

République Algérienne Démocratique et populaire Ministère de
l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Dr Moulay Tahar
de Saida Faculté des sciences
Département de chimie

Mémoire Master
Spécialité : Chimie
Option : Chimie inorganique



Thème

**Synthèse de Mg Al et son matériau hybride issu de son greffage avec l'acide phytique.
Application a la rétention du Ba²⁺ et a l'activité anti-bactérienne**

*Présenté par : BOUKHATEM BOUCHRA
MERZOUG IKRAM ZADJIA*

Soutenu le 17/09/2020, Devant le jury composé de :

- | | | |
|--------------------------------|------------------------------|--------------|
| • Mr MEDJAHED BAGHDAD | M.C.B à l'Univ de Saida | Président |
| • M ^{em} ZAOUI FATIHA | M.C.B à l'Univ de Saida | Examinatrice |
| • Mr M'HAMED KAID | Professeur à l'Univ de Saida | Rapporteur |

Année universitaire
2019/2020

Remerciement

Tout d'abord on remercie le bon dieu (Allah) pour tous les efforts effectués ces dernières années à ce jour la, ainsi Mr M'HAMED KAID pour son aide et la mise en disposition de tous les documents nécessaire afin d'effectuer ce travail et précieux conseil durant nos études.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs le président Mr Mjahed Baghdad et les membres de jury Mme Zaoui Fatiha d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Un grand merci aux doctorantes Mme IKHOU DJAMILA et Melle ZIANI HANENE pour nous avoir aidés à finaliser de ce mémoire.

Nous exprimons également notre remerciement à tous les enseignants qui ont assistés ou collaboré à notre formation au début jusqu'au la fin du cycle universitaire.

MERZOUG IKRAM

BOUKHETEM BOUCHRA

Dédicace

**Avec un grand plaisir et un cœur ouvert ,que
je dé die montravail à ma familles chaun a
son nom :**

Mes très chers parents

Mes très chers frères (MOUHAMED,OUSSAMA et sa
femme nor el houda)

Mes très cheres sœurs (KAOUTHER,MERIÉM)

Mon marie (BOUKHACHA ABDELHADI)

Et surtout ,surtout ma petite fille (**ARIDJ FATIMA**)

Mon grand mère

Ma collègue BOUKHETEM BOUCHRA

A toute la promotion chimie inorganique.

MERZOUG IKRAM zadja

DÉDICACES :

*Au nom d'Allah le Tout Miséricordieux, Bénédiction et salut soient
sur notre prophète Mohamed*

*Tout d'abord, je remercie Allah, notre créateur de m'avoir accordé
vie, santé et paix de l'esprit sans quoi je n'aurais pu achever ce
modeste travail*

JE DEDIE Mon TRAVAIL :

*A ma très chère Mère et à mon cher Père , a mes très cher frères
(Yasser et Azizou), a mes douce sœurs (Douaa et Israa), ma chère
sœur (Chaimaa) et sa douce fille (Miral) et son mari Lahcen , ma
chère cousine Aya , mon grand-père et ma grand-mère bien-aimée ,
tous ma grand famille, ma collègue Ikram Merzoug , mes amis et
tous ceux qui m'ont Soutenu*

BOUCHRA BOUKHATEM

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL)

I.1 Généralité sur les hydroxydes double lamellaires.....	03
I.2 Les hydroxydes doubles lamellaires.....	04
I.2.1 Historique sur les HDL.....	04
I.2.2 Description structurale et propriétés des hydroxyde double lamellaire	04
I.2.2.1 Le Feuillet	06
I.2.2.2 L'espace interfeuill.....	07
I.3 Synthèse des composé.....	07
I.3.1 Méthode de synthèse usuelles.....	07
I.3.1.1 Co précipitation directe.....	08
I.3.1.2 Echange anionique.....	08
I.3.1.3 Recontrection.....	08
I.3.2 Méthode faisant appel à des réaction de (chimie douce)	09
I.4 Applications	10
I.4.1 Application en adsorption ou échange ionique.....	10
I.4.2 Bio-application.....	10
I.4.3 Différents application des LdHdes LDH.....	11
I.5 Méthode usuelle de caractérisation.....	12
I.5.1 Diffraction des rayons X.....	12
I.5.2 Microscopie électronique à balayage(MEB).....	13
I.5.3 Spectroscopie infra-rouge.....	13
I.5.4 Analyse chimique élémentaire.....	13
I.5.5 Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse.....	13
I.5.6 Spectroscopie d'absorption X.....	14
I.5.7 Résonance magnétique nucléaire.....	15

CHAPITRE II :Généralité Sur Le Baryum

II.1 Généralité.....	17
II.2 Les propriétés physico-chimiques.....	18
II.3 Principale source d'exposition	19
II.4 Teneurs dans l'environnement et les médias d'exposition pour l'homme.....	20
II.4.1 Teneur dans l'air.....	20
II.4.2 Teneur dans les sols.....	20
II.4.3 Teneur dans les eaux.....	20
II.4.4 Teneur dans les aliments.....	22
II.5 Utilisation du baryum.....	23
II.5.1 Usage industrielle	23
II.5.2 Usage agricole.....	23
II.5.3 Usage domestique.....	23
II.5.4 Usage médicale.....	23
II.6 Toxicité de baryum.....	23

CHAPITRE III : GENERALITE SUR L'ADSORPTION

III.1. Definition de l'adsorption.....	29
III.2 Nature de l'adsorption.....	29
III.2.1 L'adsorption chimique.....	29
III.2.2 L'adsorption physique.....	30
III.3 Spécificité de l'adsorption.....	30
III.3.1 Nature du solide.....	30
III.3.2 Nature du soluté.....	30
III.4 Mécanisme d'adsorption.....	30
III.5 Les facteurs influençant l'adsorption.....	31
III.5.1 La température.....	31
III.5.2 pH.....	31
III.5.3 Présence d'espèces compétitives.....	31
III.5.4 Nature de l'adsorbant.....	31
III.5.5 Nature de l'adsorbat.....	32
III.5.6 Orientation des molécules.....	32
III.5.7 Surface spécifique.....	32
III.5.8 Distribution des diamètres des pores.....	32
III.6 Les isothermes d'adsorption.....	32
III.6.1 Isotherme de LANGMUIR.....	32
III.6.2 Isotherme de Freundlich.....	34
III.6.3 Isotherme de Temkin.....	34
III.6.4 Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T).....	35
III.7 Les applications de l'adsorption.....	36

CHAPITRE IV : SPECTROPHOTOMETRIE UV / V

IV.1 Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible.....	38
IV.1.1 Définition.....	38
IV.2 Spectrophotomètres mono-faisceau.....	40
IV.3 Spectrophotomètres à double faisceau.....	40
IV.4 Revue bibliographique sur l'Arsénazo III.....	42

PARTIE B : ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I : PRODUIT ET MATÉRIELS UTILIZES

I.1 Produits chimiques utilisés.....	45
I.2 Appareils et verreries utilisés.....	46
I.3 Préparation des produits.....	46
I.3.1 Préparation de la solution Arsénazo III.....	46
I.3.2 Préparation d'une solution tampon.....	46
I.3.3 Préparation d'une solution de Ba ²⁺	46

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

II.1 Préparation d'HDL Mg-Al-SO ₄	47
II.2 Préparation du matériau hybride.....	48
II.2.1 Présentation de l'acide phytique.....	48
II.2.2 préparation de matériau hybride :Mg-AL-phytique.....	48
II.3 Caractérisation Diffraction de rayons X.....	49

CHAPITRE III : ETUDE PARAMÉTRIQUE

III.1 Courbe d'étalonnage.....	50
III.2 Etude paramétrique.....	51
III.2.1 Détermination du temps d'équilibre.....	51
III.2.2 Effet de la concentration en Ba ²⁺	51
III.2.3 Effet de masse.....	52
III.2.4 Effet de Ph.....	53
III.2.5 Effet de sel.....	53
III.2.6 Effet de la température.....	54
III.2.7 Effet de cycle.....	55
III.2.8 Etude thermodynamique.....	55
III.4 Isotherme d'adsorption.....	56
III.4.1 Isotherme de Langmuir.....	56
III.4.2 Isotherme de Freundlich.....	57
III.5 Modèle cinétique.....	58
III.5.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	59
III.5.2 Modèle du pseudo second ordre.....	60

CHAPITRE IV : ACTIVITÉ ANTI-BACTÉRIENNE

IV. 1. Matériels chimiques.....	61
IV. 2. Souches microbiennes.....	61
IV. 3. Milieux de culture.....	61
IV. 4. Préparation de l'inoculum.....	62
IV. 5. La méthode de diffusion en milieu solide.....	62
IV. 5. 1. Ensemencement.....	63
IV. 5. 2. Dépôts des matériaux.....	63
IV. 5. 3. La lecture des resultants.....	64
IV. 6. Les résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion.....	65
Conclusion et perspective.....	66

Listes des figures :

Figure 1 : Structure de la brucite $Mg(OH)_2$	4
Figure 2 : Structure général d'un HDL,avec à: distance Métal-Métal,b:distance Métal-oxygène...	4
Figure 3 : la distance inter Feuillet.....	5
Figure 4 : structure d'un hydroxyde double lamellaire	6
Figure 5 : représentation schématique de la structure d'une phase LDH	9
Figure 6:Méthode usuelles de synthèses HDL(d'après clarino [23]	11
Figure 7 : Les différent domaines d'application des HdL[43]	12
Figure 8 : Divers domaines d'application des HDL[22] caractérisation des HDL.....	14
Figure 9: le phénomène d'adsorption	29
Figure 10 :Mécanisme d'adsorption	31
Figure 11 :Les différents types d'isotherme de langumir en phase aqueuse.....	38
Figure 12 :Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-Visible d'après([59][61])....	39
Figure 13 :Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire (d'après [60]).....	40
Figure 14 :Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à.....	41
monochromateur .	
Figure 15 : :Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type double faisceau	42
Figure 16 :Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.....	47
Figure 17:Structure de l'acide phytique.....	48
Figure 18 :Diffraction des rayons X de Mg-Al greffe	49
Figure 19 :Courbe d'étalonnage du baryum (II).....	50
Figure 20 : Evolution du rendement d'adsorption de Ba(II) en fonction du temps d'agitation.....	51
($M_{adsorbant}=0.1g, T=25^{\circ}c$)	
Figure 21 : Effet de la concentration des ions Ba(II) sur l'adsorption.....	52
($m_{adsorbant}=0,1 g, T=25^{\circ}C$)	
Figure 22:Etude de l'effet de la masse sur l'adsorption du Ba(II).....	52
Figure 23: Effet du pH de la solution aqueuse du Ba(II) sur le rendement d'adsorption.....	53
($M_{adsorbant} =0,1 g, T= 25^{\circ}C$)	
Figure 24 : : Effet de la force ionique avec KCl et CH_3COONa sur le rendement d'adsorption.....	54
du Ba(II) ($m_{adsorbant} =0,1 g, T=25^{\circ}C$)	
Figure 25 : Effet de la température sur l'adsorption du Ba(II) ($m_{adsorbant} = 0,1g$)	54
Figure 26 : Effet de cycle sur l'adsorption du Ba(II) ($m_{adsorbant}=0.1 T=25^{\circ}c$).....	55
Figure 27: : $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de Baryum.....	56
Figure 28: Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la..	57
solution aqueuse	
Figure 29 : Linéarisation selon Langmuir pour l'adsorption du Ba(II).....	58
Figure 30: linéarisation selon Freundlich pour l'adsorption du Ba(II).....	58
Figure 31: : linéarisation du pseudo premier ordre.....	59
Figure 32: linéarisation du pseudo second ordre.....	60
Figure 33: montre les photos des boites de pétries pour les Tests de zone d'inhibition des	63
matériaux adsorbants Mg-Al- SO_4 et Mg-Al-phytique contre les taches bactériennes	
Figure 34: Histogramme représente les zones inhibitions des souches bactériennes.....	65

Liste des tableaux :

Tableau 1 :Nom, formule et poly type de quelques minéraux de la famille des HDL.....	6
Tableau 2 :Classification du baryum	18
Tableau 3 :les propriété physico-chimique de baryum.....	19
Tableau 4 :Teneur en baryum (mg/L) dans les eaux soutenairres	21
Tableau 5 :concentration en baryum dans l'eau de mer.....	22
Tableau 6 : Résumé des principaux effets cliniques liés à l'exposition au baryum....	26
Tableau 7 :coloration de divers complexes formés avec l'Arsénazo(III).....	43
Tableau 8 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption de Ba^{+2} par la HDL à 298 °K..	57.
Tableau 9 : Résultats des tests antibactériens des matériaux Mg-Al-SO ₄ et.....	64
Mg-Al-phytique contre les taches bactériennes et fongiques pathogènes	

Liste des abréviations

UV/VIS : Spectroscopie ultraviolette et visible

A : L'absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction molaire

I: Intensité transmise

I_0 : Intensité incidente

K : Constante de proportionnalité

C : Constante de la solution en soluté absorbable

L : Epaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

Ba^{+2} : Ions Baryum

Al^{+3} : Ions Aluminium

HDL : hydroxyde double lamellaire

Az III : Arsenazo III Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7- bis(azo-2)-phenylarsonique

M : Métal

M^{+2} : Métal divalent

M^{+3} : Métal trivalent

T : La température

C_e : concentration du métal a l'équilibre dans la solution en (g/l)

Q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse adsorbée (g/g)

ΔH : L'enthalpie

ΔS : L'entropie

ΔG : énergie libre

Partie A :
Etude Bibliographique

Introduction générale

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux qui sont chargés en métaux lourds, sont responsables de nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables. Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant, pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction, parmi lesquelles : les procédés d'adsorption.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, les hydroxydes doubles lamellaires [1,2]. sont parmi les adsorbants les plus communément employés grâce à leur pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants surtout anioniques.

Au cours de ce mémoire, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Parmi les adsorbants les HDL qui font l'objet de notre expérimentation afin de pouvoir montrer qu'eux aussi peuvent être très compétitifs.

L'objectif de notre travail, est de préparer un HDLs greffées par l'acide phytique et appliquée à l'adsorption des ions Ba(II) .

Chapitre I : **Généralité sur les HDLS**

I.1 Généralité sur les HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaires, également nommés argiles anioniques, sont des matériaux peu abondants à l'état naturel, mais facilement synthétisables en laboratoire [3]. Ils sont l'objet de beaucoup d'études en raison de leurs propriétés d'échange anionique, leurs capacités d'adsorption, leur utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutiques [4,5].

Les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Ils résultent de la succession et de l'empilement de feuillets, généralement de nature inorganique. Ces feuillets peuvent être soit neutres (par exemple dans MPS3, $M = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$), soit cationiques (par exemple dans les hydroxydes doubles lamellaires ou les sels basiques d'hydroxydes), soit anioniques (par exemple dans la montmorillonite ou les phosphates de type $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ; les espaces inter feuillets peuvent contenir des entités inorganiques ou organiques [6].

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDHs, acronyme de Layered Double Hydroxydes) ont fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, en raison de leurs propriétés électrochimiques [7,8] ou d'échange anionique [9] par exemple. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organiques, afin de jouer sur les propriétés et la réactivité du matériau. Néanmoins, ces liaisons faibles dans l'espace inter feuillet entraînent une stabilité relativement médiocre du matériau. Un traitement thermique approprié permet de remédier à ce problème, en greffant les anions intercalés aux feuillets, via la création de liaisons iono-covalentes fortes entre les anions intercalés et les feuillets hydroxylés, créant ainsi des structures lamellaires à piliers. Besse et coll. ont ainsi étudié la possibilité de créer des piliers dans des LDHs contenant des oxo anions ou des anions organiques intercalés [10-14].

I.2 les hydroxydes double lamellaires :

I.2.1 Historique sur les HDL :

Depuis la fin des années soixante, les LDHs font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leur utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutiques [15]. C'est pourquoi un effort de recherche se développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouveaux composés et de la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation [16].

