

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر سعيدة

Université de Saida Dr MOULAY TAHAR



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

THÈME

Synthèse de matériaux composite et biocomposite à base d'HDL/ Application à la rétention de l'alizarinyellow G et à l'activité antimicrobienne

Présenté par :

Soutenu le : /06/2023

- ❖ BOUBAKAR mebarka
- ❖ CHEIKH khaoula

Devant le jury composé de :

President ZAOUI Fatima M.C.A University UMT Saida

Examinatrice MOUSSAOUI Djalila M.C.A University UMT Saida

Examinateur AMMAM Abdelkader M.C.A University UMT Saida

Rapporteur KAID M'hamed Pr. University UMT Saida

Année universitaire 2022/2023

REMERCIEMENTS

*Avant tout je tiens à remercier « Allah », qui nous a incités à
Acquérir le savoir et qui m'a aidé à terminer mon travail.*

*Mes vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur
D'accepter de juger mon travail*

*Mon vif remerciement également aux enseignants du département de
Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Université de Moulay
Taher de Saida.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mon encadreur Mr Kaid M'hamed,
professeur à l'université de Saida, pour son expertise, sa disponibilité, ses
commentaires constructifs et sa guidance qui ont été essentiels à la réalisation
de mon travail.*

*La motivation et les connaissances scientifiques qu'il m'a transmises m'ont
permis d'avancer et d'apprendre toujours tout au long de ce parcours.*

Merci à tous ceux qui ont répondu à mes questions, qui m'ont donné

*Un coup de main des frères de (Ismail, Salsabil) et des amis de l'étude (Mekaoui
Abdel Aziz, Barwan Asmaa)....*

*Et à la fin je félicite beaucoup ma chère mère grâce à elle, je suis devenu ce que
je suis*

Dédicace

A mon cher père, celui qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager et à me protéger, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour lui.

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

A mes chers grand paront

A mes très chers soeurssalsabil,saadia,hayat

A mes chère frère ismail,boubakar,khalfallah et mohamed

A toutes les personnes proches de mon coeur.

Résumé

- ✚ La demande croissante d'adsorbants utilisés dans les opérations de protection de l'environnement a entraîné une augmentation de leur prix, ce qui a conduit à poursuivre la recherche pour la fabrication de nouveaux matériaux.
- ✚ Ce travail est divisé en deux parties principales. La première partie consiste en les synthèses des l'hydroxyde lamellaire doubl (*CoCuFe*, *CoCuFe/Fes*, *CoCuFe/ALV*, *MMO*, *LDO*) ainsi que du HDL magnétique et biomagnétique selon la méthode de coprécipitation.
- ✚ La caractérisation des produits a été réalisée par différentes méthodes
- ✚ Spectrométriques (DRX, IR, conductivité, UV,..) et physicochimique (pH-mètre)
- ✚ Le matériau ainsi obtenu (*CoCuFeLDO*, *CoCuFe/ALV LDO*, *CoCuFe/ALV_maga*) a été testé vis-à-vis de l'alizarine et a montré un très bon résultat.
- ✚ Le meilleur rendement d'absorption d'Alizarine yellow G a atteint :
- ✚ *CoCuFe LDO* = 35% dans des conditions optimales
- ✚ [Alizarine] = 10^{-4} M, pipette 100 mg, pH = 6,5 et T = 22°C
- ✚ *CoCuFe/ALV LDO* = 53% dans des conditions optimales
- ✚ [Alizarine] = $2 \cdot 10^{-4}$ M, pipette 100 mg, pH = 4,5 et T = 22°C
- ✚ *CoCuFe/ALV_mag* = 83 % dans des conditions optimales
- ✚ [Alizarine] = $5 \cdot 10^{-4}$ M, pipette 20mg, pH = 3,5 et T = 22°C
- ✚ Les processus de rétention étaient spontanés, exothermiques et de nature physique. Les adsorptions suivaient l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre.
- ✚ **Mots clés** : HDL, Adsorption, Alizarine yellow G, coprécipitation

ABSTRACT

- ✚ The growing demand for adsorbents used in environmental protection operations has led to an increase in their price, which has led to continued research for the manufacture of new materials.
- ✚ This work is divided into two main parts. The first part consists of the synthesis of double lamellar hydroxide (CoCuFe, CoCuFe/Fes, CoCuFe/ALV, MMO, LDO) as well as magnetic and biomagnetic HDL according to the coprecipitation method.
- ✚ Product characterization was carried out by different methods
- ✚ Spectrometric (XRD, IR, conducted, UV,..) and physicochemical (pH meter)
- ✚ The material thus obtained (CoCuFe LDO, CoCuFe/ALV LDO, CoCuFe/ALV_mag was tested against alizarin and showed a very good result.
- ✚ The best absorption efficiency of Alizarin yellow G achieved:
- ✚ CoCuFe LDO = 35% under optimal conditions
- ✚ [Alizarin] = 10^{-4} M, pipette 100 mg, pH = 6.5 and T = 22°C
- ✚ CoCuFe/ALV LDO=53% under optimal conditions
- ✚ [Alizarin] = $2 \cdot 10^{-4}$ M, pipette 100 mg, pH = 4.5F T = 22°C
- ✚ CoCuFe/ALV_mag=83% under optimal conditions
- ✚ [Alizarin] = $5 \cdot 10^{-4}$ M, pipette 20mg, pH = 3.5 and T = 22°C
- ✚ The retention processes were spontaneous, exothermic and physical in nature. The adsorptions followed the L-type isotherm and second-order kinetics.
- ✚ **Keywords:** HDL, Adsorption, Alizarin yalow G, coprecipitation

ملخص

- ✚ أدى الطلب المتزايد على المميزات المستخدمة في عمليات حماية البيئة إلى زيادة سعرها، مما يؤدي إلى مزيد من البحث لتصنيع مواد جديدة.
- ✚ ينقسم هذا العمل إلى قسمين رئيسيين. يتكون الجزء الأول من تخليق هيدروكسيد/ترقائقية مزدوجة) (CoCuFe/ALV_MMO_LDO, CoCuFe/Fes, CoCuFe) بالإضافة إلى HDL المغناطيسي الحيوي والمغناطيسي الحيوي وفقا لطريقة الترسيب المشترك.
- ✚ تم تنفيذ توصيف المنتج بطرق مختلفة:
- ✚ قياس الطيف (UV, XRD, IR, conductémetré,) والفيزيائية والكيميائية (مقياس الأس الهيدروجيني)
- ✚ تم اختبار المواد الناتجة (CoCuFe LDO, CoCuFe/ALV LDO, CoCuFe/ALV_mag) ضد اليزارين وأظهرت نتيجة جيدة للغاية.
- ✚ وصل أفضل عائد امتصاص لـ Alizarine yellow G إلى :
- ✚ CoCuFe LDO = 35% في ظل الظروف المثلى
- ✚ [Alizarine] = 10-4M ، ماصة 100 ملغ ، درجة الحموضة = 6,5 و T = 22 درجة مئوية.
- ✚ CoCuFe/ALV LDO=53% في ظل الظروف المثلى
- ✚ [Alizarine] = 2*10-4M ، ماصة 100 ملغ ، درجة الحموضة = 4,5 و T = 22 درجة مئوية
- ✚ CoCuFe/ALV_mag=83% في ظل الظروف المثلى
- ✚ [Alizarine] = 5*10-4M ، ماصة 20 ملغ ، درجة الحموضة = 3,5 و T = 22 درجة
- ✚ كانت عمليات الاستبقاء عفوية وطاردة للحرارة وجسدية بطبيعتها. اتبعت الامتزازات متساوي الحرارة من النوع L وحركية الدرجة الثانية.
- ✚ الكلمات المف
- ✚ تاحية: HDL، الامتزاز، AlizarineyellowG، الترسيب المشترك

SOMMAIRE

Titre	page
Introduction générale	01
Revue bibliographique	

Chapitre I Aspects théoriques sur les colorants.....	02
I.1 Introduction.....	02
I.2 Origine des colorants.....	03
I.3 Définition.....	04
I.4 Classifications selon la nature chimique.....	05
I.5 Les pigments.....	08
I.6 La production des couleurs.....	08
I.7 Comment protéger l'environnement et la société du colorant de l'alizari.....	16
I.8 Conclusion.....	16
Chapitre II :Aspects théoriques sur l'adsorption	
II.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	17
II.2 Historique.....	17
II.3 Définition.....	17
II-4 Types d'adsorption.....	18
II.5 Le réseau poreux.....	19
II.6 Description du mécanisme d'adsorption.....	20
II.7 Différents types d'adsorbants.....	21
II.8 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	21
II.9 Equilibre d'adsorption.....	22
II.10 Isothermes d'adsorption.....	23
II.11 Modèles d'isothermes d'adsorption.....	24
II.12 Les hypothèses sur lesquelles est fondé.....	26

II.13 Cinétique d'adsorption.....	28
II.14 Etude thermodynamique de l'adsorption.....	29
II.15 Les applications de l'adsorption.....	30
Chapitre III : bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires	
III.1 Revue bibliographique sur les matériaux	31
III.2 Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs).....	31
III.3 - Structure et propriétés des Hydroxydes Doubles Lamellaires.....	32
III.3.1 Formule chimique et structure des (HDL)	32
III.3.2 Composition des feuillets : nature de M ²⁺ et M ³⁺	33
III-3.3 L'espace interfeuille.....	34
III-4 Les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires	35
III.4.1 Surface spécifique	35
III.4.2 Capacité d'échange anionique (CEA).....	35
III.4.3 Les différentes voies de synthèse des HDL	36
III.5 Coprécipitation à pH constant.....	36
III.6 Construction de la charpente hydroxylée.....	37
III.7 Cristallisation.....	38
III.8 Méthode « Sel+Oxyde ».....	38
III.9 Méthode de Sol – Gel.....	38
III.10 .La méthode Urée.....	39
III.11 Echange anionique.....	39
III.12 Calcination – Reconstruction.....	40
III.13 Influence des conditions de synthèse.....	40
III.14 Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires	40
III.14.1 Précurseurs en catalyse.....	42
III.14.2 Applications en médecine.....	43
III.14.3 Applications biochimiques.....	43
III.14.4 Application pour l'immobilisation d'enzymes.....	43
III.15 Immobilisation de polluants.....	44
III.15.1 Limites de leur application.....	45
III.16 Les nanocomposites naturels.....	46
III.16.1 Définition	46
III.16.2 historiques Des nanocomposites synthétiques	47

III.16.3 Présentation des nano-charges (renforts)	48
III.16.4 Présentation de la matrice	48
III.17 Classification des nanocomposites.....	49
III.17.1 Nanocomposites à matrice céramique	49
III.17.2 Nanocomposites à matrice métallique	50
III.17.3 Nanocomposites à matrice polymère	50
III.18 Les différents types de composites argile/polymère	51
III.18.1 Micro composite	51
III.18.2 Nano composite intercalé	51
III.18.3 Nano composite exfolié	51
III.19 généralité sur Charbon actif	53
III.20 Les caractérisation de charbon actif.....	54

Partie expérimentale

Chapitre I Matériel et Réactifs utilisés

Partie expérimentale

Chapitre	I	Matériel	et	Réactifs	
utilisés.....					55
I. 1 Introduction					55
I. 2 Produits chimiques utilisés					56
I.3 les Appareils et verreries utilisés					56
I.4 Techniques de caractérisation.....					56
I.5		Loi		de	
Bragg.....					57
I.6 Spectroscopie infrarouge (IR).....					58
I.7 Effluent choisi dans ce mémoire.....					59
I.8 Préparation des solutions aqueuse d'Alizarin Yellow-G à 10^{-4} mole.L ⁻¹					60
I.9	Description	des	méthodes	de	dosage
.....					60
I.10	diffinition	conductivité	spécifique		
.....					61
I.11	Facteurs	Influençant	la	conductivité	d'un électrolyte.....
.....					61
I.12		Courbe		d'étalonnage	par
conductimétrie.....					61
I.13	Méthode	spectrophotométrique.....			62
I.14	Courbe	d'étalonnage	de	l'alizarin.....	63

Chapitre II Synthèse et caractérisation des matériaux

Chapitre II Synthèse et caractérisation des matériaux

II.1 Synthèse du HDL CoCuFe.....	64
II.2 Préparation de CoCuFe@ODL.....	65
II.3 PH de Point de Charge Zéro (pHPCZ).....	66
II.4 Synthèse du matériau composite CoCuFe@FeS.....	67
II.5 SpectrométrieDRX.....	67
II.6 Spectrométrie IRFT.....	68
II.7 Synthèse du matériau biocompositeCoCuFe@AloeV.....	68
II.8 Diffraction au rayon X.....	69
II.9 Spectromètre Infrarouge.....	69
II.10 pH de Point de Charge Zéro (pHPCZ°).....	70
II.11 Synthèse du matériau biocompositeCoCuFe@AloeV m.....	71

Chapitre III: Etude paramétrique de la rétention du colorant Alizarin

Chapitre III: Etude paramétrique de la rétention du colorant Alizarin

III.1	Effet d'agitation sur la rétention de l'alizarin.....	73
III.2	Effet de masse	74
III.3	Effet de la concentration du colorant.....	74
III.4	Effet de pH	75
III.5	Effet de sel	76
III.6	Effet de température	76
III.7	Paramètres thermodynamiques.....	77
III.8	Paramètres thermodynamiques.....	78
III.9	Isothermes d'adsorption	78
III.10	Modèles cinétiques.....	83
III.11	Comparaison avec d'autres adsorbants	85
III.12	Etude d' Activité antibactérienne&antifongique.....	86
III.12.1	Introduction.....	86
III.12.2	Matériels chimiques	86

III.12.3 Souches microbiennes	86
III.12.4 Milieux de culture	86
III.12.5 Préparation de l'inoculum.....	87
III.13.6 La méthode de diffusion en milieu solide	87
III.13.6.I Ensemencement	87
III.13.6.II Dépôts des matériaux.....	87
III.13.6.III La lecture des résultats	88
III.14.7 Les résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion.....	88
Annexe.....	90
Conclusion Générale.....	115

Liste des figures

Figure 1. Les colorants alimentaires dangereux... Les colorants alimentaires.....	12
Figure2 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.....	15
Figure 3 :Mauvéine de Perkin	16
Figure 4 : Pourpre de Tyr	18
Figure 5 : Structure de l'indigo et de son leucodérivé.....	21
Figure 6 :Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile	25
Figure 7 :Structure de l'alizarine	30
Figure 8 : Photo dégradation d'alizarine	33
Figure 9 Représentation particulière de l'adsorption	34
Figure 10 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	38
Figure 11 :Classes des isothermes d'après Gilles et al (Liquide-solide).....	39
Figure 12 : modèle d'une monocouche	41
Figure 13: Nombre de publications intitulées de mot-clé « layered double hydroxides » relevé par Scopus en décembre 2013.....	42
Figure 14 :Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet e	43
Figure 15 :Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire	44
Figure 16 :Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires	44
Figure 17 :Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires	45
Figure 18: Divers domaines d'applications des HDL	46
Figure 19 : Divers domaines d'applications des Hydrotalcites.....	47
Figure 20 : Les différents domaines d'application des HDLs.....	47
Figure 21 : Méthode d'immobilisation des enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires	48
Figure 22 : Matériaux composites	49
Figure 23: Principaux matériaux de renfort	50
Figure 24 : Différentes familles de matrices	52

Figure 25 : Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial, (b) le disque à aubes d'une turbine (image GE Energy), (c) un disque de frein haut de gamme (image Porsche).....	53
Figure 26 : Exemples d'applications des composites à matrice métallique	54
Figure 27 : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nano charge.....	55
Figure 28 : Quelques applications des CMO "haute performance" : (a) un catamaran, (b) le support de la charge utile d'Ariane 5, (c) skieur (skis de compétition).....	56
Figure 29 : Schema de formation d'un nanocomposite polymères.....	57
Figure 30: Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites.....	57
Figure 31 : Structure d'un charbon actif	58
Figure 32 : Structure chimique de charbon actif d'aloevera.....	59
Figure 33 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X	60
Figure 34 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.....	60
Figure 35 : Formule développée de l'alizarin.....	61
Figure 36: Les propriétés physico-chimiques du jaune d'alizarine sont réunies	62
Figure 37 : Cellule conductimétrique	62
Figure 38 : Courbe d'étalonnage de l'AlizarinYellow-G	63
Figure 39 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre	63
Figure 40 : Courbe d'étalonnage de l'alizarin.....	64
Figure 41 : . Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL	64
Figure 42 : Spectre IRFT du CoCuFe	66
Figure 43 : spectre infrarouge à transformée de fourier.....	66
Figure 44 PH de Point de Charge Zéro (pHPCZ°)pHPCZ du biosorbant CoCuFe	67
Figure 45 : Spectre IRFT du CoCuFe MMO	67
Figure 46 : Spectre DRX du composite CoCuFe/FeS LDO	68
Figure 47 : Spectre IRFT du composite CoCuFe/FeS LDO	6
Figure 48 : Spectre DRXCoCuFe@AloeV ODL	57
Figure 49 : Spectre IRFT DU biocompositeCoCuFe@Aloe Vera	58
Figure 50:pH de Point de Charge Zéro du biosorbant CoCuFe/biO.....	59

Figure 51 : nucléation du biocomposite magnétique $CoCuFe@AloeV$ m	60
Figure 52 : le pHPCZ du biosorbant $CoCuFe/BIO$ magnétique	60
Figure 53 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'alizarin.....	61
Figure 54 : Effet de la masse de l'adsorbant	62
Figure 55 : Effet de la concentration du colorant	62
Figure 56 : Effet du pH sur la rétention du colorant	63
Figure 57 : Effet de l'ajout du sel CH_3COONa	63
Figure 58 : Effet de la température sur la rétention du colorant.....	12
Figure 59 : Variation de $\ln K$ en fonction de $1/T$	15
Figure 60 : Isothermes d'adsorption	16
Figure 61 : Linéarisation de Langmuir	18
Figure 62 : Linéarisation de Freundlich	21
Figure 63 : Modèle cinétique de pseudo premier-ordre.....	25
Figure 64 : Modèle cinétique de pseudo premier-ordre	30
Figure 65 : Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants $CoCuFe + FeSMMO$ et $CoCuFe$ et contre les taches des champignons	33



Liste des tableaux

Tableau 1 Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante..3	
Tableau 2 Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques	4
Tableau 3 : Différences principales entre l'adsorption physique et chimique	5
Tableau 4 : Répartition des pores d'un adsorbant	13
Tableau 5 : Principaux modèles cinétiques	19
Tableau 6 : pH de formation de certaines phases HDL	35
Tableau 7 : Réactifs utilisés lors du travail expérimental.....	49
Tableau 8 : Verreries ordinaires.....	51
Tableau 9 : Propriétés physicochimiques d'AlizarinYellow-G	51
Tableau 10 : Récapitulatif des paramètres thermodynamiques à 295 K.....	64
Tableau 11 : Constantes caractéristiques des isothermes de Lagmuir.....	65
Tableau 12 : Constantes caractéristiques des isothermes de Freundlich	65
Tableau 13: Pseudo premier ordre.....	65
Tableau 14: Pseudo second ordre	5
Tableau 15 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption de l'alizarine sous différentes conditions expérimentales.....	13
Tableau 16 : Résultats des tests antibactériens des matériaux et contre les taches bactériennes et fongiques pathogènes	19

Listes d'abréviation

A : Absorbance.....	12
I_0 : Intensité incidente	
ALV : Charbon actif d'aloevera	
Mag : Magnétique	
HDL : hydroxyde double lamellaire	
ODL : Oxyde double lamellaire	
OMM : Oxyde métallique mixte	
DRX : Diffraction des rayons X	
IR : Spectroscopie infrarouge	
λ : longueur d'onde des rayons X .	
C_e : concentration du métal à l'équilibre dans la solution	
Q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse adsorbée	
ΔH : L'enthalpie	
ΔS : L'entropie	
ΔG : L'enthalpie libre	
q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre	
C_i : Concentration initiale	
C_f : Concentration finale	
m : Masse de l'absorbat	
M : Masse molaire	
V : Volume	
R : Rendement	

Introduction générale

Pollution de l'eau qui est un élément majeur du monde minéral et biologique et aussi le vecteur de la vie et de l'activité humaine. Ce qui peut être intentionnel ou par erreur avec Les polluants qui altèrent la qualité des eaux, Y compris les produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

De nombreuses méthodes et techniques de traitement ont été développées ces dernières années, Parmi eux, les techniques des procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption.

Où cela a fonctionné La technique d'adsorption a été couronnée 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.

Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir de solutions.

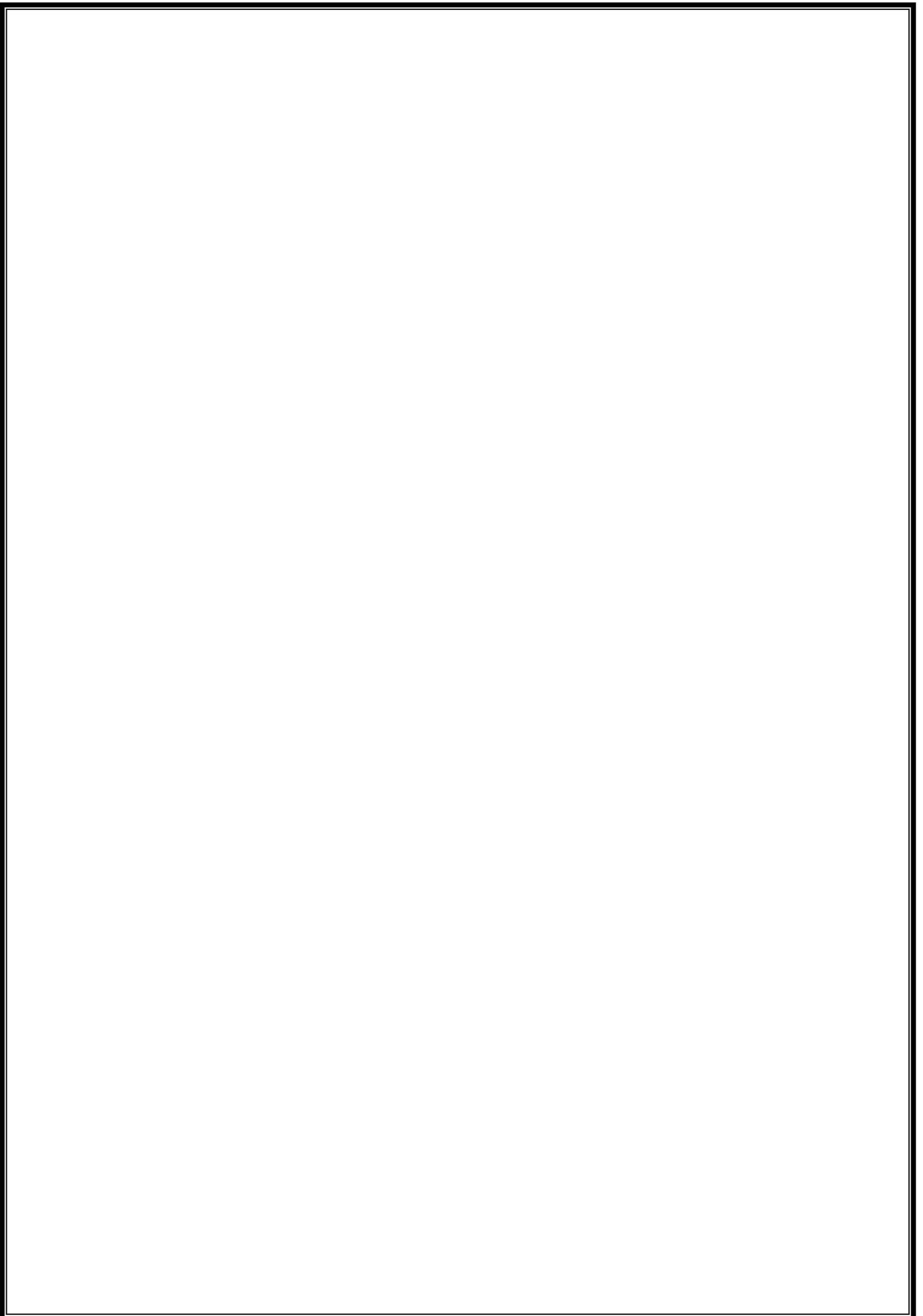
Parmi ces matériaux naturels, les HDL qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption et une importante surface spécifique.

L'objectif essentiel de notre travail est de synthétiser une phase HDL et de l'appliquer la rétention de colorant l'alizarine.

Cette étude expérimentale a été menée dans le but de déterminer les conditions optimales d'adsorption de le colorant d'alizarine et en même temps de comparer les valeurs des meilleurs rendements d'adsorption obtenus pour chaque échantillon d'HDL.

Notre travail s'organise en Quatre parties :

- ✚ Dans la première partie, nous exposons une étude bibliographique sur notre travail, qui est subdivisée en Quatre chapitres :
- ✚ Chapitre I : Aspects théoriques sur les effluents.
- ✚ Chapitre II : Aspects théoriques sur l'adsorption
- ✚ Chapitre III : bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires.
- ✚ Chapitre □ : Aspects théoriques sur Etude biologique d'adsorption d'HDL des bactéries et champignons



CHAPITRE 1
ASPECTS THEORIQUE DES EFFLUANTS

Historique

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules. [4]

Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants. [1]

Les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo-lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. [2]

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène (Figure 1). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau 1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes autochromes (Figure 3). [2][11]

Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. [21]

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit.

L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) est placée sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées. [4.1]

INTRODUCTION

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. [7]

La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine). Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive. [7]

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t•an-1. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t•an-1, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [1]. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques sont les plus largement utilisés (60 à 70 %). Ces colorants sont très stables et relativement peu biodégradables [2.13]. En raison de leurs effets toxiques et/ou carcinogènes, les fabricants et les industries utilisant ces colorants tentent cependant de réduire l'incidence négative de ces molécules sur l'environnement. La stratégie générale consiste, d'une part, à améliorer le pouvoir colorant intrinsèque des molécules et leur fixation chimique sur la matrice receveuse afin de réduire les doses employées, et, d'autre part, à augmenter leur dégradation. Ce constat nous a amenés à orienter cette revue (i) sur les colorants : leur définition, leur classification, leurs propriétés chimiques et leur(s) toxicité(s) ; (ii) sur les méthodes de traitement des rejets de colorants et notamment sur les méthodes biologiques de traitement. [5]



Figure 1 Les colorants alimentaires dangereux... Les colorants alimentaires [51]

Définition

L’homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peintures rupestres d’Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. [1]. Il a d’abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales.[8]

On distingue deux grandes familles de colorants

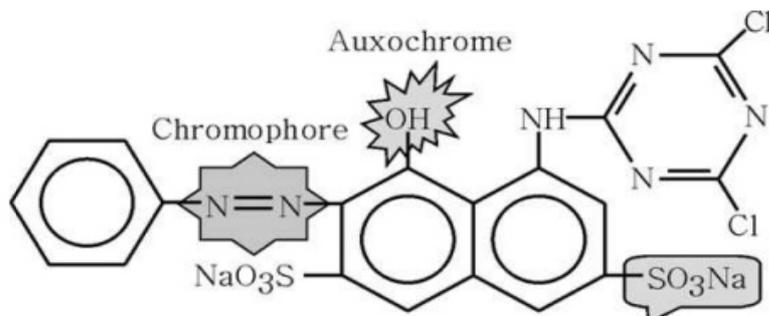
- Les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques)
- Les couleurs issues de la synthèse chimique

L’industrie des colorants constitue aujourd’hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l’impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d’imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. [1]

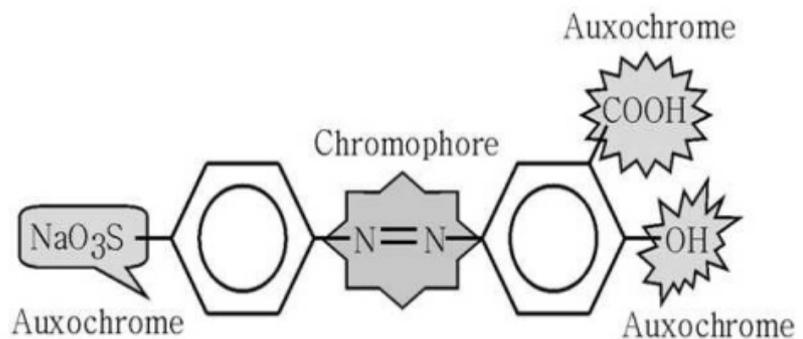
Ils sont utilisés dans l’industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d’entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc. [1]

Des exemples [1]

Colorant azoïque
Rouge réactif 2



Colorant azoïque
Jaune mordant 10



Colorant anthraquinone

Bleue de réactif

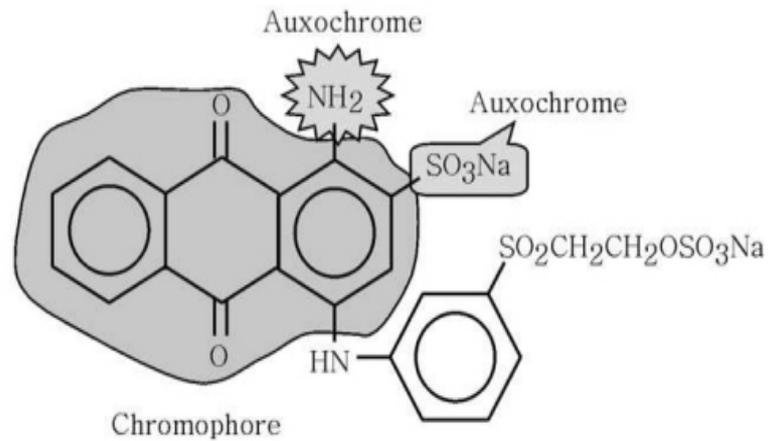


Figure 2 Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones[24.11].

Classifications selon la nature chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau 1). Les colorants azoïques faisant l'objet de cette étude seront traités plus en détail dans la section 2.5 [2]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo ($-N = N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-N = O$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyle ($> C = O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyle ($-C = CH_2$) ou méthine ($> C =$)	Hydroxyle ($-OH$)
Nitro ($-NO_2$)	Alkoxy ($-OR$)
Thiocarbonyle ($> C = S$)	

Tableau 1 Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante[2.20]

- **Les colorants anthraquinoniques** sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.
- **Les colorants indigoïdes** tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.
- **Les colorants xanthènes** dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.
- **Les phtalocyanines** ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).
- **Les colorants nitrés et nitrosés** forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

Classification tinctoriale [4]

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes

- **Les colorants acides ou anioniques** : Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.
- **Les colorants basiques ou cationiques** : Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim. Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées La colorante source de contamination de l'eau 214 par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

- **Les colorants à mordants contiennent généralement** : un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. On peut distinguer deux types :
- **Colorants à complexe métallifère type 1:1** : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.
- **Colorants à complexe métallifère type 1:2** : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en $pH = 4,5$ à 5 .
- **Les colorants réactifs** : contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.
- **Les colorants développés ou azoïques insolubles** : appelés aussi **colorants au naphthol**, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé.
- **Les colorants dispersés appelés aussi Plast solubles** : sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester.
- **Les colorants au soufre** : sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite réoxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne.

Les colorants azoïques [1.6]

C'est en 1863 que Mitscherlich a découvert l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui a effectué les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en décrivant la méthode de préparation très générale de ces produits. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan des applications qui représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, soit 800 000 tonnes [1.15], que sur celui de la multiplicité des structures étudiées, soit 60 à 70 % des colorants synthétiques [11]. Le nombre de colorants azoïques a connu une évolution importante et a atteint, dans les années 90, plus de 10 000 molécules commercialisées.

Ces colorants sont impliqués dans un large éventail de domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [11]. L'industrie textile représente la partie majeure du marché de ces colorants [6]. On nomme « azoïques » les composés caractérisés

par le groupe fonctionnel azo(-N = N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo(-N = N-).

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des colorants azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. **L'introduction de groupes amines ou phénols** a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques, aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, accepteurs ou donateurs d'électrons n ou π délocalisables sur le(s) cycle(s) aromatique(s), permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture.

En général plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances [14]. Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir) et se rencontrent dans diverses classes tinctoriales : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. À l'issue du procédé de coloration, une quantité non négligeable (10 à 15 %) des colorants engagés se retrouvent dans les eaux usées [1.13]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [13].

La production des couleurs

On a répertorié [2] jusqu'à quinze moyens différents de produire des couleurs, mais seuls les pigments et les colorants, qui jouent le rôle de loin le plus important, seront mentionnés ici

Les pigments

Les pigments, matières solides et insolubles, sont connus et utilisés par les humains depuis des milliers d'années. Si, dans les débuts, les couleurs naturels comme les ocres ont été privilégiées, les humains ont assez vite appris à les transformer par chauffage, utilisant ainsi l'une des premières techniques de la chimie. Avec la civilisation égyptienne, l'ampleur des connaissances techniques disponibles était déjà très importante. Cependant, il est intéressant de comparer le petit nombre de pigments utilisés pendant 3 millénaires [3] (environ une trentaine dont quelques-uns obtenus par synthèse, comme le bleu égyptien) au nombre de pigments commerciaux actuels qui doit être, selon une estimation approchante [4, 5], d'un millier environ.

De nos jours, les pigments sont tellement omniprésents, dans les peintures, les écrans de télévision, les automobiles et bien d'autres objets, qu'ils passent souvent inaperçus. Toutes ces applications supposent une industrie chimique complexe et performante, qui produit environ cinq millions de tonnes de pigments par an. L'oxyde de titane en représente à lui seul les deux tiers tandis que les oxydes de fer et le noir de carbone en représentent un quart. Le développement historique assez irrégulier qui a conduit à la richesse d'aujourd'hui, peut être illustré par quelques exemples. Le bleu de Prusse, obtenu par hasard en 1704, continue d'être utilisé de nos jours. Le bleu outremer naturel, excellent pigment importé de l'Afghanistan, a toujours été d'un prix très élevé.

Le développement historique assez irrégulier qui a conduit à la richesse d'aujourd'hui, peut être illustré par quelques exemples. Le bleu de Prusse, obtenu par hasard en 1704, continue d'être utilisé de nos jours. Le bleu outremer naturel, excellent pigment importé de l'Afghanistan, a toujours été d'un prix très élevé. C'est pourquoi la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale a ouvert en 1824 un concours pour la fabrication d'un bleu outremer de synthèse, remporté en 1828 par Guimet, dont le procédé a permis de fournir du bleu outremer à un prix environ dix fois inférieur à celui de l'outremer naturel. L'oxyde de titane, si courant dans notre environnement, n'est apparu sur le marché que beaucoup plus tard, en 1919.

Les colorants

Comme les pigments, les colorants sont utilisés par l'humanité depuis la préhistoire, et leur rôle dans notre vie quotidienne est très important. La synthèse par W.H. Perkin, en 1856, du premier colorant synthétique, la mauvéine (figure 3), et l'énorme succès commercial de cette substance ont déclenché le développement de la chimie industrielle et à travers lui des bouleversements sociaux considérables. De nos jours, une industrie des colorants très concentrée offre aux utilisateurs plus de 10 000 colorants synthétiques. Ce chiffre est à comparer avec celui des colorants naturels, issus de quelques centaines de plantes, d'une douzaine de mollusques et d'une dizaine d'insectes [42]

L'histoire des colorants illustre de manière saisissante l'interaction entre les techniques et les connaissances chimiques et le développement de certaines sociétés. Alors que les premiers colorants avaient été préparés en Angleterre et en France (avec la fuchsine de Verguin), l'Allemagne a réussi très rapidement à prendre la tête dans une compétition déjà très dure et à asseoir la puissance jamais démentie de sociétés basées au départ sur les colorants, telles que Hoechst ou BASF.

