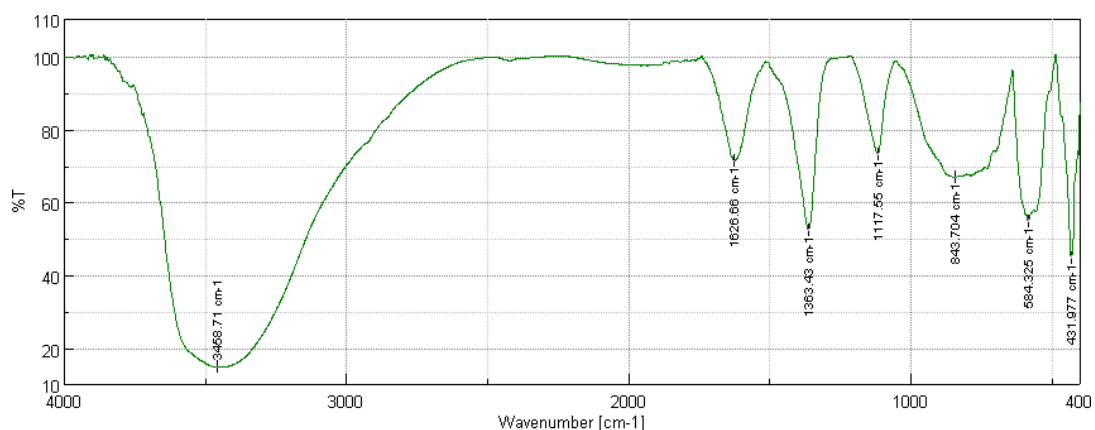
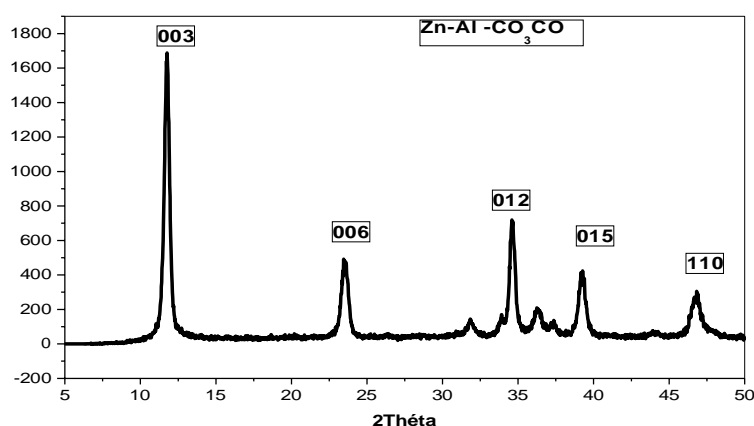


Figure 33: Spectre IR du HDL Zn-Al-CO₃.

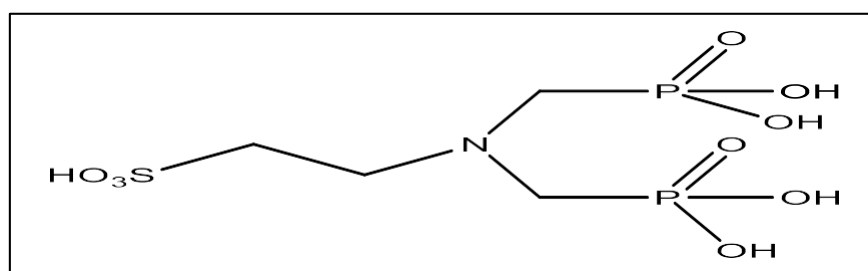
Diffraction des rayons X

**Figure 34:** Spectre DRX du Zn-Al-CO₃.

D'après la figure 34, nous observons sur ce diagramme la présence de deux types de réflexions, des raies symétriques selon les plans hkl suivant : (003), (006), (110) ainsi que des raies asymétriques selon les réflexions : (012) et (015), correspondant à des valeurs d'angles élevés caractérisant une phase pure unique de type hydrotalcite.

II-2 Préparation de l'acide taurinylphosphonique**II-2-1 Mode opératoire**

Un mélange de 30 mmol (3,75 g) d'acide 2-aminoéthanesulfonique (Taurine), 60 mmol (4,92 g) d'acide phosphoreux, 4 ml d'eau, 4 ml d'acide chlorhydrique 37% et 120 mmol(9ml) de formaldéhyde est irradié dans un réacteur cylindrique en verre sous une irradiation micro-ondes de 240 watts pendant 10 mn. Après refroidissement, et évaporation l'hydroxyde d'ammonium est ajouté, la solution est cristallisée dans le méthanol, un solide blanc est obtenu après filtration.

**Figure 35:** Molécule de l'acide taurinylphosphonique.

Rdt: 67,8 %
Aspect: solide blanc
Tf :>240 °C
M _w (C ₄ H ₁₃ O ₉ P ₂ NS): 313g.mole ⁻¹ (+17 NH ₃)

Figure 36: Caractéristiques de l'acide taurinylphosphonique.

II-2-2 Caractérisation

RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 3.28 (m, CH₂-S); 3.31 (d, ²J_{HP}=12, NCH₂-P); 3.72(t, J=7.5Hz, 2H, N-CH₂)

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 7.3

RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃):45.2 (CH₂-S); 52.9 (d, ²J_{CP}=105, CH₂-P); 53.1(N-CH₂)

IR (ν cm⁻¹): 3000-2850 (vs OH); 1450 (δ CH₂); 1200 (vs C-N); 1131 (vs P=O); 1038 (vas P-OH); 970 (vs P-OH)

II-3 Préparation du matériau hybride Zn-Al-TPA

II-3-1 Greffage par l'acide taurinylphosphonique

II-3-1-1 Mode opératoire

L'acide taurinylphosphonique ($3,194 \times 10^{-3}$ mol, 1g) est dissout dans l'eau (50mL) et mélangés avec 20g pour l'HDL [Zn-Al-CO₃] (Rapport 1/20). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures. Il est filtré et séché à pendant 48 heures à température ambiante.

II-4 Préparation de Zn-Al-SO₄

II-4-1 Mode opératoire

L'hydroxyde double lamellaire (Zn-Al-SO₄) a été obtenu par la méthode d'échange anionique.

Dans un réacteur contenant 100mL d'une solution de sulfate de sodium sous agitation, une quantité de l'hydroxyde double lamellaire (Zn-Al-CO₃) synthétisé par la méthode de co-précipitation a été ensuite ajoutée. La solution est laissée sous agitation continue pendant 24h. Le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé avec une solution de NaOH 0,01M afin d'éliminer les ions excédentaires (OH⁻, Na⁺ etc.). Le matériau est séché à l'air libre et broyé.

II-4-2 Caractérisation

Spectroscopie infrarouge

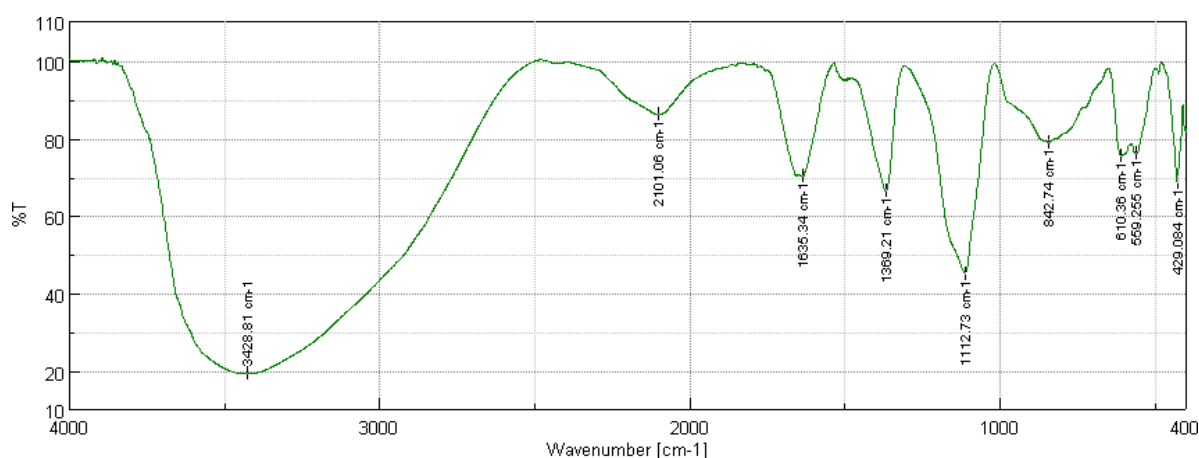


Figure 37: Spectre IR de HDL Zn-Al-SO₄.

L'étude par spectroscopie IR confirme la présence des anions sulfates qui se manifestent par différentes bandes en plus des bandes caractéristiques du HDL.

FTIR (ν , cm⁻¹) : 3458 (db ν OH, L), 1620 (δ H₂O), 584(ν M-O), 430 (δ O-M-O), 2100 (SO₄²⁻), 1352 (antisym S=O), 1112 (S-O) ; 842 (SO₄²⁻).

II-5 Préparation de l'HDL Zn-Al-DDPA

II-5-1 Mode opératoire

L'acide diamino dodecylphosphonique ($1,736 \times 10^{-3}$ mole, 1g) est dissout dans l'eau (50mL) et mélangés avec 20 g pour l'HDL [Zn-Al-SO₄] (Rapport 1/20). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures. Il est filtré et séché à pendant 48 heures à température ambiante

II-5-2 Caractérisation

Spectroscopie Infrarouge

La figure suivante représente le spectre infrarouge du Zn-Al-DDPA:

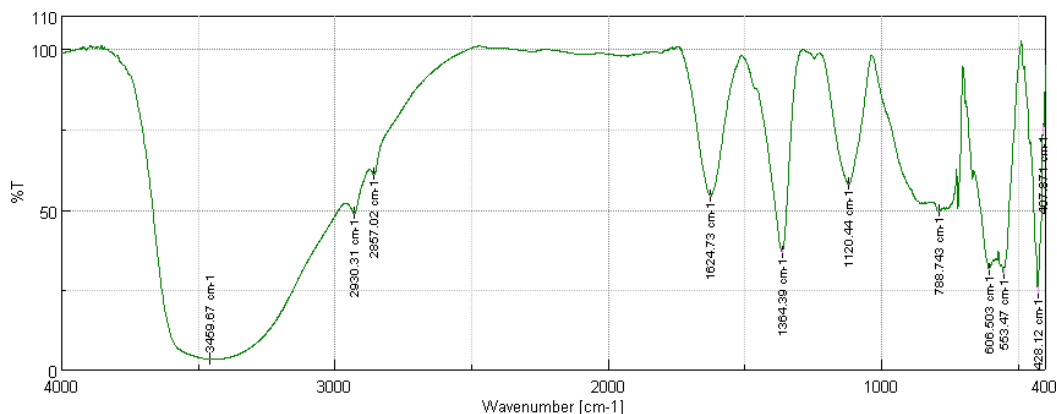


Figure 38: Spectre FTIR du Zn-Al-DDPA.

Le spectre infrarouge obtenu (figure 38) est similaire à celle du Zn-Al-HDL. Une bande large vers 3459 cm^{-1} correspond à la vibration de valence du ν (OH). Un pic d'absorption relativement intense vers 1624 cm^{-1} correspond à la vibration des molécules d'eau ν (H_2O).

La différence entre les deux spectres infrarouge Zn-Al-HDL et Zn-Al-DDPA est celle des deux pics situés vers 2857 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} correspond à la vibration ν ($-\text{CH}_2$) symétrique et asymétrique de l'acide diamino dodécylphosphonique intercalé ce qui nous a confirmé qu'il y'a eu une intercalation de notre acide dans l'espace interfoliaire de l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al HDL.

Diffraction des rayons X

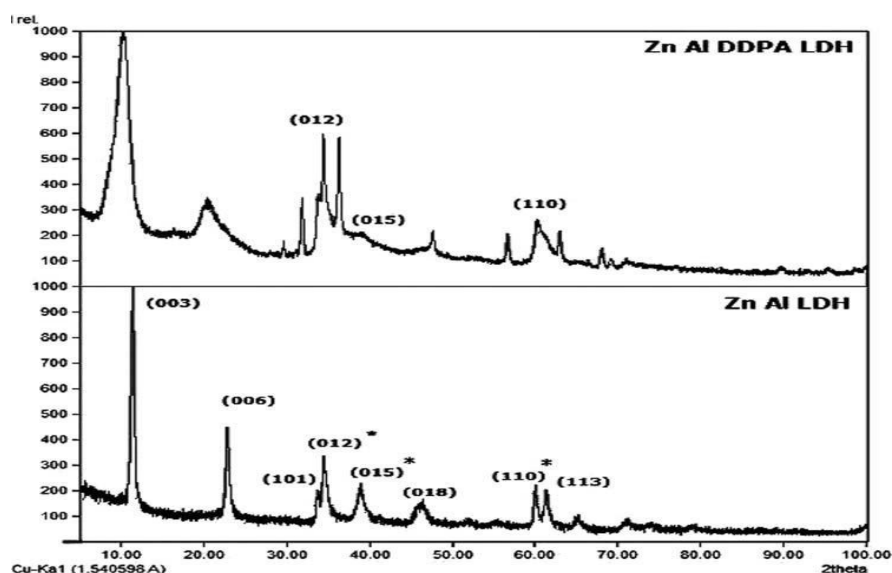


Figure 39: Spectres DRX du Zn-Al HDL et Zn-Al-DDPA.

Les pics caractéristiques observés du Zn-Al-DDPA montrent que notre composé appartient aux hydroxalcite 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 7.55 Å, en accord avec celle trouvée dans la littérature.

La raies de la réflexion (110), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de $d_{110} = 1.53$ Å.

Analyse élémentaire

Les déterminations de compositions chimique (ou analyse élémentaire) sont non seulement représentées par un grand nombre de méthodes dans les études de provenance mais ce sont aussi celles qui sont le plus communément utilisé.

L'analyse élémentaire a été réalisée en utilisant une spectroscopie d'émission atomique Shimadzu ICPS-7500

Les résultats de l'analyse élémentaire de l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al-HDL sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 13: La composition chimique du Zn-Al HDL et du Zn-Al-DDPA.

Echantillon	Zn (wt %)	Al (wt %)	P (wt %)	C (wt %)	Rapport molaire
Zn-Al-HDL	44.16	9.08	--	--	2.0
Zn-Al-DDPA	15.48	3.29	6.01	22.98	1.9

Les résultats obtenus par l'analyse élémentaire montrent une absence totale des ions de chlorure et une apparition des atomes de phosphore et de carbone dans la structure générale de notre nouveau matériau hybride Zn/Al-DDPA, avec une légère modification dans les rapports molaire entre le produit initial et le produit final.

Surface spécifique

La mesure texturale (BET) a été effectuée à l'aide d'un appareil Quantachrome Autosorb-6. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote N_2 à une température de 77 K. Avant de démarrer les mesures d'adsorption, les échantillons subissent un dégazage pendant plusieurs heures sous vide.