I.2.2 Description structurale et propriétés des HDL :

La formule générale d'un HDL est : $[M^{II}_{1-y}L^{III}_y(OH)_2]^{y+}[X^{n-}_{y/n}.zH_2O]$. Il s'apparente à l'hydrocalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacés par des cations aluminium trivalents [17]. La structure des HDL est de type brucite $(M,L)(OH)_2$.

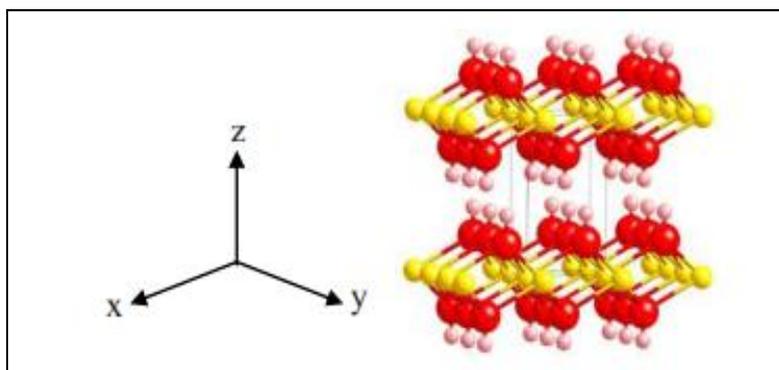


Figure 1 : structure de la brucite $Mg(OH)_2$

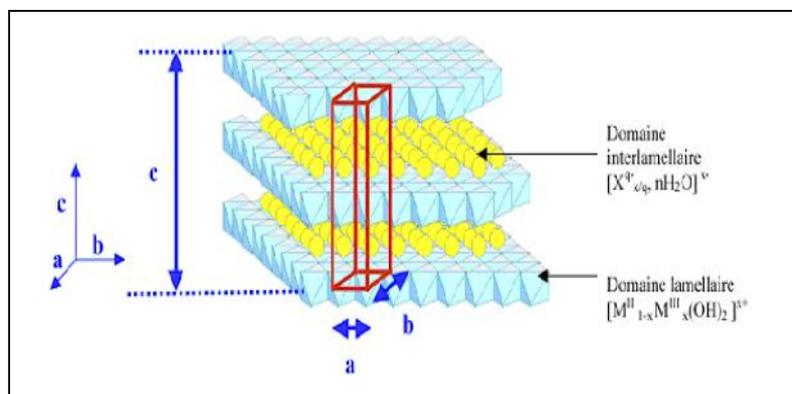


Figure 2 : structure générale d'un HDL

Avec **a** : distance Métal-Métal ,

b : distance Métal-oxygène ,

c : 3 fois la distance inter feuillet

Les cations métalliques entourés de six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles forment des octaèdres (M,L)(OH)₆. La substitution partielle des cations trivalents L aux cations divalents M génère un excès de charges positives sur les feuillets. , la densité de charge étant proportionnelle au rapport $y = \frac{M_{III}}{M_{II} + M_{III}}$. Afin d'assurer la neutralité électrique globale, des espèces anioniques (Xⁿ⁻) sont alors intercalées dans l'espace interfeuillet, conjointement à des molécules d'eau. La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets

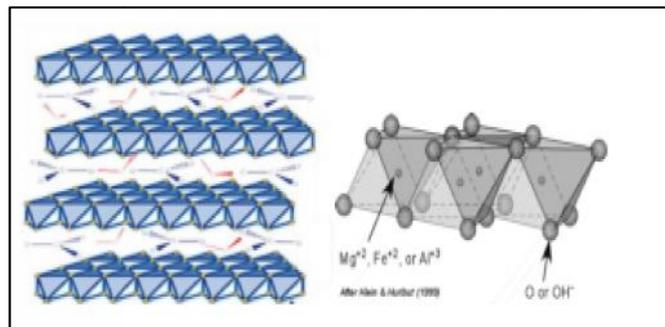


Figure 3 : Structure d'un hydroxyde double lamellaire

Tableau 1 : Nom, formule et polytype de quelques minéraux de la famille des HDL.

Nom	Formule Chimique	Symétrie d'empilement
Hydrotalcite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$	3R
Manasseite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$	2H
Meixnerite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{OH})_{0.5}, 4\text{H}_2\text{O}]$	3R
Quintinite	$[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$	2H/3R
16.5A phase	$[\text{Mg}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}][(\text{CO}_3)(\text{SO}_4), 6\text{H}_2\text{O}]$	1H
18.5A phase	$[\text{Mg}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}][(\text{CO}_3)(\text{SO}_4), 13\text{H}_2\text{O}]$	1H
Wermlandite	$[\text{Mg}_7(\text{Al}_{0.57}\text{Fe}_{0.43})_2(\text{OH})_{18}][(\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O}]$	2H
Pyroaurite	$[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4.5\text{H}_2\text{O}]$	3R
Reevesite	$[\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$	3R
Takovite	$[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$	3R

I.2.2.1- Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III} : De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des LDHs. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés :

-métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...

-métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} ...

Feuillet $\text{M}^{\text{II}}_{1-y} \text{L}^{\text{III}}_y \text{O}_2$

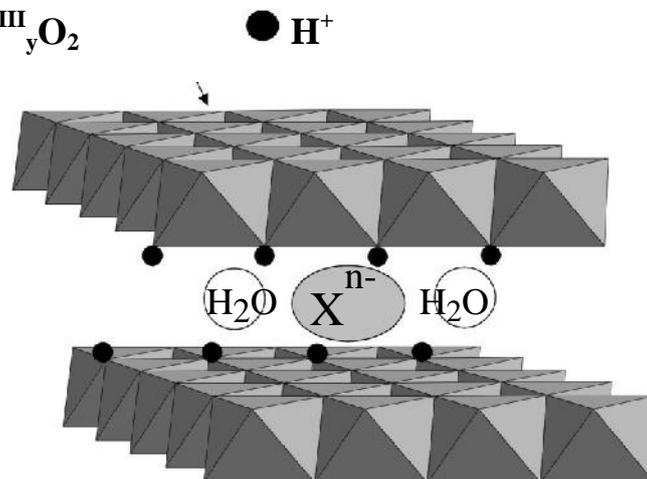


Figure 4 : Représentation schématique de la structure d'une phase LDH

I.2.2.2 L'espace inter feuillet :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. 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 lamellaire 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.

L'espace inter feuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

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

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace inter feuillet :

- anions simples : CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ...
- halocomplexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...
- cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...
- oxocomplexes : $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_4\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...
- ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- oxométallates : chromate, vanadate, molybdate...
- hétéropolyoxometalates : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- anions organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15 Å , et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets .

I.3 SYNTHÈSE DES COMPOSÉS :

I.3.1 Méthodes de synthèse usuelles :

Elles sont au nombre de trois, et sont résumées sur la Figure 5. Les deux plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. Celle dite de reconstruction est moins courante.

I.3.1.1- Co précipitation directe

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un LDH. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante ; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée. La précipitation doit se faire sous atmosphère exempte de CO_2 , afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certains LDHs ne peuvent être obtenus par coprecipitation ; cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. La préparation se fait alors par d'autres voies, telles que celle de l'échange anionique.

I.3.1.2- Echange anionique

On utilise ici une des principales propriétés des LDHs. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un LDH précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, les anions carbonate s'intercalant préférentiellement. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} [26]. Cette affinité diminue en effet dans la série : $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$

I.3.1.3- Reconstruction

Les LDHs ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de "l'effet mémoire" des LDHs. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des LDHs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinaient pour former une nouvelle phase LDH. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination.

Pour la phase MgAl-CO₃, Carlino préconise une calcination lente de 1°C/min jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée.

I.3.2 Méthode faisant appel à des réactions de "*chimie douce*"

Cette méthode, mise au point au laboratoire il y a quelques années, permet, à la différence des autres méthodes usuelles, de découpler la construction des feuillettes de l'intercalation anionique proprement dite, et de moduler ainsi plus ou moins aisément la quantité d'anions insérés, via le contrôle du taux de cation trivalent lors de l'élaboration de feuillet. Ainsi que le schématise la Fig. 4, la première étape consiste à préparer l'oxyde lamellaire NaM_{1-y}LyO₂ par synthèse classique de chimie du solide à haute température. Dans une deuxième étape, les LDHs désirés sont obtenus à partir de ces précurseurs par des réactions de « *chimie douce* » (hydrolyse oxydante suivie d'une réduction). En supposant que le choix des éléments M et L soit approprié, lors de la réduction, M est réduit à l'état divalent alors que L reste dans un degré d'oxydation supérieur à deux. La quantité d'anions intercalés est ainsi directement liée au degré d'oxydation et à la concentration de l'élément L. Ainsi, un plus large domaine de composition peut être obtenu par *chimie douce*, presque indépendamment de la stabilité du produit final.[18]

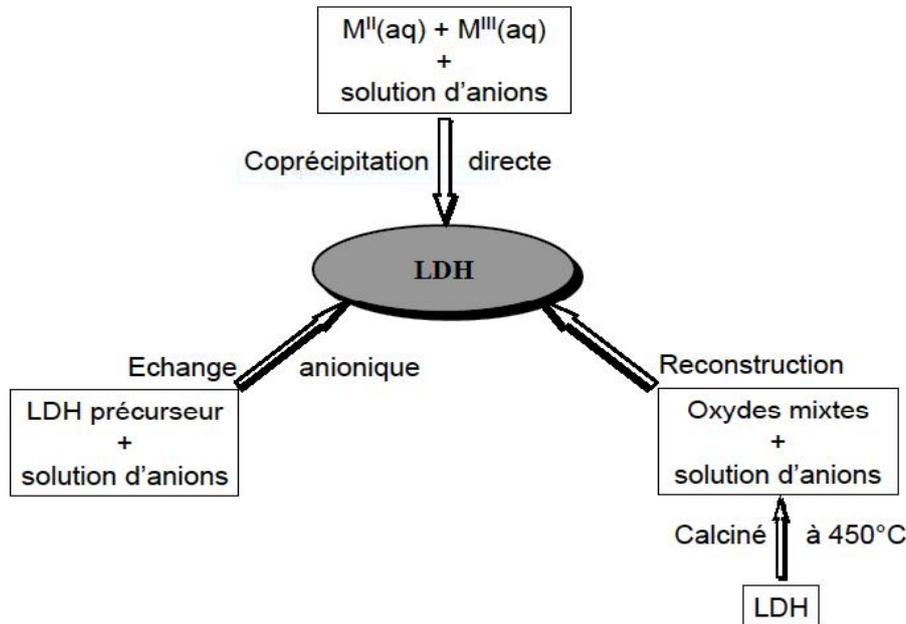


Figure 5 : Méthodes usuelles de synthèse des LDHs [18]

I.4 Applications :

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent faire l'objet de nombreuses applications grâce à leur composition variable, leur faible coût de synthèse, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée.

I.4.1 Application en adsorption ou échange ionique :

Les HDL, en raison de leur surface spécifique élevée et de la flexibilité de l'espace inter feuillet, ont la capacité de piéger les anions par adsorption de surface et/ou par échange anionique. La capacité d'échange anionique dépend de la nature de l'anion présent dans l'inter feuillet et également de la densité de charge des feuillets, c'est-à-dire du rapport molaire M_{II}/L_{III} .

Cette aptitude à adsorber des anions est utilisable dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux. De nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur l'adsorption de colorants en solution aqueuse. Leurs capacités d'élimination des anions simples (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) et des anions complexes (ClO_4^- , BF_4^- , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-})

I.4.2 Bio-applications :

Les hydroxydes doubles lamellaires possèdent des propriétés permettant l'immobilisation de molécules biologiques. Ils présentent une structure ouverte en raison de leur caractère bidimensionnel favorable à l'intercalation d'une grande diversité de molécules organiques ou de macromolécules. La charge positive d'HDL permet l'immobilisation de molécules dont les propriétés électriques sont compatibles avec les feuillets.

De nombreux médicaments ont pu être intercalés dans les HDL. Ces molécules sont stabilisées dans la zone inter lamellaire sans perdre leurs propriétés chimiques ni leurs activité biologique. De plus, elles peuvent par la suite être libérées par dissolution de la matrice inorganique dans un milieu acide ou par échange anionique.

Les vitamines A (acide rétinoïque), C (acide ascorbique) et E (tocophérol) ont été intercalées dans un HDL. Cette intercalation permet d'obtenir une stabilité des vitamines vis-à-vis de la lumière, de la chaleur et de l'oxygène qu'elles n'ont pas quand elles sont mises directement en solution [19].

I.4.3 Pourquoi les LDHs sont-ils utilisés en catalyse ?

Les composés utilisés en catalyse sont issus des LDHs calcinés à plus ou moins haute température. Ils possèdent les propriétés suivantes :

- basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.

- non stoechiométrie des phases spinelles obtenues après un traitement thermique de la phase LDH de départ. Ce non stoechiométrie est dû à un excès d'anions divalents par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle $M_{II}L_{III}2O_4$.
- formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifique élevée. Ils sont également stables en traitement thermique.
- effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler.

I.4.4 Différentes applications des LDHs :

Les LDHs, tels qu'ils ou après décomposition thermique, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles, et probablement d'autres encore dans le futur, dans des domaines encore inexplorés.

- Catalyse basique (anionique ou cationique) : elle intervient dans des réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de γ -propiolactone. Elle est également utile pour la condensation d'aldols.
- Catalyse redox : elle intervient pour le reformage des hydrocarbures. Le recours aux LDH intervient aussi pour l'hydrogénation du nitrobenzène, les réactions de méthanation de CO (à partir de LDHs à base de nickel), la synthèse du méthanol en basse et haute pression, ainsi que pour la réaction de FISCHER-TROPSCH et les réactions d'oxydation.
- Supports de catalyseurs : les LDHs sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type ZIEGLER-NATTA. [18]

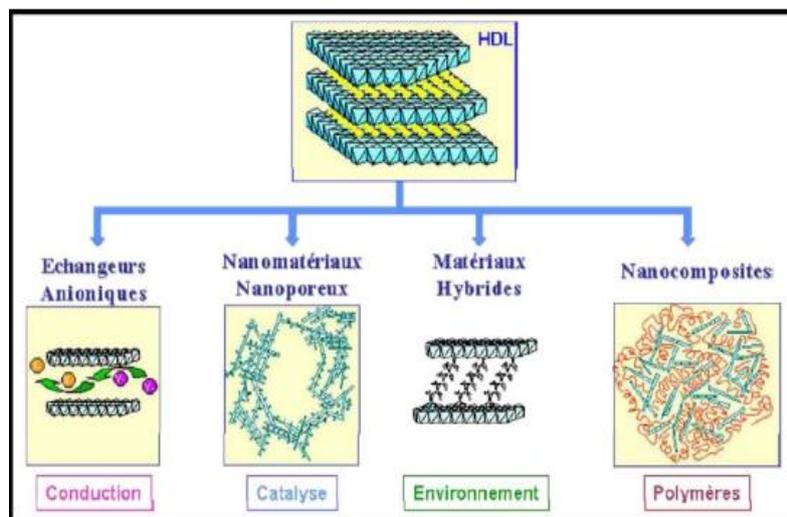


Figure 6 : les différents domaines d'application des HDL

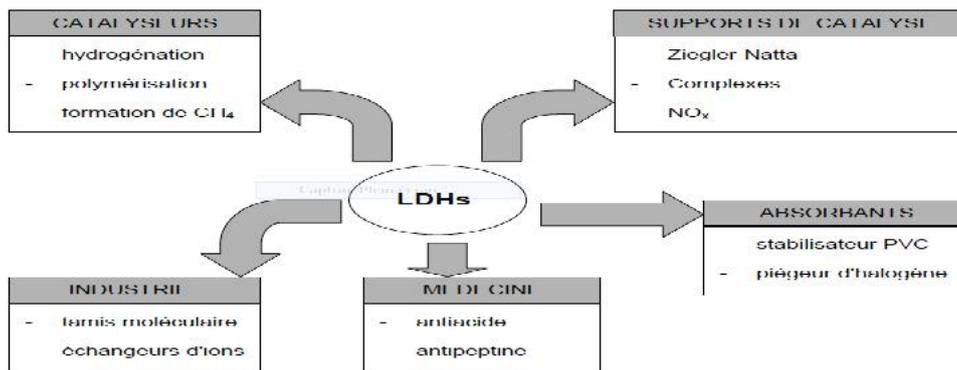


Figure 7 : Divers domaines d'application des LDHs

I.5 Méthodes usuelles de caractérisation des LDHS

Dans le cas des composés LDHs, diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées (Figure 8). Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace inter lamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux.

