

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 MOULAY Tahar, Saida



N° d'Ordre

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 différents matériaux à base d'HDL. Application à la rétention de Terbium Tb (III) et à l'activité antimicrobienne**

Présentée par : AGUIS Ikram

Soutenu le : 21/06/2023

Devant le jury composé de :

<b>Président</b>	MEDJAHED Baghdad	MCA	Université de Saida Dr Moulay Tahar
<b>Examinatrice</b>	ZAOUI Fatiha	MCA	Université de Saida Dr Moulay Tahar
<b>Examineur</b>	AMMAM Abdelkader	MCA	Université de Saida Dr Moulay Tahar
<b>Rapporteur</b>	KAID M'hamed	Pr	Université de Saida Dr Moulay Tahar

**Année universitaire 2022/2023**

## **Remerciements**

*Avant toute chose, je remercie Dieu de m'avoir donné la force et le courage de pour accomplir ce modeste travail.*

*J'exprime d'abord mes profonds remerciements les plus sincères à mon encadrant de mémoire Monsieur **KAID M'hamed**, Professeure à la faculté des sciences, université de Dr Moulay Tahar Saïda, pour d'avoir dirigé ce travail avec ses compétences scientifique, ses précieux conseils, sa disponibilité exceptionnelle et ses remarques pertinentes.*

*Je tiens à remercier vivement les membres du Jury composés de **Mr MDJAHED Baghdad** maitre de conférences à la faculté des sciences, université de Dr Moulay Tahar Saïda, **Mme ZAOUI Fatiha** maitre de conférences à la faculté des sciences, université de Dr Moulay Tahar Saïda et **Mr AMMAM Abdelkader** maitre de conférences à la faculté des sciences, université de Dr Moulay Tahar Saïda qui m'a fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail et d'assister à cette soutenance.*

*Je tiens également à remercier toutes personnes qui ont contribué de près et loin à la réalisation de ce travail.*

# ***Dédicace***

*Je dédie ce modeste travail*

**À MES CHERS PARENTS**

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien-être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitte jamais assez. Puisse Dieu, le très haut, vous accorder la santé, le bonheur et une longue vie.*

*À mes chères sœurs Chahra, Faiza, Amel, Hayat et mon frère Mohamed pour leurs encouragements m'a été une source d'énergie et de volonté.*

**AGUIS Ikram**

## *Liste des abréviations*

**Tb** : Terbium

**$q_e$** : Quantité adsorbée

**$C_0$**  : Concentration initiale de l'adsorbat

**$C_e$**  : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

**$m$**  : Masse de l'adsorbant en gramme

**$V$**  : Volume prélevé de la solution

**$q_m$** : Quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide

**$q_{exp}$**  : Quantité expérimentale

**$b$**  : Constante de Langmuir

**$R_L$** : Facteur de séparation

**$K_f$**  : Constante d'équilibre de Freundlich

**$V_m$** : Volume adsorbé au complètement de la monocouche

**$p_0$**  : Pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience

**$t$**  : Temps de contact

**$K_1$** : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre

**$K_2$** : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre

**$h$**  : Vitesse de sorption initiale

**$K_d$**  : Coefficient de distribution

**$R$**  : Constante des gaz parfaits

**$T$**  : Température

**$\Delta H^\circ$** : Enthalpie standard

**$\Delta S^\circ$** : Entropie standard

**$\Delta G^\circ$**  : Energie libre standard

***HDL***: Hydroxyde Double Lamellaire

**$M^{+2}$** : Cation divalent

**$M^{+3}$** : Cation trivalent

**$h$**  : Constante de Planck

**$\nu$**  : Fréquence de la radiation

**$c$**  : Vitesse de la lumière

***I*** : Intensité du faisceau émergent

***I<sub>0</sub>*** : Intensité du faisceau incident

***A*** : Absorbance.

***ε*** : Coefficient d'extinction molaire

***l*** : Longueur du trajet optique dans la solution traversée

***C*** : Concentration molaire de la solution

***UV-Vis*** : Spectroscopie ultraviolette et visible

***R***: Rendement (%)

***pH*** : potentiel hydrogène

***DRX*** : diffraction des rayons X.

***IRFT*** : infrarouge a transformé de Fourier

## *Liste des tableaux*

<i>Tableaux</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
1	Teneur de l'écorce terrestre en différents oxydes de terres rares	4
2	Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents	7
3	Représente les rayons ioniques des terres rares	8
4	Statistiques des complexes des éléments : La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy avec différents nombres de coordination.	9
5	Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	22
6	Caractéristiques des principaux adsorbants	25
7	Valeurs de x permettant l'obtention de phases HDL pures	40
8	Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles	41
9	Le pH de précipitation et de re-dissolution d'hydroxydes de cations divalents et trivalents, les plus courants dans les hydroxydes doubles lamellaires	44
10	Couples métalliques $M^{II}/M^{III}$	50
11	Influence du rapport molaire R pour la formation des HDL	51
12	Rapport molaire $M^{II}/M^{III}$ des HDLs	51
13	Représente quelques propriétés des fibres de verre	59
14	Représente quelques propriétés des fibres de carbone	60
15	Quelques exemples de nano- charges	72
16	Taxonomie de <i>P.aeruginosa</i>	80
17	La position systématique d' <i>A. niger</i>	81
18	Récapitulatif des réactifs utilisés lors du travail expérimental	84
19	Appareils utilisés	85
20	Verreries utilisées	85
21	Identification du l'orange xylénol	88
22	Modèles isothermes pour l'adsorption de Tb (III) par les adsorbants	111
23	Constantes des modèles cinétiques lors de l'adsorption du Tb (III)	113
24	Paramètres thermodynamiques de la rétention de Tb (III) à 297.15 K°	114
25	Les résultats des tests antimicrobiens des matériaux adsorbants	120
26	Comparaison de la capacité maximale et le rendement d'adsorption du Tb(III) sous différentes conditions expérimentales.	121

## *Liste des figures*

<i>Figures</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
1	Classification périodique des éléments de Mendeleïev	3
2	Représentation de l'effet d'antenne	10
3	Phénomène d'adsorption	20
4	Processus d'adsorption	20
5	Schéma de l'adsorption physique et chimique	21
6	Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'une particule adsorbant	23
7	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll	28
8	Modèle d'adsorption en monocouche	28
9	Modèle d'adsorption en multicouche	30
10	Modèle d'adsorptions multicouches	31
11	Représentation schématique de de la structure générale des hydroxydes doubles lamellaires	37
12	Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire	39
13	Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires	42
14	Principe de la méthode d'échange anionique	47
15	Principe de la reconstruction (effet de mémoire)	49
16	Divers domaines d'application des HDLs	52
17	Représentation schématique d'un matériau composite	55
18	Différents types de matrices	56
19	Différents types de renforts	58
20	Tissu de verre	59
21	Fibres de carbone	60
22	Fibres d'aramide	61
23	Principe du moulage au contact	63
24	Compression thermodurcissable SMC	64
25	Principe du moulage par projection simultanée	64
26	Principe du moulage de l'enroulement circonférentiel	65
27	Principe du moulage par injection	65
28	Principe du moulage par pultrusion	66
29	Principe moulage sous vide	66
30	Structure de composite monocouche	67

31	Plaque stratifiée	68
32	Composite sandwich	68
33	Structure générale des phyllosilicates	73
34	Morphologie et structure de l'E.oli	76
35	Morphologie de <i>S.aureus</i> sous microscope électronique	77
36	Micrographie de <i>L. monocytogenes</i> sous microscope électronique	79
37	Image tridimensionnelle de <i>p. aeruginosa</i>	80
38	a) aspect microscopique, b) Représentation microscopique de la conidiophore d' <i>A.niger</i>	82
39	Schéma d'un pénicille	83
40	Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.	86
41	Principe du spectromètre UV-visible	87
42	Protocole expérimental de synthèse des HDL par coprécipitation direct à pH constant	90
43	Spectre IRFT de la phase ZnCuFe	91
44	Spectre FTIR du ZnCuFe (ODL)	92
45	Spectre diffraction des rayons X du ZnCuFe (ODL)	92
46	Spectre IRFT du composite ZnCuFe@FeS	93
47	Spectre FTIR du ZnCuFe@FeS (ODL)	94
48	Spectre diffraction des rayons X du ZnCuFe@FeS (ODL)	95
49	Le point charge zéro (pH <sub>PZC</sub> ) de la phase ZnCuFe@FeS (OMM)	96
50	Spectre IRFT du ZnCuFe@FeCuS	96
51	Spectre FTIR du ZnCuFe@FeCuS (ODL)	97
52	Spectre diffraction des rayons X du ZnCuFe@FeCuS (ODL)	98
53	Le point charge zéro (pH <sub>PZC</sub> ) de la phase ZnCuFe@FeCuS (OMM)	99
54	Le point charge zéro (pH <sub>PZC</sub> ) de la phase ZnCuFe@magnétique.	100
55	Courbe d'étalonnage du terbium	101
56	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de terbium (III)	102
57	Effet de quantité du support sur la rétention de terbium	103
58	Effet de la concentration sur la rétention de terbium	104
59	Effet du pH sur la rétention de terbium	105
60	Effet de l'ajout de CH <sub>3</sub> COONa et NaNO <sub>3</sub> sur la rétention de terbium	106



61	Effet de la température sur la rétention de terbium	107
62	Isotherme d'adsorption de terbium (III) par ZnCuFe@FeCuS (OMM)	108
63	Isotherme d'adsorption de terbium (III) par ZnCuFe@FeS (OMM)	109
64	Isotherme d'adsorption de terbium (III) par ZnCuFe@Magnétique	109
65	Linéarisation de Langmuir de terbium	110
66	Linéarisation de Freundlich de terbium	111
67	Linéarisation du pseudo premier ordre de terbium	112
68	Linéarisation du pseudo-second ordre de terbium	113
69	Ln Kd en fonction de 1 /T de terbium	114
70	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre <i>Staphylococcus aureus</i>	117
71	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre <i>Listeria monocytogenes</i>	117
72	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre <i>Escherichia coli</i>	118
73	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	118
74	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre <i>Penicillium</i>	119
75	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre <i>Aspergillus</i>	119

## ***Résumé***

Ce présent travail se subdivise en trois principales parties. La première partie consiste en la synthèse des HDLs ainsi que des matériaux composites à base d'HDL et leurs dérivés : oxyde double lamellaire ODL et l'oxyde métallique mixte OMM. Leurs caractérisations ont été effectuées par différentes méthodes d'analyse spectroscopiques (IRFT et DRX) et physico-chimique (pH-métrie).

Dans un second lieu, nous avons étudié l'extraction des ions  $Tb^{3+}$  en solution aqueuse en utilisant la méthode d'adsorption par les matériaux synthétisés. Pour le premier matériau composite ZnCuFe@FeCuS (OMM), dans les conditions opératoires suivantes :  $[Tb^{3+}] = 10^{-4}$  M,  $T = 24^{\circ}C$ ,  $pH = 6.5$  et  $m = 0.05$  g le rendement de rétention a atteint 59 %. Le deuxième matériau composite ZnCuFe@FeS (OMM), le rendement d'extraction maximum de 95 % est obtenu avec les conditions opératoires suivantes :  $[Tb^{3+}] = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 54^{\circ}C$ ,  $pH = 6.5$  et  $m = 0.1$  g, et le dernier matériau magnétique ; le rendement maximum aux paramètres optimaux a atteint 87 % dans les conditions opératoires :  $[Tb^{3+}] = 5 \times 10^{-4}$  M,  $T = 24^{\circ}C$ ,  $pH = 6.5$  et  $m = 0.2$  g. Les données expérimentales concordent très bien avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre (PSO) et suit le modèle de Langmuir pour décrire l'isotherme d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques ont illustré que le processus d'adsorption des matériaux est exothermique et spontané, sauf le composite ZnCuFe@FeS (OMM) le processus d'adsorption est endothermique.

La troisième partie consiste à tester ces matériaux comme des inhibiteurs antimicrobiens...

**Mots clés :** HDL,  $Tb^{3+}$ , Matériau composite, OMM, ODL, Magnétique, Adsorption, activité biologique.

## ***Abstract***

This work is divided into three main parts. The first part consists of the synthesis of LDH as well as composite materials based on LDH and their derivatives: double lamellar oxide DLO and mixed metal oxide MMO. Their characterizations are carried out by different spectroscopic (FTIR and XRD) and physico-chemical (pH-metry) analysis methods.

Secondly, we studied the extraction of  $Tb^{3+}$  ions in aqueous solution using the method of adsorption by synthesized materials. For the first ZnCuFe@FeCuS composite material (MMO), under the following operating conditions:  $[Tb^{3+}] = 10^{-4}$  M,  $T = 24^{\circ}C$ ,  $pH = 6.5$  and  $m = 0.05$  g, the retention efficiency reached 59 %. The second ZnCuFe@FeS composite material (OMM), the maximum extraction yield of 95 % is obtained with the following operating conditions:  $[Tb^{3+}] = 5.10^{-4}$  M,  $T = 54^{\circ}C$ ,  $pH = 6.5$  and  $m = 0.1$  g. For the last magnetic material; the maximum yield at the optimal parameters reached 87% under the operating conditions:  $[Tb^{3+}] = 5.10^{-4}$  M,  $T = 24^{\circ}C$ ,  $pH = 6.5$  and  $m = 0.2$  g. The thermodynamic parameters illustrated that the adsorption process of the materials is exothermic and spontaneous, except the composite ZnCuFe@FeS (MMO) the adsorption process is endothermic.

The third part is to test these materials as antimicrobial inhibitors...

**Keywords:** LDH,  $Tb^{3+}$ , Composite material, MMO, DLO, Magnetics, Adsorption, biological activity.

## ملخص

هذا العمل مقسم إلى ثلاثة أجزاء رئيسية. يتكون الجزء الأول من تحضير هيدروكسيدات صفاحيه مزدوجة (HDL s) بالإضافة إلى تحضير مواد مركبة تعتمد على (HDL) ومشتقاته أكسيد صفاحي مزدوج (OMM) وأكسيد معدني مختلط (ODL). تم إجراء توصيفها بواسطة طرق تحليل طيفية مختلفة DRX، IRTF.

في القسم الثاني، درسنا استخلاص أيونات الترييوم في محلول مائي باستخدام تقنية الامتزاز باستعمال المواد المصنعة. بالنسبة للمادة المركبة الأولى (ZnCuFe@FeCuS OMM) في ظل ظروف التشغيل التالية: تركيز الترييوم مقدر ب ( $10^{-4}$  لتر على مول)، عند درجة حرارة 24 مئوية، درجة حموضة =6.5 وكتلة =0.05 غ، بلغ معدل الاحتفاظ 59%. وبالنسبة للمرحلة المركبة الثانية (ZnCuFe@FeS OMM) تم الحصول على أقصى إنتاجية للاستخراج 95% مع ظروف التشغيل التالية: تركيز الترييوم مقدر ( $5.10^{-4}$  مول على لتر)، عند درجة حرارة 54 مئوية، درجة حموضة =6.5 و كتلة =0.1 غ. واخر مادة (المغناطيسي ZnCuFe@Magnétique) بلغ الحد الأقصى للإنتاجية بالمعلومات المثلى 87% في ظل ظروف التشغيل تركيز الترييوم مقدر ب ( $5.10^{-4}$  مول على لتر)، عند درجة حرارة 24 مئوية، درجة حموضة =6.5 و كتلة =0.2 غ. تتوافق البيانات التجريبية بشكل جيد مع النموذج الحركي من شبه الدرجة الثانية (PSO) وتتبع نموذج (Langmuir) لوصف متساوي الامتزاز. أوضحت المعلومات الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز بأنها تلقائية وطاردة للحرارة بالنسبة للمواد الأخرى باستثناء (ZnCuFe@FeS OMM) فإن عملية الامتزاز تكون تلقائية ماصة للحرارة.

الجزء الثالث هو اختبار هذه المواد كمنبثبات للميكروبات.....

**الكلمات المفتاحية:** HDL، ODL، الترييوم، OMM، المغناطيسية، الامتزاز، النشاط البيولوجي.

## ***Table des matières***

<b><i>Introduction générale</i></b>	01
-------------------------------------	----

### ***Partie A : Revue bibliographique***

#### ***Chapitre I : Aspects théoriques des effluents***

<b>I.1</b>	Généralités sur les lanthanides	03
<b>I.1.1</b>	Introduction	03
<b>I.1.2</b>	Définition	03
<b>I.1.3</b>	Les lanthanides dans la nature	04
<b>I.1.4</b>	Principales ressources de terres rares	05
<b>I.1.5</b>	Classification des Terres Rares ou lanthanides	06
<b>I.1.6</b>	Les Propriétés fondamentales des lanthanides	07
<b>I.1.7</b>	Domaines d'utilisation des terres rares	12
<b>I.1.8</b>	Prix des terres rares	13
<b>I.1.9</b>	Impacts des lanthanides	13
<b>I.2</b>	Aspect théorique sur le Terbium	15
<b>I.2.1</b>	Généralité	15
<b>I.2.2</b>	Description	15
<b>I.2.3</b>	Sources de terbium	15
<b>I.2.4</b>	Isotopes du terbium	16
<b>I.2.5</b>	Propriétés physico-chimiques	16
<b>I.2.6</b>	Utilisation de terbium	17
<b>I.2.7</b>	Impact de terbium	17

#### ***Chapitre II : Phénomène d'adsorption***

<b>II.1</b>	Introduction	19
<b>II.2</b>	Historique	19
<b>II.3</b>	Définition d'adsorption	19
<b>II.4</b>	Principe de l'adsorption	20
<b>II.5</b>	Les types d'adsorption	20
<b>II.6</b>	Mécanismes d'adsorption	22
<b>II.7</b>	Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption	23
<b>II.8</b>	Classification des isothermes d'adsorption	26
<b>II.9</b>	Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	28
<b>II.10</b>	Modélisation de la cinétique d'adsorption	32
<b>II.11</b>	Etude des paramètres thermodynamiques	33
<b>II.12</b>	Les domaines d'applications de l'adsorption	34
<b>II.13</b>	La désorption	35

## **Chapitre III : Les matériaux**

<b>III.1</b>	Les hydroxydes doubles lamellaires	36
<b>III.1.1</b>	Introduction	36
<b>III.1.2</b>	Définition et Historique	36
<b>III.1.3</b>	Propriétés structurales hydroxydes doubles lamellaires	36
<b>III.1.4</b>	Propriétés des HDLs	43
<b>III.1.5</b>	Méthodes de synthèse des matériaux hydroxyde doubles lamellaires	43
<b>III.1.5.1</b>	Les voies directes	44
<b>III.1.5.2</b>	Les voies indirectes (Traitement post synthèse)	46
<b>III.1.6</b>	Influence des conditions de synthèse	49
<b>III.1.7</b>	les domaines d'applications des HDLs	52
<b>III.2</b>	Matériaux composites	53
<b>III.2.1</b>	Introduction	53
<b>III.2.2</b>	Définition d'un matériau composite	53
<b>III.2.3</b>	Les Types des matériaux composites	54
<b>III.2.4</b>	Caractéristiques des matériaux composites	54
<b>III.2.5</b>	Constituants des matériaux composites	54
<b>III.2.5.1</b>	La matrice	55
<b>III.2.5.2</b>	Les renforts	57
<b>III.2.5.3</b>	Les Charges	62
<b>III.2.5.4</b>	Les additifs	62
<b>III.2.6</b>	les domaines Application des matériaux composites	62
<b>III.2.7</b>	Procédés d'élaboration des matériaux composites	63
<b>III.2.8</b>	Architecture des matériaux composites	67
<b>III.3</b>	Les matériaux nanocomposites	68
<b>III.3.1</b>	Définition	68
<b>III.3.2</b>	Les types des matériaux nanocomposites	69
<b>III.3.3</b>	Classification des nanocomposites	70
<b>III.3.4</b>	Structure cristalline des argiles	73
<b>III.3.5</b>	Avantage des nanocomposites	74
<b>III.3.6</b>	Les domaines d'applications des matériaux nanocomposites	74

## **Chapitre IV : Activité antimicrobienne**

<b>IV</b>	Généralité sur les microorganismes utilisés	75
<b>IV.1</b>	<i>Escherichia coli</i>	75
<b>IV.2</b>	<i>Staphylococcus aureus</i>	76
<b>IV.3</b>	<i>Listeria monocytogenes</i>	78
<b>IV.4</b>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	79
<b>IV.5</b>	<i>Aspergillus Niger</i>	81
<b>IV.6</b>	<i>Penicillium</i>	83

## ***Partie B : Etude expérimentale***

### ***Chapitre I : Réactifs et matériels***

Introduction		84
<b>I.1</b>	Réactifs chimiques utilisés	84
<b>I.2</b>	Matériels utilisés	85
<b>I.3</b>	Verreries utilisés	85
<b>I.4</b>	Préparation des solutions aqueuse	85
<b>I.5</b>	La spectroscopie UV-visible	86
<b>I.6</b>	Xylénol orange (XO)	88

### ***Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux***

Introduction		90
<b>II.1</b>	Synthèse de la phase HDL ZnCuFe	90
<b>II.1.1</b>	Mode opératoire	90
<b>II.1.2</b>	Caractérisation par IRFT	91
<b>II.2</b>	Préparation du ZnCuFe@ ODL	91
<b>II.2.1</b>	Mode opératoire	91
<b>II.2.2</b>	Caractérisation	91
<b>II.3</b>	Synthèse du matériau composite ZnCuFe@FeS	93
<b>II.3.1</b>	Mode opératoire	93
<b>II.3.2</b>	Caractérisation par IRFT	93
<b>II.4</b>	Préparation du ZnCuFe@FeS (ODL)	94
<b>II.4.1</b>	Mode opératoire	94
<b>II.4.2</b>	Caractérisation	94
<b>II.5</b>	Préparation du ZnCuFe@FeS (OMM)	95
<b>II.5.1</b>	Mode opératoire	95
<b>II.5.2</b>	Le point charge zéro ( $pH_{PZC}$ )	96
<b>II.6</b>	Synthèse du matériau composite ZnCuFe@FeCuS	96
<b>II.6.1</b>	Mode opératoire	96
<b>II.6.2</b>	Caractérisation par IRFT	96
<b>II.7</b>	Préparation du ZnCuFe@FeCuS (ODL)	97
<b>II.7.1</b>	Mode opératoire	97
<b>II.7.2</b>	Caractérisation	97
<b>II.8</b>	Préparation du ZnCuFe@FeCuS (OMM)	98
<b>II.8.1</b>	Mode opératoire	98
<b>II.8.2</b>	Le point charge zéro ( $pH_{PZC}$ )	99
<b>II.9</b>	Synthèse du matériau ZnCuFe@magnétique	99
<b>II.9.1</b>	Mode opératoire	99
<b>II.9.1.1</b>	Synthèse des matériaux Magnétites	99
<b>II.9.1.2</b>	Préparation d' HDL magnétique	100
<b>II.9.2</b>	Le point charge zéro ( $pH_{PZC}$ )	100

### ***Chapitre III : Etude paramétrique de la rétention du Tb(III)***

Introduction		101
<b>III.1</b>	Courbe d'étalonnage	101
<b>III.2</b>	Etude paramétrique de la rétention du Tb (III) par les trois matériaux ZnCuFe@FeCuS (OMM), ZnCuFe@FeS (OMM) et ZnCuFe@magnétique	101
<b>III.3</b>	Isothermes de l'adsorption	108
<b>III.4</b>	Modèles cinétiques	112
<b>III.5</b>	Etude thermodynamique	114

### ***Chapitre IV : Application biologique***

<b>IV.1</b>	Criblage de l'activité antimicrobienne des matériaux	116
<b>IV.2</b>	La lecture des résultats de l'activité antimicrobienne	116

***Comparaison avec d'autres adsorbants*** 121

***Conclusion générale et perspectives*** 122

***Références bibliographiques***

***Annexe***



# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle ou agricole constitue une source de dégradation de l'environnement. Parmi ces produits chimiques les métaux de toutes sortes.

De graves problèmes proviennent de la pollution métallique à cause de sa haute toxicité pour les animaux et l'être humain. Cette toxicité peut être créée par sa présence dans l'eau à des concentrations très faibles. Les métaux sont dangereux à cause de leurs bioaccumulation et toxicité. Parmi ces métaux on trouve les terres rares.

Les métaux toxiques sont des substances métalliques qui ont une densité relativement élevée par rapport à l'eau ; la contamination du corps humaine et de l'environnement provient de l'utilisation des composés contenant ces métaux, et aussi l'utilisation domestique et agricole de métaux, la production et l'utilisation industrielle et minière. Durant les dernières années, les inquiétudes de santé écologique publique et mondiale grandissant ont été associées à la contamination environnementale par ces métaux [1]. Il est donc indispensable d'éliminer ces métaux totalement ou de réduire leur quantité.

De nos jours, l'économie et le développement d'applications technologiques liées à la chimie utilisent les terres rares. Ce sont des métaux intéressants dans la science des matériaux de par leurs caractéristiques et leurs applications. Une des caractéristiques des terres rares est que leurs propriétés chimiques sont très similaires, ce qui rend difficile la séparation de ces éléments. Bien que certaines méthodes très sensibles et sélectives pour la détection et la détermination des éléments de terres rares soient décrites ; l'approche de prétraitement est particulièrement importante pour les matrices compliquées contenant du terbium, qui est un membre important de la famille des terres rares ; largement utilisé dans l'imagerie médicale, les tubes à rayons cathodiques, les alliages magnétostrictifs et les aimants optiques [2].

Les différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration : l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc.

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination de polluants, à cause de son efficacité et sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Les argiles

anioniques appelées les hydroxydes doubles lamellaires sont des matériaux utilisés dans cette technique pour l'extraction des différents polluants en raison de leur grande capacité d'échange d'anions et une capacité de régénération.

Ce qui nous intéresse, c'est la synthèse des hydroxydes double lamellaires et leurs dérivées ainsi que leurs matériaux composites en insérant de la pyrite et du cupropyrite.

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale.

**Partie A** : une étude bibliographique, subdivisée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les lanthanides et le Terbium (III).
- Le deuxième chapitre présente une revue bibliographique sur le phénomène d'adsorption.
- Le troisième chapitre est dédié à une étude bibliographique sur les matériaux.
- Le quatrième chapitre présente Généralité sur les microorganismes utilisés.

**Partie B** : étude expérimentale, rassemble les chapitres suivants :

- Les différents produits et équipements utilisés.
- Synthèse des matériaux utilisés et leur caractérisation par différentes méthodes.
- Etude paramétrique de la rétention du Terbium (III) par trois matériaux.
- Application biologique.

Enfin, nous terminerons ce travail par comparaison avec d'autres adsorbants concernant l'efficacité de l'élimination du Terbium (III) et une conclusion générale où nous rappellerons les différents résultats obtenus.

***Partie A***  
***Revue bibliographique***

## ***Partie A***

### ***Chapitre I : Aspects théoriques des effluents***

## I.1 Généralités sur les lanthanides

### I.1.1 Introduction

Les lanthanides ou les terres rares car ces éléments font partie des terres rares ont d'abord été découvertes au XVIII<sup>ème</sup> siècle, en Suède, en terrain granitique. Leur nom est lié à l'île suédoise d'Ytterby, qui a permis de nommer l'yttrium, le terbium, l'erbium et l'ytterbium.

Globalement, les lanthanides représentent une famille très homogène et ont des propriétés communes. Certaines sont néanmoins spécifiques. Il convient de distinguer ainsi les terres rares légères et les terres rares lourdes.

### I.1.2 Définition

Dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, le groupe IIIA ou la série des Lanthanides (**Figure 1**) forme une famille de 15 éléments (dont 14 naturels), dont les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71, allant du lanthane jusqu'au lutétium. Du fait de propriétés chimiques voisines et de leur présence fréquente dans les minerais, l'yttrium (Y) qui possède le même rayon ionique et le scandium (Sc) sont souvent regroupés avec les lanthanides pour constituer les Terres Rares (en anglais, Rare Earth Elements ou R.E.E.). Dans la suite de ce mémoire, le terme Terres Rares ne s'appliquera qu'aux lanthanides sensu stricto, c'est-à-dire aux éléments chimiques allant du lanthane au lutétium. [3].

1 1IA 1A	2 IIA 2A	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 8	10 VIII 8	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A
1 H Hydrogène 1,0079	2 He Hélium 4,00260																
3 Li Lithium 6,941	4 Be Béryllium 9,01219											5 B Bore 10,811	6 C Carbone 12,011	7 N Azote 14,0064	8 O Oxygène 15,9994	9 F Fluore 18,998403	10 Ne Neon 20,1797
11 Na Sodium 22,989769	12 Mg Magnésium 24,305											13 Al Aluminium 26,9815386	14 Si Silicium 28,0855	15 P Phosphore 30,973762	16 S Soufre 32,065	17 Cl Chlore 35,4527	18 Ar Argent 39,948
19 K Potassium 39,0983	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium 44,95591	22 Ti Titane 47,88	23 V Vanadium 50,9415	24 Cr Chromium 51,9961	25 Mn Manganèse 54,938	26 Fe Fer 55,847	27 Co Cobalt 58,9332	28 Ni Nickel 58,6934	29 Cu Cuivre 63,546	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Gallium 69,723	32 Ge Germanium 72,64	33 As Arsenic 74,9216	34 Se Sélénium 78,96	35 Br Bromine 79,904	36 Kr Krypton 83,80
37 Rb Rubidium 85,468	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,90585	40 Zr Zirconium 91,224	41 Nb Niobium 92,90638	42 Mo Molybdène 95,94	43 Tc Technetium 98,9062	44 Ru Ruthénium 101,07	45 Rh Rhodium 102,9055	46 Pd Paladium 106,42	47 Ag Argent 107,8662	48 Cd Cadmium 112,411	49 In Indium 114,818	50 Sn Étain 118,71	51 Sb Antimoine 121,76	52 Te Tellure 127,6	53 I Iode 126,90447	54 Xe Xénon 131,29
55 Cs Césium 132,90545	56 Ba Baryum 137,327	57-71 Lanthanide Series La à Lu	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tantalum 180,9479	74 W Tungstène 183,85	75 Re Rhenium 186,207	76 Os Osmium 190,23	77 Ir Iridium 192,22	78 Pt Platine 195,08	79 Au Or 196,9665	80 Hg Mercure 200,59	81 Tl Thallium 204,3843	82 Pb Plomb 207,2	83 Bi Bismuth 208,98037	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [209]	86 Rn Radon 222,0176
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium 226,2538	89-103 Actinide Series Ac à Lr	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [265]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [285]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [285]	113 Uut Ununtrium [288]	114 Uuq Ununquadium [289]	115 Uup Ununpentium [288]	116 Uuh Ununhexium [289]	117 Uus Ununseptium [289]	118 Uuo Ununoctium [289]

Figure 1 : Classification périodique des éléments de Mendeleïev [4].

Des lanthanides avec des numéros atomiques pairs (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er et Yb) sont géochimiquement plus abondants que ceux avec des numéros atomiques impairs (La, Pr, Pm, Eu, Tb, Ho, Tm et Lu): C'est le résultat de l'effet Oddo-Harkins.

### I.1.3 Les lanthanides dans la nature

Contrairement à leur appellation, de nombreuses terres rares sont relativement abondantes dans l'écorce terrestre, principalement sous forme d'oxydes (**Tableau 1**). Notons que l'élément le plus abondant est le cérium, ce dernier présentant une teneur comprise entre celles du cuivre et de l'étain. Les lanthanides les moins abondants (l'euporium, le terbium, le thulium et le lutétium) sont présents à des concentrations comparables à celles du mercure ou du cadmium.

**Tableau 1** : Teneur de l'écorce terrestre en différents oxydes de terres rares [5].

Terre rare	Oxyde	Teneur (ppm)	Terre rare	Oxyde	Teneur (ppm)
Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	Gd	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.4
La	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	Tb	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.9
Ce	CeO <sub>2</sub>	46	Dy	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5
Pr	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5.5	Ho	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2
Nd	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	Er	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
Pm	-	-	Tm	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4
Sm	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	Yb	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7
Eu	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	Lu	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8

Les lanthanides ne sont présents qu'à l'état de traces dans les organismes vivants, et ne semblent y jouer aucun rôle biologique. Chez l'humain, leur concentration moyenne varie entre 0,5 (tissus osseux) et 10,3 µg/g (foie).

## **I.1.4 Principales ressources de terres rares**

### **I.1.4.1 Bastnaésite**

C'est un minéral qui renferme environ 70% de terres rares sous forme fluorocarboné, on y trouve principalement les éléments Ce, La, Pr et Nd [6,7]. La bastnaésite est un minéral sélectif de type cérium, mais en raison de l'interchangeabilité des lanthanides, ce type de classification n'étant pas considérée comme absolue [8]. Au cours des 5 dernières décennies, la bastnaésite a surclassé la monazite et a été la source principale des terres rares [9]. Ceci n'a été possible qu'après la découverte et l'exploitation de la mine de Bayan Obo en Chine considérée depuis comme la plus grande mine de ces éléments conjointement à celle de Mountain Pass en Californie [6]. Il est important de souligner que la mine de Bayan Obo était à l'origine exploitée pour la production de fer depuis 1927 où des réserves de plus de 1,5 milliards de tonnes ont été estimées [10]. Cette désormais ressource en terre rare est donc constituée de résidus du traitement du minerai de fer [11].



### **I.1.4.2 Monazites**

L'autre minéral le plus riche en terre rare est la monazite qui renferme entre 35 et 70% sous forme de phosphate dont les plus abondants sont Ce, La, Pr et Nd. Par contre, un taux de 4 à 12% en poids de thorium est relevé tout comme l'uranium en quantité moindre, sauf dans certains cas où des teneurs atteignant les 14% en poids ont été signalées [12].