L'analyse de la surface spécifique et la taille des pores de l'hydroxyde double lamellaire Zn-Al HDL intercalé par l'acide diamino dodecylphosphonique (DDPA) a été faite et représentées dans la figure 40.

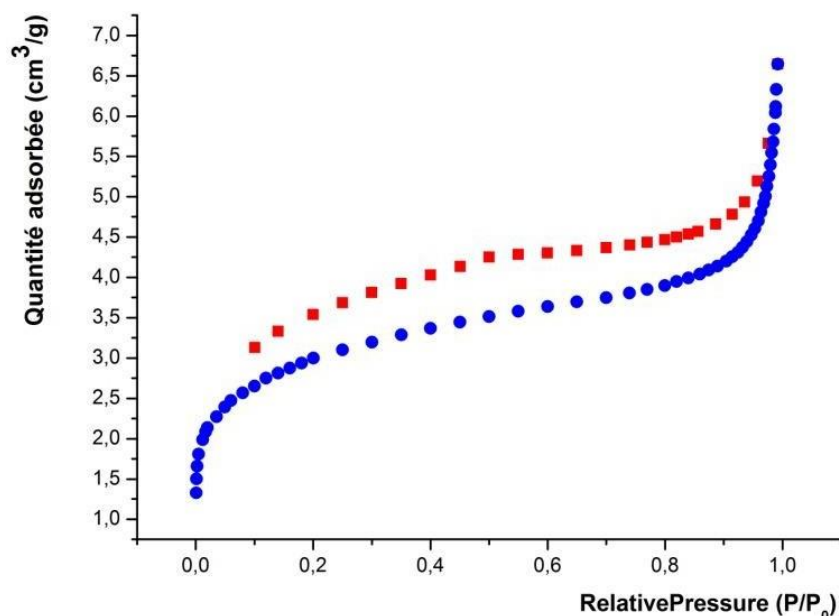


Figure 40: Isothermes d'adsorption/désorption du Zn-Al-DDPA.

L'isotherme d'adsorption du Zn-Al-DDPA montré dans la figure 40 est de type IV: elle est identique à celle de type II selon UIPAC aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire donc le phénomène n'est pas réversible, on observe en générale une hystérésis entre les courbes d'adsorption/désorption.

Tableau 14: Surface spécifique et la taille des pores du Zn-Al HDL et Zn-Al-DDPA.

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (nm)
Zn/Al-Cl	62.4854	0.2908	18.6157
Zn/Al-DDPA	10.3297	0.009791	3.7912

II-6 Préparation de l'HDL Zn-Al-CO₃ par micro-émulsion

II-6-1 Mode opératoire

La phase huileuse a été préparée en mélangeant 61,2 % cyclohexane, 25,9 % TX 114 (surfactant) et 12,9 % ethyleneglycol (co-surfactant) et maintenue toute la nuit sous agitation continue. Une microémulsion optiquement claire et stable a été formée par l'ajout d'une solution aqueuse contenant du ZnCl₂ 0,5M et AlCl₃ 0,25M à la phase d'huile bien mélangée sous agitation vigoureuse. L'HDL a été précipitée en ajoutant, goutte à goutte, une solution aqueuse de NaOH 2M à la microémulsion jusqu'à ce que le pH de la solution soit 9,5. Le précipité formé est laissé murir pendant quelques jours puis filtré. Le matériau est ensuite lavé avec de l'éthanol, filtré et laissé séché puis broyé.

II-6-2 Caractérisation

Diffraction des rayons X

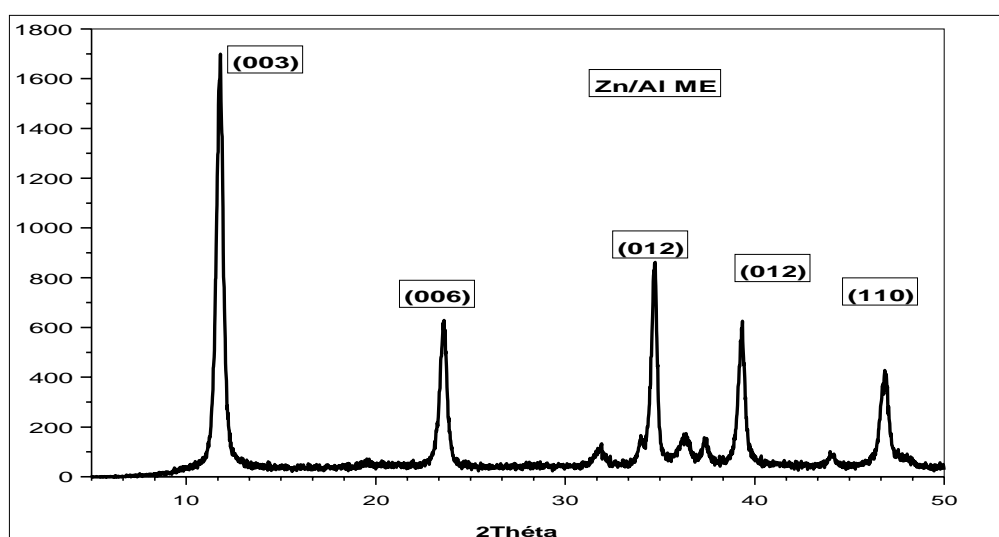


Figure 41: Spectre DRX du Zn-Al (ME)

Le diffractogramme présenté dans la figure 41 met en évidence la présence d'une phase typique au HDL par l'existence des réflexions caractéristiques tels que (003) ; (006) ; (009) et (110). La réflexion (003) avec une distance de 7.65 Å permet de calculer le paramètre de maille « c » qui correspond à la distance inter-lamellaire. La réflexion (110) avec une distance de 2.58 Å permet de calculer le paramètre de maille « a » qui correspond à la distance intermétallique.

II-7 Préparation de l'HDL Zn-Al magnétique

II-7-1 Mode opératoire

a. Synthèse des matériaux Magnétites.

La Magnétite a été fondamentalement synthétisée selon la procédure décrite par Lasalle et col.

- La solution a été préparée en dissolvant 3,254g de FeCl_3 et 1,789 de $\text{FeSO}_4, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ dans 100 ml d'aquadest dans un bécher fermé et maintenant la température à 70°C .
- Une solution de NaOH a été ajoutée dans la solution à une vitesse constante afin d'atteindre un $\text{pH}=10$
- Laisser le mélange compléter la formation de Magnétite en agitant le mélange pendant 30 minutes.
- Afin de purifier les particules magnétiques, les produits ont été lavés trois fois et séchés à 70°C jusqu'à obtention d'un poids constant. Le Magnétite obtenu est le Fe_3O_4

b-Synthèse de Zn-Al magnétique.

- Tout d'abord, la préparation de la dispersion de Fe_3O_4 a été réalisée en dispersant 2,796g de Fe_3O_4 dans 100 ml d'aquadest.
- Deuxièmement, la préparation d'une solution mélangée de sulfates de Zn et Al par 14,305g ZnSO_4 et 9,588g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml d'aquadest.
- Troisièmement, la préparation de la solution de NaOH en dissolvant 14,195g de NaOH dans 100 ml d'aquadest.
- La solution mixte de Zn et Al et la solution de NaOH ont ensuite été ajoutées à la dispersion de Fe_3O_4 à débit constant sous atmosphère de N_2 . Après avoir atteint le $\text{pH}=10$, la suspension a été traitée hydrothermiquement à 120°C pendant 5 heures.
- La suspension a été filtrée, lavée et ensuite séchée à 70°C jusqu'à obtention d'un poids constant.

Chapitre III: Etudes paramétriques

Notre travail concerne l'étude de la sorption de l'ion présent en solution aqueuse par une HDL synthétisé

L'extraction liquide-solide est la technique utilisée, lors de cette étude, pour la rétention d du polluant.

Chapitre III.1: Etude paramétrique de la rétention du Hg^{2+}

III.1-1 Etude paramétrique des ions mercure Hg^{2+}

III.1-1-1 Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, le zincon, de couleur rouge orangée, réagit avec les ions de Hg^{2+} rapidement pour former un complexe de couleur bleue grisée, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$)

La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de Hg^{2+} à des concentrations connues avec précisions (5×10^{-4} , 2×10^{-4} , 10^{-4} , 10^{-5} , $4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) et sous les conditions opératoires suivantes:

- Volume de la solution de mercure à analyser = 1 ml
- Volume de la solution de zincon à ajouter = 1ml, de concentration (5×10^{-4} , 2×10^{-4} , 10^{-4} , 10^{-5} , $4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)
- Volume de la solution tampon à ajouter = 2 mL de pH = 8,2
- $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 42:

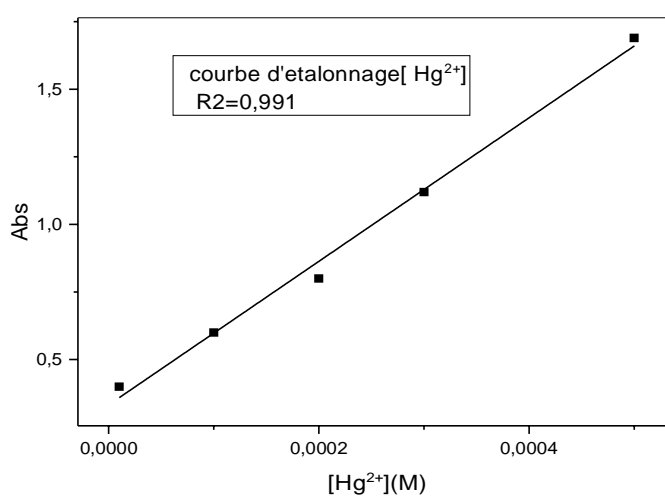


Figure 42: Courbe d'étalonnage du Hg^{2+} .

La courbe ci-dessus (figure 42) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer–Lambert est vérifiée.

Une concentration en Hg (II) est prise égale à 10^{-4} M appartenant à la droite.

III.1-2 Etude paramétrique de la rétention du Hg^{2+} par Zn-Al-TPA

Afin d'optimiser les conditions d'extraction de Hg^{2+} , les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés en utilisant Zn-Al-TPA.

III.1-2-1 Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 60 minutes avec une masse d'HDL greffé de 0,1 g et à des vitesses différentes.

Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 43:

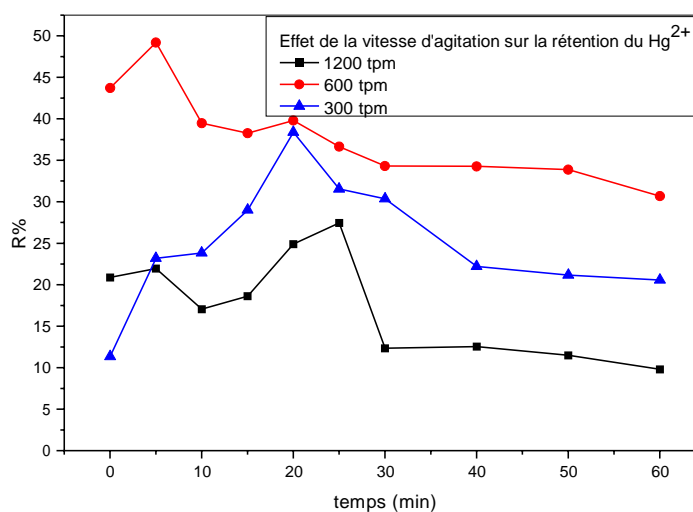


Figure 43: Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Hg^{2+} .

On remarque que à une agitation moyenne, le rendement d'extraction des ions Hg (II) est élevé ceci est en accord avec les travaux antérieurs. Le meilleur rendement obtenu est de 50% et une agitation moyenne.

III.1-2-2 Effet de la quantité du support

L'effet du support sur l'extraction de Hg^{2+} est réalisée en prenant une solution de concentration de 10^{-4} mol.L⁻¹ de même volume et de différentes quantités de HDL greffé soit (0,025-0,05 et 0,1g), Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 44.

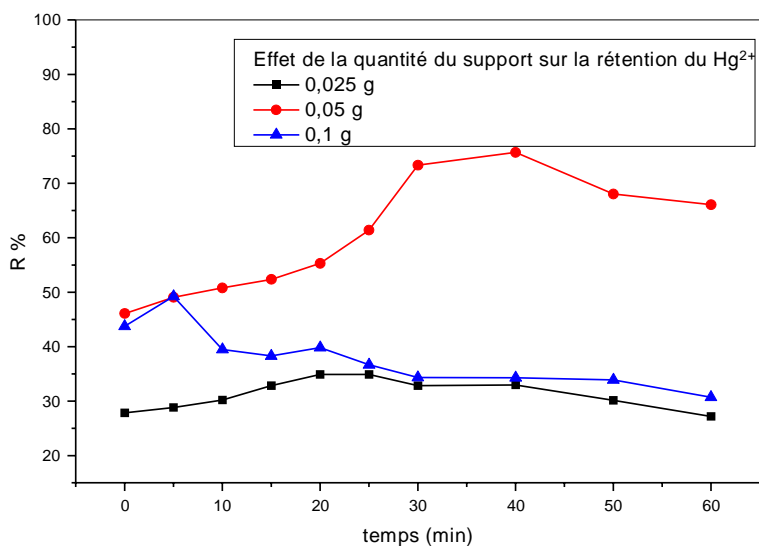


Figure 44: Effet de la quantité du support sur la rétention du Hg^{2+} .

Nous observons que le rendement maximum de 75% est obtenu avec 0,05 g de support et avec une agitation moyenne.

III.1-2-3 Effet de la concentration du Hg^{2+}

L'effet de la concentration de mercure sur l'extraction est résumé sur la figure 45.

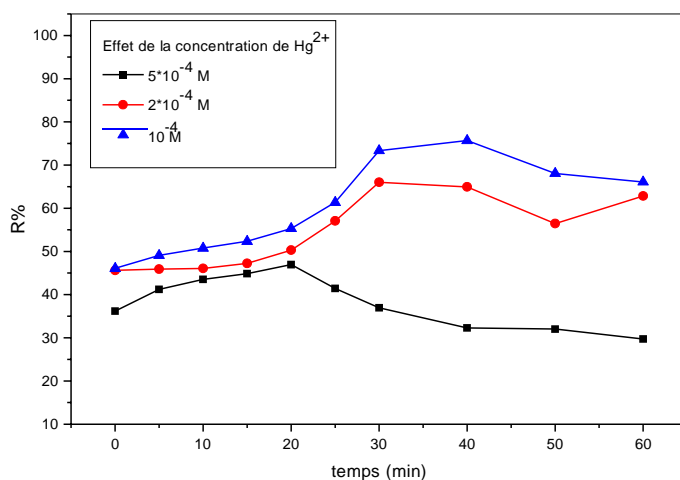


Figure 45: Effet de la concentration de Hg^{2+} .

Aux concentrations élevées, le rendement est très faible, ceci est dû probablement à la saturation des sites d'adsorption du matériau. Par contre, le rendement atteint 75% s'expliquant par la disponibilité des sites et au chélatant aux concentrations faibles.