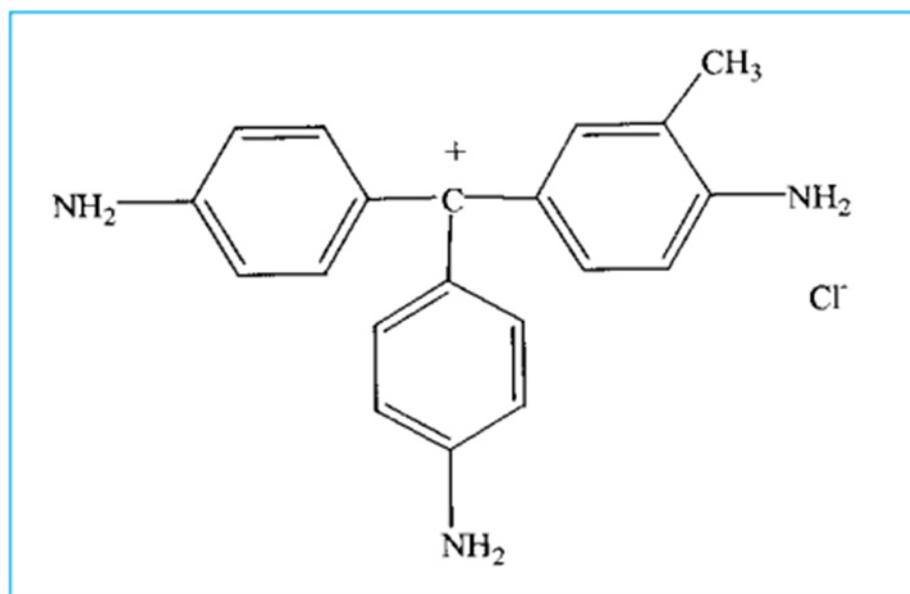


Figure 3 : Mauvéine de Perkin[40.42]

Colorants d'origine animale

Le plus célèbre est certainement la pourpre de Tyr (figure 4), obtenue à partir de coquillages marins, qui donne des teintes très belles et très solides. Les Phéniciens ont conservé le secret et le monopole de sa fabrication pendant des siècles. Le processus de préparation comportait de longs temps de chauffage accompagnés parfois d'une intense pollution olfactive. La pourpre, extraordinairement coûteuse, était réservée au culte des dieux et aux vêtements des empereurs. La chute de l'empire Byzantin en 1453 a mis fin à cette industrie. Une autre série de colorants est constituée par les colorants rouges tels que le kermès et la cochenille. Le kermès, obtenu à partir d'insectes parasites du chêne, a connu sa plus grande faveur durant le Moyen Age et bénéficié du déclin de la pourpre. Il permettait d'obtenir les teintes vermeil (du latin vermiculus, petit vers) et écarlate. Les pièces d'écarlate (laine teinte avec le kermès) n'étaient accessibles qu'aux personnages très riches. En 1464, le pape Paul I décida que les robes des cardinaux seraient teintées au kermès [45], ce qui relativise l'expression de « pourpre cardinalice ». Cependant, le triomphe du kermès sera de courte durée car la découverte de l'Amérique entraîne l'apparition sur le marché de la cochenille, qui va faire la fortune des Vénitiens, des Espagnols et des Hollandais. Elle sera à son tour chassée par les colorants synthétiques et le marché disparaîtra pratiquement à la fin du XIXe siècle.

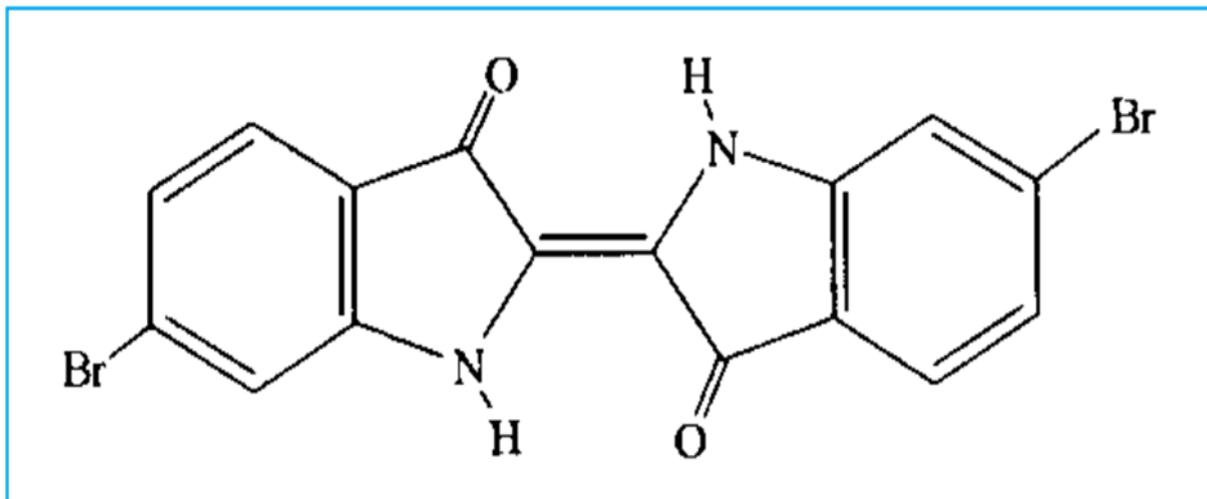


Figure 4 : Pourpre de Tyr[45]

Colorants d'origine végétale

Parmi les nombreux colorants de ce type, les plus célèbres sont l'indigo, le pastel et la garance, tous connus depuis très longtemps. Les plantes appelées pastel et indigo fournissent la même matière colorante, l'indigo, mais avec des rendements différents. Dans l'un des procédés classiques, les feuilles de la plante subissent une macération pendant laquelle des réactions enzymatiques libèrent un précurseur de l'indigo qui s'oxyde à l'air en indigo insoluble qu'on peut isoler. L'indigo a le désavantage d'être insoluble dans l'eau mais, bien avant l'avènement de la chimie moderne, plusieurs procédés astucieux avaient été inventés pour tourner cette difficulté. La teinture par l'indigo nécessite un traitement dans un bain alcalin et réducteur qui conduit à un dérivé soluble (qu'on appelle leuco dérivé) capable de se fixer sur les fibres du tissu (figure 5). Lorsque le tissu est sorti du bain, l'oxydation par l'air transforme ce dérivé en indigo. La teinte obtenue dépend de la plante utilisée et du procédé choisi[54]

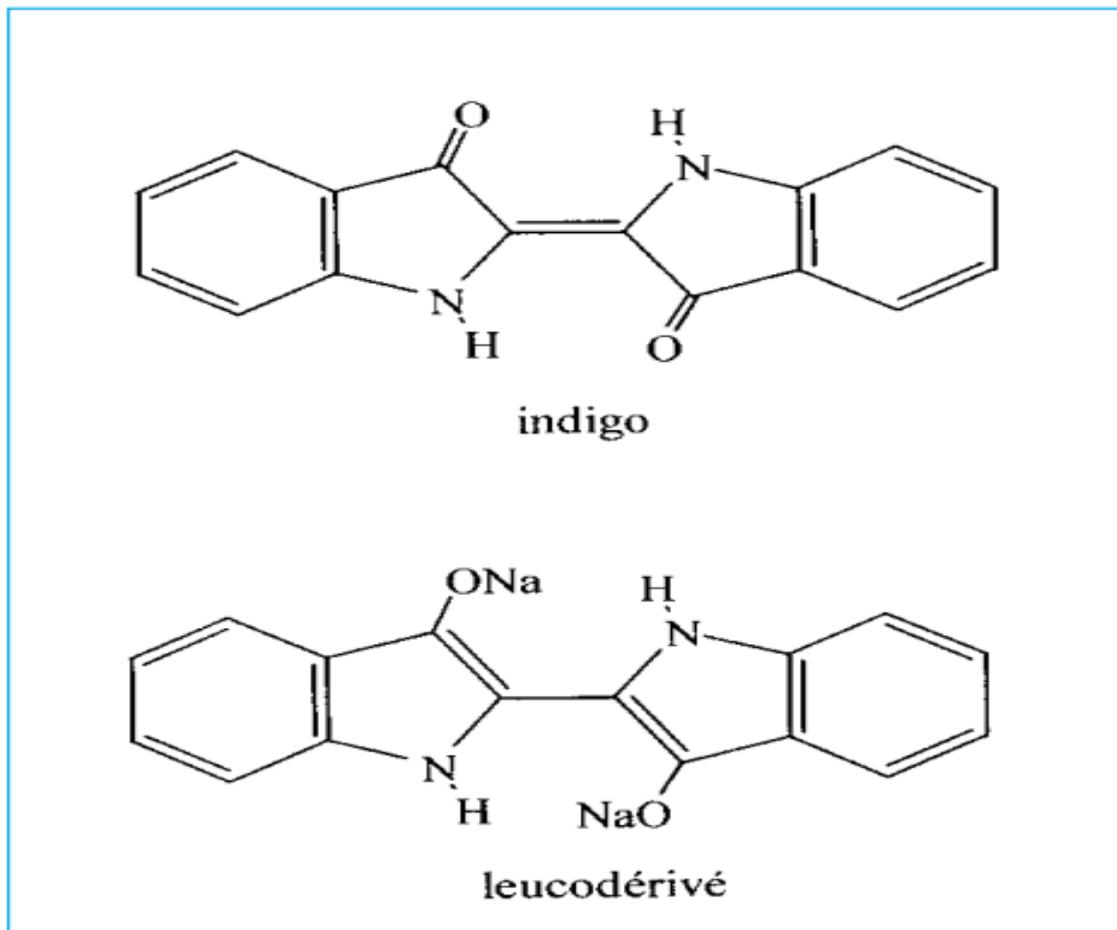


Figure 5 : Structure de l'indigo et de son leucodérivé[51.54]

Traitement des eaux usées

Le secteur textile fait partie des six branches d'activités générant la moitié des flux industriels de pollution. Les effluents issus de ce secteur peuvent être très colorés et difficiles à traiter, Le traitement des eaux polluées par ces types de colorants est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. [1.22]

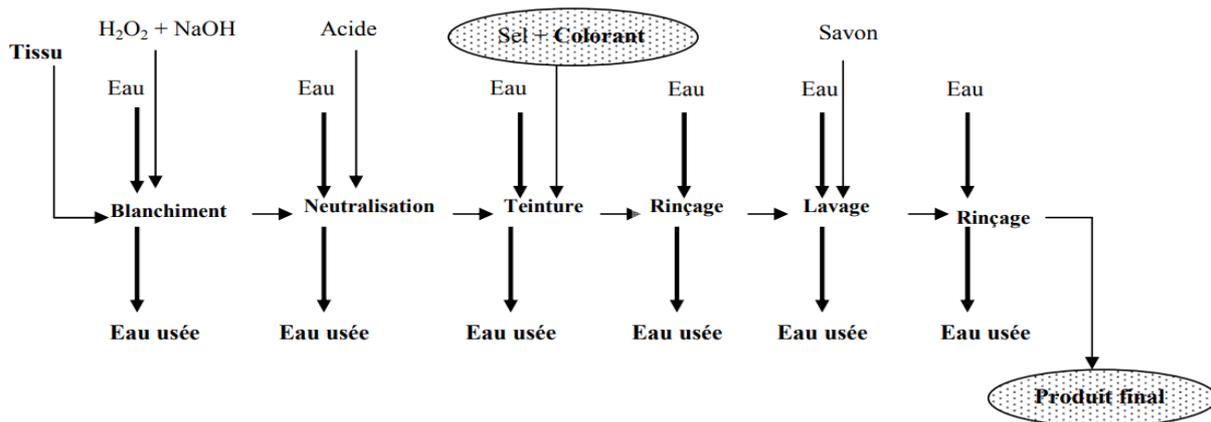


Figure 6 Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile [17.2]

Textile finishing process[2]

Par exemple dans des conditions alcalines ($pH = 9 - 12$), à une concentration en sel de 40 à 100 $g \cdot L^{-1}$ et à des températures élevées (30 - 70 °C), les colorants réactifs tels que le vinylesulfone ($R-SO_2-CH = CH_2$) et le chlorotriazinyl forment des liaisons avec la fibre sous cette forme. Cependant, les colorants réactifs subissent dans l'eau une réaction spontanée d'hydrolyse qui diminue l'affinité de ces colorants vis-à-vis de la fibre.

Par conséquent, une quantité élevée de colorant mis en œuvre se décharge dans l'eau usée [17]. L'efficacité de fixation change avec la classe du colorant azoïque utilisée, qui est autour de 98 % pour les colorants basiques alors qu'elle ne dépasse pas 50 % pour les colorants réactifs comme le montre le tableau 2

Tableau 2 Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques [18].

Classe de colorant	Fibres utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80 – 93	7 – 20
Basique	Acrylique	97 – 98	2 – 3
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Directe	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	80 – 92	8 – 20
Réactive	Cellulose	50 – 80	20 – 50
Dispersé	Cellulose	60 - 70	30 – 40

La garance

La plante (*Rubia tinctorum*), sans doute originaire de l'Asie, était connue des Égyptiens, des Grecs et des Romains, et utilisée pour ses propriétés tinctoriales et médicinales. La garance prospéra sous les Carolingiens et pendant tout le Moyen Age, en Normandie et dans le Sud de la France. Sa culture fut ensuite abandonnée en France mais subsistait en Flandre et en Allemagne. Elle fut réintroduite au XVIIIe siècle en Alsace et en Avignon.

On utilisait les racines, soit entières sous le nom d'alizari, soit en poudre sous le nom de garance, pour obtenir une teinte rouge très belle qui se fixe sur le coton et la laine en présence d'alumine. La production de la garance en France, où elle fut utilisée jusqu'en 1915 pour teindre des pantalons d'uniformes militaires, était considérable à la fin du siècle dernier (30 000 tonnes dans le Vaucluse et 2 000 en Alsace) alors qu'elle n'était que de 16 000 tonnes dans l'ensemble des autres pays d'Europe [40]. Ces cultures ont été ruinées par l'alizarine de synthèse dont le pouvoir tinctorial est beaucoup plus fort.

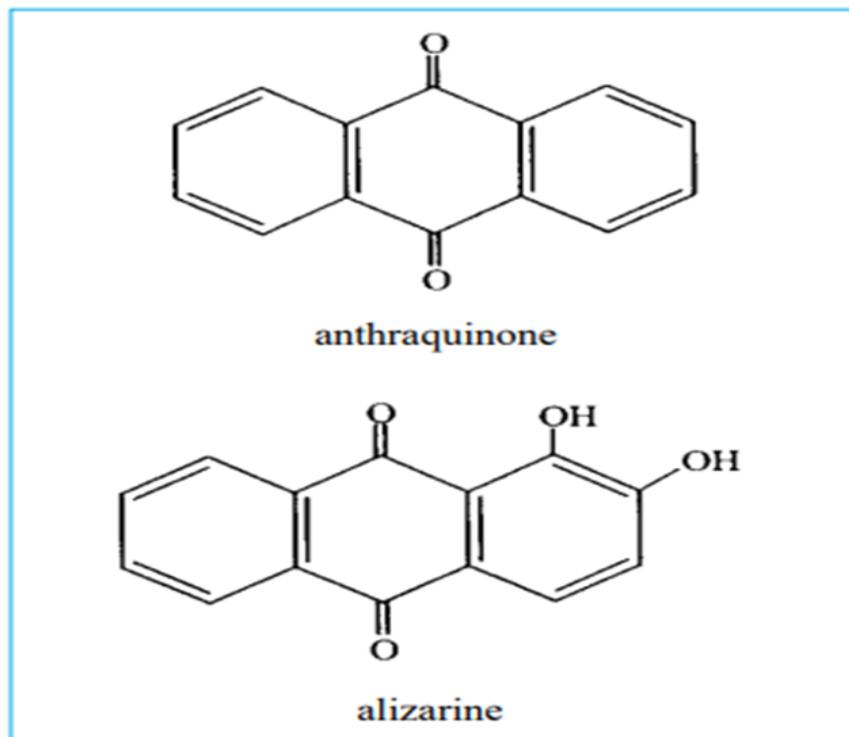


Figure 7 : Structure de l'alizarine[40].

La garance renferme plusieurs matières tinctoriales dont la plus importante est l'alizarine, isolée en 1826 par Robiquet. Ce n'est qu'en 1866 que sa structure (figure 7) a pu être établie par Grèbe et Liebermann, assistants de Von Baeyer. Leurs travaux les ont conduits en 1869 à une première synthèse, peu satisfaisante, par oxydation de l'antracène.

Le directeur de la société BASF, aboutirent au procédé de Caro, Graebe et Liebermann, qui ne put pas être breveté en Allemagne à cause du manque d'originalité des réactions mises en jeu. Cependant, le brevet fut accepté en Angleterre le 25 juin 1869 alors que Perkin déposait le lendemain une demande de brevet, acceptée elle aussi, pour le même procédé

Le succès commercial de l'alizarine, comme celui d'autres colorants de synthèse, a été immense. Le chimiste A. Wurtz, faisant le point en 1872 sur l'industrie des colorants, donne les chiffres suivants : Allemagne : 30 millions de francs dont quinze pour l'alizarine Suisse : 7 millions de francs Angleterre : 9 millions de francs France : 7 millions de francs On voit qu'en quelques années l'industrie allemande avait réussi à prendre plus de la moitié du marché fort rentable des colorants.

Domaines d'utilisation

L'objectif de cette étude est d'appliquer un processus d'oxydation avancée, à savoir, la photo catalyse hétérogène, pour le traitement des eaux contenant la colorante alizarine (dénommé aussi : 1,2 – *dihydroxyanthraquinone*), utilisé fortement par les industries textiles.

Ces produits servent aussi dans des domaines inattendus comme la sécurité et la médecine, avec la thérapie photo dynamique [55] par exemple. Il semble bien que, comme dans de nombreux autres domaines, on soit arrivé au point où la chimie des matières colorantes est capable de fabriquer des produits sur-mesure pour répondre aux besoins variés de notre société

Dans le domaine de la photo catalyse en milieu hétérogène, de nouvelles photos catalyseurs nanostructures à base de TiO_2 ou ZnO modifiés par le Pr (III) ont été synthétisées par la méthode polyol. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X, MET, spectrophotométrie Raman et EDX.

Plusieurs paramètres ont été étudiés afin de contrôler la taille et la morphologie de nanoparticules de nos photo catalyseurs, comme, le taux d'hydrolyse, la température de la réaction et les oxydants. La taille la plus faible, de nos catalyseurs étudiés, a été obtenue pour le TiO_2 modifié par le Pr(III) (12 nm). L'efficacité photo catalytique a été testée par

oxydation d'alizarine. La photo catalyseurs à base de ZnO décolorent totalement la solution, et possèdent une efficacité photo catalytique supérieure à celle obtenue en utilisant le TiO_2 ou Pr_3+-TiO_2 .

Impact sur l'environnement

Les rejets colorés posent un problème environnemental car ils peuvent être toxiques, non biodégradables et résistants à une destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques [1,2]. Pour ce type de polluants, il faut donc trouver une méthode efficace en vue de leur élimination des eaux résiduaires provenant des effluents d'industrie de textile, de la tannerie ou de l'imprimerie

Ce colorant a été choisi à cause de sa forte utilisation dans l'industrie textile, sa grande stabilité chimique et sa toxicité.

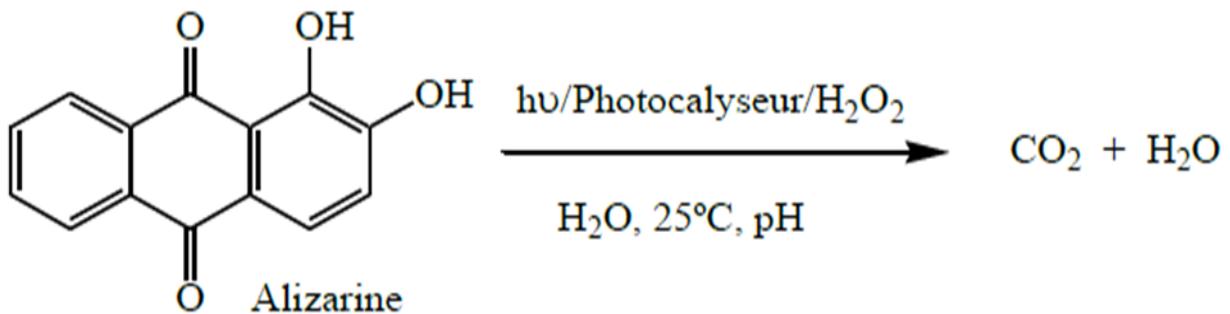


Figure 8 : Photo dégradation d'alizarine[53]

Impacte sur la sente

La présence de colorants dans les eaux usées est une préoccupation majeure pour des raisons toxicologiques et esthétiques. Les industries telles que le textile, le cuir, le papier, les plastiques utilisent et consomment d'importantes quantités d'eau pour colorer leurs produits. Cela a généré d'importantes quantités d'eaux usées et colorés. Ces rejets font partie des eaux usées les plus mal traitées et sont caractérisés par de fortes variations des paramètres de qualité, d'où la nécessité de mettre au point des procédés de dépollution spécifiques afin de protéger notre ressource en eau. C'est dans cette optique que le thème de ce mémoire a été proposé.

Comment protéger l'environnement et la société du colorant de l'alizarine

Afin d'éliminer le colorant jaune d'alizarine des eaux usées, en utilisant les grignons d'olive et les copeaux de bois (en poudre) comme bio adsorbants potentiels. Les grignons d'olive et les copeaux de bois en poudre appartiennent au règne végétale, ils sont constitués essentiellement de carbone et d'une façon minoritaire d'azote et de soufre. La cinétique d'adsorption du jaune d'alizarine est influencée par sa concentration, les sites actifs du GOL et la diffusion intra particulaire[56]. Le phénomène d'adsorption du jaune d'alizarine sur les copeaux de bois en poudre suit une cinétique de pseudo second ordre. La capacité d'adsorption des grignons d'olive lavés (GOL) est supérieure à celle des copeaux de bois poudre (CBP). L'adsorption du jaune d'alizarine sur les deux matériaux étudiés s'est faite majoritairement en monocouche. Pour les deux matériaux, l'adsorption du jaune d'alizarine est un processus exothermique, non spontané, du type physisorption.

Généralités sur le phénomène d'adsorption

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil incontournable pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Des modèles théoriques permettant de décrire ce phénomène sont largement décrits dans la littérature. Cette partie de chapitre est consacré à la description des phénomènes régissant le mécanisme de la sorption et ses différentes isothermes

2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [57].

1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses (figure. I.1). On appelle généralement «adsorbat» l'entité chimique qui s'adsorbe et «adsorbant» le solide sur lequel s'adsorbe l'adsorbat. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [58].

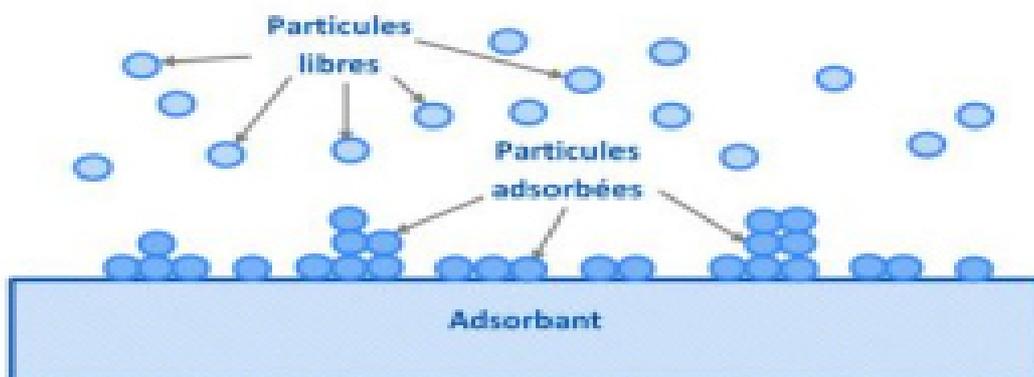


Figure 9.Représentation particulaire de l'adsorption [59]

Types d'adsorption

1. Adsorption physique ou physisorption

Elle met en jeu des liaisons faibles de type forces de Van der Waals, analogues à celles qui sont impliquées lors de la liquéfaction. Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. [60] Elle est en générale réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et celles de combustion sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par les basses températures. Ce phénomène est applicable pour les phases liquides [60].

2. Adsorption chimique ou chimisorption

Dans ce cas l'adsorption met en jeu des énergies de liaisons importantes. Ce processus s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation de liaisons chimiques [60]. Elle est souvent réversible et engendre une couche mono moléculaire.

Tableau 1: Différences principales entre l'adsorption physique et chimique [61-63]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Température ambiante	Le rendement est plus appréciable pour une température plus basse que celle du point d'ébullition de l'adsorbant	L'adsorption a lieu même à une plus haute température.
prise de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouches
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Désorption	Facile	Difficile
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

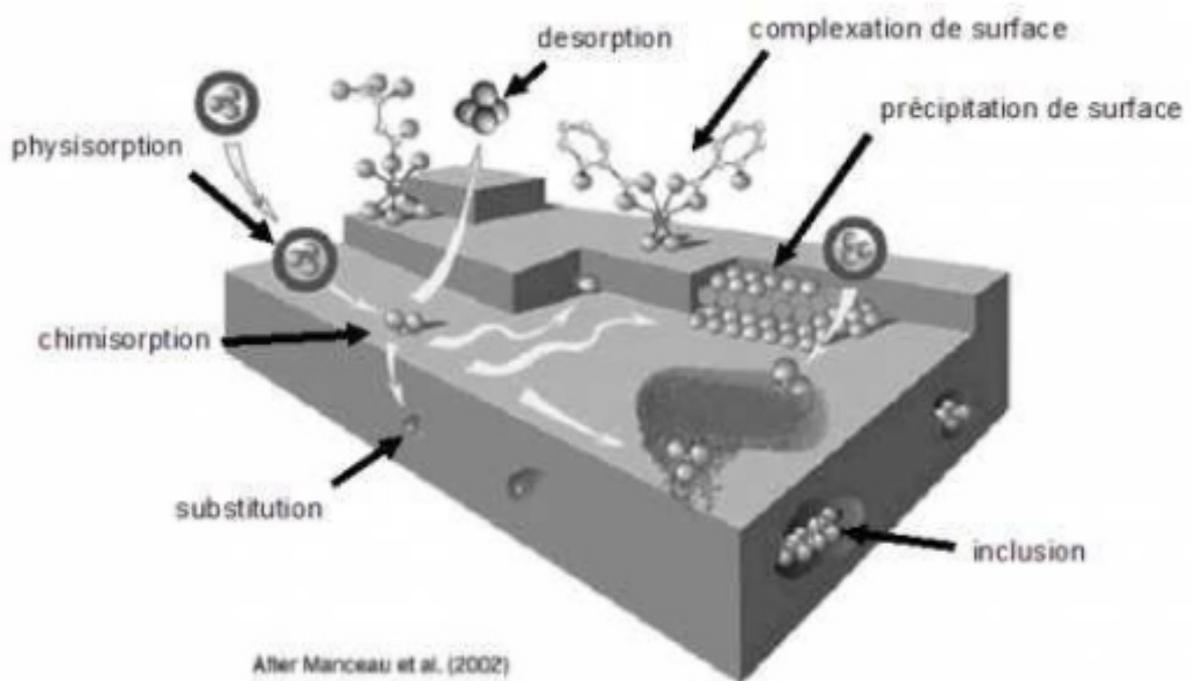


Figure 10. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [64]

Le réseau poreux

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, dont il existe trois catégories de pores :

- Les micropores dont le rayon sont inférieurs à 2 nm
- Les mésopores dont le rayon sont compris entre 2 et 50 nm,
- Les macropores dont le rayon sont supérieurs à 50 nm

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption.

Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif: ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption (tableau II.1) [65] . Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau 3. Répartition des pores d'un adsorbant

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400– 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires. En effet, pour que l'adsorbant termine son parcours fixé à un site adsorbant, il faut qu'il ait franchi au moins quatre étapes énumérées comme suit (figure.I.2) [66]:

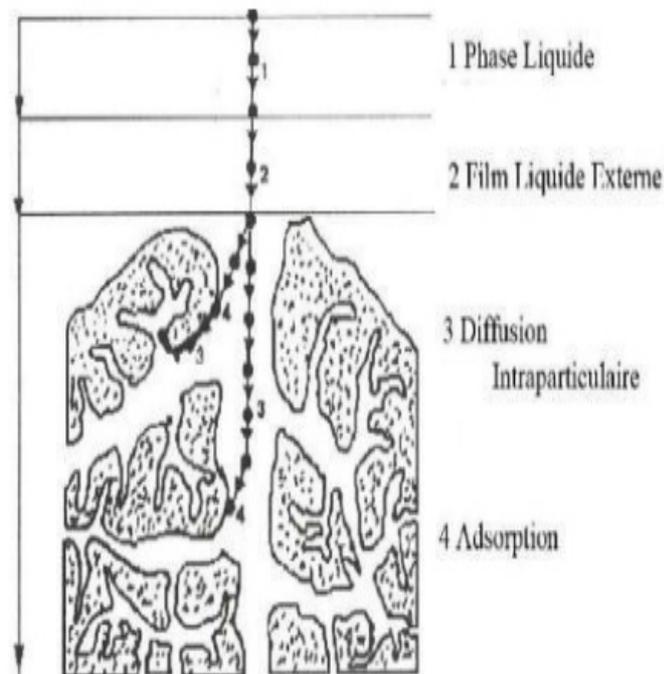


Figure 11 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [67].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [66].

Différents types d'adsorbants

1. Adsorbant à faible Capacité

On peut citer la scorie, les cendres ainsi que les argiles. Ces solides ne sont pas régénérables [68]. L'adsorbant le plus utilisé dans cette classe est l'argile [69].

2. Adsorbants à haute Capacités

Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses et autre solide. Tous ces adsorbants sont régénérables [68].

Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

➤ Structure de l'adsorbant

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle déterminant dans la fixation des différents composés organique et inorganique. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté [70].

➤ Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [71].

➤ Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires [71].

➤ **Influence de la température**

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solideliquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [71].

➤ **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,...)[72].

➤ **Capacité d'adsorption**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc....) [73].

Equilibre d'adsorption

Pour étudier l'équilibre d'adsorption de l'adsorbat sur un adsorbant, l'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer l'isotherme d'adsorption. Elle représente la quantité de l'adsorbat (q_e) en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (C_e), et correspond au partage de l'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide [74].

Isothermes d'adsorption

Définition de l'isotherme

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre $Q_e = f(C_e)$, à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées

suivant leur forme par BRUNAUER, EMMETT et TELLER en 1938. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquelles l'isotherme de LANGMUIR [75].

. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante). La figure I.2 représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

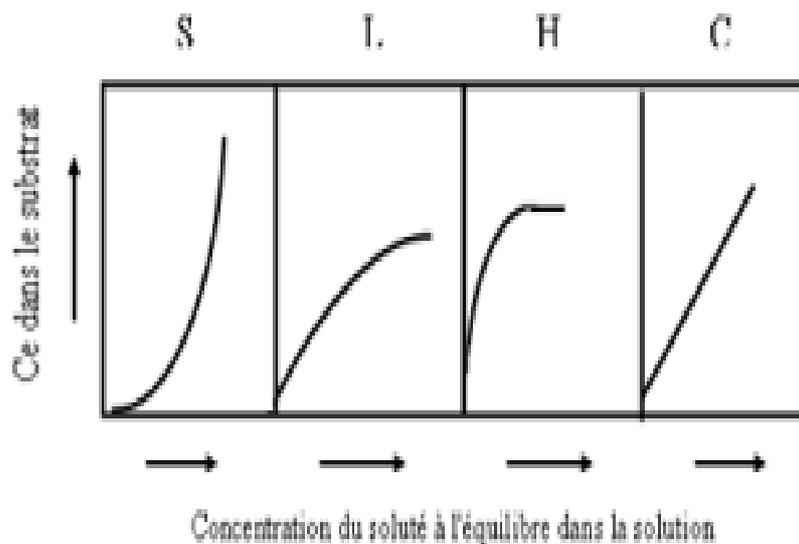


Figure 11. Classes des isothermes d'après Gilles et al (Liquide-solide) [76,77].

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [78] :

Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté

Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente

L'orientation des molécules à la surface. On cite le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.

En fin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Courbes du type S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

Courbes de type L : Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat

Courbes de type H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

Courbes de type C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [78].

Modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich) et les modèles à trois paramètres (Liu, Redlich-Peterson, Khan).

Modèle de Freundlich

On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [79]. Et notamment que les énergies d'adsorption sont très supérieures à l'énergie thermique [80]. Le modèle de Freundlich peut être décrit par l'équation suivante :

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

Q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/L)

K_F : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption (mg.L^{1-(1/n)} / (1/n)/g)

n : Constante a une valeur supérieure à 1, en général comprise entre 2 et 10.

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarité de l'équation, comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (2)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [81, 82] :

- $1/n=1$ l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n \gt 1$ l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n$ l'isotherme est concave de type L.
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est de type H.

Par ailleurs ils ont rapporté que si [83, 84] :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

Modèle de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène (figure I.5).

Figure I.5. modèle d'une monocouche [85].

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [86,87] :

La surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène) ;

Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées) ;

Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme ;

À adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées ;

Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;

Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;

La réaction d'adsorption est réversible.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = 1 \frac{k_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (3)$$

Avec :

q_e : La quantité de polluant adsorbé à l'équilibre (mg. g-1).

q_m : La capacité maximale d'adsorption (mg-1).

K_L : La constante d'équilibre de Langmuir (L.mg-1).

c_e : La concentration de polluant à l'équilibre dans la solution (mg. L-1).

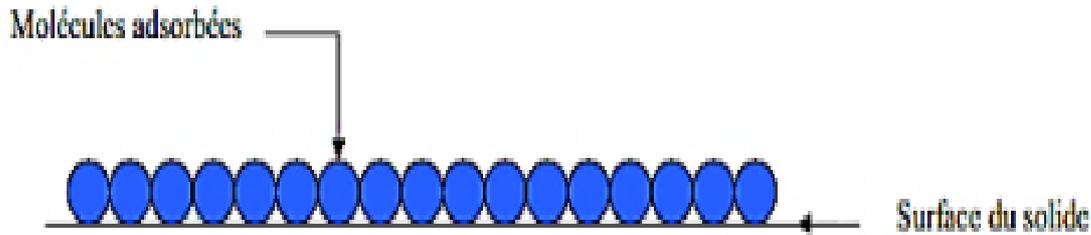


Figure 12. modèle d'une monocouche [88].

De plus, le paramètre de Langmuir RL « le paramètre adimensionnel de Hall » calculé par la relation suivante [88].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

C_0 : La concentration initiale (mg. L⁻¹).

$0 < R_L < 1$ favorable.

$R_L = 1$ linéaire.

$R_L > 1$ défavorable.

3 Isotherme Temkin [89]

L'isotherme de Temkin est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide.

$$q_e = \frac{R_T}{b} + \ln(A \cdot c_e) \quad (5)$$

Où, sous sa forme linéaire :

$$q_e = B \cdot \ln A + B \ln c_e \quad (6)$$

Avec

$$B = \frac{R_T}{b}$$

A et b des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant. La constante b est liée à l'énergie d'adsorption. En portant q_e en fonction de $B \ln c_e$ on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $B \cdot \ln A$ cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, A et b.

Cinétique d'adsorption

Dans la littérature différents modèles cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus d'adsorption. Deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, sont les plus étudiés à fin de modéliser la cinétique l'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre [90].

Modèle cinétique pseudo-premier ordre (modèle Lagergren 1898)

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante [91]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Avec :

- k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min⁻¹)

- q_t : la capacité d'adsorption à l'instant « t » (mg/g).

- q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration et la linéarisation de l'équation donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [92].

Ce modèle peut être exprimé par l'équation de la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

L'intégration et la linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

Avec :

q_e Et q_t : Représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t respectivement (mg/g).

K_2 : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre (g/mg. min).