Ce minéral est présent partout dans le monde notamment dans les sables des plages, et on en trouve également dans le gisement de Bayan Obo [6]. En raison de sa densité élevée et supérieure à 5, les techniques de séparation par gravité sont adoptées du fait que les minéraux typiques de la gangue dans les dépôts ont des densités plus faibles qui avoisinent 3,5. A ce type de minéraux, on associe souvent une seconde étape gravitaire, suivie par la séparation magnétique puis par des étapes de séparation électrostatique ou de flottation [13–14].



### I.1.4.3 Xénotimes

Le troisième minéral est aussi un phosphate d'yttrium dont la teneur en oxyde de terre rare a atteint les 67%, il contient également les éléments Ce, La, Pr et Nd mais nettement moins concentrés que dans les deux premiers minéraux. (< 8,4 %). Les deux minéraux Monazite et Xénotime se trouvent aussi souvent associés dans les proportions qui peuvent atteindre 95- 5% respectivement [6, 13,15]. Elle constitue la principale ressource en terres rares lourdes en plus celle des argiles adsorbante de chine [14]. La voie de traitement des deux minerais phosphatés monazite et xenotime sont similaires, la deuxième est souvent issue comme sousproduit du traitement de la première [13].



### I.1.4.4 Argiles des terres rares

L'argile adsorbant de terres rares est aussi considérée comme ressource importante de ces éléments. Elle a été découverte en 1967 pour la première fois dans la province chinoise de Jiangxi. Dans ce type de matériaux, les terres rares restent sous formes ioniques suivant un mécanisme d'échange d'ions avec les groupements de surface. Les teneurs sont faibles et varient entre 0,05 et 0,3% dont 60% sont des terres rares lourdes [15].

### I.1.5 Classification des Terres Rares ou lanthanides

Une première classification est basée sur certaines propriétés physiques (magnétisme des ions) et chimiques (solubilité de leurs sulfates). Elle divise les lanthanides en deux sous-groupes [16]:

1. Le sous-groupe du cérium, qui rassemble le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum et le samarium (éléments de numéro atomique  $Z = 57$  à  $63$ ). Les terres cériques ont un rayon ionique relativement large comparable à ceux de  $Ca^{+2}$  et  $Th^{+4}$ .
2. Le sous-groupe de l'yttrium, qui comprend l'euprotium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium (éléments de

numéro atomique allant de  $Z = 64$  à  $71$ ). Les terres yttriques possèdent un plus petit rayon ionique proche de celui de  $Mn^{+2}$ .

Une deuxième classification répartit les Terres Rares en trois sous-groupes, en fonction de leur masse :

1. Les terres Rares Légères ou L.R.E.E. allant du lanthane au néodyme ;
2. Les terres Rares Moyennes ou M.R.E.E. allant du samarium au gadolinium ;
3. Les terres Rares Lourdes ou H.R.E.E. allant du dysprosium au lutétium.

## I.1.6 Les Propriétés fondamentales des lanthanides

### I.1.6.1 Configuration électronique

La configuration électronique des lanthanides correspond à celle du gaz rare le Xénon, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales 4f, 6s et 5d (**Tableau 2**). Elle varie de  $[Xe] 4f^0 5d^1 6s^2$  à  $[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$  conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f [17].

**Tableau 2** : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents [17].

Numéro atomique	Nom	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln <sup>3+</sup>
57	Lanthane	$[Xe]5d^1 6s^2$	$[Xe]$
58	Cérium	$[Xe]4f^1 4d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^1$
59	Praséodyme	$[Xe]4f^3 6s^2$	$[Xe] 4f^2$
60	Néodyme	$[Xe]4f^4 6s^2$	$[Xe] 4f^3$
61	Prométhium	$[Xe]4f^5 6s^2$	$[Xe] 4f^4$
62	Samarium	$[Xe]4f^6 6s^2$	$[Xe] 4f^5$
63	Europium	$[Xe]4f^7 6s^2$	$[Xe] 4f^6$
64	Gadolinium	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^7$
65	Terbium	$[Xe] 4f^9 6s^2$	$[Xe] 4f^8$
66	Dysprosium	$[Xe] 4f^{10} 6s^2$	$[Xe] 4f^9$
67	Holmium	$[Xe] 4f^{11} 6s^2$	$[Xe] 4f^{10}$
68	Erbium	$[Xe] 4f^{12} 6s^2$	$[Xe] 4f^{11}$
69	Thulium	$[Xe] 4f^{13} 6s^2$	$[Xe] 4f^{12}$
70	Ytterbium	$[Xe] 4f^{14} 6s^2$	$[Xe] 4f^{13}$
71	Lutécium	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^{14}$

### I.1.6.2 Degré d'oxydation

Les Terres Rares sont généralement trivalentes dans les conditions naturelles. Les électrons  $4f$  des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable (+3) est homogène pour toute la série et résulte de la perte des électrons  $6s$  et  $5d$  [17]. Certains lanthanides présentent des états d'oxydation autres que +III à savoir +II et +IV. Ce comportement s'explique par la contribution des orbitales  $f$  inoccupées, demi remplies ou totalement remplies sur la stabilité de l'élément considéré.

### I.1.6.3 Rayon ionique

Le rayon ionique des Terres Rares est lié au remplissage de l'orbital  $4f$ . Il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons sur l'orbital  $4f$  augmente. Cette réduction est appelée contraction lanthanidique [18].

**Tableau 3** : représente les rayons ioniques des terres rares [19].

symbole	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
<b>Rayon ionique (Å)</b>	1.032	1.010	0.990	0.983	0.970	0.958	0.947	0.938

symbole	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>Rayon ionique (Å)</b>	0.923	0.912	0.901	0.890	0.880	0.868	0.861

### I.1.6.4 Coordination

Il a été souvent supposé que les lanthanides adoptent généralement un nombre de coordination six. On sait maintenant que ce n'est pas le cas, car ces éléments présentent une grande variété de nombre de coordination [20].

Chunhui Huang and Zuqiang Bian ont compilé les données sur les atomes centraux et leurs nombres de coordination [21].

Les lanthanides ont une caractéristique distincte : la faculté d'atteindre des nombres de la coordination élevée. Ces résultats sont résumés dans le **tableau 4**.

**Tableau 4** : Statistiques des complexes des éléments : La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy avec différents nombres de coordination.

NC <sup>a</sup>	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Somme totale
<b>La</b>		3	3	8	10	31	31	33	14	11	144
<b>Ce</b>	1	3	3	7	7	36	17	20	5	7	106
<b>Nd</b>	1	/	4	8	10	53	61	32	4	4	177
<b>Sm</b>	1	1	/	15	12	73	36	18	2	/	158
<b>Eu</b>	2	/	/	10	7	34	32	13	3	1	102
<b>Gd</b>	/	1	1	7	6	24	25	4	/	1	69
<b>Tb</b>	1	1	/	/	1	6	11	1	/	/	21
<b>Dy</b>	/	/	/	3	5	13	16	3	/	1	41

Comme illustré dans le **tableau 4**, les cations lanthanides adoptent généralement un nombre de coordination variant entre huit ou neuf.

#### I.1.6.5 Formation des complexes

Les complexant des terres rares sont de type organique ou inorganique. Les premiers sont généralement de structures carboxyliques (EDTA, acide oxalique, acide malique, etc...), quant aux autres, ils sont de nature à former des macro-ions positifs [22].

#### I.1.6.6 Propriétés magnétiques

Exception faite du lanthane et du lutécium, les lanthanides dont les électrons 4f sont célibataires ou partiellement appariés sont fortement paramagnétiques. À l'instar des propriétés de luminescence des lanthanides, leurs propriétés magnétiques sont très avantageuses, puisqu'elles ne sont pas affectées par leur environnement. Leur utilisation est d'ailleurs très prisée pour la fabrication de supraconducteurs [23], d'aimants permanents, et pour des applications en imagerie (en tant que sondes magnétiques ou agents de contraste).

#### I.1.6.7 Propriétés de luminescence

La luminescence est une autre des propriétés remarquables de certains lanthanides. Lorsqu'un lanthanide entouré de ligands (oxyde ou molécule) est excité, il peut y avoir transfert de l'excitation du ligand vers un état excité de l'ion lanthanide qui se désexcite en

émettant de la lumière, de couleur différente en fonction de l'élément (utilisation dans les écrans d'affichage de téléviseurs). C'est une application importante des lanthanides [24].

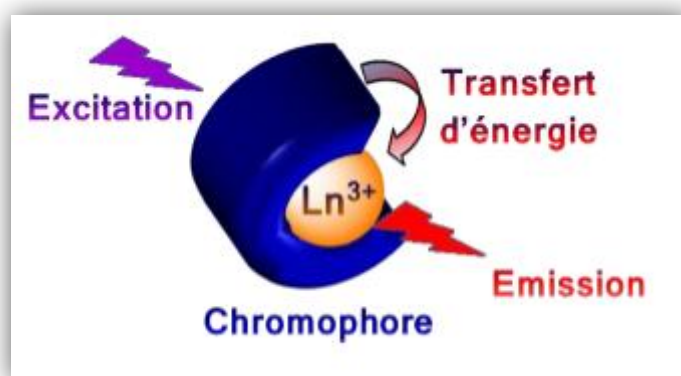
#### I.1.6.8 Photosensibilisation des lanthanides [25]

Les propriétés spectroscopiques avantageuses des lanthanides, notamment leur temps de vie de luminescence longs et leurs raies d'émission caractéristiques. L'origine de ces singularités favorables réside dans le caractère interdit des transitions électroniques mises en jeu.

Pour la même raison, l'accès à la luminescence des lanthanides dont les coefficients d'extinction molaire sont très faibles (inférieurs à  $3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), *via* une excitation directe est restreint par la nécessité d'utilisation de sources d'énergie puissantes telles les LASERS, avec des résultats parfois insatisfaisants. Cet obstacle peut cependant être surmonté par le recours à une excitation indirecte.

Certains chromophores organiques conjugués à haut coefficients d'absorption molaire sont susceptibles de collecter des photons lorsqu'ils sont irradiés, ensuite de les transférer à des ions lanthanides lorsqu'ils sont suffisamment proches dans l'espace. Sous l'effet de cette photosensibilisation (effet d'antenne), les cations voient leurs niveaux d'énergie luminescents peuplés, et la molécule passe à un état excité. Le retour à l'état fondamental se traduit par l'émission caractéristique de l'ion métallique.

Cette sensibilisation par effet d'antenne est schématisée ci-dessous :



**Figure 2 :** Représentation de l'effet d'antenne

### I.1.6.9 Autres propriétés

Ces derniers présentent un nombre de propriétés qui les rendent différents des autres métaux du block d [26,27].

- Un très large domaine de nombre de coordination [21] ; c.à.d. ils peuvent adopter des NC de 6 jusqu'à 12, mais les nombres de coordination de 2, 3 ou 4 existent aussi.
- Alors que des terres rares ne possèdent qu'un nombre d'oxydation (III), quelques-unes peuvent présenter deux nombres d'oxydation différents (III) et (IV) pour Ce, Pr, Tb ou (II) et (III) pour Eu, Sm et Yb
- Les ligands ou les complexants anioniques comportant des atomes donneurs de doublets électroniques et de haute électronégativité (O, F, P,...) fixent mieux ces ions.
- Les ions trivalents de lanthanide sont des acides très durs dans la classification de Pearson des acides et bases durs et mous [28]. Ils forment des édifices stables préférentiellement avec des ligands durs, entre autres contenant des atomes donneurs d'oxygène (eau, carboxylates, alcoolates,  $\alpha$ -dicétonates, ...).
- Un ion Ln (III) peut donc être décrit comme une « boule » fortement chargée positivement, interagissant avec des ligands bases de Lewis essentiellement par des interactions électrostatiques. Cette dureté au sens de Pearson trouve son origine dans la nature des orbitales de valence 4f. En effet, elles sont « enfouies » dans le nuage électronique et les électrons de valence sont donc très peu sensibles à l'environnement chimique.
- Une conséquence structurale est l'absence de directionnalité des liaisons métal-ligand. La position des différents ligands dans la sphère de coordination est conditionnée essentiellement par les interactions électrostatiques et stériques entre le cation métallique et les ligands bien sûr, mais également entre les ligands.
- Ceux-ci s'organisent au mieux autour du métal de façon à maximiser les interactions électrostatiques stabilisantes et à minimiser les interactions stériques répulsives.
- Des hydroxydes insolubles précipitent à pH neutre à moins que des agents complexants soient présents [29].
- Ils ne forment pas des liaisons multiples ( $\text{Ln}=\text{O}$  et  $\text{Ln}\equiv\text{N}$ ) comme celles rencontrées avec les métaux de transition et certains actinides.
- Dans les 14 éléments qui le suivent les nouveaux électrons qui s'ajoutent à la périphérie de l'atome se logent dans la couche 4f masquée par les électrons des

couches plus éloignées du noyau [30]. Ceci explique que les propriétés chimiques sont invariables dans la famille des lanthanides de  $Z=57$  à 71.

### **I.1.7 Domaines d'utilisation des terres rares**

Les ETRs sont des matières premières essentielles pour un large éventail d'applications dans les domaines civils et militaires en raison de leurs propriétés physiques et chimiques. Ils sont de plus en plus utilisés dans le secteur de la haute technologie car ils jouent un rôle crucial dans le développement de matériaux intelligents haut de gamme [31–32].

Notamment la métallurgie (affinage et alliage des métaux), les catalyseurs dans l'industrie automobile et pétrochimique, la coloration du verre/de la céramique, les phosphores (LED, lampes fluorescentes compactes, écrans plats), les lasers, les batteries solides rechargeables (Ni-MH), les fibres optiques et autres.

En outre, les ETRs sont des éléments essentiels dans les technologies émergentes telles que les piles à combustible à l'état solide, les supraconducteurs, le refroidissement magnétique, le stockage de l'hydrogène et les aimants permanents à haute performance.

Ces derniers sont essentiels dans une variété d'applications de haute technologie allant des éoliennes et des voitures hybrides aux lecteurs HD et aux haut-parleurs et microphones des téléphones portables [33,34].

La consommation dans ces domaines représente environ 85 % de la consommation totale des ETRs. Ils peuvent être sous forme d'un mélange de métaux, d'oxydes ou de sels. Pour ces applications, ils doivent souvent être sous forme d'oxydes de haute pureté [35]. Parallèlement, l'Union européenne importe plus de 90 % de ses besoins en ETRs [36].

En effet, elles sont utilisées dans un bon nombre d'objets de notre quotidien, comme les téléphones, les téléviseurs portables, à écran plat ou même les billets de banque. On les retrouve également dans certains procédés de fabrication industriels et dans les technologies vertes.

A l'échelle mondiale, la demande pour les aimants permanents à base de terres rares représente la plus importante proportion de la valeur totale à hauteur de 53% des parts de marché et entre 20 et 23% en tonnage. Cette demande pour les aimants permanents est en croissance depuis la fin des années 1990 à l'exception de la période 2009 – 2012, pour les années à venir, le rythme de croissance de cet usage va évoluer de plus de 7% par ans [37,38].

En deuxième position dans le classement des utilisations des terres rares, on trouve les poudres de polissage qui représentent près de 15% de consommation en ETRs, en valeur marchande ce taux est de l'ordre de 5% car ce sont les ETRs les moins chers qui sont le plus employées pour ces applications. Les produits finis sont les écrans plats des téléviseurs, les écrans des ordinateurs portables, les smartphones, tablettes, ...etc. Ces produits sont en nette progression ces dernières années.

La catalyse vient ensuite comme l'une des plus grandes activités de consommation des terres rares après les aimants permanents et les poudres de polissage. Cette catalyse pour le craquage du pétrole lourd en lit fluidisé (Fluid Cracking Catalyst, FCC) arrive à consommer jusqu'à pas moins de 13% des terres rares principalement le lanthane. Le cérium est surtout utilisé dans les pots catalytiques des véhicules avec environs aussi près de 13% en tonnage de cet élément. Dans le secteur de l'automobile, les pots catalytiques sont constitués de chambres en céramiques monolithique sous forme de nid d'abeille où le tapissage est formé d'alumine et d'oxyde de cérium revêtus de microparticules de métaux précieux (Pt, Pd, Rh).

### **I.1.8 Prix des terres rares**

Les prix des terres rares, toutes sans exception, ont fortement varié dans le temps. Leurs niveaux étaient assez médiocres en 2002-2003, puis ont progressivement augmenté, avec une forte flambée amorcée début 2010, amplifiée à partir de février 2011, et ayant atteint son paroxysme mi-juillet 2011. Le lancement d'une production minière a Mount Weld en Australie par Lynas, et la réouverture de l'ancienne mine californienne de Terres Rares de Mountain Pass, qui a été fermé en 2002 par Molycorp, ont conduit à une chute de prix et à l'abandon ou au report d'investissements et à la mise en sommeil d'une bonne partie des nouveaux projets miniers. Elle a aussi conduit les producteurs Molycorp et Lynas à d'importantes difficultés financières, jusqu'à la mise en faillite de Molycorp en mi-2015 [39].

### **I.1.9 Impacts des terres rares**

#### **I.1.9.1 Impacts sur l'environnement**

La grande gamme d'applications que couvrent les terres rares a augmenté leur quantité dans les milieux aquatiques sous forme de micro contaminants et dans l'eau de robinet. Suite à leur emploi dans divers domaines tel que fertilisants dans l'agriculture et aux procédés liés à leurs extraction, il a été démontré qu'ils s'accumulent dans le sol, les végétaux et dans les cheveux humain [40].



Les lanthanides endommagent les membranes cellulaires des daphnies (*Daphnia*) qui sont très importantes et servent d'aliments pour les poissons.

Les lanthanides sont présents dans le sol à basses concentrations mais leur faible mobilité cause leur accumulation dans l'environnement [40].

Les lanthanides ont des effets très nuisibles car ils endommagent les membranes cellulaires des plantes vasculaires et affectent le métabolisme du calcium dans les microorganismes vivants. Ils inhibent spécifiquement et compétitivement l'accumulation du calcium dans la mitochondrie des cellules en plus on a démontré que les lanthanides altèrent la photosynthèse des feuilles des plantes. Cette nuisibilité est expliquée par le fait que les lanthanides ont un rayon ionique proche de celui du  $Ca^{+2}$  (0.99Å) [41, 42].

### **I.1.9.2 Impacts sur la santé humaine**

La demande en lanthanides utilisés dans des domaines technologiques clés ou par traitement des minerais a causé un véritable risque d'exposition aux actinides et les lanthanides chez l'homme, les terres rares sont rejetés dans l'environnement par les industries productrices d'essences (catalyseurs pour craquage, additifs). L'exposition humaine aux actinides et aux lanthanides se produit par voie orale, dermique ou par voie respiratoire, après exposition ces cations métalliques seront absorbés par le sang et réagissent avec ses composants [43-44]. Par conséquent ils sont accumulés dans le foie, les os et les poumons (dans le cas d'une exposition par inhalation) présentant une menace chez l'homme.

Ces éléments induisent la carcinogénèse (Th, U), la fibrose des tissus dans le cas des lanthanides, et la pneumoconiose (Th, Ce).

Les résultats des études disponibles dans la littérature concernant l'exposition humaine et animale aux cations lanthanides et actinides ont démontré que ces métaux altèrent l'affinité de l'hémoglobine pour la fixation de l'oxygène nécessaire pour le corps humain [45, 46]

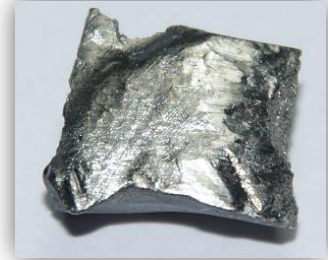
Des études ont montré les effets des lanthanides sur les érythrocytes humains et ont observé qu'une concentration élevée en Th diminue l'absorbance de l'hémoglobine [47], ce dernier est l'un des métalloprotéines les plus abondant dans le sang.

Des études récentes d'A. Kumar et al, qu'il y a des interactions et des changements structuraux dans l'hémoglobine humaine. Ces perturbations fonctionnelles et biologiques de l'hémoglobine sont gouvernées par des similarités des rapports charge /rayon ionique des terres rares à celui du fer [48].

## I.2 Aspect théorique sur le Terbium

### I.2.1 Généralité

C'est le chimiste suédois Carl Gustaf Mosander, en 1843, qui a découvert le terbium comme composé élémentaire, après l'avoir détecté comme une impureté dans l'oxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le Terbium vient du nom d'un village appelé Ytterby en Suède. Le Terbium pur a été isolé, grâce aux techniques d'échange d'ions de l'Yttria qui a été séparée en trois factions :



l'Yttria, l'Erbia et la Terbia. L'Erbia (contenant ce que nous appelons maintenant le terbium) était la fraction in colore en solution. L'oxyde insoluble de cet élément II est marqué de brun [49, 50].

Par la suite, chaque fois que d'autres terres rares ont été séparées de ce mélange, la fraction donnée a permis à l'oxyde brun d'avoir conservé le nom de terbium, jusqu'à ce que l'oxyde brun de terbium soit obtenu sous forme pure. La technique de fluorescence UV permet d'observer la fluorescence jaune ou verte brillante du terbium (III), qui permet de rendre le terbium plus facile à identifier dans des mélanges solides ou dans des solutions liquides [51], ce que les chercheurs du 19<sup>ème</sup> siècle n'ont pas pu en bénéficier.

### I.2.2 Description

Le terbium est un élément des terres rares. La dénomination des terres rares vient du fait que les éléments présents étaient très difficiles à séparer les uns des autres. Le terbium est un élément chimique, de la famille des lanthanides, de symbole Tb et de numéro atomique 65. Il s'agit d'un métal blanc argenté malléable, ductile et assez mou. Etant le neuvième élément de la série des lanthanides, le terbium est un métal assez électropositif qui réagit avec l'eau. Le terbium n'est jamais trouvé dans la nature en tant qu'élément natif, mais il est contenu dans de nombreux minerais. Il est raisonnablement stable dans l'air, mais il est lentement oxydé et réagit avec de l'eau froide [52].



### I.2.3 Sources de terbium

Parmi les éléments de terres rares, le terbium peut être récupéré de divers minerais comme l'yttria, la gadolinite, le cériite et la monazite, par extraction par solvant ou échange d'ions. Le terbium peut également être isolé en réduisant le calcium-terbium avec le chlore

anhydre ou le fluor. Les derniers développements des techniques d'échange d'ions pour séparer les éléments des terres rares ont mené à l'isolation du terbium natif [53].

### **I.2.4 Isotopes du terbium**

Le terbium (Tb) naturel est composé d'un seul isotope stable Tb-159. Il existe 36 radio-isotopes caractérisés, dont les plus stables sont le Tb-158 avec une demi-vie de 180 ans et le Tb-157 avec une demi-vie de 71 ans. Tous les autres isotopes ont une demi-vie de moins de 100 jours.

### **I.2.5 Propriétés physico-chimiques**

#### **I.2.5.1 Propriétés physiques**

Le terbium est un métal argenté solide à température ambiante, assez résistant à l'impact, mais avec un couteau peut être rayé. Le terbium est paramagnétique, facile à prélever avec un aimant en néodyme, à la température ambiante. Ce paramagnétisme se transforme en ferromagnétisme à 219 K et en antiferromagnétisme à 230 K. Ceci occasionne une incursion notable dans l'attraction magnétique [54]. La fluorescence des cations de Terbium (III) produit un rayonnement vert clair. La fluorescence n'est globalement visible qu'à l'état solide, néanmoins certains ligands permettront à une solution de ces sels à la fluorescence en solution [55]. Ces ions sont aussi paramagnétiques. Par un aimant puissant on peut soulever les composés contenant du terbium (III) [56]. En outre il est malléable et ductile, ce qui montre qu'il peut être mis sous la forme de feuilles minces et mis sous forme de fils. Le point d'ébullition du terbium est approximativement de 2800°C, son point de fusion est de 1356°C et sa densité est de 8,332 grammes par centimètre cube.

#### **I.2.5.2 Propriétés chimiques**

Le terbium est un élément hautement électropositif, après des années d'exposition, il peut être conservé éternellement dans l'air et ne se détruit pas. Néanmoins, le terbium réagit progressivement dans l'eau froide, énergiquement dans l'eau chaude et se dilue dans les acides pour former des sels trivalents, former des tris halogénures dans la réaction du terbium avec tous les halogènes [57]. Le terbium s'oxyde en nitrate de terbium (III) avec l'acide nitrique, avec un dépôt au fond sous forme d'un précipité noir, ce sont les oxydes de terbium (III & IV). Le sulfate de terbium n'est que faiblement soluble dans l'eau, et sa solubilité

diminue quand la température diminue. Dans l'eau, l'oxalate de terbium est totalement insoluble [55].

Le fluorure de terbium (IV) est parmi des meilleurs agents fluorés connus à ce jour, à cause de sa capacité d'émission du fluor atomique [58,59]. Les oxydes de terbium (III et IV) sont une poudre noire équivalente ou dioxyde de manganèse, et sont fortement oxydants. Ils peuvent être produits en allumant l'oxalate de terbium (III). Il est aussi utilisé comme un excellent catalyseur [60]

### **I.2.6 Utilisation de terbium [61,62,63]**

- On emploie le terbium dans la confection d'écrans à rayons X.
- Dans les piles à combustible, le terbium est utilisé comme stabilisateur de cristal à haute température ou dans des dispositifs sous forme d'état solide.
- Le terbium est également employé en tant que substance phosphorescente verte pour les tubes cathodiques.
- Il se trouve de manière intéressante avec les composants d'un alliage nommé Terfenol-D (se dilate et se contracte aisément en réponse aux champs magnétiques).
- La capacité de ce dernier est importante pour la production des dispositifs magnéto-mécaniques : sonar de la marine, actionneurs, et dans plusieurs équipements de radars militaires. Néanmoins dans d'autres applications, la luminescence de Tb 3+ est importante.
- Le terbium est exploité dans les luminophores colorés dans les équipements d'éclairage comme les lampes fluorescentes, l'éclairage trichromatique, ainsi que les tubes TV.
- D'autre part le terbium peut également être inséré dans des molécules simples pour fonctionner comme de minuscules barres d'aimants. En générale, pour construire des aimants puissants cela nécessite des milliers de molécules ou d'atomes individuels.
- Les sels de terbium ont été exploités dans les fibres optiques, appareils laser et comme dopant pour les matériaux dans les appareils semi-conducteurs. Pour détecter la présence de microbes, on utilise les ions de Tb (III).

### **I.2.7 Impact de terbium**

#### **I.2.7.1 Sur la santé humaine**

Le Terbium provoque des embolies pulmonaires, spécialement lors de longues expositions. D'autres composés du terbium, principalement les halogénures qui s'hydrolysent en chauffant et élimineront les vapeurs acides. Le terbium et les terres rares généralement s'accumulent dans le foie parce lorsqu'ils sont absorbés [64].

### **I.2.7.2 Sur l'environnement**

Dans l'environnement, les terres rares en général et le terbium en particulier sont rejetés par les usines productrices de carburants car ils sont utilisés comme additifs et catalyseurs pour craquage. L'accumulation du terbium dans les eaux et dans le sol, provoque chez l'homme et les animaux des dégâts de santé importants. Il provoque des dégâts au niveau des membranes cellulaires ; cause des problèmes sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux [65].

## ***Partie A***

### ***Chapitre II : Phénomène d'adsorption***

## **II.1 Introduction**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés (industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques). Son principe repose sur la propriété que les solides fixent sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds et les colorants [66].

## **II.2 Historique**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lo witz en 1785, et 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 20ème siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques [67].

## **II.3 Définition d'adsorption**

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels sont :

- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide ou un gaz (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [68]. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides [69], qui comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et des cavités à l'intérieur [70].
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [71]

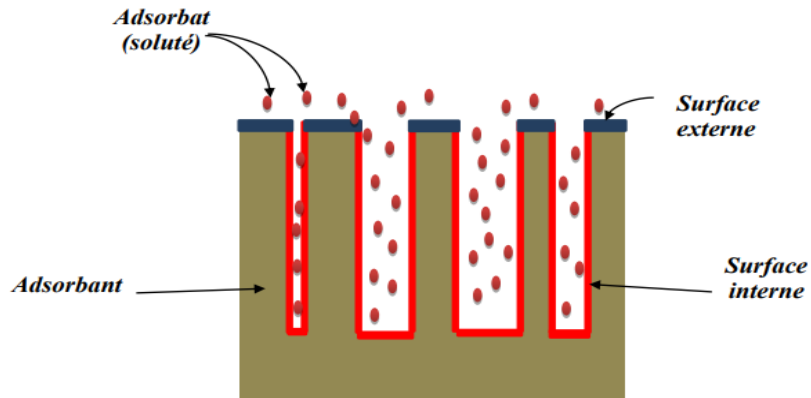


Figure 3 : Phénomène d'adsorption.

## II.4 Principe de l'adsorption

Dans un matériau solide, les atomes localisés en surface n'ont pas le même environnement chimique que ceux situés en son cœur. Cette différence d'environnement, décrite par des liaisons manquantes avec les autres atomes du réseau, induit une énergie positive dite superficielle. Lorsque le solide est mis en contact avec une phase fluide (liquide ou gazeuse), des molécules de cette phase vont venir se fixer sur la surface du solide lors d'un processus appelé adsorption, ceci afin de diminuer l'énergie superficielle du système. L'accumulation des molécules à la surface constitue alors une couche interfaciale considérée comme une nouvelle phase thermodynamique : la phase adsorbée. [72]. Le processus inverse s'appelle la désorption.

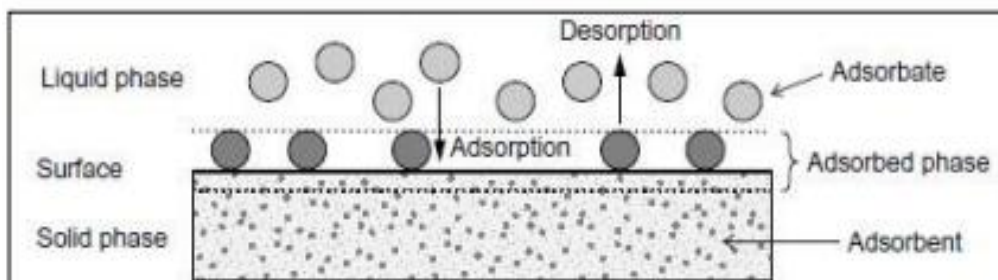


Figure 4 : Processus d'adsorption [73].

## II.5 Les type d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbant-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la



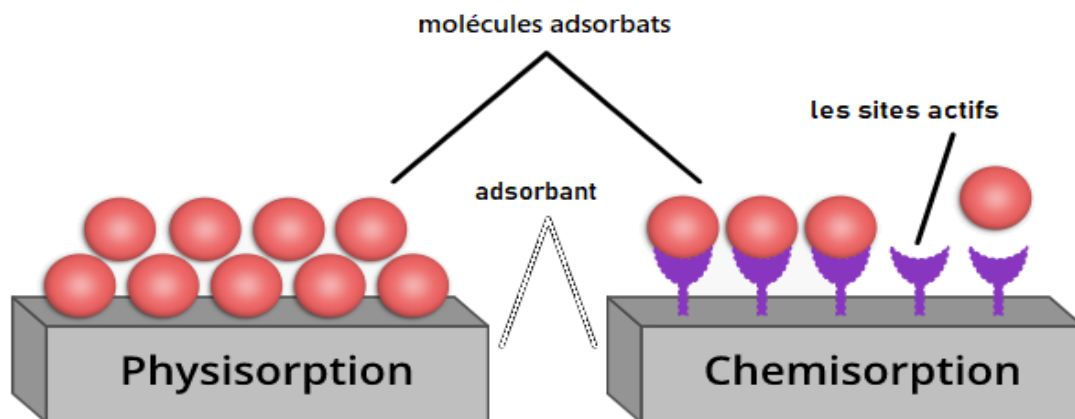
physisorption (adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals) et la chimisorption (adsorption chimique ou adsorption activée) [74].

### II.5.1 Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20kcal/mol. La fixation de l'adsorbat sur la surface du solide se fait essentiellement par des forces électrostatiques de type dipôles, liaisons hydrogène ou Van Der Waal [75]. Elle est réversible et se produit rapidement, sans modification significative des molécules adsorbées [76].

### II.5.2 L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide exactement au niveau des sites actifs [77].



**Figure 5** : Schéma de l'adsorption physique et chimique.

## II.5.3 Différences entre l'adsorption physique et chimique

Tableau 5 : Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [78].

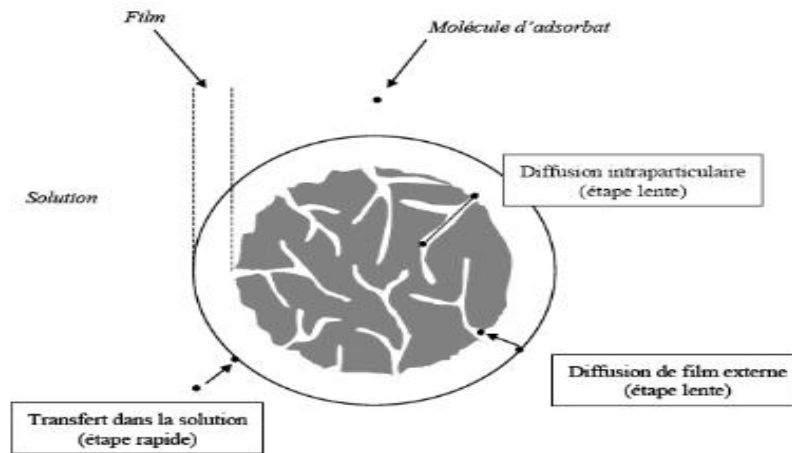
Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaisons	Physique (Van der Waals)	Chimique (liaison de valence ou de covalence)
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches et monocouche	Conduit tout ou plus à une monocouche
Réaction	Exothermique	Exothermique ou endothermique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique

## II.6 Mécanismes d'adsorption

L'adsorption d'un soluté sur un solide, par le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant se déroule en plusieurs étapes [79] :

- 1- Diffusion l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion externe de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des particules « les adsorbants »).
- 3- Transfert intra particulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface des particules).