III.1-2-4 Effet de pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction de Hg^{2+} est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HNO_3) et ajuster le pH (pH=3,5 et 4) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 46.

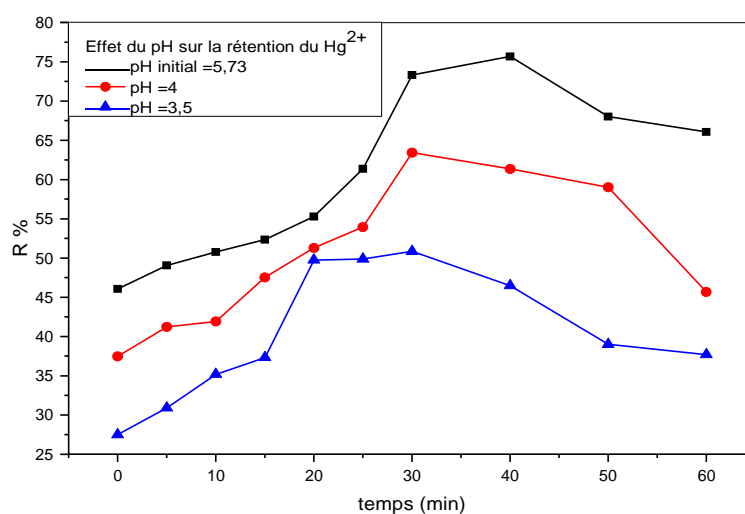


Figure 46: Effet du pH sur la rétention du Hg^{2+} .

Plus la solution est acide, moins les ions de Hg^{2+} sont extraits ceci est probablement dû à la compétition entre les deux cations en solution (Hg^{2+} et H^+) et il apparaît que les protons l'emportent.

III.1-2-5 Effet de la force ionique

L'étude de l'effet de sel sur la rétention de Hg^{2+} est réalisée en variant la concentration de KNO_3 et KCl (0,01 et 0,1 M). Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 47.

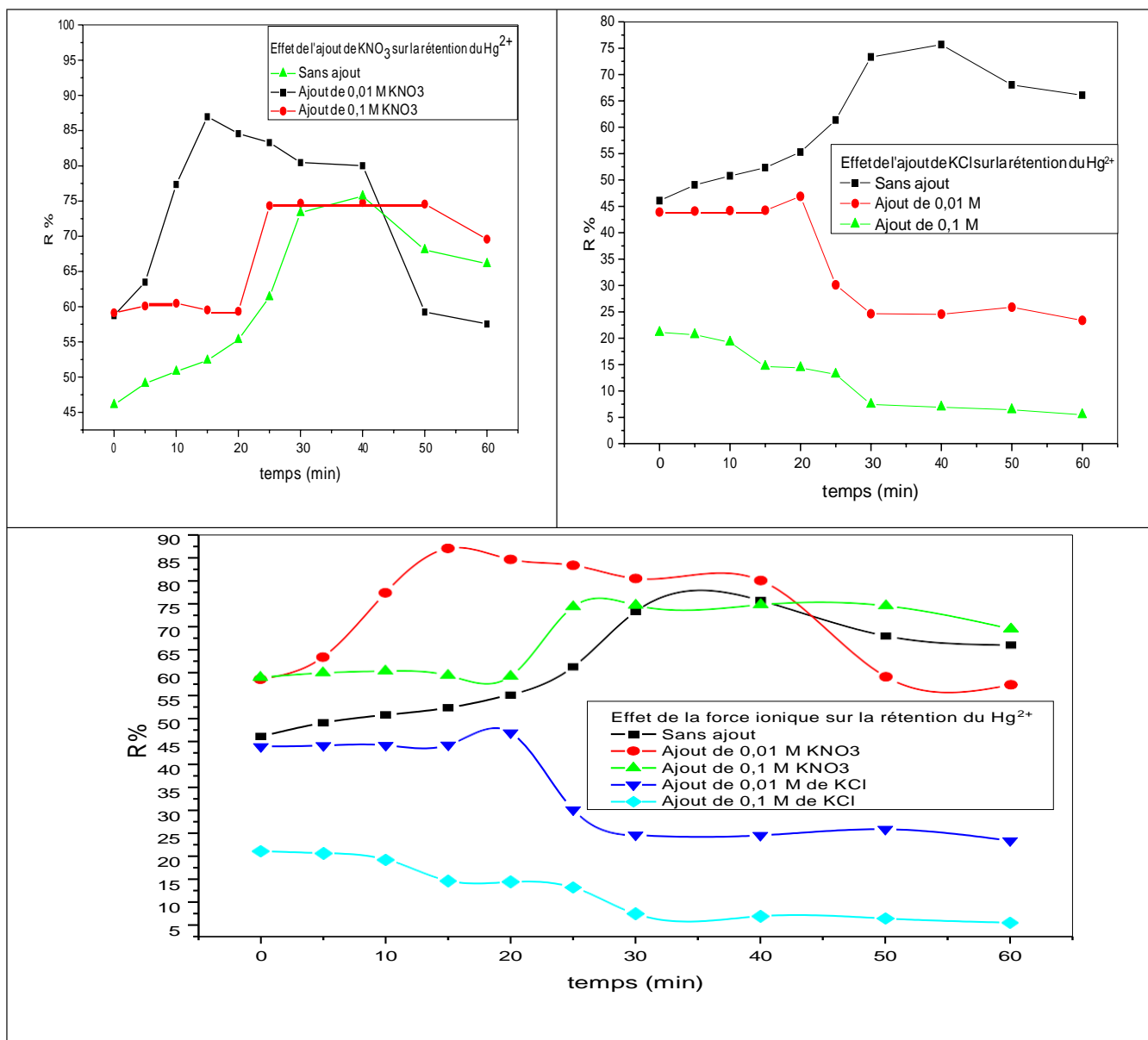


Figure 47: Effet de la force ionique sur la rétention du Hg^{2+} .

D'après les résultats obtenus, le meilleur rendement d'adsorption (86%) est obtenu après ajout de 0,01M de nitrate de potassium. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions nitrates peuvent remplacer les chlorures dans l'espace interfeuillel créant ainsi plus de place en améliorant le rendement.

III.1-2-6 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de l'ion mercure est étudié aux températures 25, 40, 50 et 60 °C, les résultats obtenus sont rassemblés représentés par la figure 48.

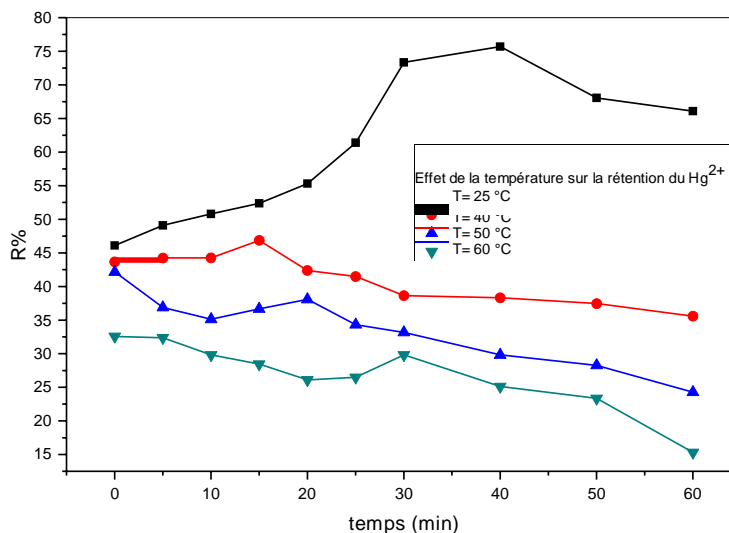


Figure 48: Effet de la température sur la rétention de Hg^{2+} .

Les résultats obtenus étaient prévisibles car généralement ; l'adsorption est un phénomène exothermique et donc plus la température est basse plus le rendement est élevé.

III.1-2-7 Etude thermodynamique

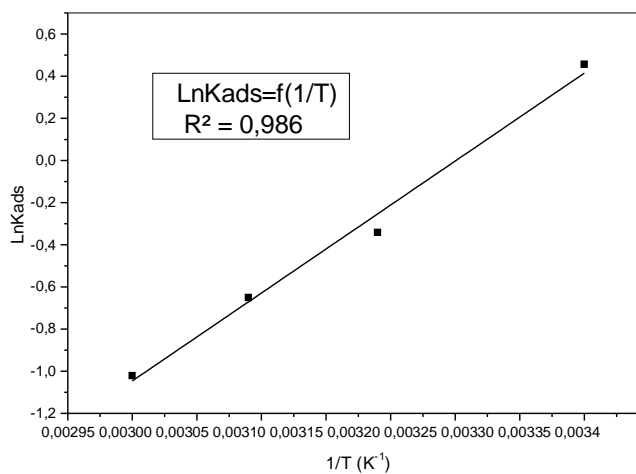


Figure 49: LnKads en fonction de $1/T$.

Le tableau 15 récapitule les différentes valeurs des différents paramètres thermodynamiques

Tableau 15: Paramètres thermodynamiques de la rétention de Hg^{2+} à 298 K.

ΔH (Kcal.mole ⁻¹)	ΔS (Cal.K ⁻¹)	ΔG (Kcal.mole ⁻¹)
-8,345	-27.12	-0,264

La valeur de ΔH est inférieure à 10 kcal/mol indiquant qu'on est en présence d'une physisorption et à caractère exothermique.

La valeur négative de ΔS indique l'existence de l'ordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction.

La valeur négative de ΔG confirme l'effet spontané du processus d'adsorption.

III.1-2-8 Isothermes de l'adsorption

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre montre que l'isotherme est du type L

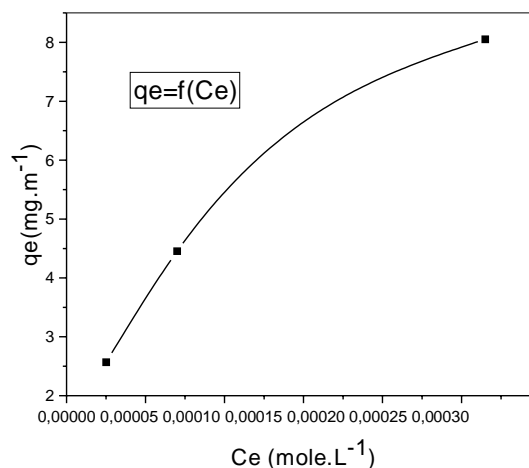


Figure 50: Isotherme d'adsorption du Hg^{2+} .

S'obtenant lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat. Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

III.1-2-8-1 Isotherme de Langmuir

L'application de la linéarisation de Langmuir à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en ions Hg^{2+} sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans le la figure 51.

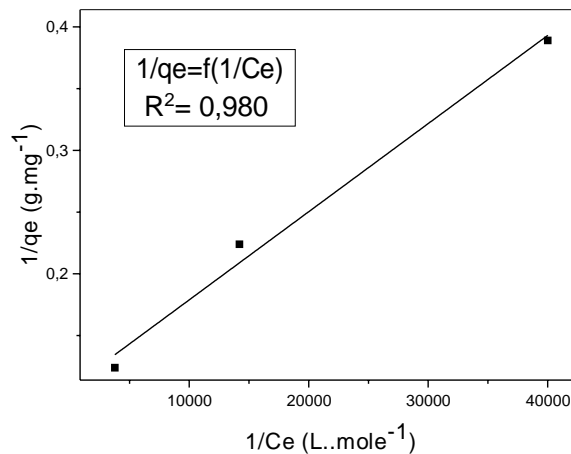


Figure 51: Linéarisation de Langmuir.

La figure précédente montre que la courbe C_e/q_e en fonction de C_e est une droite.

$R_1 = 1 / (1 + bC_0) = 1 / (1 + 0,1077 \cdot 10^{-4}) = 0,999 < 1$ (Hasnain Isa, 2007). Compte tenu de la valeur de R obtenue pour les ions Hg(II) étudiés, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur l'HDL greffé.

III.1-2-8-2 Isotherme de Freundlich

La linéarisation de Freundlich appliquée à nos résultats expérimentaux, a donné les résultats présentés dans le la figure 52.

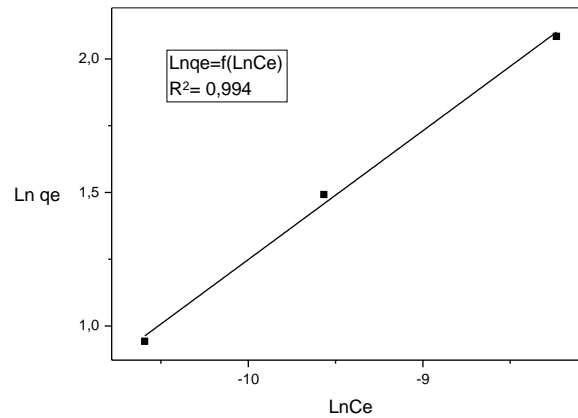


Figure 52: Linéarisation de Freundlich.

L'adsorption est confirmée par les deux modèles.

III.1-2-9 Modèles cinétiques

III.1-2-9-1 Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

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

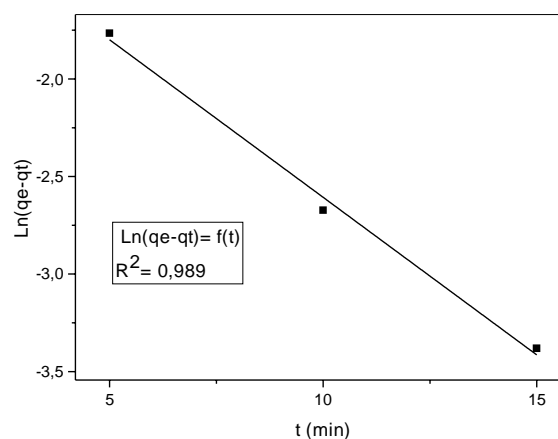


Figure 53: Cinétique de pseudo premier-ordre.

K_1	0,1615
q_{eq1}	0,371

III.1-2-9-2 Modèle cinétique de pseudo second ordre

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 l'effluent.

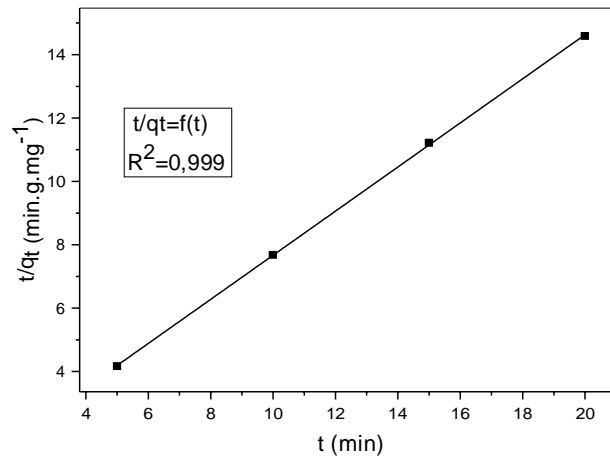


Figure 54: Cinétique de pseudo second ordre.