I.5.1 Diffraction des rayons X

Cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet. Néanmoins, ces matériaux étant la plupart du temps faiblement cristallisés, les pics de diffraction sont larges et asymétriques, et ne permettent pas une indexation des diagrammes.

Dans cette étude, les diffractogrammes X des phases LDHs contenant des anions oxométallates (Mo, W) intercalés ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre INEL équipé d'une anticathode de cobalt, d'un monochromateur avant et d'un détecteur courbe CPS 120.

Les diagrammes ont été enregistrés avec une durée d'acquisition d'une nuit.

Les diffractogrammes X des phases LDHs contenant des anions carbonate ou acrylate intercalés ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 (raie $K\alpha$ du cuivre) avec un monochromateur arrière en graphite. Les diagrammes ont été enregistrés avec une durée d'acquisition de 15 s par pas de 0.04° (2).

Les mesures *in situ* ont été réalisées dans la gamme de température 30-300°C à l'aide du diffractomètre INEL décrit précédemment, équipé d'une chambre haute température Furcap. Les diagrammes ont été enregistrés pendant 1 heure après une montée en température de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et 10 min de stabilisation en température.

I.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une autre technique assez couramment utilisée. Elle permet d'obtenir des informations sur la texture des grains, celle-ci étant importante en vue d'application des matériaux en catalyse. Les clichés de MEB présentés dans ce travail ont été réalisés par C. Denage à l'aide d'un microscope à émission de champ Hitachi S4500. Une couche de 2 nm d'épaisseur de platine et de palladium a préalablement été déposée cathodiquement sur les échantillons.

I.5.3 Spectroscopie infrarouge

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Ces dernières sont visibles via les petites variations de nombre d'onde entre l'anion libre et l'anion dans l'espace interfeuillet. De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique $3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1} .

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ sur un appareil PERKIN ELMER SPECTRUM ONE équipé d'une sphère de réflexion diffuse. Les matériaux sont dispersés dans de la poudre de bromure de potassium (KBr) séchée à l'étuve, puis sont analysés.

I.5.4 Analyse chimique élémentaire

Elle est effectuée par spectrométrie d'émission ICP et par microanalyse organique élémentaire pour le carbone et l'hydrogène au Service Central d'Analyses de Vernaison (CNRS). L'analyse chimique nous permet de proposer une formulation du matériau et de confirmer le taux d'anions intercalés.

I.5.5 Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Une thermo-balance permet de suivre cette variation en continu, en fonction d'une montée en température programmée. Pour de telles analyses, la vitesse de montée en température reste constante dans le domaine de température étudiée. La courbe thermogravimétrique représente ainsi l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

De plus, l'ATG peut être couplée à un spectromètre de masse, afin d'avoir des renseignements sur les produits issus de la décomposition thermique du matériau. Pour la spectrométrie de masse, cela consiste à amener un capillaire à proximité de l'échantillon,

ce dernier étant dans le four de l'ATG. En même temps que s'effectue la décomposition chimique du matériau, les gaz sont introduits dans le spectromètre, ionisés, fractionnés et séparés au moyen de combinaisons variées de champs électriques et magnétiques en fonction de leur rapport masse/charge (par exemple H₂O, OH, H₂, CO₂...).

L'étude couplée ATG / spectrométrie de masse permet d'obtenir des informations sur le mécanisme de destruction des LDHs et donc de connaître l'évolution thermique des matériaux, en vue d'une utilisation en catalyse par exemple. Elle permet également d'avoir une approche de la stabilité des feuilletts.

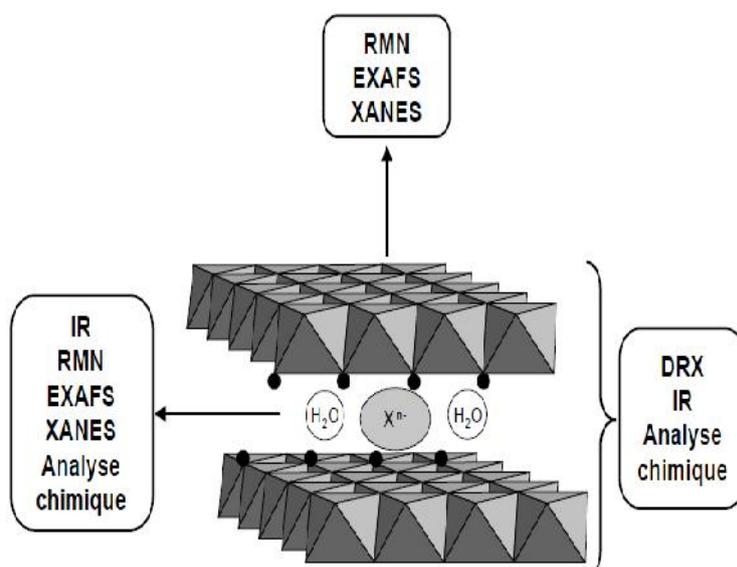


Figure 8 : Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des LDHs

I.5.6 Spectroscopie d'absorption X : XANES-EXAFS

La spectroscopie d'absorption X correspond à l'excitation d'électrons des niveaux de coeur d'un atome donné par absorption d'un photon d'énergie $h\nu$. Lorsque l'énergie du rayonnement incident atteint une valeur E_0 dite énergie de seuil, le coefficient d'absorption augmente brutalement. On atteint alors le seuil d'absorption.

Au voisinage immédiat du seuil, on observe la région XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) qui provient des transitions entre orbitales au sein de l'atome absorbeur. Elle reflète la symétrie du site et l'état électronique de l'élément excité qui nous renseignent sur les liaisons chimiques dans lesquelles est impliqué cet atome.

Au-delà de cette région, le photoélectron est éjecté vers le continuum avec une énergie cinétique.

On a alors des oscillations provenant du fait que l'onde associée aux électrons éjectés de l'atome absorbeur est « rétrodiffusée » par les atomes voisins. Ces oscillations sont dites EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) dans la courbe d'absorption.

Cette technique fournit donc des informations sur les distances interatomiques, l'identification chimique, la coordination et également le désordre thermique. On a donc des informations sur l'environnement local, tant sur les atomes constituant les feuillets que sur l'atome central de l'anion intercalé. Cette technique nous permet ainsi de confirmer ou d'infirmer différentes hypothèses concernant la structure et la géométrie des entités insérées dans l'espace inter lamellaire. Elle est fréquemment utilisée par les auteurs pour caractériser les anions insérés, leur disposition dans l'espace inter feuillet, leur interaction avec les feuillets minéraux...

I.5.7 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Dans la littérature, cette technique est décrite comme permettant de caractériser l'environnement des métaux constituant les feuillets. Elle peut être également utilisée pour caractériser l'espèce intercalée, spécialement lorsque celle-ci est organique, à l'aide de la RMN du ^{13}C . De manière générale, peu de modifications du spectre de RMN sont observées entre l'anion libre et l'anion intercalé. Toutefois, cette technique s'est avérée excellente pour caractériser les phénomènes couplés de polycondensation / greffage mis en jeu lors de l'obtention des LDHs ou lors de traitements thermiques. [18]

Chapitre II : **Généralité sur le Baryum**

INTRODUCTION

Le baryum est un métal alcalino-terreux (symbole Ba), identifié en 1791 dans un minerai par Thomas Charles HOPE et isolé en 1808 de la barytine (BaSO_4) [20]. Son nom est dérivé du grec barus ($\beta\alpha\rho\nu\sigma$) signifiant lourd (le baryum est simple. L'élément le plus dense ($d=3,51$) de la famille des alcalino-terreux

II.1 Généralité

Ces dernières années plusieurs demandes de dérogation pour l'utilisation d'une eau dépassant la valeur limite en baryum ont été transmises au Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France. La dénomination baryum est utilisée pour la première fois au XIXe siècle pour caractériser un minéral qui formait une gangue dans certains gisements métallifères

Dans les régions aquifères, le baryum peut être retrouvé dans l'eau de boisson du fait de l'altération des roches sédimentaires ;

- Le baryum est un élément présent naturellement dans l'environnement où il se trouve sous forme complexée essentiellement à l'état solide, sous certaines formes il devient soluble. Ainsi l'eau de distribution peut parfois contenir de fortes teneurs suivant le contexte géochimique local. Les concentrations maximales autorisées du baryum dans l'eau potable sont variables d'un pays à l'autre, ainsi la France avec une limite de qualité fixée à 0,7 mg/L.

- Le baryum est un produit extrêmement réactif sous forme divisée, il peut s'enflammer sous l'effet d'une élévation de température au contact de l'air ou de tout autre gaz oxydant. L'eau réagit sur le baryum à température ordinaire avec dégagement d'hydrogène



Tableau 2 : Classification du baryum

Symbole	Ba
Groupe	2
Période	6
Bloc	S
Couleur	Blanc argenté
Propriétés atomiques	
Masse atomique	137,327 uma
Configuration électronique	[Xe] 6s ²
Électrons par niveau d'énergie	2 8 18 18 8 2
Oxyde	Base forte

II.2 Les propriétés physico-chimiques

Le physiologiste doit utiliser les notions physico-chimiques qui lui sont indispensables pour rechercher et étudier la cause des phénomènes vitaux dans les êtres vivants [21] Même si la vie fut autre chose qu'un simple accident physico-chimique, il se pourrait qu'à force de génie l'homme parvînt à la recréer [22] Toute modification de l'équilibre physicochimique du milieu intérieur est susceptible d'entraîner une modification de l'équilibre psychique [23]

- ✓ Le baryum est un Alcalino-terreux du groupe 2 (IIa).
- ✓ ses principales caractéristiques sont résumées ci- dessous au Tableau 3

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du baryum

Symbole :	Ba	Rayon atomique :	217 (278) pm
Numéro atomique :	56	Rayon ionique :	142 pm
Poids moléculaire :	137,34	Rayon de covalence :	198 pm
Valence :	2	Configuration :	[Xe] 6s ²
Densité :	3,51 à 20°C	Etat d'oxydation :	2 (base forte)
Masse volumique :	3594 kg/m ³	Electronégativité :	0,89 (Pauling)
Point de fusion :	1002 K (728,85°C)	Structure :	Cubique à corps centre
Point d'ébullition :	1910 K (1636,85 °C)	Couleur :	Blanc argenté
Isotopes :	¹³⁰ Ba (0,106%), ¹³² Ba (0,101%), ¹³⁴ Ba (2,417%), ¹³⁵ Ba (6,592%), ¹³⁶ Ba (7,854%), ¹³⁷ Ba (11,23%), ¹³⁸ Ba (71,7%) stables ; ¹³³ Ba, demie-vie de 10,51 ans		

C'est un métal tendre, blanc argenté lorsqu'il est pur, très malléable. Brillant lorsqu'il vient d'être coupé, il se ternit rapidement au contact de l'air puis devient brun-jaunâtre et finalement gris. Il semble qu'il se couvre d'une couche d'oxyde et de nitrure. Il possède une forte affinité pour l'eau. Il s'oxyde à l'air en formant une couche superficielle protectrice.

II.3 Principale source d'exposition

Les aliments et l'eau potable constituent les principales sources d'exposition au baryum pour la population générale.

Les Canadiens sont surtout exposés au baryum par les aliments et l'eau potable, Les aliments demeurant la principale source d'exposition. Au Canada, les concentrations de baryum dans les produits alimentaires varient considérablement selon le produit et les conditions pédologiques. Les concentrations de baryum dans l'eau potable du Canada peuvent aussi varier énormément, selon les formations géologiques et l'activité anthropique présente aux abords de la source d'approvisionnement. Il ne devrait pas y avoir absorption du baryum contenu dans l'eau potable par contact cutané ou inhalation.

II.4 Teneurs dans l'environnement et les médias d'exposition pour l'homme**II.4.1 Teneurs dans l'air.**

Les données disponibles relatives à la teneur en baryum dans l'air sont très variables et parfois contradictoires.

Une étude indique des teneurs variant de 0,0015 à 0,95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans l'air aux Etats-Unis [24] Des mesures réalisées sur 346 jours en Belgique indiquent pour 1997 une concentration moyenne de 0,020 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la station de mesure de Liège. Les poussières contiendraient entre 20 $\mu\text{g}/\text{g}$ (poussières intérieures) et 137 $\mu\text{g}/\text{g}$ de baryum (poussières extérieures)

II.4.2 Teneurs dans les sols

La concentration en baryum dans les sols varie de 100 à 3000 mg/kg, avec une moyenne de 500 mg/kg .[20]

Dans son rapport R40207 de novembre 1998, le BRGM a mis à disposition des autorités sanitaires les données de l'inventaire géochimique national afin de permettre de localiser les zones à risque pour des teneurs élevées en éléments indésirables, dont le baryum.

Ce rapport indique qu'en France, les concentrations en baryum dans les sols varient de 10 à 24000 ppm, avec des valeurs qui peuvent être très variables pour une même [25] commune (de 89 à 21 000 ppm par exemple, pour la commune de PRANLES en Ardèche). Les mesures ont été réalisées sur les sols et les alluvions, nous ne disposons pas des teneurs en baryum permettant de déterminer les zones à risque pour les aquifères profonds. L'étude des données de l'inventaire géochimique et des cartes géologique semble indiquer, en première approche, que les teneurs en baryum dans les sols sont plus élevées dans les gneiss et dans les roches du trias à proximité de gneiss.

II.4.3 Teneurs dans les eaux.**a. Eaux souterraines.**

Une étude indique des concentrations en baryum variant de 0,01 mg/L (limite de quantification) à 0,20 mg/L pour les eaux souterraines en Suisse, avec une valeur médiane de 0,05 mg/L On rapporte des teneurs atteignant 51 mg/L en Russie et 50 mg/L aux Etats-Unis

En France, on trouve des concentrations variant de 0,01 à 2,1 mg/L. Le tableau ci-dessous fournit les concentrations en baryum pour les eaux souterraines dont la teneur est supérieure à 0,5 mg/L.

Tableau 4 : Teneurs en baryum (mg/L) dans les eaux souterraines en métropole.

Dpt	Nom commune	Min	Max	Moy
7	PRANLES	0,81	1,10	0,94
	SAINT-VINCENT-DE -DURFORT	0,76	0,76	0,76
12	AGUESSAC	0,66	0,66	0,66
19	MAUSSAC	0,69	0,69	0,69
30	FOURQUES	1,50	1,72	1,61
41	CHAUMONT-SUR-THARONNE	0,66	0,77	0,71
	MILLANCAY	0,66	0,66	0,66
	NOUAN-LE-FUZELIER	0,60	0,60	0,60
42	SAINT ALBAN LES EAUX	1,33	1,76	1,50
45	ARDON	0,65	0,73	0,69
48	GABRIAS	0,69	1,27	0,94
	GATUZIERES	0,76	0,76	0,76
	GREZES	0,79	0,98	0,88
	LACHAMP	0,90	1,46	1,18
	MONTRODAT	1,07	1,07	1,07
	SAINT LEGER DE PEYRE	0,71	0,76	0,74
	SERVIERES	0,62	1,09	0,86
50	BREUVILLE	0,64	0,64	0,64
54	CLAYEURES	0,65	0,96	0,82
58	POUQUES LORMES	1,08	1,08	1,08
67	COSSWILLER	0,68	0,73	0,71
	MARMOUTIER	0,60	0,80	0,70
	WALDHAMBACH	0,62	0,73	0,67
70	HAUTEVELLE	0,63	0,69	0,66
80	NEUV ILLE AU BOIS	0,68	0,68	0,68

b. Eaux de surface

La quasi-totalité des eaux de surface contiennent du baryum, en oncentration très variable selon la géologie locale et les rejets industriels.