Modèle de la diffusion intra-particulaire

Webber et Morris ont montrés expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carré du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale[93]. L'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par :

$$q_t = k_{int} \cdot t^{0.5} + x_i \quad (11)$$

Tel que :

- k_{int} : la constante de la diffusion intra-particulaire (mg/g min^{1/2}).

- x_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

Les expressions mathématiques pour chaque modèle de la cinétique sont représentées dans le tableau

Tableau 5 : Principaux modèles cinétiques

Modèle	Expression mathématique	Tracé
Pseudo-premier ordre	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2,303} t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs t
Pseudo-deuxième ordre	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t}$ vs t
Diffusion intra-particulaire	$q_t = K_{int} t^{0,5} + X_i$	q_t vs $t^{0,5}$

Etude thermodynamique de l'adsorption

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. D'une façon générale Le phénomène

d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique et l'équation de Van't Hoff [94, 95].

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln k \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

$$\ln k = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

Avec :

K : La constante d'équilibre K ;

ΔG° : l'enthalpie libre (KJ. Mole-1) ;

ΔH° : variation de l'enthalpie (KJ. Mole-1) ;

ΔS° : variation de l'entropie (J.mol-1 .K-1) ;

T : température (K) ;

R : La constante des gaz parfait (8,314 J.K-1 .mol-1).

Application

I-10 Les applications de l'adsorption [96]

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultant de trois caractéristiques qui la différencie des autres procédés de séparation, à savoir ;

la rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;

la rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confère au produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité ;

la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants de mélange.

Parmi les applications, on cite :

Le séchage, la purification et désodorisation des gaz ;

] Purification des liquides particulièrement le traitement des eaux potables]

l'élimination des polluants dans les eaux résiduaires industrielle ou] alimentaire

Récupération de gaz carbonique(CO₂) des fumés industriels.

Chapitre I : Revue bibliographique sur les matériaux

I.1 Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires (HDL) font d'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants, ... etc. [97,98]. 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. Ils sont l'objet de beaucoup d'études, et de nombreuses publications (Figure 13) :

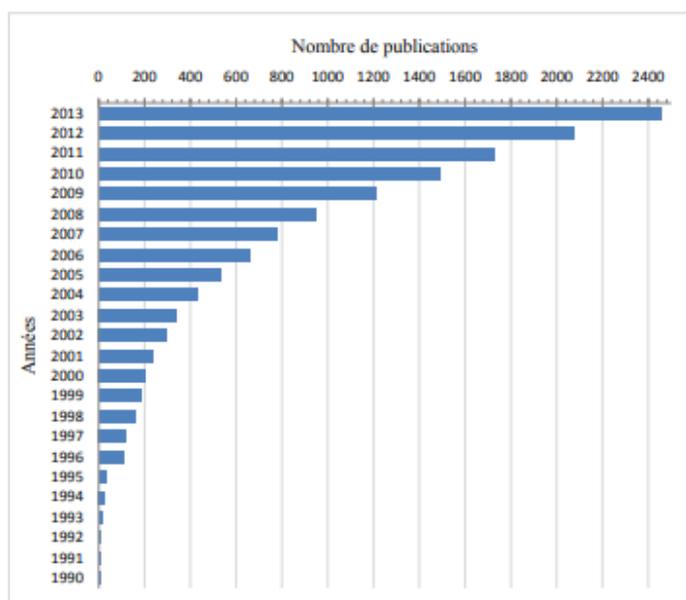


Figure. 13 : Nombre de publications intitulées de mot-clé « layered double hydroxides » relevé par Scopus en décembre 2013[97].

Le terme hydroxydes doubles lamellaire (HDL) est utilisé pour désigner les hydroxydes lamellaires naturels avec deux types de cations métalliques dans les couches principales et les domaines interlamellaires qui contiennent l'espèce anionique. Cette famille large de composés est aussi connue sous le nom d'argiles anioniques, par comparaison avec les argiles cationiques plus habituelles dont les domaines interlamellaires contiennent les espèces cationiques. Ils sont aussi désignés comme composés de type hydrotalcite par référence à un des polytypes de [Mg-Al]. L'hydrotalcite naturelle découverte en Suède en 1842 reste un composé référence pour les HDL [99]

La préparation des phases synthétiques des HDL par des méthodes de précipitation contrôlées de solution de sels métalliques par une base a débuté avec les travaux de Fietknecht (1933 et

1944). D'autres HDL naturels sont ensuite apparus connus comme minéraux (Allman 1968 et 1970) [100].

Depuis la fin des années soixante, un intérêt croissant est porté aux HDL pour trouver de nouvelles méthodes de synthèse, d'étudier les propriétés d'échange anionique, électrochimiques et magnétiques et de réaliser une caractérisation structurale de ces matériaux. Ces études ont fini par trouver des applications en catalyse hétérogène, pharmaceutiques,etc

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse et caractéristiques structurales de ces matériaux, les plus connus étaient R. M. Taylor (1984), et Miyata (1973) [100]

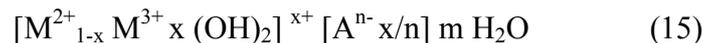
- Structure et propriétés des Hydroxydes Doubles Lamellaires

- Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires

a) Formule chimique et structure des (HDL)

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des minéraux peu abondants à l'état naturel. Leur structure est dérivée de celle de la brucite $Mg(OH)_2$. Les cations métalliques entourés de six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles forment des octaèdres $M(OH)_6$. Ces derniers s'assemblent par leurs arêtes de façon coplanaire et constituent alors un feuillet plan (Figure 13). Dans le cas des HDL, la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable du feuillet. Pour

compenser cet excès de charge, des anions accompagnés de molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice [101]. D'une façon générale, les argiles anioniques présentent une formule chimique sous la forme [102]



Où : M^{2+} et M^{3+} : Représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques respectivement.

M^{2+} : $Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}$.

M^{3+} : $Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Al^{3+}$.

A^{n-} : Représente, l'anion de compensation intercalé de valence - situé dans l'espace interfolaire, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

n : La charge d'anion.

m : Le nombre de molécule d'eau avec $m = (1 - 3)/x$ [103].

X : La fraction du cation trivalent dans la structure.

$$X = MIII / (MII + MIII)$$

Le rapport (R) varie généralement entre 1 et 5.

$$R = MII/MIII \quad (16)$$

$$X = 1/(1 + R) \quad (17)$$

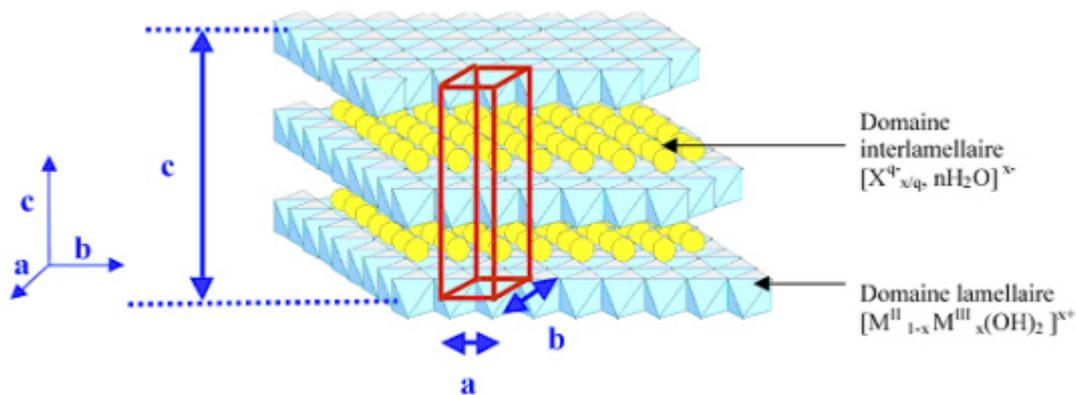


Figure.14 : Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet [103]

b) Composition des feuilletts : nature de M²⁺ et M³⁺

Les hydroxydes doubles lamellaires diffèrent par leur composition chimique d'où on trouve un nombre important de composés en raison des différentes associations possibles entre les ions di- et trivalents occupant d'une façon aléatoire les centres d'octaèdres M(OH)₆ qui sont liés par des arêtes et formant ainsi une chaîne de feuillet infinie. Les composés les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'un hydroxyde double lamellaire. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

Parmi ces métaux qui peuvent être associés : $Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}$ et, $Cr^{+3}, Mn^{+3}, Fe^{+3}, Co^{+3}, V^{+3}$ [104]

H	Layers : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{2+}$																He
Li	Be	M ⁺ M ²⁺ M ³⁺ M ⁴⁺										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure.15 : Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire [105]

La Figure15 présenté ci-dessous, regroupe tous les cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans une structure de type hydroxyde double lamellaire, comme recensés dans la littérature.

c) L'espace interfeuillet

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet. 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 interlamellaire 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 [106,107]

L'espace interfeuillet 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 interfeuillet [108]:

Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ...

Halocomplexes : $NiCl_4^-$, $(CoCl_4)^-$, $(IrCl_6)^{2-}$...

Cyanocomplexes : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$...

Oxocomplexes : $[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)_2]^{2-}$, $[MoO_2(O_2)_4C_4H_2O_6]^{4-}$...

Ligands macrocycliques : *métalloporphyrines, métallophthalocyanines* ...

Oxométallates : *chromate, vanadate, molybdate* ...

Hétéropolyoxometalates : $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$...

Anions organique ou polymères :

acides adipique, oxalique, malonique, 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

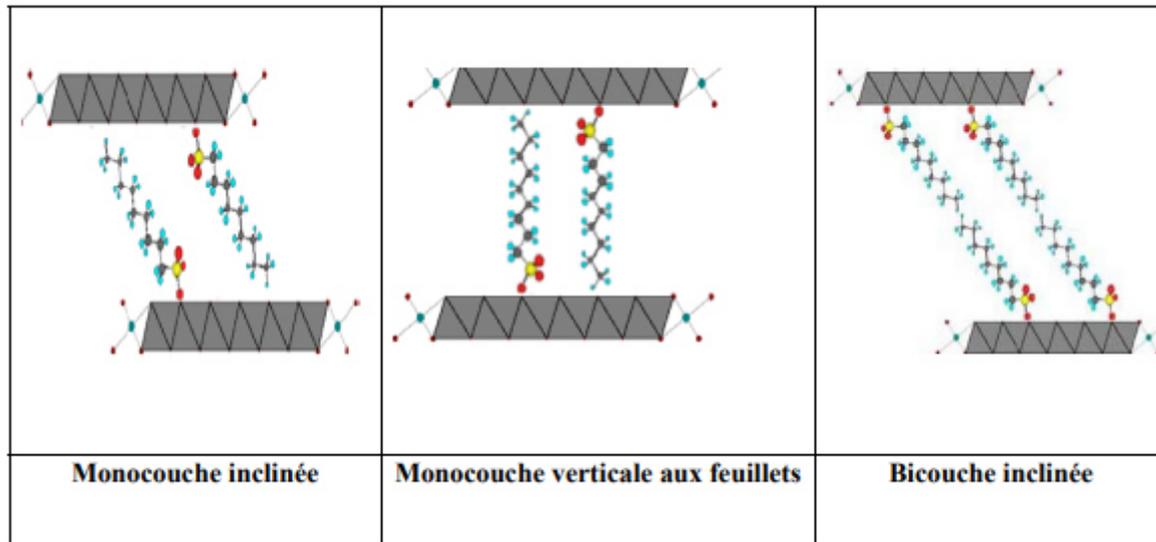


Figure 16 : Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires [109]

2-Les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires**a) Surface spécifique**

La surface spécifique des HDL est un paramètre très important, elle est égale 50-80 m² /g pour les hydrotalcites non calcinés [110]. Alors que cette valeur augmente considérablement pour les phases d'hydrotalcites calcinées.

b) Capacité d'échange anionique (CEA)

Une des propriétés les plus intéressantes des hydroxydes doubles lamellaires est leur capacité d'échanges anioniques qui permet d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions : anions carbonate [111], nitrate [112], chlorure, anions organiques, complexes anioniques oxo-anions, biomolécules. Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles exprimée en

(meq /100g), elle est comprise généralement entre 200 et 500 mol / kg (2 à 5 meq /g), et varie en fonction de la valeur du rapport molaire x [113]

La capacité d'échange anionique (CEA,) dépend de la valeur de x et peut être définie dans le cas d'un anion monovalent par l'équation suivante :

$$C.E.A = \frac{x \times 10^5}{FW} \text{ (meq/100 g)} \quad (18)$$

Où: FW est la masse moléculaire et est calculé selon:

$$F.W = (MMII + 46) + (MMIII + MX - MMII) x. \quad (19)$$

Ce paramètre est calculé en prenant en compte une occupation totale des sites cristallographiques interlamellaires restants (2/3) par les molécules d'eau, soit $0.66 H_2O/$ Métal [114].

c) Les différentes voies de synthèse des HDL

Plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès pour synthétiser les hydroxydes doubles lamellaires : la coprécipitation, l'échange ionique, la reconstruction basée sur le prétendu "effet de mémoire", la synthèse par voie électrochimique, la synthèse sol-gel et le vieillissement en conditions hydrothermales [115]. Les caractéristiques principales de chacune d'entre elles sont rappelées ci-dessous

❖ Coprécipitation à pH constant

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels 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 [116]. Le tableau I-3 reporte les pH de précipitation, et éventuellement de redissolution, des hydroxydes des cations les plus couramment rencontrés dans les hydroxydes doubles lamellaires

Tableau 6.:pH de formation de certaines phases HDL. [117]

HDL	pH
Zn ₂ Cr-Cl	6,5
CuCr-Cl	5,5
Zn _R Al-Cl	7,0-9,0
Mg _R Al-Cl	8,0-10
Ni _R Cr-Cl	10,0-13,0
Ca _R Al-Cl	11,0

Dans cette méthode, il est possible d'agir sur les réactifs et sur les conditions expérimentales. La composition du produit obtenu va ainsi dépendre de la nature, du rapport des cations métalliques, et des concentrations des solutions de départ. Elle va également être conditionnée par le solvant, la température [118], et l'atmosphère du milieu de synthèse (air ou azote). Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne cristallinité des phases.

Afin d'éviter l'intercalation des carbonates, la synthèse est réalisée sous atmosphère exempte de CO₂, selon la réaction suivante [119] :



❖ Construction de la charpente hydroxylée

Ce processus est basé sur la précipitation contrôlée de solutions ou de suspensions aqueuses contenant à la fois les cations métalliques destinés à prendre place dans la charpente hydroxylée et les anions destinés à occuper les domaines inter lamellaires.

Dans ces conditions il y a simultanément construction des domaines inter lamellaires constituées d'anions et de molécules d'eau et du feuillet. Les conditions de préparation affectent énormément la cristallinité et la morphologie des HDL (contrôle de pH, Température, vitesse d'ajout des réactifs...) [120]. Le choix du pH de précipitation est primordial, il doit être supérieur ou égal au pH pour lequel l'hydroxyde le plus soluble précipite.

Il est généralement entre 8 et 12 [121], une gamme pour laquelle, la plupart des hydroxydes de métaux usuels précipitent. La formation d'une phase solide à partir d'une solution fait intervenir deux processus qui sont la nucléation et la croissance cristalline.

Selon la théorie de cristallisation, la vitesse de nucléation ou de formation de germes du précipité est directement proportionnelle à la sursaturation du milieu [121].

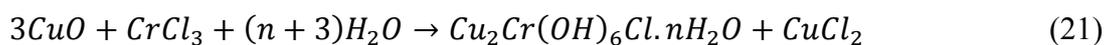
Un faible niveau de sursaturation conduit à la formation d'un nombre peu élevé de germes (un faible nombre de centres de croissance cristalline) et par conséquent, on aura la formation d'un précipité de grosses particules. Inversement, des degrés plus élevés de sursaturation, conduisent à la formation d'un nombre plus élevé de germes, donc le précipité est formé de particules de taille plus faible.

❖ **Cristallisation**

Grâce à l'étape de maturation qui consiste à un mûrissement ou vieillissement du gel à la température ambiante ou par un traitement hydrothermal, la transformation de la phase amorphe en une phase cristalline est réalisée. Ce traitement hydrothermal conduit à des produits de synthèse nettement mieux cristallisés, il peut être réalisé à des températures inférieures ou supérieures à 100°C [122]. Parfois cette méthode est limitée et certains hydroxydes doubles lamellaires ne peuvent pas être obtenus par coprecipitation ; cela est dû notamment à la complexation des métaux présents dans la solution [123]. La préparation se fait alors par d'autres voies indirectes telles que celle de l'échange anionique.

❖ **Méthode « Sel+Oxyde »**

Cette technique mise au point par Boehm et al [124, 125] est basée sur un ajout très lent d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique. Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériau HDL de composition [Cu₂-Cr] donnant lieu à des produits bien cristallisés [126]. La réaction peut s'écrire de la façon suivante :



❖ **Méthode de Sol – Gel**

Segal, 1984, définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel [127].

Cette méthode a été employée au début par Lopez et al, 1996 pour la préparation de la phase Mg-Al. La synthèse de la phase HDL Mg/M(III) (M = Al, Ga, In) a été préparée à partir de l'éthoxyde de magnésium et l'acétylacétate du métal trivalent [128]. En premier l'alkoxyde est dissout dans un mélange d'alcool/acide (35% dans une solution aqueuse). La solution

contenant l'acétone et l'acetylacetonate de M(III) est ensuite rajoutée, et le pH est ajusté avec une solution d'ammoniaque le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la formation d'un gel, ce dernier est isolé par filtration, lavé et séché [129]. Récemment, certains hydroxydes doubles lamellaires ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'hydrolyse lente d'alkoxyde de métaux [130]

❖ La méthode Urée

La méthode urée a été développée pour obtenir une taille de particules monodisperses. Le protocole consiste à utiliser une base retard comme l'urée de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à 70°C, l'urée se décompose et libère des OH⁻ qui vont réagir avec les sels métalliques. Plus la température est élevée et plus la précipitation de la phase hydroxyde double lamellaire sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la coprécipitation. L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération in situ d'anions carbonates facilement intercalés dans les hydroxydes doubles lamellaires [131].

❖ Echange anionique

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des hydroxydes doubles lamellaires, la réaction d'échange qui est une réaction topotactique [132], C'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont rompues (Voir Figure. 17). Pour réaliser l'échange, il faut mettre une quantité d'argile anionique contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant.

Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant $CO_3^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ [133, 134].

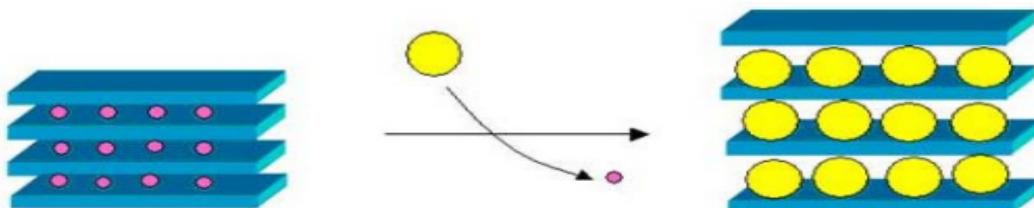


Figure 17. Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires [132]

❖ Calcination – Reconstruction

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires [135, 136].

Pour cela, il faut que l'espèce anionique présentée initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de composition stable avec les métaux présents.

La phase hydroxyde double lamellaire précurseur le plus adapté est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler. Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante [137].

d) Influence des conditions de synthèse

La structure des argiles anioniques, est souvent influencée par plusieurs conditions, parmi lesquelles on peut citer, la nature des couples métalliques et leurs rapports molaires M^{2+}/M^{3+} , le pH de la solution et la température de cristallisation.

e) Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires tels quels ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques (composition variée, synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée...), ce qui leur confère des potentialités d'application larges et diverses. Ils suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental [138], parmi lesquels on peut citer :

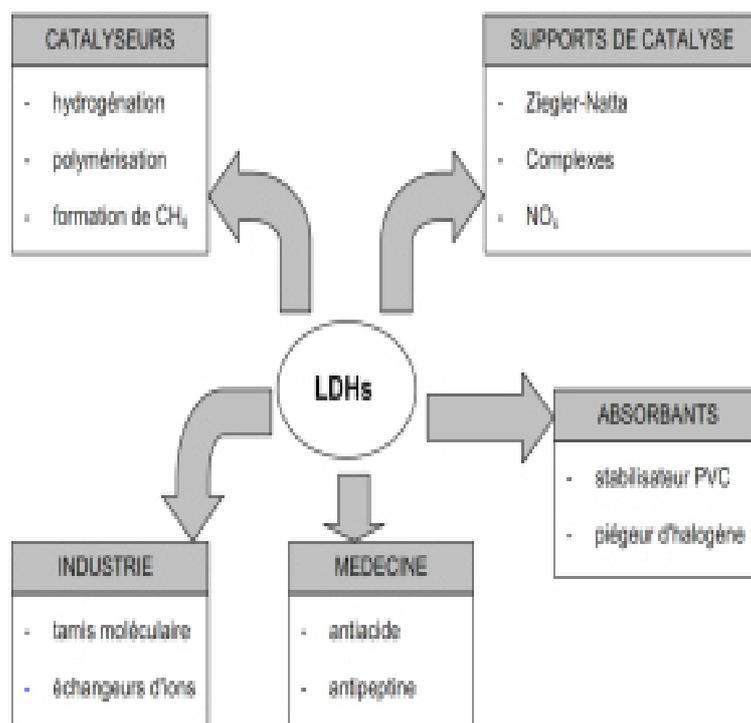


Figure 18. Divers domaines d'applications des HDL [139]

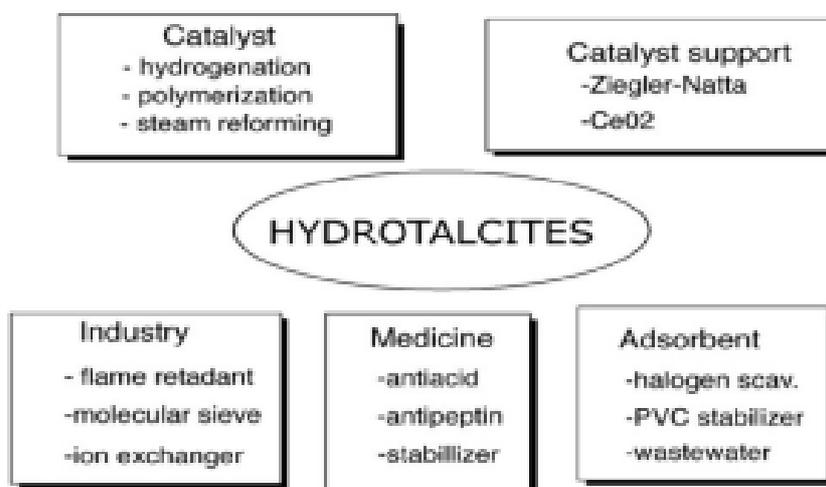


Figure 19. Divers domaines d'applications des Hydrotalcites [140]

✓ Précurseurs en catalyse

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température [141]. Par simple activation thermique, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques (de par leur composition) [142].

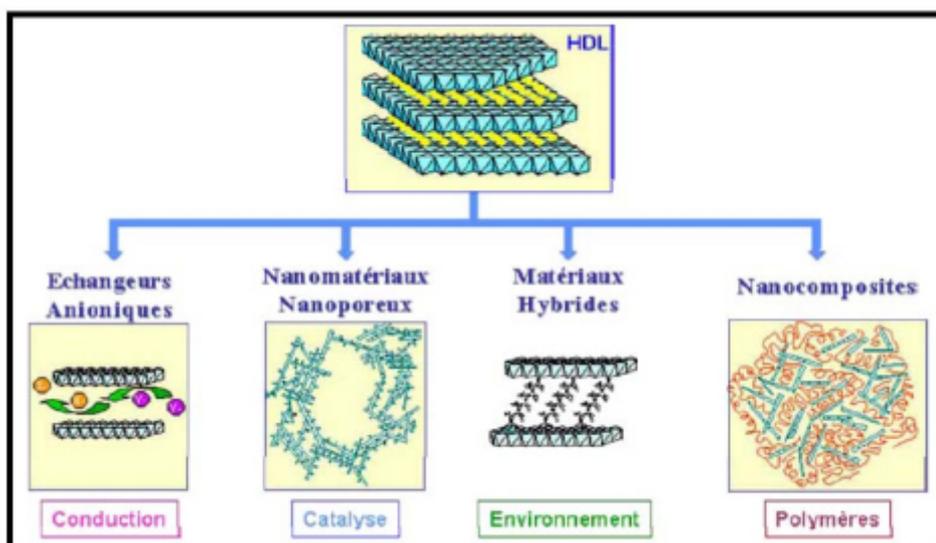


Figure 20. Les différents domaines d'application des HDLs [143]

Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de 100- 200 m² /g et résultent de la présence de mésoporesintercristallites. Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les hydroxydes doubles lamellaires en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux [144], par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la polymérisation et la condensation aldolique [145,146]. L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement a orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides. Les phases de types Mg-Al ont été les plus étudiées dans des réactions telles que la condensation aldolique, l'estérification et l'isomérisation de doubles liaisons. D'autre part, les hydroxydes doubles lamellaires contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir) sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnels [145-147]. Dans le même contexte, de nombreux travaux

ont porté également sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques [148]

✓ Applications en médecine

Les hydroxydes doubles lamellaires sont depuis longtemps utilisés comme agents anti-inflammatoires [149,150] et ils ont été également envisagés pour la fixation des ions phosphate du fluide gastro-intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie [151]. Plus récemment, compte tenu de leur biocompatibilité, certains hydroxydes doubles lamellaires comme l'hydrotalcite ont été incorporés dans des formulations pharmaceutiques en tant que matrices de molécules pharmaceutiques telles que l'anti-inflammatoire fenbufen [152] ou l'acide hydroxyethylidene-1,1-diphosphonique (HEDP) [153]. Dans ces applications, ils interviennent dans la préservation des molécules pharmaceutiques lors de leur stockage mais ils peuvent aussi jouer un rôle dans le contrôle de leur lieu de libération, c'est à dire là où elles doivent agir dans l'organisme [154].

✓ Applications biochimiques

Certains hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible, cette dernière est ensuite libérée par simple dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire [155]. Afin de leur permettre d'acquérir une stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, les vitamines A, C et E sont intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al par la méthode de coprécipitation [156].

✓ Application pour l'immobilisation d'enzymes

Les hydroxydes doubles lamellaires sont également très intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes [157,158]. Ils apparaissent comme des matériaux uniques pour cette application qui présentent dans la majorité des cas des points isoélectriques bas et des charges de surfaces globalement négatives. Comme le montre la Figure. I. 7, différents procédés sont décrits dans la littérature pour la préparation des nanohybrides Enz-HDL en fonction des matrices HDL, des enzymes et de leur application [159]. Le principe consiste à l'immobilisation d'une grande quantité d'enzyme avec le maintien de son intégrité structurale et donc de son activité et de permettre la diffusion du substrat de l'enzyme. La versatilité de propriétés acido-basiques, dépendante du couple *MII/MIII*, permet de choisir la matrice

d'immobilisation la mieux adaptée au pH d'activité optimum de l'enzyme. Ces différentes méthodes d'immobilisation peuvent être résumées comme étant

- L'adsorption des biomolécules à la surface des plaquettes d'hydroxyde double lamellaire du type ZnAl-Cl, MgAl-Cl ou HDL-dodecylsulfate et dodecylsulfonate. L'utilisation de particules colloïdales d'HDL (MgAl-lactate, NiAl-NO₃) favorise l'adsorption des biomolécules. La biomembrane peut être stabilisée par une étape supplémentaire de réticulation chimique des biomolécules. Des composites HDL/ (chitosan, polyacrylicacideco-acrylamide) ont également été utilisés comme matrices d'immobilisation d'enzymes.
- Les méthodes de reconstruction à partir de phases hydroxydes doubles lamellaires délaminées ou calcinées.
- Le greffage chimique avec un hydroxyde double lamellaire intercalé par du glutamate
- Le confinement des biomolécules lors de la préparation du matériau par coprécipitation ou électrogénération.

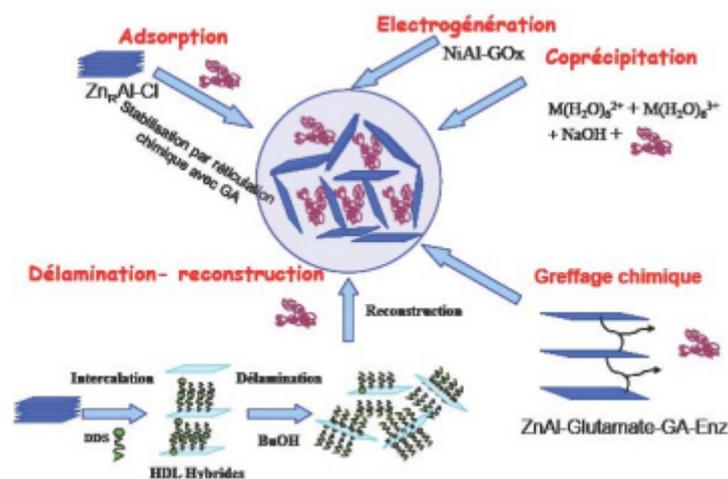


Figure 21. Méthode d'immobilisation des enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires [159]

Immobilisation de polluants

Grâce à leur capacité anionique élevée, les HDL montrent aussi un intérêt pour l'adsorption de molécules polluantes pour l'environnement.

Le piégeage de divers polluants aqueux tels que le 2,4,6-trinitrophénol (TNT) [160] et le dodécylbenzylsulfonate (DBS) [161], par des composés hydroxydes doubles lamellaires [Mg₃-Al-Cl] et [Mg₃-Al-CO₃] et leurs produits calcinés a pu être mis en œuvre par échange anionique ou procédé de calcination/reconstruction. Lors de l'échange, il est préférable

d'utiliser un précurseur chloré que carbonaté. L'affinité des carbonates pour les hydroxydes doubles lamellaires favorise la stabilité de l'anion entre les feuillets et empêche la substitution avec d'autres composés anioniques

D'autres études ont montré les capacités des hydroxydes doubles lamellaires $[MgR - Al - X]$ avec $X = CO_3^{2-}, Cl^-, NO_3^-$ à adsorber des herbicides [162] (acide 4-chloro-2 méthylphénoxyacétique), le glyphosate [163]. L'adsorption est influencée par le pH, la capacité d'échange anionique de la matrice, et la nature de l'anion intercalé. L'adsorption de cette molécule a lieu par échange anionique. Les molécules sont alors stabilisées par intercalation dans le matériau. Ces résultats confirment l'intérêt porté sur les hydroxydes doubles lamellaires comme adsorbants de polluants. De plus, en fonction de la nature du composé nocif, il est possible d'adapter les conditions de piégeage (pH, température, nature de la matrice, technique d'adsorption, durée) pour une meilleure efficacité.

Limites de leur application

Malgré les propriétés remarquables des HDL, leur utilisation est restreinte. Les raisons sont [146]:

- ✚ Leur grande affinité pour les carbonates (due à la dissolution du CO_2 de l'air ambiant).

En effet, les HDL formées avec les carbonates sont les plus stables et des échanges anioniques peuvent être difficiles voire impossibles, pour des applications environnementales, les contre-ions tels que les nitrates ou les chlorures contenus dans les HDL utilisés pour la sorption d'anions sont considérés comme des polluants

- ✚ Les réactions d'échanges anioniques nécessitent une concentration de l'anion à piéger deux à cinq fois supérieures à la stœchiométrie nécessaire à la réaction,
- ✚ Une solubilité potentielle dans l'eau des HDL. Elle est dictée par la solubilité du sel du cation divalent, et,

Les HDL formés à partir de l'anion polluant doivent être moins solubles que l'HDL original.

I.2 Les nano composites naturels

a) Définition

Une large variété de nanostructures et nano composites existe déjà dans la nature comme les os, les toiles d'araignée ; certaines bactéries parviennent également à fabriquer des nanostructures.

Les nanobiocomposites naturels ont une structure à l'échelle du nanomètre, à l'image de celle de certains coquillages, dite de brique constituée de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium. Ces structures naturelles sont constituées de blocs élémentaires nanométriques de nature différente et entrent, de ce fait, dans la classification de nanocomposites.

La plupart des nanocomposites organiques/inorganiques naturels s'auto-assemble suivant deux types de mécanismes :

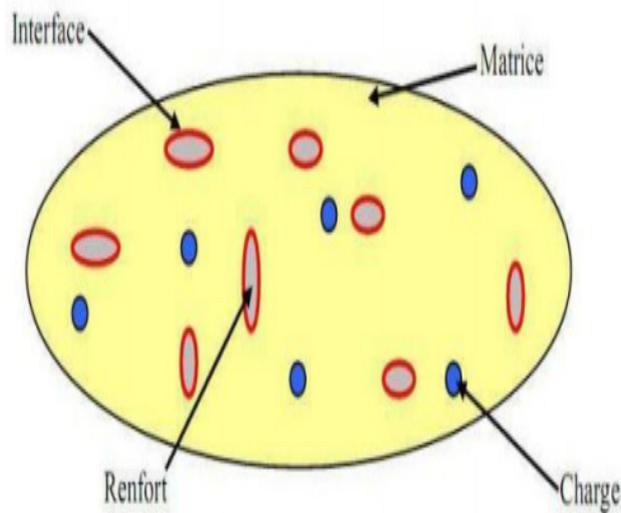
- Formation préalable de la structure organique puis nucléation et croissance de la phase minérale. Ce mécanisme s'applique à la plupart des composites biologiques. La matrice organique peut cependant se restructurer et se réorganiser pendant la formation de la phase minérale, se rapprochant ainsi du second mécanisme.

- Assemblage simultané des matériaux organiques et inorganiques. Certains matériaux entièrement organiques ou inorganiques (comme les dents) peuvent faire intervenir, lors de leur synthèse, divers types de matériaux qui ne se retrouvent pas dans leur structure finale. Les exemples les plus simples de nanocomposites naturels sont des composants biologiques qui fabriquent des nanoparticules au sein même de leur structure cellulaire. Certaines graminées provoquent la précipitation/condensation de nanoparticules de SiO₂ sous différentes formes (bâtonnets, feuillet).

Les organismes biologiques peuvent fabriquer des nanostructures (épines d'oursin, os, coquillages,...) qui présentent un degré de complexité supérieur à celui des nanoparticules mentionnées précédemment. Les chimistes essaient par biomimétisme de reproduire en laboratoire ces organisations naturelles complexes et souvent très hiérarchisées. Certaines bactéries provoquent la précipitation de minéraux dont la structure est guidée par des protéines à la surface de ces dernières.

b) historiques Des nanocomposites synthétiques

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux très anciens que l'on peut considérer comme des nanocomposites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement. Par exemple certaines colorations de peintures mayas [165] sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe, ou bien encore le lustre de certaines poteries de la renaissance italienne [166] est imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Cette poudre de carbone fabriquée par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur est constituée de particules de 0,01 à 0,4 micromètres tandis que le diamètre moyen des agrégats varie de 0,1 à 0,8 microns. Le noir de carbone est utilisé comme agent de renforcement dans les produits à base de caoutchouc tels que les pneus, boyaux, bandes transporteuses, câbles ou encore de pigments noirs dans des encres, peintures, enduits, céramiques, plastiques. Il sert également à la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures ou à des produits antistatiques.