K_2	0,974
q_{eq2}	1,198

Dans la figure 54, on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,999) est élevé par rapport à celle de premier ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion Hg^{2+} par le matériau préparé. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie

III.1-2-10 Effet de la désorption de mercure

Trois milieux ont été testés vis à vis de la désorption des ions Hg^{2+} .

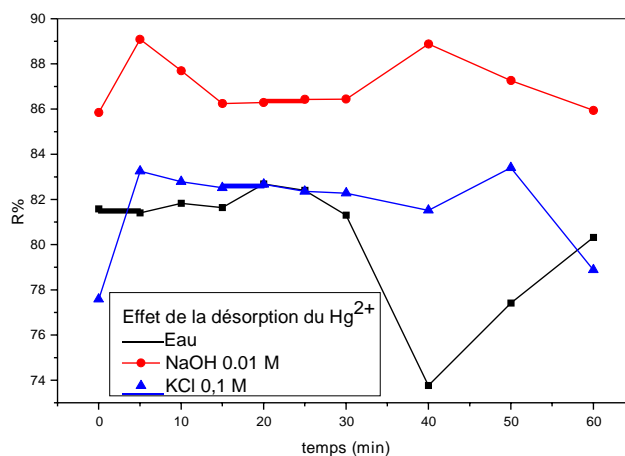


Figure 55: Effet de la désorption sur Hg^{2+} .

Nous remarquons qu'en milieu NaOH la désorption est de loin la meilleure.

III.1-2-11 Effet de régénération du matériau vis à vis des ions mercure

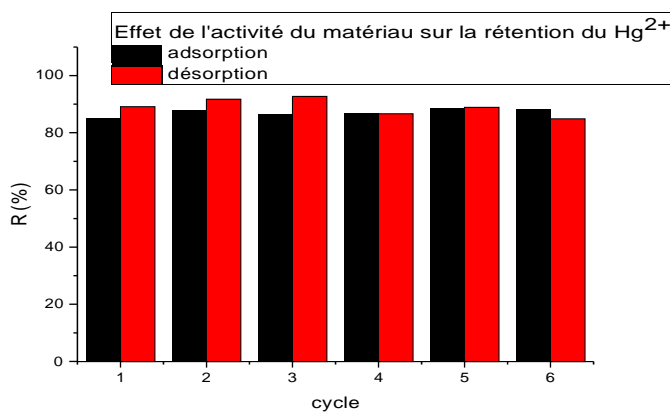


Figure 56: Effet de l'activité du matériau sur la rétention de Hg^{2+} .

D'après la figure précédente, le matériau est actif jusqu'à 6 cycles ce qui nous permettra d'affirmer que notre matériau est rentable avec les ions mercure

Chapitre III : Etude paramétrique de la rétention de UO_2^{2+}

III.2-1 Etude paramétrique des ions Uranyle UO_2^{2+}

III.2-1-1 Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, l'Arsénazo III, de couleur violette, réagit avec les ions de UO_2^{2+} rapidement pour former un complexe de couleur bleue, qui absorbe dans le domaine visible

($\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$).

La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de UO_2^{2+} à des concentrations connues avec précisions (3×10^{-4} , 2×10^{-4} , 10^{-4} , 8×10^{-5} , 5×10^{-5} , 2×10^{-5} , 10^{-5} , $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) et sous les conditions opératoires suivantes:

- Volume de la solution d'uranyle à analyser = 1 ml
- Volume de la solution d'Arsénazo III à ajouter = 1 ml, de concentration (3×10^{-4} , 2×10^{-4} , 10^{-4} , 8×10^{-5} , 5×10^{-5} , 2×10^{-5} , 10^{-5} , $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$)
- Volume de la solution tampon à ajouter = 2 mL de pH = 2,07
- $\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 57:

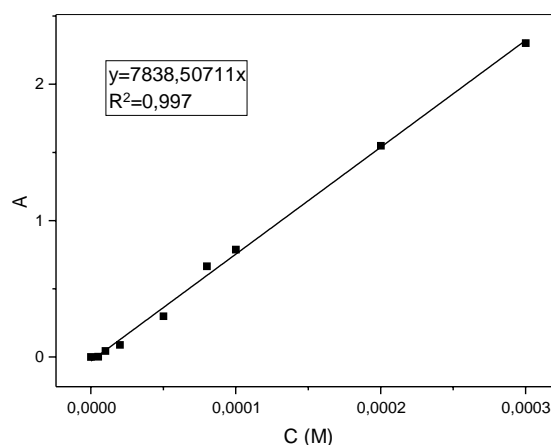


Figure 57: Courbe d'étalonnage de l' UO_2^{2+} .

Une concentration en UO_2^{2+} est prise égale à 10^{-4} M appartenant à la droite.

III.2-2 Etude paramétrique de la rétention de UO_2^{2+} par Zn-Al-TPA

III.2-2-1 Effet de la vitesse d'agitation

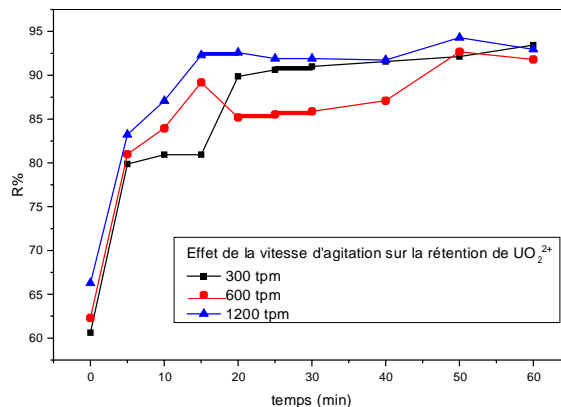


Figure 58: Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de UO_2^{2+} .

On remarque que à une agitation forte, le rendement d'extraction des ions UO_2^{2+} est élevé ceci est en accord avec les travaux antérieurs. Le meilleur rendement obtenu est de 94%.

III.2-2-2 Effet de la quantité du support

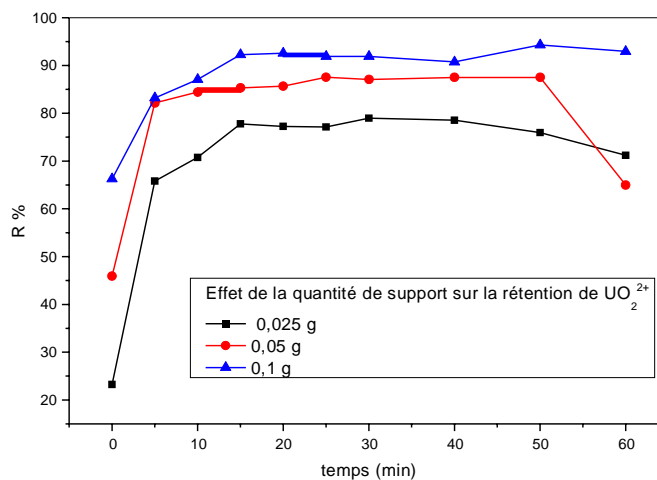
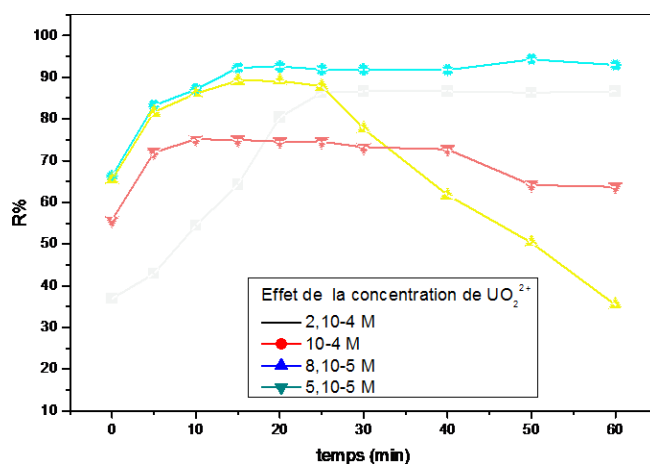


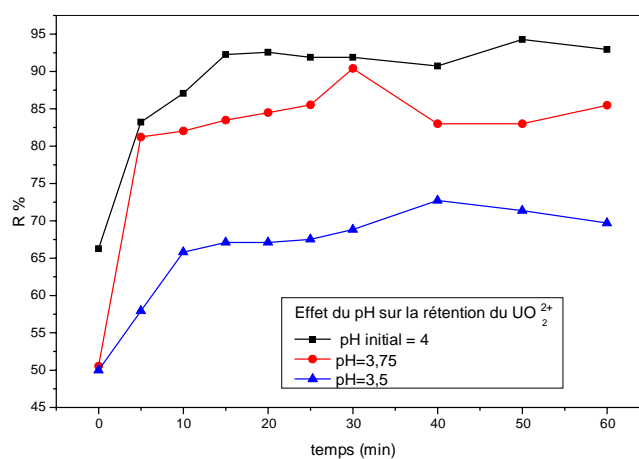
Figure 59: Effet de la quantité du support sur la rétention de UO_2^{2+} .

On remarque qu'avec une masse de 100mg du matériau, le meilleur rendement est atteint.

III.2-2-3 Effet de la concentration de UO_2^{2+} Figure 60: Effet de la concentration de UO_2^{2+} .

Nous observons que le meilleur rendement de rétention est obtenu avec 10^{-4} M.

III.2-2-4 Effet de pH

Figure 61: Effet du pH sur la rétention de UO_2^{2+} .

L'effet de l'acidité a un effet négatif sur la rétention des ions Uranyle ceci est dû à la compétition de ces ions avec les H^+ .

III.2-2-5 Effet de la force ionique

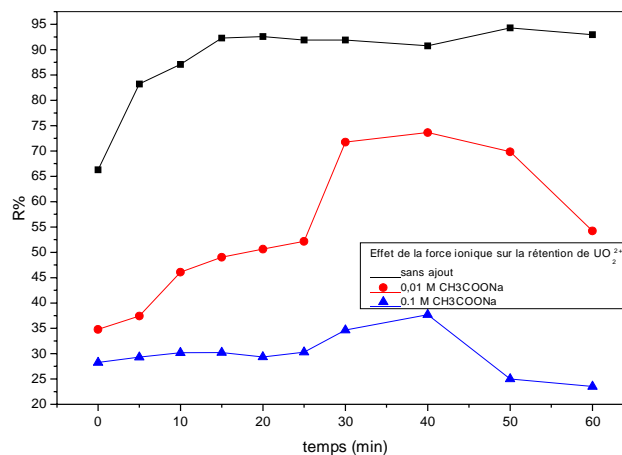


Figure 62: Effet de la force ionique sur la rétention de UO_2^{2+} .

Nous observons que l'effet de cet ajout influe négativement sur la rétention des ions uranyle. Les ions Na^+ de petite taille se chélatent facilement.

III.2-2-6 Effet de la température

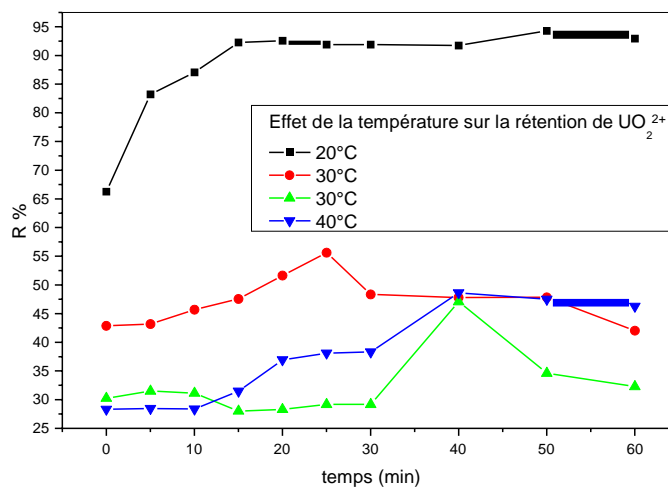


Figure 63: Effet de la température sur la rétention de UO_2^{2+} .

Le rendement de rétention diminue avec l'augmentation de la température.

III.2-2-7 Etude thermodynamique

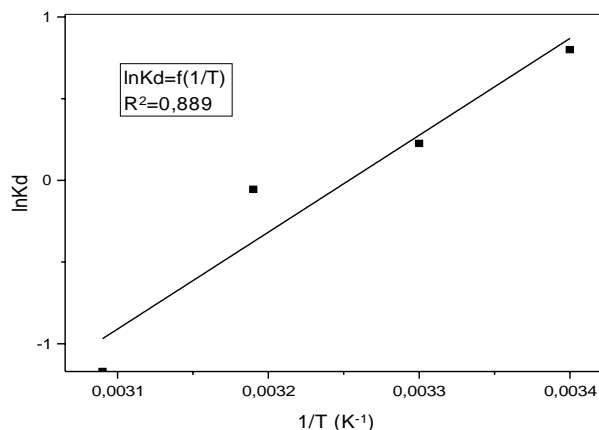


Figure 64: LnKads en fonction de 1/T.

Tableau 16: Paramètres thermodynamiques de la rétention de l' UO_2^{2+} à 293 K.

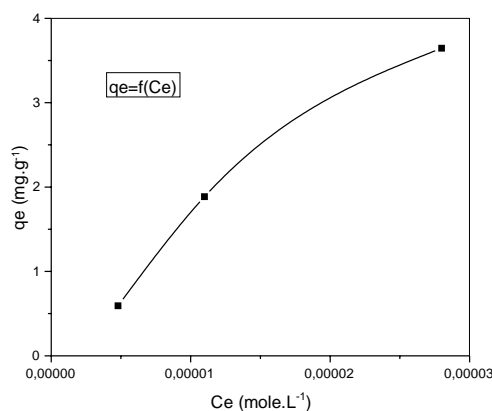
ΔH (Kcal.mole ⁻¹)	ΔS (Kcal.K ⁻¹)	ΔG (Kcal.mole ⁻¹)
-7,338	-24,64	-0,118

La valeur de ΔH est inférieure à 10 kcal/ mol indiquant qu'on est en présence d'une physisorption et à caractère exothermique.

La valeur négative de ΔS indique l'existence de l'ordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction.

La valeur négative de ΔG confirme l'effet spontané du processus d'adsorption.

III.2-2-8 Isothermes de l'adsorption

Figure 65: Isotherme d'adsorption de UO_2^{2+} .

L'isotherme d'adsorption de UO_2^{2+} est du type L.