4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure 6** : Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'une particule adsorbante.

## II.7 Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

### II.7.1 Température

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. L'étude de ce paramètre, en gardant les autres constants, permet d'identifier la nature du mécanisme de l'adsorption. Elle peut être exothermique ou endothermique [80]. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [81].

### II.7.2 Le pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption [82]. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbant. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations [83].

### II.7.3 Surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en  $m^2/g$ ), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour

atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit le plus grand possible [84].

#### **II.7.4 Nature d'adsorbant**

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre.

Les adsorbants doivent répondre à un certain nombre de critères comme [85] :

- Haute capacité d'adsorption.
- Grande efficacité pour adsorber des substances à faible concentration.
- facilement régénérable et utilisé de nouveau.
- Sélectivité élevé et résistance physique
- Un prix bas.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevé des adsorbants sont en partie liées à leur structure poreuse très développé et à leur surface spécifique.

- **Principaux types d'adsorbants**

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans les masques de protection, dans l'antidote universel des Égyptiens ou dans des médicaments contre la dyspepsie [86]. Des exemples de ces adsorbant et leurs caractéristiques sont récapitulées le tableau (**tableau-6**) suivant :

Tableau 6 : Caractéristiques des principaux adsorbants.

Adsorbant	Surfaces spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
<b>Charbons actifs</b>	400 à 200	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
<b>Tamis moléculaires carbonés</b>	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5	500 à 700
<b>Zéolites</b>	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
<b>Gels de silice</b>	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
<b>Alumines activées</b>	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 950
<b>Adsorbant à base de polymère</b>	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6	400 à 700

### II.7.5 Nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'instauration, solubilité) 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 [87].

### II.7.6 Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique des gaz par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, il est donc vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on augmente la vitesse [88].

### II.7.7 Présence d'espèces compétitives

En général, la présence de la compétition entre les espèces chimique diminue la capacité de chaque espèce sur l'adsorbant [89].

### II.7.8 Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale  $CH_3 - (CH_2)_n - COOH$  dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est  $20.5 \text{ \AA}^2$  par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat  $114 \text{ \AA}^2$ , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H [90]

### II.7.9 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soit de polarité voisine [91]. Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

L'affinité pour les substrats croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [92- 93].

## II.8 Classification des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation  $Q_{eq} = f(C_{eq})$  de la quantité adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre du composé adsorbable à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse le mg/g.

Si l'adsorbat est une molécule en solution dans un solvant, On distingue quatre classes principales sont : **Isotherme de type C, L, H et S**

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [82] :

- ✓ 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 peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ✓ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

### **II.8.1 Isotherme de type C « partition Constante »**

Est signe d'une partition constante entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles.

### **II.8.2 Isotherme de type L « Langmuir »**

Correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente [94]. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Le type L, montre l'affinité relativement élevé entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il est la plus commune et est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.

### **II.8.3 Isotherme de type H « haute affinité »**

Indique une très grande affinité entre le substrat et le support. Elles sont caractéristiques d'une chimisorption du soluté. On les rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté d'aggloméré est en micelles.

### **II.8.4 Isotherme de type S « sigmoïdale »**

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. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [95]. Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

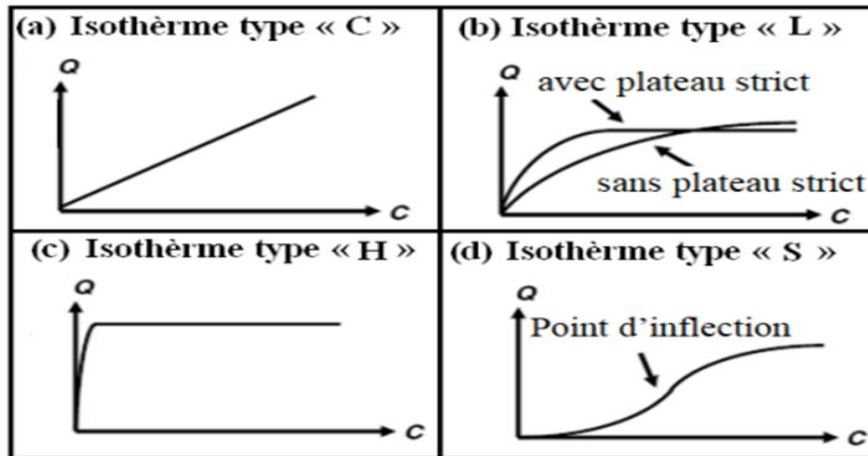


Figure 7 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll [96].

## II.9 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isotherme d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre  $q_e$  et  $C_{eq}$  [97], les plus utilisées sont :

### II.9.1 Le modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, C'est un modèle simple proposée en 1918, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type (L) en phase aqueuse. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [82] :

- La surface du solide est uniforme.
- Les sites ont la même affinité pour les impuretés en solution.
- Il y a équilibre entre les molécules des deux phases.
- L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents
- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide.

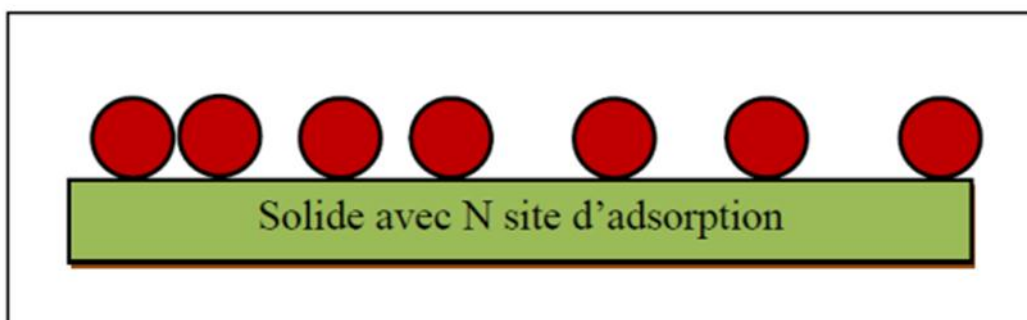


Figure 8 : Modèle d'adsorption en monocouche [98].



Il est décrit par l'expression suivante [91] :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot k_L}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Où :

- $Q_e$ : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg /l)
- $Q_m$ : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/l)
- $k_L$ : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption
- $C_e$ : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg /l)

La forme linéarisée de l'équation sous deux formes :

1. Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \times \frac{1}{c_e} \quad (2)$$

2. Selon la représentation de Weber (forme II) :

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

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées  $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{c_e}\right)$  (forme I) ou  $\frac{c_e}{q_e} = f(c_e)$  (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$ .

### II.9.2 Le modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat. Elle se présente sous la forme [99].

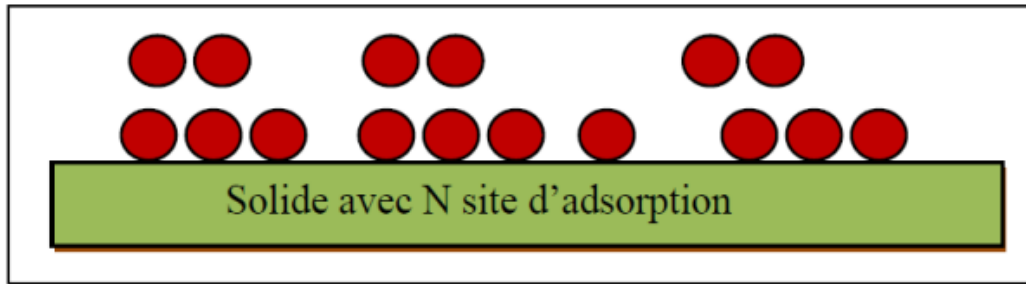


Figure 9 : Modèle d'adsorption en multicouche [99].

Il est décrit par l'équation suivante [100] :

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Où :

- $Q_e$ : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg /g).
- $C_e$ : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg /l).
- $k_f$ : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.
- $1/n$ : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \cdot \ln C_e + \ln k_f \quad (5)$$

Pour ce qui est de la représentation de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente  $\frac{1}{n}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln k_f$ .

### II.9.3 Modèle de Temkin

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 [101].

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t}\right) \ln(k_t \cdot C_e) \quad (6)$$

La forme linéarisée de l'équation est :

$$q_e = B_1 \ln k_t + B_1 \ln C_{eq} \quad (7)$$

Avec :

- $B_1 = \frac{RT}{b_t}$  (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption
- $k_t$  (L/g), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

#### II.9.4 Modèle de B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante [102].

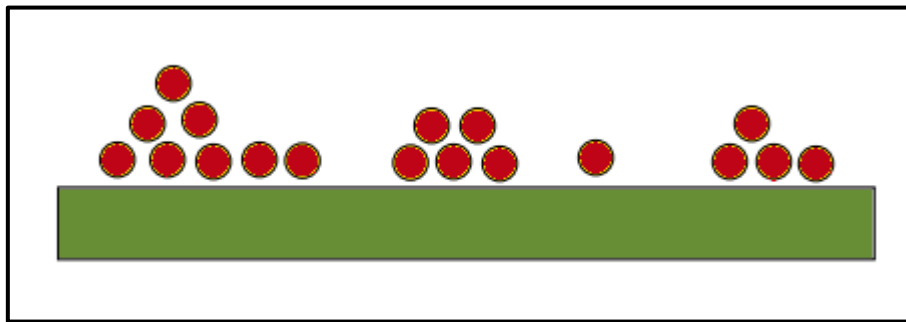


Figure 10 : Modèle d'adsorptions multicouches [102].

L'isotherme de **B.E.T** est représentée par l'équation suivante [103] :

$$\frac{q}{q_m} = \frac{k_B \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \left[1 + (k_B - 1) \frac{c}{c_0}\right]} \quad (8)$$

- $C$  : concentration au temps  $t$  (mg/L).
- $c_0$  : Concentration initiale (mg/L).
- $q_m$  : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).
- $k_B$  : Constante de B.E.T.

La linéarisation de cette équation :

$$\frac{c}{q_e(c_0 - c)} = \frac{1}{q_m \cdot k_B} + \frac{k_B - 1}{q_m \cdot k_B} \left(\frac{c}{c_0}\right) \quad (9)$$

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation  $\frac{c}{q_e(c_0-c)}$  en fonction de  $\frac{c}{c_0}$  permettent de déterminer le  $k_B$  et  $q_m$ .

## II.10 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, il donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant)[104].

La modélisation de la cinétique d'adsorption est faite à l'aide des modèles cinétiques de la réaction de surface. Les modèles cinétiques couramment utilisés pour la réaction de surface sont ceux de pseudo-ordre 1 et de pseudo-ordre 2. Les équations habituellement utilisées sont les suivantes [105] :

### II.10.1 Modèle de pseudo-ordre 1 ou modèle de Lagergren

L'équation du pseudo premier ordre, dite équation de Lagergren (1898), décrit l'adsorption dans un système solide-liquide [106]. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [107]. Autrement dit, l'adsorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit par la relation :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (10)$$

- $k_1$  : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.
- $t$  : temps de contact (h).
- $q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant t.
- $q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La linéarisation de l'équation du premier ordre est :

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 \cdot t + \ln q_e \quad (11)$$

Le trace de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente égale à  $k_1$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\ln q_e$ .

### II.10.2 Modèle de pseudo-ordre 2

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption et il s'exprime selon l'équation suivante [108] :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

La linéarisation de l'équation du second ordre est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (13)$$

- $k_2$  : constant de vitesse apparente du pseudo second ordre.
- $q_t$  : quantité de substance adsorbée (mg/g) par le matériau l'instant t.
- $q_e$  : capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g).
- $h$  : qui correspond à  $k_2 q_e^2$  est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.h).

Le trace de  $\frac{t}{q_t} = f(t)$  donnera une droite de pente égale à  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{q_e^2}$ .

### II.11 Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ , de l'enthalpie  $\Delta H$  et de l'entropie  $\Delta S$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou, endothermique ( $\Delta H > 0$ ).

La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère permettant de différencier entre la Chimisorption de la physisorption. Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van 't Hoff [109] :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (14)$$

- $R$  : constants des gaz parfaits (8.314 J/mole.K)

**Coefficient de distribution** : est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour de faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression [110, 111].

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m} \quad (15)$$

Avec

- $K_d$ : coefficient de distribution (L/g)
- $C_0$ : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)
- $C_{eq}$ : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
- $V$ : volume de l'adsorbat (L)
- $m$ : masse de l'adsorbant (g)

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

Et la relation thermodynamique de **Gibbs-Helmholtz** :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

Associée à la relation obtenue par intégration de **Van 't Hoff** :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d \quad (17)$$

Où :

- $\Delta H$  : Enthalpie (kJ/mole).
- $\Delta S$  : Entropie (kJ/mole).
- $\Delta G$  : Energie libre (kJ/mole).
- $T$  : Température (K).

## II.12 Les domaines d'application de l'adsorption

L'adsorption peut être utilisée également pour des autres applications autres, on peut citer quelques comme [112] :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes

- La catalyse hétérogène : le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de la réaction chimique.
- La mesure de la surface spécifique des solides poreux et des poudres.
- La décoloration et traitement des liquides.
- Le stockage d'énergie thermique (via l'adsorption par zéolithes).
- La chromatographie d'adsorption.
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le traitement de l'air pour l'élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...).
- La production de médicaments.
- Eliminations des métaux lourds.

### **II.13 La désorption**

La désorption représente le processus inverse de l'adsorption par lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat. C'est un phénomène très complexe. On peut envisager plusieurs modes de désorption [113] :

- **La désorption par élévation de température** : en conséquence du caractère exothermique de l'adsorption, l'apport peut être direct par circulation d'un gaz chaud, ou indirect par l'intermédiaire d'échangeur.
- **La désorption par diminution de pression** : celle-ci provoque un vide qui est compensé par les gaz adsorbés sur la surface du solide.
- **La désorption par déplacement** : le solide est balayé par un fluide fortement adsorbé sur la surface de l'adsorbant. Ceci entraîne un changement de molécules sur la surface du solide. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne présente aucun risque de destruction de l'adsorbant.

## ***Partie A***

### ***Chapitre III : Les matériaux***



### III.1 Les hydroxydes doubles lamellaires

#### III.1.1 Introduction

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) ont fait l'objet d'une attention toute particulière ces dernières décennies en raison de leurs propriétés et de leur application potentielle dans la technologie de traitement des eaux. Dû à leur grande stabilité dans des conditions environnementales oxydantes et leur synthèse relativement simple et peu coûteuse [114].

#### III.1.2 Définition et Historique

Le vocable « hydroxyde double lamellaire » noté HDL connu aussi sous le nom les argiles anioniques ou hydrotalcites sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [115]. A été largement utilisé depuis un certain nombre d'années et se réfère aux caractéristiques structurales. Il met en évidence la présence d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdre  $M(OH)_6$  incluant deux types de cations métalliques et d'espaces interfoliaires occupés par des ions anioniques hydratés c'est le premier cas et, dans le deuxième cas des ions cationiques qui représentent les argiles cationiques ou naturelles. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [116].

Le premier solide de la famille des HDL, une poudre semblable au talc, a été décrit pour la première fois en 1842 par des scientifiques suédois [117]. Il a été identifié comme étant un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium. La première formule exacte de l'hydrotalcite,  $[Mg_6 Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ , fut présentée en 1915 par E. Manasse, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie) [118]. En revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des HDL a été décrite [119].

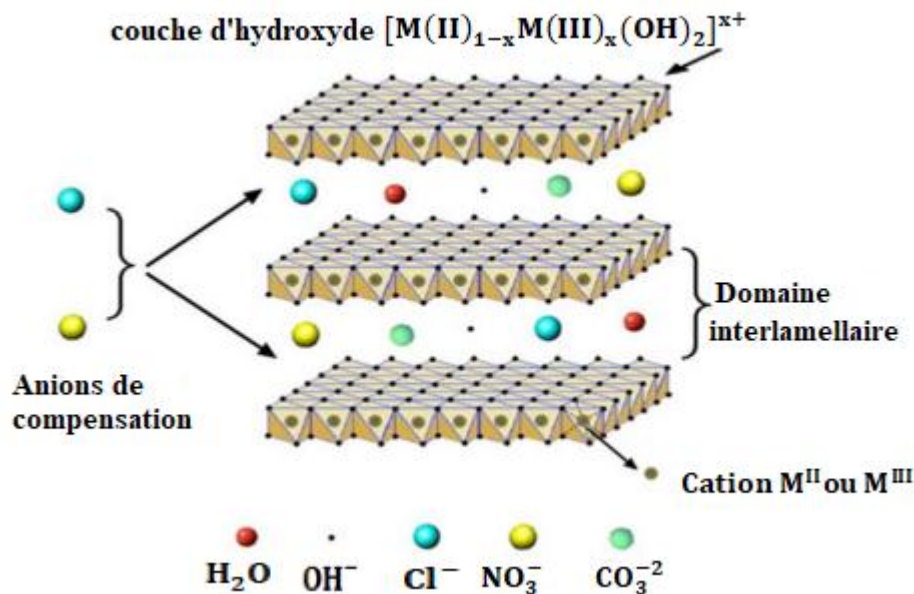
#### III.1.3 Propriétés Structurales hydroxydes doubles lamellaires

##### III.1.3.1 la structure

La structure d'un (HDL) est constituée d'un empilement de feuillets de type bruite  $(M^{II}, M^{III})(OH)_2$  formés d'octaèdres  $(M^{II}, M^{III})(OH)_6$  à arêtes communes [120].

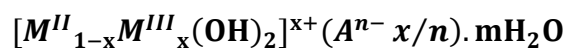
Ces octaèdres sont formés par un cation au centre et six atomes d'oxygène ou groupement hydroxyles ainsi la couche octaédrique est formée par l'association de plusieurs octaèdres sur un plan.

L'espace qui sépare les deux feuillets s'appelle espace inter-lamellaire ou inter-foliaire, il contient des anions et des molécules d'eau.



**Figure 11** : Représentation schématique de de la structure générale des hydroxydes doubles lamellaires [121].

La formule générale des HDL Est donc



Avec

- $M^{II}$  et  $M^{III}$  : représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques, respectivement.
- $A^{n-}$  : Représente l'anion compensateur intercalé de valence n, situé dans l'espace inter foliaire, Avec : **n**: la charge d'anion.

Les anions compensateurs les plus souvent rencontrés sont :  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  ..., et le plus commun c'est l'anion  $CO_3^{2-}$  [122,123].

- **m** : le nombre de molécule d'eau [124]
- **x** : le taux de substitution ou la fraction des cations métalliques trivalents substitués dans les couches d'hydroxyde, il est défini par le rapport  $x = \frac{M^{III}}{M^{II}+M^{III}}$ . La valeur de **x**

est généralement comprise entre 0.14 - 0.5 [123], mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs  $x$  restreintes entre 0,20 et 0,33. En effet, pour des valeurs  $x$  hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases) [125,126].

➤ **R** : est le rapport molaire des cations  $\mathbf{R} = \frac{M^{II}}{M^{III}}$  ce rapport varie de 1.7 à 4 dont

$$\mathbf{x} = \frac{1}{1+\mathbf{R}} \quad [117,127].$$

Cette formulation fait apparaître clairement la structure des phases HDL, constituée de deux parties bien distinctes dans laquelle  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$  représente la composition du feuillet et  $[A^{n-}_{x/n} \cdot nH_2O]$  celle de l'inter feuillet. La cohésion de la structure résulte, d'une combinaison complexe d'effets électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions d'une part, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions inter foliaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

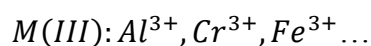
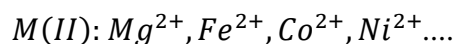
### III.1.3.2 Composition chimique des feuillets

- **Le Feuillet**

L'intérêt certain pour les HDL réside dans la possibilité de modifier la nature du feuillet, et par conséquent, de conférer des propriétés physicochimiques particulières au matériau. Ainsi, de nombreuses études portent sur les possibles couples de cations pouvant être incorporés dans la structure et sur leurs proportions. Certains groupes se sont également intéressés à la synthèse des HDL ternaires voire même quaternaires [128].

- **Composition**

Les HDL présentent une variété chimique importante. En effet les feuillets constitutifs des structures HDL résultent de la combinaison de cations métalliques divalents et trivalents divers, dont les plus courants sont :



Ainsi une grande variété de combinaisons  $M^{II}/M^{III}$  a été incorporée dans la structure, au cours des travaux déjà menés sur les HDL la **Figure 12** représente les combinaisons possibles entre les cations métalliques. Mais un seul exemple existe avec un cation monovalent  $[LiAl_2(OH)_6X, nH_2O]$ . De plus, le nombre de métaux constitutifs de la charpente

hydroxylée n'est pas limité, en conséquence le feuillet peut incorporer plus de deux cations [90].

Par ailleurs, le rapport  $M^{II}/M^{III}$  est un élément important à considérer, dans la mesure où il détermine pour une grande part les propriétés physico-chimiques de la phase HDL. Pour la plupart des systèmes chimiques HDL  $M^{II}/M^{III}$  ce rapport varie potentiellement entre 2 et 4 soit un taux de substitution  $x$  compris respectivement, entre 0,33 et 0,2. Cependant certaines combinaisons  $M^{II}/M^{III}$  existent pour une seule valeur de  $x = 0,33$  [129]. Par exemple, les argiles anioniques associant du  $Cr^{3+}$  et des métaux divalents tels :  $Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$  ont principalement un rapport  $M^{II}/M^{III}$  de 2 [130].

Le rapport  $M^{II}/M^{III}$  et le taux de substitution  $x$  déterminent la densité de charge du feuillet et inversement, la surface disponible par unité de charge, mais aussi la capacité d'échange anionique (C.E.A) dépendent du rapport  $M^{II}/M^{III}$ . En fait, la C.E.A du HDL augmente avec le nombre de cations trivalents jusqu'à une valeur maximale pour un rapport d'un tiers de trivalents sur la totalité en cations.

H		Layers : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$														He							
Li	Be	M				M <sup>+</sup>				M <sup>2+</sup>				M <sup>3+</sup>				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 12 : Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire [131].

### III.1.3.3 La valeur de x

Les compositions les plus probables des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) correspondent à une valeur de x comprise entre 0,2 et 0,33 dans la formule générale  $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-} x/n) \cdot nH_2O$ . Des hydroxydes doubles lamellaires avec une valeur de x en dehors de ces limites ont été rapportés dans la littérature, mais sans certitude concernant leur pureté.

$$x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$$

Quelques valeurs possibles de x recensées dans la littérature sont répertoriées dans le tableau ci - après.

**Tableau 7** : Valeurs de x permettant l'obtention de phases HDL pures.

Intervalle de valeurs de x	Composé	Références
0,25-0,44	$MgAlOH$	[132]
0,20-0,33	$MgAlClO_4$	[133]
0,10-0,33	$MgAlCO_3$	[134]
0,17-0,33	$NiAlCO_3$	[135]
0,25-0,35	$ZnCrCO_3$	[136]

### III.1.3.4 Les paramètres de mailles

En ce qui concerne la structure cristalline des hydrotalcites, les paramètres de la cellule unité  $a$  et  $c'$  dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc de leur rayon ionique). Communément le paramètre c est considéré comme étant trois fois l'épaisseur ( $c'$ ) d'une couche type brucite et d'un inter couche.

Le **tableau 8** ci-dessous rassemble les caractéristiques des principales argiles anioniques naturelles de formule générale  $M_6M'_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  [137] (M : métal divalent ; M' : métal trivalent). Les structures se différencient essentiellement par la valeur du paramètre c entre les deux polytypes reportés (3R ou 2H).

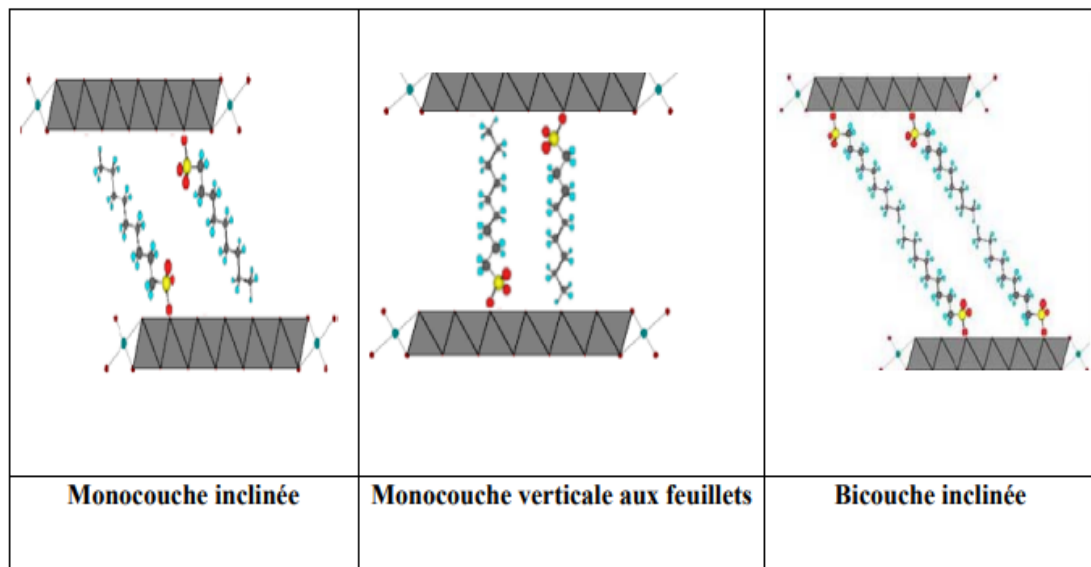
**Tableau 8 :** Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles.

Nom et composition chimique	Paramètre de la cellule unité		Symétrie
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	
Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$ [138]	3.05	22.81	3R
Manasseite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$ [139]	3.10	15.60	2H
Pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 - 4,5H_2O$ [140]	3.11	23.41	3R
Sjögrenite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 - 4,5H_2O$ [140]	3.11	15.61	2H
Stichtite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$ [141]	3.10	23.40	3R
Barbertonite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$ [139]	3.10	15.60	2H
Takovite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$ [142]	3.02	22.59	3R
Reevesite $Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O$ [143]	3.08	22.77	3R

### III.1.3.5 L'espace inter-foliaire

Il n'y a pratiquement aucune contrainte quant à la nature de l'anion qui va compenser l'excès de charge positive du feuillet type brucite tant qu'il ne forme pas de complexes forts avec les cations présents. Le problème essentiel réside dans la préparation de composés purs et bien cristallisés. A ce titre, la préparation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions de compensation différents de  $CO_3^{2-}$  est difficile car il faut s'affranchir de toute contamination de  $CO_2$  provenant de l'atmosphère ambiante. Un autre type de difficulté intervient avec l'instabilité de certains anions dans la gamme de pH imposée durant la synthèse des matériaux hydrotalcites. Ci-dessous est reportée une liste non exhaustive des anions (organiques et inorganiques) pouvant enrichir la composition des HDL :

- Des anions inorganiques :  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $IO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{-3}$  .....
- Des hétéro polyacides :  $(PMo_{12}O_{40})^{-3}$ ,  $(PW_{12}O_{40})^{-3}$  .....
- Des acides organiques : adipique, oxalique, succinique, malonique ...
- Des composés lamellaires : le minéral chlorite  $[Mg_2Al(OH)_6]^+$ ,  $[Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]^-$
- Dans le cas des anions avec des chaînes n-alkyles, la distance inter-feuillets varie généralement de façon linéaire avec le nombre de carbones de la chaîne [123. 144.145].



**Figure 13** : Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires [146].

Le nombre, la taille, l'orientation, et la force des liaisons entre les anions et les groupements hydroxyles de la couche type brucite déterminent l'épaisseur du domaine inter lamellaire.

### III.1.3.6 Proportion d'eau dans le domaine inter lamellaire

Des molécules d'eau sont également situées dans le domaine inter lamellaire, dans les sites inoccupés par les anions de compensation. Généralement, la quantité d'eau est déterminée par la perte de masse mesurée grâce à des analyses thermogravimétriques. Cependant, il est également possible de retrouver une estimation quantitative "maximal" d'eau en se basant sur le nombre de sites présents dans le domaine inter lamellaire auxquels sont soustraits les sites occupés par les anions.

Plusieurs modes de calcul de cette estimation quantitative sont envisageables et différentes formules ont été rapportées dans la littérature et peuvent être utilisées en l'état. Sur la base des travaux de Miyata [147,148], une formule générale assez simple peut être avancée

:

$$m = 1 - N \times \frac{x}{n}$$

Avec

- N = nombre de sites occupés par les anions

- $n$  = charge de l'anion,
- $x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$  (Rapport atomique).

### III.1.4 Propriétés des HDL

Les propriétés essentielles qui caractérisent les hydrotalcites et qui sont à l'origine de leur utilisation pour diverses applications.

#### III.1.4.1 Porosité et surface spécifique

La porosité et la surface spécifique des (HDL) sont des paramètres très importants, les (HDL) possèdent une surface spécifique très importante qui varie entre  $50 - 80 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les (HDL) non calcinés, alors qu'elles dépassent  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les phases calcinées [149].

#### III.1.4.2 Capacité d'échange anionique

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, nitrate, 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  $x$  [150].

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 :

$$\text{C.E. A} = \frac{x \cdot 10^5}{\text{F.W}} \text{ (meq/100g)}$$

Où F.W est la masse moléculaire et est calculé  $\text{F.W} = (M_{M^{II}} + 46) + (M_{M^{III}} + M_x - M_{M^{III}})x$ . Ce paramètre est calculé en prenant en compte une occupation totale des sites cristallographiques interlamellaires restants (2/3) par les molécules d'eau, soit  $0.66 \text{ H}_2\text{O}/\text{Métal}$  [151].



### III.1.5 Méthodes de synthèse des matériaux hydroxyde doubles lamellaires

Plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès pour synthétiser les hydroxydes doubles lamellaires : la Co précipitation, 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 [152, 153, 154, 155]. Les caractéristiques principales de chacune d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

#### III.1.5.1 Les voies directes

##### 5.1.1 La Co précipitation directe

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. La synthèse des HDL par coprecipitation a été rapportée par Feithnecht (1941) [156] et Gastuche et al (1967) [157]. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates [158].

Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante ; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [159, 160].

Ainsi que d'autres conditions interviennent à la synthèse par coprecipitation, qui sont la vitesse de l'addition, le pH de la suspension formé (Le **tableau 9** reporte les pH de précipitation, et éventuellement de re-dissolution, des hydroxydes des cations les plus couramment rencontrés dans les hydroxydes doubles lamellaire), la vitesse d'agitation et la température du mélange [161, 162].

**Tableau 9 :** pH de précipitation et de re-dissolution d'hydroxydes de cations divalents et trivalents [117] les plus courants dans les hydroxydes doubles lamellaires.

Cations	pH pour $10^{-2}mol/L$	pH pour $10^{-4}mol/L$	pH de re-dissolution
$Mg^{2+}$	9.5	10.5	
$Ca^{2+}$	12.5	12.5	
$Fe^{2+}$	7.5	9.0	
$Ni^{2+}$	7.0	8.5	
$Zn^{2+}$	6.5	8.0	14
$Al^{3+}$	3.9	8.0	9.0-12.0

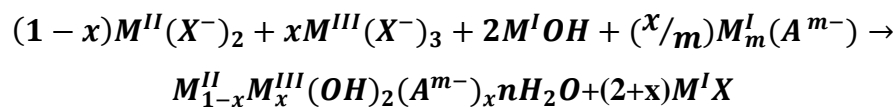
$Cr^{3+}$	5.0	9.5	12.5
$Fe^{3+}$	2	2.7	

L'avantage particulier de la méthode de coprécipitation est qu'elle tient compte du contrôle précis de la densité de charge (le rapport  $R = \frac{M^{II}}{M^{III}}$ ) au sein des feuillettes d'hydroxyde.

Afin d'assurer la précipitation simultanée des cations de la matrice, il est nécessaire d'exécuter la synthèse à un pH auquel les hydroxydes de  $M^{II}$  et  $M^{III}$  précipitent. Pour rassurer cela, il est nécessaire de contrôler le pH et le rapport  $\frac{M^{II}}{M^{III}}$  dans la solution initiale.

Sans contrôle de pH, formation des phases d'impureté  $M^{II}(OH)_2$  et ou  $M^{III}(OH)_3$  et par conséquent un HDL probablement avec un rapport  $M^{II} M^{III}$  indésirable [163].

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par [164] :

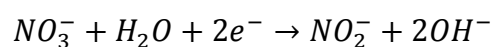


### 5.1.2 Méthode urée

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 [165].

### 5.1.3 Electrosynthèse (voie électrochimique)

La synthèse par voie électrochimique a été utilisée pour la première fois par Kamath et coll [166] pour former des hydroxydes doubles lamellaires sous forme de films minces ou de suspensions. La précipitation est liée ici à une augmentation du pH local au niveau de l'électrode suite à la réduction électrochimique des ions nitrate :



Ils ont synthétisé ainsi les HDL :  $Mg - Al - NO_3$ ,  $Mg - Cr - NO_3$ ,  $Ni - Al - NO_3$ ,  $Ni - Mn - NO_3$ ,  $Ni - Fe - NO_3$  et  $Ni - Cr - NO_3$  avec un temps de synthèse de quelques heures et dans certains cas, une longue étape de vieillissement en solution basique.