**Figure 22. Matériaux composites [167]**

e) Présentation des nano-charges (renforts)

Le renfort a pour rôle de supporter l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite grâce à ses caractéristiques mécaniques élevées (modules et limite d'élasticité, résistance mécanique...) et d'améliorer des propriétés physiques, tels que les comportements au feu, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre les propriétés mécaniques élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.). Le schéma suivant montre les différents renforts

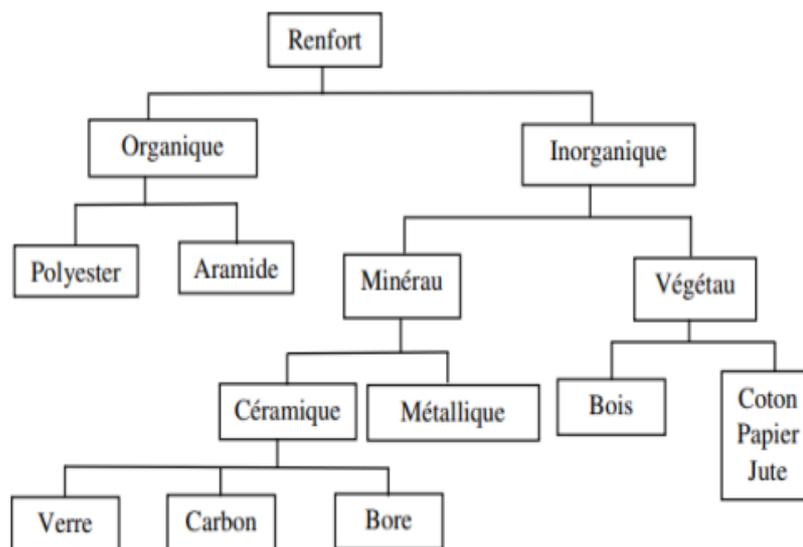


Figure 23. Principaux matériaux de renfort.

f) Présentation de la matrice

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres [168-169]. Généralement, c'est un polymère ou une résine organique [170]. On peut retrouver dans l'organigramme ci-dessous, les différentes familles de matrice, Le schéma suivant montre les différentes matrices :

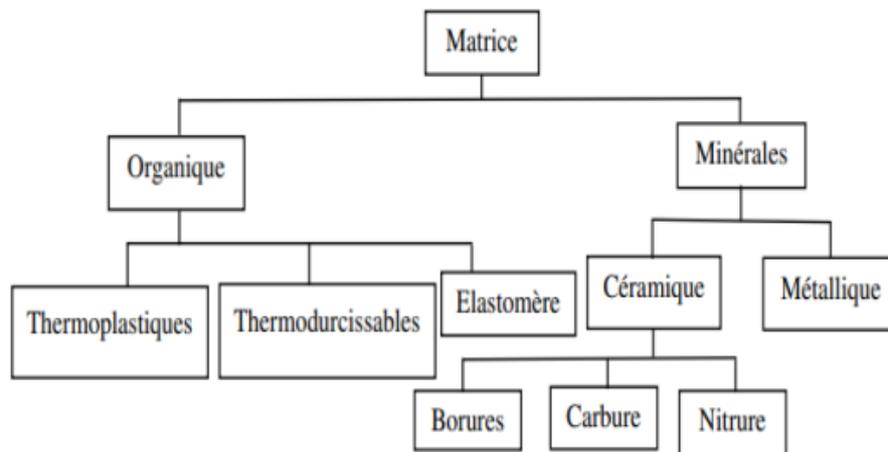


Figure 24. Différentes familles de matrices

Classification des nanocomposites

1 Nanocomposites à matrice céramique

Un exemple de nanocomposites à matrice céramique (cmc) est celui à matrice Al_2O_3 renforcée par des nanoparticules de SiC [171], la Figure I.4 les différentes applications (cmc).

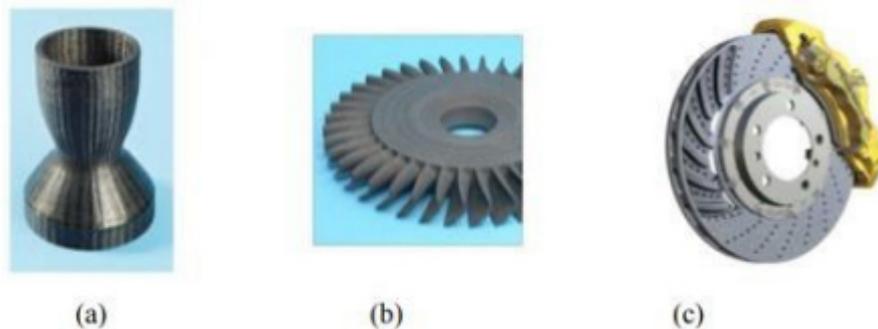


Figure 25. Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial, (b) le disque à aubes d'une turbine (image GE Energy), (c) un disque de frein haut de gamme (image Porsche) [172]

2 Nanocomposites à matrice métallique



Figure 26. Exemples d'applications des composites à matrice métallique [172]

3 Nanocomposites à matrice polymère

On peut classer les nanocomposites à matrice polymères en quatre sous familles selon le type de la nano charge incorporée dans la matrice (Figure I.6) et leur intérêt scientifique. Il est très connu que les nanocomposites à base des nano charges carboniques et ceux à base d'argiles sont les plus étudiés et les plus répandus dans le domaine industriel.

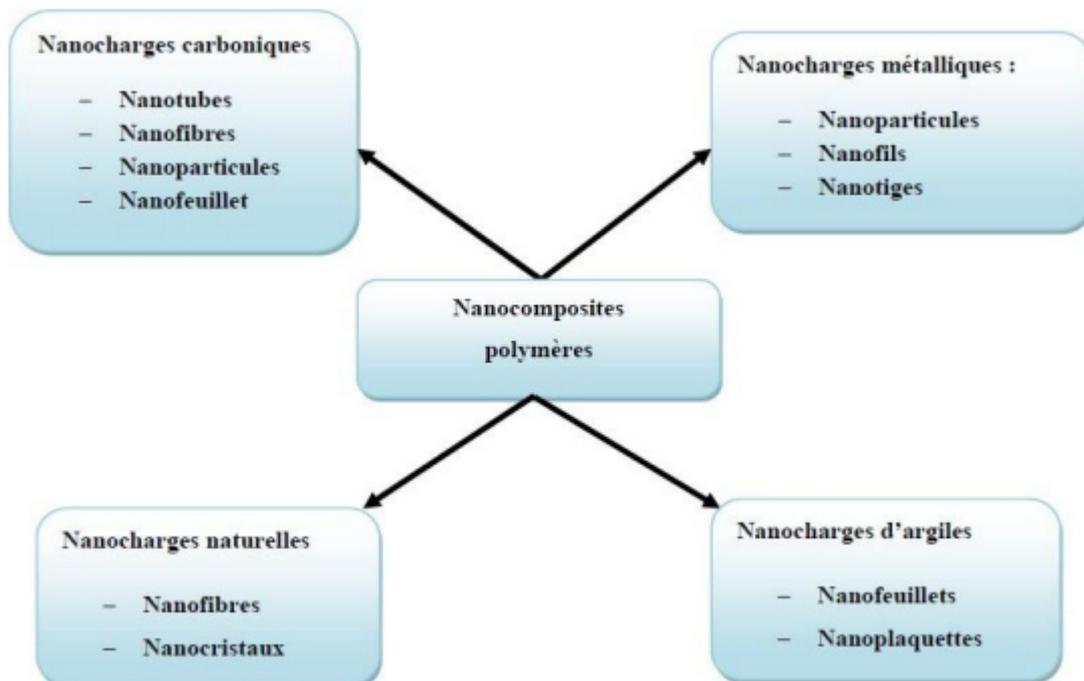


Figure 27. Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nano charge [173]

Les nanocomposites polymères contenant des nano charges carboniques forment la plus grande famille de nanocomposites à matrice polymère dû à leurs propriétés spécifiques qui

peuvent être atteintes à des faibles pourcentages de nano charges. Les fibres et le noir de carbone sont bien connus pour leur pouvoir renforçant.

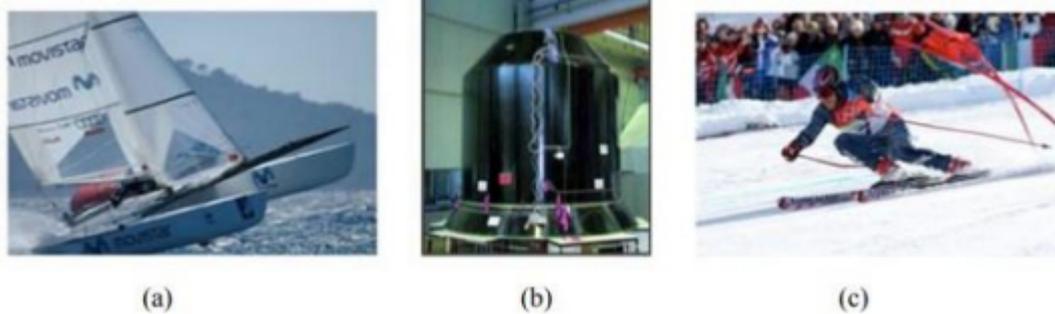


Figure 28. Quelques applications des CMO "haute performance" : (a) un catamaran, (b) le support de la charge utile d'Ariane 5, (c) skieur (skis de compétition) [174]

Les différents types de composites argile/polymère

Trois types de nanocomposites (Fig. 1) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés :

1. **Micro composite** : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des micros composites.
2. **Nano composite intercalé** : une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.
3. **Nano composite exfolié** : ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites[175].

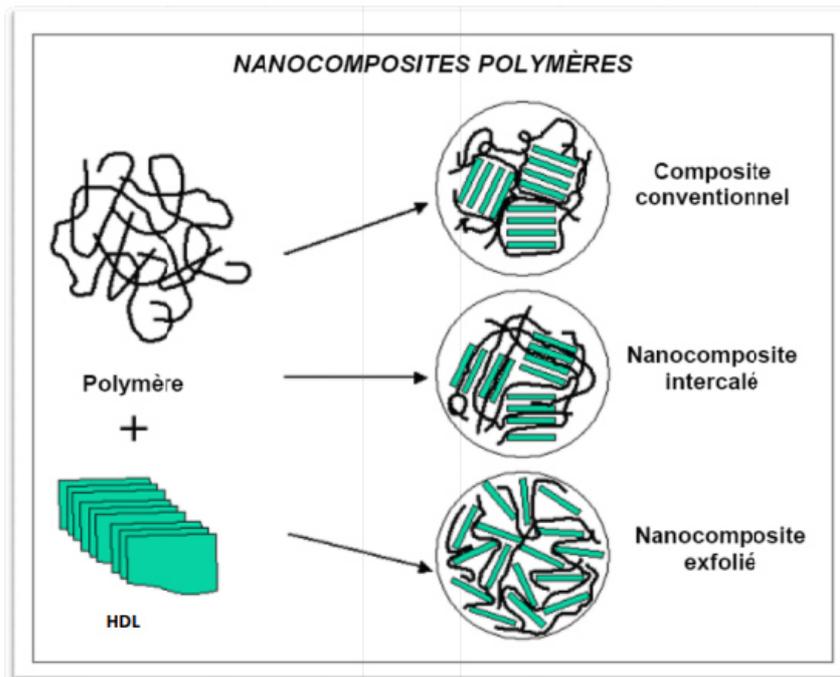


Figure 29. Schema de formation d'un nanocomposite polymères [176]

La dispersion (Fig. 2) traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène et reproductible des nano-renforts [176].

- 1 : Mauvaises dispersion et distribution
- 2 : Mauvaise dispersion et bonne distribution
- 3 : Bonne dispersion et mauvaise distribution
- 4 : Bonnes dispersion et distribution

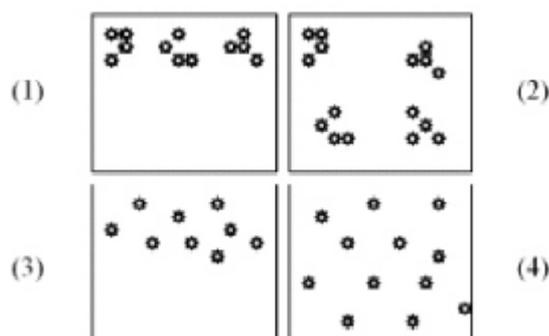


Figure 30 : Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites [177]

I.3 Charbon actif

Généralement, le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [171, 172]

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particuliers les composés organiques volatiles COV [173]. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse [172]. La figure II.2 représente la structure du charbon actif

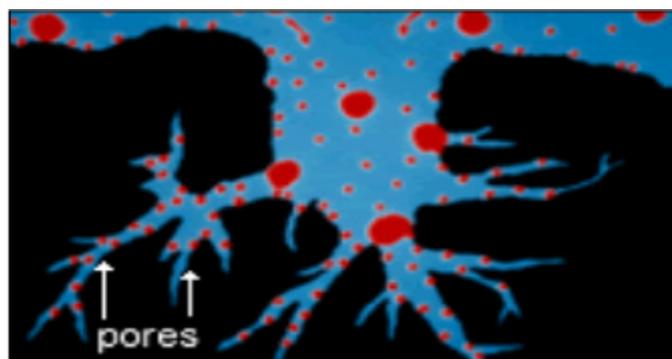


Figure 31 : Structure d'un charbon actif [172].

Le charbon actif ou encore charbon activé est une poudre noire et légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse (figure II.3). C'est en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant [173]. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 1500 m²/g et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [173].

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif:

- Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés par manométrie d'adsorption-désorption (sous azote à 77 K).
- La surface spécifique d'un adsorbant qui est une surface par unité de masse (m^2/g), représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de (BET) .

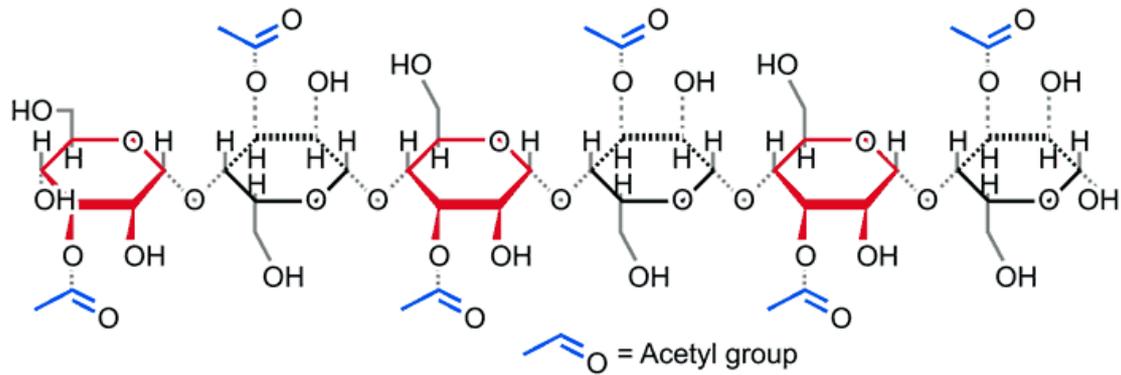


Figure 32 : Structure chimique de charbon actif d’aloevera [173].

Introduction

Ce chapitre est consacré aux différents réactifs et matériels utilisés ainsi que la description de l'ensemble des procédures expérimentales effectuées pour différentes méthodes d'extraction en milieux aqueux. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

Deux méthodes ont été utilisées lors de ce travail pour la détection des quantités adsorbées à savoir:

- La méthode conductimétrique et
- La spectrophotométrie UV/V

1. Réactifs chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors de ce mémoire sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau 7 : Réactifs utilisés lors du travail expérimental sont

Réactifs	Masse molaire en g/mol	Provenance
Sulfate de fer $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	399,88	Sigma-Aldrich
Sulfate de cobalt $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	281,09	Biochem
Hydroxyde de sodium NaOH	40	Biochem
Carbonate de sodium Na_2CO_3	105,99	Biochem
Sulfate de fer $FeSO_4 \cdot 1,5H_2O$	151,91	Riedel-de Haën
Sulfite de sodium $Na_2S \cdot 9H_2O$		Biochem
Chlorure de fer $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270,33	Biochem
Alizarine Yalow -G	287,23	BDH
Acétate de sodium CH_3COONa	82,03	Biochem
Nitrate de sodium $NaNO_3$	84,99	Panreac
Acide chlorhydrique HCl	36,458	Riedel-de Haën
Chlorure de sodium NaCl	58,44	Biochem

2 Appareils et verreries utilisés

Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, ballon tricol, burette, ...) et de mesure

(Fiole jaugée, pipette, éprouvette,).

Tableau 8 : Verreries ordinaires

Matériel	Fournisseur
Conductimètre	Adwa
Spectrophotomètre UV/V	Visible Optizen 3220 UV
Plaque agitatrice avec régulatrice de température	Velpscientifica
pH mètre muni d'une électrode en verre combinée	Adwa
Centrifugeuse HETTICH	Centrifugeuse HETTICH
Balance analytique	SCALTEC BC1
Four	VMK 1800
Etuve	Gel 2002

TECHNIQUES DE CARACTERISATION d'un HDL

Caractérisation texturale

La connaissance des propriétés structurales et texturales d'un charbon actif dans la pratique est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes car la taille des particules et leur porosité ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites actifs. La structure poreuse d'un adsorbant peut être caractérisée expérimentalement à partir d'une isotherme réalisée classiquement par manométrie d'adsorption à l'azote liquide à 77K [181]. Cette démarche permet d'accéder à des informations essentielles telles que :

- La surface spécifique
- Le volume poreux
- La forme des pores
- La taille moyenne des pores

Caractérisations physico-chimiques

. Diffraction par rayon X (DRX)

Cette caractérisation a pour but d'étudier la structure cristalline des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des grains. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes des dépôts.

Les techniques de diffraction des rayons X sont des outils de prédilection pour l'analyse des problèmes de cristallographie. Elles ont pris leur essor à partir de 1912 dates à laquelle M.von LAUE et ses collaborateurs ont réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal. La technique a évolué très rapidement, cependant il a fallu attendre les récents progrès informatiques pour que la technique de diffraction sur poudre (donnant des

diagrammes bien plus complexes) puisse être appliquée de façon usuelle à la résolution de structures cristallines complexes.

Principe de mesure de diffraction de rayon X

Lorsque le faisceau de rayons X monochromatique émis par le tube est dirigé et limité par une fente de divergence afin de contrôler la surface de l'échantillon situé au centre du goniomètre.

Le faisceau est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. L'anode du tube à Rayons X, les cristallites de l'échantillon participant à la diffraction et la fente du détecteur se trouvent sur le cercle de focalisation.

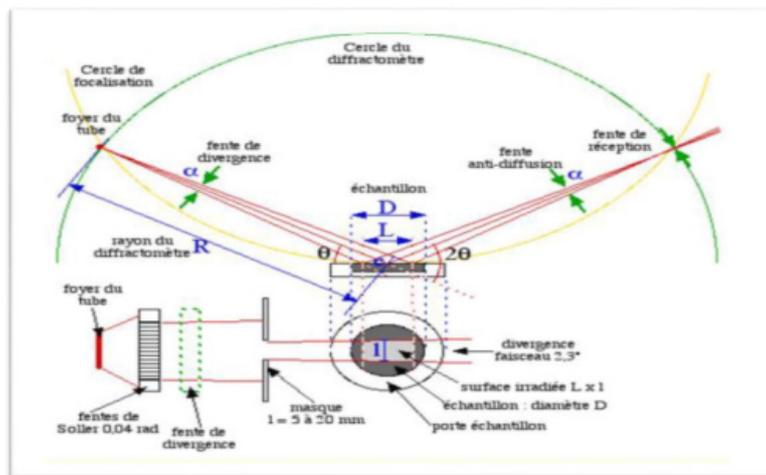


Figure 33: Dispositif expérimental de diffraction des rayons X [182] .

Les Rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction : $I = f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse [182].

Loi de Bragg

Si l'on calcule les directions dans les quelles on a du signal Figure (II.6), on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans, alors les interfaces sont conductrices. Si :

$$2d\sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Avec :

n : entier, ordre de diffraction

d : distance entre les plans (hkl)

θ : demi-angle de déviation

λ : longueur d'onde des rayons X .

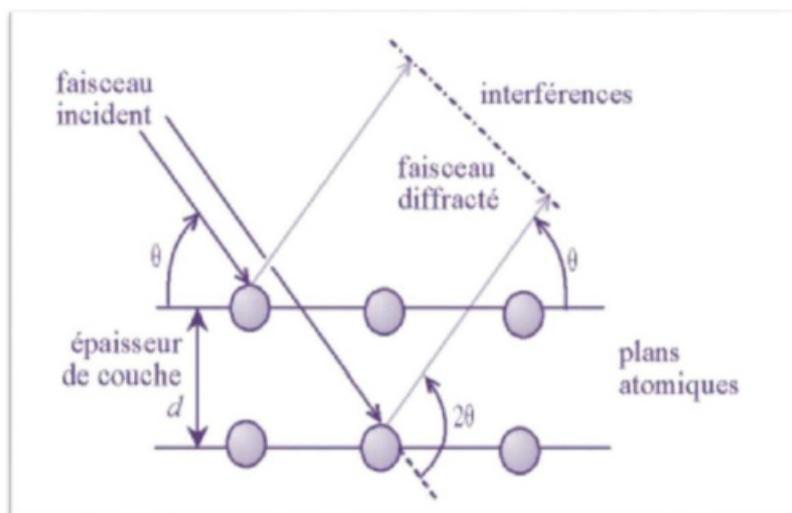


Figure 34 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (hkl), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques. Le dépouillement se fait à l'aide des fiches (ASTM) contenant la structure cristalline de chaque matériau avec l'ensemble des raies (en fonction de l'angle θ) et leurs intensités relatives. Dans notre étude,

. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une analyse complémentaire de la diffraction des rayons X. Cette technique est très convaincante essentiellement lors de l'échange anionique dans les hydroxydes doubles lamellaires car elle permet de confirmer la nature de l'anion intercaler [183, 184]

Elle est également utilisée pour une estimation quantitative du rapport de l'anion entrant sur l'anion sortant pour suivre l'échange anionique [185] Selon Serna et al, 1982 l'analyse infrarouge des hydroxydes doubles lamellaires consiste à étudier indépendamment les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires et des groupements hydroxyles OH d'une part et les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques d'autre part. De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique aux alentours de 1360 cm^{-1} .

3. Effluent choisi dans ce mémoire

Le jaune d'alizarine GG est une poudre brun orangé d'un poids moléculaire de 309,22. Il est parfois également connu sous le nom de Mordant Yellow 1. Le jaune d'alizarine GG est un composé chimique avec un pic d'absorption à 355 nm.

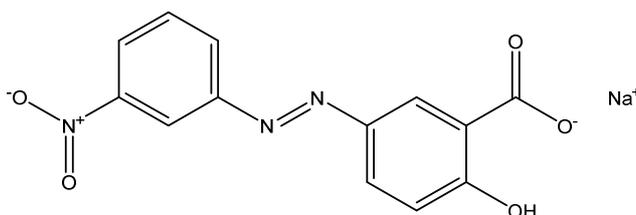


Figure 35 : Formule développée de l'alizarine



Figure 36. Les propriétés physico-chimiques du jaune d'alizarine sont réunies dans le tableau

Tableau 9 : Propriétés physicochimiques d'Alizarin Yellow-G [186]

Nom IUPAC	5-(p-nitrophényl)azo 2-hydroxy-benzoate de sodium
Formule brute	$C_{13}H_{28}N_3NaO_5$
Masse molaire	287,23
PKa	11
Solubilité	12 g/L à 25°C
Teintes	Forme acide: Jaune Forme basique: Rouge
Toxicité	En cas d'incendie: Formation de NO_x , peut être dangereux par: ingestion, inhalation, ou absorption par la peau. Provoque des irritations

4. Préparation des solutions aqueuses d'Alizarin Yellow-G à 10^{-4} mole.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire une masse d'Alizarin Yellow-G = 0,28 mg. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution.

5. Description des méthodes de dosage

5.1. Dosage conductimétrique [187]

5.1. Solution électrolytique [188]

Une solution électrolytique est une solution qui conduit le courant électrique. Les porteurs de charges sont des ions présents dans la solution : les cations se déplacent dans le sens conventionnel du courant et les anions dans le sens inverse.

5.2. Conductance

Les transports de charges des cations et des anions sont mesurés à l'aide d'un conductimètre constitué d'un capteur [189] appelé cellule conductimétrique alimentée par un courant alternatif. Le volume V de la cellule conductimétrique est compris entre les parties immergées des plaques : $V = S.L$

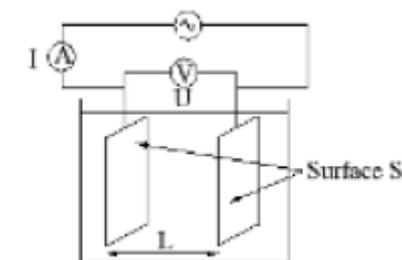


Schéma d'un conductimètre

Figure 37 : Cellule conductimétrique [190]

▫ La conductance de la cellule conductimétrique est définie par la relation :

$$G = \frac{I}{U} \quad (22)$$

▫ La conductance G est l'inverse de la résistance R de la cellule de conductimètre. Plus G est élevée, plus la solution électrolytique conduit le courant électrique.

$$G = 1/R \quad (23)$$

Où :

G : Conductance en Siemens (S)

U : Tension efficace en Volt (V)

I : Intensité efficace du courant en Ampère (A)

R : Résistance en Ohm (Ω)

5.3 Conductivité

5.3.1 Définition

La **conductivité spécifique** est définie comme étant la charge transportée par unité de temps, à travers une section sous l'influence d'un champ électrique unitaire exprimée en $S.Cm^{-1}$

$$\gamma = \gamma = \sum \gamma_i = \sum Z_i C_i u_i F = \sum Z_i C_i \lambda_i = \frac{q}{t} \times \frac{l}{U} \times \frac{l}{s} \quad (23)$$

Où:

Z_i : Charge de l'ion i

C_i : Concentration de l'ion i en mol/L

u_i : Mobilité de l'ion i en $m^2 V^{-1} s^{-1}$

F : Nombre de Faraday 96448 C/mol

λ_i : Conductivité équivalente ionique

q : Charge en Coulomb

t : Temps en s

5.3.2 Facteurs influençant la conductivité d'un électrolyte

La conductivité σ d'une solution électrolytique dépend de:

- ✓ La nature des ions présents dans la solution ;
- ✓ Leurs concentrations ;
- ✓ La température de la solution.

5.3.3 Courbe d'étalonnage par conductimétrie

La courbe d'étalonnage a été réalisée afin de déterminer la concentration du polluant, en utilisant l'Alizarin Yellow-G par conductimètre. On a réalisé des différentes concentrations connues avec précisions ($10^{-2}, 8 \times 10^{-3}, 6 \times 10^{-3}, 5 \times 10^{-3}, 4 \times 10^{-3}, 2 \times 10^{-3}, 10^{-3}, 2 \times 10^{-4}, 10^{-4}, 5 \times 10^{-5}, 10^{-5}$). La concentration 10^{-4} mol/L, appartenant à la droite sera utilisée le long de cette étude.

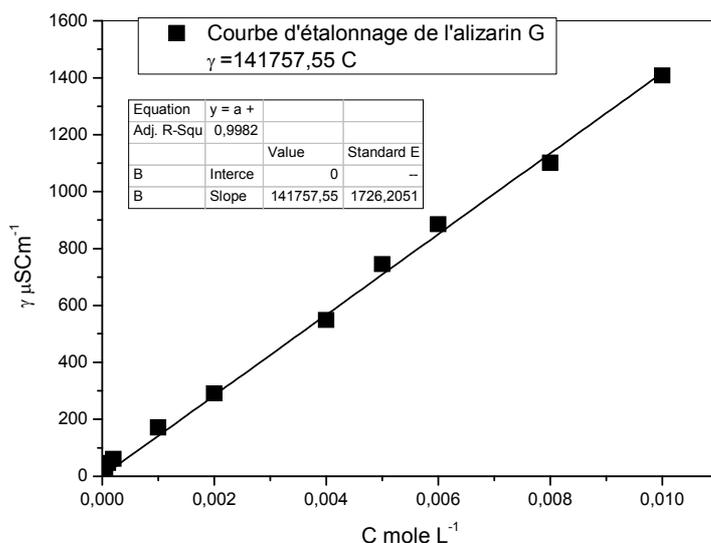


Figure 38. Courbe d'étalonnage de l'Alizarin Yellow-G

6. Méthode spectrophotométrique

6.1 Principe de la spectrophotométrie UV /Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log (I_0 / I) = (1 T /) = \varepsilon \times l \times C = k \times C \quad (24)$$

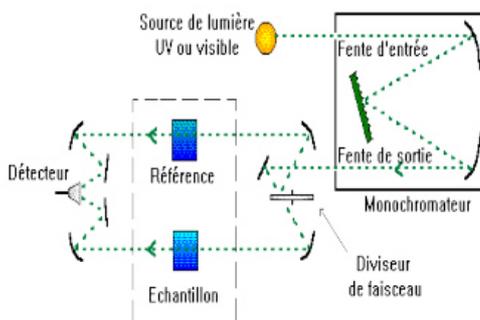


Figure 39 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre [191]

Avec :

T : Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé (mg.L^{-1}).

I, I₀ : Intensité du faisceau émergent et incident.

ϵ : Coefficient spécifique d'absorbance ($\text{cm}^2.\text{mg}^{-1}$).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

6.2 Courbe d'étalonnage

Diverses solutions filles de pesticide à différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère (0,01) M. on mesure leurs absorbances à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$) par spectrophotométrie UV-Visible. Une concentration de 10^{-4} M a été choisie appartenant à la droite d'étalonnage.

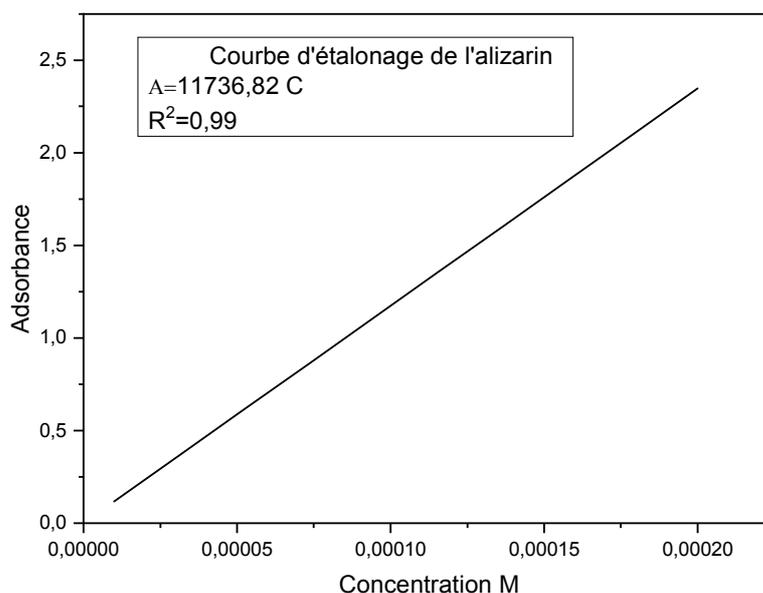


Figure 40. Courbe d'étalonnage de l'alizarin

Chapitre II: Synthèse et caractérisation des matériaux

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation de la phase HDL intercalée par des anions..... par la méthode de coprécipitation. Nous détaillerons la mise au point du protocole de synthèse de la phase [CoCuFe] ainsi que les phases : oxyde double lamellaire ODL et l'oxyde métallique mixte OMM. Enfin, nous nous sommes intéressés à la synthèse des matériaux composite CoCuFe@FeS et biocomposite CoCuFe@aloeV.

II.1 Synthèse du HDL CoCuFe

Les phases HDL CoCuFe intercalée par des sulfates sont préparées par coprécipitation directe, le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure... Une solution de sels métalliques préparée à partir d'un mélange avec le rapport 3... des solutions molaires de sulfates de (Co^{2+} , Cu^{2+}) 0,3M et Fe^{3+} 0,1M. Le mélange ainsi préparé est ajoutée en continu à débit constant dans un réacteur initialement rempli d'eau et maintenue sous agitation. Le pH du milieu réactionnel est maintenu à 10 et est contrôlé par l'ajout de soude et le carbonate de sodium dans le réacteur par l'intermédiaire d'une burette. La phase HDL précipitée est maintenue sous agitation tout au long de l'addition des sels métalliques. Le précipité est ensuite séparé par une série de centrifugations et de lavages ou par filtration, et séché à l'air à température ambiante.

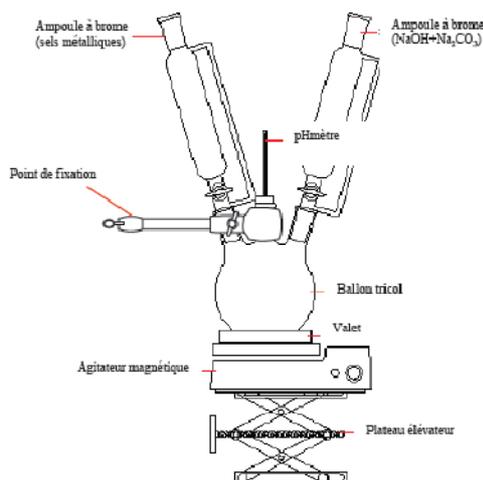


Figure 41. Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.

La solution de nitrates métalliques contenant M(II) et M(III) est placée dans une ampoule à Brome. La solution contenant les agents basiques, c'est-à-dire la soude (NaOH) et le carbonate de sodium (Na₂CO₃), est placée dans une seconde ampoule à brome. Les deux solutions sont ajoutées sous convection, dans un ballon tricol, le pH étant contrôlé à l'aide d'une sonde et maintenu constant à une valeur de 10. Afin d'obtenir des composés purs, les

précipités sont ensuite maintenus sous reflux à 75°C, puis sont filtrés et lavés à l'eau distillée afin de supprimer toute trace d'ions nitrates et d'ions sodium. Par la suite, le précipité est placé à l'étuve pendant 16 heures à 80°C.

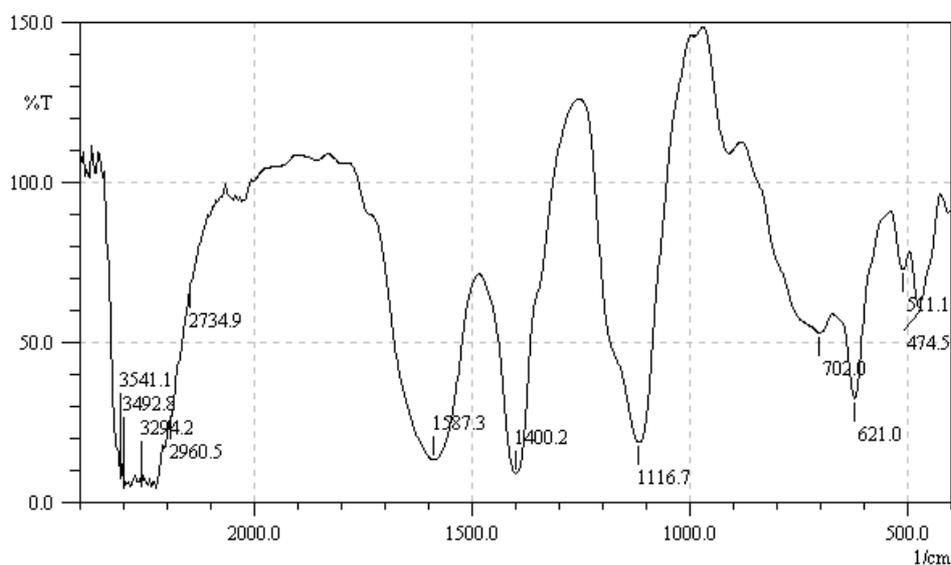


Figure 42. Spectre IRFT du CoCuFe [185]

La bande large entre 3100 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} est attribuée à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches. Le pic à 1587,3 cm^{-1} est due au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées [4] et la bande à 1400,2 cm^{-1} appartient au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans l'intercalaire des HDL. Un pic de faible intensité vers 2100 est attribué aux vibrations SO_4^{2-} . Des pics d'adsorption dans la plage de 500 à 800 cm^{-1} sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Co et Cu et Fe) [5].

II.2 Préparation de CoCuFe@ ODL

La phase CoCuFe obtenue est placée dans le four à une température de 200°C pendant 1^h30 avec un pas de 10°C/min. Après refroidissement à température ambiante, le solide obtenu est prêt pour différents tests. Cette étape est nécessaire pour éliminer les anions d'intercalation.