III.2-2-8-1 Isotherme de Langmuir

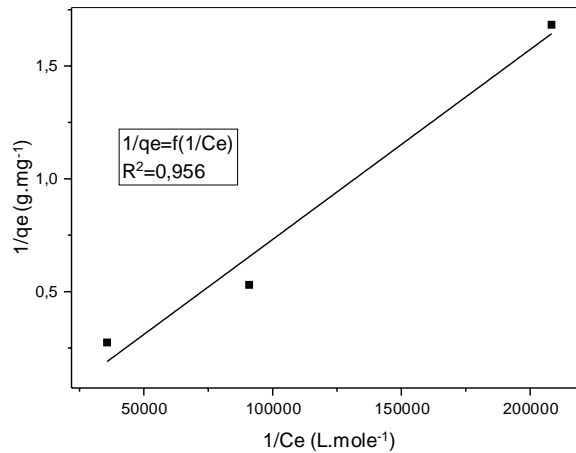


Figure 66: Linéarisation de Langmuir.

La figure précédente montre que la courbe C_e/q_e en fonction de C_e est une droite

$R_1 = 1 / (1 + bC_0) = 1 / (1 + 0,111 \cdot 10^{-4}) = 1 < 1$ (Hasnain Isa, 2007). Compte tenu de la valeur de R obtenue pour les ions $\text{UO}_2(\text{II})$ étudiés, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur l'HDL greffé.

III.2-2-8-2 Isotherme de Freundlich

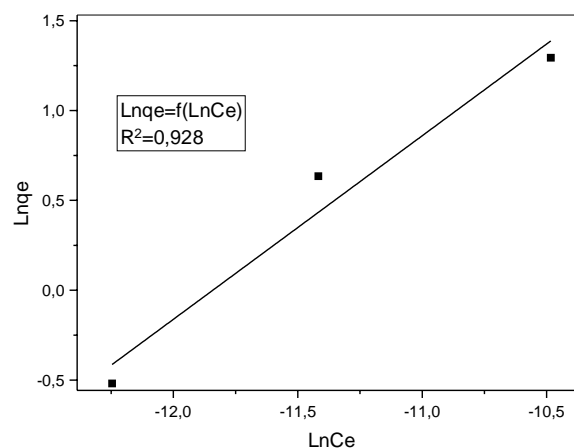


Figure 67: Linéarisation de Freundlich.

La courbe de $\text{Ln } q_e$ en fonction de $\text{Ln } c_e$ pour des concentrations initiales de UO_2^{2+} différentes est une droite de forme : $\text{Ln } q_e = 12,096 + 1,021 \text{ Ln } c_e$

Alors $1/n = 1,021 > 1$ c'est une forte adsorption

L'adsorption est confirmée par les deux modèles.

III.2-2-9 Modèles cinétiques

III.2-2-9-1 Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

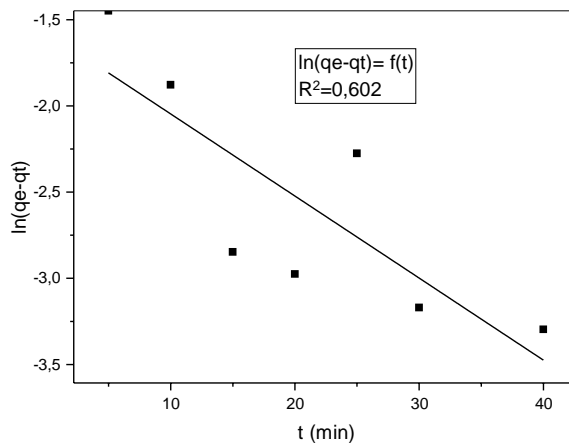


Figure 68: Cinétique de pseudo premier-ordre.

K_1	0,047
q_{eq1}	0,208

III.2-2-9-2 Modèle cinétique de pseudo second-ordre

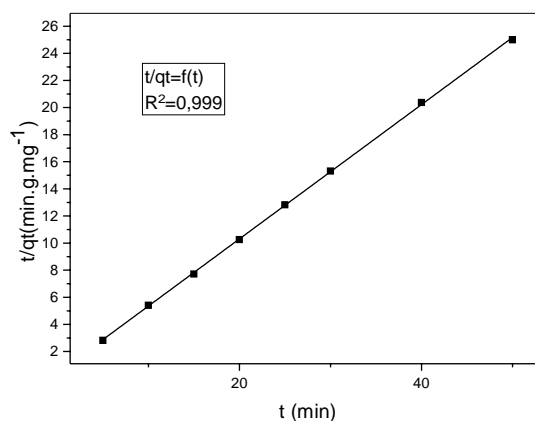


Figure 69: Cinétique de pseudo second-ordre.

K_2	1,242
q_{eq2}	1,421

D'après la figure 69 on remarque que la courbe est une droite de pente positive. Le coefficient de corrélation obtenu (0,999), ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion de UO_2^{2+} par

HDL greffé. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie.

III.2-2-10 Effet de la désorption de UO_2^{2+}

Afin de déterminer le milieu dans lequel la désorption se fera mieux, trois milieux ont été testés.

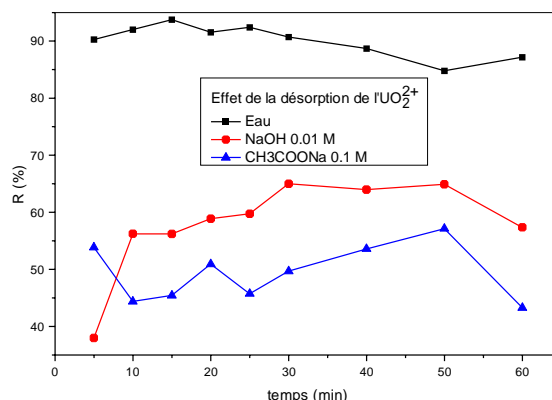


Figure 70: Effet de la désorption sur UO_2^{2+} .

C'est dans la solution sans ajout que la désorption des ions uranyle se fait mieux.

III.2-2-11 Effet de régénération du matériau vis à vis des ions uranyle

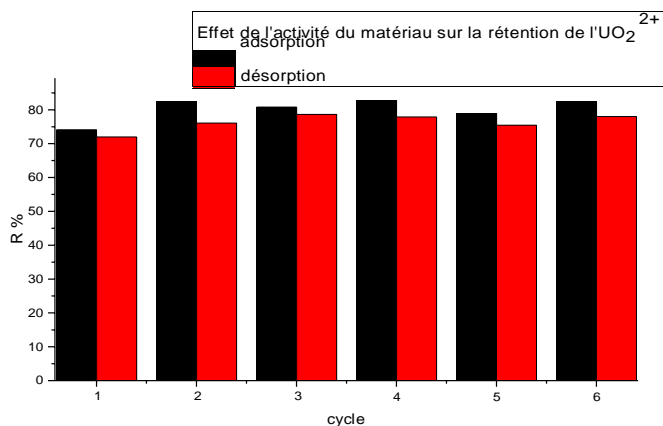


Figure 71: Effet de l'activité du matériau sur la rétention de UO_2^{2+} .

D'après les résultats obtenus, le matériau est actif jusqu'à minimum 6 cycles. Ce résultat est très encourageant quant à l'utilisation de ce genre de matériau pour éliminer l'uranyle.

Chapitre III.3: Etude paramétrique de la rétention du pesticide propoxur

III.3-1 Etude paramétrique du pesticide

III.3-1-1 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du pesticide a été réalisée dans le domaine des concentrations variant de (5×10^{-4} , 2×10^{-4} , 10^{-4} , 10^{-5}).

- $\lambda_{\max} = 300$ nm.

La mesure des absorbances des échantillons étudiés nous permis de tracer la figure 72: .

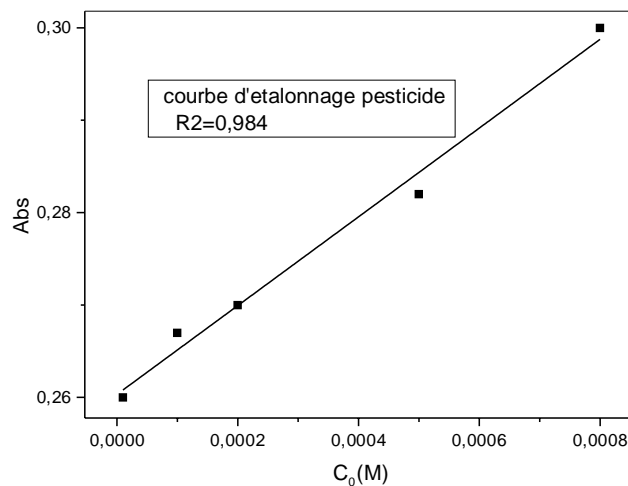


Figure 72: Courbe d'étalonnage du pesticide propoxur.

La courbe d'étalonnage obtenue dans la figure 72 est une droite dans le domaine des concentrations en pesticide.

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

III.3-2 Etude paramétrique de la rétention du pesticide par Zn-Al (ME)

III.3-2-1 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un facteur essentiel lors de l'étude de la rétention de l'effluent. Pour cette raison que nous avons réalisés les rétentions sous différentes vitesses d'agitation.

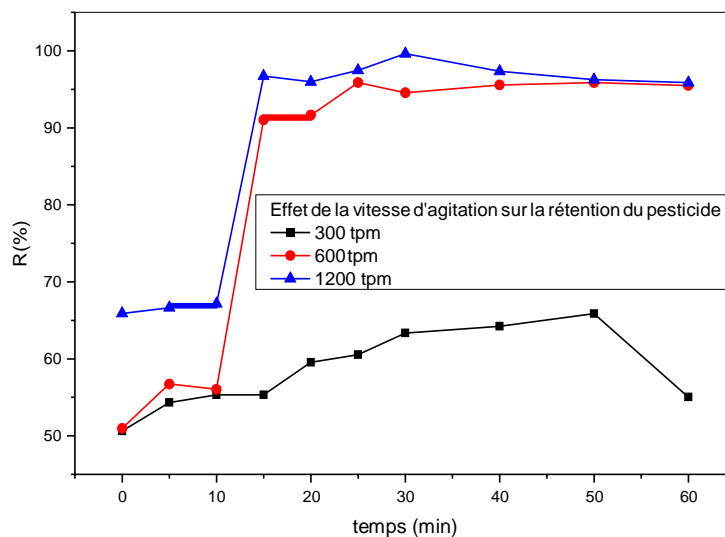


Figure 73: Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du propoxur.

D'après la figure 73, le meilleur rendement est obtenu sous une agitation forte soit 1200 tpm. Ceci peut être dû à cause des dimensions du pesticide.

III.3-2-2 Effet de la quantité du support

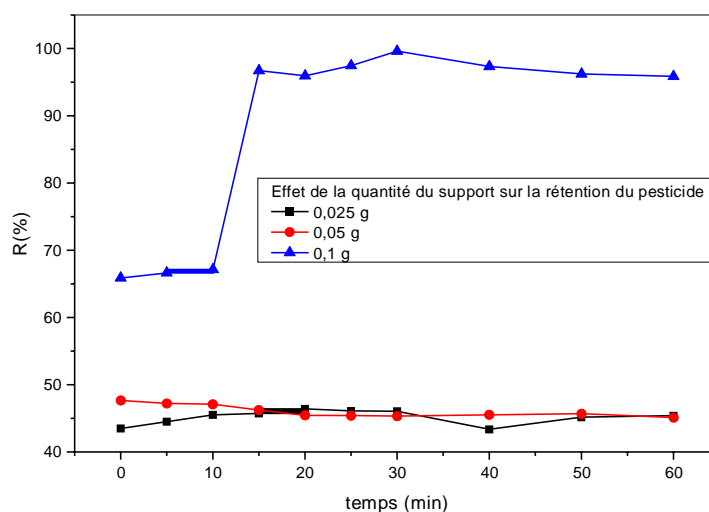


Figure 74: Effet de la quantité du support sur la rétention du propoxur.

D'après la figure 74, nous constatons que la quantité 0,1 g est la bonne quantité et qui sera prise pour la suite de l'étude.

III.3-2-3 Effet de la concentration du pesticide

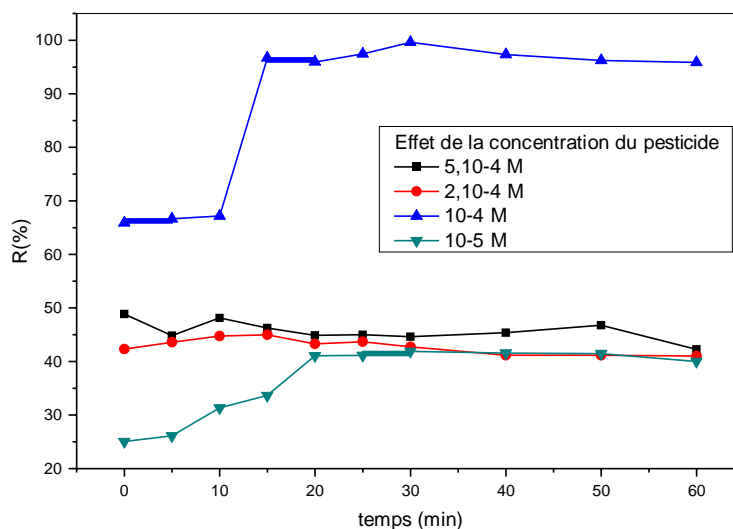


Figure 75: Effet de la concentration du pesticide sur le rendement de la rétention du propoxur.

La concentration de 10^{-4} M soit (g) est de loin celle qui s'adonne mieux à la rétention. Ceci peut être causé par l'effet du gêne stérique aux concentrations élevées.

III.3-2-4 Effet de pH

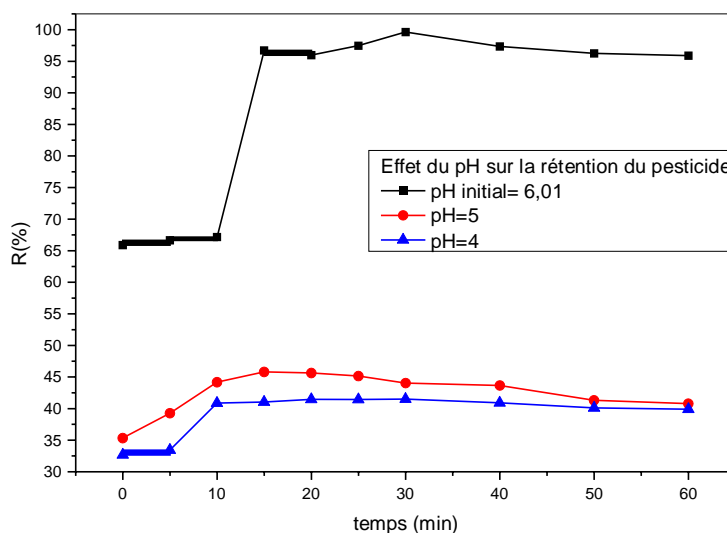


Figure 76: Effet du pH sur le rendement de la rétention du propoxur.

D'après la figure 76, l'acidité défavorise la rétention du pesticide suite probablement de la compétition entre les espèces en solution.