La voie électrochimique par réduction de nitrates a été récemment reprise par Scavetta et coll [167, 168] et par Choi et coll [169]. Les premiers ont obtenu des films uniformes  $Ni - Al - NO_3$  et  $Co - Al - NO_3$ , et avec des tailles de cristallites comprises entre 110 à 740 nm ; les seconds ont formé des films purs et adhérents  $Zn - Al - NO_3$ .

#### 5.1.4 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 [170].

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'acetylacetonate du métal trivalent [171].

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 [172]. Récemment, certains hydroxydes doubles lamellaires ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'hydrolyse lente d'alkoxyde de métaux [173]

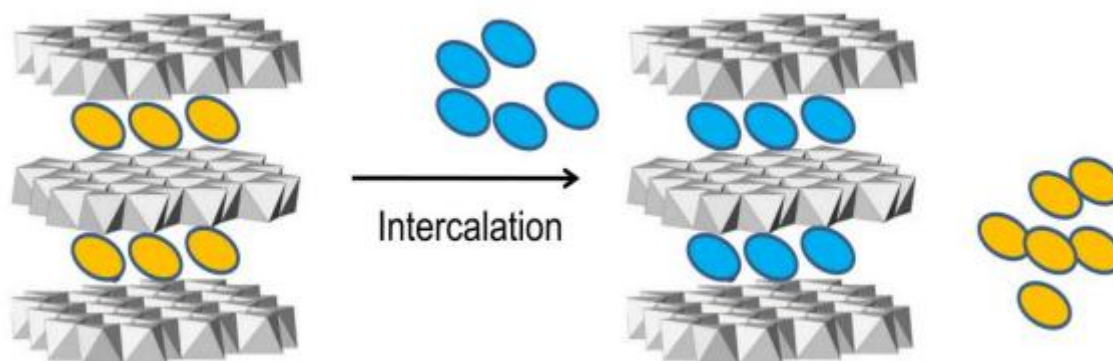
#### 5.1.5 Méthode de l'oxyde de sel

Est basée sur l'addition lente d'une solution de sel métallique (espèces acides, par exemple  $CrCl_3, AlCl_3$ ) sur une suspension aqueuse de l'oxyde métallique divalent (espèces basiques, par exemple  $CuO, ZnO$ ). La phase HDL se forme le long de la dissolution lente de l'oxyde divalent et la réaction peut s'écrire comme suit [174].

### III.1.5.2 Les voies indirectes (Traitement post synthèse)

#### 5.2.1 L'échange anionique

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, ou autrement dit, la structure iono-covalente des feuillets est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillets sont-elles changées. Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorure ou nitrate est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Il faut également opérer à l'abri du  $CO_2$  de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement [175], puis sont difficilement échangeables. Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions  $NO_3^-$  pour la matrice est moindre que celles des ions  $Cl^-$ . [175] Cette affinité diminue en effet dans la série :  $CO_3^{2-} \gg Cl^- > NO_3^-$ .



**Figure 14** : Principe de la méthode d'échange anionique [176]

D'un point de vue thermodynamique, l'échange anionique dépend principalement de la différence d'interactions électrostatiques entre les feuillets chargés positivement et les anions  $X^{m-}$  et  $A^{n-}$  et dans une moindre mesure, de l'énergie libre impliquée dans les changements d'hydrations [177].

Les facteurs ayant une influence sur l'échange anionique sont les suivants :

- **L'affinité pour l'anion entrant**

L'affinité augmente avec la densité de charge de l'anion entrant, c'est à dire avec une augmentation de la charge de l'anion et une diminution de son rayon ionique. L'affinité diminue ainsi dans l'ordre :  $CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-}$  pour les anions inorganiques divalents et  $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$  pour les anions inorganiques monovalents. Il a été aussi montré que la co-intercalation d'un second anion avait peu d'influence sur cette classification [178]. La position dans le classement des ions nitrate et chlorure justifie le fait

qu'ils sont habituellement employés comme anions sortants [179,180] et comme contre-ions des sels métalliques utilisés pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.

- **Le pH**

Le pH peut avoir une influence dans le cas où les anions sortants sont des bases faibles (téréphtalate, benzoate...), Une diminution du pH de la solution induit en effet un affaiblissement des interactions entre les feuillets de l'HDL et l'anion intercalé ce qui conduit à la formation de l'acide conjugué correspondant [177] et à l'entrée d'un autre anion présent dans la solution. Si cet autre anion est aussi une base faible, il doit avoir nécessairement une valeur de pka plus petite que l'anion sortant. Enfin, il faut souligner que la valeur de pH doit être choisie de sorte à éviter une dissolution importante de l'HDL qui est possible lorsque le pH est abaissé.

- **La température**

En général, une augmentation de la température favorise l'échange ionique [181], mais celle-ci doit rester modérée pour conserver l'intégrité structurale de l'HDL.

- **La composition chimique des feuillets**

La composition chimique des feuillets de l'HDL a une influence sur la densité de charge des feuillets et sur leur état d'hydratation, affectant de ce fait le procédé d'échange ionique.

- **Le milieu d'échange**

Un milieu aqueux favorise l'échange des anions inorganiques, un milieu organique celui des anions organiques [180].

La méthode d'échange ionique est principalement utilisée pour les hydrotalcites de synthèse avec poly anions [182] ou anions organiques [183] dans l'espace de couche intercalaire. Un grand nombre d'ions organiques et inorganiques a été ainsi incorporé par cette méthode d'échange anionique dans des hydroxydes doubles lamellaires : carboxylates [184], sulfonâtes [185], ions phosphate [186], ions complexes métalliques [187].

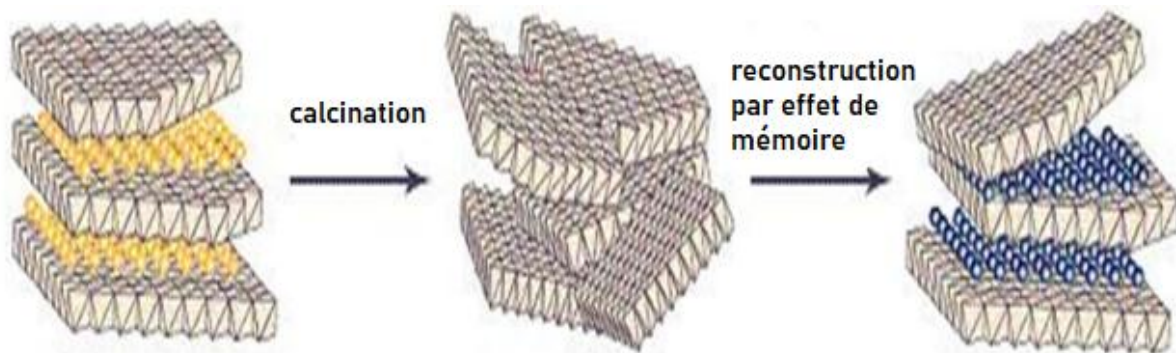
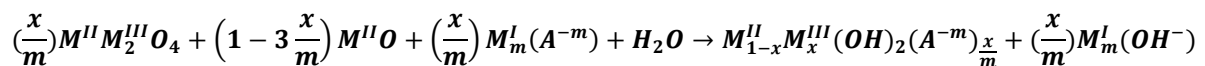
### 5.2.2 La Calcination - Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion est dégradé dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de « l'effet mémoire » des

HDL. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de  $CO_2$ , se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL.

L'effet mémoire dépend de divers facteurs tels que la température et les conditions de calcination du précurseur HDL conduisant à l'oxyde mixte, la nature des anions de compensation, la nature des cations qui constituent le feuillet du HDL.

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par :



**Figure 15** : Principe de la reconstruction (effet de mémoire) [188]

### 5.2.3 Traitement hydrothermal

Quand les anions à intercaler ont une très faible affinité vis-à-vis de l'hydroxyde double lamellaire (c'est le cas en particulier de certains anions organiques), les méthodes basées sur les échanges anioniques et la coprécipitation à partir de chlorures ou de nitrates métalliques ne sont plus applicables. La synthèse par méthode hydrothermale est dans ce cas une des méthodes de synthèse possible. Elle consiste à faire interagir des oxydes ou hydroxydes insolubles (hydroxydes de calcium et d'aluminium par exemple) comme source de cations avec un sel apportant l'anion à intercaler [189] ; ce dernier n'entre en concurrence dans ces conditions qu'avec l'ion hydroxyde  $OH^-$  [190].

### III.1.6 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  $M^{II}/M^{III}$ , le pH de la solution et la température de cristallisation.

### 6.1 Influence de la nature des couples métalliques ( $M^{II}/M^{III}$ )

L'obtention de l'hydrotalcite pure nécessite un choix judicieux du couple métallique  $M^{II}/M^{III}$ . D'après les résultats de la bibliographie [191], rassemblés dans le **Tableau 10**, on peut remarquer que la combinaison de certains couples métalliques ne conduise pas à la formation de l'argile anionique comme pour le cas des métaux de transition ( $Co^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ) et ( $Ni^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ), où le produit synthétisé est sous forme d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde.

Les cations métalliques qui s'oxydent facilement à l'air tels que le  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$  doivent être manipulés sous atmosphère inerte.

**Tableau 10** : couples métalliques  $M^{II}/M^{III}$ .

$M^{II}/M^{III}$	<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Sc</i>
<i>Mg</i>	b)	b)	b)	b)
<i>Fe</i>	b) a)	c)	a)	
<i>Co</i>	b)	c)		
<i>Ni</i>	b)	c)		
<i>Zn</i>	b)	b)		
<i>Cu</i>	b)	c)		
<i>Mn</i>	b) a)	d)	d)	
<i>Cr</i>	b) a)	d)	d)	

Avec : a) atmosphère non oxydante.

b) hydrotalcite formé.

c) formation des oxydes et des hydroxydes.

d) pas de formation d'hydrotalcite.

### 6.2 Influence du rapport molaire $M^{II}/M^{III}$

Les résultats de la bibliographie [191] résumés dans le **Tableau 11** montrent que la synthèse des argiles anioniques dépend aussi du rapport molaire  $M^{II}/M^{III}$  du mélange réactionnel. En effet, pour un même système, et dans les mêmes conditions de synthèse l'hydrotalcite à l'état pure n'est obtenu que pour un rapport molaire  $M^{II}/M^{III}$  compris entre 2 et 4 pour les systèmes  $Mg^{+2}/Al^{+3}$  et  $Mg^{+2}/Fe^{+3}$ . Le **Tableau 12**, tiré de la bibliographie, résume les différents rapports que peuvent adopter certaines matrices.

En dehors de cet intervalle, les hydroxydes de métaux cristallisent en même temps que l'hydrocalcite. La même remarque peut être faite en ce qui concerne les deux autres systèmes étudiés, exceptés que le domaine de formation de l'argile anionique à l'état pure est cette fois ci plus restreint.

**Tableau 11** : Influence du rapport molaire R pour la formation des HDLs.

$R=M^{II}/M^{III}$	1	2	3	4	5
<b>Mg/Al</b>	HT+Al(OH) <sub>3</sub>	HT	HT	HT	HT+ Mg(OH) <sub>2</sub>
<b>Co/Al</b>	HT+Al(OH) <sub>3</sub>	HT	HT	HT+ β – Co(OH) <sub>2</sub>	HT+β – Co(OH) <sub>2</sub>
<b>Ni/Al</b>	HT+Al(OH) <sub>3</sub>	HT	HT	HT+Ni(OH) <sub>2</sub>	HT+ Ni(OH) <sub>2</sub>
<b>Mg/Fe</b>	HT+Fe(OH) <sub>3</sub>	HT	HT	HT	HT+Mg(OH) <sub>2</sub>

**Tableau12** : Rapport molaire  $M^{II}/M^{III}$  des HDLs [131].

Matrice	Rapport $M^{II}/M^{III}$ ajustable
[Zn – Al]	$1.0 \leq R \leq 5.0$
[Mg – Al]	$1.0 \leq R \leq 3.0$
[Ni – Al]	$1.0 \leq R \leq 3.0$
[Cu – Al]	$1.0 \leq R \leq 5.0$
[Mg – Fe]	$2.7 \leq R \leq 5.6$
[Zn – Fe]	$2.0 \leq R \leq 4.0$
[Co – Fe]	$1.0 \leq R \leq 4.0$
[Ni – Fe]	$2.0 \leq R \leq 3.0$

Matrice	Rapport $M^{II}/M^{III}$ fixé
[Zn – Cr]	2
[Mg – Cr]	2

### 6.3 Influence de pH de la solution et la température de cristallisation

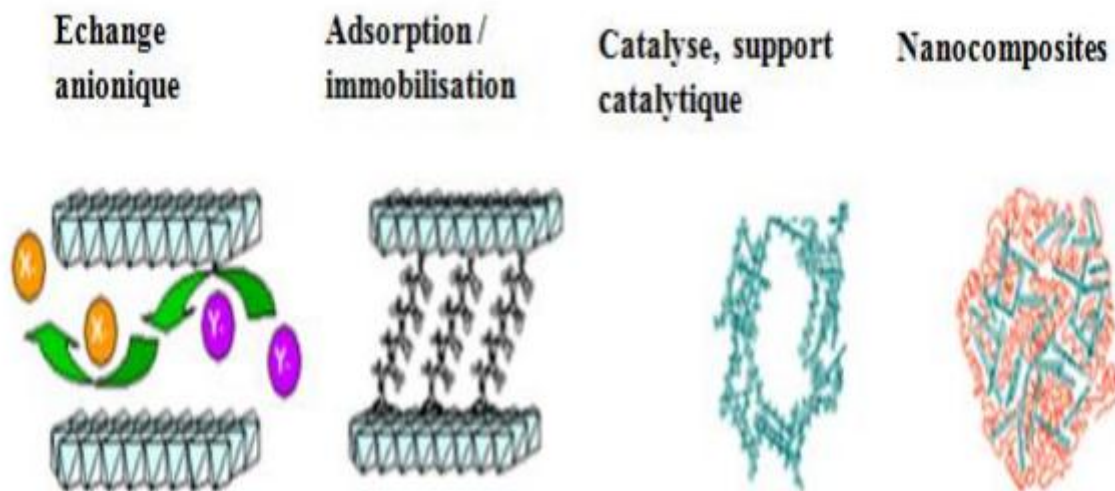
La morphologie des particules des argiles anioniques concerne aussi de la méthode de synthèse. la préparation de ces HDL par coprécipitation, le recouvrement des étapes de nucléation et de croissance consiste une précipitation hétérogène. Si ces étapes sont séparées (méthode urée), la formation de grosses plaquettes de forme hexagonale est obtenue [165]



L'effet de pH parmi les paramètres plus important dans la synthèse des HDLs par exemple, la coprécipitation à pH croissant de la phase  $[Mg_2 - Al - CO_3]$  provoque la précipitation de petites plaquettes de forme mal définie, mais avec une surface spécifique élevée. Par contre, les HDLs préparées à pH constant sont hexagonales, bien définies, et de taille plus grande. La première technique provoque une distribution de pores entre 80 et 250 Å, au contraire le second conduit à une distribution d'un rayon proche de 20 Å [192] et aussi Les propriétés texturales dépendent de la composition chimique des feuillet.

### III.1.7 Domaines d'applications des HDL

Les domaines d'application des phases HDL sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, la grande variété des associations des cations divalents, trivalents, et d'anions pouvant être insérés dans la structure leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique. Les composés lamellaires de type hydrotalcite suscitent un vif intérêt à l'heure actuelle dans de nombreux secteurs de recherche, tant sur le plan fondamental, que dans des applications industrielles, la figure suivante illustre les divers domaines d'application des HDL [193] :



**Figure 16** : Divers domaines d'application des HDLs.

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent :

- ✓ Être utilisés dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseurs et précurseurs ou support de catalyseurs.

- ✓ Apparaître comme étant des additifs de choix pour la stabilisation thermique, la photoprotection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence.
- ✓ Être utilisés en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques ont mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée.
- ✓ Être utilisés comme précurseurs de matériaux magnétiques.
- ✓ Être des matrices intéressantes pour la dépollution de l'environnement. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques, ils s'avèrent être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides, des colorants, des substances humiques...
- ✓ Être présents dans le domaine médical, comme agents antiacides et antipepsiniques. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique. Ils se révèlent également efficace pour la prévention et le traitement des diverses maladies associées aux carences en fer, ou encore comme inhibiteur de caries en tant qu'additif aux pâtes dentaires.
- ✓ Être utilisés dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible, cette dernière est ensuite libérée par dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire.

## **III.2 Matériaux composites**

### **III.2.1 Introduction**

Le développement de nouveaux matériaux est soumis aux besoins des utilisateurs (constructeurs). Ceux-ci veulent toujours des matériaux plus performants, plus économiques et qui durent plus longtemps. Les chercheurs sont le plus souvent amenés à optimiser les solutions déjà utilisées, mais dans certains cas, ils doivent complètement repenser le problème et envisager de " nouveaux matériaux ". En effet, on ne découvre plus de nouveaux matériaux, mais on crée plutôt des nouvelles associations de matériaux. L'un des résultats de cette association est l'aboutissement à un matériau composite.

### **III.2.2 Définition d'un matériau composite**

Le terme « matériau composite » désigne un matériau solide et hétérogène, constituée d'une combinaison de deux ou plusieurs substances : le renfort et la matrice, qui doivent être compatibles entre eux et devenir solidaires pour former un troisième matériau. Pour cela, un

agent de liaison, appelé interface, est nécessaire. Les renforts, sous forme de fibres, contribuent à améliorer la résistance mécanique et la rigidité de matériau composite. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres. Les charges et les additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, afin de modifier une propriété de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, la résistance au feu...) [194-195].

### **III.2.3 Les Types des matériaux composites**

#### **3.1 Les composites hautes performances**

Ils sont principalement utilisés dans l'aéronautique et sont d'un coût élevé. Les renforts sont plutôt des fibres longues. Le taux de renfort est supérieur à 50 %, et ce sont les renforts qui influent sur le coût. Les propriétés mécaniques (résistance mécanique et rigidité) sont largement supérieures à celle des métaux, contrairement aux composites à grande diffusion.

#### **3.2 Les composites à grande diffusion**

Ils occupent une portion de 95% des composites utilisés. Ce sont en général des plastiques armés ou des plastiques renforcés, le taux de renfort est de 30 %. Dans 90 % des cas, l'anisotropie n'est pas maîtrisée car les renforts sont des fibres courtes. Les principaux constituants de bases sont les résines polyesters avec des fibres de verre. Dans ce cas le renfort et la matrice sont à des coûts voisins.

### **III.2.4 Caractéristiques des matériaux composites**

Les propriétés des matériaux composites dépendent de beaucoup de facteurs et sont différentes selon les divers types de matériaux composites. Ces propriétés résultent [196] :

- Des propriétés, de la nature et de la quantité des matériaux constitutifs.
- Des constituants, de la géométrie et de la distribution du renfort.
- De leurs interactions, de la nature de l'interface matrice-renfort, etc.

Les principales caractéristiques des pièces fabriquées en matériaux composites sont :

- La bonne tenue en fatigue (durée de vie augmentée),
- L'absence de corrosion
- L'absence de plasticité (leur limite élastique correspond à la limite de rupture)

- Le gain de masse
- L'insensibilité à certains produits chimiques courants (solvants, peinture, huiles, pétroles...)
- Tenue aux impacts et aux chocs très moyenne, - très forte anisotropie.

### III.2.5 Constituants des matériaux composites

Les constituants principaux d'un matériau composite sont :

- La matrice (liant).
- Le renfort.
- Les charges
- les additifs.

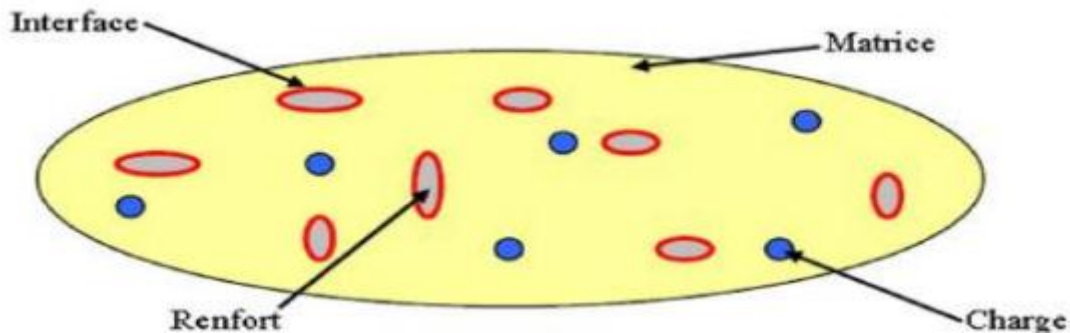


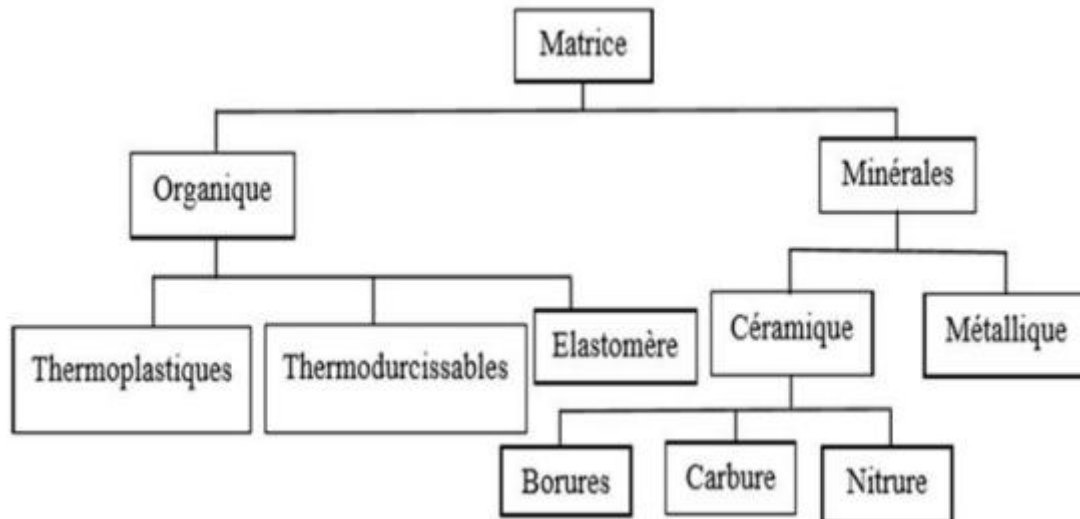
Figure 17 : Représentation schématique d'un matériau composite [197].

#### III.2. 5. 1 La matrice

D'un point de vue mécanique, la matrice d'un composite se comporte comme un matériau homogène. Elle remplit deux rôles fondamentaux :

- 1) Elle assure le transfert des sollicitations mécaniques aux fibres alors que les fibres apportent au composite leurs performances mécaniques élevées. Pour cela, elle doit être ductile et présenter une bonne cohésion avec les fibres afin d'assurer un transfert optimal et limiter les déplacements de l'ensemble. D'autre part, elle doit avoir une faible masse volumique, ce qui donne au composite des propriétés spécifiques élevées [198].
- 2) Elle incorpore les fibres et les protège vis-à-vis des agressions extérieures [198].

On fait appel à différents types de matrices, comme indiqué à la **figure 18**, que nous détaillons dans ce qui suit.



**Figure 18** : Différents types de matrices [199].

### 5.1.1 Matrices organiques (résineuses)

Dans le cas des composites à matrices organiques, on peut citer trois types de matrices utilisés : les résines thermoplastiques (TP), les résines thermostables (TS), les résines thermodurcissables (TD). Elles sont obtenues à partir de polymères, leurs propriétés sont les suivantes :

- Faible coût ;
- Faible viscosité pour imprégner facilement les fibres ;
- Bonnes propriétés mécaniques ;
- Bonne résistance thermique ;
- Bonne résistance aux solvants et à l'humidité ;
- Bonne adhésion aux fibres ;
- Bonne résistance au feu et à l'émission des gaz toxiques [200] ;
- Faible retrait lors de la mise en œuvre.

#### 1. A. Les Résines thermostable (TS)

Ce polymère présente des caractéristiques mécaniques stables sous des pressions et des températures élevées, supérieures à 200°C, appliquées de façon continue. Cette propriété est mesurée en déterminant la température que peut supporter la résine durant 2000h sans perdre la moitié de ses caractéristiques mécaniques [201].

#### 1. B. Les résines thermodurcissables (TD)

Les polymères thermodurcissables sont en général associés avec des fibres longues et ont la forme d'un réseau tridimensionnel ; Au cours de la polymérisation, ce réseau se pont avec une double liaison de polymérisation et durcit de façon définitive lors du chauffage selon la forme souhaitée. La transformation est irréversible [202].

### **1. C. Les résines thermoplastiques (TP)**

Les résines thermoplastiques sont des polymères qui fondent lors du chauffage, deviennent formables et retrouvent leur forme solide lors du refroidissement, formés de chaînes distinctes bien compactées, liées entre elles par des seules liaisons secondaires (force de van der Waal, liaisons d'hydrogène) [203,204].

#### **5.1.2 Matrices minérales**

Ce sont des matrices formées à base de carbure de silicium et de carbone. Elles permettent d'atteindre de hautes températures.

#### **2. A. Matrices métalliques**

Elles présentent plusieurs propriétés : rigidité et résistance mécanique élevées, fragilisation par le renforcement fibreux, bon comportement à haute température, densité élevée, mise en œuvre difficile. Matériaux utilisés : aluminium et titane.

#### **2. B. Matrices céramiques**

Elles ont caractère réfractaire. Elles sont utilisées dans des pièces qui doivent subir sans dommage de très hautes températures, leur coût est très élevé.

### **III.2.5.2 Les renforts**

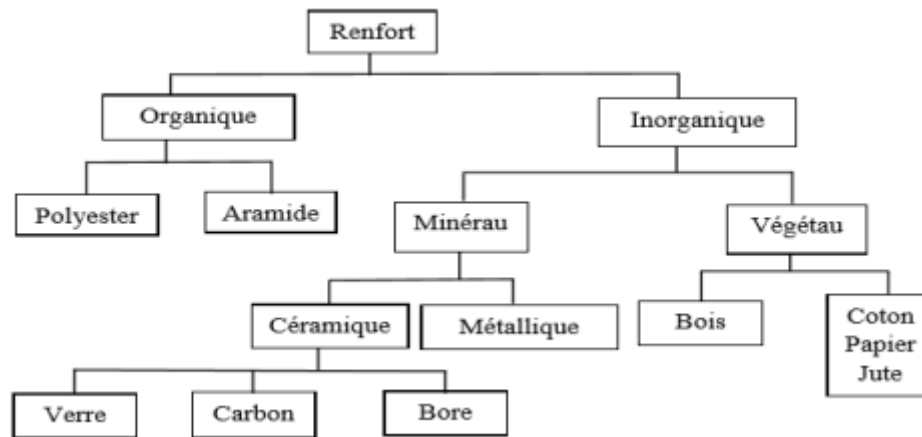
Le rôle de renfort se varie en fonction de son type dans la structure du matériau. Le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc. et d'améliorer certaines propriétés physiques : comportement thermique, tenue en température, tenue au feu, résistance à l'abrasion, propriétés électriques...etc. Le renfort doit également être compatibles avec la matrice du composite sur le plan chimique. Il peut se présenter sous de nombreuses formes : fibres courtes ou particules (mat) ou fibres continues (unidirectionnel, tissus ou textures multidirectionnelles) [205,206].

En fonction de la forme des renforts, les composites sont classés en deux grandes classes : les matériaux composites à fibres et les matériaux composites à particules.

- **les composites à fibres** : constitués de fibres continues ou discontinues (fibres coupées ou courtes). Leur orientation permet de moduler les propriétés mécaniques du matériau et d'obtenir des matériaux isotropes ou anisotropes

- **les composites à particules** : les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux

On fait appel à différents types de renforts, comme indiqué à la **figure 19**, que nous détaillons dans ce qui suit.



**Figure 19** : Différents types de renforts [207].

Les renforts fibres, ils se présentent sous diverses formes commerciales :

#### ✓ Formes surfaciques

Les fils sont utilisés pour réaliser des formes surfaciques de divers types : tissus, mats ou rubans.

- **Les tissus** : Un tissu est un ensemble surfacique de fils, de mèches, etc., réalisé sur un métier à tisser. Il est constitué d'une chaîne et d'une trame qui sont deux ensembles de fils, les premiers parallèles et répartis dans un plan suivant la longueur du tissu, les seconds s'entrecroisant avec les files de chaîne
- **Les mats** : Ce sont des nappes de fils continues ou discontinues, disposés dans un plan sans aucune orientation préférentielle.

#### ✓ Formes linéiques

La fibre unitaire est généralement appelée filament élémentaire ou monofilament. Les monofilaments sont réunis en fils ou mèche. Les fils continus ou discontinus sont caractérisés par leur masse linéique [208].

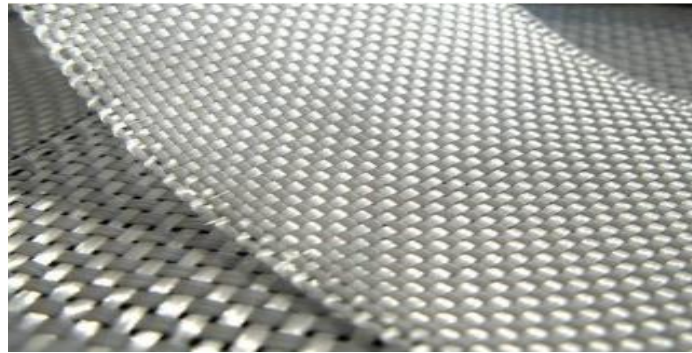
#### ✓ Formes multidirectionnelles

Des tissages volumiques sont utilisés et caractérisés par le nombre de directions de tissage : 3D, 4D, etc.

## Principales fibres

### A. Les fibres de verre

Ces fibres sont à base de silice ( $SiO_2$ ) combinée avec d'autres éléments (alumine, carbonate de chaux, magnésie, oxyde de bore). La fibre de verre est utilisée comme renfort grâce à ses propriétés mécaniques et à sa tenue à la chaleur très élevée. Leurs avantages incluent prix compétitif, disponibilité, et résistance élevée. Mais, leur rigidité relativement faible [205,209].



**Figure 20** : Tissu de verre.

On distingue trois types de fibres :

- E : pour les composites de grande diffusion et des applications courantes ;
- R : pour les composites hautes performances ;
- D : pour la fabrication de circuits imprimés (propriétés diélectriques).

**Le tableau 13** : représente quelques propriétés des fibres de verre.

Densité	2,54
Module en traction	72 GPa
Résistance à la rupture	2800 MPa
Allongement	2

### B. Les fibres de carbone

Les fibres de carbone ont de très fortes propriétés mécaniques et sont élaborées à partir d'un polymère de base, appelé précurseur. C'est la fibre la plus utilisées dans les applications



hautes performances. Elle est obtenue par carbonisation de la fibre de PAN (Polyacrylonitrile). Selon la température de combustion, on distingue deux types de fibres :

- Fibres haute résistance (HR) : pour une combustion de 1000 à 1500 °C ;
- Fibres haut module (HM) : pour une température de combustion de 1800 à 2000 °C.

La qualité des fibres de carbones finales dépend fortement des qualités du précurseur.



**Figure 21** : Fibres de carbone.

**Le tableau 14** : représente quelques propriétés des fibres de carbone.

Densité	1,76
Module en traction	230 GPa
Résistance à la rupture	3290 MPa
Allongement %	1,4

### **C. Les Fibres céramiques**

Les matériaux composites de type céramiques sont souvent constitués de renforts et de matrice en céramique. Les fibres céramiques. Ces fibres sont destinées à des applications mécaniques hautes températures auxquelles les fibres de verre ne peuvent pas répondre. Ces matériaux sont utilisés notamment dans les parties chaudes des moteurs d'avions [210,211]. Quelques exemples de fibres céramiques :

- Fibres de carbure de silicium.
- Fibres de bore.
- Fibres de bore carbure de silicium.

### **D. Fibres d'aramide**

Ce sont des polyamides aromatisés obtenus par synthèse à basse température, à  $-10^{\circ}\text{C}$  environ. Ils sont ensuite filés et étirés pour obtenir un module d'élasticité élevé. Ces fibres sont produites et commercialisées par la société Dupont de Nemours sous la marque Kevlar [212].



**Figure 22** : Fibres d'aramide.

En comparaison avec les fibres de verre, le prix des fibres d'aramide est élevé, ce qui a été un frein pour leur développement. Néanmoins, le Kevlar possède une résistance spécifique en traction (résistance/densité) très importante et supérieure à la plupart des autres fibres pour ce type de sollicitation. Notons que le Kevlar 49 est essentiellement utilisé pour des applications en matériaux composites. Les principales limites d'utilisation de ces fibres sont :

- La reprise d'humidité.
- La sensibilité aux rayonnements ultraviolets.
- La faible tenue en compression par rapport à la traction.

#### **E. Fibres métalliques**

Telles que les fibres d'acier, de cuivre, d'aluminium. Ces fibres sont utilisées avec des matrices métalliques pour leurs bonnes conductibilités thermique et électrique et leurs caractéristiques thermomécaniques élevées [213].

#### **F. Les fibres de basalte**

Trois fois plus chère que la fibre de verre, la fibre de basalte est une fibre naturelle issue de la roche volcanique. Cette roche formée à partir de magma refroidi confère des 14 propriétés exceptionnelles à la fibre de basalte. Elle est plus légère est plus résistante que la fibre de verre. Très utilisée dans l'automobile pour ses propriétés thermiques, elle est incombustible, possède de bonnes propriétés mécaniques et couvre une large plage de température qui lui confère un réel avantage en matière d'isolation thermique :  $-260^{\circ}\text{C}$  à

+1200 °C. D'autre part, elle est imperméable et résiste aux radiations, aux acides ainsi qu'aux rayonnements ultraviolets.