Caractérisation

a. Infrarouge à transformée de Fourier

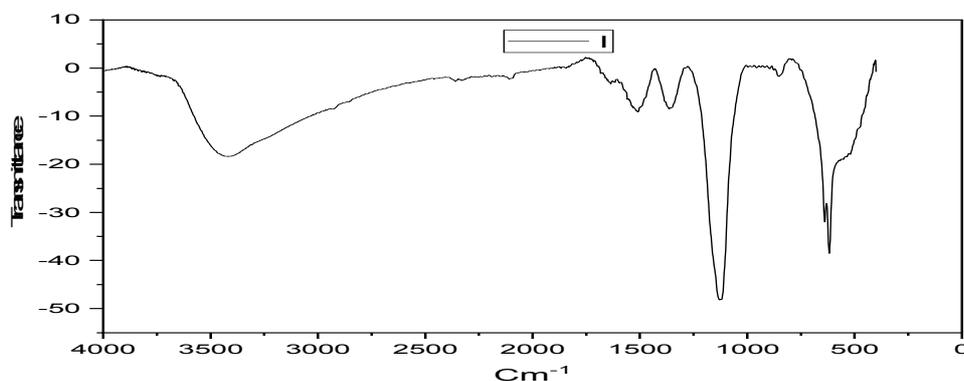


Figure 43. Spectre infrarouge à transformée de Fourier [185]

pH de Point de Charge Zéro (pHPCZ)

Le pHPCZ ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les HDLs . [185]

Protocole expérimental :

Un volume de 50 ml d'une solution de Na Cl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,1 g de adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 24 heures d'agitation le pHf (final) est mesuré. On trace le pHf (final) en fonction du pHi (initial). Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pHf} = \text{pHi}$ est le pHPCZ du biosorbant CoCuFe.

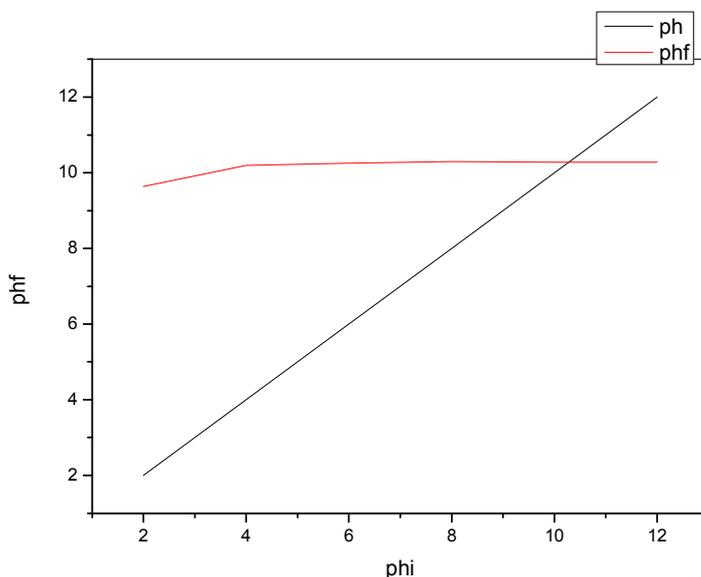


Figure 44. PZC=10

La valeur de pH au point de charge zéro (pHpzc) est obtenue à l'intersection du pH initial avec le pH finale. La figure 44 montre que le pHPCZ de biosorbant étudié est 10. À pH inférieur à 10 la surface de biomasse a une charge positive, tandis qu'au-dessus de pH 10 la surface a une charge négative.

II.3 Préparation du CoCuFe@ OMM

La phase CoCuFe obtenue est calcinée au four à 700°C pendant 1^h30 avec un pas de 10°C/min. Après refroidissement à température ambiante, le solide obtenu est prêt pour différents tests. Cette étape est nécessaire pour obtenir une phase différente des HDLs

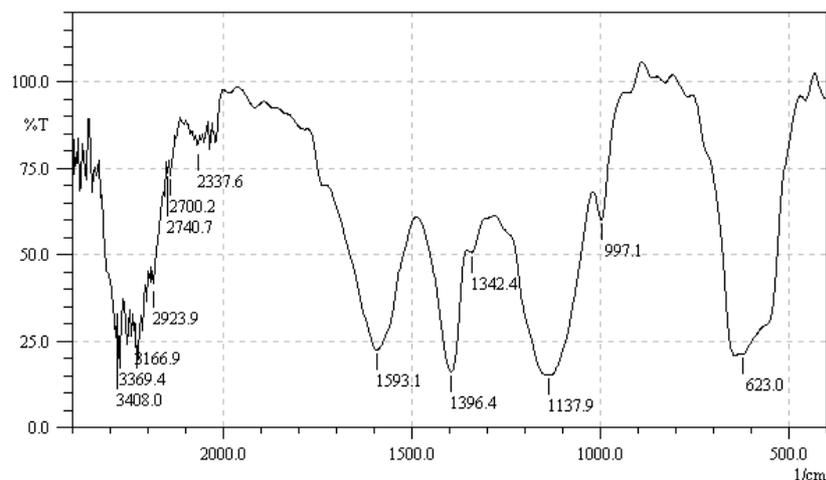


Figure 45 : Spectre IRFT du CoCuFe MMO [185]

Nous remarquons que le pic à 623 Cm^{-1} est très intense caractéristique des liaisons M-O-M

II.4 Synthèse du matériau composite CoCuFe@FeS

Une quantité de la phase CoCuFe est mélangée avec une suspension de FeS, obtenue par coprécipitation directe en utilisant un rapport molaire de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sous une agitation forte et sous 60°C pendant 1h. La solution obtenue est filtrée puis rincée avec de l'eau distillée. Le matériau obtenu est prêt pour utilisation.

Spectrométrie DRX

La figure 45 montre en générale une structure amorphe et une faible cristallinité de l'échantillon. On peut distinguer quelques pics de FeS: huit pics à $27,0, 31,9, 34,3, 38,0, 46,4, 52,8, 59,2$ et $64,1^\circ$ ont été attribués aux indices $(1\ 0\ 1), (0\ 0\ 4), (2\ 0\ 0), (1\ 1\ 0), (2\ 0\ 4), (2\ 0\ 5), (3\ 0\ 3)$ et $(2\ 2\ 2)$ [182]

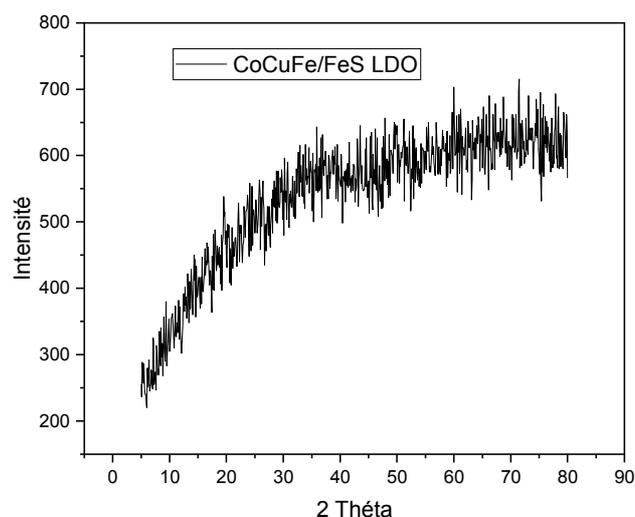


Figure 46 : Spectre DRX du composite CoCuFe/FeS LDO [182]

Spectrométrie IRFT

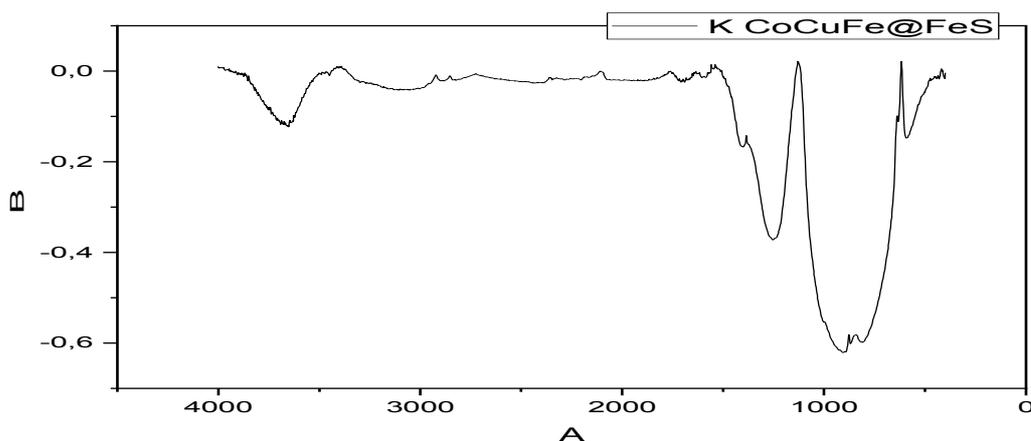


Figure 47: Spectre IRFT du composite CoCuFe/FeS LDO[185]

La bande large entre 3100 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} est attribuée à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches. Le pic à 1435 cm^{-1} est due au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées et le la bande à 1334 cm^{-1} appartient au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans l'intercalaire des HDL. Des pics d'adsorption dans la plage de 500 à 1200 cm^{-1} sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Co et Cu et Fe).

II.4 Synthèse du matériau biocomposite CoCuFe@AloeV

CoCuFe –biocharbonest synthétisé par coprécipitation direct : $0,3 \text{ M}$ (Co^{2+} , Cu^{2+}) et $0,1 \text{ M}$ Fe^{3+} sont mélangés avec 1 g du biocharbon d'aloevera sous une vive agitation et à un $\text{pH}=10$ ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$) 0.1 M . Le biocomposite obtenu est lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois ensuite séché à 80°C pendant 24 h

Diffraction au rayon X

La figure 48 montre en générale une structure amorphe et une faible cristallinité des échantillons dans le domaine allant de 14 à 25°. [182]

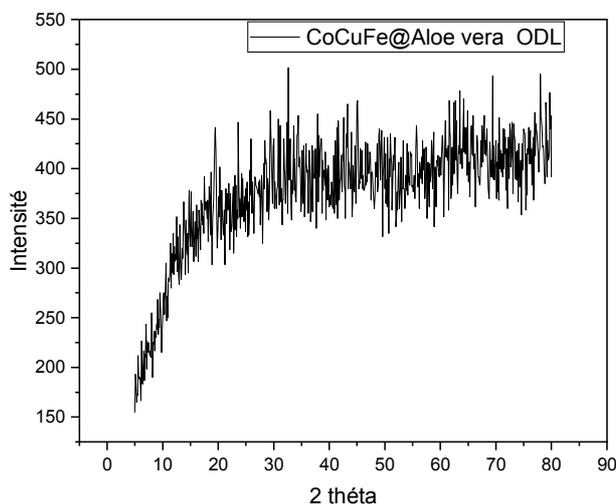


Figure 48. Spectre DRX CoCuFe@AloeV ODL [182]

Spectromètre Infrarouge

Le spectre du matériau biocomposite compose des pics de l'hydroxyde double lamellaire et certains pics de l'aloevera. Nous remarquons que des pics de l'aloevera sont masqués par l'intensité des pics d'origine

Une bande d'absorption intense sur 3419cm^{-1} , qui est due la présence de fonctions alcool – **OH**, La bande d'absorption à 2960cm^{-1} peut être attribuée à l'étirement symétrique et asymétrique **C – H** des groupes aliphatiques –**CH** et –**CH₂**. La bande d'absorption à 1739cm^{-1} est dû à la présence de la fonction carbonyle **C=O**, dans l'échantillon d'Aloevera. Le pic d'absorption 1384cm^{-1} sont associés à l'étirement asymétrique et symétrique la fonction esters –**COO** des composés carboxylates dans l'Aloevera,

Les pics d'absorption à $1384\text{-}1060\text{cm}^{-1}$ correspondent à l'étirement de fonctions éthers **C – O – C** des groupes –**COCH₃**. Le pic d'absorption à 870cm^{-1} est dû à la déformation hors plan **C – H** des monomères glucidiques. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs [13-14].

La bande large entre 3100 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} est attribué à vibration de valence des groupements hydroxyles **OH** des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches. la bande à 1334 cm^{-1} appartient au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans l'intercalaire des HDL. Des pics d'adsorption dans la plage de $500\text{ à }1200\text{ cm}^{-1}$ sont associés aux vibrations **M-O**, **O-M-O** et **M-O-M-M** (**M = Co et Cu et Fe**).

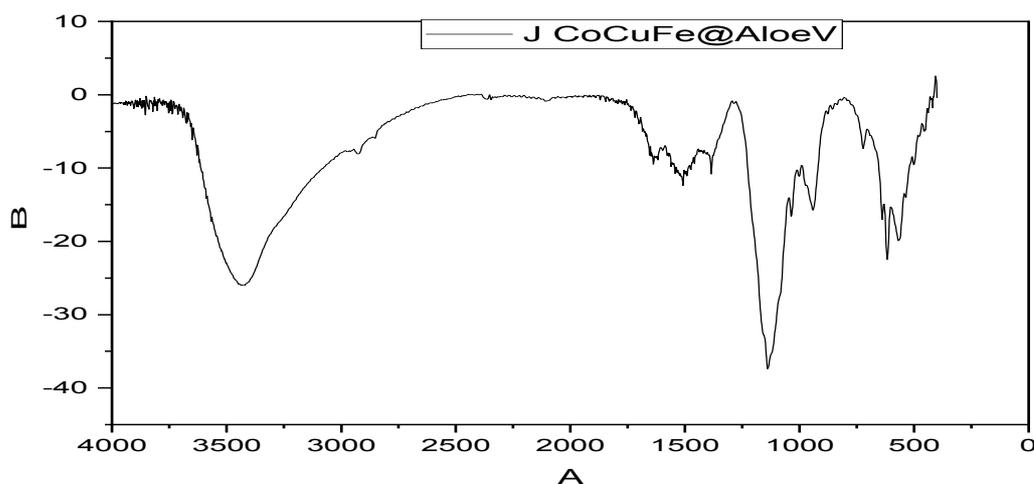


Figure 49. Spectre IRFT DU biocomposite CoCuFe@Aloe Vera

pH de Point de Charge Zéro (pHPCZ)

Le pHPCZ ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les HDLs. [185]

Protocole expérimental :

un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g de adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 24 heures d'agitation le pH_f (final) est mesuré. On trace le pH_f (final) en fonction du pH_i (initial). Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH_f = pH_i est le pHPCZ du CoCuFe/bio

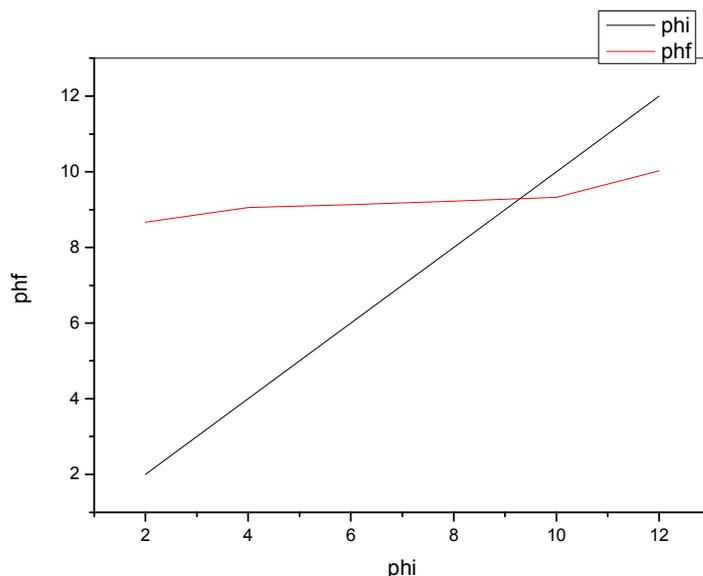


Figure 50. PZC=10

La valeur de pH au point de charge zéro (pHPZC) est obtenue à l'intersection du pH initial avec le pH finale. La figure 50 montre que le pHPZC de biosorbant étudié est 10. À pH inférieur à 10 la surface de biomasse a une charge positive, tandis qu'au-dessus de pH 10 la surface a une charge négative.

II. 5 Synthèse du matériau biocomposite CoCuFe@AloeV m

a) Synthèse de la magnétite

La solution a été préparée en dissolvant 3,254g de FeCl_2 et 1,789g de FeSO_4 dans 100 mL d'aqua dest dans un bécher fermé pendant 25 min de température 70°C . Une solution de NaOH est ajoutée pour maintenir le pH à 10.

le mélange est laissé au repos pendant 30 min, séché et lavé 3 fois par de l'eau distillée, le précipité est placé à l'étuve pendant 16 heures à 80°C .

b) Synthèse du matériau biocomposite magnétique CoCuFe@AloeV m

CoCuFe –biocharbon- Fe_3O_4 est synthétisé par coprécipitation directe: 0,3 M (Co^{2+} , Cu^{2+}) et 0,1 M Fe^{3+} sont mélangés avec 1g du biocharbon d'aloevera et 2.796 de Fe_3O_4 sous une vive agitation et à un pH=10 ($\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$) 0.1M. Le biocomposite obtenu est lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois, puis séché à 80°C pendant 24h. Le biocomposite magnétique est prêt à l'emploi.

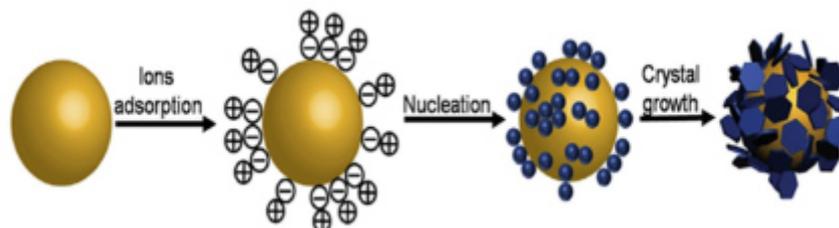


Figure 51. nucliation du biocompositemagnétique CoCuFe@AloeV m

pH de Point de Charge Zéro (pHPCZ)

Le pHPCZ ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les CA.

Protocole expérimental :

un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g de adsorbant est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pHf (final) est mesuré. On trace le pHf (final) en fonction du pHi (initial). Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pHf} = \text{pHi}$ est le pHPCZ du biosorbant CoCuFe/BIO magnétique

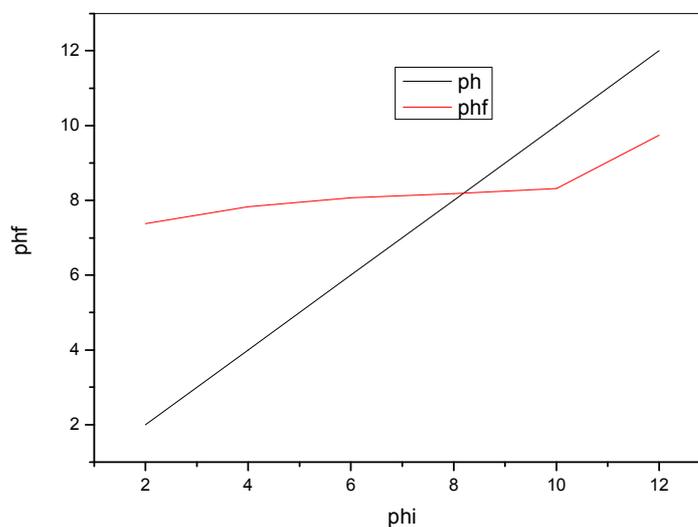


Figure 52.PZC=8

La valeur de pH au point de charge zéro (pHPZC) est obtenue à l'intersection du pH initial avec le pH finale. La figure III.1 montre que le pHPZC de biosorbant étudié est. À pH inférieur à la surface de biomasse a une charge positive, tandis qu'au-dessus de pH 8 la surface a une charge négative.

Chapitre III: Etude paramétrique de la rétention du colorant Alizarin

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des différents effets sur la rétention de l'alizarin par trois matériaux à savoir CoCuFe@ODL, CoCuFe@aloe Vera et CoCuFe@magnétique. Les différents graphiques rassemblent les courbes pour lesquels le rendement est le meilleur pour le matériau. L'étude par matériau fera partie de l'annexe.

III.1 Effet d'agitation sur la rétention de l'alizarine Yalow G

L'agitation du mélange adsorbant-solution facilite le contact entre le colorant et la surface de l'adsorbant et favorise ainsi le transfert des ions vers les sites actifs présents sur l'adsorbant. L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la vitesse d'agitation peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse de diffusion des ions et par la diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant les particules de l'adsorbant. La vitesse d'agitation maximale diffère d'un système à un autre.

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'alizarin étudié par les trois matériaux à savoir **CoCuFe/ aloevera**, **CoCuFe ODL** et **CoCuFe@maga** été étudié dans la gamme 100-1100 tpm. La figuremontre que l'efficacité d'adsorption du colorant augmente avec la vitesse jusqu'à 15 min.. Par conséquent, 1100 tpm a été choisie comme vitesse d'agitation optimale pour la suite.

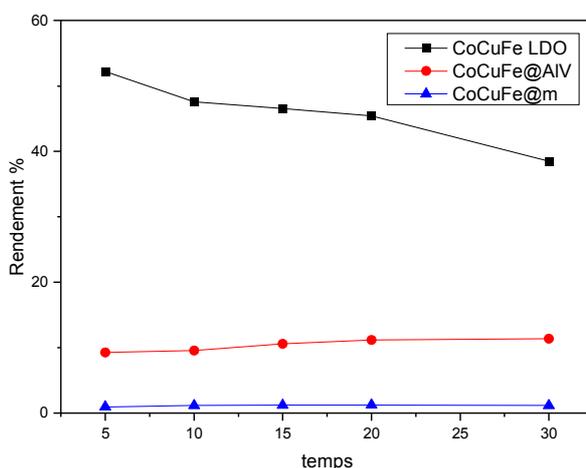


Figure 53. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'alizarin

D'après la représentation graphique des résultats obtenus, on trouve que: Pour CoCuFe ODL, la vitesse d'agitation faible est propice pour la rétention de ce colorant alors que pour CoCuFe/ aloevera et CoCuFe@maga une agitation forte est plutôt nécessaire.

Ceci est probablement dû à la disponibilité de l'espace nécessaire pour l'adsorption d'une molécule telle que l'alizarine.

III.2 Effet de masse

La dose de l'adsorbant est aussi considérée comme un paramètre important dans l'élimination du colorant en solution aqueuse, car elle détermine l'équilibre adsorbant-adsorbat du système.

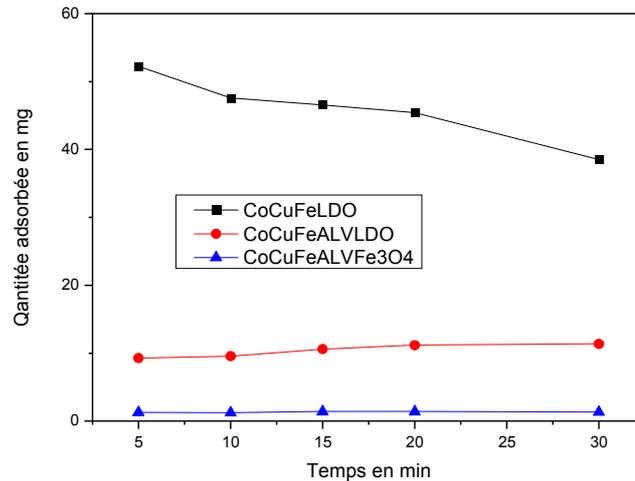


Figure 54. Effet de la masse de l'adsorbant

Une masse de 100 milligrammes CoCuFe ODL et CoCuFe@aloeveraODL est capable de fixer jusqu'à 35 % et 53 % respectivement, tandis que seulement 20 milligrammes CoCuFe@aloevera @Fe₃O₄ est capable d'adsorber 67%. Ceci peut être expliqué par l'effet du champ magnétique sur l'adsorbat.

III.3 Effet de la concentration du colorant

La concentration initiale du colorant en solution joue également un rôle significatif sur l'équilibre d'adsorption. Une augmentation de la concentration initiale du métal diminue le rendement d'adsorption. Cette diminution est attribuée au fait que tous les adsorbants ont un nombre limité de sites actifs, qui deviennent saturés au-dessus d'une certaine concentration. Pour bien choisir entre une variété de concentrations, on a été obligé de tester en fonction du temps plusieurs concentrations: 10^{-5} , 10^{-4} , 2×10^{-4} et 5×10^{-4} M

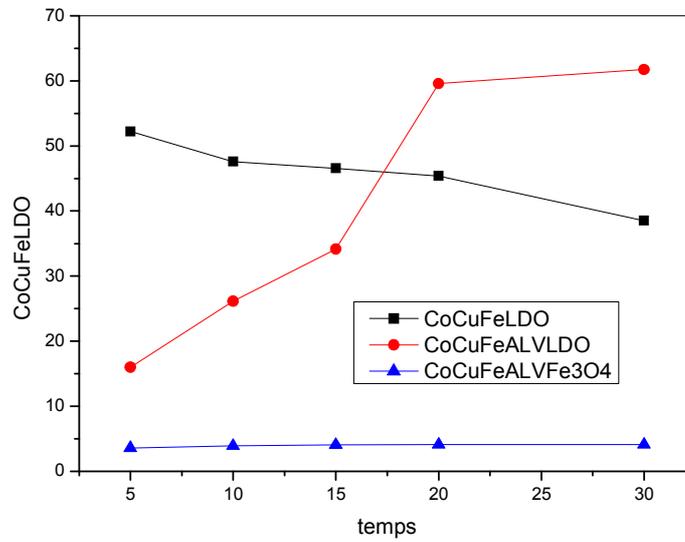


Figure 55. Effet de la concentration du colorant

Les concentrations d'alizarine de $10^{-4}M$, $2 \times 10^{-4}M$ et $5 \times 10^{-4}M$ donnent les meilleurs résultats d'adsorption pour CoCuFeODL, CoCuFe@aloevera ODL et CoCuFe@aloevera@Fe₃O₄ respectivement

III.4 Effet de pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et l'adsorbant

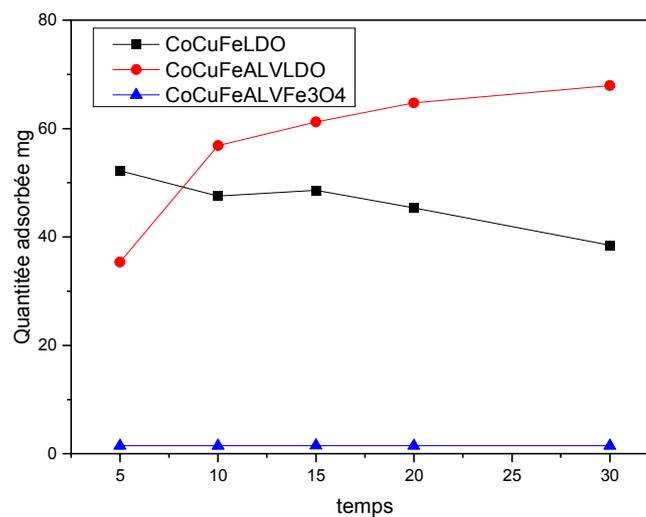


Figure 56. Effet du pH sur la rétention du colorant

LeCoCuFeODL est ne sont pas stables en milieu acide et leur structure se dégrade. Plus le milieu est acide, plus le rendement décroît.

On remarque que le taux d'élimination d'alizarine est meilleur pour un pH égal à 4,5 avecCoCuFe@aloevera ODLetqu'il l'est à un pH égal à 3,5 dans HDLCoCuFe@aloeveraFe₃O₄Nous avons observé que le HDL a commencé à se dégrader à des pH très acides alors que les deux autres matériaux supportaient ces milieux et c'est ce qu'on cherchait à réaliser.

III.5 Effet de sel

Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition d'acétate de sodium en faisant varier les concentrations à savoir:0.01M,0.1M,1M

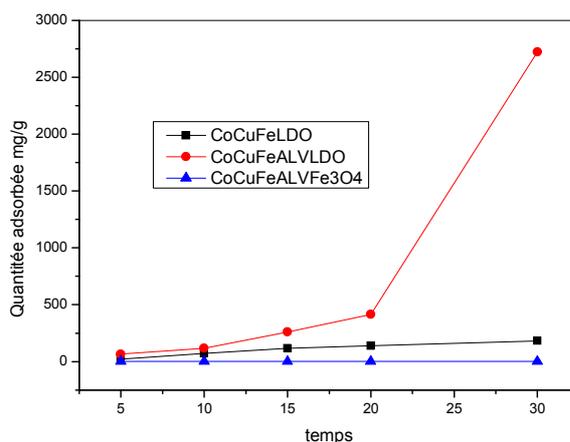


Figure 57. Effet de l'ajout du selCH₃COONa.

Dans ces conditions de pH, on trouve que les taux de fixation subissent une diminution en augmentant la quantité de sel ajouté.

III.6 Effet de température

La température est un paramètre important qui peut influencer de façon significative l'adsorption du colorant sur la surface des adsorbants. La vitesse d'adsorption augmente avec la température et permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement. Cette augmentation est attribuée à un accroissement du nombre de sites actifs disponibles pour

l'adsorption sur l'adsorbant ou à la diminution de l'épaisseur de la couche limite entourant le biosorbant avec la température.

L'effet de la température sur la fixation d'alizarine Yalow G sur notre matériau adsorbant est étudié à des températures comprises entre 22 et 52°C, en fixant la masse, la concentration de l'adsorbat et la vitesse de l'agitation selon les résultats déjà mentionnées

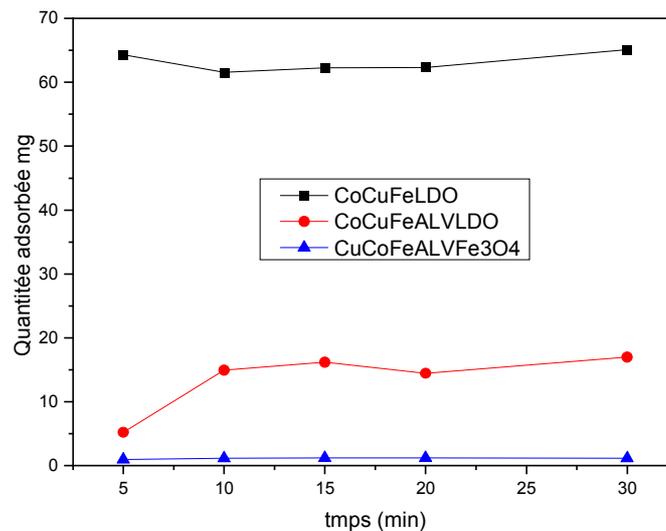


Figure58.Effet de la température sur la rétention du colorant

On remarque que l'augmentation de la température améliore les taux de fixation de l'adsorbat par l'HDL.

Paramètres thermodynamiques

L'étude thermodynamique du phénomène d'adsorption repose sur la détermination des coefficients de distribution calculés à des temps d'équilibre. Leur représentation logarithmique graphique nous permet de savoir le type, la nature de processus, l'existence de l'ordre entre les espèces présentes dans le système étudié et spontanéité de phénomène.

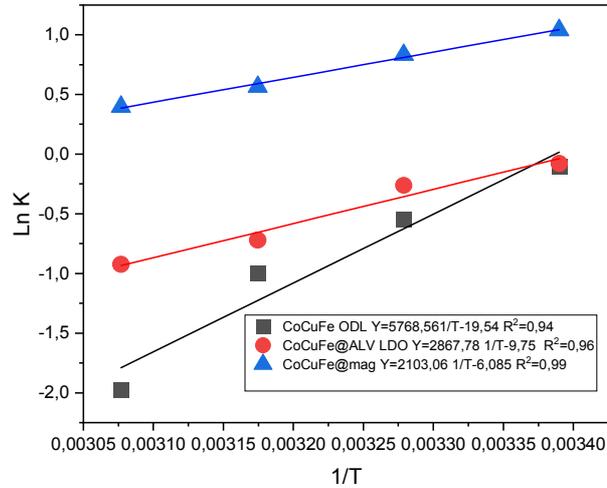


Figure 59. Variation de lnK en fonction de 1/T

Paramètres thermodynamiques

Dans le tableau ci-dessous sont regroupés Les valeurs de l'enthalpie, l'entropie et l'énergie Gibbs. On a :

Tableau 10 : Récapitulatif des paramètres thermodynamiques à 295 K

	ΔH° (Kcal/mol)	ΔS° (cal/mol)	ΔG° (Kcal/mol)
CoCuFe LDO	-8,85	-30,13	-9,1746
CoCuFe/ALV LDO	-5,73	-19,52	-6,0500
CoCuFe/ALV/Fe3O4	-4,20	-12,17	-4,5132

D'après les résultats présentés dans le Tableau :

Le processus de rétention de l'alizarine est spontané, exothermique, de nature physique et présentant un ordre près des adsorbants.

III.7 Isothermes d'adsorption

Le tracé des quantités de soluté adsorbées par unité de masse de matériau adsorbant à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelle de ce même soluté aussi à

Partie expérimentale Chapitre III : Etude paramétrique de la rétention du colorant Alizarine

l'équilibre dans le mélange $[Q_e = f(C_e)]$ représente le graphique d'isotherme d'adsorption. L'intérêt de cette représentation graphique est la détermination du type du matériau adsorbant dans notre système adsorbant-adsorbé.

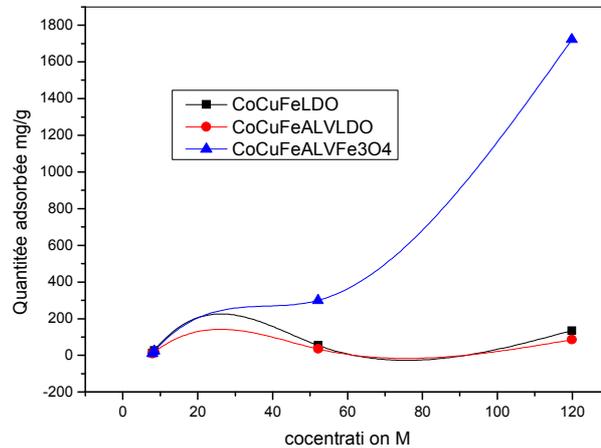


Figure : Isothermes d'adsorption

La représentation graphique des isothermes d'adsorption d'alizarine sur par les trois matériaux sont du type L ; ce qui signifie que l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbé sont orientées verticalement mais plutôt à plat.

1- Linéarisation de Langmuir

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé $(1/q_e) = f(1/C_e)$

Dans le tableau sont regroupés les valeurs de la quantité adsorbée maximale (Q_{max}), les constantes caractéristiques de l'isotherme et les coefficients de régression (R^2).

Tableau 11 : Constantes caractéristiques des isothermes de Langmuir

Langmuir	$Q_m=1/b$	q_{exp}	$K_i=1/q_e*a$	R^2
CoCuFe LDO	100	100	0,00943396	0,97
CoCuFe@ALV LDO	40	33,3	2,56E-02	0,99

Partie expérimentale Chapitre III : Etude paramétrique de la rétention du colorant Alizarine

CoCuFe@ALV-Fe ₃ O ₄	55	50	1,47E-01	0,99
---	----	----	----------	------

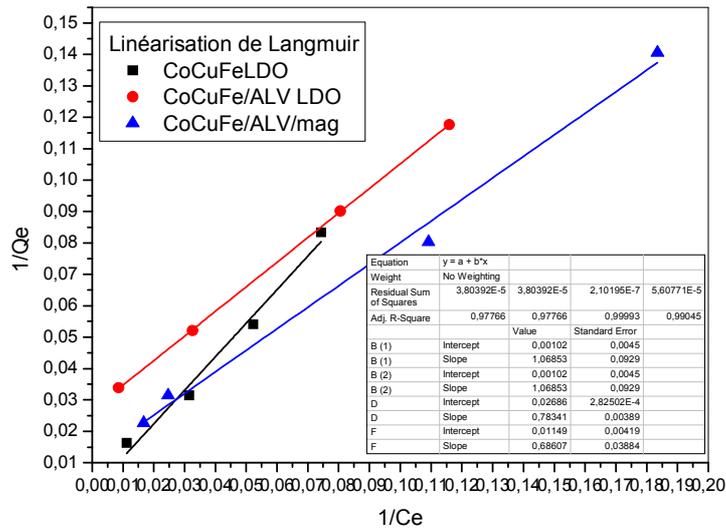


Figure 61. Linéarisation de Langmuir

2- Linéarisation de Freundlich

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé $(\ln q_e) = f(\ln C_e)$. Dans le tableau sont regroupés les valeurs de la quantité adsorbée maximale (Q_{max}), les constantes caractéristiques de l'isotherme et les coefficients de régression (R^2).