III.3-2-5 Effet de la force ionique

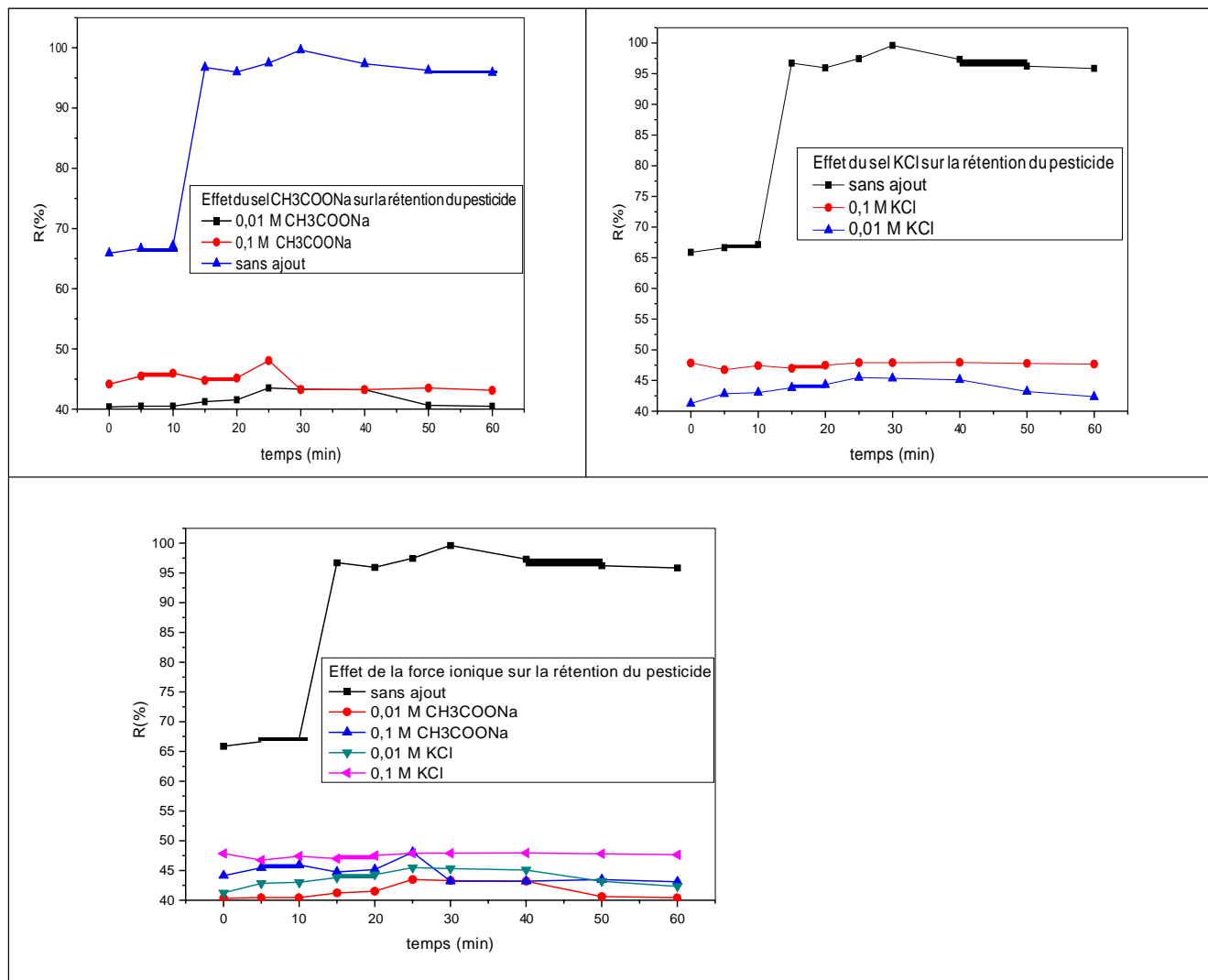


Figure 77: Effet de l'ajout des sels sur le rendement de la rétention du propoxur.

Nous constatons que : l'effet de l'ajout soit d'un sel neutre (KCl) ou soit d'un sel basique CH₃COONa n'améliore pas le rendement de la rétention du propoxur ceci peut être causé par la compétition entre les anions des sels et le pesticide.

III.3-2-6 Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante, les valeurs des températures étudiées étaient (25,30,40 et 50°C). Le temps de contact est de 5 à 60 min. les résultats sont résumés sur la figure 78.

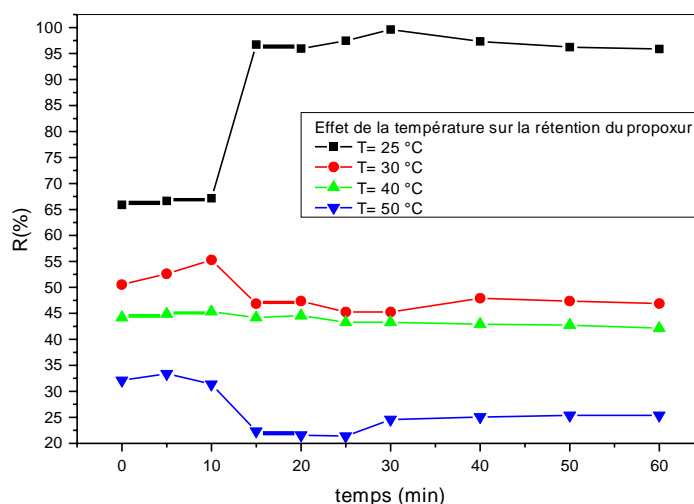


Figure 78: Effet de la température sur le rendement de la rétention du propoxur

III.3-2-7 Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de la rétention du propoxur par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques définies précédemment.

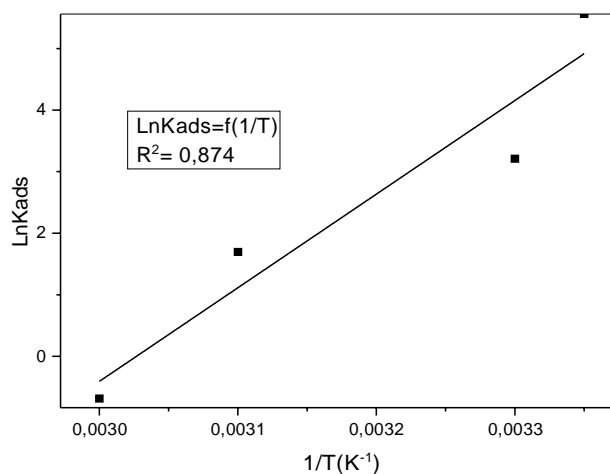


Figure 79: LnKads en fonction de 1/T.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau 17.

Tableau 17: Paramètres thermodynamiques de la rétention du propoxur à 298 K

ΔH (Kcal.mole ⁻¹)	ΔS (Kcal.K ⁻¹)	ΔG (Kcal.mole ⁻¹)
-8.1439	-26.472	-0,255

La valeur de ΔH est inférieure à 10 kcal/ mol indiquant qu'on est en présence d'une physisorption et à caractère exothermique.

La valeur négative de ΔS indique l'existence de l'ordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction.

La valeur négative de ΔG confirme l'effet spontané du processus d'adsorption.

III.3-2-8 Isothermes de l'adsorption

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre montre que l'isotherme est du type L.

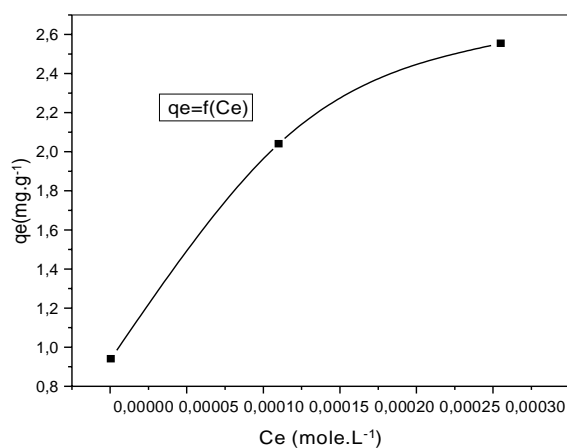


Figure 80: Isotherme d'adsorption du pesticide propoxur.

III.3-2-8-1 Isotherme de Langmuir

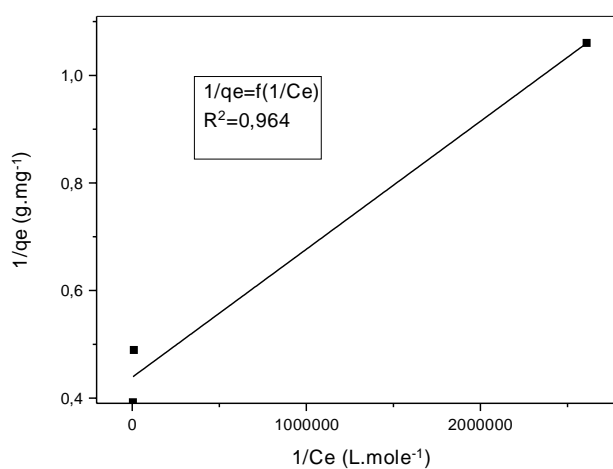


Figure 81: Linéarisation de Langmuir.

La figure précédente montre que la courbe $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ est une droite

$R_1 = 1 / (1 + bC_0) = 1 / (1 + 0,438 \cdot 10^{-4}) = 0,999 < 1$ (Hasnain Isa, 2007). Compte tenu de la valeur de R obtenue pour le pesticide étudié, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur l'HDL (ME).

III.3-2-8-2 Isotherme de Freundlich

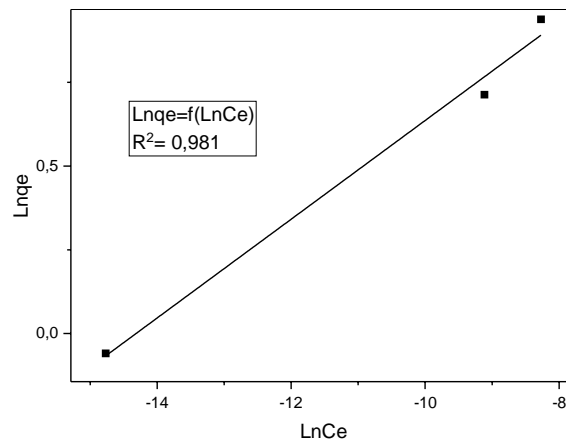


Figure 82: Linéarisation de Freundlich.

L'adsorption est confirmée par les deux modèles.

III.3-2-9 Modèles cinétiques

III.3-2-9-1 Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

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

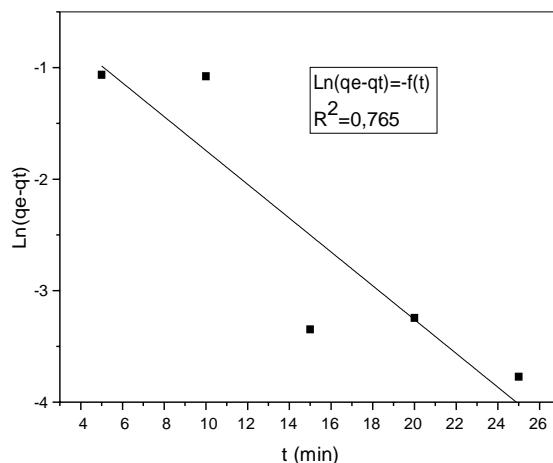


Figure 83: Linéarisation du pseudo premier ordre.

K_1	0,151
q_{eq1}	0,797

III.3-2-9-2 Modèle cinétique de pseudo second ordre

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 les molécules du propoxur

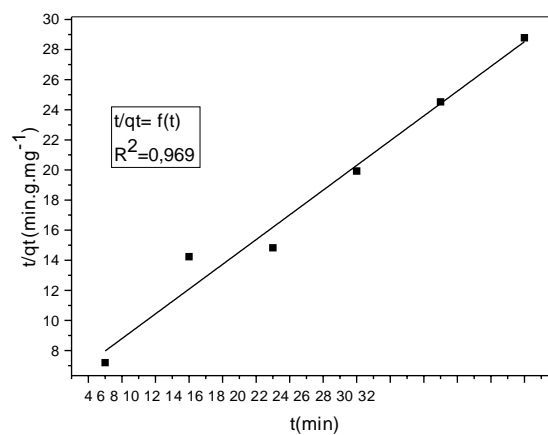


Figure 84: Linéarisation du pseudo second ordre.

K_2	0,212
q_{eq2}	1,102

D'après la figure 84, on remarque que la courbe est une droite de pente positive. Le coefficient de corrélation obtenu (0,969), ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion du propoxur par HDL préparé. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie.

III.3-2-10 Effet de la désorption du pesticide

Afin de déterminer le milieu dans lequel la désorption se fera mieux, trois milieux ont été testés.

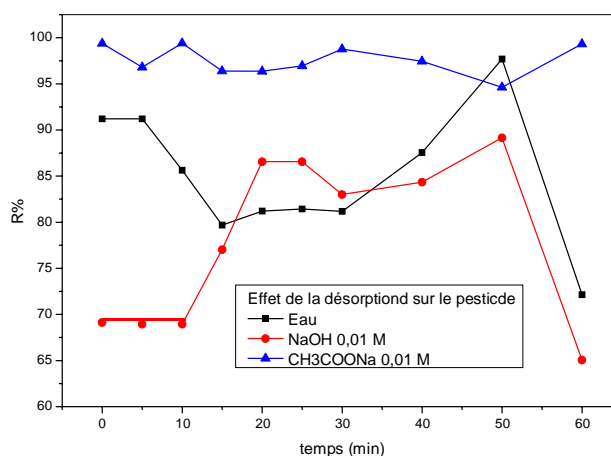


Figure 85: Effet de la désorption sur le pesticide.

D'après les résultats obtenus, nous observons qu'avec un milieu acétate, le rendement de désorption est meilleur. C'est dans ce milieu que les tests d'activité du matériau seront réalisés.

III.3-2-11 Effet de régénération du matériau vis à vis du pesticide

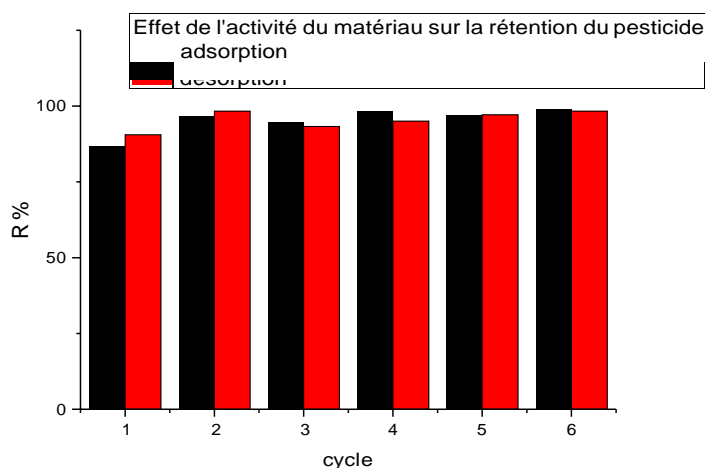


Figure 86: Effet de l'activité du matériau sur la rétention du pesticide.