### **III.2.5.3 Les Charges**

L'objet de la charge renforçant est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine, ou diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines. En générales ces charges sont des microbilles ou des particules (poudre) [214].

Les principales charges utilisées sont :

- Microbille en (verre, carbone, époxyde, phénolique, polystyrène, etc. ...)
- Des poudres ou paillettes métalliques : (cuivre, fer, aluminium, etc. ...)
- Des particules de carbone (noir de carbone).

### **III.2.5.4 Les additifs**

Ils sont nécessaires pour assurer une adhérence suffisante entre le renfort fibreux et la matrice et de modifier l'aspect ou les caractéristiques de la matière à laquelle ils sont ajoutés [214].

Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques % et moins) et interviennent comme :

- Lubrifiants et agents de démoulage.
- Pigments et colorants.
- Agents anti-retraits.
- Agents anti-ultraviolets.
- Accélérateur.
- Catalyseur.

### **III.2.6 les domaines d'application des matériaux composites**

Les excellentes performances mécaniques des matériaux composites fibres résine en terme de caractéristiques spécifiques en font des matériaux attrayants pour l'utilisation dans les structures. En outre, l'intérêt de ces matériaux réside dans leur anisotropie aisément contrôlable par le concepteur qui peut ainsi ajuster la rigidité et la résistance en fonction des sollicitations extérieures. Ainsi l'immense avantage des matériaux composites est de pouvoir être optimisé pour chaque application : on peut placer le renfort exactement où il est nécessaire. Cette optimisation résulte en une grande performance de ces matériaux, qui sont

souvent de loin les plus légers pour une résistance mécanique spécifiée. Cependant ils restent très chers à fabriquer! D'où leurs domaines d'application [215] :

- Électricité et électronique,
- Bâtiment et travaux publics,
- Transports routiers, ferroviaires, maritimes, aériens et spatiaux (notamment militaire),
- Santé (instrumentation médicale),
- Sports et loisirs (skis, raquette de tennis, planche à voile, surf, club de golf, ...).

Ainsi on note que les matériaux composites sont surtout utilisés pour des applications où une haute performance est recherchée et où le prix n'est pas le facteur primordial.

### **III.2.7 Procédés d'élaboration des matériaux composites**

La plupart des méthodes de mise en œuvre contribuent à élaborer les pièces en matériaux composites répondant à toutes les exigences, comme la forme ou la cadence, par des couches successives comportant matrice et renfort pour avoir un matériau composite stratifié [216].

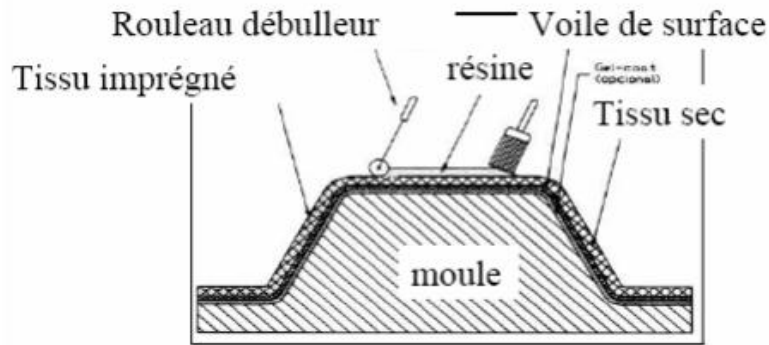
Il y a trois opérations qui sont indispensables :

- Imprégnation du renfort par le système résineux.
- Mise en forme à la géométrie de la pièce.
- Durcissement du système :
  - Soit par polycondensation et réticulation pour les matrices thermodurcissables,
  - Soit par simple refroidissement pour les matières thermoplastiques.

Les procédés les plus importants sont :

#### **7.1 Moulage au contact**

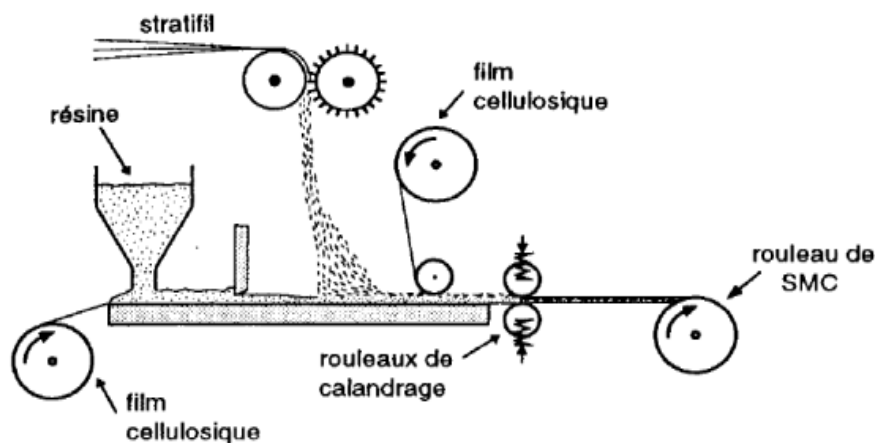
Le principe consiste à imprégner manuellement les renforts disposés dans un moule. C'est peu onéreux et des pièces de formes quelconques peuvent être réalisées mais à cadence très faible. Cette technologie est plus réservée à la réalisation de pièces prototypes ou de simulation



**Figure 23** : Principe du moulage au contact.

### 7.2 Compression thermodurcissable SMC (Sheet Molding Compound)

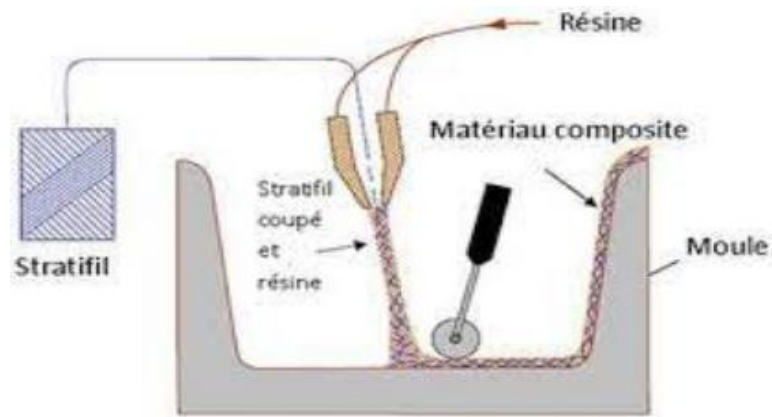
Le principe consiste à déposer des feuilles de pré imprégnées dans un contre moule chauffé, de comprimer le matériau avec un moule chauffé, polymérisation puis éjection de la pièce. Avantages : coût matière, propriétés mécaniques et thermiques. Les limites sont l'aspect, le dimensionnement des presses et la finition.



**Figure 24** : Compression thermodurcissable SMC.

### 7.3 Moulage par projection simultanée

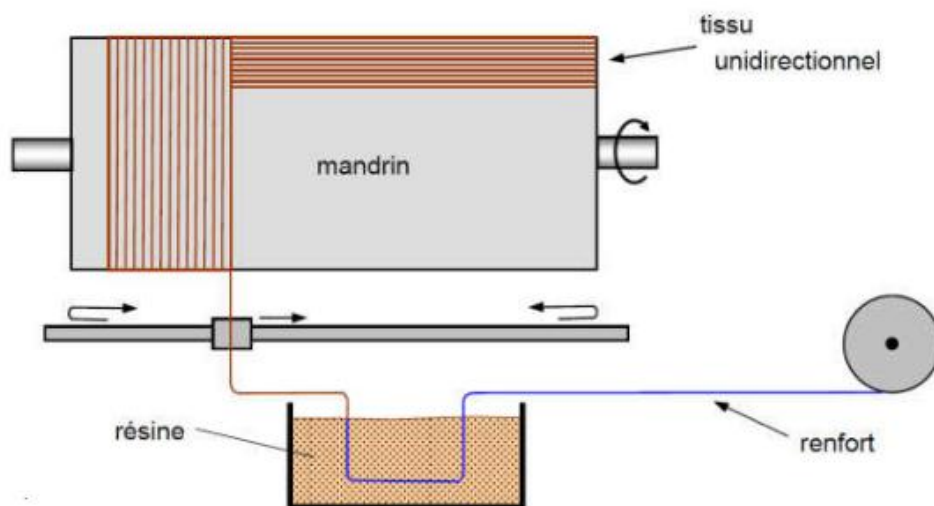
Le moulage est effectué par projection simultanée de fibres coupées et résine catalysée sur un moule. L'équipement à projeter est constitué d'une machine à couper le stratifié et d'un pistolet projetant la résine et les fibres coupées, l'ensemble fonctionnant par air comprimé. La couche de fibres imprégnées de résine est ensuite compactée et ébullée au rouleau cannelé. Le moulage par projection permet d'obtenir de grandes séries de pièces, avec un bas prix de revient.



**Figure 25** : Principe du moulage par projection simultanée.

#### 7.4 Enroulement filamentaire (ou bobinage)

Technologie pour les HP. Le principe consiste en un enroulement sous tension sur un mandrin tournant autour de son axe de fibres continues préalablement imprégnées d'un liant. Les avantages sont la disposition optimale des renforts, les très bonnes propriétés mécaniques, possibilité de réaliser des pièces de grandes dimensions avec des surfaces internes lisses. Les limites sont des formes uniquement convexes et investissements importants.



**Figure 26** : Principe du moulage de l'enroulement circonférentiel.

#### 7.5 Injection thermodurcissable BMC (Bulk Molding Compound)

Procédé discontinu haute pression (100 bars). Alimentation et dosage du Compound, Injection-pression, maintien et polymérisation, puis éjection. Les avantages sont : réalisation

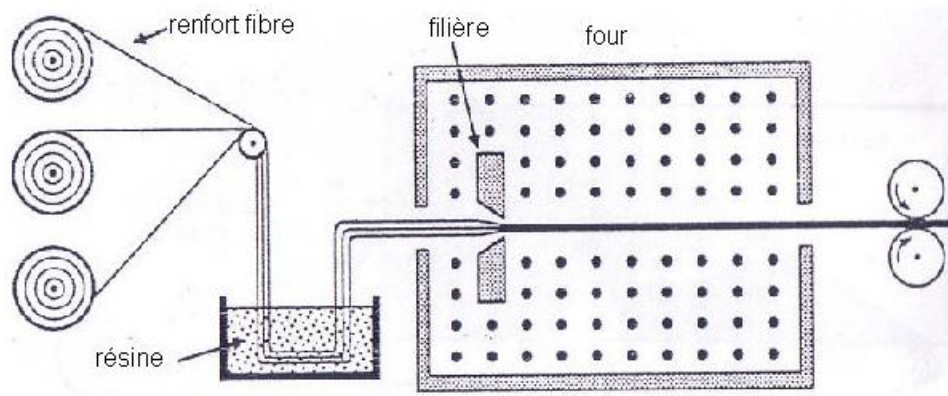
de grande série, faible coût matière, peu de finition, temps de cycle. Les limites sont : le taux et la longueur des renforts et les propriétés mécaniques du composite obtenu.



**Figure 27** : Principe du moulage par injection.

### 7.6 Pultrusion

Le procédé de moulage par pultrusion sert pour la fabrication de profilés, rectilignes ou courbes, à section constante, hautement renforcés dans la direction principale. Dans cette technique, les renforts passent dans un bain de résine catalysée ou ils sont imprégnés. Ils traversent ensuite une filière chauffée dans laquelle ont lieu simultanément mise en forme du profilé et polymérisation de la résine.



**Figure 28** : Principe du moulage par pultrusion.

### 7.7 Moulage sous vide

Le moulage sous vide s'effectue entre moule et contre moule, semi rigide ou souple suivant les caractéristiques des pièces. Le renfort est placé à l'intérieur du moule ; la résine catalysée est versée sur le renfort. On utilise la pression qui s'exerce qui le moule lors de la mise sous vide pour répartir la résine et imprégner le renfort.

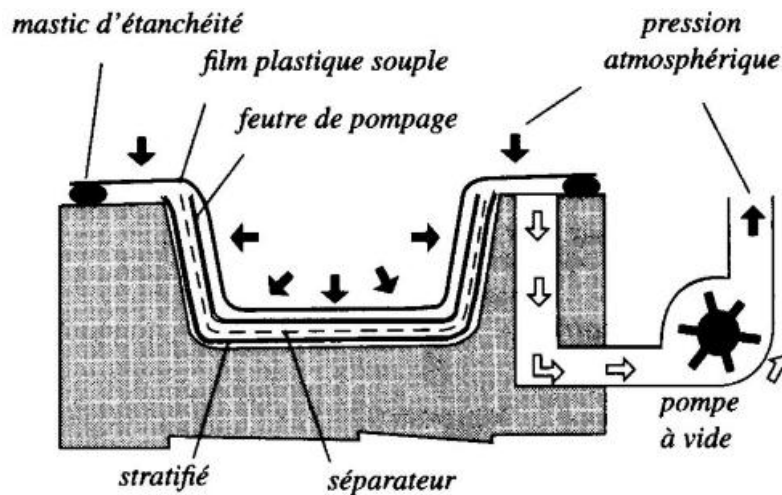


Figure 29 : principe moulage sous vide.

### III.2.8 Architecture des matériaux composites

#### 8.1 Monocouches

Les monocouches représentent l'élément de base de la structure composite. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres longues (unidirectionnelles UD, réparties aléatoirement), à fibres tissées, à fibres courtes [217].

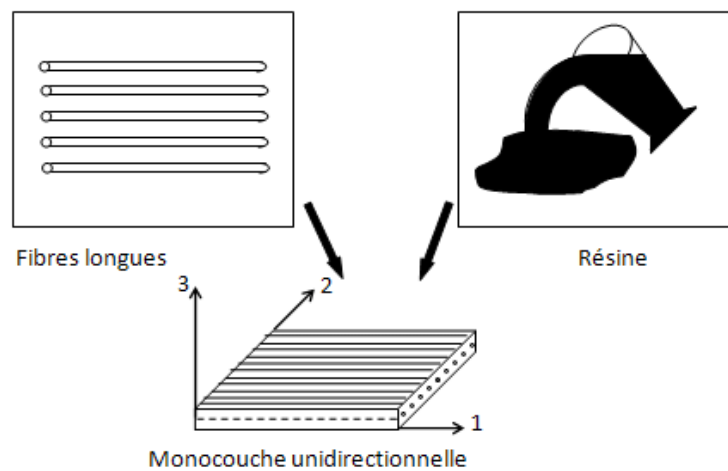


Figure 30 : Structure de composite monocouche.



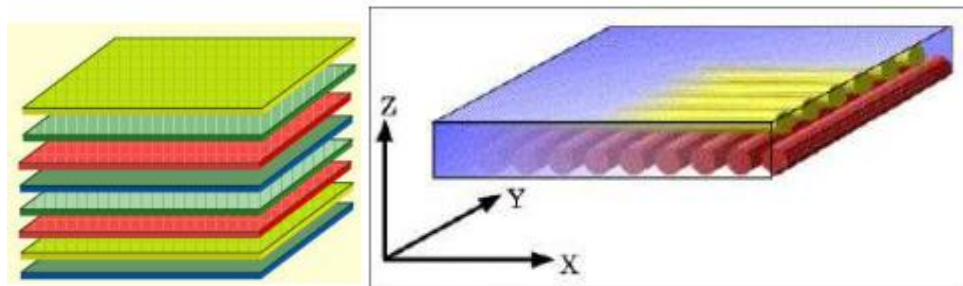
## 8.2 Stratifié

Un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches ayant chacune une orientation propre par rapport à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié [218].

Le choix de l'empilement et plus particulièrement des orientations permettra d'avoir des propriétés mécaniques spécifiques.

On pourra avoir des stratifiés de type :

- Equilibré : stratifié comportant autant de couches orientées suivant la direction  $+q$  que de couches orientées suivant la direction  $-q$ .
- Symétrique : stratifié comportant des couches disposées symétriquement par rapport à un plan moyen.
- Orthogonal : stratifié comportant autant de couches à  $0^\circ$  que de couches à  $90^\circ$ .



**Figure 31** : Plaque stratifiée.

## 8.3 Sandwichs

Les structures dites sandwichs occupent un large créneau de la construction des pièces composites. Elles apparaissent dans quasiment tous les domaines d'applications. Historiquement, ce sont les premières structures composites allégées et performantes. Dans la majorité des cas, on doit les confectionner dans un but bien spécifique ; Cependant, certains matériaux sandwichs sont disponibles dans le commerce sous forme de demi-produits. Une structure sandwich résulte de l'assemblage par collage – ou soudure – de deux semelles ou peaux minces sur une âme ou cœur plus léger qui maintient leur écartement [219].

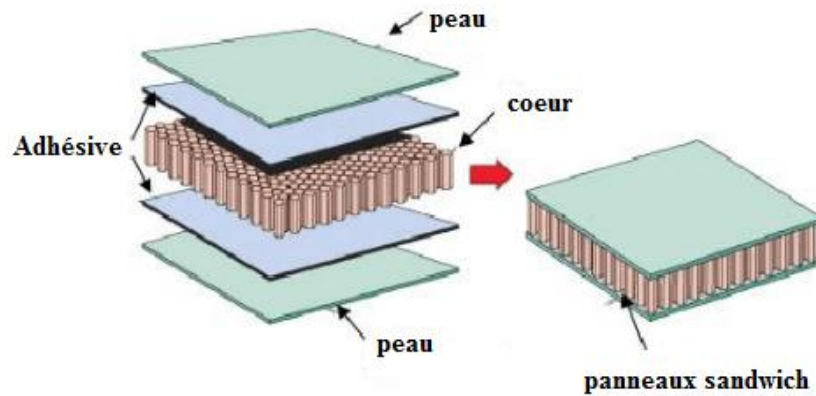


Figure 32 : Composite sandwich.

### III.3. Les matériaux nanocomposites

#### III.3.1 Définition

Le terme de nanocomposite décrit un matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique ( $10^{-9}$ m) [220].

La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire [220]."

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'introduction de nanocharges dans une matrice polymère permet d'améliorer les propriétés mécaniques [221, 222], thermiques [223, 224], électriques [225, 226], ou magnétiques, et ainsi d'élargir leurs domaines d'applications.

Ces propriétés sont affectées considérablement selon la dimension et la microstructure de la phase dispersée.

Les nanocharges utilisées peuvent ainsi être :

- **Unidimensionnelles** : les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de minéraux en couches type argile.

- **Bidimensionnelles** : Les deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est très largement plus grande, formant ainsi une structure fibrillaire (comme les nanotubes de carbone, nanofils, nanofibres, whiskers de cellulose, etc.). Ce type de renforts permet d'améliorer la rigidité du polymère de base.
- **Tridimensionnelles** : Les nanoparticules utilisées sont isodimensionnelles et sphériques telles que des billes de silice nanométriques, les nanowhiskers, etc..... [227].

### **III.3.2 Les type des matériaux nanocomposites**

Il existe trois types différents des nanocomposites, en raison de leurs différentes origines

#### **2.1 Les nanocomposites naturels**

Une large variété de nanostructures et nanocomposites 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 [228].

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.

#### **2.2 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. 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.

### **2.3 De microcomposite à nanocomposite**

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière. En effet bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique.

### **III.3.3 Classification des nanocomposites**

#### **III.3.3.1 Classification des nanocomposites suivant la matrice**

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [229], alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique.

#### **3.1.1 Nanocomposites à matrices polymériques**

La deuxième grande famille de nanocomposites regroupe les matériaux à matrices polymères. On peut classer les nanocomposites à matrice polymères en quatre sous familles (ce sont les classes les plus importantes) selon le type de la nanocharge incorporée.

Dans la matrice et leur intérêt scientifique. Il est très connu que les nanocomposites à base des nanocharge carboniques et ceux à base d'argiles sont les plus étudiés et les plus répondus dans le domaine industriel.

Les nanocomposites polymères contenant des nanocharge 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 nanocharge. Les fibres et le noir de carbone sont bien connus pour leur pouvoir renforçant. L'engouement naissant des nanotechnologies a permis la synthèse de nouvelles nanocharge carboniques avec un pouvoir renforçant similaire, voir meilleur, que celui possible avec les fibres et le noir de carbone,

avec en plus tous les avantages que leur confèrent leur aspect nanométrique. Ils sont les nanotubes de carbone et les nanofeuillets de graphène.

### **3.1.2 Nanocomposites à matrice céramique**

Les matériaux céramiques et les nanocomposites à matrice céramiques sont généralement fragiles. La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganiques ce qui consiste en un « compactage » de ces différents composants sous haute pression et quelques fois hautes températures. Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement de leur structure, il s'est avéré que les céramiques composées de nanograins sont ductiles, les joints entre ces derniers, bloquant plus efficacement la propagation des fissures.

### **3.1.3 Nanocomposites à matrice métallique**

Un domaine de températures allant, jusqu'à 600 degrés dont certains procédés de fabrication, s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures.

Les nanocomposites à matrice métallique encore appelés MMC pour métal-matrix composite se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

#### **III.3.3.2 Classification suivant Les différents types de renforts ou charges**

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie.

##### **3.2.1 Les nanoparticules**

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans. Les améliorations et nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de la taille, de la morphologie des nanoparticules.

##### **3.2.2 Les nanotubes et nanofibres**

Ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. Une avancée plus récente est venue des nanotubes de carbone avec leurs exceptionnelles propriétés mécaniques et électriques. Ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamide, polyester, polycarbonate, polystyrène, ...). La dispersion des nanotubes dans le polymère.

### 3.2.3 Plaques ou lamelles ou feuillets

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme, dans les deux autres dimensions, d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues, elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années.

La nature et la forme des nano-charges ou des fibres utilisé comme renforts dans les matériaux composites sont répertorié dans le **Tableau 15**.

**Tableau 15** : quelques exemples de nano- charges.

Nature de la nanoparticule	Géométrie	Exemples
Organique	Particulaire	Noir de carbone [230]
	Fibrillaire	Nanotube de carbone [231]
	Plaquettaire	Graphite [232]
Inorganique	Particulaire	Silice [233], Carbonate de calcium [232]
	Fibrillaire	Sépiolite [234]
	Plaquettaire	Argile (silicates lamellaires) [235]
Métallique	Particulaire	Magnétite [234]

Parmi ces charges, celles de la famille des argiles sont particulièrement intéressantes pour nous.

### III.3.4 Structure cristalline des argiles

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. La **Figure 33** a explicité la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates [236]. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans sont constitués par les atomes ;
- Les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans ;
- Les couches correspondent à des combinaisons de feuillets ;
- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

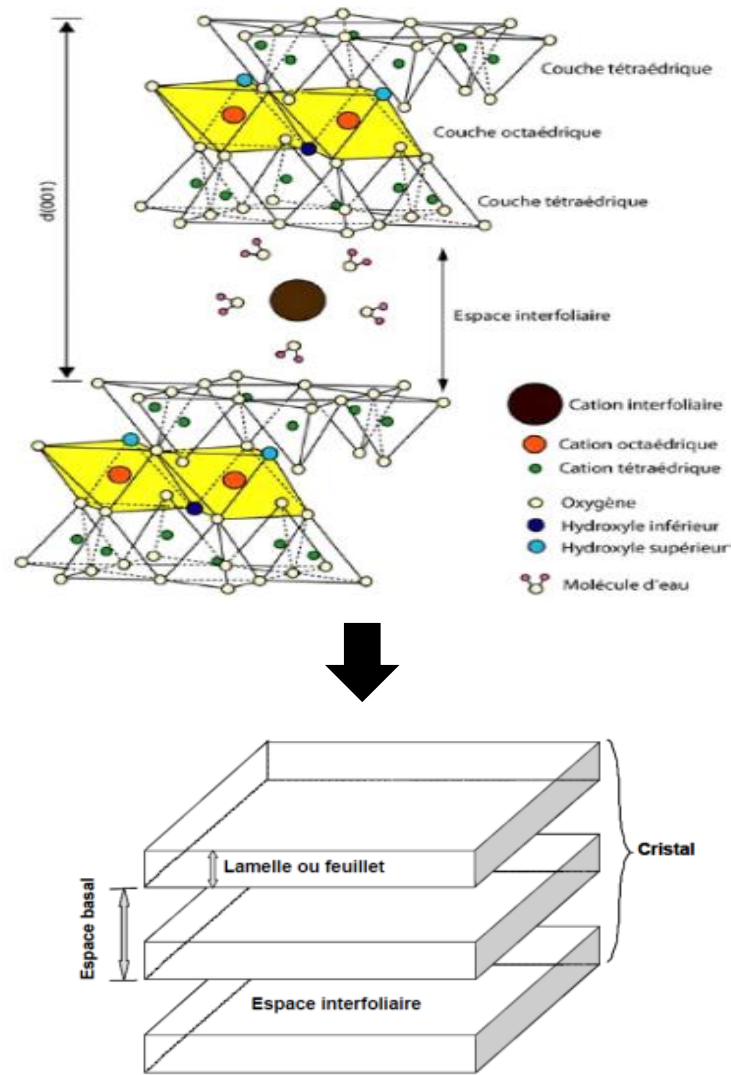


Figure 33 : Structure générale des phyllosilicates.

### III.3.5 Avantage des nanocomposites

Les matériaux nanocomposites présentent souvent des propriétés supérieures par rapport aux composites classiques, telles que la résistance, la rigidité, la stabilité thermique et à l'oxydation, les propriétés barrière, ainsi qu'un comportement retardateur de flamme. Le fait que ces propriétés soient accessibles pour des taux de renforts faibles, constitue aussi un avantage appréciable [237] :

- Ces matériaux sont souvent plus légers que les composés classiques ce qui les rends compétitifs pour des applications spécifiques.
- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contrainte.

- Augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380- 780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.
- La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite.

### **III.3.6 Les domaines d'applications des matériaux nanocomposites**

Le nombre d'applications de nanocomposites a augmenté rapidement ces dernières années, nous citons quelques exemples [238] :

- ✓ Fibres et films de résistance supérieure ;
- ✓ Nouveaux ignifugeants matériaux ;
- ✓ Revêtements de barrière anticorrosion ;
- ✓ Nouveaux matériaux résistant aux rayures et à l'abrasion ;
- ✓ Gels de protection UV ;
- ✓ Systèmes de distribution de médicaments ;
- ✓ L'adsorption ;
- ✓ Lubrifiants et peintures anti-rayures.



## ***Partie A***

### ***Chapitre IV : Activité antimicrobienne***

## IV Généralité sur les microorganismes utilisés

Les nombreuses épidémies et maladies humaines signalées sont causées par des microorganismes pathogènes (spécifiques ou opportunistes). Ils sont soit naturellement présents dans les environnements (sol, air, eau), soit transmis aux milieux naturels via différentes sources de pollution telle que matières fécales d'origine humaine ou animale, d'eaux usées non traitées, les rejets directs d'effluents d'élevage, l'épandage agricole des boues de station d'épuration, de déchets, etc. Parmi les principaux microorganismes pathogènes, on trouve :

### IV.1 *Escherichia coli*

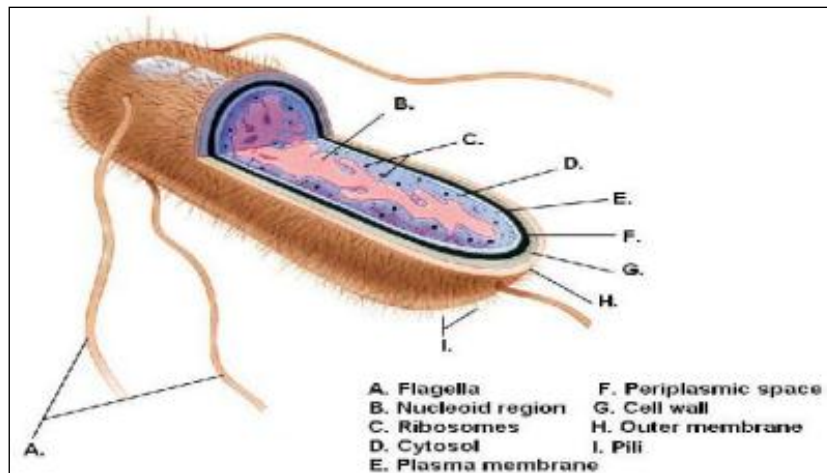
Découverte pour la première fois en 1885 par le pédiatre allemand autrichien Théodor Esherich dans les selles des nourrissons. Dénommée «Bacterium coli commune », « Bacillus coli » ou encore « Bacterium coli », Toutefois, en 1919 Castellani et Chaombers proposèrent de renommer cette bactérie *Escherichia coli* en hommage aux travaux d'Escherich. Cette dénomination fut officiellement adoptée en 1958 [239].

#### IV.1.1 Taxonomie

Le genre *Escherichia* appartient à la famille des Enterobacteriaceae dans le règne des procaryotes. Ce genre comprend cinq espèces : *E. albetii*, *E. fergusonii*, *E. hermannii* et *E. vulnérans*, avec *E.coli* comme espèce-type [240, 241, 242].

#### IV.1.2 Caractères bactériologiques

*Escherichia coli* ou colibacille est un bacille à Gram négatif, mesurant de 2 à 4 µm de longueur sur 0,4 à 0,6 µm de largeur, non sporulée, aérobie-anaérobie facultatif (AAF), mobile e grâce à une ciliature péritriche, non exigeante, elle se cultive facilement sur les milieux ordinaires à 37 °C et à pH 7,5 [243, 244].



**Figure 34** : Morphologie et structure de l'*E. coli* [245]

### IV.1.3 Habitat

*E. coli* est une bactérie commune de la microflore commensale intestinale de l'Homme et de nombreux animaux. Le tractus digestif constitue son habitat primaire. Toutefois, Elle est également présente dans l'eau, le sol par le biais des effluents, tels que les eaux usées, les lisiers ou les fumiers des animaux d'élevage ou par les déjections des animaux d'élevage ou des animaux sauvages. La présence *E. coli* dans les aliments est anormale et une indication de contamination fécale [246].

### IV.1.4 Pouvoir pathogène

Bien que la majorité des souches d'*E. Coli* sont commensales, certaines d'entre elles sont associées à des pathologies intestinales responsables de gastro-entérites [247] ou extra-intestinales responsables d'infections urinaires [248]. Elle est également responsable de méningites néonatales, d'infections abdominales (appendicites, cholécystites, péritonites...), de sepsis, d'infections puerpérales, d'infections ostéo-articulaires ainsi que d'infections nosocomiales telles que les infections urinaires, les infections des plaies chirurgicales ou les bactériémies [249].

## IV.2 *Staphylococcus aureus*

La découverte des staphylocoques faite premièrement par Robert Koch en 1878 lors de l'étude microscopique de pus de furoncles. Ensuite, ils ont été nommés *Staphylococcus* (staphyle du grec, « une grappe de raisin » ; kokkos, « grain ou baie ») en 1881 par Alexander Ogston [250]. Puis en 1884, Friedrich Julius Rosenbach a pu isoler et cultiver le staphylocoque in vitro. Il a décrit deux premières espèces, *Staphylococcus aureus* et

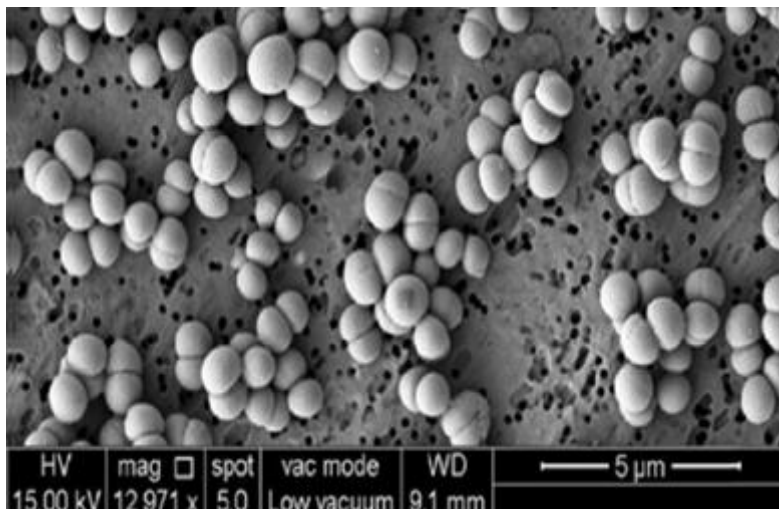
*Staphylococcus albus* (aujourd'hui *S.epidermidis*), différenciées par la couleur des colonies obtenues, respectivement dorées et blanches. La pigmentation jaune des colonies de *S. aureus* s'explique par la production de la staphyloxanthine, caroténoïde lié à la membrane [251].

#### IV.2.1 Taxonomie

*S. aureus* est l'espèce la plus connue du genre *Staphylococcus*. Du point de vue taxonomique, le genre *Staphylococcus* appartient au phylum des Firmicutes, à la classe des Bacilli, à l'ordre des Bacillales et à la famille des Staphylococcaceae [252].

#### IV.2.2 Caractères bactériologiques

*S. aureus* est une bactérie à Gram positive, de forme de coques de 0,8 à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, isolés, diplocoques ou en amas (grappes ressemblant à des raisins), immobile, non sporulé, aéro-anaérobie facultative [253, 254, 255]. Peu exigeante, capables de se multiplier sur les milieux usuels et sélectifs, mésophile, neutrophile, halophile [256].