Tableau 12 : Constantes caractéristiques des isothermes de Freundlich

Partie expérimentale Chapitre III : Etude paramétrique de la rétention du colorant Alizarine

Freundlich	$n = 1/a$	$K_f = e^b$	R^2
CoCuFe LDO	0,81997458	0,67675904	0,9439
CoCuFe/ALV LDO	1,11315189	1,66545773	0,89731
CoCuFe/ALV/Fe3O4	0,56439779	0,33485757	0,95

On a

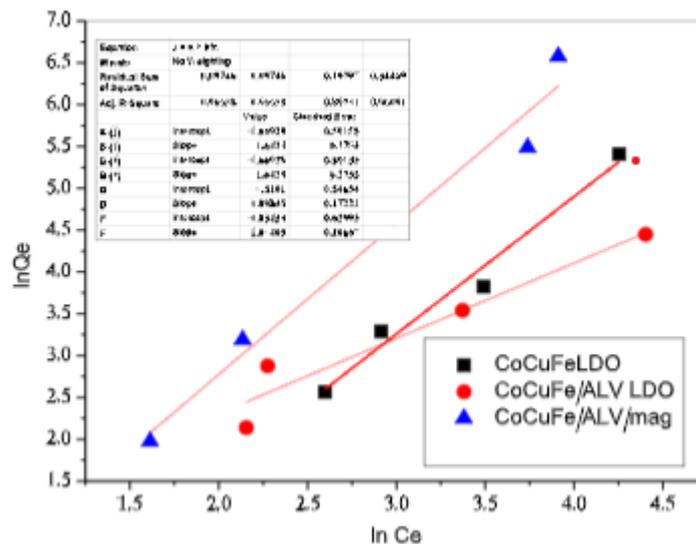


Figure 62. Linéarisation de Freundlich

➤ $0 < R_L < 1$: La constante caractéristique de Langmuir indique la fixation d'alizarine Yalow G par l'HDLs utilisé est favorable.

➤ $1/n < 1$: La valeur de la pente supérieure à 1 indique que notre adsorbant est efficace.

Au vu des résultats récoltés de l'application de l'équation des deux isothermes, il paraît que d'après les valeurs de (R^2) les données expérimentales sont mieux décrit par Langmuir.

III.8 Modèles cinétiques

1- Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

Partie expérimentale Chapitre III : Etude paramétrique de la rétention du colorant Alizarine

En appliquant l'équation de Lagergren ($\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$), on obtient la représentation graphique du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.

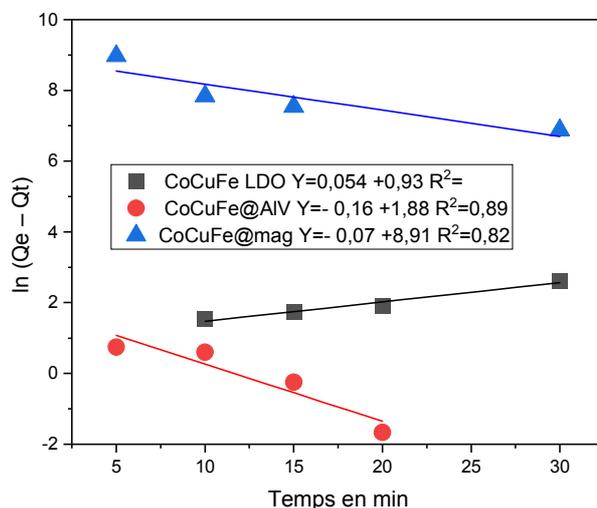


Figure 63. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

Tableau 13 : pseudo premier-ordre

Pseudo premier ordre	$K_1 = -a$	$Q_e = eb$	R^2
CoCuFe LDO	-0,0545	2,53788232	0,96235
CoCuFe/ALV LDO	0,16178	6,56912078	0,83375
CoCuFe/ALV/Fe ₃ O ₄	0,07374	7445,38756	0.74163

1- Modèle cinétique de pseudo second-ordre

Modèle de pseudo second-ordre est représentée selon la relation $t/Q_t = f(t)$.

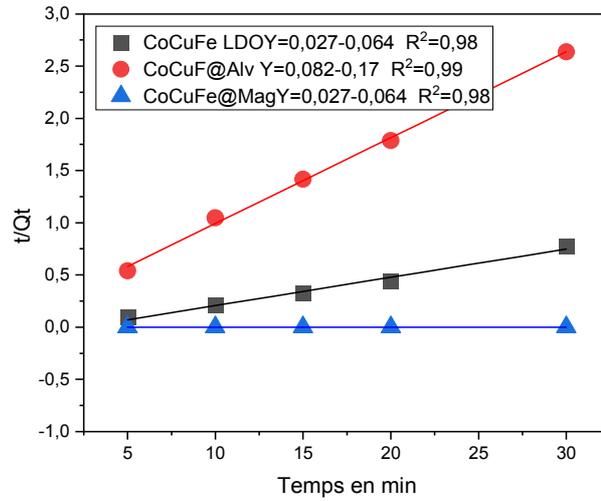


Figure 64. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

Tableau 14 : Pseudo second ordre

Pseudo second ordre	$Q_e = 1/a$	$K_2 = 1/(q_e * q_e * b)$	R^2
CoCuFe LDO	36,8731563	-0,01142604	0,98
CoCuFe/ALV LDO	12,1580547	0,03993308	0,99
CoCuFe@ALV-Fe ₃ O ₄	35255,834	3,0533E-05	0,9 8

D'après les figures, en tenant compte de R^2 , le modèle de la cinétique de pseudo-second ordre concorde le mieux avec les données expérimentales.

IV. Comparaison avec d'autres adsorbants

Tableau 15 illustre la capacité maximale d'adsorption de l'alizarine reportée dans la littérature avec d'autres adsorbants compareavecnotre étude. Les résultats obtenus dans notre étude Synthèse de matériaux composite et biocomposite à basee d'HDL/ Application à la rétention de l'alizarinyellow G et à l'activité antimicrobienne sont très intéressants.

Tableau 15 Comparaison de la capacité maximale d'adsorption de l'alizarine sous différentes conditions expérimentales

Adsorbat	Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)	Conditions expérimentales
Alizarine	Charbon de bois[192]	97 % 50mg/L (50mL) 2g[192]	pH of 1; 5 min contact time, at 25°C[192]
	polypyrrole-coatedmagneticnanoparticles [193]	98% 113,6m g/g[193]	pH of 5.46,32.5 min contact time[193]
	<i>Saccharumspontaneum</i> [194]	10 mg/L/ 150mg. In 95%[194]	pH of 1; 5 min contact time, at 25°C[194]
	α -Alumina [195]	72% 10 ppm- 50mL/100mg [195]	pH of 5 ; 1h [195]
	hyacinth (<i>Eichhorniacrassipes</i>) leaves [196]	37.04 mg/g [196]	pH of 2 ; 120 min[196]
	CoCuFe ODL	35% 25ml/100mg	pH of 6,5; 5 min contact time, at 22°C

Partie expérimentale Chapitre III : Comparaison avec d'autres adsorbants

	CoCuFe@ALV	53% 25ml/100mg	pH of 4,5; 30 min contact time, at 22°C
	CoCuFe@mag	70% 10ml/20mg	pH of 3,5 ; 20 min contact time, at 22°C

Introduction

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries et les champignons au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions de base, ils sont variés en fonction de quatre facteurs :

- Temps
- Concentration d'agent antibactérien et antifongique
- Conditions physiques et chimiques de l'environnement
- Nombre et statut des bactéries ou des champignons

V. 1. Matériels chimiques

Les matériaux élaborés *CoCuFe* et *CoCuFe/ALV* et *CoCuFe/FeS* et MMO *CoCuFe/FeS* et *CoCuFe/ALV* magnétite ont été utilisés afin d'évaluer leurs potentielles activités biologiques vis-à-vis de 6 souches microbiennes (4 bactéries / 1 fongique)

V. 2. Souches microbiennes

Des tests antimicrobiens ont été réalisés sur 6 souches de référence, à savoir 4 souches bactériennes (1 gramme positif, 2 grammes négatifs) et une souche fongique (3 moisissure et 4) :

- 1) Les bactéries Gram négatif sont : *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudo*
- 2) Les bactéries Gram positif sont : *Staph*, *Listeria*
- 3) La bactérie fongique moisissure : *Penicillium*
- 4) La bactérie fongique moisissure : *Aspergillus*

V. 3. Milieux de culture

Pour étudier l'activité antibactérienne et antifongique, des bouillons nutritifs ont été utilisés comme milieu d'enrichissement pour toutes les souches bactériennes (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudo* et *Staph*, *Listeria*) Il en va de même pour les souches fongiques (*Penicillium*, *Aspergillus*) et des souches bactériennes ont été cultivées respectivement sur un milieu gélose nutritif (NG) ou une gélose Sabouraud pour obtenir de petites colonies. Pour l'activité antibactérienne et antifongique, par la méthode de diffusion du milieu solide, Agar-Müller-Hinton et 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.

V. 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 Ferland. Des dilutions appropriées sont faites avec de l'eau physiologique afin d'obtenir une suspension bactérienne à 10^6 UFC/ml [197].

V. 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 [198].

V. 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.

V. 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 *CoCuFe* et *CoCuFe/ALV* et *CoCuFe/FeS* et MMO *CoCuFe/FeS* et *CoCuFe/ALV* magnétite sont déposés dans leurs puits respectifs.

Les boîtes de gélose préparées telles quelles sont conservées à la température du laboratoire pendant 15 minutes pour permettre le pré diffusion. Il est ensuite incubé à 37°C pendant 24 heures pour les souches bactériennes et les souches fongiques

V. 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.

V. 6. Les résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion

La figure BIV .1 montre les photos des boîtes de pétries pour les Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants *CoCuFe* et *CoCuFe + ALV* et *CoCuFe + FeS* et MMO *CoCuFe + FeS* et *CoCuFe + ALV* magnétite les taches bactériennes. Les résultats de

L'observation est regroupée dans le tableau BIV.

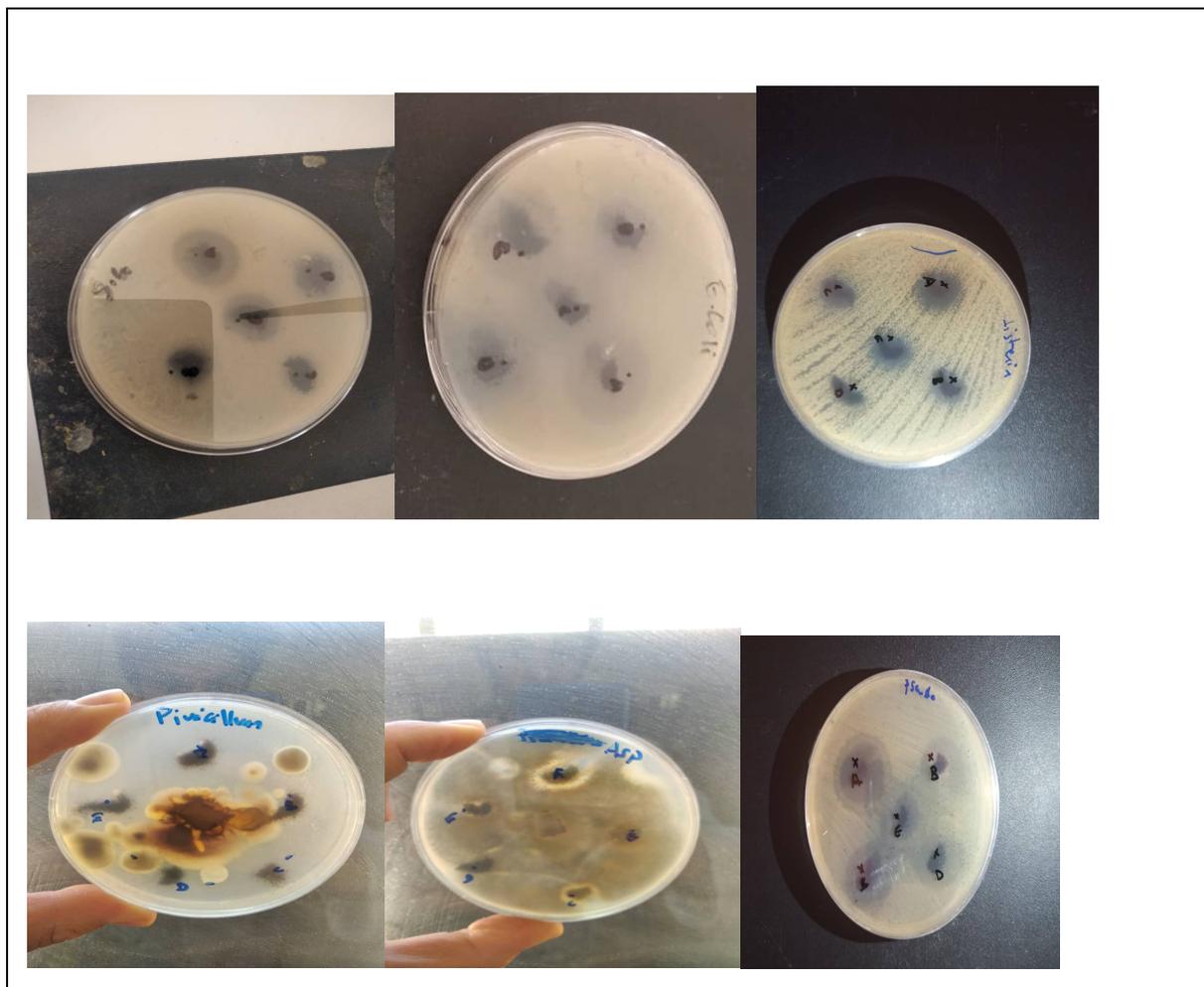


Figure 65. Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants *CoCuFe + FeS* MMO et *CoCuFe* et contre les taches des champignons

Tableau 16. Résultats des tests antibactériens des matériaux et contre les

Les matériaux adsorbants	Souches bactériennes				Souches fongique	
	Gram-positif		Gram-négatif		moisissure	
	Staph	Listeria	E. coli	Pseudo	Penicillium	Aspergillus
<i>CoCuFe</i>	20 mm	20 mm	30 mm	22 mm	22 mm	10 mm
<i>CoCuFe</i> + <i>ALV</i>	22 mm	25 mm	30 mm	25 mm	6 mm	0 mm
<i>CoCuFe</i> + <i>FeS</i>	22 mm	30 mm	25 mm	24 mm	22 mm	10 mm
MMO <i>CoCuFe</i> + <i>FeS</i>	43 mm	35mm	40 mm	40 mm	0 mm	0 mm
<i>CoCuFe</i> + <i>ALV</i> magnétite	15 mm	15 mm	25 mm	18mm	14 mm	0 mm

taches bactériennes et fongiques pathogènes

Le Tableau .BIV .1 Montre les résultats Del 'évaluation de l'activité antimicrobienne des différents matériaux adsorbants (MMO *CoCuFe/FeS*) évaluée par la méthode de diffusion en milieu gélosé et exprimée par la mesure des diamètres des zones d'inhibitions (Figure BIV.1). L'interprétation des résultats de l'activité antibactérienne contre les bactéries Gram négatif (*E. coli* ATCC 25922, Pseudo) et Gram positif (Staph, Listeria) montrent que MMO *CoCuFe/FeS* ne présente aucune activité antifongique par rapport aux micro-organismes. Tandis que, l'échantillon d'adsorbant MMO *CoCuFe/FeS* et *CoCuFe/FeS* a présenté l'excellente activité antibactérienne contre les bactéries Gram négatif (*E. coli*, Pseudo) et Gram positif (Staph, Listeria) et l'activité antifongique (Penicillium, Aspergillus).

Conclusion générale

Le but de ce travail était :

- ❖ la synthèse des matériaux composite et biocomposite à base de CoCuFe, Synthèse des LDO et des MMO et HDL magnétique leurs caractérisation par différentes méthodes spectroscopiques (IR, DRX).
- ❖ L'adsorption d'alizarine Yalow G des conditions optimales représente un rendement d'adsorption maximal de 35% pour ODL CoCuFe à 5 min d'agitation dans pH = 6,5 , et de 53% pour ODL CoCuFe /ALV à 30 min d'agitation dans pH=4,5 ,et de 70% CoCuFe@ALV@mag à 20 min d'agitation dans pH = 3,5
- ❖ La fixation le colorant l'alizarine Yalow G sur la surface des différents matériaux (ODL CoCuFe,ODLCoCuFe/ALV,CoCuFe/ALV/Fe3O4 est un processus rapide, spontané et de nature physique.
- ❖ Par ailleurs, le calcul des paramètres thermodynamiques a montré que les systèmes d'adsorption étudiés sont favorables, exothermiques et spontanés
- ❖ L'étude du phénomène d'adsorption de colorant l'alizarine Yalow G par les matériaux utilisés confirme que tous les isothermes sont du type L. Le modèle Langmuir de décrit bien l'adsorption par les phases HDLs.
- ❖ La rétention de ce colorant est décrite par le modèle du pseudo-second ordre
- ❖ Les résultats de l'activité antibactérienne des matériaux étudiés Les bactéries Gram positif sont :Staph, Listeria et La fongique moisissure : Penicillium e t La fongique moisissure : Aspergillus

Suite aux résultats obtenus durant ce travail, en perspectives nous projetons à :

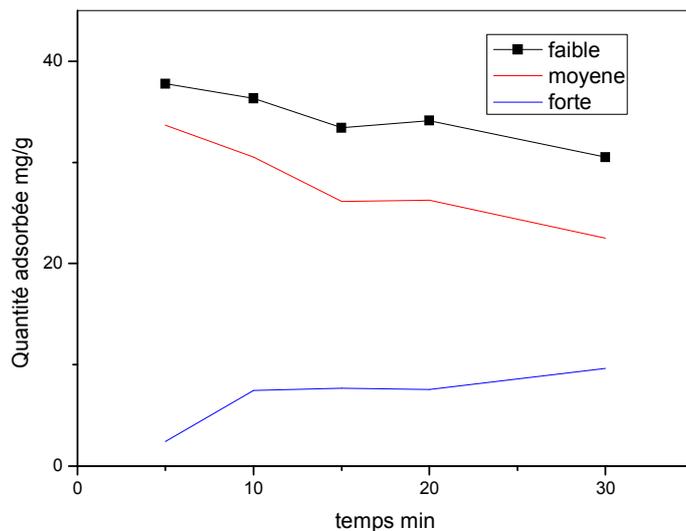
- de prévoir l'utilisation des HDLs dans le domaine des traitements des eaux et d'autre domaine (pharmaceutique, catalytique ...)
- de prévoir l'utilisation des matériaux synthétisée dans l'encapsulation des médicament
- Tester l'affinité de nos matériaux synthétisés par rapport à d'autres polluants comme les colorants et les métaux lourds.
- Approfondir l'application des HDLs et ses dérivés modifiés dans d'autres procédés afin de mieux comprendre l'intérêt de ces matériaux.
- Greffage de nouvelles molécules sur différents matériaux pour améliorer les résultats obtenus.

Etude paramétrique de la rétention du colorant Alizarin

1. Rétention de l'alizarin par CoCuFeLDO

L'effet de la vitesse d'agitation

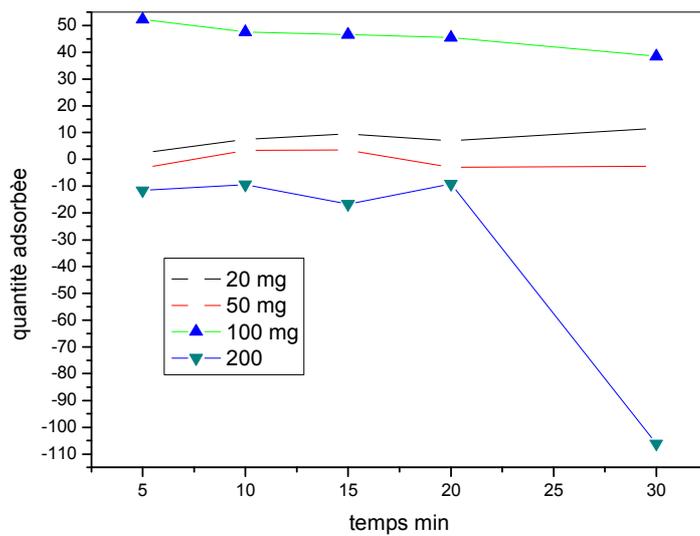
Afin de déterminer la vitesse d'agitation utilisée pour avoir des bons résultats, plusieurs vitesses d'agitation ont été testées (faible, moyenne et forte) dans cette étude en fonction du temps. La figure représente graphiquement les résultats de l'influence de cet effet.



❖ D'après la représentation graphique des résultats obtenus, on trouve que notre adsorbant a d'excellentes performances quand la vitesse d'agitation est faible qui sera utilisée.

Effet de la masse de l'adsorbant

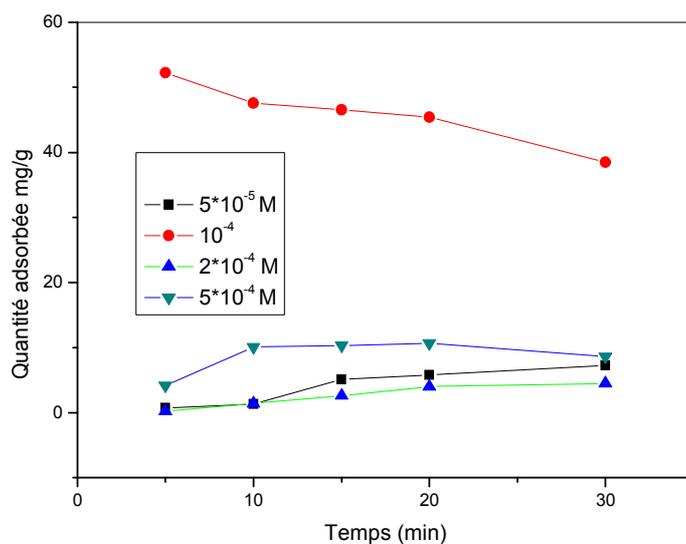
L'influence de la masse de l'adsorbant sur la fixation du polluant a été étudiée dans l'intervalle 20-100 mg. La figure traduit les résultats de l'effet de masse du notre support adsorbant sur la rétention d'alizarine Yalow G.



❖ Une masse de 100 milligrammes CoCuFe ODLe est capable de fixer jusqu'à 35 %

L'effet de concentration de l'alizarine

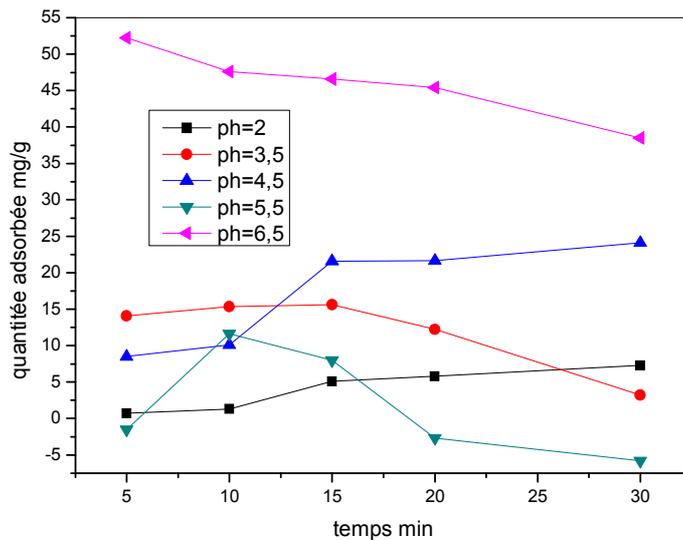
La concentration initiale du colorant en solution joue également un rôle significatif sur l'équilibre d'adsorption. Une augmentation de la concentration initiale du métal diminue le rendement d'adsorption. Cette diminution est attribuée au fait que tous les adsorbants ont un nombre limité de sites actifs, qui deviennent saturés au-dessus d'une certaine concentration. Pour bien choisir entre une variété de concentrations, on a été obligé de tester en fonction du temps plusieurs concentrations: 10^{-5} , 10^{-4} , 2×10^{-4} et 5×10^{-4} M



❖ La concentration 10^{-4} M donne les meilleurs résultats.

Effet de pH

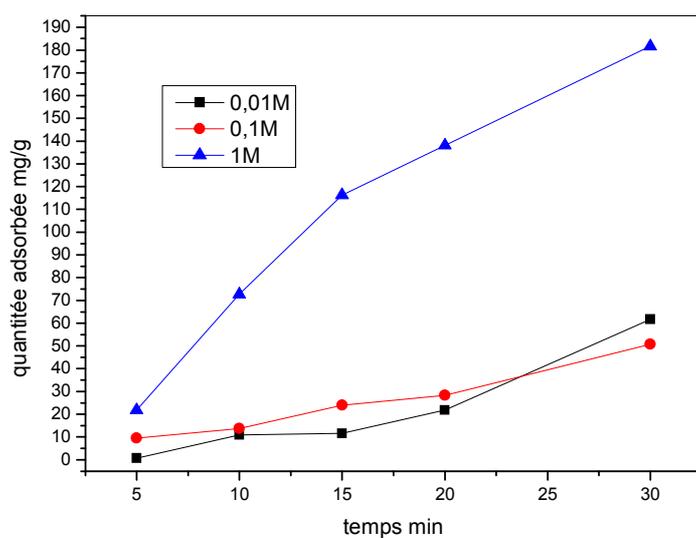
Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et l'adsorbant, Cette étude est faite par l'ajout de quelques gouttes d'acide afin d'ajuster le pH à des valeurs de pH inférieures à celle du colorant utilisé. Puisque le pH du colorant est égal à $\text{pH}=6,5$.



LeCoCuFeODL est ne sont pas stables en milieu acide et leur structure se dégrade. Plus le milieu est acide, plus le rendement décroît.

Effet de sel

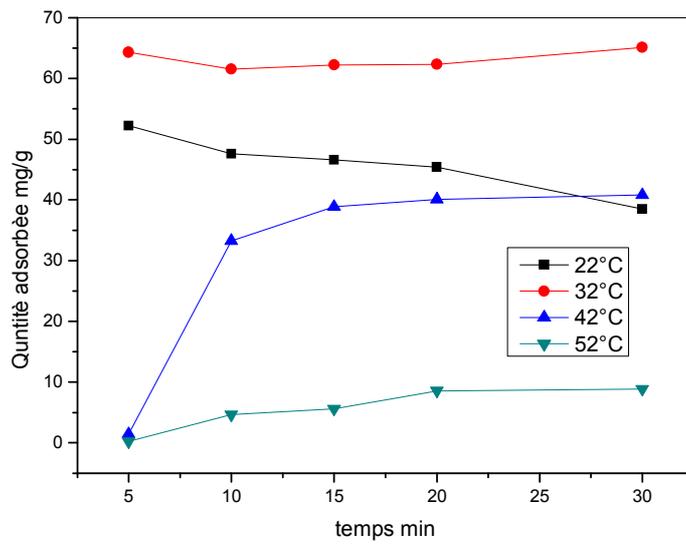
Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition d'acétate de sodium en faisant varier les concentrations à savoir: 0.01M, 0.1M, 1M



Dans ces conditions de pH, on trouve que les taux de fixation subissent une diminution en augmentant la quantité de sel ajouté.

Effet de température

L'effet de la température sur la fixation des ions nickel sur notre matériau adsorbant est étudié à des températures comprises entre 22 et 52°C, en fixant la masse, la concentration de l'adsorbat et la vitesse de l'agitation selon les résultats déjà mentionnés.

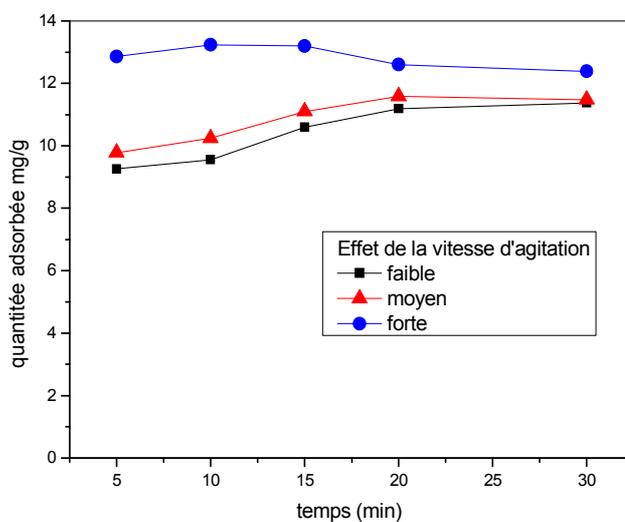


- ❖ que le taux d'élimination d'alizarine Yalow G est meilleur pour une température égale 32°C dans HDL CoCuFeODL

Etude de la rétention de l'alizarin par le biocomposite CoCuFe/ALV LDO

L'effet de la vitesse d'agitation

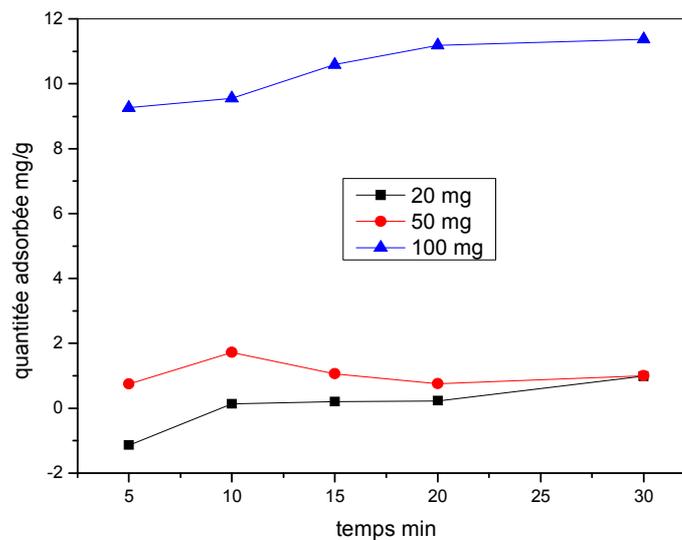
Afin de déterminer la vitesse d'agitation utilisée pour avoir des bons résultats, plusieurs vitesses d'agitation ont été testées (faible, moyenne et forte) dans cette étude en fonction du temps. La figure représente graphiquement les résultats de l'influence de cet effet



❖ D'après la représentation graphique des résultats obtenus, on trouve que notre Adsorbant a d'excellentes performances quand la vitesse d'agitation est forte qui sera utilisée.

Effet de masse

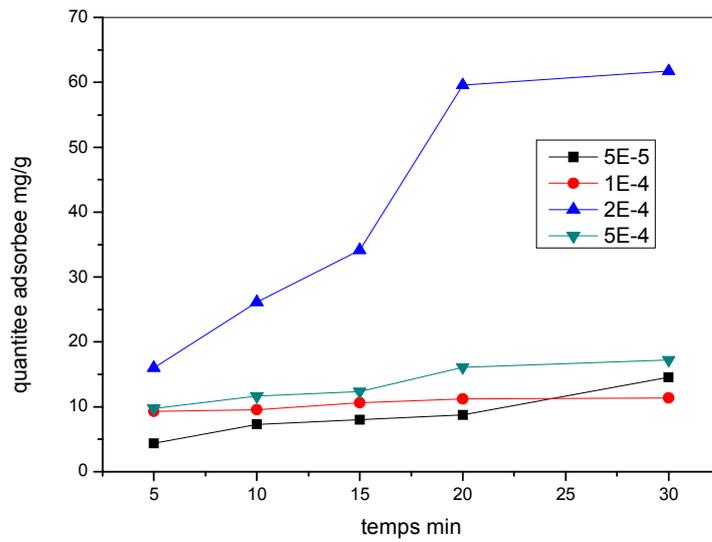
L'influence de la masse de l'adsorbant sur la fixation du polluant a été étudiée dans l'intervalle 20-100 mg . La figure traduit les résultats de l'effet de masse du notre support adsorbant sur la rétention d'alizarine Yalow G.



❖ Une masse de 100 milligrammes CoCuFe@ aloe vera OD est capable de fixer jusqu'à 53 % .

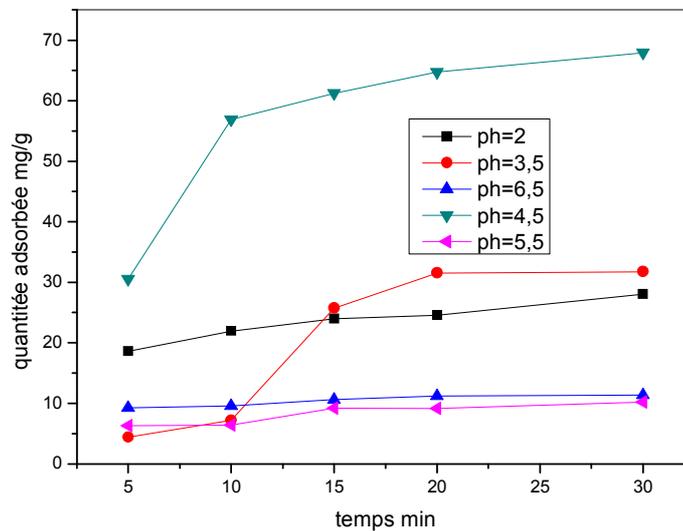
Effet de concentration

La concentration initiale du colorant en solution joue également un rôle significatif sur l'équilibre d'adsorption. Une augmentation de la concentration initiale du métal diminue le rendement d'adsorption. Cette diminution est attribuée au fait que tous les adsorbants ont un nombre limité de sites actifs, qui deviennent saturés au-dessus d'une certaine concentration. Pour bien choisir entre une variété de concentrations, on a été obligé de tester en fonction du temps plusieurs concentrations: 10^{-5} , 10^{-4} , 2×10^{-4} et 5×10^{-4} M



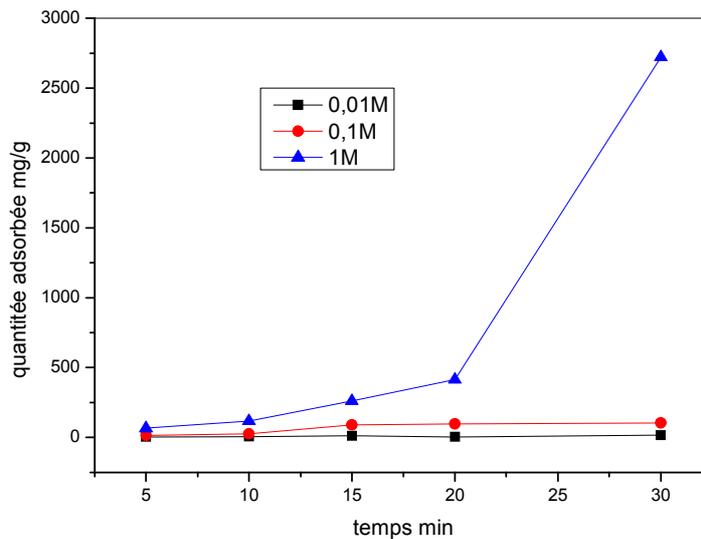
Effet de pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et l'adsorbant. Cette étude est faite par l'ajout de quelques gouttes d'acide afin d'ajuster le pH à des valeurs de pH inférieures à celle du colorant utilisé. Puisque le pH du colorant est égal à pH=6,5.