D'après la figure précédente, le matériau est actif jusqu'à 6 cycles ce qui nous permettra d'affirmer que notre matériau est rentable avec ce pesticide.

Chapitre IV: Activité biologique

Introduction

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles, elles sont variées en fonction de quatre facteurs :

- ✓ Le temps.
- ✓ La concentration de l'agent antibactérien.
- ✓ Les conditions physico-chimiques du milieu.
- ✓ Le nombre et l'état des bactéries.

IV-1 Matériels chimiques

Les matériaux élaborés Zn-Al-TPA Zn-Al (ME), Zn-Al magnétique, Zn-Al-DDPA, et Zn-Al-SO₄ ont été utilisés afin d'évaluer leurs potentielles activités biologiques vis-à-vis de 3 souches microbiennes (3 bactéries).

IV-2 Souches bactériennes

Les tests antimicrobiens ont été effectués sur 3 souches bactériennes référencées (2 Gram positifs et 1 Gram négatif).

- ✓ La bactéries Gram négatif est: **Escherichia. Coli ATCC 25922.**
- ✓ Les bactéries Gram positif sont: **Streptocoque ATCC 25922** et **Bacillus ATCC 25922.**

IV-3 Milieux de culture

Pour l'étude de l'activité antibactérienne, le bouillon nutritif a été utilisé comme milieu d'enrichissement pour toutes les souches bactériennes E. Coli, Streptocoque et Bacillus. Les souches bactérienne sont été repiquées respectivement sur un milieu gélose nutritif (GN) afin d'obtenir des colonies jeunes. Pour l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion en milieu solide, la gélose Mueller Hinton et le a été utilisé. 20 mL du milieu en surfusion est reparti dans des boites de pétri de 90 mm de diamètre afin d'obtenir une épaisseur de 4 mm. Avant solidification de la gélose, les boites ont été disposées sur une surface plane afin d'assurer une bonne uniformisation de la surface de la gélose.

IV-4 Préparation de l'inoculum

1 à 2 colonies bactériennes bien isolées et parfaitement identiques sont prélevées, à partir des colonies jeunes,

À l'aide d'une anse de platine, puis émulsionnées dans un tube contenant 5 mL d'eau physiologique puis agiter au vortex. La densité de l'inoculum a été ajustée à 0,5 Mc Farland. Des dilutions appropriées sont faites avec de l'eau physiologique afin d'obtenir une suspension bactérienne à 10^6 UFC/mL[107].

IV-5 La méthode de diffusion en milieu solide

La méthode par diffusion en milieu gélosé est une technique qualitative permettant de déterminer la sensibilité des microorganismes vis-à-vis d'une substance à tester réputée antimicrobienne. Cette méthode repose sur le pouvoir de diffusion de la solution antimicrobienne à l'intérieur d'une boîte de Pétri, à partir de puits creusés par carottage dans un milieu nutritif solide (Mueller Hinton) préalablement ensemencé avec une culture bactérienne[108].

IV-5-1 Ensemencement

Dans les boîtes de pétri, un à deux millilitres de chaque suspension bactérienne préalablement préparée sont distribués distinctement sur des boîtes gélosées de Mueller-Hinton pour les souches bactériennes puis homogénéisée dans tous les sens de sorte à couvrir toute la surface de la boîte gélosée. La suspension bactérienne est laissée au contact de la gélose pendant 1 min puis l'excès de suspension est prélevé à l'aide d'une pipette pasteur stérile surmontée de poire. Les boîtes de gélose ainsi ensemencées sont laissées pendant 15 min à la température du laboratoire.

IV-5-2 Dépôts des matériaux

A l'aide d'une pipette pasteur flambée au Bec Bunsen, les puits sont creusés par carottage de la surface de la gélosée de Mueller-Hinton précédemment ensemencés. Les différents matériaux élaborés Zn-Al-TPA, Zn-Al (ME), Zn-Al magnétique, Zn-Al-DDPA, et Zn-Al-SO₄ sont déposés dans leurs puits respectifs. Les boîtes gélosées ainsi préparées sont maintenues à la température du laboratoire pendant 15 min afin de permettre la pré-diffusion. Ensuite, elles sont incubées à 37°C pendant 24 heures pour les souches bactériennes.

IV-5-3 La lecture des résultats

A l'aide d'un pied à coulisse ou d'une règle, les diamètres des zones d'inhibition autour des puits sont déterminés.

IV-6 Les résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion

Les figures suivantes montre les photos des boîtes de pétries pour les tests de zone d'inhibition du matériau adsorbant Zn-Al-TPA, Zn-Al (ME), Zn-Al magnétique, Zn-Al-DDPA, et Zn-Al-SO₄ contre les taches bactériennes. Les résultats de l'observation sont regroupés ci-dessous sachant que:

H₁: Zn-Al-SO₄

H₂: Zn-Al (ME)

H₇: Zn-Al-TPA

H₉: Zn-Al-DDPA

Zn: Zn-Al magnétique

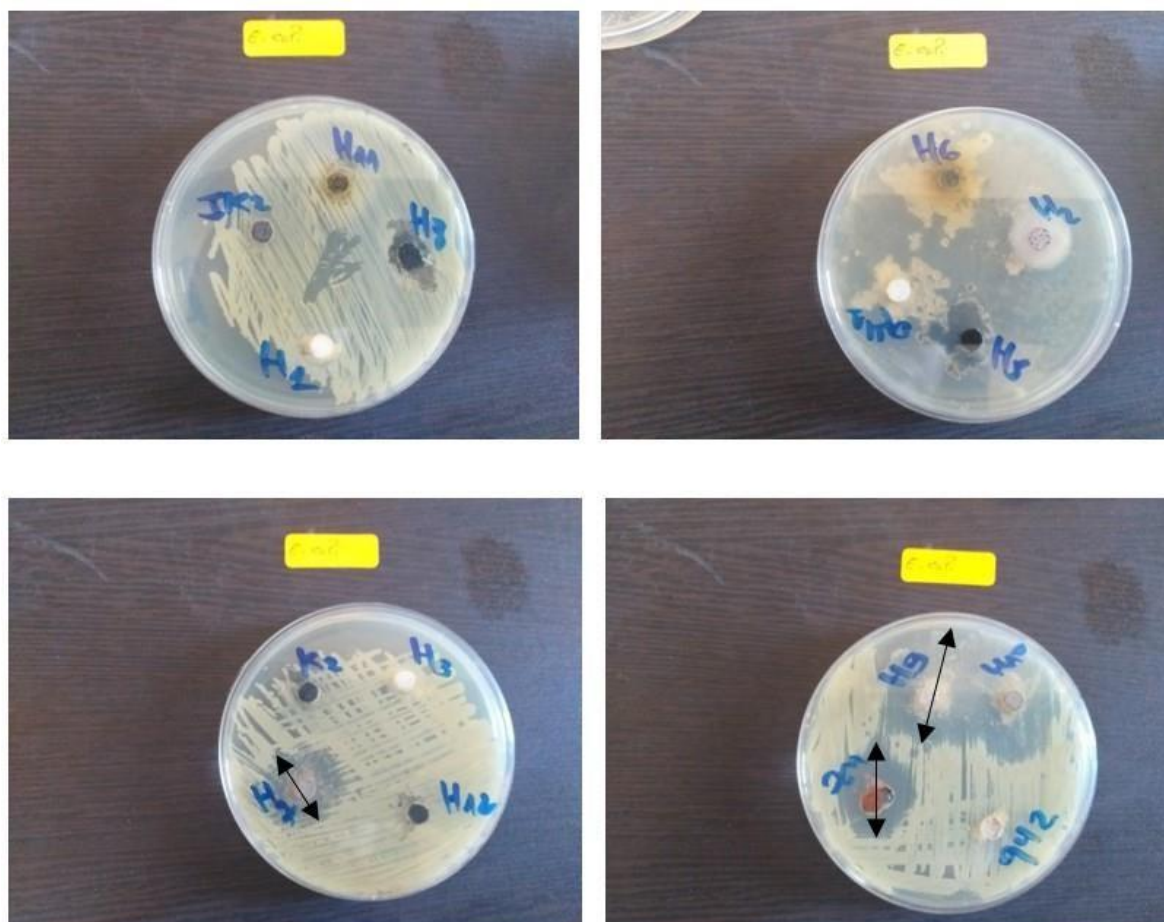


Figure 87: Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre l'*Escherichia.Coli*.

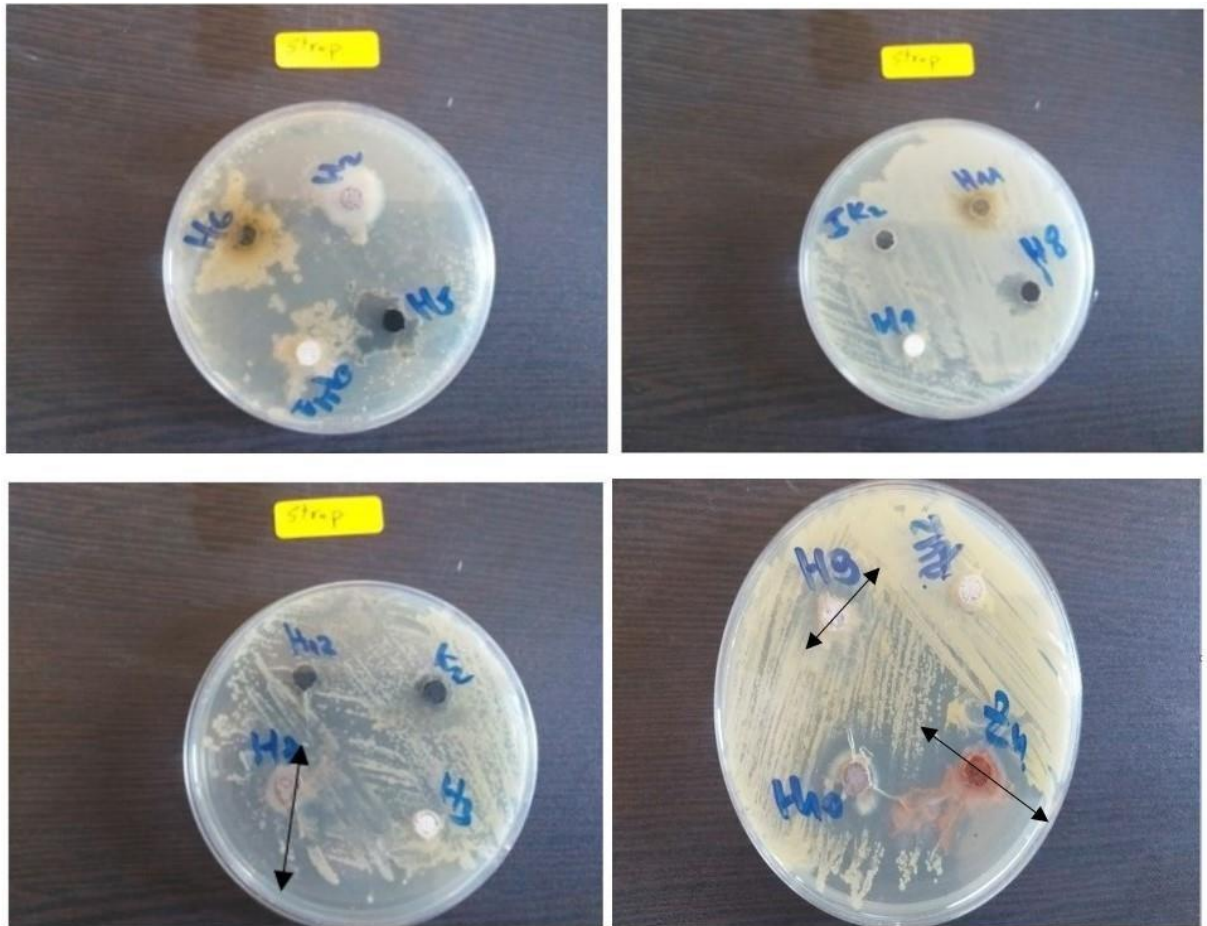


Figure 88: Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre la Streptocoque.

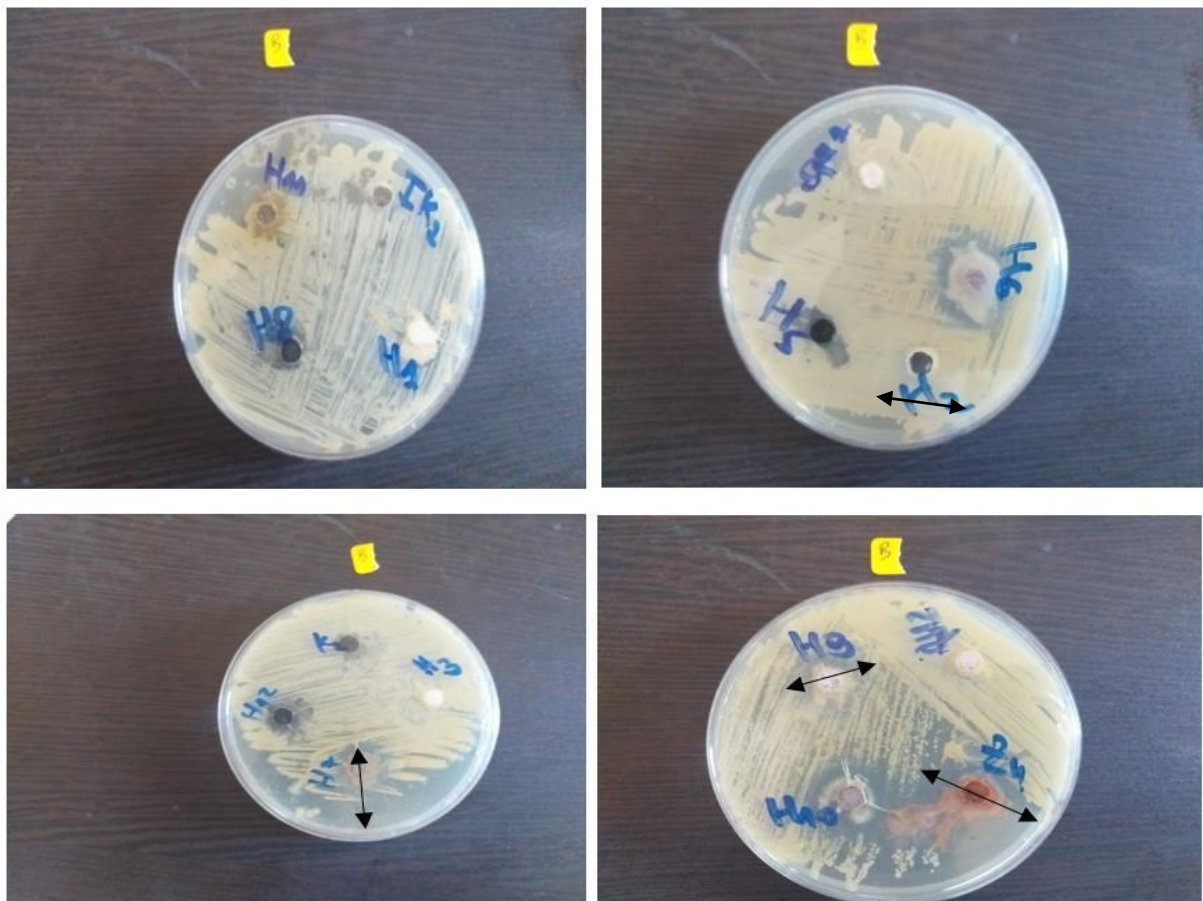


Figure 89: Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre la *Bacillus*.