**Figure 35** : Morphologie de *S.aureus* sous microscope électronique [257]

#### IV.2.3 Habitat

C'est une bactérie commensale de la peau et des muqueuses des humains [258]. *S. aureus* est présent sur d'autres sites corporels tels que muqueuses intestinales ou génitales [259], le rhinopharynx (fosses nasales et gorge). Elle est présente aussi dans l'environnement (eau, air, surfaces, aliments) essentiellement due à une contamination par l'homme ou par les animaux [260].

#### IV.2.4 Pouvoir pathogène

*Staphylococcus aureus* est à l'origine de nombreux types d'infections humaines et de syndromes [261], capable de causer diverses infections telles des endocardites, ostéomyélites, infections de la peau, pneumonies [262], et intoxications alimentaires [263]. *S. aureus* est l'une des principales causes d'infections nosocomiales et infections suppuratives superficielles cutané-muqueuses comprennent les folliculites, les furoncles, les impétigos, panaris, impétigos, abcès, cellulites, lymphangites [264, 265].

#### IV.3 *Listeria monocytogenes*

Décrite en 1926 par Murray et ses collaborateurs sous le nom de "Bacterium monocytogenes" lors une épidémie chez des lapins et des cobayes de laboratoire du département de pathologie de l'université de Cambridge, Puis, En 1940, Pirie a proposé la nomenclature de *Listeria monocytogenes* qui sera retenue par les Approved Lists of Bacterial Names [266].

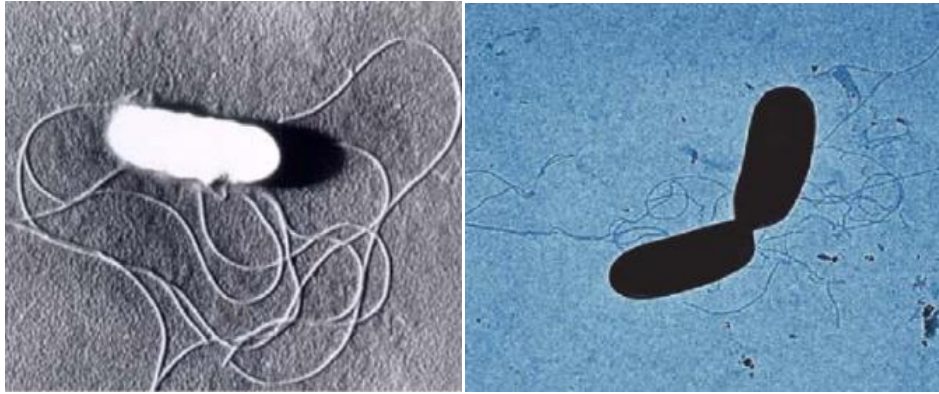
##### IV.3.1 Taxonomie

Le genre *Listeria* appartient au phylum des Firmicutes, classe des Bacilli, ordre des Bacilliales, famille des Listeriaceae. Actuellement, 18 espèces de *Listeria* ont été identifiées et organisées en deux groupes distincts : « *Listeria sensu stricto* » et « *Listeria sensu lato* »

[267, 268]. Toutefois, seules *L. monocytogenes* et *L. ivanovii* sont pathogènes pour l'homme et les imaux [269].

##### IV.3.2 Caractères bactériologiques

*L. monocytogenes* est un bacille à Gram positif, de 0,5 - 2 µm de longueur et 0,4-0,5 µm de largeur, isolé ou en chaînettes, non sporulé, aéro-anaérobie facultatif, mobiles à 20-25 °C (ciliature péritriche), immobile ou faiblement mobile 37° C, non exigent, se cultivent facilement sur milieux ordinaire [270].



**Figure 36 :** Micrographie de *L. monocytogenes* sous microscope électronique

### IV.3.3 Habitat

*L. monocytogenes* est une espèce ubiquiste, largement répandu dans les milieux extérieurs : le sol, l'eau, sur les végétaux ainsi que dans l'environnement industriel des ateliers de production et de transformation des aliments [271, 272]. Cette bactérie peut également être présente dans le tractus intestinal des animaux et de l'homme sous forme de portage asymptomatique, qui participent probablement à la dissémination de *L. monocytogenes* [273].

### IV.3.4 Pouvoir pathogène

*Listeria monocytogenes* est reconnue comme pathogène, associé à de nombreuses hospitalisations et à des épidémies de maladies d'origine alimentaire dans le monde [274].

*L. monocytogenes* provoque la listériose chez les humains et les animaux et peut être trouvée dans des variétés d'aliments et des produits laitiers [275, 276]. La listériose est l'une des infections d'origine alimentaire les plus sévères avec un faible taux de morbidité mais un taux de létalité très élevé (20 à 30% des cas) et un taux de prédilection important pour les personnes immunodéprimées (nouveau-nés, personnes âgées, personnes sous traitement immunosuppresseur, etc.) et les femmes enceintes [277].

## IV.4 *Pseudomonas aeruginosa*

*Pseudomonas aeruginosa* a été isolé pour la première fois en 1882 par Gessard. Il l'a appelé *Bacillus pyocyaneus* du fait de sa morphologie (bâtonnets) et de sa capacité à produire des pigments de couleur bleu-verte (la pyocyanine et la pyoverdine) C'est en 1862 que Luke a mis en œuvre l'implication de *P. aeruginosa* dans des infections chez l'homme [278, 279].

### IV.4.1 Taxonomie

Étymologiquement, le mot issu du grec pseudo (simili ou imitation) et monas (unité) utilise pour désigner les germes dans les débuts de la microbiologie. Le mot aeruginosa signifie vert de gris en latin, référence au pigment produit par la bactérie et qui donne à la colonie sa couleur caractéristique. *P. aeruginosa* est l'espèce type des Pseudomonas [280].

**Tableau 16 :** Taxonomie de *P.aeruginosa* [281]

Règne	Bacteria
Embranchement	Prokaryota
Division	Proteobacteria
Classe	Gammaproteobacteria
Ordre	Pseudomonadales
Famille	Pseudomonadaceae
Genre	Pseudomonas
Espèce	aeruginosa

#### IV.4.2 Caractères bactériologiques

Il s'agit d'un bacille à Gram négatif, mobile, non sporulant, non capsulé, de forme droite ou légèrement courbée. Il mesure de 1 à 5  $\mu\text{m}$  de long et de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  de large, mésophile, aérobie stricte, plusieurs isolats ont montré une capacité à croître en milieu anaérobie [279, 282].



**Figure 37 :** Image tridimensionnelle de *p. aeruginosa* [283]

#### IV.4.3 Habitat

*P. aeruginosa* est une bactérie hydrotellurique ubiquitaire dans l'environnement. Elle peut vivre à l'état saprophyte dans l'eau, le sol, les végétaux, les solutions antiseptiques et sur des

surfaces inorganiques, au niveau des hôpitaux sur les réseaux d'eaux et les siphons des éviers [284]. Parfois commensale du tube digestif de l'homme, Elle est largement répandue dans les poussières et les aliments crus (particulièrement les légumes : tomates, carottes, ...) [285, 286].

#### IV.4.4 Pouvoir pathogène

*P. aeruginosa* est un pathogène opportuniste capable d'infecter une grande variété d'hôtes : humain, souris, insectes, nématodes, plantes et amibes [287]. Elle provoque des bactériémies, des infections intestinales, urinaires, des dermatites [288], des méningites et des ostéomyélites en infectant le système nerveux central et les structures osseuses [289].

#### IV.5 *Aspergillus Niger*

Le nom *Aspergillus* a été donné pour la première fois par Micheli en 1729 pour décrire des champignons imparfaits (Deutéromycètes) [290]. *Aspergillus niger* est l'espèce la plus commune et la plus étudiée en ce qui concerne sa morphologie, sa physiologie, ses avantages et ses effets.

##### IV.5.1 Taxonomie

Le genre *Aspergillus* comprend plusieurs espèces, *Aspergillus niger* Parmi les espèces les plus couramment isolés. Il appartient au groupe d'espèces appelé « section *Nigri* » car toutes les espèces de la section ont des têtes de conidies noires [291].

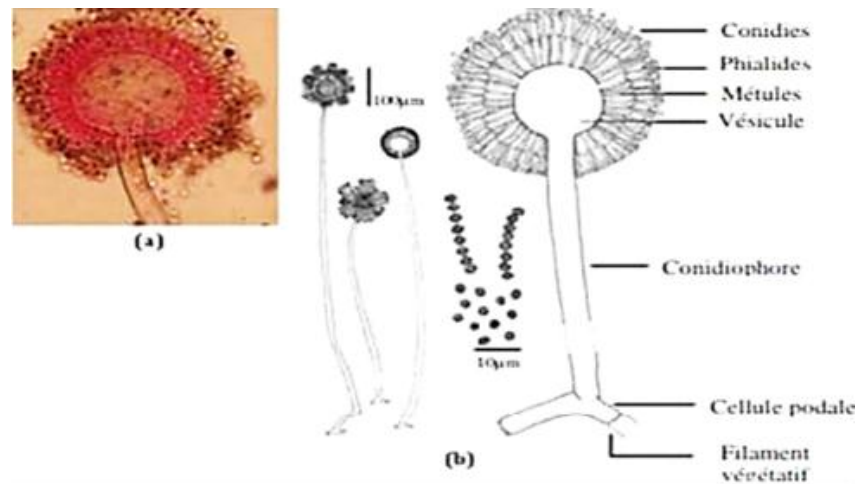
**Tableau 17** : La position systématique de *A. niger* est résumée ci-dessous [292]

<b>Règne</b>	Mycètes
<b>Embranchement</b>	<i>Amastigomycota</i>
<b>Sous-embranchement</b>	<i>Deuteromycotina</i>
<b>Classe</b>	Deutoromycètes
<b>Ordre</b>	<i>Moniliales</i>
<b>Famille</b>	<i>Moniliaceae</i>
<b>Genre</b>	<i>Aspergillus</i>
<b>Espèce</b>	<i>Aspergillus niges</i>



### IV.5.2 Morphologie

*Aspergillus niger* est un champignon filamenteux. Il forme des colonies (formant des hyphes), granuleuses blanches au début, puis elles deviennent noires à maturité (parfois bruns), à Revers généralement incolore [293].



**Figure 38** : a) aspect microscopique, b) Représentation microscopique de la conidiophore d'*A.niger* [294].

*A.niger* est caractérisé par la présence des têtes de conidies bisériées, radiées, se divisent en colonnes (bisériées), noir brunâtre foncé ou noires. Elles sont portées par des conidiophores (1,5 à 3 mm de long), lisses, incolore ou brunâtres devient sombre à l'apex et se terminant en une vésicule globuleuse à sous-globuleuse. Les phialides sont portées sur des métules; généralement brunes, fréquemment septées. Les conidies sont globuleuses à sous-globuleuses, brunâtres et de texture verruqueuse [295].

### IV.5.3 Habitat

*A.niger* est omniprésents dans l'environnement, il est fréquemment rencontré dans l'air (2 à 8% des spores isolées dans l'air), le sol, les caves humides, sur les céréales, les légumes, les fruits moisissés et les matières organiques en décomposition, les silos ou greniers [296, 297].

### IV.5.4 Pouvoir pathogène

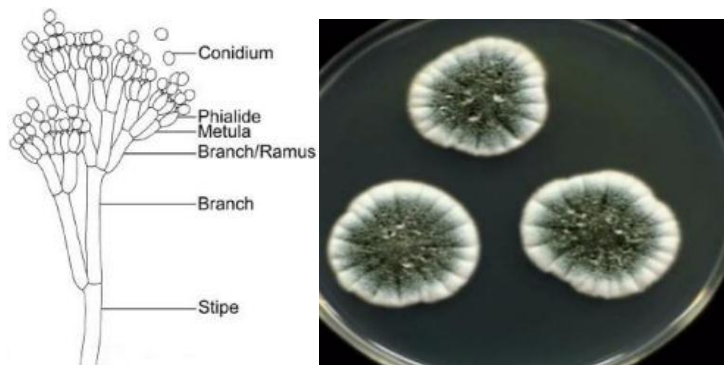
Chez l'homme, il est moins susceptible de provoquer des maladies chez les humains et les animaux. Cependant, il peut provoquer une aspergillose oculaire et pulmonaire de même que

des cas rares d'aspergillose secondaire. C'est également une cause d'otomycose, infection cutanée de l'oreille [298, 299]. *Aspergillus niger* provoque une moisissure noir esur les fruits et légumes et des plantes ornementales.

#### **IV.6 *Penicillium***

Le un genre *Penicillium* appartient au phylum des ascomycètes, Famille d'Eurotiaceae (*Trichocomaceae*). Ils sont largement répandus dans le sol, l'air ainsi sur les végétaux et produits alimentaires spécifiques, le bois, les fruits, les légumes, ect [300].

Les *Penicillium* sont des champignons imparfaites (Deutéromycètes) caractérisé par la présence de Les conidiophores septé ou non, plus ou moins ramifiés, terminés des phialides porteuses de conidies arrangées en chaînettes [301].



**Figure 39 :** Schéma d'un *pénicille* [302].

***Partie B***  
***Etude expérimentale***

## ***Partie B***

### ***Chapitre I : Réactifs et matériels utilisés***

## Introduction

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

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

Notre travail concerne l'étude de la sorption de l'ion Tb (III) présent en solution aqueuse par une HDL Synthétisée leur dérive et leurs matériaux composites

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

### I.1 Réactifs chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors de travail expérimental sont regroupé dans le tableau suivant :

**Tableau 18** : Récapitulatif des réactifs utilisés lors du travail expérimental.

Réactifs	Masse molaire en g/mol	Provenance
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287.55	Riedel-de Haen
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	399.88	Sigma-Aldrich
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249.68	BDH
$Na_2CO_3$	105.99	Biochem
$NaOH$	40	Biochem
$Na_2S \cdot 9H_2O$	78,05	Biochem
$FeSO_4 \cdot 1,5H_2O$	151.91	Riedel-de Haen
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	270.33	Biochem
$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	435.02	Sigma-Aldrich
$HCl$	36.46	Biochem
$NaNO_3$	84,99	BDH
Xylénol orange ( $C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$ )	760,59	Biochem
$CH_3COOH$	60,052	Panreac
$CH_3COONa$	82,03	Panreac

## I.2 Matériels utilisés

Tableau 19 : Appareils utilisés.

Appareils	Provenance
Balance analytique	Denver instrument
Plaque agitatrice avec régulateur de température	Ikamag RCT
pH mètre	Adwa
Centrifugeuse	Hettich
Spectrophotomètre UV-VISIBLE	Optizen 3220

## I.3 Verreries utilisés

Tableau 20 : Verreries utilisées.

Verreries ordinaires	bêcher, erlenmeyer, ballon tri-col, burette, verre de montre, entonnoir.....
Verreries de mesure	fiole jaugée, pipette, éprouvette, thermomètre.....

## I.4 Préparation des solutions aqueuse

I.4.1 Préparation d'une solution mère aqueuse de Terbium (III) ( $10^{-2}$ ) M

On introduit 0.435 g de nitrate de Terbium (III) hydraté ( $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ). On dissout cette quantité dans un volume de 100 ml d'eau distillée.

I.4.2 Préparation d'une solution de Xylénol orange (XO) ( $10^{-3}$ ) M

Dans une fiole jaugée de 50 ml, on introduit 0.033 g de Xylénol orange. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

### I.4.3 Préparation d'une solution tampon de pH = 5.8

Une solution tampon à pH = 5.8 de volume 100 mL est préparée par l'addition du mélange de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M et  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,1 M.

#### I.4.3.1 Préparation d'une solution de $\text{CH}_3\text{COOH}$ 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 100 ml, on introduit un volume de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $v = 0,8$  mL). Puis, on Ajoute une petite quantité d'eau distillée. Agiter et compléter jusqu'au trait de jauge.

#### I.4.3.2 Préparation d'une solution de $\text{CH}_3\text{COONa}$ 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit une masse de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $m = 0.82$  g) à une petite quantité d'eau distillée pour dissoudre cette quantité puis on compléter jusqu'au trait de jauge.

## I.5 La spectroscopie UV-visible

### I.5.1 Définition

La spectrophotométrie correspond à l'étude de L'interaction des radiations lumineuses et de la matière placée sur le faisceau dans le domaine qui s'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge (entre 180 et 1100 nm). La spectroscopie UV-visible est une technique de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre mentionnées. Elle est considérée comme une technique d'analyse quantitative et non pas qualitative [303].

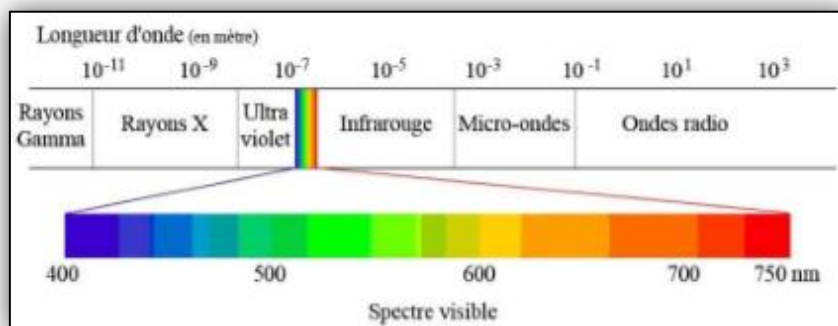


Figure 40 : Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.

### I.5.2 Principe de Spectrophotométrie

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haut énergie, grâce au quanta énergétique absorbé.

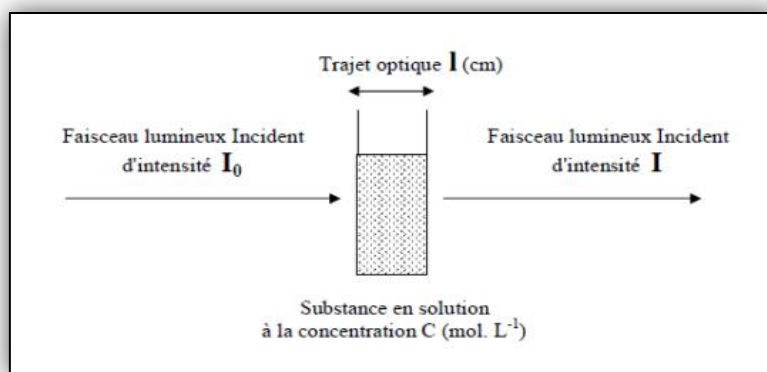


Figure 41 : Principe du spectromètre UV-visible.

Il est essentiel naturellement que la fréquence  $\nu$  de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique  $\Delta E = h\nu$  entre les deux orbitales concernées [304] ou  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,63 \times 10^{-34}$  Js).

L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière.

### I.5.3 Loi de Beer-LAMBERT

La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmis, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de **Beer-LAMBERT** :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c = \log \frac{I_0}{I} = -\log T$$

Et

$$T (\%) = \frac{I}{I_0} \times 100$$



D'où :

- **A** : Absorbance (paramètre optique sans dimension).
- **$\epsilon$**  : Coefficient d'absorption moléculaire (L/mol.cm).
- **l** : Trajet optique (cm).
- **c** : Concentration de la substance dans la solution (mol/L).
- **I** : Intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption).
- **I<sub>0</sub>** : Intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption).
- **T** : Transmittance.

La loi de Beer-Lambert établit un lien de proportionnalité entre l'absorption de la lumière dans une solution, la concentration d'un élément chimique de cette solution et la longueur parcourue par la lumière. Cette loi n'est valable que dans certaines conditions.

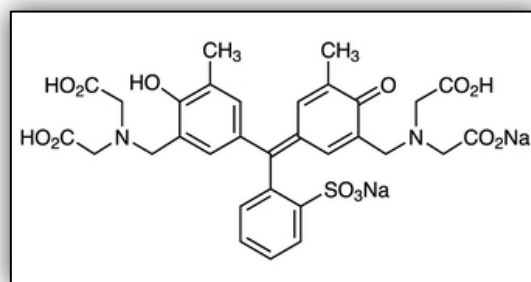
### Conditions de validité

La loi de Beer-Lambert est valable pour :

- Une lumière monochromatique donnée ( $\epsilon$  et  $\lambda_{\max}$  constante).
- Une concentration faible sinon  $A = f(c)$  n'est plus respectée.
- Une solution limpide.
- Des molécules stables en solution et sous l'effet de l'irradiation.

### I.6 Xylénol orange (XO)

L'orange de xylénol est un colorant de la famille des triarylméthane et des sulfones phtaléines. C'est l'analogue sulfuré du violet de phtaléine. Il est notamment utilisé comme indicateur pour des titrages par complexométrie [305]. Le titrage est plus précis en milieu acide modéré (pH entre 4 et 5).



**Tableau 21** : identification du l'orange xylénol

Formule moléculaire brute	$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$
Nom UICPA	bis(carboxyméthyl)aminométhyl)crésolsulfonephtaléine
Masse molaire	$672,656 \pm 0,036$ g/mol

Cette dernière possède une fonction acide sulfonique (sous la forme de sulfone, pouvant être hydrolysée), quatre groupes carboxyle, deux groupes amine, et deux fonctions alcool phénolique, pouvant chacune être protonée ou déprotonée.

L'orange de xylénol possède un maximum d'absorption près de 546 nm et un maximum d'émission vers 580 nm [306], et varie légèrement en fonction de la concentration en ions. Cette dernière varie légèrement en fonction de la concentration en ions.

## ***Partie B***

### ***Chapitre II : Synthèse et caractérisation***

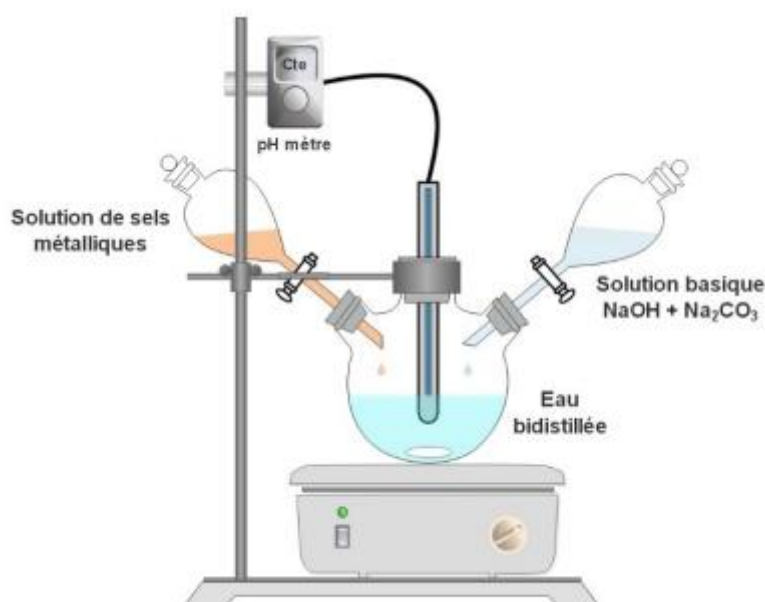
## Introduction

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation de la phase HDL intercalée par des anions  $SO_4^{2-}$  par la méthode de coprécipitation. Nous détaillerons la mise au point du protocole de synthèse de la phase [ZnCuFe] ainsi que les phases: oxyde double lamellaire ODL et l'oxyde métallique mixte OMM. Enfin, nous nous sommes intéressés à la synthèse des matériaux composites ZnCuFe@FeS (OMM) et ZnCuFe@FeCuS (OMM).

## II.1 Synthèse de la phase HDL ZnCuFe

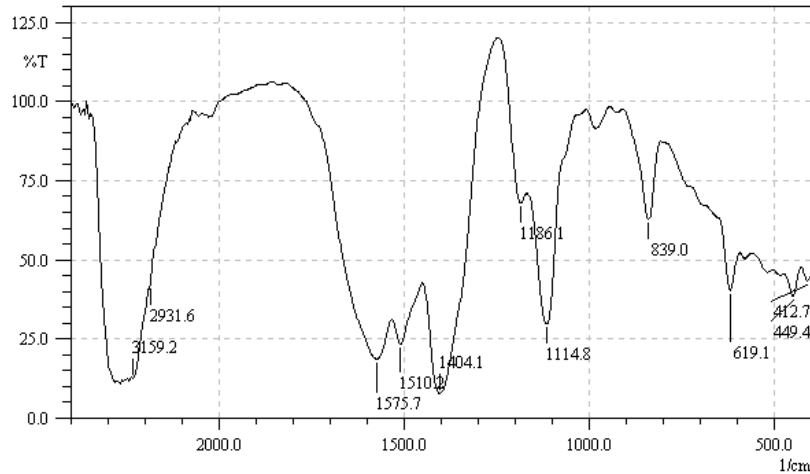
### II.1.1 Mode opératoire

La phase HDL ZnCuFe intercalée par sulfates est préparée par Co précipitation directe, le dispositif expérimental utilisé est représenté sur **la figure 42**. Une solution de sels métalliques préparée à partir d'un mélange avec le rapport 3. Des solutions molaires de sulfates de  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . 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 de 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 42** : Protocole expérimental de synthèse des HDL par coprécipitation direct à pH constant

## II.1.2 Caractérisation par IRFT



**Figure 43** : Spectre IRFT de la phase ZnCuFe

Des pics d'absorption dans la plage de 600 à 850  $\text{cm}^{-1}$  sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Zn, Cu et Fe), et la bande à 1404  $\text{cm}^{-1}$  appartient au mode de vibration des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  dans l'intercalaire des HDL. Le pic à 1575  $\text{cm}^{-1}$  est dû au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées. La bande large entre 3000  $\text{cm}^{-1}$  et 3300  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches.

## II.2 Préparation du ZnCuFe@ODL

### II.2.1 Mode opératoire

La phase ZnCuFe obtenue est placée dans le four à une température de 200°C pendant 1<sup>h</sup>30 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.

### II.2.2 Caractérisation

#### II.2.2.1 Infrarouge à transformée de Fourier

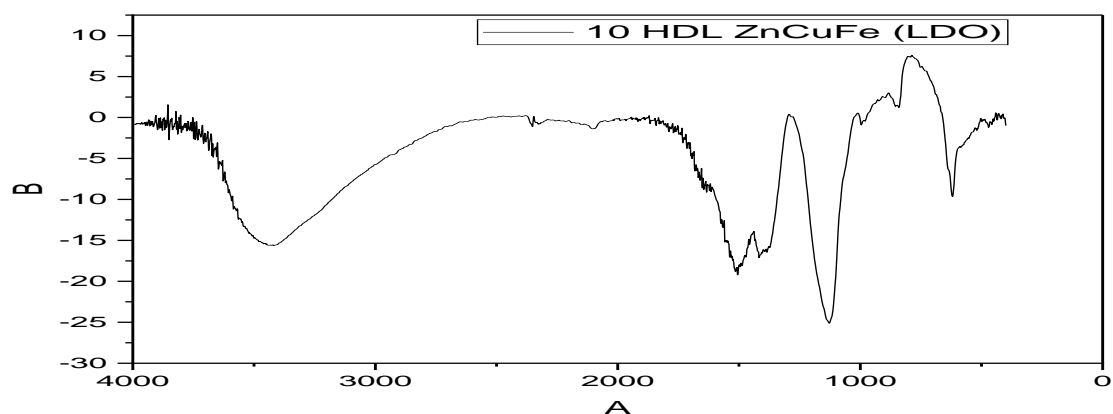


Figure 44 : Spectre FTIR du ZnCuFe (ODL).

Des pics d'absorption dans la plage de 600 à 900  $\text{cm}^{-1}$  sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Zn, Cu et Fe), et le la bande à 1393  $\text{cm}^{-1}$  appartient au mode de vibration des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  dans l'intercalaire des HDL. Le pic à 1634  $\text{cm}^{-1}$  est dû au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées. La bande large entre 3100  $\text{cm}^{-1}$  et 3500  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches.

### II.2.2.2 Diffraction des rayons X

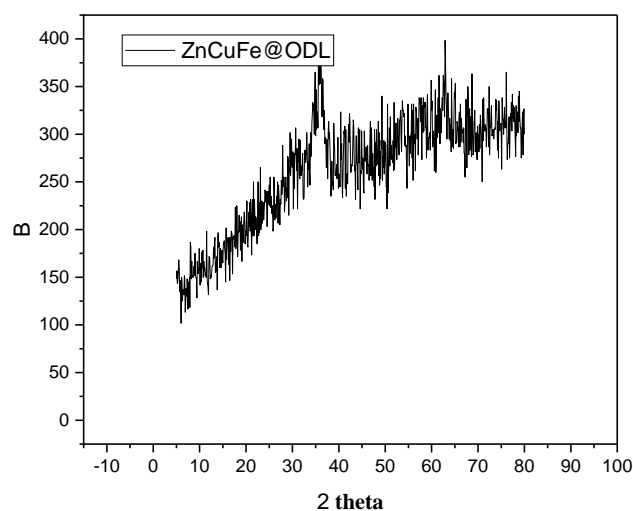


Figure 45 : Spectre diffraction des rayons X du ZnCuFe (ODL)

La phase ODL obtenue après calcination à 200°C, montre une structure amorphe, composé essentiellement d'oxydes [307]. La disparition de la structure de l'hydrocalcite et l'apparition des pics de diffraction des oxydes mixtes sont détectés. Les pics à  $2\theta=30^\circ$  and

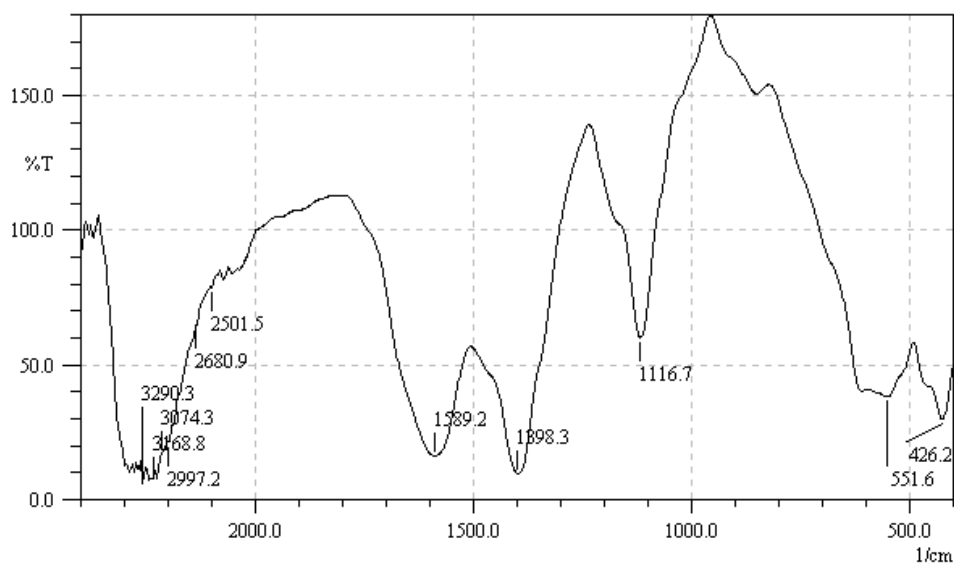
35° correspondent à la phase spinelle (220) et (311) of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Les pics à  $2\theta = 42.5^\circ$  and  $65^\circ$  (200) et (220) de la phase ZnO. On peut noter les pics de diffraction caractéristiques de localisés à  $2\theta = 35^\circ$  and  $39^\circ$  observés uniquement dans les ODL CuFe<sub>2</sub>, qui peuvent être associés à la grande dispersion des espèces Cu [308].

## II.3 Synthèse du matériau composite ZnCuFe@FeS

### II.3.1 Mode opératoire

Une quantité de la phase ZnCuFe (coprécipitation des ions Zn, Cu et Fe) est mélangée avec une suspension de FeS, obtenue par coprécipitation directe en utilisant un rapport molaire de 3 de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.048g) et  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.03 g), sous une agitation forte et sous  $60^\circ\text{C}$  pendant 1h. La solution obtenue est filtrée puis rincée avec de l'eau distillée. Le matériau obtenu est prêt pour utilisation.

### II.3.2 Caractérisation par IRFT



**Figure 46 :** Spectre IRFT du composite ZnCuFe@FeS

Des pics d'absorption dans la plage de 426 à  $551\text{ cm}^{-1}$  sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Zn, Cu et Fe), et la bande à  $1398\text{ cm}^{-1}$  appartient au mode de vibration des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  dans l'intercalaire des HDL. Le pic à  $1589\text{ cm}^{-1}$  est dû au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées. La bande large entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $3300\text{ cm}^{-1}$  est attribué à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches.

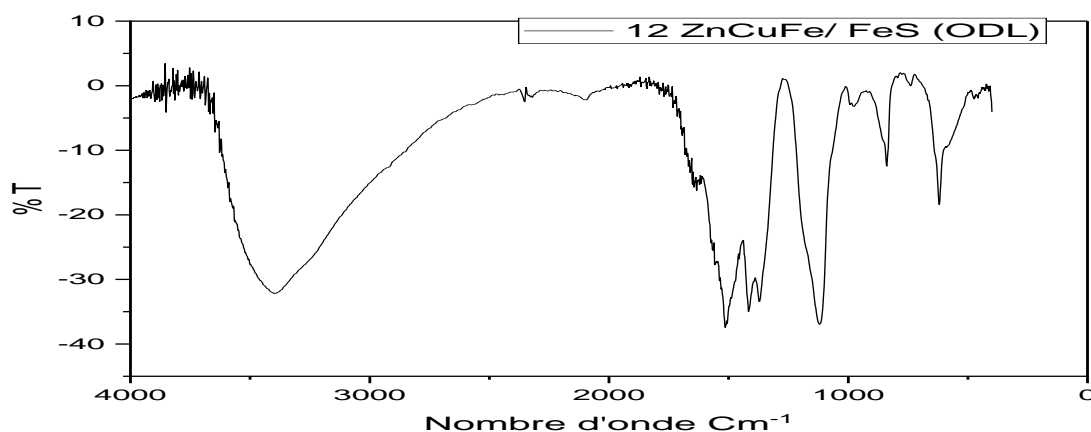
## II.4 Préparation du ZnCuFe@FeS (ODL)

### II.4.1 Mode opératoire

La phase ZnCuFe@FeS obtenue est placée dans le four à une température de 200°C pendant 1<sup>h</sup>30 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.