Effet de sel

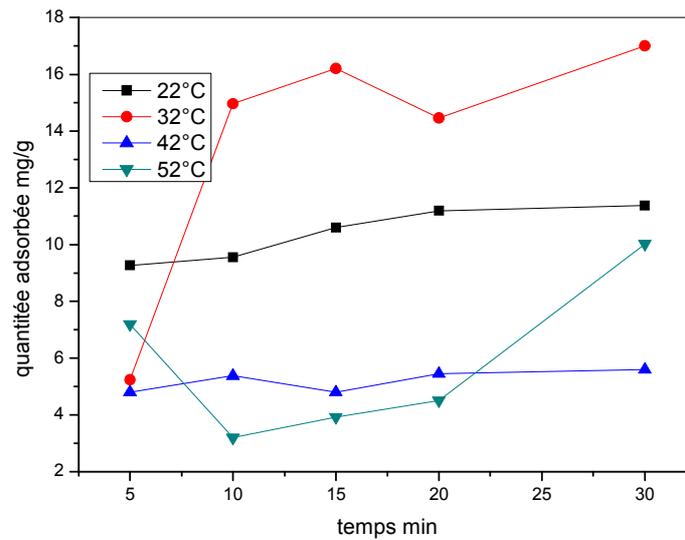
Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition d'acétate de sodium en faisant varier les concentrations à savoir: 0.01M, 0.1M, 1M



- ❖ Dans ces conditions de pH, on trouve que les taux de fixation subissent une diminution en augmentant la quantité de sel ajouté.

Effet de température

L'effet de la température sur la fixation des ions nickel sur notre matériau adsorbant est étudié à des températures comprises entre 22 et 52°C, en fixant la masse, la concentration de l'adsorbat et la vitesse de l'agitation selon les résultats déjà mentionnés.



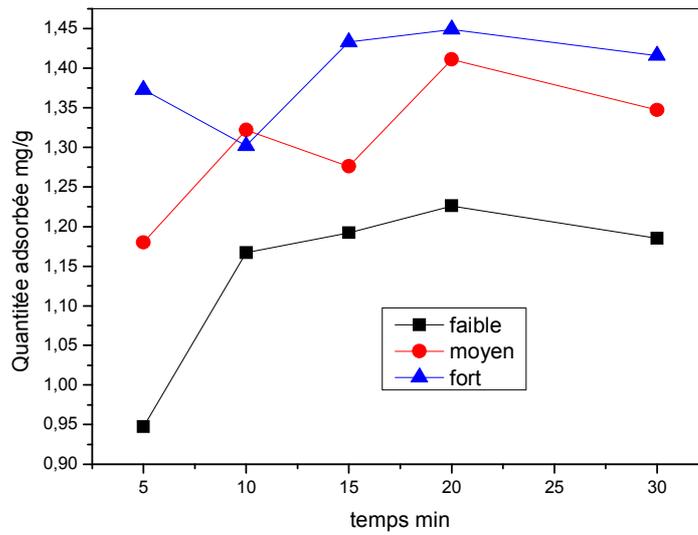
❖ que le taux d'élimination d'alizarine Yalow G est meilleur pour une température égale 22°C dans HDL CoCuFe/ALV ODL

3. Etude de la rétention de l'alizarin par le biocomposite CoCuFe/charbon actif aloevera/mag

CoCuFe/bio magnétique

L'effet de la vitesse d'agitation

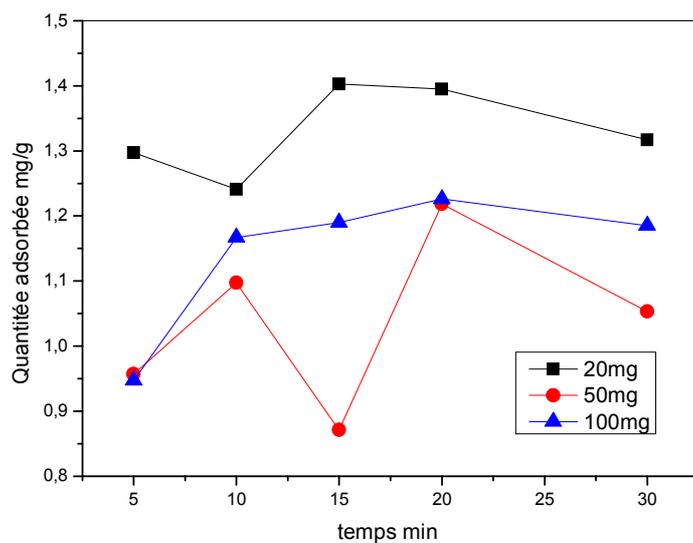
Afin de déterminer la vitesse d'agitation utilisée pour avoir des bons résultats, plusieurs vitesses d'agitation ont été testées (faible, moyenne et forte) dans cette étude en fonction du temps. La figure représente graphiquement les résultats de l'influence de cet effet



❖ D'après la représentation graphique des résultats obtenus, on trouve que notre adsorbant a d'excellentes performances quand la vitesse d'agitation est fort qui sera utilisée.

Effet de masse

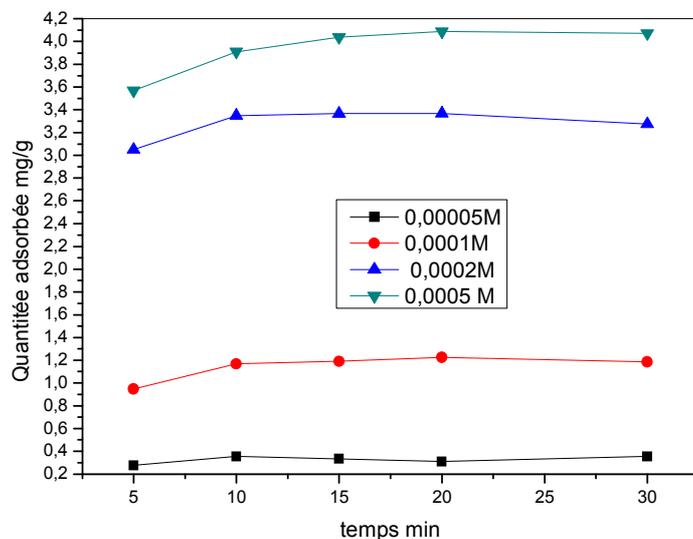
L'influence de la masse de l'adsorbant sur la fixation du polluant a été étudiée dans l'intervalle 20-100 mg . La figure traduit les résultats de l'effet de masse du notre support adsorbant sur la rétention d'alizarine Yalow G.



❖ Une masse 20 milligrammes CoCuFe @ aloe vera @Fe₃O₄ est capable d'adsorber 67%

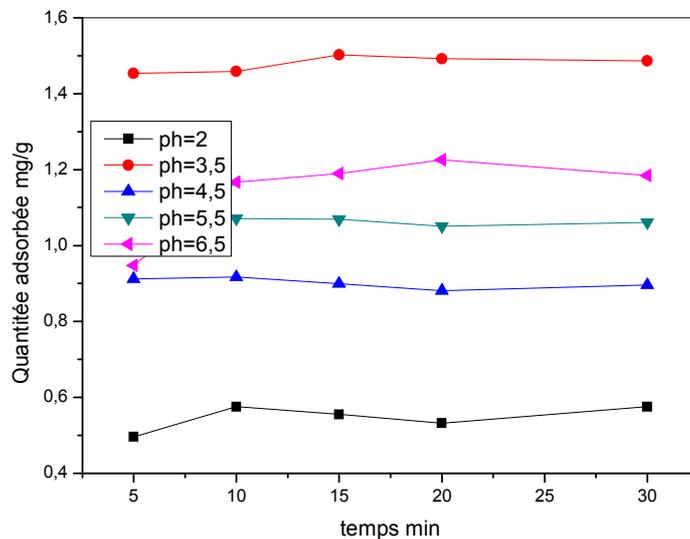
Effet de concentration

La concentration initiale du colorant en solution joue également un rôle significatif sur l'équilibre d'adsorption. Une augmentation de la concentration initiale du métal diminue le rendement d'adsorption. Cette diminution est attribuée au fait que tous les adsorbants ont un nombre limité de sites actifs, qui deviennent saturés au-dessus d'une certaine concentration. Pour bien choisir entre une variété de concentrations, on a été obligé de tester en fonction du temps plusieurs concentrations: 10^{-5} , 10^{-4} , 2×10^{-4} et 5×10^{-4} M



Effet de pH

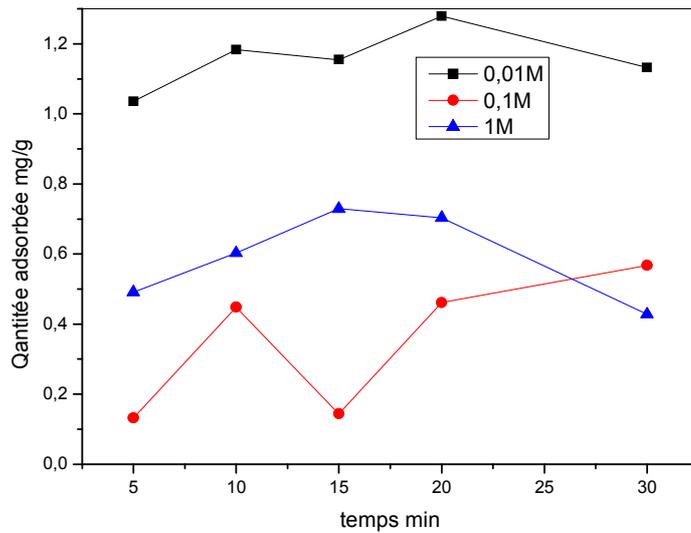
Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant et l'adsorbant, Cette étude est faite par l'ajout de quelques gouttes d'acide afin d'ajuster le pH à des valeurs de pH inférieures à celle du colorant utilisé. Puisque le pH du colorant est égal à pH=6,5.



On remarque que le taux d'élimination d'alizarine est meilleur pour un pH égal à 4,5 avec CoCuFe@aloevera ODL

Effet de sel

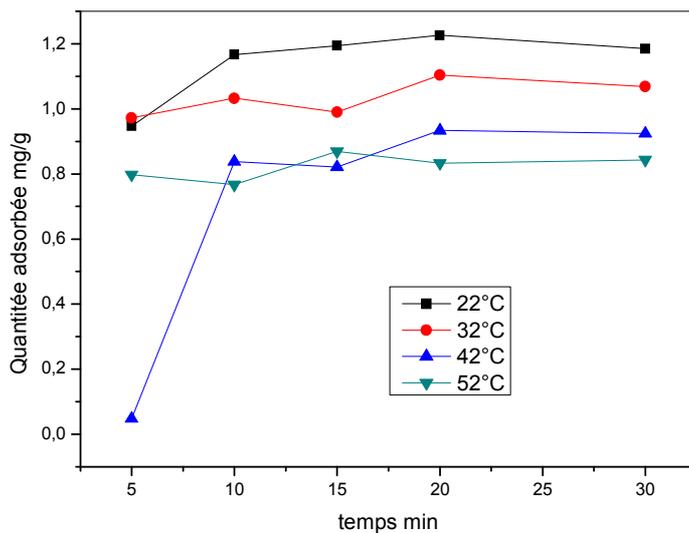
Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition d'acétate de sodium en faisant varier les concentrations à savoir: 0.01M, 0.1M, 1M



- ❖ Dans ces conditions de pH, on trouve que les taux de fixation subissent une diminution en augmentant la quantité de sel ajouté.

Effet de température

L'effet de la température sur la fixation des ions nickel sur notre matériau adsorbant est étudié à des températures comprises entre 22 et 52°C, en fixant la masse, la concentration de l'adsorbat et la vitesse de l'agitation selon les résultats déjà mentionnés.



- ❖ que le taux d'élimination d'alizarine Yalow G est meilleur pour une température égale 22°C dans HDL CoCuFe/ALV/mag

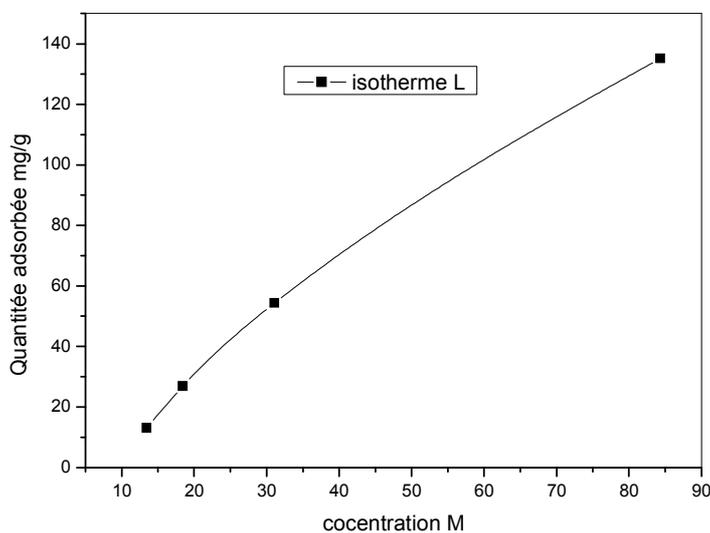
Chapitre III: Etude paramétrique de la rétention du colorant Alizarine Yalow G

CoCuFe LDO

Isotherme

Le tracé des quantités de soluté adsorbées par unité de masse de matériau adsorbant à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelle de ce même soluté aussi à l'équilibre dans le mélange [$Q_e = f(C_e)$] représente le graphique d'isotherme d'adsorption.

L'intérêt de cette représentation graphique est la détermination du type du matériau adsorbant dans notre système adsorbant-adsorbat.

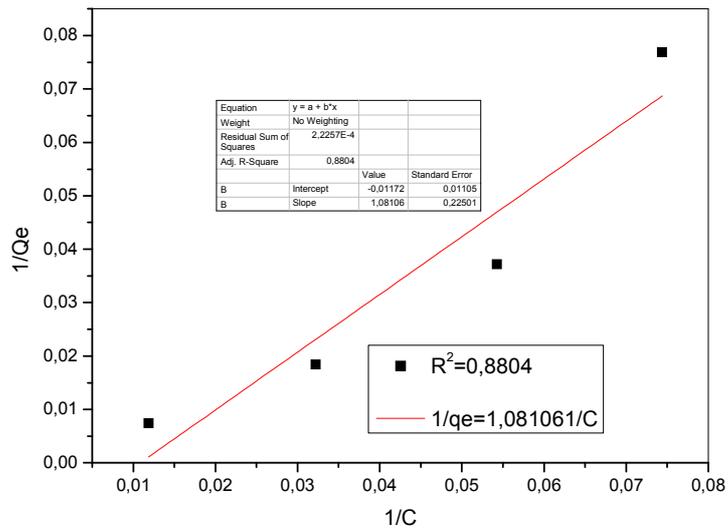


- ❖ La représentation graphique des isothermes d'adsorption d'alizarine sur par les trois matériaux sont du type L; ce qui signifie que l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées verticalement mais plutôt à plat.

Linéarisation du modèle de Langmuir

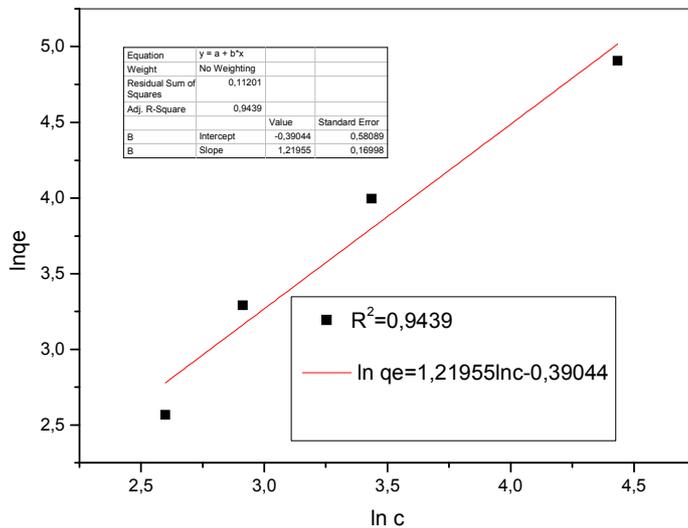
Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé la variation des $(1/Q_e)$ en fonction de leurs $(1/C_e)$. Les résultats de ce modèle sont présentés sur la figure

suivant



Isotherme de Freundlich

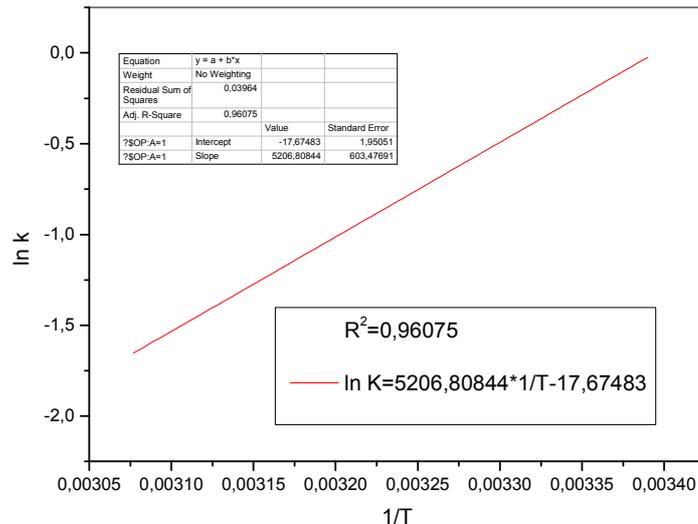
La courbe (ln Qe = Ln Ce) obtenue pour l'adsorption de colorant alizarine Yalow G sur les particules de L'hydroxyde double lamellaire est représentée par la figure suivante.



Etude thermodynamique

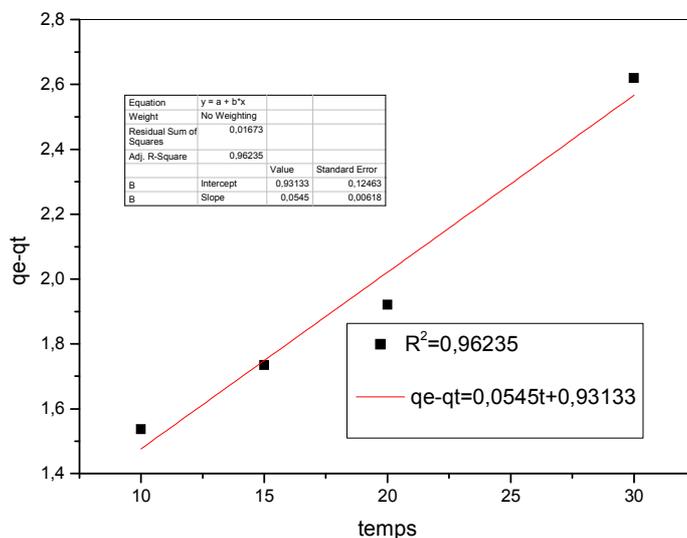
Courbe d'Eyring

L'étude thermodynamique du phénomène d'adsorption repose sur la détermination des coefficients de distribution calculés à des temps d'équilibre. Leur représentation logarithmique graphique nous permet de savoir le type, la nature de processus, l'existence de l'ordre entre les espèces présentes dans le système étudié et spontanéité de phénomène.



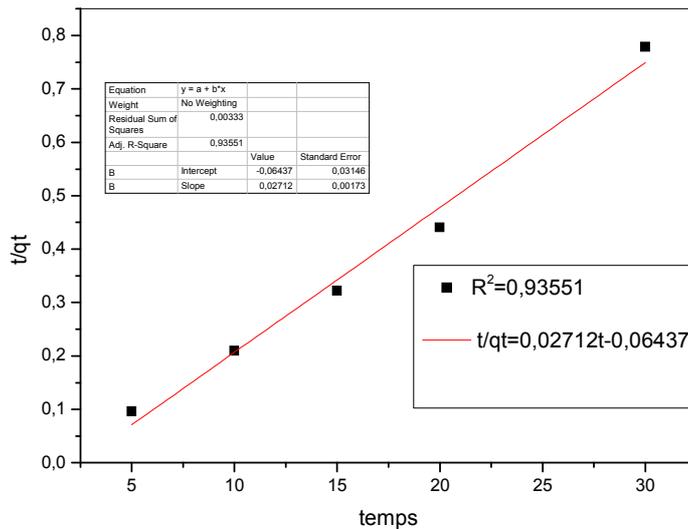
Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

En appliquant l'équation de Lagergren ($\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$), on obtient la représentation graphique du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.



Modèle cinétique de pseudo second-ordre

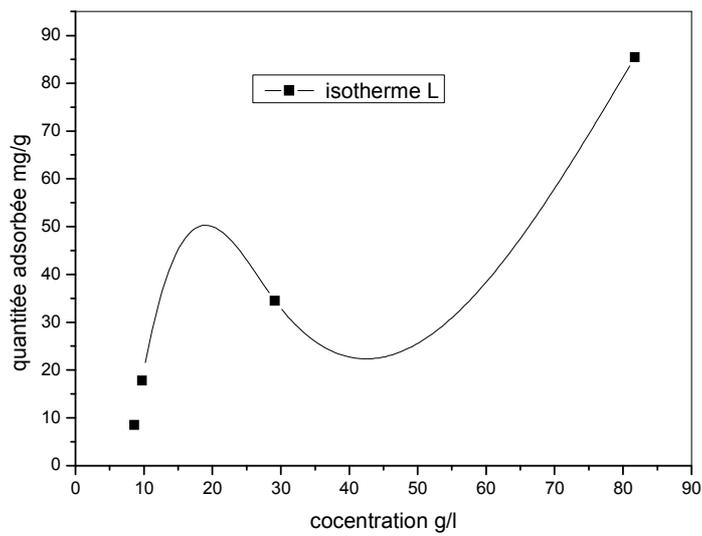
La cinétique du modèle de pseudo second-ordre est représentée selon la relation Ho et McKay ($t/Q_t = f(t)$) dans la figure suivante



CoCuFe/ALV LDO

Isotherme

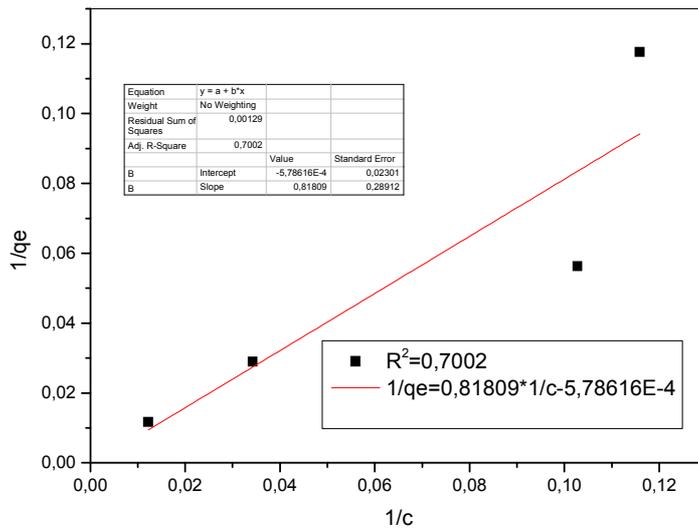
Le tracé des quantités de soluté adsorbées par unité de masse de matériau adsorbant à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelle de ce même soluté aussi à l'équilibre dans le mélange [$Q_e = f(C_e)$] représente le graphique d'isotherme d'adsorption. L'intérêt de cette représentation graphique est la détermination du type du matériau adsorbant dans notre système adsorbant-adsorbé.



- ❖ La représentation graphique des isothermes d'adsorption d'alizarine sur par les trois matériaux sont du type L; ce qui signifie que l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées verticalement mais plutôt à plat.

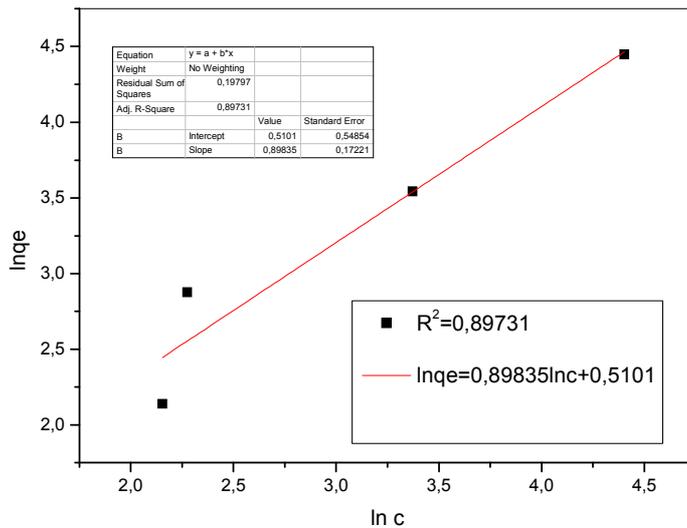
Langmuir

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé la variation des $(1/Q_e)$ en fonction de leurs $(1/C_e)$. Les résultats de ce modèle sont présentés sur la figure suivant



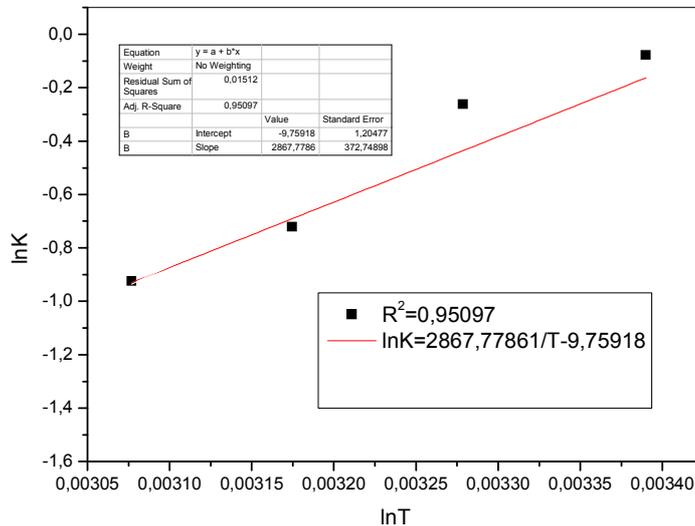
Freundlich

La courbe ($\ln Q_e = \ln C_e$) obtenue pour l'adsorption de colorant alizarine Yalow G sur les particules de L'hydroxyde double lamellaire est représentée par la figure suivante.



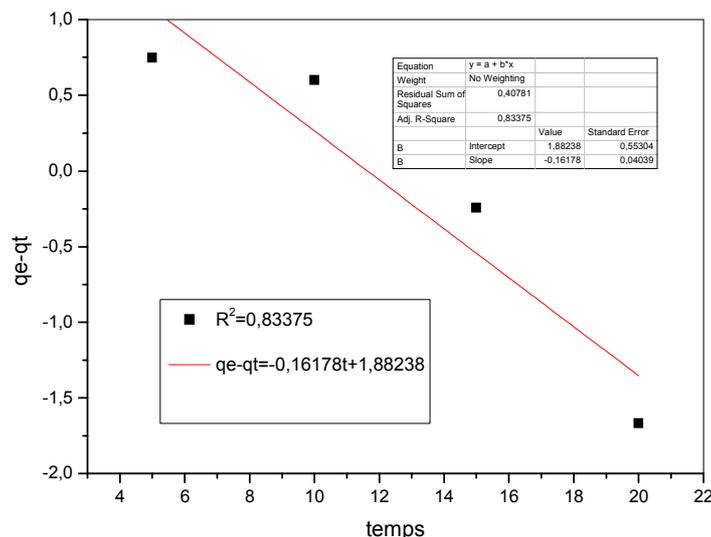
Etude thermodynamique Courbe d'Eyring

L'étude thermodynamique du phénomène d'adsorption repose sur la détermination des Coefficients de distribution calculés à des temps d'équilibre. Leur représentation Logarithmique graphique nous permet de savoir le type, la nature de processus, l'existence de L'ordre entre les espèces présentes dans le système étudié et spontanité de phénomène.



Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

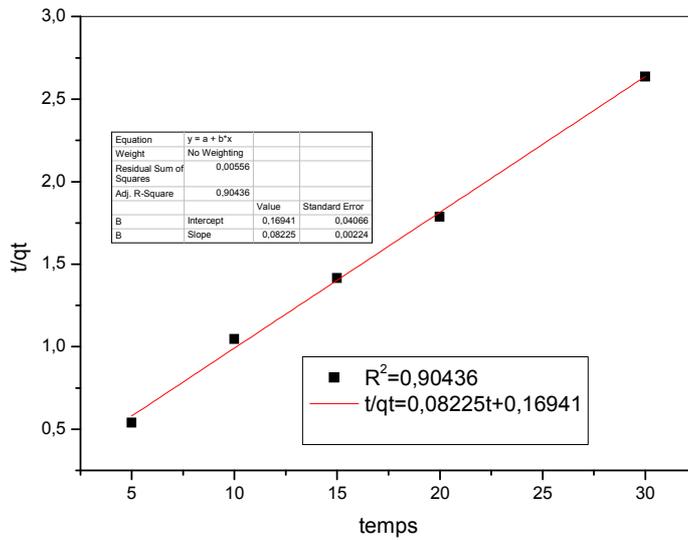
En appliquant l'équation de Lagergren ($\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$), on obtient la Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.



Modèle cinétique de pseudo second-ordre

La cinétique du modèle de pseudo second-ordre est représentée selon la relation Ho et

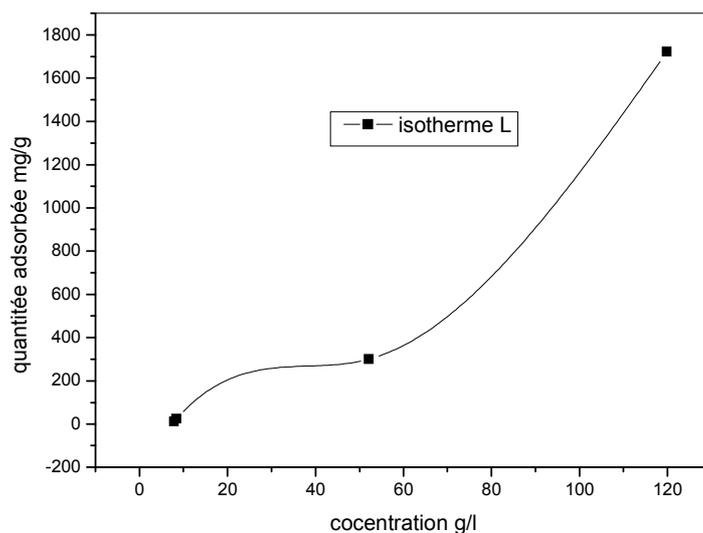
McKay ($t/Q_t = f(t)$) dans la figure suivante.



CoCuFe/ALV mag

Isotherme

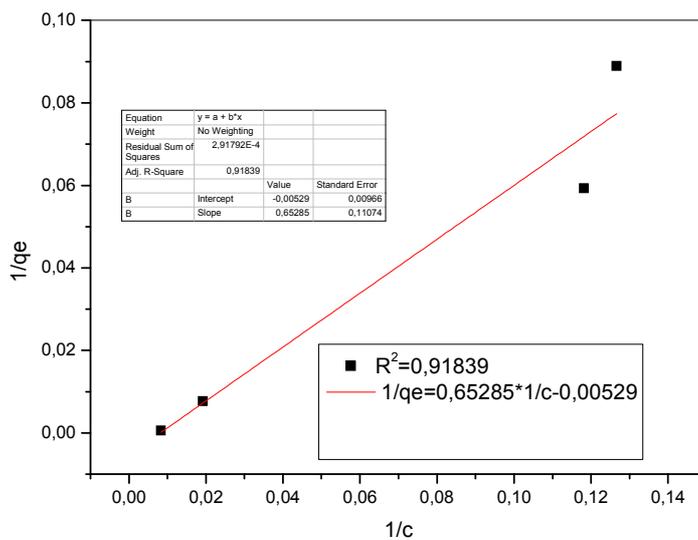
Le tracé des quantités de soluté adsorbées par unité de masse de matériau adsorbant à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelle de ce même soluté aussi à l'équilibre dans le mélange [$Q_e = f(C_e)$] représente le graphique d'isotherme d'adsorption. L'intérêt de cette représentation graphique est la détermination du type du matériau adsorbant dans notre système adsorbant-adsorbat.



- ❖ La représentation graphique des isothermes d'adsorption d'alizarine sur par les trois matériaux sont du type L; ce qui signifie que l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées verticalement mais plutôt à plat.

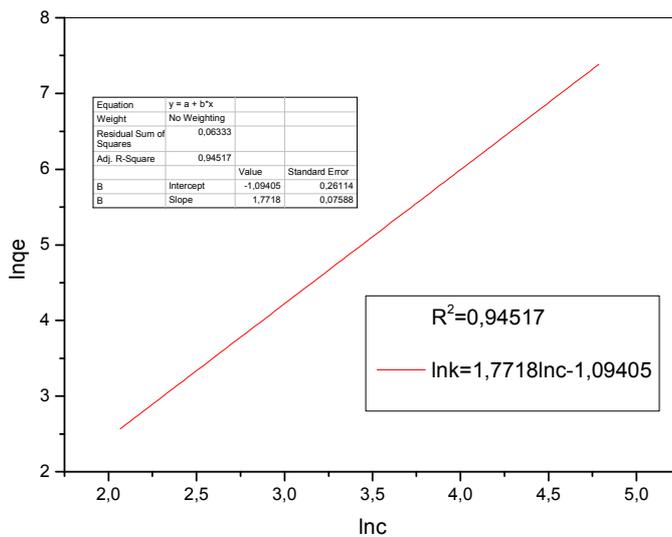
Langmuir

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé la variation des $(1/Q_e)$ en fonction de leurs $(1/C_e)$. Les résultats de ce modèle sont présentés sur la figure suivant



Freundlich

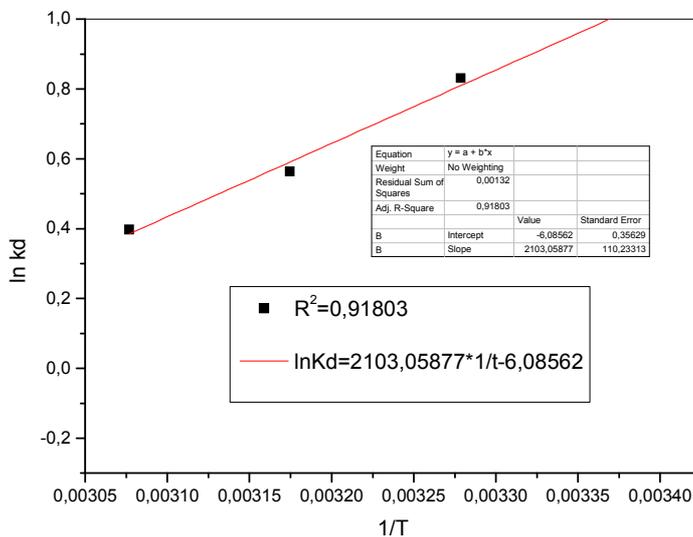
La courbe $(\ln Q_e = \ln C_e)$ obtenue pour l'adsorption de colorant alizarine Yalow G sur les particules de L'hydroxyde double lamellaire est représentée par la figure suivante.