Des teneurs variant de 7 à 15 mg/L sont mentionnées, et des concentrations moyennes de 43 à 57 mg/L pour différentes eaux de surface aux Etats- Unis

c. Eaux de mer.

Les concentrations mesurées dans l'eau de mer sont très variables selon la localisation et la profondeur comme indiqué dans le tableau suivant :

Tableau 5: Concentration en baryum dans l'eau de mer

Océan / Mer	Teneur en Ba	Source
Pacifique Nord-Est	8,5 à 32 mg/L	Wolgemuth et Brocker, 1970
Pacifique Est	5,2 à 25,2 mg/L	Bernat et al., 1972
Méditerranée	10,6 à 12,7 mg/L	
Atlantique (équatorial)	0,8 à 37 mg/L	Anderson et Hume, 1968
Atlantique Nord	0,04 à 22,8 mg/L	

d. Eaux minérales – eaux de source.

Les seules données disponibles sont la présence plus ou moins importante de baryum dans les eaux de source, sans que les concentrations soient fournies :

- Eaux très riches en baryum : Saint-Alban
- Eaux assez riches en baryum : Puy-Saint-Georges, Badoit, Chambon, Arvie, Parot, Le Boulou

e. Teneurs dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Eaux de distribution.

Aux Etats-Unis, les teneurs en baryum des eaux destinées à la consommation humaine varient de 0 à 10 mg/L valeur pouvant aller jusqu'à 1 g/L en présence de sels insolubles de baryum [20]

Au Canada, les eaux peuvent contenir de 5 à 600 mg/L tandis qu'en Suède, des concentrations de 1 à 20 mg/L ont été mesurées En France, la teneur en baryum dans les eaux destinées à la consommation humaine varient de 0 à 2,7 mg/L [26]

L'Annexe 4 donne la concentration moyenne en baryum dans les eaux distribuées dont la teneur est supérieure à 0,6 mg/L, selon le département, la commune et l'unité de distribution.

II.4.4 Teneurs dans les aliments.

Le baryum est présent en forte proportion dans la noix du Brésil (*Bertholletia excelsa*) mais on le trouve également dans le blé[27], les tomates et le soja.

La teneur dans les aliments varie de moins de 0,2 mg/kg dans les viandes à 27 mg/kg dans le thé à infuser [26]. Les feuilles de tabac contiennent de 24 à 170 mg/kg, mais la majorité du baryum se retrouve dans les cendres.

Il n'existe aucune donnée sur la présence de baryum dans la fumée de tabac

II.5 Utilisation du baryum

1. Usages industriels.

Le baryum (métal ou oxydes) ainsi que ses sels sont utilisés dans de nombreuses fabrications, notamment :

- des tubes cathodiques (piégeage des gaz), du papier photographique, et du verre,
- de peintures, de lubrifiants résistant à haute température, des céramiques, émaux et porcelaines, en pyrotechnie, en teinturerie, et dans les boues de forage, comme fluidifiant.
- Le chlorure de **baryum** est utilisé comme durcisseur d'acier et de fondant de soudure.
- Dans l'**industrie** automobile, la barytine est employée comme charge inerte
- Dans les matériaux de friction, tels que les plaquettes de freins et les disques d'embrayage.

2. Usages agricoles

Le fluoro silicate, $BaSiF_6$, est un pesticide. Il est employé comme insecticide et raticide. Il s'est révélé efficace dans le traitement contre les vers des vignes, le carpocapse des pommiers et le doryphore.

3. Usages domestiques

On trouve du baryum dans les produits épilatoires, les colorants pour émaux et vernis, les peintures d'art.

4. Usage médical.

- ✓ Le sulfate de baryum est utilisé comme opacifiant en radiologie.
- ✓ Un repas de **baryum** est des tests diagnostiques employés pour trouver des anomalies de l'œsophage, de l'estomac et de l'intestin grêle utilisant la représentation de rayon

II.6 la toxicité du baryum

L'absorption du baryum dans l'organisme peut se faire :

- ✓ par voie pulmonaire,
- ✓ par voie gastro-intestinale.
- ✓ Aucune donnée relative à l'absorption par voie cutanée n'existe.

a. Voie pulmonaire

Il n'existe pas de preuve directe de l'absorption par cette voie chez l'homme. Sur des travailleurs exposés au baryum a montré un accroissement des teneurs en baryum des urines de ces travailleurs sans que l'on sache si le baryum était absorbé par l'appareil respiratoire ou par la voie gastro-intestinale (ingestion du baryum par le mucus bronchique).

b. Voie gastro-intestinale

L'absorption du baryum par cette voie a été clairement démontrée pour l'homme comme pour les animaux suite à l'ingestion d'eau ou d'aliments présentant des teneurs élevées en baryum.

Une fois absorbé, le baryum est rapidement distribué par le sang dans l'organisme. Puis il se fixe en très grande majorité dans les os et dans les dents (95%). Il se retrouve peu dans le sang ou dans les tissus mous.

D'une manière générale, il a été constaté que le baryum entrait plus facilement dans les cellules que les autres ions plus petits et plus chargés.

a. **Effets cardiaques :** Au niveau cardiaque, on observe un ralentissement et une augmentation de l'amplitude des contractions et des fibrillations à forte dose.

b. **Effets sur les muscles :** Le chlorure de baryum provoque une contraction durable avec mouvements fibrillaires des muscles striés et lisses

c. **Effets sur l'estomac :** Les ions Ba^{2+} stimulent la sécrétion acide de l'estomac par diminution de la différence de potentiel et diminution de l'entrée intracellulaire des ions chlorures.

d. **Toxicologie par voie orale :** La majorité des études qui évaluent les effets sur la santé de l'exposition au baryum le sont pour la voie orale qui est la voie d'exposition majoritaire.

Effets cancérogènes

Plusieurs études ont été réalisées par le NTP en 1994[20] afin de déterminer si le baryum dans l'eau de boisson était cancérogène.

Les examens histologiques effectués lors de l'autopsie des rats décédés n'ont révélé aucun effet du baryum sur l'incidence des tumeurs.

Effets reprotoxiques

Une étude réalisée par [25] pour des rates exposées à du carbonate de baryum a montré une diminution de la durée du cycle menstruel et une altération de la proportion entre follicules ovariens matures et morts. Cependant, le manque d'informations générales sur cette étude (sur les méthodes expérimentales, les méthodes statistiques utilisées, la présence de témoins ou non) rend cette étude peu fiable. Une étude [20] sur des rats mâles et femelles d'abord exposés au chlorure de baryum puis mis ensemble pour qu'ils se reproduisent n'a montré aucun effet toxique du baryum pour la reproduction.

Partie A : théorique **Chapitre II : Généralité sur le Baryum****Tableau 6 : Résumé des principaux effets cliniques liés à l'exposition au baryum**

Type d'effet	Type d'exposition	Description des effets
Cardiovasculaire	Aiguë	<ul style="list-style-type: none">- Ralentissement avec bradycardie, arythmie- Hypertension- Vasoconstriction coronarienne- Arrêt cardiaque
	Chronique	Tachycardie, arythmie, extrasystoles persistantes
Respiratoires	Aiguë	<ul style="list-style-type: none">- Contraction de la musculature (douleurs thoraciques)- Arrêt respiratoire
	Chronique	Barytose
Neurologiques	Aiguë	Troubles neuromusculaires, tremblements
	Chronique	-
Musculaires	Aiguë	<ul style="list-style-type: none">- Contractures musculaires- Sensation de faiblesse- Paralysies flasques de certains muscles
	Chronique	Asthénie
Gastro-intestinaux	Aiguë	<ul style="list-style-type: none">- Brûlures bucco-oesogastriques,- Hypersialorrhée- Gastro-entérique hémorragiques

Chapitre III : **Généralité sur l'adsorption**

Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.[28]

La séparation par adsorption sur des supports solides est possible grâce à des interactions qui peuvent être parfois spécifiques entre la surface des adsorbants et les molécules adsorbées. De nombreux types de matériaux actifs peuvent être envisagés dans des applications industrielles variées

Généralement on distingue dans l'adsorption deux types différents de mécanismes : physique et chimique. L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée à des forces non spécifiques ou électrostatiques entre les substances en solution et la surface du solide. Dans le premier cas, il s'agit d'interactions liées aux forces de Van Der Waals et dans l'autre cas d'interaction entre dipôles permanents ou induits et des liaisons hydrogènes. L'adsorption chimique (ou chimisorption) est relative à des liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées (échange de matière). En comparaison, la physisorption est plus rapide et partiellement réversible, mais la discrimination entre ces deux types de mécanismes dans une réaction est difficile avec des énergies mises en jeu qui peuvent être très proches.[29]

III.1 Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des particules dissoutes dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz (figure III.1) [30]. Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. L'adsorption implique dans tous les cas la présence de forces d'attractions plus ou moins fortes entre le soluté et la surface de l'adsorbant. Les énergies mises en jeu sont très variables et dépendent de la nature de ces interactions.

L'adsorption est un processus de traitement, tout à fait approprié pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [31].

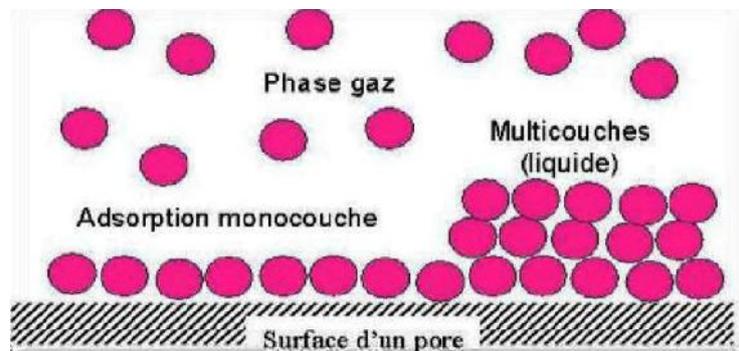


Figure 8: le phénomène d'adsorption

L'adsorption est reconnue comme un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des polluants organiques, encore faut-il choisir le bon adsorbant. Des études académiques proposent différents adsorbants pour éliminer toutes sortes de polluants.[32]

III.2 Nature de l'adsorption : On distingue deux types d'adsorption :

III.2.1 L'adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol.

III.2.2 L'adsorption physique

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "Van Der-Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation.

III.3 Spécificité de l'adsorption

Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbants vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées. Alors l'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. On se base sur deux facteurs : la nature du solide et celle du soluté.

III.3.1 Nature du solide

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, Nature des cations liés, Saturation de la surface par des molécules organiques...).

III.3.2 Nature du soluté

Puisque les forces de Van Der Waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés.

Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons. De même les composés saturés sont faiblement adsorbés.

III.4 Mécanisme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes (figure I.1) faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées : [33]

- Premier étape : Transfert du soluté de la phase liquide entourant la particule adsorbante
- Deuxième étape : Transfert du soluté au travers de la couche limite à la surface de la particule adsorbante :diffusion externe
- Troisième étape :Transfert de la surface vers les sites adsorbants :diffusion intra particulaire dans le solide(dans les micro et macro pores)
- Quatrième étape :Adsorption des soluté dans le réseau microporeux

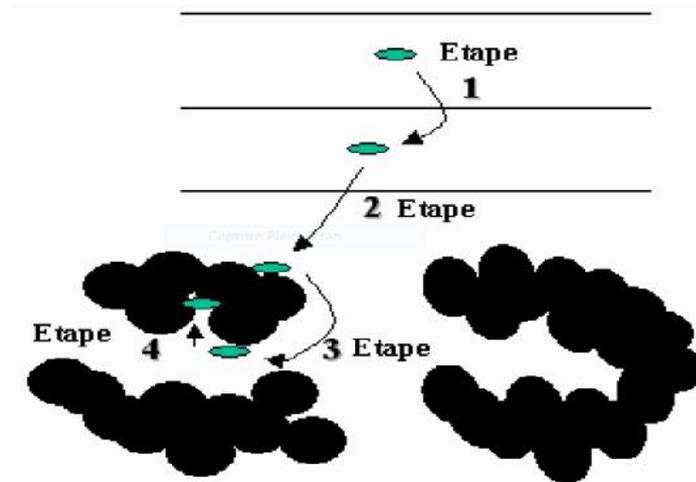


Figure 9 : mécanismes d'adsorption

III.5 Les facteurs influençant l'adsorption

La quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

III.5.1 la température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

III.5.2 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 leur traitement (coagulation, floculation, oxydation.....), donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

III.5.3 présence d'espèces compétitives

En générale, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce sur l'adsorbant.

III.5.4 Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée

III.5.5 Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption, il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

III.5.6 Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

III.5.7 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

III.5.8 distribution des diamètres des pores

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption des composés organiques aromatiques d'adsorbant.

III.6 Les isothermes d'adsorption**III.6.1 Isotherme de LANGMUIR**

Moyennant les hypothèses suivantes :

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

L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface

L'équation empirique donnée par langmuir est représentée par la relation suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b C_e}$$

d'où

X/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

q_m : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b : la constant d'équilibre caractéristique de l'adsorbant ; elle indique également l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir $K_d = \frac{1}{b}$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat)

Cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{X/m} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m}$$

Si on trace $\frac{C_e}{X/m}$ en fonction de C_e on trouve une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m \cdot b}$

Plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant.

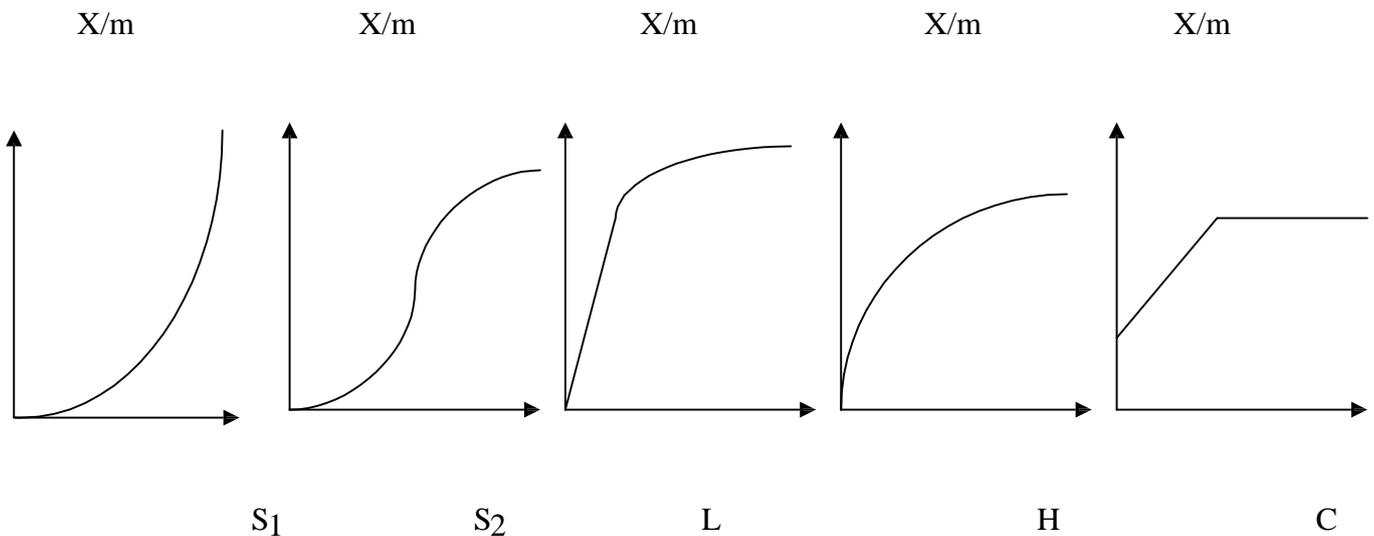


Figure 10: Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse

Type S:

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L:

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H:

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C:

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

III.6.2 Isotherme de Freundlich

La relation empirique de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour le phénomène d'adsorption des composés organique .l'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = K C_e^{1/n}$$

x/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant .leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine $\log K$. En général $1/n > 1$ On a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$ on a une faible adsorption

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour les quelles il est recommandé.