### II.4.2 Caractérisation

#### II.4.2.1 Infrarouge à transformée de Fourier



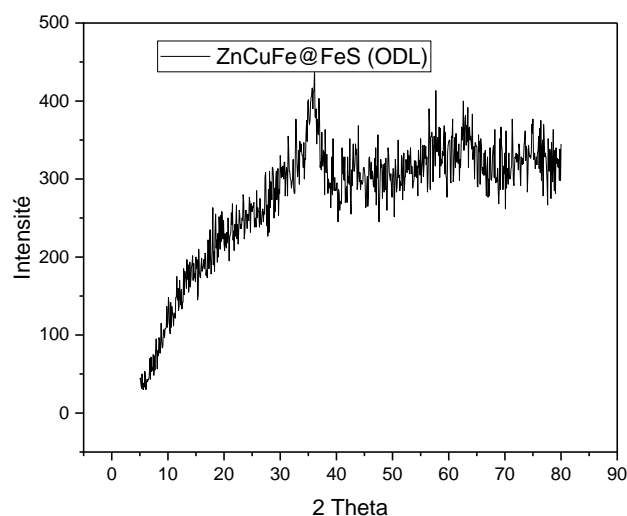
**Figure 47** : Spectre FTIR du ZnCuFe@FeS (ODL).

Des pics d'absorption dans la plage de 600 à 900 cm<sup>-1</sup> sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Zn, Cu et Fe), et la bande à 1393 cm<sup>-1</sup> appartient au mode de vibration des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans l'intercalaire des HDL. Le pic à 1632 cm<sup>-1</sup> est dû au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées. Un pic de faible intensité vers 2100 cm<sup>-1</sup> est attribué aux vibrations SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. La bande large entre 3100 cm<sup>-1</sup> et 3500 cm<sup>-1</sup> est attribué à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches.

#### II.4.2.2 Diffraction des rayons X

Les nanoparticules ainsi obtenues sont amorphes car les pics de diffraction sont faibles. Il est difficile d'obtenir une structure cristalline, ceci a été observé dans la littérature [307]. Selon le mode opératoire, le composite obtenu est peut-être formé que d'oxydes métalliques mixtes.





**Figure 48** : Spectre diffraction des rayons X du ZnCuFe@FeS (ODL).

La disparition de la structure de l'hydrotalcite et l'apparition des pics de diffraction des oxydes mixtes sont détectés. Les pics à  $2\theta=30^\circ$  and  $35^\circ$  correspondent à la phase spinelle (220) et (311) of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Les pics à  $2\theta=42.5^\circ$  and  $65^\circ$  (200) et (220) de la phase ZnO. On peut noter les pics de diffraction caractéristiques de localisés à  $2\theta=35^\circ$  and  $39^\circ$  observés uniquement dans les ODL  $\text{CuFe}_2$ , qui peuvent être associés à la grande dispersion des espèces Cu [308].

## II.5 Preparation du ZnCuFe@FeS (OMM)

### II.5.1 Mode opératoire

La phase **ZnCuFe@FeS** obtenue est calcinée au four à  $700^\circ\text{C}$  pendant  $1^{\text{h}}30$  avec un pas de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Après refroidissement à température ambiante, le solide obtenu est prêt pour différents tests. Cette étape est nécessaire pour obtenir une phase différente des HDLs

### II.5.2 Le point charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

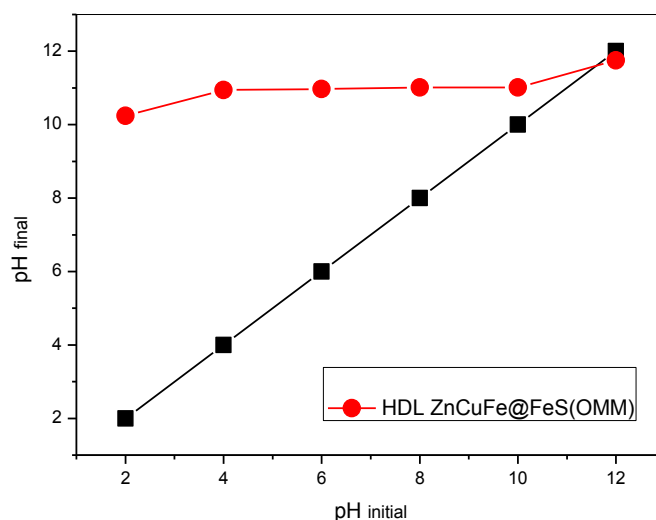


Figure 49 : Le point charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) de la phase  $\text{ZnCuFe@FeS}$  (OMM)

La figure 49 montre que le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de  $\text{ZnCuFe@FeS}$  (OMM) est égal à 11,6. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque le pH est supérieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

## II.6 Synthèse du matériau composite $\text{ZnCuFe@FeCuS}$

### II.6.1 Mode opératoire

Le mélange 3.61 g de la chalcoppyrite et de  $\text{ZnCuFe}$  (coprécipitation des ions Zn, Cu et Fe) est maintenu sous vive agitation et sous  $60^\circ\text{C}$  pendant 1h. Après filtration et rinçage avec de l'eau distillée, le matériau composite est prêt à différents tests.

### II.6.2 Caractérisation par IRFT

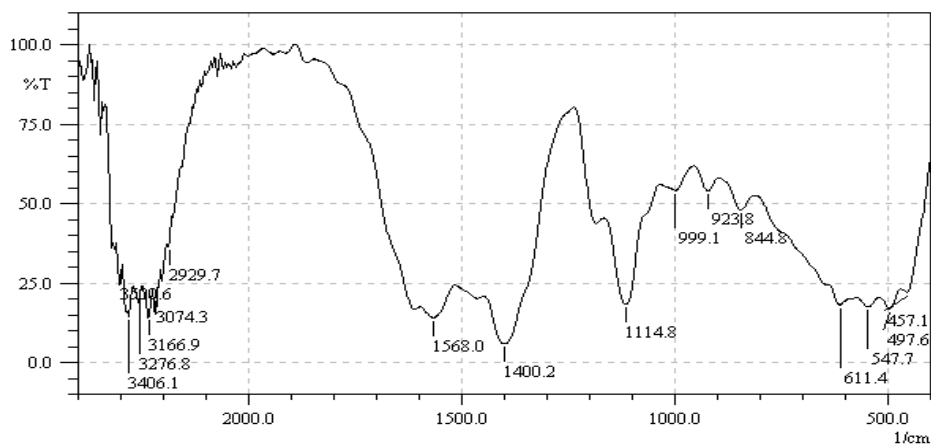


Figure 50 : Spectre IRFT du  $\text{ZnCuFe@FeCuS}$ .

Des pics d'absorption dans la plage de 500 à 900  $\text{cm}^{-1}$  sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Zn, Cu et Fe), et la bande à 1400  $\text{cm}^{-1}$  appartient au mode de vibration des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  dans l'intercalaire des HDL. Le pic à 1568  $\text{cm}^{-1}$  est dû au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées. Un pic de faible intensité vers 2100  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations  $\text{SO}_4^{2-}$ . La bande large entre 3100  $\text{cm}^{-1}$  et 3500  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches.

## II.7 Préparation du ZnCuFe@FeCuS (ODL)

### II.7.1 Mode opératoire

La phase ZnCuFe@FeCuS obtenue est placée dans le four à une température de 200°C pendant 1<sup>h</sup>30 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.

### II.7.2 caractérisation

#### II.7.2.1 Infrarouge à transformée de Fourier

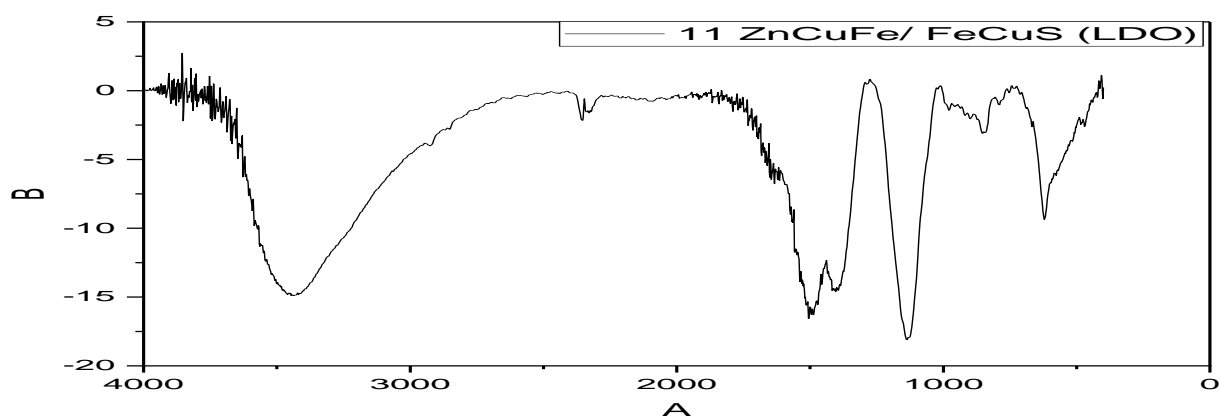
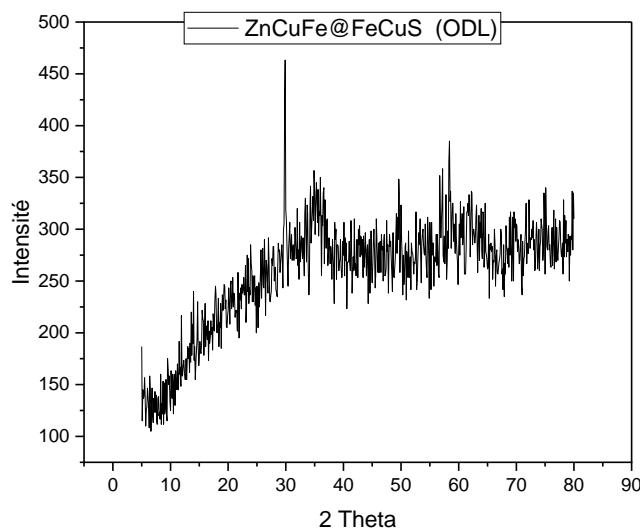


Figure 51 : Spectre FTIR du ZnCuFe@FeCuS (ODL).

Des pics d'absorption dans la plage de 500 à 900  $\text{cm}^{-1}$  sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Zn, Cu et Fe). La bande large entre 3100  $\text{cm}^{-1}$  et 3500  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches.

#### II.7.2.2 Diffraction des rayons X

La disparition de la structure de l'hydrotalcite et l'apparition des pics de diffraction des oxydes mixtes sont détectés. Les pics à  $2\theta=30^\circ$  and  $37^\circ$  correspondent à la phase spinelle (220) et (311) of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Les pics à  $2\theta=42^\circ$  and  $63^\circ$  (200) et (220) de la phase ZnO. On peut noter les pics de diffraction caractéristiques de localisés à  $2\theta=30^\circ$  and  $35^\circ$  observés uniquement dans les ODL  $\text{CuFe}_2$ , qui peuvent être associés à la grande dispersion des espèces Cu [308].



**Figure 52 :** Spectre diffraction des rayons X du  $\text{ZnCuFe@FeCuS}$  (ODL).

Le structure est amorphe présente quelques pics caractéristiques de ce matériau, (200) et (220) de la phase ZnO et la phase spinelle (220) et (311) de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [308].

## II.8 Préparation du $\text{ZnCuFe@FeCuS}$ (OMM)

### II.8.1 Mode opératoire

Le matériau composite  $\text{ZnCuFe@FeCuS}$  obtenu est calciné au four à  $700^\circ\text{C}$  pendant  $1^{\text{h}}30$  avec un pas de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Après refroidissement à température ambiante, le solide obtenu est prêt pour différents tests. Cette étape est nécessaire pour obtenir une phase différente des HDLs.

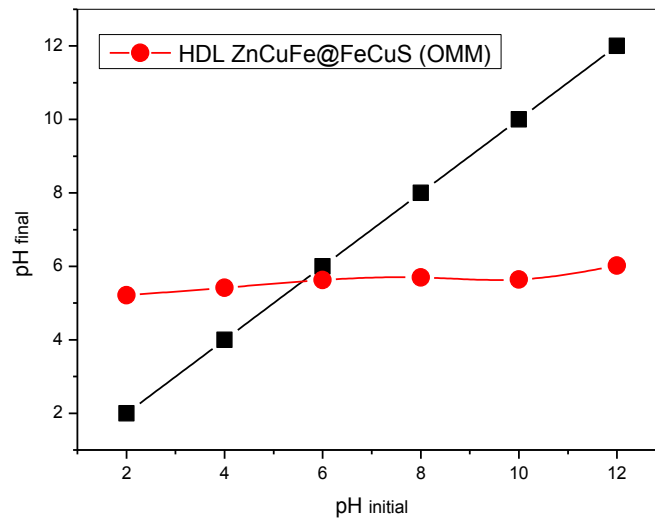
II.8.2 Le point charge zéro ( $pH_{PZC}$ )

Figure 53 : Le point charge zéro ( $pH_{PZC}$ ) de la phase ZnCuFe@FeCuS (OMM)

La figure 53 montre que le  $pH_{PZC}$  de ZnCuFe@FeCuS (OMM) est égal à 5,6. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque le pH est supérieur au  $pH_{PZC}$ .

## II.9 Synthèse du matériau ZnCuFe@magnétique

### II.9.1 Mode opératoire

#### II.9.1.1 Synthèse des matériaux Magnétites

- La Magnétite a été fondamentalement synthétisée selon la procédure décrite par Lasalle et al.
- La solution a été préparée en dissolvant 3.254 g de  $FeCl_3$  et 1,789 de  $FeSO_4 \cdot 1,5H_2O$  dans 100 mL d'aquadest dans un bécher fermé, désoxygénant pendant 25 minutes sous atmosphère de  $N_2$  et maintenant la température à  $70^\circ C$ .
- Une solution de  $NaOH$  a été ajoutée dans la solution à une vitesse constante afin d'atteindre un  $pH=10$ .
- Puis on Laisse le mélange compléter la formation de Magnétite en agitant le mélange pendant 30 minutes

- Afin de purifier les particules magnétiques, les produits ont été lavés trois fois et séchés à 70°C jusqu'à obtention d'un poids constant. Le Magnétite obtenu est le  $Fe_3O_4$ .

### II.9.1.2 Préparation de HDL magnétique

- Tout d'abord, la préparation de la dispersion de  $Fe_3O_4$  a été réalisée en dispersant 2,796 g de  $Fe_3O_4$  dans 100 mL d'aquadest.
- Deuxièmement, la préparation d'une solution mélangée de sulfates de  $Zn$ ,  $Cu$  et  $Fe$  (5.751 g de  $ZnSO_4$ , et 2.5 g de  $CuSO_4$  et 3.99 g de  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$  dans 100 mL d'aquadest.
- Troisièmement, la préparation de la solution basique en dissolvant 14,195 g de  $NaOH$  dans 100 mL d'aquadest.
- La solution mixte de  $Zn$ ,  $Cu$  et  $Fe$  et la solution de  $NaOH$  ont ensuite été ajoutée à la dispersion de  $Fe_3O_4$  à débit constant sous atmosphère de  $N_2$ . Après avoir atteint le  $pH=10$ , la suspension a été traité hydro thermiquement à 120°C pendant 5 heures.
- La suspension a été filtrée, lavée et ensuite séchée à 70°C jusqu'à obtention d'un poids constant.

### II.9.2 Le point charge zéro ( $pH_{PZC}$ )

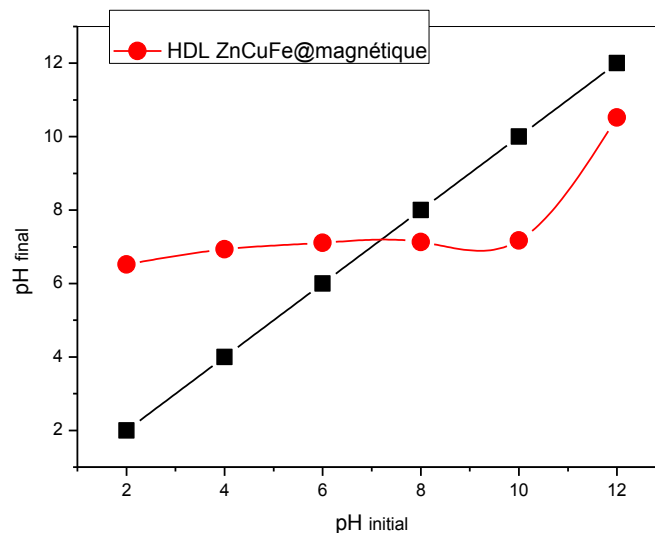


Figure 54 : Le point charge zéro ( $pH_{PZC}$ ) de la phase ZnCuFe@magnétique.

La **figure 54** montre que le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de **ZnCuFe@Magnétique** est égal à 7. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque le pH est supérieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

## ***Partie B***

### ***Chapitre III : Etude paramétrique de rétention de Terbium (III)***



## Introduction

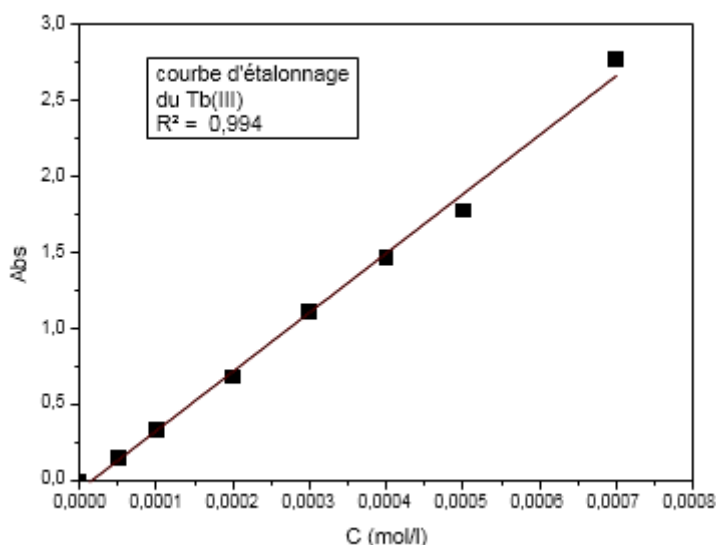
Notre travail concerne l'étude de l'adsorption de l'ion Tb (III) présent en solution aqueuse par les matériaux synthétisés ZnCuFe@FeCuS(OMM), ZnCuFe@FeS(OMM) et ZnCuFe@magnétique.

### III.1 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisée afin de déterminer la concentration du terbium par dilution à partir de solution mère ( $10^{-2}$  mol.L $^{-1}$ ). On a réalisé des différentes concentrations connues avec précisions.

En solution aqueuse, xylénol, de couleur rouge brique, réagit avec les ions terbium rapidement pour former un complexe de couleur jaune, qui absorbe dans le domaine visible ( $\lambda_{\max} = 570$  nm).

Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 55** :



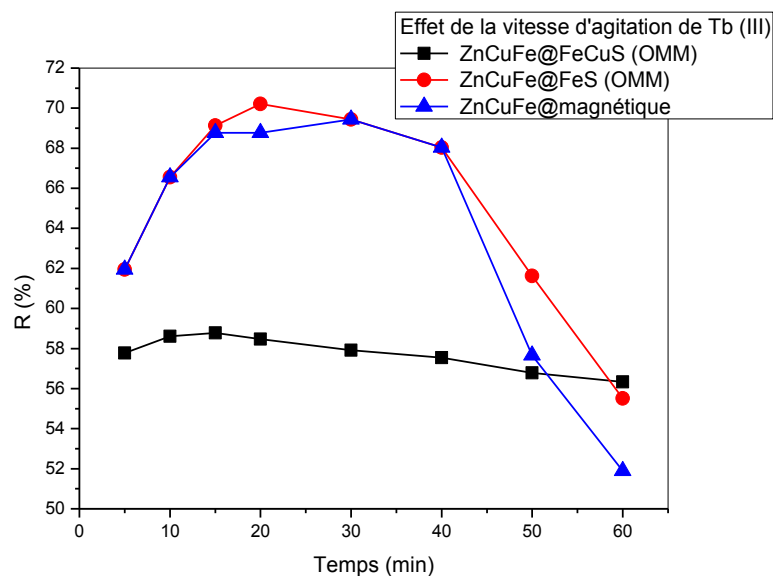
**Figure 55** : Courbe d'étalonnage du terbium.

La courbe dans la **figure 55** est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée. Une concentration en terbium est prise égale à  $10^{-4}$ M appartenant à la droite.

### III.2 Etude paramétrique de la rétention du Tb (III)

#### III.2.1 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important dans les processus d'adsorption, elle joue un rôle primordial sur la cinétique d'adsorption à l'interface adsorbat-adsorbant. L'étude menée aux conditions suivantes : une concentration constante de  $10^{-4}$  M de solution aqueuse de Tb (III), en faisant varier la vitesse de 200 à 1100 tours/min pendant une durée allant de 5 à 60 min avec une masse de chaque adsorbant égale à 100 mg. Les résultats sont présentés dans la figure 56.



**Figure 56** : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de terbium (III).

D'après les résultats présentés dans la figure 56 :

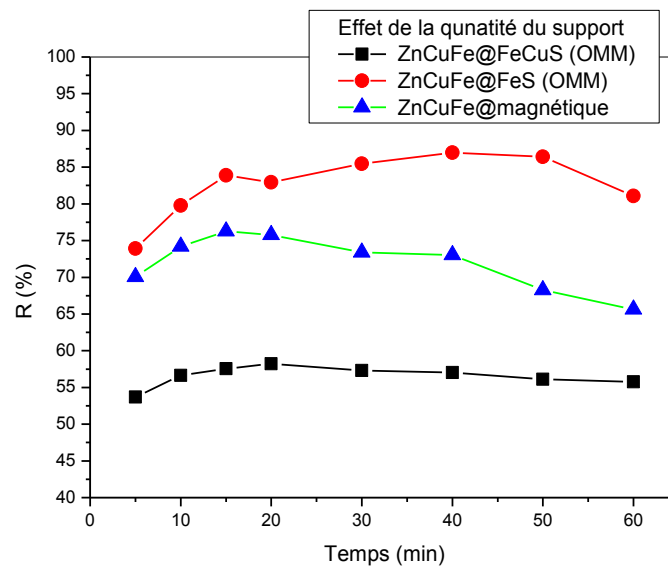
- Dans le cas du matériau composite **ZnCuFe@FeCuS (OMM)**, l'efficacité d'adsorption des ions Tb(III) augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Par conséquent, 1100 tr/min ont été choisis comme vitesse optimale. L'adsorption maximale des ions métalliques étudiés est de l'ordre de 60 %.
- Pour le matériau composite **ZnCuFe@FeS (OMM)**, L'adsorption maximale des ions métalliques étudiés est de l'ordre de 70% obtenue sous agitation forte (1100 t/min). Cette vitesse sera maintenue pour la suite de notre expérimentation.
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@magnétique**, le meilleur rendement de 60% est obtenu d'adsorption à 30 min avec une agitation de 200 tr/min Cette vitesse sera maintenue pour la suite de notre expérimentation.

Il semblerait que le transfert de masse du Tb(III) est facilité dans le cas du matériau magnétique. Ceci peut être due à l'effet du champ exercé sur les cations. Dans le cas des matériaux composites, il faudrait une agitation forte pour que les cations atteignent les sites

d'adsorption avec un léger avantage pour le ZnCuFe@FeS à cause peut être de l'encombrement stérique

### III.2.2 Effet de la quantité du support

La masse de l'adsorbant est un paramètre important dans la détermination de la capacité d'adsorption. L'effet de la masse des adsorbants synthétisés a été étudié en faisant varier la masse de 50, 100, et 200 mg. Les solides ont été mélangé avec la solution aqueuse de Tb (III) de concentration constante ( $C_0=10^{-4} M$ ). Les résultats sont illustrés sur **La figure 57**.



**Figure 57** : Effet de la quantité du support sur la rétention de terbium.

Les résultats représentés dans la **figure 57** qui montrent que :

- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@FeCuS (OMM)**, l'efficacité d'élimination augmentait fortement à mesure que la dose de l'adsorbant diminuait (50 mg).
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@FeS (OMM)**, le rendement maximum de 87% est obtenu avec 100 mg de support.
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@magnétique**, le meilleur rendement (76 %) a été obtenu avec une masse de matériau 200 mg.

Nous remarquons que la quantité de support nécessaire pour adsorber les quantités le maximum de Tb(III) est importante pour le cas ZnCuFe@magnétique, alors qu'elle est la plus petite pour ZnCuFe@FeCuS (OMM). L'explication réside dans la disponibilité des sites d'adsorption d'un matériau à un autre.

## III.2.3 Effet de la concentration

La capacité d'adsorption des produits synthétisés a été évaluée en solution par un test au terbium trivalent. Quatre concentrations de Tb(III) ont été prises pour mesurer l'adsorption dans chaque cas ( $5.10^{-4}$ ;  $2.10^{-4}$ ;  $10^{-4}$  et  $5.10^{-5}$  M). La teneur en Tb(III) restante dans les échantillons de surnageant a été déterminée par spectrophotométrie. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 58.

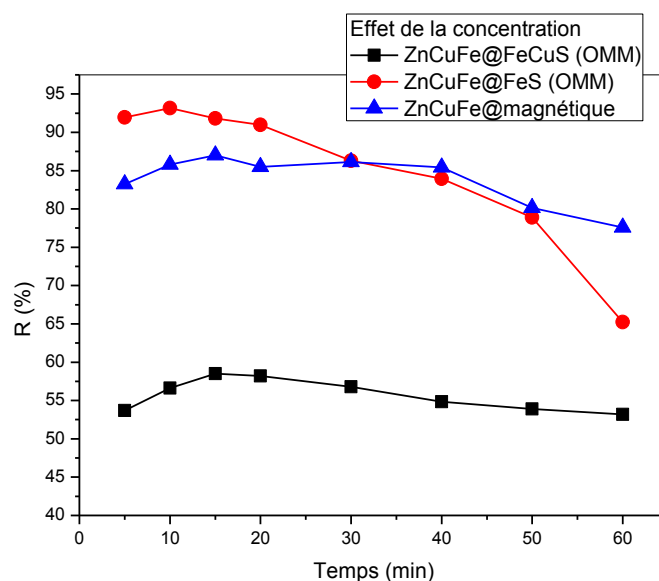


Figure 58 : Effet de la concentration sur la rétention de terbium.

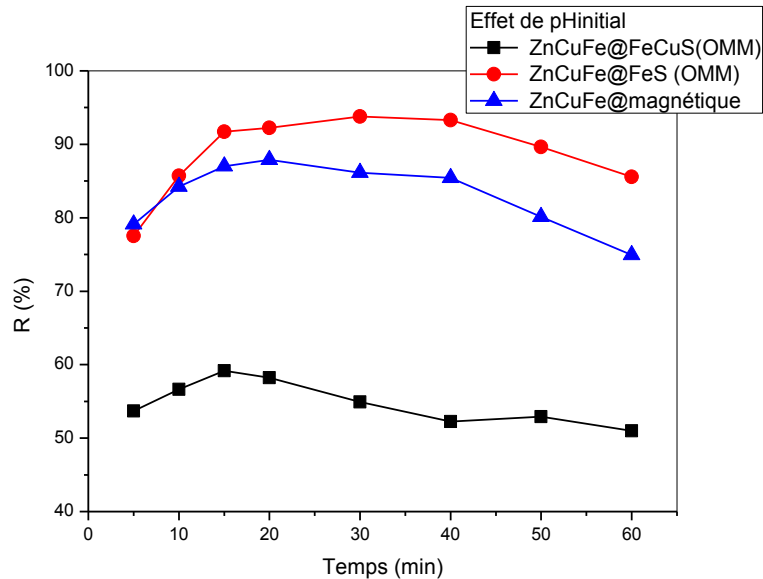
D'après la figure 58 on constate que :

- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@FeCuS (OMM)**, la concentration en Tb (III) de  $10^{-4}$  M donne le meilleur rendement de rétention.
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@FeS (OMM)**, le rendement maximum de 93 % est obtenu avec la concentration  $5 \times 10^{-4}$  M.
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@magnétique**, La rétention maximale de Tb (III) par notre HDL a obtenue à la concentration le plus élevée  $5 \times 10^{-4}$ M de la solution aqueuse.

Pour le composite ZnCuFe@FeCuS (OMM), l'adsorption diminue avec une forte concentration, alors que pour les deux autres matériaux, une concentration cinq fois plus grande peut être éliminée avec un très bon rendement. Ceci est dû probablement à la disponibilité des sites et à l'encombrement stérique.

### III.2.4 L'effet de pH initial sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption pour cela on a étudié son influence, Dans cette étude nous faisons varier le pH initial de 2 à 6.5, qui a été ajusté avec l'Acide chlorhydrique HCl. Le but principal est la détermination du pH favorable pour l'adsorption. Les autres conditions opératoires ont été fixées comme précédemment pour chaque HDL. Les résultats sont illustrés sur **la figure 59**.



**Figure 59** : Effet du pH sur la rétention de terbium.

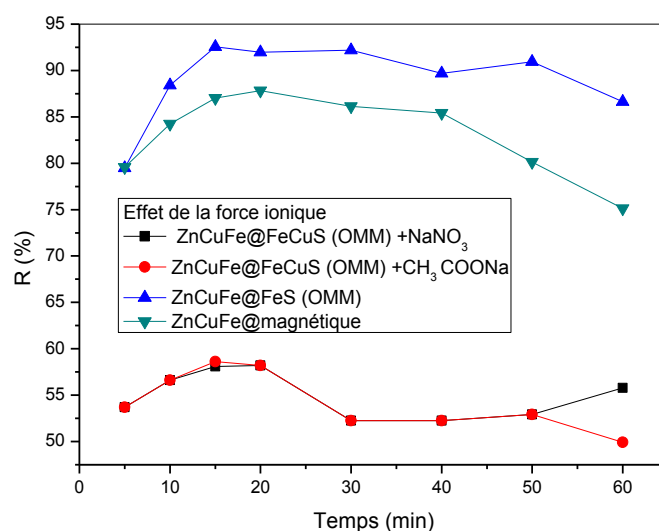
D'après les résultats dans la **figure 59** qui indiquent que :

- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@FeCuS (OMM)**, il a été observé que l'élimination de Tb (III) était fortement dépendante du pH de la solution qui affectait la charge superficielle du sorbant.
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@FeS (OMM)**, les rendements de la rétention du Tb (III) augmentent avec la diminution du pH, une valeur maximale de 94 % est atteinte pour un pH égal à 3.5. Ce qui explique que l'acidité améliore l'extraction du Tb (III).
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@magnétique**, les rendements d'extraction du Tb (III) augmentent avec l'augmentation du pH, une valeur maximale de 88 % est atteinte pour un pH égal à 6,5.

### III.2.5 Effet de la force ionique

Un autre paramètre à prendre en compte est l'influence de la présence d'autres ions sur l'adsorption. Cela est lié à un effet de compétition ainsi qu'à un rôle joué par la force ionique du milieu.

On prépare 3 solutions de concentration initiale varié pour chaque phase et on ajoute à chaque solution une masse de l'acétate de sodium  $CH_3COONa$  et de nitrate de sodium  $NaNO_3$  tel que la concentration de ces derniers varie de (0,01, 0,1 et 1 M). Nous procédons de la même manière et les mêmes conditions opératoires que pour la vitesse d'agitation. Les résultats de cette étude sont présentés dans **la figure 60**.



**Figure 60** : Effet de l'ajout de  $CH_3COONa$  et  $NaNO_3$  sur la rétention de terbium.

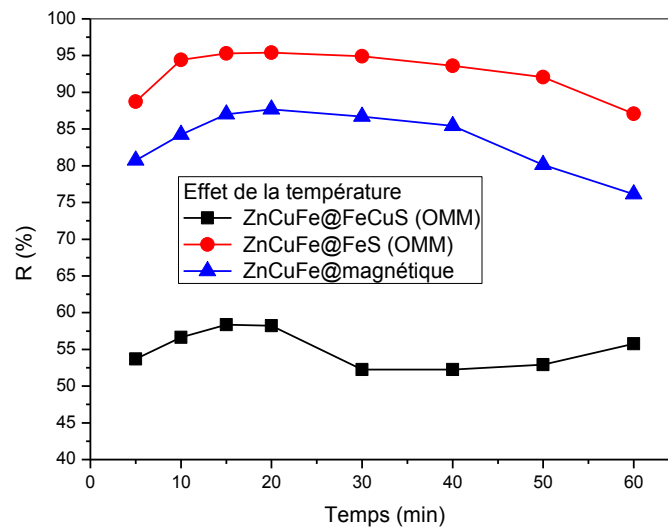
Le résultat obtenu dans **la figure 60** :

- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@FeCuS (OMM)**, le rendement maximal a été obtenu sans ajout d'aucun sel.
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@FeS (OMM)**, il y a une augmentation du rendement d'extraction du Tb (III) en présence du l'acétate de sodium (0.01 M).
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@magnétique** l'ajout de sel (l'acétate de sodium) n'améliore pas le rendement de la rétention du Tb (III).

Le rendement d'adsorption est affecté, généralement, par l'ajout d'un cation de petit rayon ionique. Le plus petit cation remporte la compétition.