Etude thermodynamique

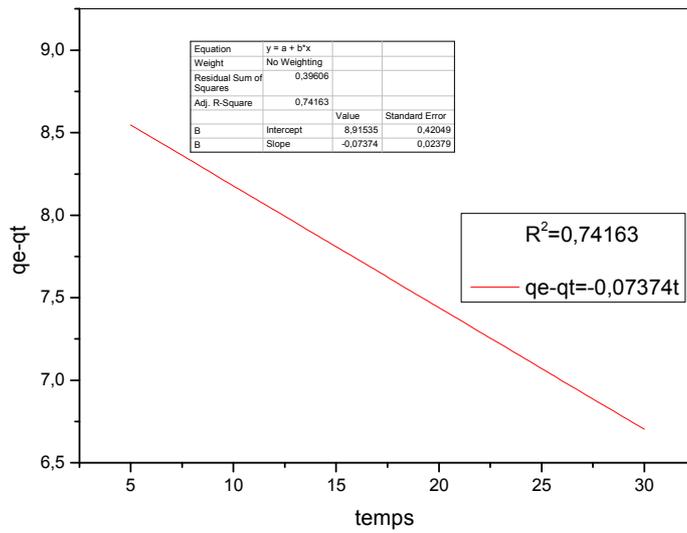
Courbe d'Eyring

L'étude thermodynamique du phénomène d'adsorption repose sur la détermination des Coefficients de distribution calculés à des temps d'équilibre. Leur représentation Logarithmique graphique nous permet de savoir le type, la nature de processus, l'existence de L'ordre entre les espèces présentes dans le système étudié et spontanéité de phénomène.



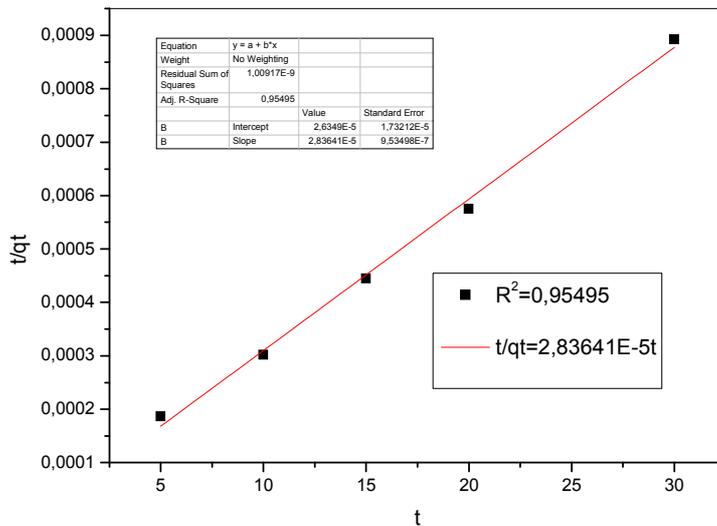
Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

En appliquant l'équation de Laguerre ($\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$), on obtient la représentation graphique du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.



Modèle cinétique de pseudo second-ordre

La cinétique du modèle de pseudo second-ordre est représentée selon la relation Ho et McKay $(t/Q_t) = f(t)$ dans la figure suivante.



Les résultat :

Paramètres thermodynamiques

Dans le tableau ci-dessous sont regroupés Les valeurs de l'enthalpie, l'entropie et l'énergie Gibbs. On a :

Tableau : Récapitulatif des paramètres thermodynamiques à 295 K

	ΔH° (Kcal/mol)	ΔS° (cal/mol)	ΔG° (Kcal/mol)
CoCuFe LDO	-8,85	-30,13	-9,1746
CoCuFe/ALV LDO	-5,73	-19,52	-6,0500
CoCuFe/ALV/Fe ₃ O ₄	-4,20	-12,17	-4,5132

1- Linéarisation de Langmuir

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé $(1/q_e) = f(1/C_e)$

Dans le tableau sont regroupés les valeurs de la quantité adsorbée maximale (Q_{max}), les constantes caractéristiques de l'isotherme et les coefficients de régression (R^2).

Langmuir	$Q_m=1/b$	q_{exp}	$K_i=1/q_e \cdot a$	R^2
CoCuFe LDO	100	100	0,00943396	0,97
CoCuFe@ALV LDO	40	33,3	2,56E-02	0,99
CoCuFe@ALV-Fe ₃ O ₄	55	50	1,47E-01	0,99

2- Linéarisation de Freundlich

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Freundlich, nous avons tracé $(\ln q_e) = f(\ln C_e)$. Dans le tableau sont regroupés les valeurs de la quantité adsorbée maximale (Q_{max}), les constantes caractéristiques de l'isotherme et les coefficients de régression (R^2).

Freundlich	$n=1/a$	$K_f=e^b$	R^2
CoCuFe LDO	0,81997458	0,67675904	0,9439
CoCuFe/ALV LDO	1,11315189	1,66545773	0,89731
CoCuFe/ALV/Fe ₃ O ₄	0,56439779	0,33485757	0,95

Modèles cinétiques

1- Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

En appliquant l'équation de Lagergren $(\ln (Q_e - Q_t) = f(t))$, on obtient la représentation graphique du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.

Tableau :

Pseudo premier ordre	$K_1 = -a$	$Q_e = eb$	R^2
CoCuFe LDO	-0,0545	2,53788232	0,96235
CoCuFe/ALV LDO	0,16178	6,56912078	0,83375
CoCuFe/ALV/Fe ₃ O ₄	0,07374	7445,38756	0.74163

2-Modèle cinétique de pseudo second-ordre

Modèle de pseudo second-ordre est représentée selon la relation $t/Q_t = f(t)$.

Tableau:

Pseudo second ordre	$Q_e = 1/a$	$K_2 = 1/(q_e * q_e * b)$	R^2
CoCuFe LDO	36,8731563	-0,01142604	0,98
CoCuFe/ALV LDO	12,1580547	0,03993308	0,99
CoCuFe@ALV-Fe ₃ O ₄	35255,834	3,0533E-05	0,9 8

D'après les figures Modèles cinétiques entenant compte de R^2 , le modèle de la cinétique de pseudo-second ordre concorde le mieux avec les données expérimentales.

Références bibliographiques

- [1]Badische Aniline und Soda Fabrik : BASF), C.M. RECH, D. DE PALMA OLIVEIRA et G. de A. UMBUZEIRO (2007).
- [2]LEILA CHEKIR-GHEDIRAB. CHANG J.S. ET Y.C. LIN Fed-batch bioreactor strategies for microbial decolorization of azo dye using a *Pseudomonas luteola* strain. *Biotechnol. Prog.*, 16, 979-985(2000)..
- [3] BANAT I.M., P. NIGAM, D. SINGH , Bauer;Ganech; Decolorisation of the textile (2007).
- [4]ZOLLINGER, Decolorisation of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. *J. Biotechnol.*, 101, 57-68(1987).
- [5]Galindo RENGANATHAN Phenolic azo dye oxidation by laccase from *Pyriculariaoryzae*. (1995).
- [6] CAPON M., V. COURILLEU et C. VALTTE Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. Nantes ISBN 2-9502444-2-4(1999).
- [7]ADEDAYO O., S. JAVADPOUR, C. TAYLOR, W.A. ANDERSON et M. MOO-YOUNG Decolorization and detoxification of methyl red by aerobic bacteria from a wastewater treatment plant. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 20, 545–550(2004)..
- [8]ALVARES A.B.C., C. DLAPER et S.A. PARSONS Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review. *Environ. Technol.*, 22, 409-427(2001)..
- [9]ALVES DE LIMA R.O., A.P. BAZO, D.M. FAVERO SALVADORI, C.M. RECH, D. DE PALMA OLIVEIRA et G. de A. UMBUZEIRO Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Res.*, 626, 53-60. (2007).
- [10]ANSELME C. et E.P. JACOBS *Water treatment membrane processes*. McGraw Hill Mallevalle, New York, NY, USA, pp. 401-1087(1996). .
- [11]AZBAR N., T. YONAR, T. et K. KESTIOGLU Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55, 1, 35-43(2004)..

- [12]BALAN D.S.L. et R.T.R. MONTEIRO Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. *J. Biotechnol.*, 89, 141–145(2001)..
- [13]BALL A.S., W.B. BETTS et A.J. MCCARTHY Degradation of lignin-related compounds by *Actinomycetes*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 1642-1644(1989)..
- [14]BANAT I.M., P. NIGAM, D. SINGH et R. MARCHANT Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresour. Technol.*, 58, 217-227(1996)..
- [15]BANERJEE A., D. NABASREE et B. *In vitro* study of antioxidant activity of *Syzygium cumini* fruit. *Food Chem.*, 90, 727-733 (2005). .
- [16]BASIBUYUK M. ET C.F. FORESTER The use of sequential anaerobic/aerobic processes for the biotreatment of a simulated dyeing wastewater. *Environ. Technol.*, 18, 843-848(1997).
- [17]BAUER C., P. JACQUES et A. KALT Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 140, 87-92(2001). .
- [18]BEN MANSOUR H., D. CORROLER, D. BARILLIER, K. GHEDIRA, L. CHEKIR et R. MOSRATI Evaluation of genotoxicity and pro-oxidant effect of the azo dyes: Acids yellow 17, violet 7 and orange 52, and their biodegradation products by *Pseudomonas putida* mt-2. *Food Chem. Toxicol.*, 45, 1670-1677(2007). .
- [19]BEN MANSOUR H., R. MOSRATI, D. CORROLER, D. BARILLER, K. GHEDIRA, D. BARILLER et L. CHEKIR-GHEDIRA *In vitro* study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 489-495(2009) .
- [20]BEN MANSOUR H., R. MOSRATI, D. CORROLER, K. GHEDIRA, D. BARILLER et L. CHEKIR Genotoxic and anti-butyrylcholinesterasic activities of acid violet 7 and its biodegradation products. *Drug Chem. Toxicol.*, 32, 230-237(2009)..
- [21]BEN MANSOUR H., D. BARILLER, D. CORRELER, K. GHEDIRA, L. CHEKIR et R. MOSRATI *In vitro* mutagenicity of acid violet 7 and its degradation products by *Pseudomonas putida* mt-2: Correlation with chemical structure. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 27, 231-236(2009). .
- [22]BEN MANSOUR H., R. MOSRATI, D. CORROLER, K. GHEDIRA, D. BARILLER et L. CHEKIR Genotoxic and anti-butyrylcholinesterasic activities of acid violet 7 and its biodegradation products. *Drug Chem. Toxicol.*, 32, 230-237(2009)..

- [23]BEN MANSOUR H., D. CORROLER, D. BARILLER, K. GHEDIRA, L. CHEKIR-GHEDIRA et R. MOSRATI Influence of the chemical structure on the biodegradability of acids yellow 17, violet 7 and orange 52 by *Pseudomonas putida*. *Ann. Microbiol.*, 59, 1-7(2009)..
- [24]BEN MANSOUR H., R. MOSRATI, D. CORROLER, K. GHEDIRA, D. BARILLER et L. CHEKIR-GHEDIRA Mutagenicity and genotoxicity of acid yellow 17 and its biodegradation products. *Drug Chem. Toxicol.*, 32, 222-229(2009).
- [25]BEN MANSOUR H., R. MOSRATI, D. CORROLER, K. GHEDIRA, D. BARILLER et L. CHEKIR-GHEDIRA . Acid violet 7 and its biodegradation products induce chromosome aberration, lipid peroxidation and cholinesterase inhibition in mouse bone marrow. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 17, 1371-1778(2010).
- [26]BENITEZ F.J., J.L. ACERO, F.J. REAL et A.I. LEAL . The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxyphenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Res.*, 35, 1338-1343(2001).
- [27]BESSEKHOUD Y., D. ROBERTO et J.V. WEBER . Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 157, 47-53(2003).
- [28]BLUMEL S., H.J. KNACKMUSS et A. STOLZ . Molecular cloning and characterization of the gene coding for the aerobic azoreductase from *Xenophilus azovorans* KF44F. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68, 3948–3955(2002).
- [29]BLÜMEL S., C. MATTIAS, L. MARTINA, S. ANSREAS et K. HANS-JOACHIM Isolation of a bacterial strain with the ability to utilize the sulfonatedazo compound 4-carboxy sulfoazobenzene as the sole source of carbon and energy. *Appl. Environ. Microbiol.*, 64, 2315–2317(1998)..
- [30]BROHM K. et E. FROHWEIN Nachweis von durch Säuerungsfarben künstlichen Eigelbfarbstoffen in Milchspeiseeis. *Zbl. Lebensmitt. Forsch.*, 73, 30(1937)..
- [31]BROWN M.A. et S.C. DEVITO Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 12, 405-414(1993)..

- [32]BURKE NS. et D.L. CRAWFORD Use of azo dye ligand chromatography for the partial purification of a novel extracellular peroxidase from *Streptomyces viridosporus* T7A. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 49, 523-30(1998)..
- [33]CALABRO V., G. PANTANO, R. KANG, R. MOLINARI et E. DRIOLI Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination*, 78, 257-277(1990)..
- [34]CAPON M., V. COURILLEU et C. VALTTE Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. Nantes ISBN 2-9502444-2-4(1999).
- [35]CHANG J.S., CHOU, C., Y.C. LIN, P.J. LIN, J.Y. HO et T.L. HU Kinetic characteristic of bacterial azo dyes decolorization by *Pseudomonas luteola*. *Water Res.*, 35, 2841-2850(2001)..
- [36]CHANG J.S. et Y.C. LIN Fed-batch bioreactor strategies for microbial decolorization of azo dye using a *Pseudomonas luteola* strain. *Biotechnol. Prog.*, 16, 979-985(2000)..
- [37]CHEN K.C., J.Y. WU, D.J. LIU et S.C.J. HWANG Decolorisation of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. *J. Biotechnol.*, 101, 57-68(2003)..
- [38]CHEN H., S.L. HOPPER et C.E. CERNIGLIA Biochemical and molecular characterization of an azoreductase from *Staphylococcus aureus*, a tetrameric NADPH-dependent flavoprotein. *Microbiology* 151, 1433–1441(2005)..
- [39]CHEN B.Y. Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: chemostat pulse technique and dose-response analysis. *Proc. Biochem.*, 41, 1529–1538(2006)..
- [40]CHEN H., R.F. WANG et C.E. CERNIGLIA Molecular cloning, overexpression, purification, and characterization of an aerobic FMN-dependent azoreductase from *Enterococcus faecalis*. *Protein Expr. Purif.*, 34, 302–310(2004)..
- [41]CHIVUKULA M. et V. RENGANATHAN Phenolic azo dye oxidation by laccase from *Pyriculariaoryzae*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, 4374-4377(1995)..
- [42]CHRISTIE R. *Colour chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom. (2001).
- [43]CHUNG KT., E.G. FULK et A.Y. ANDREWS Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 42, 641-648 (1981)..

- [44]CHUNG K.T., G.E. FULK et M. EGAN Reduction of azo dyes by intestinal anaerobes. *Appl. Environ. Microbiol.*, 35, 5588-5620(1978)..
- [45]CHUNG K.T., S.E.J. STEVENS et C.E. CERNIGLIA The reduction of azo dyes by the intestinal microflora. *Critical Rev. Microbiol.*, 18, 175–197(1992)..
- [46]NASSAU K., Color Research and application, 1987, 12, 1, p. 4(1999).
- [47]COLINART S., DELANGE E., PAGES S., *Techne*, 4, p. 29. (1996).
- [48]HERBST W., HUNGER K., Industrial Organic Pigments, 2e édition, VCH Weinheim, (1997).
- [49]BURBAUM G ,IndustrialInorganic Pigments, 2e édition, VCH Weinheim, (1998).
- [52]CARDON D., DU CHATENET G., Guide des teintures naturelles, Delachaux et Niestlé, Neuchâtel, (1990).
- [51]GAGE J., Colour and culture, Thames & Hudson, London,(1993).
- [52]JOSE-YACAMAN M., RENDON L., ARENAS J., SERRA Puche M. C., *Science*, 273, p. 223, (1996).
- [53]Bechtold T., Burtscher E., Turcanu A., Bobleter O., *J. Electrochem. Soc.*, 143, p. 2411, (1996).
- [54]LABOULAYE C.P.L., Dictionnaire des arts et manufactures et de l'agriculture : description des procédés de l'industrie française et étrangère, Librairie du dictionnaire des arts et manufactures, Paris, 7e édition, (1886).
- [55]HOFFMANN M. R., MARTIN S. T., CHOI W., BAHNEMANN D. W., *Chem. Rev.* 95 69(1995) .
- [56]GREGORY P., Colorants for high technology, Colour Chemistry, Peters A. T. & Freeman H.S. Eds, Elsevier, London, p. 193(1991)

[57] DAOUD T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte La StreptomycesRimosus, Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach -Alger, juin, (2007).

[58] T. AINANE, Valorisation de la biomasse algale du Maroc: Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes Cystoseiraamariscifolia et Bifurcariabifurcata, Thèse de Doctorat, Casablanca, (2011).

[59] S. GHALI, Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. utilisation dans le traitement des eaux, Mémoire de magister, Skikda, (2008).

[60]. C. CHITOUR, physico-chimie des surfaces volume 2 les interfaces gaz - solide et liquide – liquide. OPU (2004).

[61] A. KHARFALLAH, les caractéristiques cinétiques, thermodynamique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de mer, mémoire de master, université LARBI BEN M'HIDI- OUM EL BOUAGHI, (2003).

[62] BOUAZIZ A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, (2009).

[63]. C. CHITOUR, physico-chimie des surfaces volume 2 les interfaces gaz - solide et liquide – liquide . OPU (2004)

[64] White G.N, DIXON J.B, WEARVER R.M, KUNKLE A.C. Sedimentary structure in gray of Georgia. Clays and Clay minerals, 40, 555-560(1992)..

[65] BELAYACHI.H Préparation et caractérisation d'un support adsorbant à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans les solutions simples et binaire. Thèse de Magister. Département de chimie. Université de Mostaganeme.(2009).

[66] N. AYAWEI, A.N. EBELEGI, D. WANKASI, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, Journal of Chemistry (2017).

[67] N. BERKA, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytiques Tio₂ supporté, thèse de doctorat, université IBN ZOHIR-AGADIR, (2008).

[68] M. S. OULI, cours de procédés unitaires biologiques et traitement des eaux, office des publications universitaire, (2008)

[69] PADDEN A.N., DILLON V.M., JOHN P., EDMONDS J., COLLINS M.D., ALVAREZ N., Nature, 1998, 396, p. 225.

[70] N. CHAOUCH, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées, Thèse de Doctorat, Batna, (2014).

- [71] Y. BENTAHAR, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Tetouan (2016).
- [72] E. ERRAIS, Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Strasbourg, (2011).
- [73] N.B.F. NEKAA, Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels, Thèse de Doctorat, Constantine, (2006).
- [74] B. BENGUELLA, Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de Doctorat, Tlemcen, (2009).
- [75] O. ABID, Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse Institut Nationale polytechnique de Toulouse (1987).
- [76] C.H. GILES, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, Journal of colloid and interface science 47 755-765(1974).
- [77] MOUAZIZ S. Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium-Application à l'adsorption du bleu Talon. Mémoire de Master, Tlemcen .Algérie. (2012).
- [78] O. ABID, Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse Institut Nationale polytechnique de Toulouse (1987).
- [79] MEROUFEL, B. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropisprocera et Noyaux de dattes. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [80] SYLVAIN, M. Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé. Thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2015.
- [81] H. AKSAS, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Boumerdes, (2013).
- [82] A. KHALFOUI, Etude expérimentale de l'élimination de polluants organique et Inorganique par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d'orange et de banane, Thèse de Doctorat, Constantine, (2012).
- [83] D. YADAV, M. KAPUR, P. KUMAR, M.K. Mondal, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue, Process Safety and Environmental Protection 94402-409 (2015).
- [84] M.T. AMIN, A.A. ALAZBA, M. SHAFIQ, Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics, Sustainability 7 15302-15318 (2015).

- [85] J-M.VANSON , Interdépendance entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique, Thèse de Doctorat, Paris (2016).
- [86] I. LANGMUIR, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, Journal of the American chemical society 38 2221-2295 (1916).
- [87] G. RAJ, Surface Chemistry, Krishna Prakashan Media (2002).
- [88] Kannan, S et al. High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites. Journal of Solid State, ,77,319-331(2004) .
- [89]MOHDAZMIER, NAZIRAKHABIBOR RAHMAN, equilibrium kinetics and thermodynamic of remazol brilliant orange 3R dye adsorption on coffee- huskbasedoct red carbon chemical Energireenig journal (170 (154-161) (2011).
- [90] MEKHAL EF BENHAFSA, F. Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants. Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbes, 2019.
- [91] A,ARFANE . Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium. Journal of Materials and Environmental Science, , 5, 1927-1939(2014).
- [92] Arris,S. Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des sous-produits de Céréales. Thèse de doctorat, Université de Constantine,(2008).
- [93] AKSAS H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés, option génie de l'environnement, université de BOUMERDES, pp 23, 24, 93, 120. (2013)
- [94] A. RODRÍGUEZ, J. GARCÍA, G. OVEJERO, M. MESTANZA, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials 172 1311-1320(2009).
- [95] B. KARAGOZOGLU, M. TASDEMIR, E. DEMIRBAS, M. KOBYA, The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, Journal of hazardous materials 147 297-306(2007).
- [96] KOLLER E. Aide-mémoire Génie chimique.2e édition ©Dunod,Paris,(2001).
- [97] Y.W. YOU, H. ZHAO, G. F. VANCE; Adsorption of dicamba (3, 6- dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide; Applied Clay Science 21 217- 226(2002).

[98] H.S. PANDA, R. SRIVASTAVA, D. BAHADUR; stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites. Effect of metal ion concentrations on morphology; Materials Research Bulletin 43 1448-1455(2007).

[99] R. MOSTARIH, THESE DE DOCTORAT, Élaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique , université BLAISE PASCAL, (2006).

[100] F. KEFIF, thèse de Magistère synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application dans la sorption de colorant , USTO MB 2010.

[101] M.M BOUHENT; thèse doctorat, Synthèse et Modification des LDH (Layered Double Hydroxides) : Application à la rétention de polluants ; USTO MB 2011.

[102] F- CAVANI, F-TRIFIRO, A-VACCARI, thèse doctorat Hydrotalcite –type anionique clays: Préparation, propriétés and applications. Today 11 173- 301(1991).

[103] L. PERRIN, J. BOURGOIS ET V. LAFOREST, thèse doctorat, Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, 28 – 31, Alexandrie, Egypte (2010)

[104] M. MEYN, K. BENEKE, AND G. LAGALY,.Inorganique. Chimie, 29 (26) 5201-5207(1990).

[105] S. VIAL, thèse doctorat ,Clermont-Ferrand, d'Université Blaise Pascal 301 (2005)

[106] S.A. SOLIN, D. R. HINESS, G.T.SEIDLER AND M. M. J. TREACY, J.PHY. Chem. Solids, 57 1043(1996).

[107] M. KHALDI, M. BADREDDINE, A. LEGROUI, M. CHAOUCH, A.BARROUG, A. DE ROY AND J. P. BESSE. Mat. Res. Bull., 33 1835(1998).

[108] V. RIVES AND M. A. ULIBARRI, Coord. Chem. Rev.,181 61(1999).

[109] M. TAIBI, Thèse de l'Université Paris 7, , Paris(2003)

[110] Y.W. YOU, H. ZHAO, G. F. VANCE; Adsorption of dicamba (3, 6- dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide; Applied Clay Science 21 217- 226(2002)

[111] A. VIOLANTE, M. PUCCI, V. COZZOLINO, J. ZHU, M. PIGNA, Journal of Colloid and Interface Science, 333, 63–70, (2009).

[112] H.TAMURA, J. CHIBA, M. ITO, T. TAKEDA, S. KIKKAWA,Y. MAWATARI, M. TABATA, Journal of Colloid and Interface Science, 300, 648–654, (2006).

[113] S.AMAMRA ; ; thèse de Magister Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules, Université FERHAT ABBAS-Setif (2009).

[114] STEPHANIE VIAL ; Immobilisation d'Enzymes dans des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Réalisation de Biocapteurs pour la détection de polluants organiques, thèse de doctorat, Université BLAISE PASCAL(2005).

- [115] B. BALLARIN, R. SEEBER, D. TONELLI, A. VACCARI, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 463123–127, (1999).
- [116] CHRISTOPHE VAYSSE, « Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés », Thèse de doctorat, université BORDEAUX I, 14 décembre 2001.
- [117] F. CAVANI, F. TRIFIRO, A. VACCARI, *Catal. Today*, 11, 173-301, (1991).
- [118] F. THEVENOT. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1994.
- [37] YASMINA BENAIDJA, Thèse de magister, Synthèses et caractérisation physicochimiques des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Cr-Cr₃ intercalés par les anions MnO₄ par la méthode de reconstruction (2007).
- [119] M. C. GASTUCHE, G. BROWN AND M. M. MORTLAND, *Clay Miner.*, 7,177(1967).
- [120] J. INACIO, C.FORANO, C.TAVIOT – GUÉHO, J. P.BESSE, *Microp Mater* 1067-84 (2000).
- [121] V. RIVES and S. Kannan. *J. Mater. chem*,10 489 – 495(2000).
- [122] M.A. Ulibarri et al / *Appl. Clay Sci* 18 17-27(2001).
- [123] B. I. INTORRE, A. E. MARTELL., *J. AM. Chem. Soc.* 82 358 (1960).
- [124] J.P BOEHM, J. STEINLE, C. VIEWEGER, *ANGEW. Chem. Int. Ed.*, 16 265 (1977).
- [125] G.M. WOLTERMANN, US Patent 4 454-244 (1984).
- [126] L. BIGEY. Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, (1998).
- [127] D.L. SEGAL, *J.NON-CrystSolids* 63 (1984) 183-191.
- [128] T. LOPEZ, P. BOSH, E. RAMOS, R. GOMEZ, O. NOVARO, D. ACOSTA, F. FIGUERAS. *Structure and texture. Langmuir*, 12 (1996) 189–192.
- [129] F. PRINETTO, G. GHIOTTI, P. GRAFFIN, D. TICHIT. *Microp. Mesop Mater*, 39 229–247(2000).
- [130] D. TICHIT. N. DAS, B. COQ. *Durant .Chem. Mater.*14 1530(2002)
- [131] U. COSTANTINO, F. MARMOTTINI, M. NOCCHETTI, R. VIVANI, *EUROPEAN. J. Inorganic. Chem*, 1439- 1446 (1998).
- [132] M. LAKRAIMI, A. LEGROURI, A. BARROUG, A. DEROY AND J. P. BESSE. *J. MATER. Chem*, 10 1007-1011 (2000).
- [133] W. T. REICHL. *Solid states Ionics* 22 135 – 141(1986).
- [134] A. MENDEBOURE, R. SCHOLLHORN, *Rev. Chim. Miner* 23 819 (1986).
- [135] W. REICHELE, *Chem.Tech*, 58 (1986).
- [136] T.HIBINO, Y.YAMASHITA, K. KOSUGE, A.TSUNASHIMA, *Clays Clay Miner.* 43(4)(1995) 427.

- [137] M. BELLOTO, B. REBOURS, O. CLAUSE, J. LYNCH, D. BAZIN, E. ELKAÏM, J. PHYS. Chem. 100 8535 (1996).
- [138] P.VISHNU KAMATH AND G.HELENANNALTHERASE. J. Solid State Chem 128 38 – 41 (1997).
- [139] J. W. BOCLAIR, P. S. BRATERMAN, CHEM. MATER., 11, (1999), 298-302.
- [140] C. DEL HOYO; Layered double hydroxides and human health: An overview, Applied Clay Science 36 103–121 (2007).
- [141] M. LAKRAIMI, A. LEGROURI, A. BARROUG, A. DEROY AND J. P. BESSE. J. MATER. Chem, 10 1007-1011(2000).
- [142] M. BELLOTO, B. REBOURS, O. CLAUSE, J. LYNCH, D. BAZIN, E. ELKAÏM, J. PHYS. Chem. 100 8535(1996).
- [143] R. SEGNI, Thèse de l'Université Blaise Pascal, Clermont – Ferrand, (2005).
- [144] F. LEPELTIER, Rapport IFP, n°33455(1985).
- [145] C. BUSETTO, G. DEL PIERO, G. HANARA, F. TRIFIRO AND A. VACCARI, J. Catal., 8 5260 (1984).
- [146] E. SUZUKI, M. OKAMOTO AND Y. ONO, Chem. Lett., 1485-1487(1989).
- [147] W. T REICHLER, J. CATAL, 94547(1985).
- [148] C.S. SWAMY, S. KANNAN, S.VELU, Main Group Elements and their Compounds. KumarDas V.G. (Ed.), New Delhi (1996).
- [149] VIRGILE BERNIGAUD ; Étude de la fragmentation de molécules d'intérêt biologique isolées et nano-solvatées induite par collision avec des ions multichargés et des particules neutres, Université de CAEN / BASSE-NORMANDIE, (2009).
- [150] M. DEL ARCO, S. GUTIERREZ, C. MARTIN, V. RIVES, J. ROCHA, Journal of Solid State Chemistry, 177, 3954–3962, (2004).
- [151] A. OOKUBO, K. OOI, H. HAYASHI, J. PHARM. Sci., 811139-1140, (1992).
- [152] B. LI, J. HE, D.G. EVANS, X. DUAN, Appl. Clay Sci., 27, 199-207, (2004).
- [153] Nakayama H, Takeshita K, Tsuchiko M, J. Pharm. Sci., 92, 2419-2426, (2003).
- [154] Ibtissem BEN ASSAKER ; Synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires : application aux biocapteurs, thèse de doctorat, Université d'EVRY VAL D'ESSONNE, (2009).
- [155] J.-H. CHOY, S.-Y. KWAK, Y.-J. JEONG AND J.-S. PARK, Angew. Chem. Int. Ed, 39 No 22 4041 (2000).
- [156] J.-H. CHOY, S.-J. CHOI, J.-M. OH, T. PARK, Appl Clay Sci, 36 122–132(2007).
- [157] L. Ren, J. He, D.G. Evans, X. Duan, R. Ma, J. Molecular Catal B:Enzymatic, 16 65–71 (2001).

[158] M.B.A. RAHMAN, M. BASRI, M.Z. HUSSEIN, M.N.H. IDRIS, R.N.Z.A RAHMAN RNZA, A.B. SALLEH, *Catal Today*, 93–95 405–410 (2004).

[159] C. FORANO, S. VIAL AND C. MOUSTY, Nanohybrid Enzymes-layered double hydroxides:potential applications, *Curr. Nanosci.* 2 (2006) 283.

[160] SHUANGLING CHEN; Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide, *Separation and Purification Technology* 67 194–200 (2009).

[161] MARCIO JOSEDOS REIS; Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 487–492(2004) .

[162] J. INACIO, C. TAVIOT-GUÉHO, C. FORANO, J.P. BESSE, *Applied Clay Science*, 18, 255-264(2001).

[163] F. LI, Y. WANG, Q. YANG, D. G. EVANS, C. FORANO, X. DUAN, *Journal of Hazardous Materials*, in press(2004).

[164] Loïc PERRIN; Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant (CrVI) et validation comme MTD, thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne,(2009).

Nanomatériaux

[165] JOSE-YACAMAN ET AL., *Maya Blue Paint : An Ancient Nanostructured Material*, *Science* 273, 223-225 (1996)

[166] PADOVANI S., ET AL. Copper in glazes of Renaissance luster pottery : nanoparticules, ions, and local environment, *Journal of Applied Physics* 93, 10058-10063 (2003)

[167] M.A. Mbacké, Thèse de Doctorat, Caractérisation et modélisation du comportement mécanique des Composites tressés 3d: application à la conception de réservoirs gnv , l'ecole des mines de paris france,(2013).

[168] J.L.BILLOËT, *Introduction aux matériaux composites à hautes performances* , Edition Broché p4 ,(1993).

[169] HIPPOLYTE DURAND et YANNIS LABAT Élèves ingénieurs 2e année Avril 2013.

[170] BOUDJEMIA NACER, Synthèse et caractérisation des nanoparticules semiconductrices de ZnO et de AgBr Mémoire de Master Présenté à l'université de Béjaïa,(2013) .

[171] F.D. BRIAN CANTOR, I. STONE. *Metal and Ceramic matrix composites*, Institute of physics publishing (2004).

[172] Lionel GENDRE. *Les grandes familles de matériaux composites*. Paris. 2011

[173] M.El ACHABY, Nanocomposites graphene-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, thèse de doctorat à l'université Université Mohammed V–AGDAL, 2012.

- [174] KATO, C., KURODA, MISAWA, M., Clays Clay Miner. 27, 129 (1979)
- [175] ZHENG, J., WILKIE., C-A., A carbocation substituted clay and its styrene nanocomposites., Polymer Degradation and Stability 83, 301-307(2004)
- [176]1 XU, L., REEDER, S., THOPASRIDHARAN, M., REN, J., A SHIPP, D., KRISHNAMOORTI, R., Nanotechnology, 16 S514-S521 (2005)
- [177]1 LERTWIMOLNUM, W., VERGNES, B., Rhéologie, Vol.5, 27-35 (2004)
- [178] S. KHIRANI. Thèse de doctorat, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation., institut national des sciences appliquées de Toulouse, (2007).
- [179]M. CLAUSSE. Thèse de doctorat, Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, (2008).
- [180] D. TADJIA. Thèse de magister Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, pp 3-10 (2011).

Référence partie expérimentale

- [181] F. ROUQUEROL, K. SING, Absorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, (1999).
- [182] S. YU, L. LI, D. XU, H. DONG, Y. JIN, 562, 501–505,(2014).
- [183] D. L. BISH, Bull. Mineral. 103 170 (1980) .
- [184] A. Schutz and P. Biloen, J. Solid State Chem., 68 ,360,(1987).
- [185] C.Le BAIL, J. H. Thomassin and J. C. Touray, Phys. Chem. Miner., 14 ,377 (1987) .
- [186] CATIA SUSANA DA COSTA NOGUEIR ASOUTO , Thesis, Master ,Analysis of EarlySyntheticDyeswith HPLC-DAD-MS An important database for analysis of colorants used in cultural heritage Degree in Conservation and Restoration of Textiles. Universidade Novade Lisboa (2010)
- [187] J. PIARD, DE BOECK Chimie générale expérimentale de boeck (1998),
- [188] B. FOSSET ET COLL Chimie physique expérimentale,, Éditeurs des sciences et des arts.
- [189]Bulletin de l'Union des Physiciens (BUP), septembre 2010, volume 104, pages 777-795.
- [190]SHRIVER-ATKINS, 3ème édition, De Boeck, (2001) .
- [191]M. Anbia, S. Amirmahmoodi, Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants, Arabian Journal of Chemistry 9 S319-S325 (2016).
- [192]Mohammad BagherGholivand, YadollahYaminib, ManijehDayeni, ShahramSeidiElhamTahmasebi. Adsorptiveremoval of alizarinred-S and alizarinyellow GG fromaqueous solutions usingpolypyrrole-coatedmagneticnanoparticles. JournalofEnvironmental Chemical Engineering 172 (2015)
- [193]SuchadaSawasdee, PrachartWatcharabunditAdsorption behavior and mechanism of alizarinyellow and rhodamine B dyes on water hyacinth (*Eichhorniacrassipes*) leaves. *ScienceAsia*48 (2022): 804–812
- [194]Muhammad Salman, Makshoof ATHAR, UmerShafique, Muhammad Imran Din,RabiaRehman,AttiaAkram,SanaZulfiqar Ali. Adsorption modeling of alizarinyellow on untreated and treatedcharcoal. Turk i sh J. Eng. Env. Sci . 35 , 209 – 216 (2011).
- [195]A.Lakshmi narayanan, . M.Dhamodaran,.J.Samu Solomon. Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Alizarin Yellow fromAqueous Solutions on *Saccharumspontaneum*. International Journal of Engineering and Applied Sciences. Volume-2, Issue-2, (2015).
- [196]AlaaA.Azeez. Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Alizarin Yellow 2G FromAqueous Solutions on α -Alumina. Tikrit Journal of Pure Science 17 (2012)

- [197] E. A. HAYOUNI, M. ABEDRABBA, M. BOUIX, AND M. HAMDI, 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, (2007).
- [198] P. I. USHIMARU, M. T. N. D. SILVA, L. C. DI STASI, L. BARBOSA, AND A. FERNANDES JUNIOR, Antibacterial activity of medicinal plant extracts, *Brazilian Journal of Microbiology*, vol. 38, pp. 717-719, (2007).