III.6.3 Isotherme de Temkin

Temkin s'est basé sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

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

$$= \frac{R.T}{\Delta Q} \cdot \text{Ln } K_0.$$

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

$$= \frac{X/m}{(X/m)_0}$$

D'où :

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

K₀ : constante d'équilibre;

Q : variation de l'énergie d'adsorption;

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

(X/m)₀ : capacité initiale d'adsorption, en (mg/g).

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

$$(X/m) = (X/m)_0 \cdot \frac{R.T}{\Delta Q} \cdot \text{Ln } K_0 + (X/m)_0 \cdot \frac{R.T}{\Delta Q} \cdot \text{Ln } C_e$$

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

III.6.4 Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller(B.E.T) :

B.E.T ont proposé une généralisation de la théorie de Langmuir appliquée à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Ces auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celle émises par Langmuir. La principale différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$X = \frac{Qm \times A \times C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + \frac{(A-1)C_e}{C_s} \right]}$$

D'où

X : quantité de soluté adsorbée (mg)

Ce : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

Cs : concentration du soluté en phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l)

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

Qm : quantité ultime du soluté adsorbée (mg).

III.7 Les applications de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- ✓ Séparation gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'aire et du gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- ✓ séparation liquide : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre
- ✓ traitement des eux issues des différentes industries (agroalimentaire, textilesetc).

Chapitre IV :

Spectrophotométrie UV-Visible

Introduction :

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique.[34]

La spectroscopie d'absorption moléculaire dans ultraviolet, UV- visible et l'infrarouge est largement utilisée pour l'identification et le dosage d'innombrables espèces inorganiques et organiques. La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible est surtout employée en analyse quantitative et est probablement plus utilisée que toutes les autres méthodes dans les laboratoires d'analyses chimiques ou médicinales du monde entier .

IV .1Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible**IV.1.1 Définition**

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est Une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur le faisceau [35]. Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm (Figure 12)

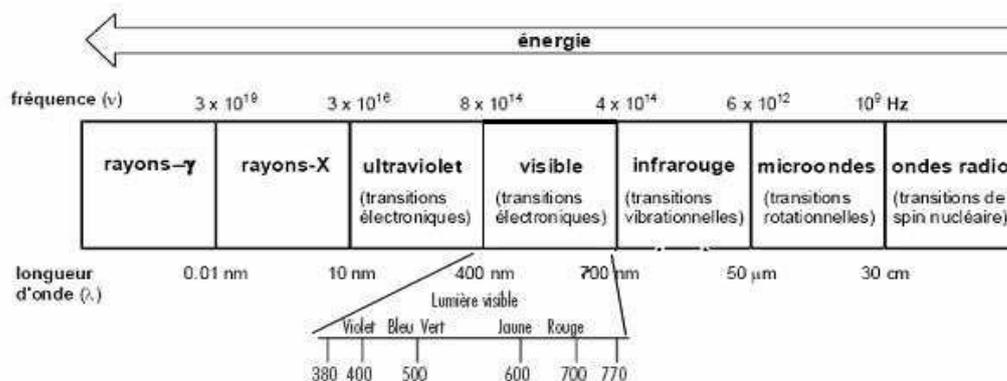


Figure 11 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible (d'après [36,38])

Le terme photométrie signifie que l'on mesure une densité de photons. En spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on sélectionne des photons de fréquence ν_0 absorbables par la molécule à étudier. Ainsi, lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmis présente une intensité I inférieure à I_0 .

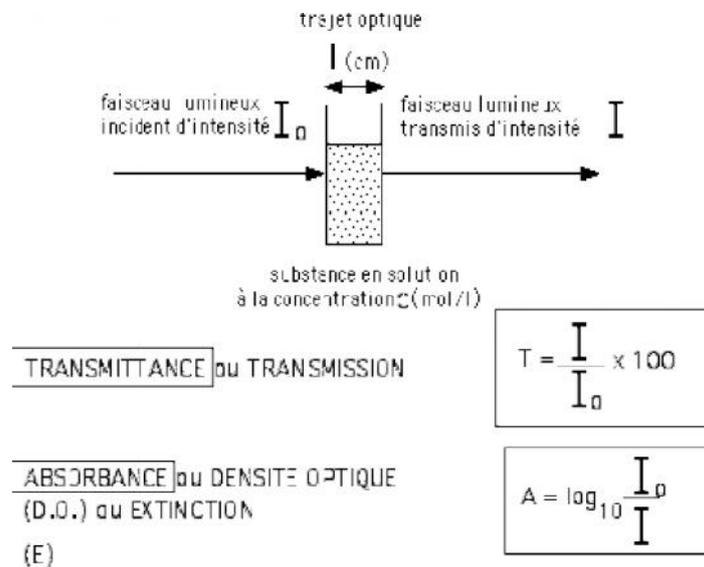


Figure 12: Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire (d'après [37])

La spectrophotométrie UV-visible est largement appliquée à l'analyse quantitative. L'absorbance UV-visible dans certaines conditions, est fonction de la concentration suivant la Loi de BEER-LAMBERT qui établit la relation existante entre intensité transmise I et intensité incidente I_0 . Il a été démontré que :

$$I = I_0 e^{-KCL}$$

I = intensité transmise

I_0 = intensité incidente

K = constante de proportionnalité

C = constante de la solution en soluté absorbable

L = épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

Le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre intensité incidente I_0 et intensité transmise I du faisceau transmis dans la même direction.

L'absorbance (A) ou densité optique se définit par :

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \epsilon Cl$$

$$\text{ou} \quad = K/2,303$$

Et ϵ est le coefficient d'extinction de la molécule, qui s'exprime de façon différente selon les unités choisies pour exprimer la concentration.

IV.2 Spectrophotomètres mono-faisceau :

Un spectrophotomètre mesure d'une solution à une longueur d'onde donnée un dispositif monochromateur permet de générer à partir d'une source de lumière violet ou ultraviolet, une lumière monochromatique d'où la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur la lumière monochromatique incidente I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise la valeur affichée par le spectrophotomètre est A.

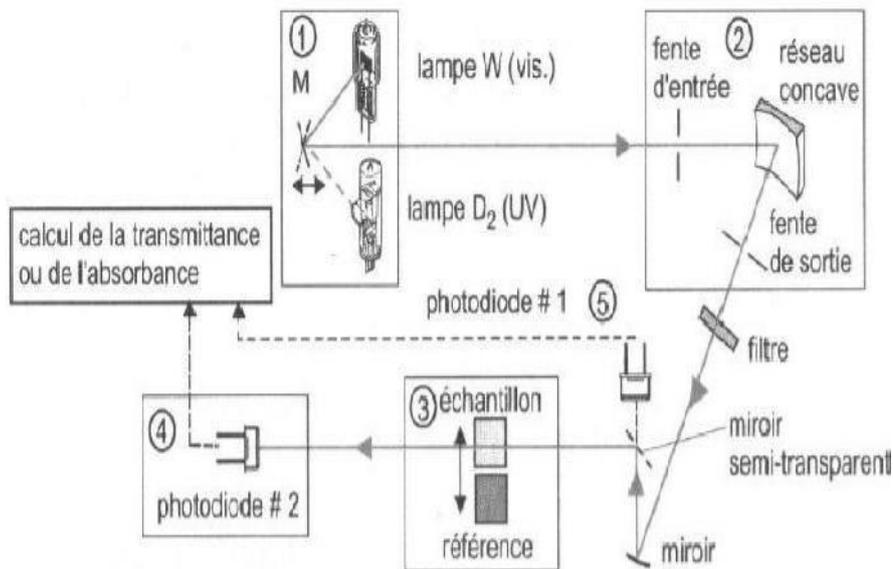


figure 13 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre

De type mono faisceau à monochromateur

IV.3 Spectrophotomètres à double faisceau :

Les spectrophotomètres à double faisceau 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.

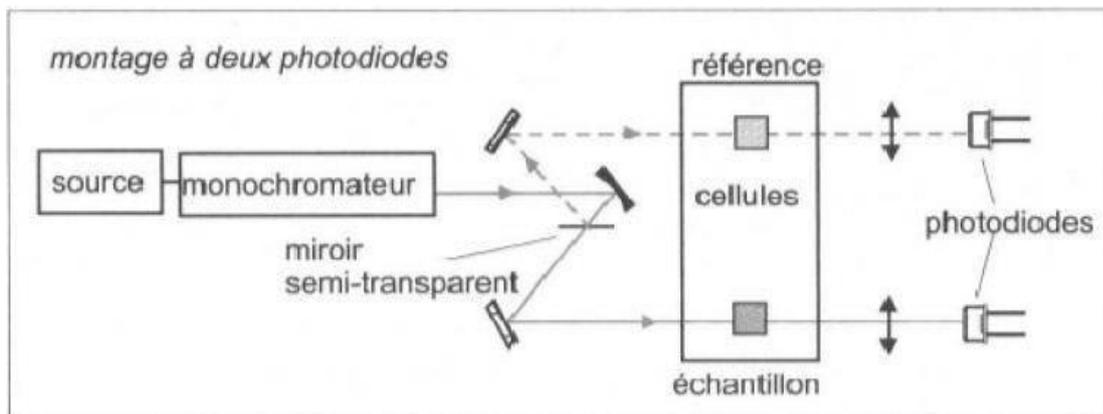
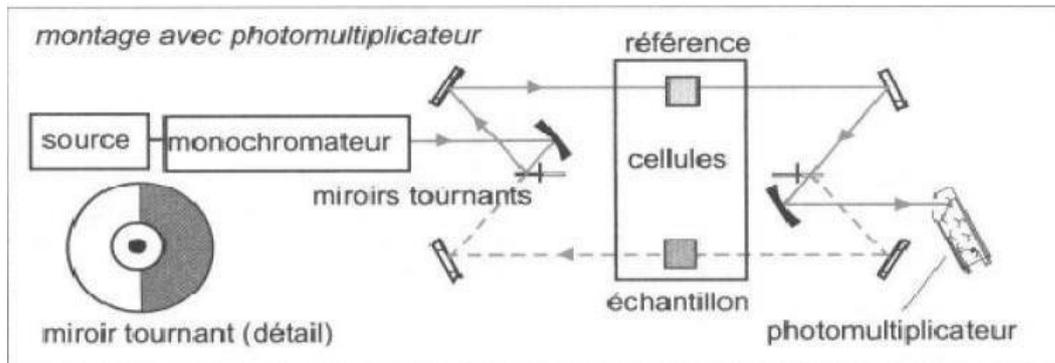


Figure 14 : Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau

Afin d'utiliser cette méthode, on a recourt soit à un indicateur coloré si la solution est incolore ou à la solution elle-même si elle colorée initialement.

IV.4 Revue bibliographique sur l'Arsénazo III

Les complexes azotés dérivés de l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables, ils sont des réactifs contenant le groupe arsénieux ($-\text{AsO}_3\text{H}_2$). Parmi ces réactifs, l'Arsénazo III a été synthétisé en 1941. L'Arsénazo III est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide o-aminophenylarsonique et de nom systématique: Acide 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phenylarsonique].

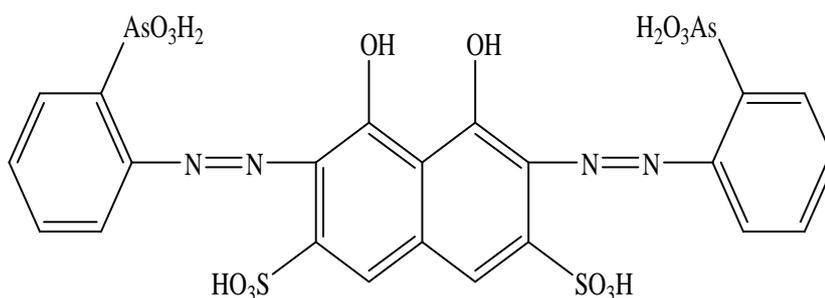


Figure 15 : Molécule d'Arsénazo III

L'avantage de l'utilisation de l'Arsénazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes et sa possibilité de détecter plusieurs éléments par spectrophotométrie UV/Visible.

La réaction de l'Arsénazo (III) avec certains éléments donne diverses colorations (tableau 7). Du fait de leurs stabilités en fonction du pH, les complexes formés peuvent être dosés par UV-Visible.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 $\mu\text{g/ml}$ de l'élément à doser). La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et baryum.

Tableau 7 : Coloration de divers complexes formés avec l'ArsénazoIII

L'élément	Conditions de détermination	Couleur du complexe	Eléments qui inhibent la détermination
Arsénazo III libre	4-10 N HCl	Rosâtre-cramoisis	*
Th	0.01-10 N HCl	Verte	Th *
U ^{IV}	0.05-10 N HCl	Verte	Th
Zr	0.2-10 N HCl	Verte	Zr, terres rares, Ca [†]
UO ₂ ²⁺	pH=4-1	Verte	Th, Zr, U, Ca, Cu
Sc	pH=4-1	Violette	Th, Zr, U, Ca, Cu
Sm	Ph=3-4	Verte (bleue-verte)	Th, Zr, U, Ca, Cu
Y et autres éléments lanthanides	Ph=3-4	Verte (bleue-verte)	Plusieurs éléments [‡]
Bi	Ph=4.5-1.5	Verte (bleue-verte)	Plusieurs éléments [‡]
Pb	pH=5-4	Bleue-violette	Plusieurs éléments [‡]
Fe ^{III}	pH=3-1.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments [‡]
Cu	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Ba	pH=5-4.5	Lilac-violette	Plusieurs éléments [‡]
Ca	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Cd	pH=9.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments
		Bleue	
		Bleue	

Partie B :
Etude Expérimentale

Introduction :

cette étude a pour objectif de l'adsorption des ions métallique de baryum Ba^{2+} a partir d'une phase aqueuse de $BaCl_2$ avec un HDL (hydroxyde double Lamellaire) greffé et suivi par spectromètre UV /Vis en utilisant un indicateur coloré (l'Arsénazo III).

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

- Effet de temps d'agitation.
- Effet de la vitesse d'agitation.
- Effet de concentration de polluant.
- Effet de pH.
- Effet de l'ajout de sel.
- Effet de température.
- Effet de masse .
- Effet de cycle.
- Effet de désorption

I.1Produit chimique utilisé

Les réactifs utilisé lors du l'étude expérimentale sont :

- ✓ l'Arsénazo III
- ✓ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ de masse molaire $M_w=244,27$ g/mol P = 99%
- ✓ $Al(so_4)_3 \cdot H_2O$ de masse molaire $M_w=342,15$ g/mol P=59% SIGMA-ALDRICH.
- ✓ $Mg(so_4) \cdot 7H_2O$ de masse molaire $M_w=246,48$ g/mol P=99,5% MERCK.
- ✓ L'acide acétique CH_3COOH de masse molaire $M_w=60,052$ g/mol $d=1,049$ P=99% .
- ✓ Acétate de sodium CH_3COONa de masse molaire $M_w=82,03$ g/mol SIGMA-ALDRICH.
- ✓ NaOH de masse molaire $M_w=40$ g/mol P=99% Riedel-Dehaen.
- ✓ KCl de masse molaire $M_w=74,55$ g/mol P=99.5% Riedel-Dehaen.
- ✓ Acide phytique de masse molaire 660.40g/mol $d=1.432$ g/ml concentration 50%(w/w) dans H_2O .

I.2 Appareils et verreries utilisés :

- pH mètre
- Balance analytique (SCALTEC)
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (OPTIZEN 3220).
- Plaque agitatrice avec régulateur de température
- Centrifugeuse SIGMA 6-9 EBA 20 Hettich (Zentrifugen).
- Verreries ordinaire (becher, erlenmeyer, ballon triols burette,.....).
- Mesure (fiolle jaugée, pipette, éprouvette,....).

I.3 Préparation des produits :**I.3.1 Préparation de Arsénazo III à 10^{-3} mol /L**

Dans une fiolle jaugé de 50ml, introduire une masse d'Ar = 0,037 g , Dissoudre dans un minimum d'eau distillé puis compléter jusqu'au trait de jaugé .les solutions de concentration inferieures sont obtenues par dilution de cette solution.