Le Tableau 18 Montre les résultats de l'évaluation de l'activité antimicrobienne des différents matériaux adsorbants Zn-Al-TPA, Zn-Al (ME), Zn-Al magnétique, Zn-Al-DDPA, et Zn-Al-SO₄ évaluée par la méthode de diffusion en milieu gélosé et exprimée par la mesure des diamètres des zones d'inhibitions (figures 87,88 et 89).

Tableau 18:Résultats des tests antibactériens des matériaux adsorbants contre les taches bactériennes.

	Souches bactériennes		
	Gram négatif	Gram positif	
	E.Coli ATCC 25922	Bacillus ATCC 25922	Sterptocoque ATCC 25922
Zn-Al-TPA	30 mm	25 mm	27 mm
Zn-Al magnétique	31 mm	28 mm	35 mm
Zn-Al (ME)	NA	42 mm	NA
Zn-Al-DDPA	32 mm	43 mm	NA
Zn-Al-SO₄	NA	NA	NA

- Diamètre > 15 mm: une bonne activité antibactérienne.
- Diamètre > 35 mm: une excellente activité antibactérienne.
- NA: Non actif.

L'interprétation des résultats de l'activité antibactérienne contre les bactéries Gram négatif (E.coli ATCC 25922), Gram positif (Bacillus ATCC 25922 et Streptocoque ATCC 25922) montrent que:

- ✓ Le Zn-Al-SO₄ ne présente aucune activité antibactérienne par rapport aux micro-organismes.
- ✓ Le Zn-Al-TPA: présente une bonne activité antibactérienne contre les 3 bactéries.
- ✓ Le Zn-Al magnétique présente une bonne activité antibactérienne contre Escherichia Coli et Bacillus. Tandis qu'avec Streptocoque, l'activité est excellente.
- ✓ Le Zn-Al (ME) : est non actif contre Escherichia Coli et Streptocoque mais présente une excellente activité contre Bacillus.
- ✓ Le Zn-Al-DDPA: est non actif contre Streptocoque mais présente une bonne activité antibactérienne contre Escherichia Coli et une excellente activité contre Bacillus.

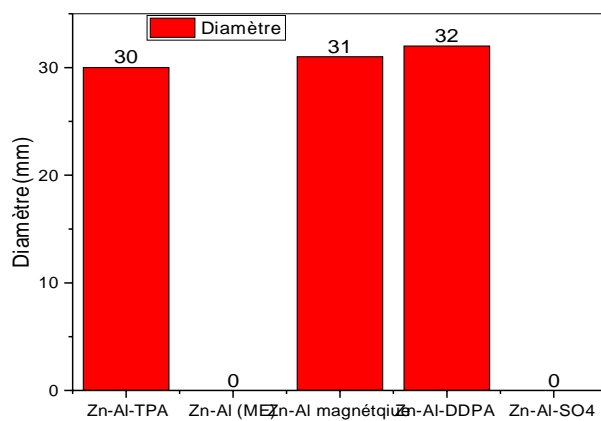


Figure 90: Histogramme représente les zones d'inhibition des souches bactériennes d'Escherichia Coli.

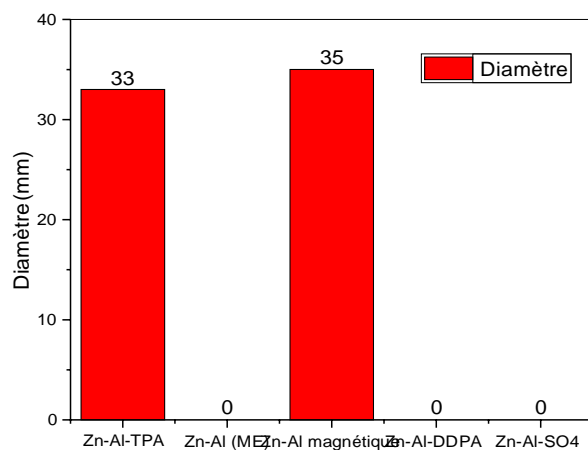


Figure 91: Histogramme représente les zones d'inhibition des souches bactériennes de la Streptocoque.

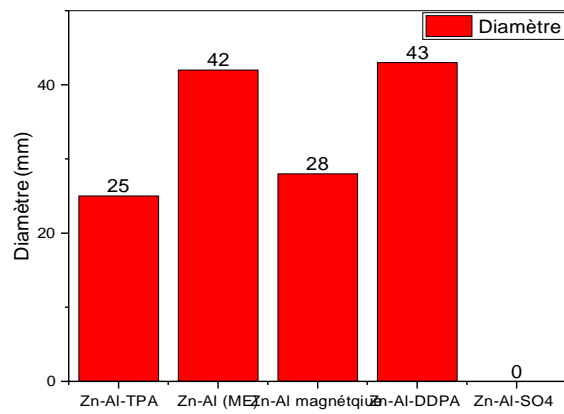


Figure 92: Histogramme représente les zones d'inhibition des souches bactériennes de la Bacillus.

Références bibliographiques:

[107] Hayouni E A, Abedrabba M , Bouix M and Hamdi M , "The effects of solvents and extraction method on the phenolic contents and biological activities in vitro of Tunisian *Quercus coccifera* L. And *Juniperus phoenicea* L. Fruit extracts," *Food Chemistry*, vol. 105, pp. 1126-1134, 2007.

[108] Ushimaru P I , Silva M T N d, Stasi L C Di, Barbosa L , and Fernandes Junior A., "Antibacterial activity of medicinal plant extracts," *Brazilian Journal of Microbiology*, vol. 38, pp. 717-719, 2007.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était la préparation de plusieurs hydroxydes doubles lamellaires par différentes méthodes de synthèse, greffer quelques uns et enfin les appliquer à la rétention des ions Hg(II), UO_2^{2+} et du propoxur ainsi qu'en activité antibactérienne.

Dans un premier temps, nous avons préparé et caractérisé les HDLs synthétisés. Un d'eux a été greffé par l'acide taurinylphosphonique et un deuxième par l'acide diamino dodécylphosphonique.

Notre matériau hybride Zn-Al-TPA a été testé comme extractant solide liquide des cations Hg(II) et UO_2 (II) suivi par spectroscopie UV/Vis utilisant le zincon et l'arsénazo(III) comme indicateurs colorés. Le matériau précédent a montré une bonne activité vis-à-vis de l'adsorption des dits cations et les résultats obtenus concordent bien avec les différents travaux réalisés auparavant.

Les paramètres optimaux obtenus pour le Zn-Al-TPA sont:

- Pour Hg(II): 86% avec 50 mg du matériau, une concentration de 10^{-4} M de Hg^{2+} , 25°C, 0.01 M de KNO_3 et une moyenne agitation. C'est une réaction exothermique spontanée avec une cinétique de pseudo second-ordre.
- Pour UO_2^{2+} : 94% avec 100 mg du matériau, une concentration de 10^{-4} M de UO_2^{2+} , 20°C et une forte agitation. L'adsorption est d'un caractère exothermique spontané avec une cinétique de pseudo second-ordre.

En deuxième partie, le Zn-Al préparé par micro-émulsion a été testé en tant qu'échangeur anionique du pesticide propoxur.

Les rendements de rétention du pesticide atteignent 99% et les paramètres optimaux sont: 100 mg d'HDL, une concentration de 10^{-4} M de propoxur, 25°C et une forte agitation. Les paramètres thermodynamiques nous ont confirmé le caractère spontané et exothermique des différentes adsorptions réalisées.

Les matériaux utilisés ont montrés une très bonne activité du moins jusqu'au sixième cycle permettant ainsi à réduire le cout du procédé et la valorisation des différents effluents.

Tous les matériaux synthétisés (Zn-Al-TPA, Zn-Al (ME), Zn-Al magnétique, Zn-Al-DDPA et Zn-Al- SO_4) ont été testés en activité antibactérienne contre 3 bactéries

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

(Escherichia.Coli, Streptocoque et Basillus). Les résultats obtenus ont montré une bonne à excellente activité, ce qui peut conduire à les utiliser comme agents antibactériens sauf pour le Zn-Al-SO₄ qui est non actif.

Perspectives

Le présent travail a apporté une série de résultats concernant l'élaboration de phases HDLs et l'obtention de nouveaux matériaux hybrides évitant l'utilisation des solvants organiques. Ceci va nous permettre d'étendre nos recherches vers d'autres HDLs.

Pour être menées à bien ces travaux nécessiterons :

- Certains réactifs et de nouveaux chélatants pour améliorer les résultats obtenus.
- Une étude approfondie pourra suivre quand à l'utilisation d'un mélange d'HDLs greffés ou non vis-à-vis de la rétention des différents polluants.
- Une étude de sélectivité pourra se faire utilisant différents matériaux.
- Préparer des matériaux magnétiques et les tester sur la rétention et la sélectivité d'effluents.

Résumé

Ce travail concerne la synthèse de nouveaux matériaux et leurs applications dans la rétention de quelques effluents (Hg^{2+} , UO_2^{2+} et le pesticide (propoxur)) ainsi que leurs utilisations dans le domaine biologique. La 1^{ère} partie est consacrée à la synthèse de Zn-Al par micro-émulsion et son utilisation à la rétention du pesticide avec 0,1g d'HDL, 10^{-4}M de propoxur à 25°C sous une agitation forte et un rendement de 99%.

Alors que Zn-Al- CO_3 par co-précipitation et le greffer par l'acide taurinylphosphonique (Zn-Al-TPA) a été appliqué pour l'adsorption de Hg^{2+} , le rendement de 86% est obtenu avec les paramètres optimaux suivant: 0,05g d'HDL, 10^{-4}M de Hg^{2+} , 25°C et sous une agitation moyenne. Tandis que UO_2^{2+} a été retenu jusqu'à 94% par Zn-Al-TPA en utilisant 0,1g de matériau, 10^{-4}M de UO_2^{2+} à 20°C et sous une agitation forte. Les différentes expériences ont été spontanée exothermique du second ordre et selon l'isotherme L. Deuxièmement, La préparation de Zn-Al- SO_4 par échange anionique et le greffer par l'acide diamino dodecylphosphonique, le Zn-Al magnétique et les matériaux précédents ont été appliqués en activité antibactérienne et ont montrés de bons résultats contre Escherichia. Coli, Streptocoque et Bacillus. Excellents résultats ont été obtenus par Zn-Al (ME) et Zn-Al-DDPA contre Bacillus.

Mots clés: HDL, Hg^{2+} , UO_2^{2+} , pesticide, adsorption, acide taurinylphosphonique, acide diamino dodecylphosphonique, activité antibactérienne, Escherichia. Coli, Streptococcus and Bacillus.

Abstract

This work concerns the synthesis of new materials and their applications in the retention of some effluents (Hg^{2+} , UO_2^{2+} and the pesticide (propoxur)) as well as their uses in the biological field. The first part is devoted to the synthesis of Zn-Al under micro-emulsion and its use in the retention of pesticide with 0.1g of LDH, 10^{-4}M of propoxur at 25°C under strong agitation with a yield of 99%

While Zn-Al- CO_3 by co-precipitation and grafting with taurinylphosphonic acid (Zn-Al-TPA) was applied for adsorption of Hg^{2+} , the yield of 86% was obtained by the following optimal parameters: 0.05g LDH, 10^{-4}M Hg^{2+} , 25°C and medium agitation. While UO_2^{2+} was retained till 94% by Zn-Al-TPA using 0.1g of material, 10^{-4}M of UO_2^{2+} at 20°C and under strong agitation. The different experiments were spontaneous exothermic of the second order and according to the L isotherm.

Secondly the preparation of Zn-Al- SO_4 by anion exchange and grafting with diamino dodecylphosphonic acid, magnetic Zn-Al, and the previous materials were applied in the antibacterial activity and gave good results against Escherichia. Coli, Streptococcus and Bacillus. Excellent results were obtained with Zn-Al (ME) and Zn-Al-DDPA against Bacillus.

Keywords: LDH, Hg^{2+} , UO_2^{2+} , pesticide, adsorption, taurinylphosphonic acid, diamino dodecylphosphonic acid, antibacterial activity, Escherichia. Coli, Streptococcus, Bacillus

يتعلق هذا العمل بتركيب المواد الجديدة وتطبيقاتها في امتزاز بعض النفايات Hg^{2+} و UO_2^{2+} و المبيد بروبوكسور و كذلك استخداماتها في المجال البيولوجي الجزء الأول مخصص لصنع Zn-Al بطريقة المستقلب الدقيق و تطبيقه في امتزاز المبيد باستعمال Zn-Al (ME) مع 0.1 جم من هيدروكسيدات الصفائحية المزدوجة, 10^{-4} من المبيد عند 25 درجة مئوية مع التحريك القوي بمردود 99%.

و تم تصنيع Zn-Al- CO_3 بطريقة الترسيب المشترك و تطعيمه بحمض taurinylphosphonic تطبيق Zn-Al-TPA لامتزاز Hg^{2+} تمت زيادة كفاءة امتزازه الى 86% من خلال الاعدادات المثلى التالية: 0.05 جم من هيدروكسيدات الصفائحية المزدوجة, 10^{-4} من Hg^{2+} , 25 درجة مئوية, بسرعة تحريك متوسطة, بينما تم امتزاز UO_2^{2+} بواسطة Zn-Al-TPA باستخدام 0.1 جم من المادة الممتصة, 10^{-4} من UO_2^{2+} , 20 درجة مئوية, بسرعة تحريك عالية بمردود 94%. التجارب المختلفة كانت طاردة للحرارة عفوية من الدرجة الثانية وبحسب متساوي الحرارة L. ثانيا تم تصنيع Zn-Al- SO_4 بطريقة التبادل الأيوني و تطعيمه بحمض ثنائي الأمينو دوديسيل فوسفونيك, Zn-Al المغناطيسي و المواد المحضرة تم استغلالها في النشاط المضاد للبكتيريا و أعطى نتائج جيدة ضد *Escherichia.c*, *streptocoque*, و *bacillus* تم الحصول على نتائج ممتازة بواسطة Zn-Al (ME) و Zn-Al-DDPA ضد *Bacillus*

الكلمات المفتاحية: LDH, Hg^{2+} , UO_2^{2+} , مبيد حشري, حمض تورينيل فوسفونيك, امتزاز, حمض ثنائي الأمينو دوديسيل فوسفونيك, مضاد للجراثيم, *Bacillus*, *Escherichia. Coli*, *Streptococcus*