I.3.2 Préparation d'une solution tampon pH 4.5

- Préparation d'une solution de CH_3COOH et CH_3COONa 0.1M de volume de 500ml
- $V \text{CH}_3\text{COOH} = 1,44 \text{ml} / 250 \text{ml}$.
- $V \text{CH}_3\text{COONa} = 2,05 \text{g} / 250 \text{ml}$.

I.3.3 Préparation d'une solution de Ba^{+2} de concentration 10^{-2} mol/l

Dans une fiolle jaugé de 100ml ,introduire une masse de Ba = 0,24g ,Dissoudre dans un minimum d'eau distillé puis compléter jusqu'au trait de jaugé .les solutions de concentration inferieures sont obtenues par dilution de cette solution.

II.1 Préparation d'HDL Mg-Al-SO₄

Mode opératoire :

L'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-SO₄) a été obtenu par la méthode de co-précipitation à pH constant. 0.99 M de Mg(SO₄),7H₂O et 0.33 M de Al(SO₄)₃,H₂O ont été dissous dans 100 ml d'eau distillée, 0.2 mol de NaOH, 0.5 mol Na₂CO₃ ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée. 100 mL de H₂O introduit dans un ballon tricol, a été ajoutés afin d'obtenir un pH de 9. Les deux solutions ont été ensuite introduites dans le récipient, contrôlant soigneusement le taux d'addition afin de maintenir le pH entre 9 et 10. Après l'achèvement de la précipitation, la suspension a été vieillie à la même température pendant 24h.

Le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à NaOH dilué afin d'éliminer les ions excédentaires (OH⁻, Na⁺ etc..). Le matériau, noté HDL, est séché à l'étuve 70°C puis le broyé.

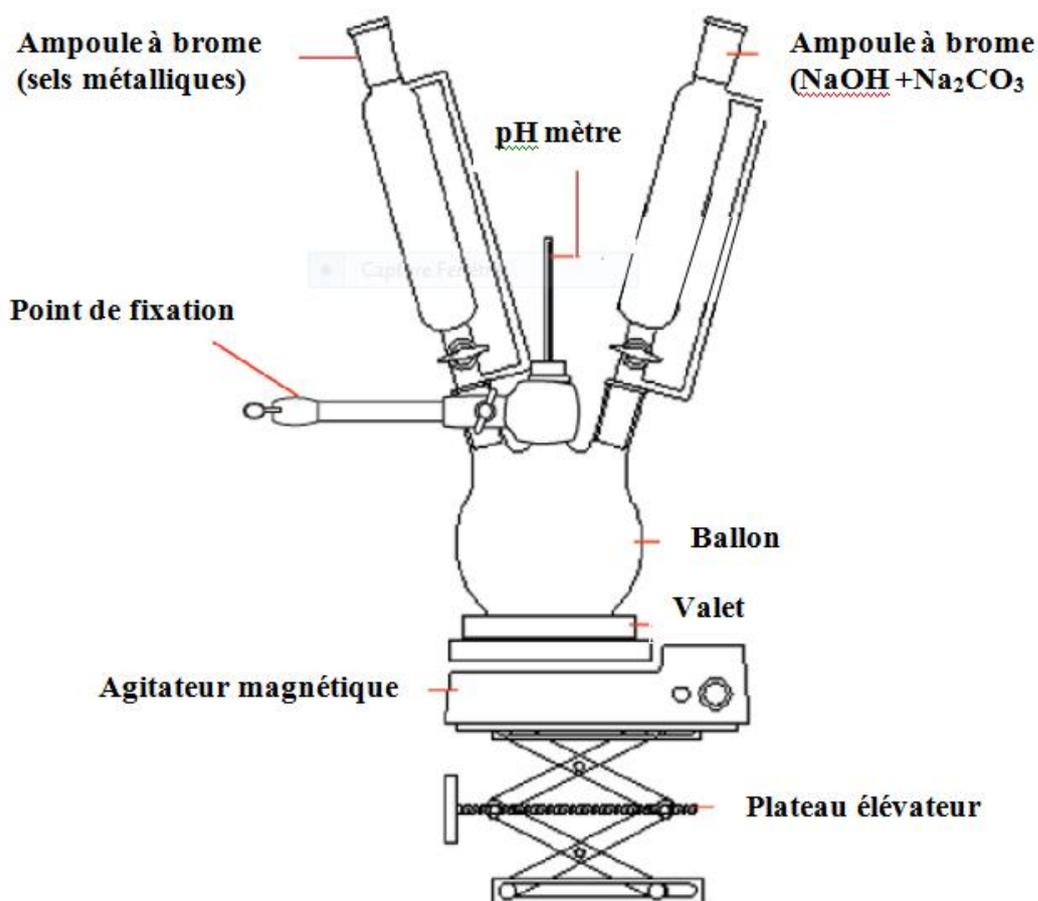


Figure 16 : Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL

II.2 Préparation du matériau hybride

II.2.1 Présentation de l'acide phytique

Mode opératoire : produit commercial

L'acide phytique ou acide myo-inositol hexaphosphorique est une biomolécule de formule brute $C_6H_{18}O_{24}P_6$.

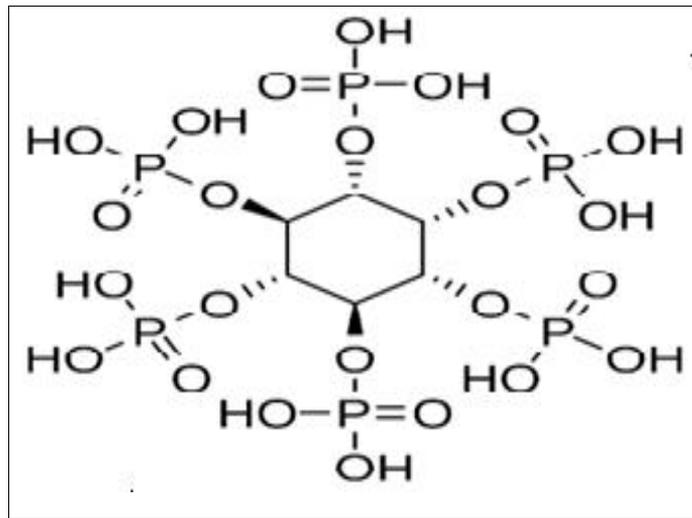


Figure 17 : Structure de l'acide phytique

II.2.2 préparation de matériau hybride :Mg-AL-phytique

le matériau Mg-Al-SO₄ est greffé à l'acide phtique avec un rapport massique de AcP/MgAl-SO₄:1/20

1g de L'acide phytique est dissout dans l'eau (50ml) et mélangés avec 20 g de HDL (Mg-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.

L'intercalation de l'acide phytique a été faite selon la méthode d'échange anionique par une réaction directe entre l'acide phytique et l'hydroxyde double lamellaire Mg/Al-HDL préparée auparavant.

II.3 Caractérisation Diffraction de rayons X

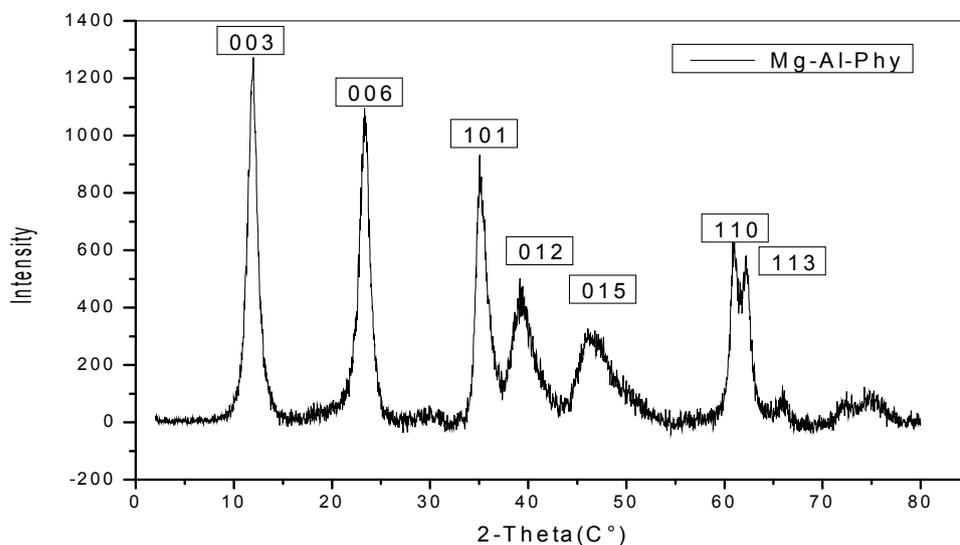


Figure 18 : diffraction des rayons X de Mg-Al greffe

Nous observons sur ce diagramme la présence de deux types de réflexions, des raies symétriques selon les plans hkl suivant : (003), (006), (110) et (113) ainsi que des raies asymétriques selon les réflexions : (012), (015) et (018), correspondant à des valeurs d'angles élevés caractérisant une phase pure unique de type hydrotalcite [*C. R. Chimie* **17** (2014) 860–868/*Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47 (14), pp 4905–4908] avec La valeur calculée de la distance (d_{003}) obtenu est de l'ordre de 7,38 Å, en accord avec celle trouvée dans la littérature [*Applied Clay Science Volume 27, Issues 1–2*] et La raie de la réflexion (110), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de $d_{110} = 1.51$ Å.

III.1 Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, l'Arsénazo III, de couleur violette, réagit avec les ions Baryum rapidement pour former un complexe de couleur bleu violet, qui absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ nm}$)

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

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

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 20:

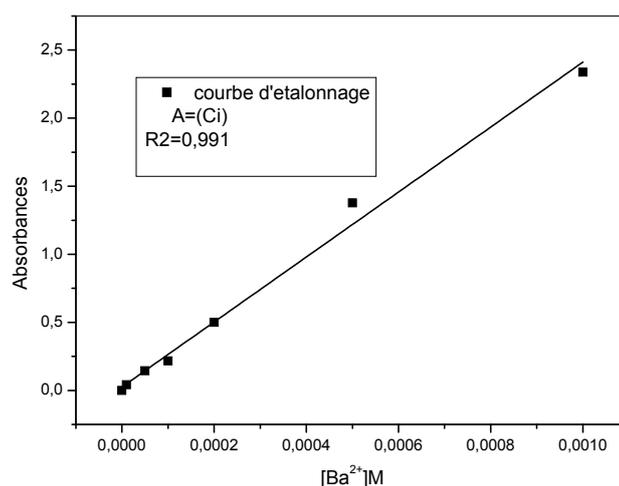


Figure19 : Courbe d'étalonnage du Baryum(II)

La courbe ci-dessus figure 20 est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée.

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

III.2 Etude paramétrique

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

III.2.1 Détermination du temps d'équilibre

$$R\% = \frac{(Abs(initial) - Abs(finale))}{Abs(initial)} \times 100$$

Avec R% : le rendement

L'effet du temps de contact 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.

Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur les figures 21 :

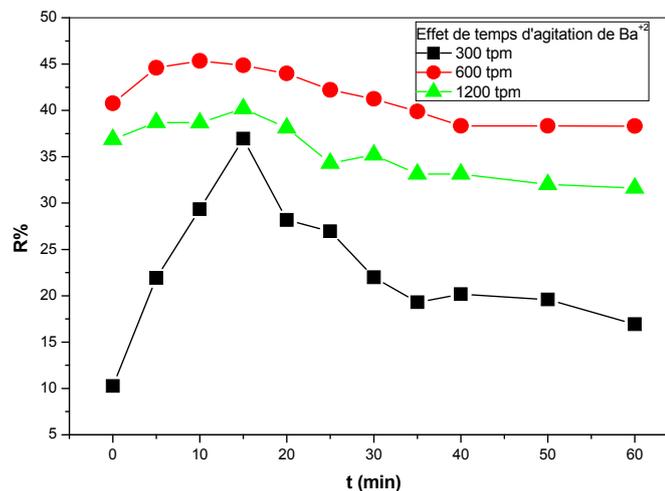


Figure 20 : Evolution du rendement d'adsorption de Baryum en fonction du temps d'agitation
 $M_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$

La vitesse d'agitation moyenne donne le meilleur rendement de rétention

III.2.2 Effet de la concentration en Ba^{2+}

L'effet de la concentration de Baryum sur l'extraction est résumé sur la figure 22

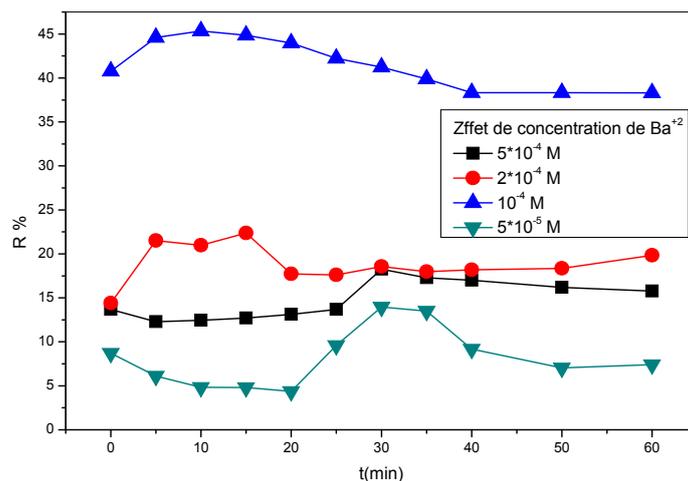


Figure 21: Effet de la concentration des ions Ba(II) sur l'adsorption

$$M_{\text{adsorbant}}=0,1 \text{ g}, T=25^{\circ}\text{C à } 600\text{rpm}$$

La concentration 10^{-4} M est la meilleure.

III.2.3 Effet de masse

L'effet du support sur l'extraction de Baryum est réalisée en prenant une solution de Baryum de concentration de $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ de même volume (5ml) 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 23.

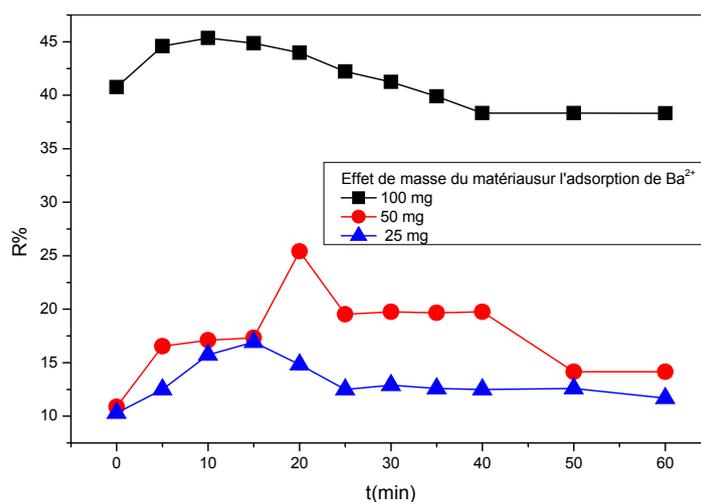


Figure 22: Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du Ba(II)

$$T = 25^{\circ}\text{C à } 600\text{rpm}$$

Nous observons que la masse qui donne le meilleur rendement est 100 mg, ce qui est en accord avec les travaux antérieurs

III.2.4 Effet de pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction de Baryum est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HCL) et ajuster le pH (pH=3,5 et 4,5) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 24

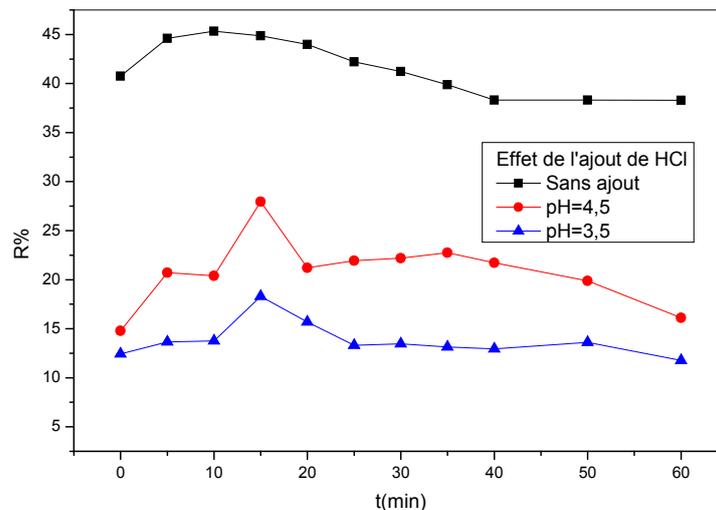


Figure 23: effet du pH de la solution aqueuse du Ba(II) sur le rendement d'adsorption

$$m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}, T = 25^{\circ}\text{C} \text{ à } 600 \text{ rpm}$$

L'ajout de HCl influence négativement le rendement, ceci peut être dû à la compétition entre H^+ et Ba^{2+} .

III.2.5 Effet de sel

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de baryum est réalisée en variant la concentration de KCl (0,01, 0,1M) et de CH_3COONa (0,01 ; 0,1M). Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 25.

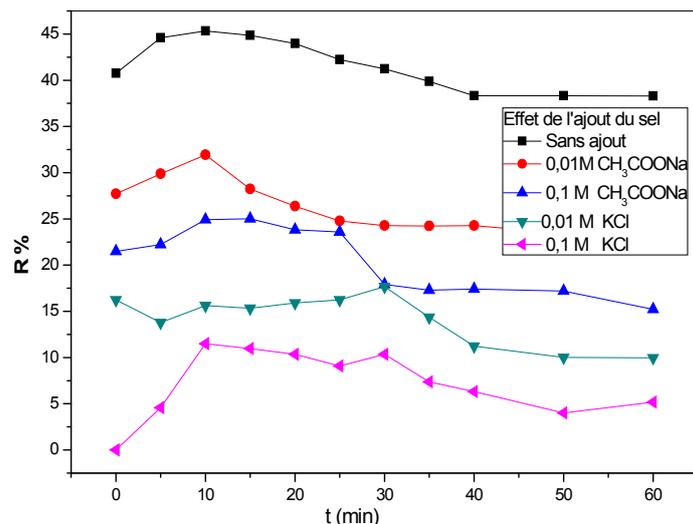


Figure24: Effet de la force ionique avec KCl et CH₃COONa sur le rendement

D'adsorption du Ba(II) $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$ à 600tpm

Nous remarquons que quelque soit la nature du sel et sa concentration, le rendement de rétention du Ba²⁺ est diminué à cause de la compétition entre d'une part Na⁺/ K⁺ et Ba²⁺. Les petits cations l'emportent.

III.2.6 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de l'ion Baryum est étudiés aux températures 25, 40, 50, et 60 °C, les résultats obtenus sont rassemblés représentés par la figure 26

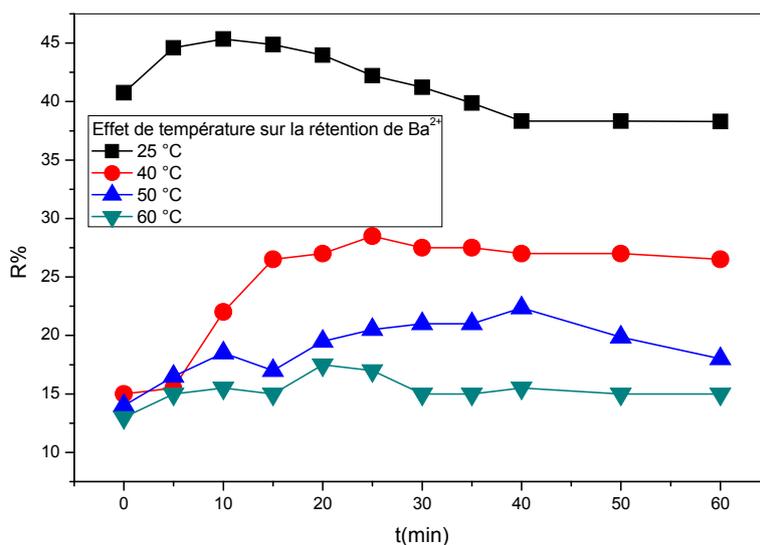


Figure 25 : Effet de la température sur l'adsorption du Ba(II) [Ba(II)] = 10⁻⁴ M, $m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{g}$ à 600tpm

La température à un effet négatif sur le rendement de rétention ce qui est en accord avec les travaux antérieurs

III.2.7 Effet de cycle

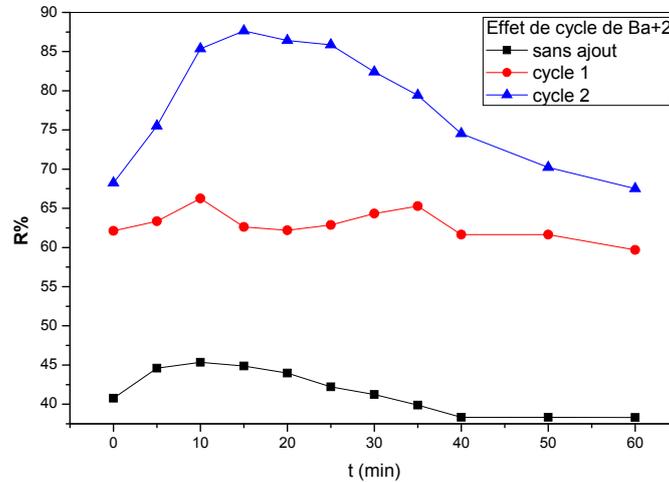


figure26 : Effet de cycle sur l'adsorption du Ba(II)

$[Ba(II)] = 10^{-4} M$, $m_{adsorbant} = 0,1g$, $T=25^{\circ}C$ à 600tpm

Après deux cycles d'adsorption, la rétention du Ba²⁺ est presque complète

III.2.8 Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'adsorption des ions baryum par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -nR \ln K_d$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{T\Delta H}{R}$$

Avec

$$K_{ads} = \frac{q_e \left(\frac{m}{V} \right)}{[C_0 - q_e \left(\frac{m}{V} \right)]}$$

La capacité d'adsorption (q) de cadmium par la HDL est déterminée par la relation suivante:

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot M}{m}$$

que la capacité de sorption à l'équilibre

C_0 et C_e sont respectivement les concentrations de cadmium à l'état initiale et à l'équilibre en mol.l^{-1} .

V est le volume de la solution de Baryum traitée (5 ml).

M est la masse molaire de $(\text{Ba}(\text{Cl}_2)_2, 2\text{H}_2\text{O}) = 244,27\text{g/mol}$.

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

R constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_d est le coefficient de distribution de Ba^{2+} entre les deux phases, aqueuse et solide.

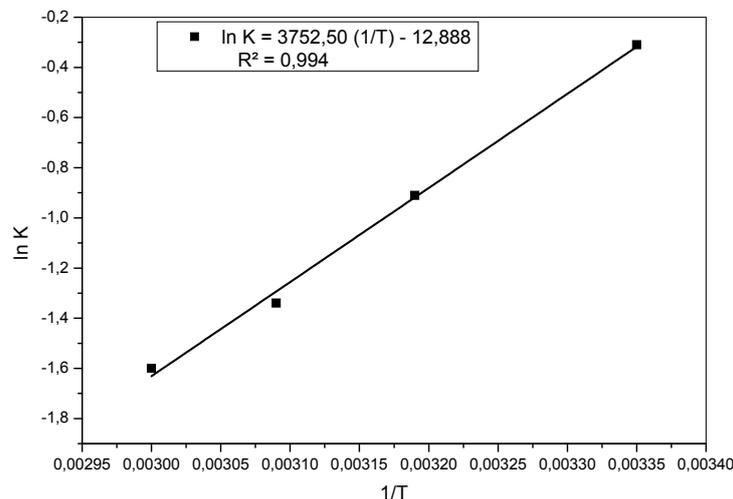


Figure 27 : $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'adsorption de Baryum

$$\ln K = 3752,5 (1/T) - 12,888$$

Alors :

$$-12,888 = \frac{\Delta S}{R} \Rightarrow \Delta S = 2 \times (-12,888) = -25,776 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$3752,5 = -\frac{\Delta H}{R} = \Delta H \Rightarrow -3752,5 \times 2 = -7,505 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

Tableau 8 : Paramètres thermodynamiques de sorption de Ba^{+2} par la HDL à 298 °K

Paramètres Thermodynamiques	H, (kcal.mol ⁻¹)	S cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	G, (kcal mol ⁻¹)
Valeurs	- 7,505	- 25,77	0.174

La valeur de ΔH étant inférieure à 10 kcal/mol indique qu'on est en présence d'une physisorption et à caractère exothermique et la rétention est ordonnée.

III.4 Isotherme d'adsorption

III.4.1 Isotherme de Langmuir

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 (type I).

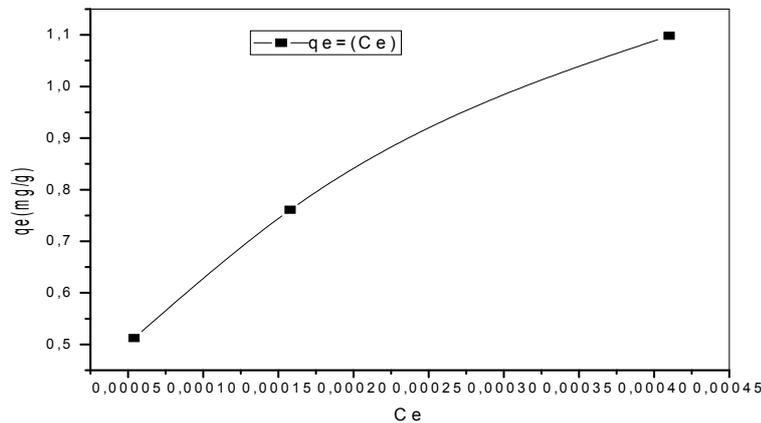


Figure 28: Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse

L'application de l'équation (BIII.3) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en Baryum sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans le la figure (BIII.4.1)

$$\frac{1}{X/m} = \frac{1}{qm \cdot b \cdot Ce} + \frac{1}{qm} \quad (\text{BIII.3})$$

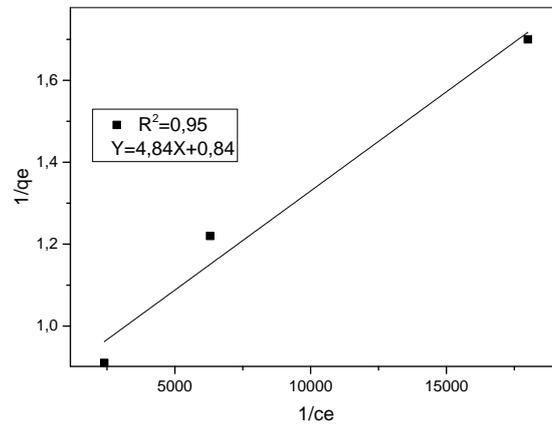


Figure 29 : Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du Ba(II)

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

III.4.2 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich (**BIII.6**) est appliquée pour l'adsorption de l'ion du Baryum sur notre HDL préparé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure BIII.4.3

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

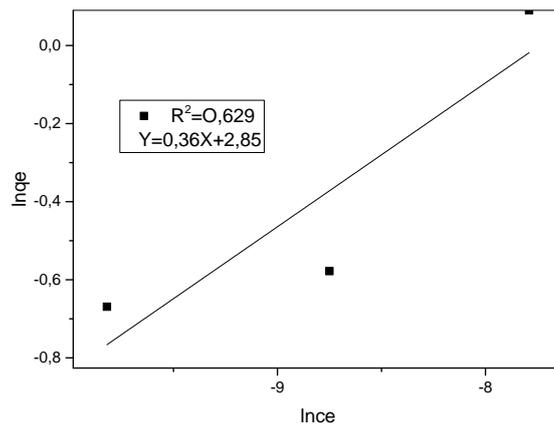


Figure 30 : linéarisation selon Freundlich pour l'adsorption du Ba(II)

L'adsorption est confirmée par le modèle de Langmuir.

III.5 Modèle cinétique

III.5.1 Modèle cinétique du 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

La loi de vitesse s'écrit:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{BIII.1})$$

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre et le temps d'agitation de l'adsorbant.

Les deux courbes de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation, à deux concentrations initiales en uranyle, sont représentées dans la figure 32

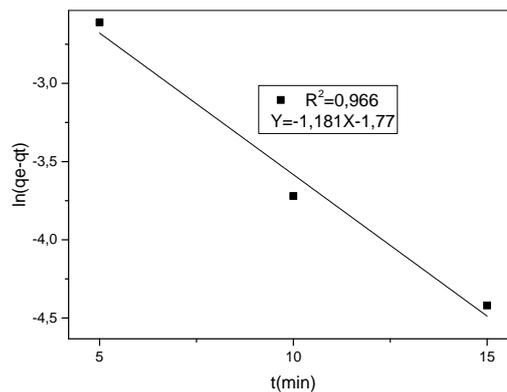


Figure 31: Linéarisation du pseudo premier ordre

III.5.2 Modèle du pseudo second ordre

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

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(qe2.K)} + \frac{t}{qt}$$

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'adsorbant et le baryum .

La courbe de $\frac{t}{qt}$ en fonction de t est présentée dans la figure 33

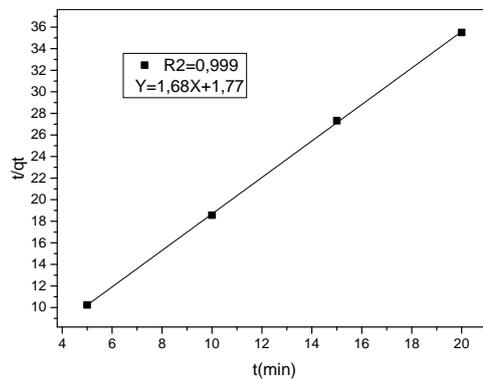


Figure 32 : Linéarisation du pseudo second ordre

Dans cette figure 32, 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 du Baryum 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

IV. 1 Introduction

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire 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 Mg-Al-SO₄ et Mg-Al-phytique ont été utilisés afin d'évaluer leurs potentielles activités biologiques vis-à-vis de 3 souches microbiennes (4 bactéries)

IV. 2. Souches microbiennes

Les tests antimicrobiens ont été effectués sur 3 souches référencées, à savoir 3 souches bactériennes (1 Gram positifs et 2 Gram négatifs) ;

- ✓ Les bactéries Gram négatif sont : *Escherichia coli* ATCC 25922
- ✓ Les bactéries Gram positif sont : Bacillus ,Streptocoque

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, s et Bacillus ,Streptocoque) Les souches bactériennes ont été repiquées respectivement sur un milieu gélose nutritif (GN) ou gélose Sabouraud afin d'obtenir des colonies jeunes. Pour l'activité antibactérienne, par la méthode de diffusion en milieu solide, la gélose Mueller Hinton et le milieu PDA ont été utilisés. 20 mL de chaque milieu en surfusion sont repartis dans des boîtes de pétri de 90 mm de diamètre afin d'obtenir une épaisseur de 4 mm. Avant solidification de la gélose, les boîtes 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[36].

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 ou PDA) préalablement ensemencé avec une culture microbienne[37]

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 ou PDA pour la souche fongique 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 mn 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 mn 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.

Les différents matériaux élaborés $Mg-Al-SO_4$ et $Mg-Al-Phy$ 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

La figure 35 montre les photos des boîtes de pétries pour les Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants Mg-Al-SO₄ et Mg-Al-phytique contre les taches bactériennes. Les résultats de l'observation sont regroupés dans le tableau 9

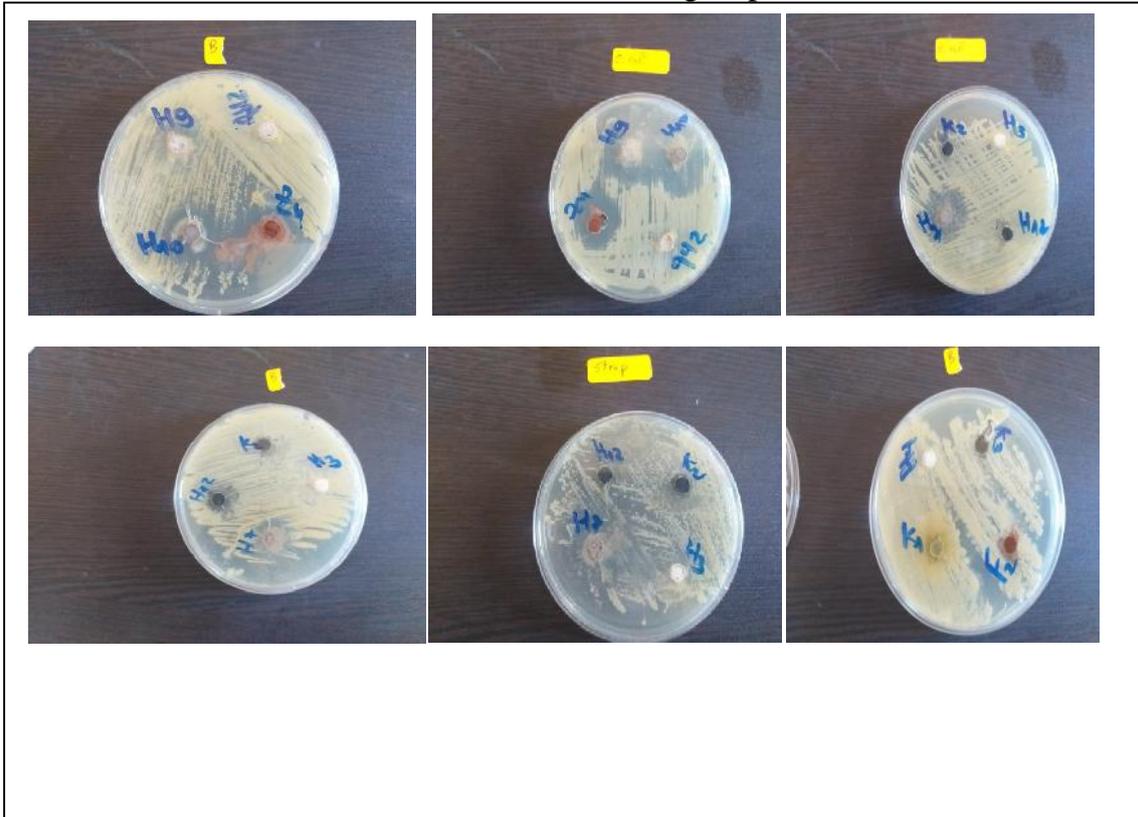


Figure 35 Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants Mg-Al-SO₄ et Mg-Al-phytique contre les taches bactériennes

Tableau 9. Résultats des tests antibactériens des matériaux Mg-Al-SO₄ et Mg-Al-phytique contre les taches bactériennes et fongiques pathogènes

	Souches bactériennes		
	Gram-positive		Gram-négative
	Streptocoque	Bacillus	<i>E. coli</i> <i>ATCC 25922</i>
Mg_Al-SO₄	25 mm	25mm	40mm
Mg-Al-phytique	NA	NA	NA

Le Tableau .9 Montre les résultats del'évaluation de l'activité antimicrobienne des différents matériaux adsorbants (Mg-Al-SO₄ et Mg-Al-phytique)évaluée par la méthode de diffusion en milieu gélosé et exprimée par la mesure des diamètres des zones d'inhibitions (FigureBIV.1).L'interprétation des résultats de l'activité antibactérienne contre les bactéries Gram négatif (*E.coli* ATCC 25922)et Gram positif (Bacillus ,Streptocoque) montrent que Mg-Al-Phy ne présente aucune activité antibactérienne par rapport aux micro-organismes. Tandis que, l' échantillon d'adsorbant Mg-Al-SO₄ a présenté l'excellente activité antibactérienne contre les bactéries Gram négatif (*E.coli* ATCC 25922)et Gram positif (Bacillus ,Streptocoque) .

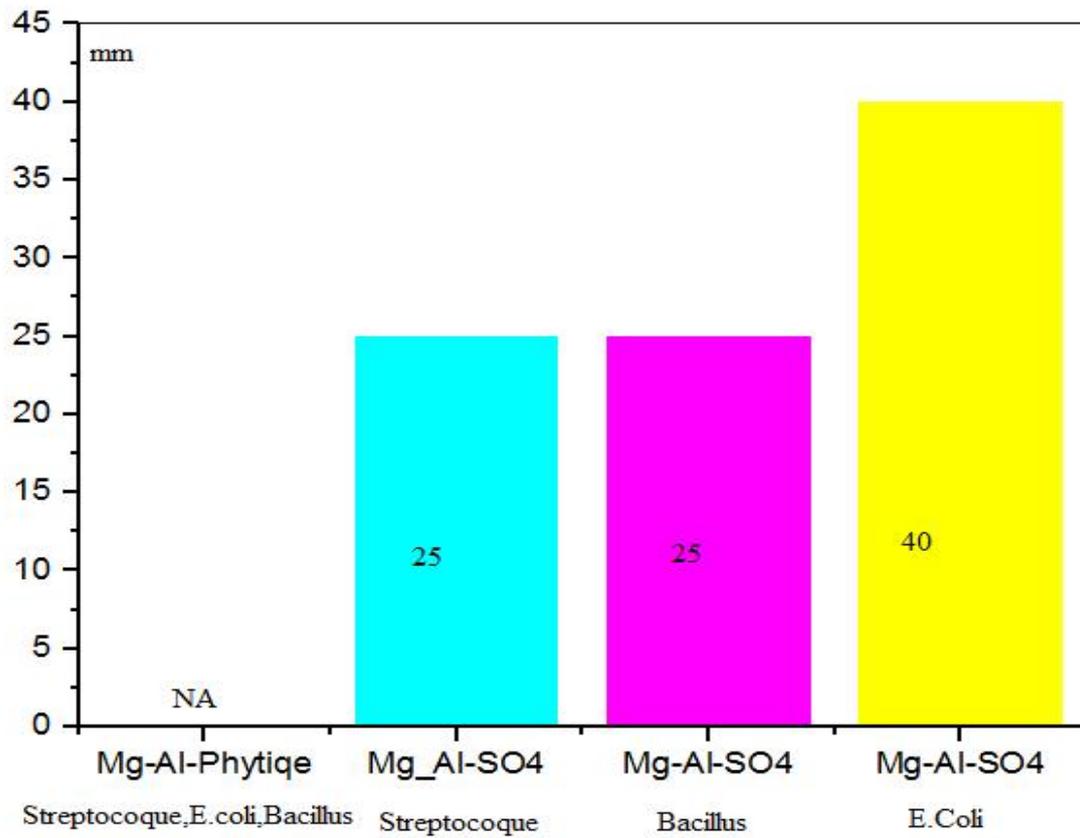


Figure 36 : Histogramme représente les zones inhibitions des souches bactériennes.

Conclusion et perspectives

En conclusion, on peut dire que cette étude s'est fixée à la préparation d'un HDL, et d'un matériau hybride issu du greffage de l'acide phytique. Les travaux réalisés précédemment au laboratoire ont permis de mettre au point une méthode de greffage.

Les deux matériaux ont été testés comme extractants solide - liquide des cations Ba(II) suivi par spectroscopie UV/V en utilisant l'arsénazo (III) comme indicateur coloré. Les matériaux ont montré une bonne activité vis-à-vis de l'adsorption du cation et les résultats obtenus concordent bien avec les différents travaux réalisés auparavant.

Les paramètres optimaux obtenus pour le Mg-Al-Cl non greffé sont :
A 25°C et sous une faible agitation, une concentration de 10^{-4} M du plomb et 0,1g d'HDL nous a donné un rendement de 34 %.

En deuxième partie, l'HDL greffé par l'acide phytique
Les rendements de rétention du HDL greffé atteignent 83% et les paramètres optimaux sont :
T= 25°C, $[Ba^{+2}] = 10^{-4}$ M, agitation faible, 0,1g d'HDL greffé

L'activité bactériologique

Perspectives

Le présent travail a apporté une série de résultats concernant l'élaboration de phases HDL 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 nécessiteront

- Greffage d'autres molécules sur différents matériaux pour améliorer les résultats obtenus.
- Une étude de sélectivité pourra se faire en utilisant de différents matériaux avec différents effluents.
- Une étude synergique qui a été initiée pourra être menée avec d'autres HDL et d'autres proportions

LISTE DES REFERENCES

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

[2] Flink, G., Z Kryst Min, 1914. 53: p. 409-420

Chapitre I les HDL :

[3] Géraud, E. (2006) ; Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses. phdthesis. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II

[4] Tao, Q., Zhang, Y., Zhang, X., Yuan, P., and He, H. (2006) ; Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *J. Solid State Chem.* 179, 708–715.

[5] Vaysse, C. (2001) ; Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés. phdthesis. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.

[6] J.T. Coradin, R. Clément, P. G. Lacroix and K. Nakatani, (1996) ; *Chem. Mater.*, 8 ,2153.

[7] C. Faure, C. Delmas and P. Willmann, (1991) ; *J. Power Sources*, 36 , 497.

[8] L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, (1994) ; *J. Electrochem. Soc.*, 141 ; 713.

[9] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. (2000) ; De Roy and J.-P. Besse, *J. Mater. Chem.*, 10
1007.

[10] L. Bigey, C. Depège, A(1997) ; De Roy and J. P. Besse, *J. Phys. IV France* 7, Colloque C2
; 949.

[11] L. Bigey, F. Malherbe, A. (1998) ; De Roy and J. P. Besse, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311 ;
221.

[12] F. Malherbe and J. P. Besse, (2000) ; *J. Solid State Chem.*, 155 ; 332.

[13] F. Malherbe, L. Bigey, C. Forano, A. (1999) ; De Roy and J. P. Besse, *J. Chem. Soc.: Dalton Transactions*, 3831.

[14] V. Prévot, C. Forano and J.-P. Besse, (2001) ; *Applied Clay Science*, 18 , 3.

[15] F. Canavi, F. Trifiro and A. (1991) ; Vaccari, *Catal. Today*, 11 , 173

[16] Christophe Vaysse. (2001) ; Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés. Matériaux. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.

[17] Pr. Michel BAUDU et Dr. Jean-Philippe BASLY ; Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate Université de Limoges École Doctorale

GayLussac- Sciences pour l'Environnement (ED 523)Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, EA 4330

[18] Vaysse, C. (2001). Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés. phdthesis. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.

Chapitre II Le Baryum :

[19] -ELLUIN M., HOST S., KRAKOWIAK D. (2005) – Atelier Santé Environnement – IGS – ENSP

[20] CL.BERNARD, (1878) ,PINC .med.exp..p246

[21] J.ROSTAND, ,(1943) GNESE VIE,p200

[22] DELAY PSYCHOL(1878).med,p211

[23] -US EPA, (1985) *Drinking Water criteria document for barium*,

[24]US EPA, (1999) ; *Toxicological review of barium and compounds*, in support of summary information on the Integrated Risk Information System,

[25]-Gormican A(1970) ; *Inorganic elements in foods used in hospital menus*, Journal of the American Dietetic Association, , 56 : 397-403

[26]Barbier J. et Chéry L. (1999) *Origine des éléments indésirables ou toxiques dans les eaux souterraines. Réalisation d'un inventaire national et essai d'identification de l'origine des teneurs anormales*. Rap. BRGM R 40448, 62 p.

Chapitre III d'Adsorption :

[27] Marie-Danielle, Jeanne, Thérèse (2009) ; Le chien, Bioindicateur d'exposition à des contaminants minéraux et organiques d'origine environnementale. ALFORAT,

[28] Lulu ZHAOU Université de LimogesÉcole Doctorale Gay Lussac - Sciences pour l'environnement (ED 523) Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, EA 4330

[29] M. DIKO. (2016) ; Fourier Transform Infrared Spectroscopy And Thermal Analyses Of Kaolinitic Clays From South Africa And Cameroon. Acta Geodyn. Geomater., Vol. 13, No. 2 (182), P149–158.

[30] M. Al Dabbas , Y. Mohammed, Eisa, H. Weam. Kadhim. (2014) ; Estimation of Gypsum-Calcite Percentages Using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR),Central Environmental Laboratory, College of Science, University of Baghdad. Department of Geology, College of Science, University of Baghdad , P 1919 ,.

[31]Synthèseetcaractérisationdematériauxmagnétiquespourl'adsorptiondepolluantsprésentsdansleseaux Layaly Obeid

[32] ferguene amel adsorption d'une mixture colorant-métal lourd sur un déchet agroalimentaire université des sciences et de la technologie houari Boumediene

Chapitre IV spectroscopie UV/V :

[33]W. J. WEBER., B. M. VANVIELT., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor, 1, 15, 1980.

[34]Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler (1997) ;- Science - 996 pages

[35]M. Le moniteur de l'internat. (2005) ; Tome 1. Toxicologie Sciences Mathématiques, Physiques et chimiques. Ed : Wolters Kluwer.

[36]Richard Giasson. Cours de chimie de l'universite de Montreal. Spectroscopie infrarouge.
<http://www.chimie.umontreal>.

[37]Lafont R. Université Pierre et Marie Curie - UFR de Biologie. Methodes physiques de séparation et d'analyse et méthodes de dosage des biomolécules C-Techniques spectroscopiques.

Chapitre anti-bactérienne :

[38] E. A. Hayouni, M. Abedrabba, M. Bouix, and M. Hamdi, (2007) ; The effects of solvents and extraction method on the phenolic contents and biological activities in vitro of Tunisian *Quercuscoccifera* L. and *Juniperusphoenicea* L. fruit extracts," *Food Chemistry*, vol. 105, pp. 1126-1134.

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

RESUME

Ce présent travail se subdivise en deux principales parties. La première partie consiste en la préparation d'un hydroxyde double lamellaire selon la méthode de co-précipitation. L'HDL en l'occurrence Mg-Al-So₄ a été greffée par l'acide phytique. La caractérisation des produits a été réalisée par DRX. En seconde partie, le matériau hybride ainsi obtenu a été testé vis-à-vis de la rétention des ions Ba²⁺ et a montré une très bonne activité et les rendements d'extraction étaient 46.62% avec 100 mg d'adsorbant à pH = 5.62 et T = 25°C. L'élévation de la température a eu un effet défavorisant confirmant le phénomène exothermique de l'adsorption qui suit l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre. La dernière partie est consacrée à l'activité anti-bactérienne des matériaux synthétisés des deux HDL qui a montrée de très bon résultats

Mots clés : HDL, Acide phytique, Greffage, Ba²⁺, Adsorption

ABSTRACT

This present work is divided into three main parts: The first part includes the preparation of two layered double hydroxide according to co-precipitation method. These two LDH: Mg-Al-So₄ was grafted by phytic acid . The characterization of this product was realized DRX. Secondly, the obtained hybrid material was used as extractants of barium cations showing a good activity and the extraction yield was about 46.62% with 100 mg of adsorbant at pH = 5.62 and T = 25 °C . The temperature increase diminishes the extraction yield confirming the adsorption exothermic phenomenon following the L isotherm type and second order kinetic's model..

Key words: DLH, phytic acids, grafting, Ba²⁺, liquid-solid extraction,

الملخص

ينقسم هذا العمل إلى قسمين رئيسيين. الجزء الأول يتمثل في إعداد هيدروكسيد مزدوجة الطبقات MgAlSo₄ لطريقة (MIYATA) بالترسيب المشترك والمركب الهجين بتثبيت الفيتيك تم إجراء توصيف المنتجات DRX .
فيتمثل في استعمال هذه المركبات في امتزاز عنصر الباريوم
46.62 g0.1 pH = 5.62 T = 25 ° .
أما المركب الهجين فأعطى 83 g0.1 pH = 5.62 T = 25 ° ويعتبر هذا الامتزاز ظاهرة ناشرة
حركية من الدرجة الثانية .L
وأكدت الدراسة الحرارية
عفوية
الكلمات المفتاحية: HDL , , ايونات الرصاص , تثبيت , امينو فوسفونيك