### III.2.6 Effet de température

L'influence de la température est un facteur important dans la mesure où il est nécessaire de déterminer si le processus d'adsorption en cours est naturellement endothermique ou exothermique. Dans ce but, des études d'adsorption du Tb(III) sur les HDLs synthétisés ont été réalisées à différentes températures (24 ; 34 ; 44 et 54 °C). Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure 61**.



**Figure 61** : Effet de la température sur la rétention de terbium.

D'après la **figure 61** :

- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@FeCuS (OMM)**, le taux d'adsorption de Tb (III) augmente avec la diminution de la température et que l'adsorption maximale est obtenue à 24 °C donc l'adsorption de Tb (III) est un processus exothermique.
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@FeS (OMM)**, le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température et que l'adsorption maximale est obtenue à 54 °C donc l'adsorption de Tb (III) est un processus endothermique.
- Dans le cas de la phase **ZnCuFe@magnétique**, plus la température est élevée, le rendement d'adsorption diminue donc l'adsorption de Tb (III) est un processus exothermique.

Nous remarquons que pour les trois matériaux, le processus est spontané. L'adsorption est exothermique ainsi qu'elle présente un certain ordre à l'approche des sites d'adsorption sauf

dans le cas du matériau ZnCuFe@FeS (OMM), ou elle est endothermique avec un faible désordre.

### III.2.7 Isothermes de l'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation  $Q_{eq} = f(C_{eq})$  de la quantité adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre du composé adsorbable.

#### III.2.7.1 Isotherme d'adsorption du Tb (III) par ZnCuFe@FeCuS (OMM)

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre, on trace  $Q_e = f(C_e)$ .

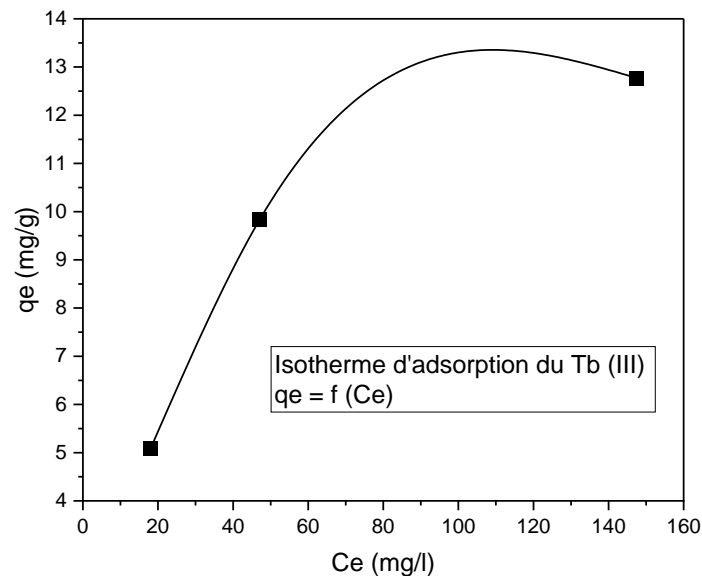
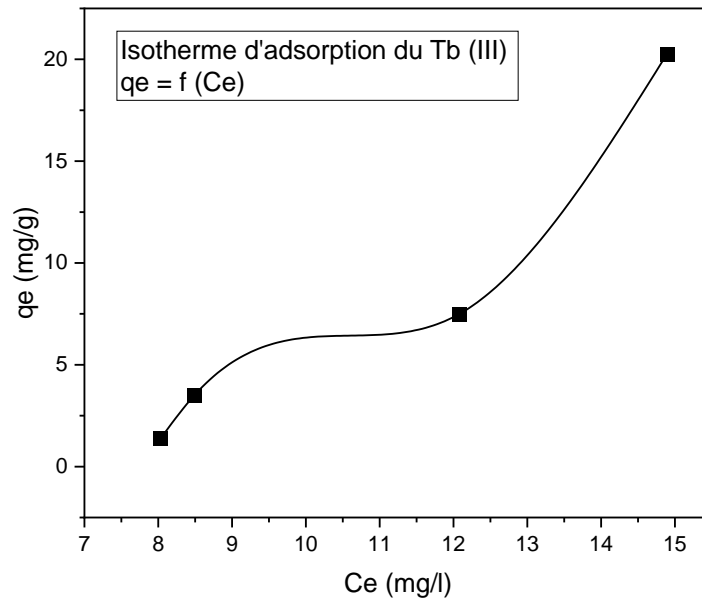


Figure 62 : Isotherme d'adsorption de terbium (III) par ZnCuFe@FeCuS (OMM).

#### III.2.7.2 Isotherme d'adsorption du Tb (III) par ZnCuFe@FeS (OMM)

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre, on trace  $Q_e = f(C_e)$ .

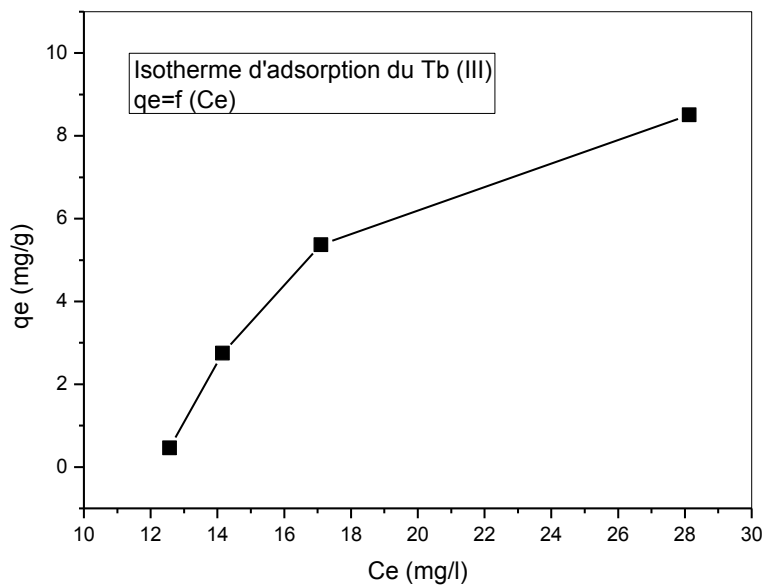




**Figure 63** : Isotherme d'adsorption de terbium (III) par ZnCuFe@FeS (OMM).

### III.2.7.3 Isotherme d'adsorption du Tb (III) par ZnCuFe@magnétique

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre, on trace  $Q_e = f(C_e)$ .

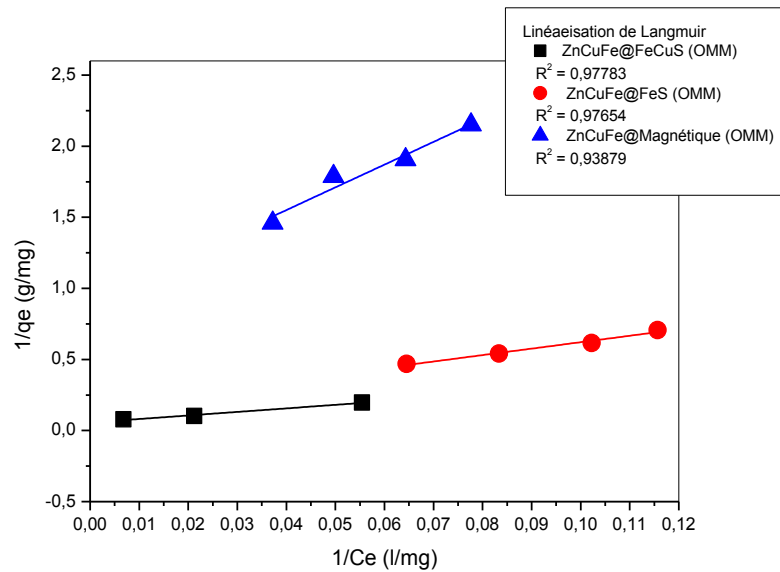


**Figure 64** : Isotherme d'adsorption de terbium (III) par HDL ZnCuFe@Magnétique.

- Les isothermes d'adsorption du Tb(III) par les trois matériaux sont du type L ; l'adsorption de l'effluent est favorisée par rapport au solvant.

### III.2.7.4 Linéarisation de Langmuir

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé  $(1/q_e) = f(1/C_e)$ . Les résultats de ce modèle sont présentés sur la **figure 65** :



**Figure 65** : Linéarisation de Langmuir de terbium.

### III.2.7.5 Linéarisation de Freundlich

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Freundlich, nous avons tracé  $(\ln q_e) = f(\ln C_e)$ . Les résultats de ce modèle sont présentés sur la **figure 66** :

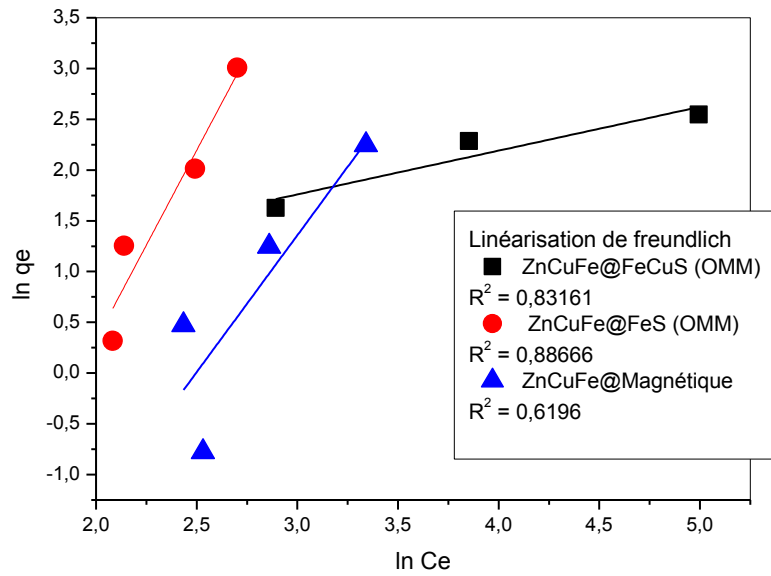


Figure 66 : Linéarisation de Freundlich de terbium.

Tableau 22 : Modèles isothermes pour l'adsorption de Tb (III) par les trois adsorbants.

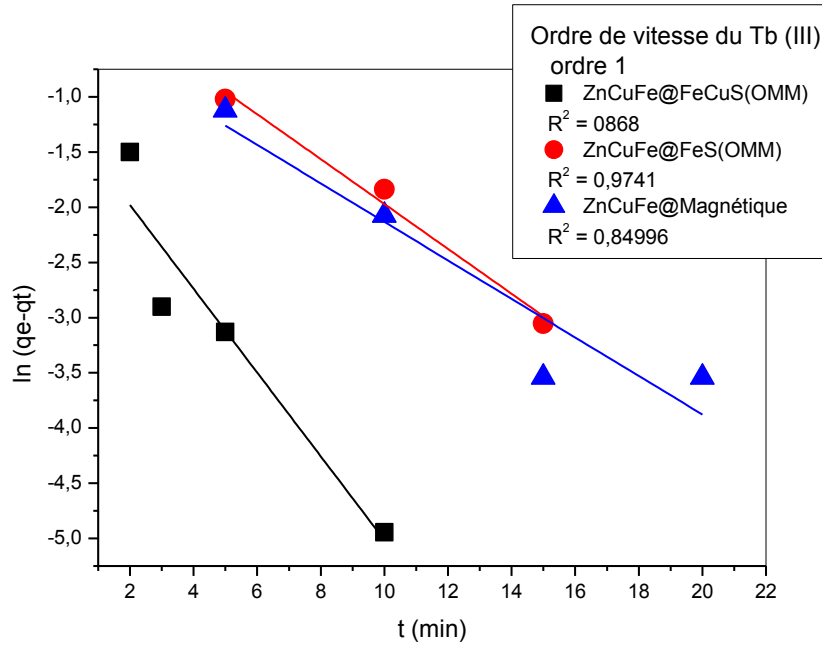
Isotherme	Paramètre	Matériaux					
		@FeCuS (OMM)	R <sup>2</sup>	@FeS (OMM)	R <sup>2</sup>	Magnétique	R <sup>2</sup>
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	17.7904	0,97	5.945	0,97	1.0975	0,93
	$K_L$ (l/mg)	0.02257		0.0371		0.056	
	$q_{exp}$	15.1		3.2		0.7	
	a	2.49019		4,53207		15,99007	
	b	0.05621		0,1682		0,91109	
Freundlich	$K_f$ (l/mg)	1.59383	0,83	0.000758	0,88	0.00119	0,61
	1/n	0.43125		3.73806		2.696	
	n	2.3188		0.2675		0.37091	
	a	0.43125		3.73806		2.69657	
	b	0.46614		-7.14983		-6.73127	

- Le modèle de Langmuir décrit fidèlement les données expérimentales du Tb (III) par les trois matériaux.

### III.2.8 Modèles cinétiques

#### III.2.8.1 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 dans la **figure 67**.



**Figure 67** : Linéarisation du pseudo premier ordre de terbium.

#### III.2.8.2 Modèle cinétique de pseudo second-ordre

Modèle de pseudo second-ordre est représentée selon la relation  $t/qt = f(t)$ , on obtient la représentation graphique de ce modèle dans la **figure 68**.

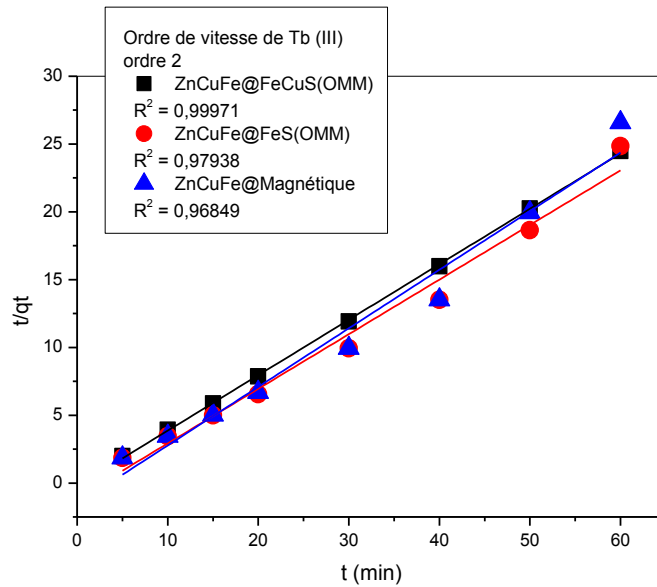


Figure 68 : Linéarisation du pseudo-second ordre de terbium.

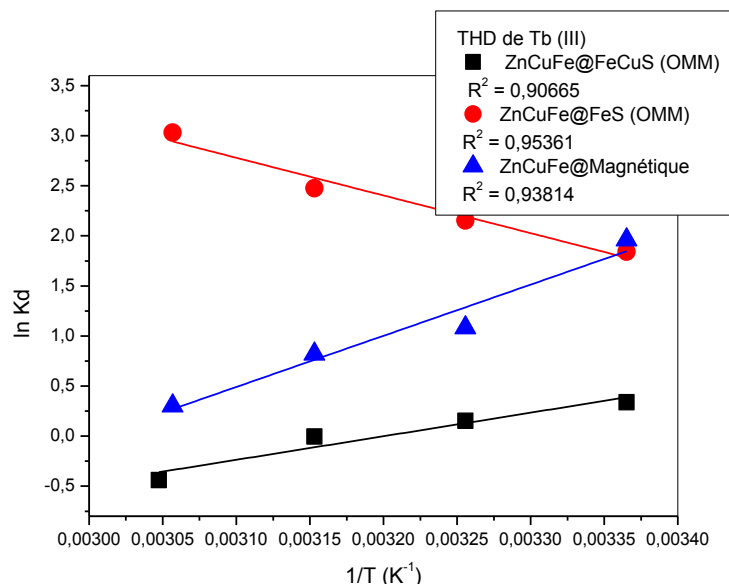
Tableau 23 : Constantes des modèles cinétiques lors de l'adsorption du Tb (III).

Modèle cinétique	Paramètre	Valeur					
		@FeCuS (OMM)	R <sup>2</sup>	@FeS (OMM)	R <sup>2</sup>	Magnétique	R <sup>2</sup>
Pseudo-premier ordre	K <sub>1</sub>	0,36259	0,868	0,20324	0,974	0.1744	0,849
	qe <sub>1</sub>	0.295		1.0634		0.678	
	a	-0.03794		-0.2032		-0.1744	
	b	-1.2214		0.06154		-0.3884	
Pseudo-second ordre	K <sub>2</sub>	-0.7357	0.999	-0.1467	0.979	-0.1206	0.968
	qe <sub>2</sub>	2.4448		2.4828		2.3151	
	a	0.40902		0.40276		0.43193	
	b	-0.22739		-1.10537		-1.54664	

➤ La cinétique de la rétention du Tb (III) par les trois matériaux est décrite par le modèle du pseudo second-ordre.

### III.2.9 Etude thermodynamique

Pour déterminer les paramètres thermodynamique, nous avons tracé  $(\ln K_d) = f(1/T)$ . Les résultats sont présentés sur la **figure 69**.



**Figure 69** : Ln K<sub>d</sub> en fonction de 1 /T de terbium.

Pour évaluer la nature de la réaction, les paramètres thermodynamiques incluant la variation de l'énergie libre correspondante ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été calculés en utilisant les équations de Vant'Off. Les résultats de calculs sont présentés dans le **tableau 24** suivant :

**Tableau 24** : Paramètres thermodynamiques de la rétention de Tb (III) à 297.15 K°.

Matériaux	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol.K)
<b>ZnCuFe@FeCuS (OMM)</b>	-19,571905	-0,0626391725	-0,9586749
<b>ZnCuFe@FeS (OMM)</b>	31,2775135	0,120070871	-4,40154582
<b>ZnCuFe@ Magnétique</b>	-39.4869731	-0.127627549	-1.741

D'après le **tableau 24** le calcul des paramètres thermodynamiques a montré que les systèmes d'adsorption étudiés sont favorables, exothermiques, de nature physique et spontanés, sauf que

***Partie B***                      ***Chapitre III : Etude paramétrique de la rétention du Tb(III)***

dans le cas de la fixation du Tb(III) sur le composé ZnCu-Fe@FeS (OMM), l'adsorption peut être aussi régie par un processus endothermique.

## ***Partie B***

### ***Chapitre IV : Application biologique***



### IV.1 Criblage de l'activité antimicrobienne des matériaux

Actuellement, il existe dans la littérature une multitude de techniques différentes mises en place pour évaluer et/ou démontrer in vitro les propriétés antimicrobiennes. De ce fait, La technique de diffusion en milieu gélosé a été utilisée pour déterminer le pouvoir antimicrobien des HDLs, leurs dérivées et leurs matériaux composites contre différents types de microorganismes (bactéries à Gram positif, bactéries à Gram négatif, champignons).

- **Les matériaux**

N°	1	2	3	4	5	6
<b>Matériaux</b>	ZnCuFe	ZnCuFe@ FeCuS	ZnCuFe@ FeS	ZnCuFe@ FeCuS (MMO)	ZnCuFe@ FeS (MMO)	ZnCuFe@ magnétique

- **Microorganismes-cibles :**

- Bactéries à Gram positif : *Staphylococcus aureus* (ATCC25923), *Listeria monocytogenes* (ATCC27852).
- Bactéries à Gram négatif : *Escherichia coli* (ATCC25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC27853).
- Champignons : *Penicillium*, *Aspergillus niger*.

Cette méthode consiste en l'ensemencement sur un milieu gélosé (Mueller Hinton pour les bactéries, PDA pour les champignons) dans une boîte de Pétri, une suspension bactérienne standardisée à (10<sup>6</sup> UFC /ml pour les bactéries et 10<sup>6</sup> spores/ml pour les champignons). Les HDL à tester sont ensuite déposés à la surface des milieux ensemencés avec les microorganismes cibles. Les boîtes préparées sont maintenues à 4°C pendant 2h avant d'être incubées (24h à 37°C pour les bactéries et 72h/120h à 28°C pour les champignons). Durant l'incubation, la substance est alors censée diffuser dans la gélose (à la surface et/ou dans la masse) ce qui crée un gradient de concentration dépendant de la substance.

### IV.2 La lecture des résultats de l'activité antibactérienne

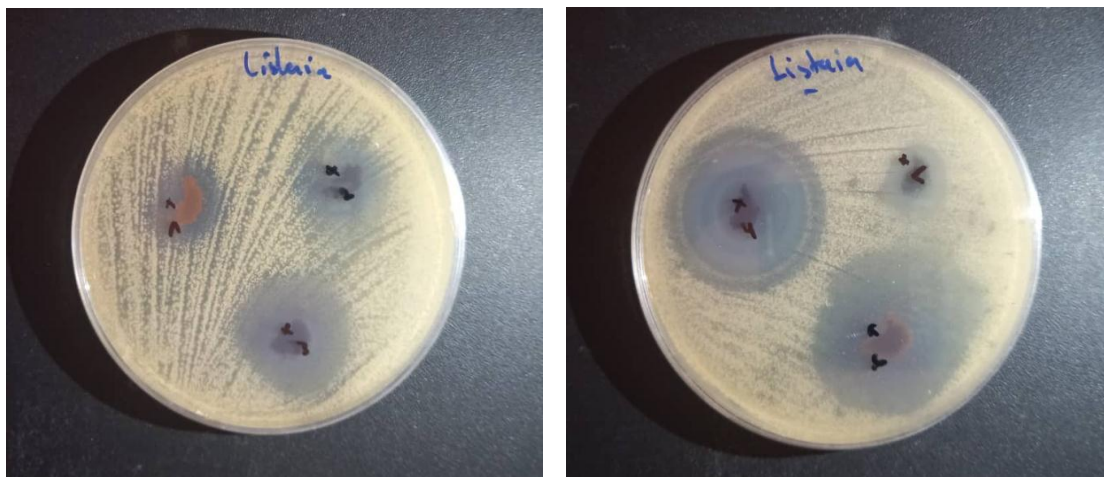
L'activité antimicrobienne, lorsqu'elle est observée, apparaît sous la forme d'un halo d'inhibition autour des matériaux. La lecture des résultats s'effectue par mesure des diamètres

des zones d'inhibition en millimètres à l'aide d'une règle ou un pied à coulisse. Le diamètre mesuré donne une donnée qualitative de l'inhibition, car la relation diamètre critique/ concentration critique n'est pas connue et définie pour les matériaux.

Les **figures** ci-dessous montre les photos des boîtes de pétries pour les tests de zone d'inhibition des matériaux.



**Figure 70 :** Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Staphylococcus aureus*



**Figure 71 :** Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Listeria monocytogenes*

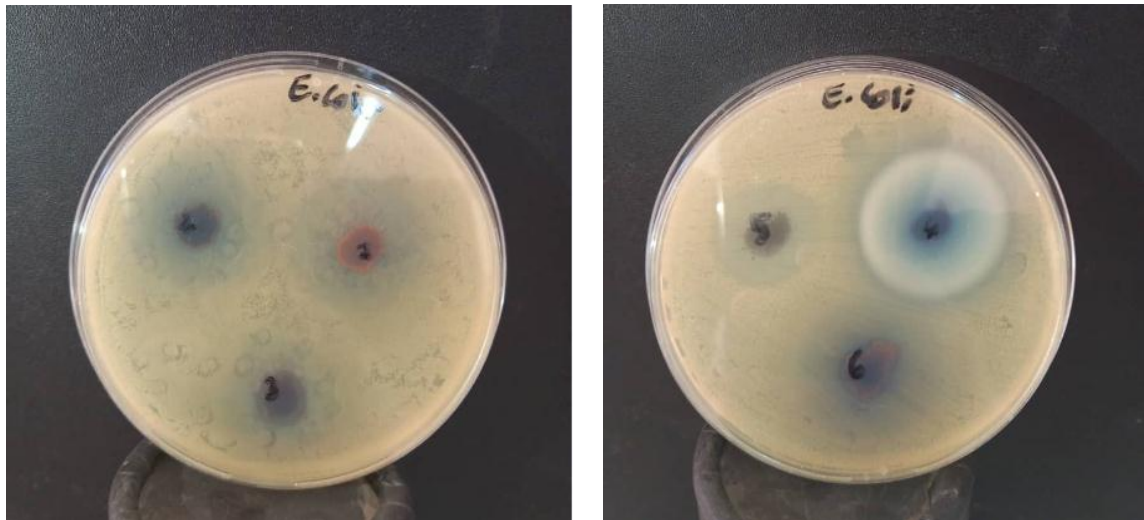


Figure 72 : Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Escherichia coli*

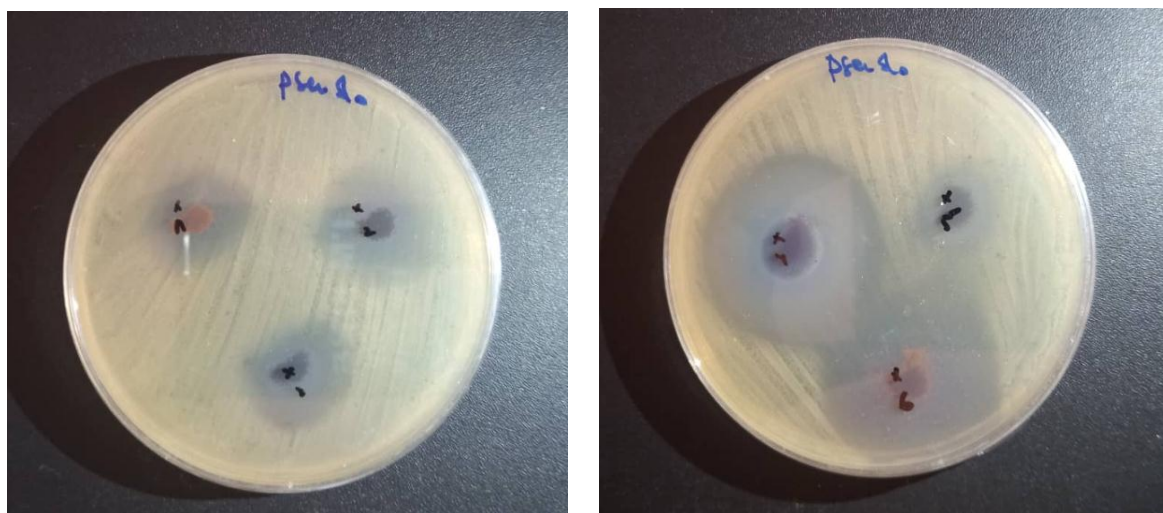


Figure 73 : Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Pseudomonas aeruginosa*

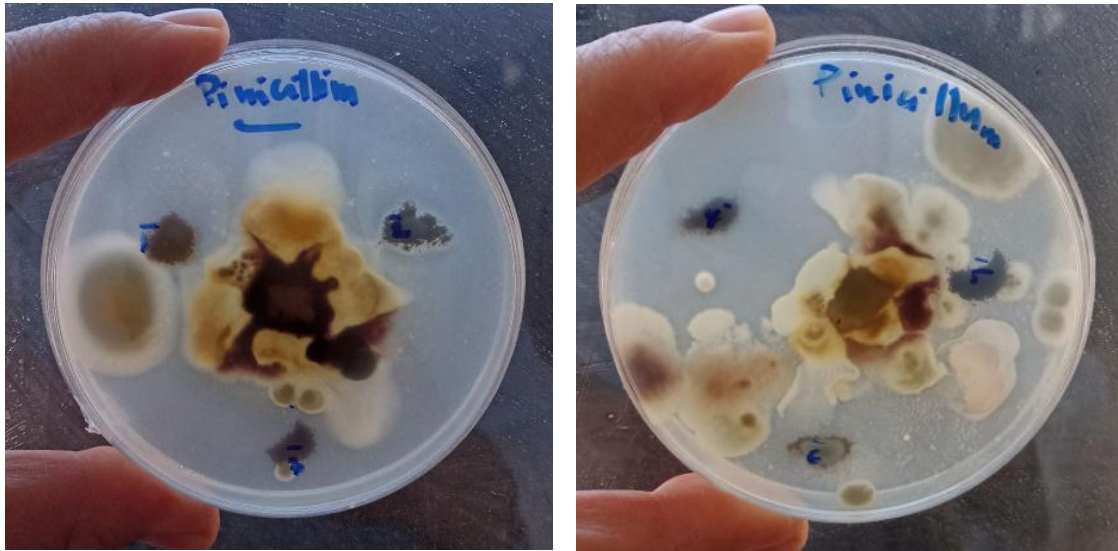


Figure 74 : Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Penicillium*

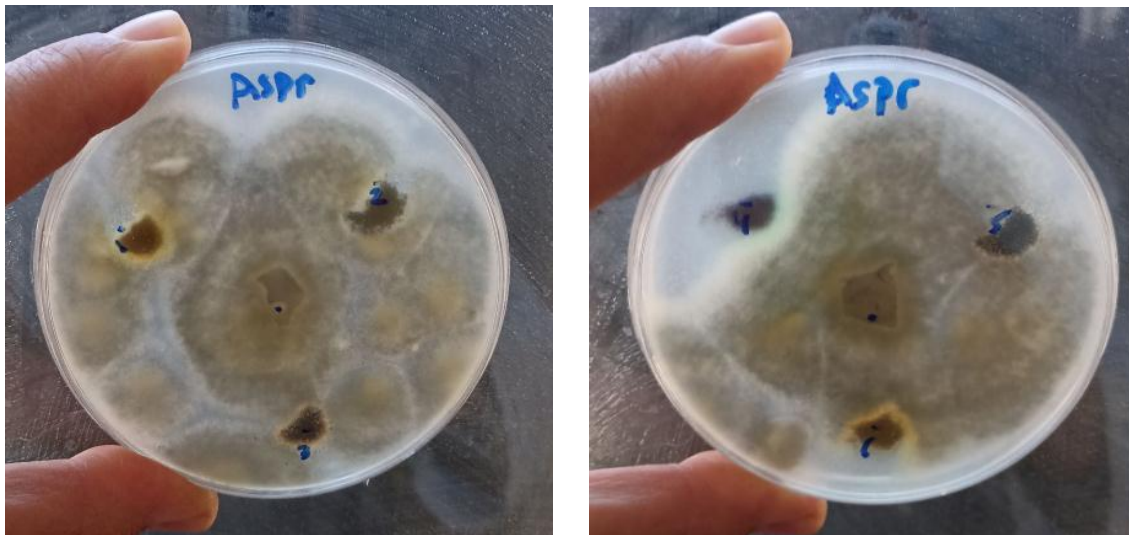


Figure 75 : Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Aspergillus niger*

Le **Tableau 25** représente les résultats de l'évaluation de l'activité antimicrobienne des différents matériaux adsorbants.

**Tableau 25** : Les résultats des tests antimicrobiens des matériaux adsorbants.

Matériaux	Microorganismes-cibles					
	<i>Staphylo</i>	<i>Listeria</i>	<i>E.coli</i>	<i>Pseudo</i>	<i>penicillium</i>	<i>aspergillus</i>
<b>ZnCuFe</b>	20 mm	20 mm	30 mm	22 mm	26 mm	NA
<b>ZnCuFe@ FeCuS</b>	22 mm	25 mm	30 mm	25 mm	18 mm	NA
<b>ZnCuFe@ FeS</b>	22 mm	30 mm	25 mm	24 mm	28 mm	NA
<b>ZnCuFe@ FeCuS (MMO)</b>	43 mm	35 mm	40 mm	40 mm	38 mm	25 mm
<b>ZnCuFe@ FeS (MMO)</b>	15 mm	15 mm	25 mm	18 mm	26 mm	NA
<b>ZnCuFe@ mag</b>	25 mm	40 mm	35 mm	40 mm	20 mm	NA

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

## Comparaison avec d'autres adsorbants

Le **Tableau 26** illustre la capacité maximale d'adsorption du Tb (III) reportée dans la littérature avec d'autres adsorbants compare avec notre étude. Les résultats obtenus dans notre étude sont très intéressants.

**Tableau 26** : Comparaison de la capacité maximale et le rendement d'adsorption du Tb(III) sous différentes conditions expérimentales.

Adsorbat	Adsorbant	Conditions expérimentales	R % ou capacité d'adsorption (mg/g)	Ref
Tb (III)	la silice hybride dopée 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PH = 8.5</li> <li>• t de contact = 30(min)</li> <li>• m = 0.05g</li> <li>• C = <math>2.10^{-6}</math> M</li> </ul>	97%	[310]
	Une mombrane hydrophobe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PH = 6</li> <li>• C = <math>10^{-4}</math> M</li> </ul>	73.62 (mg/g)	[2]
	une membrane hydrophile		82.67 (mg/g)	
	HDL Mg-Al-SO	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PH = 6</li> <li>• m = 0.1g</li> <li>• C = <math>10^{-4}</math> M</li> </ul>	28.61 %	[311]
	ZnCuFe@FeCuS (OMM)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH = 6.5</li> <li>• m = 0.05g</li> <li>• C = <math>10^{-4}</math> M</li> </ul>	17.79 (mg/g) 58,36 %	Cette étude
	ZnCuFe@FeS (OOM)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH = 3.5</li> <li>• m = 0.1 g</li> <li>• C = <math>5.10^{-4}</math> M</li> </ul>	5.945 (mg/g) 95,39 %	Cette étude
ZnCuFe@mag	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH = 6.5</li> <li>• m = 0.2 g</li> <li>• C = <math>5.10^{-4}</math> M</li> </ul>	1.0975 (mg/g) 88 %	Cette étude	

## ***Conclusion générale***

## *Conclusion générale et perspectives*

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif la recherche et l'application des hydroxydes doubles lamellaires dans la rétention des différents polluants, particulièrement les ions de terbium de la famille des lanthanides.

Dans la première partie expérimentale de ce travail, nous avons pu synthétiser des matériaux adsorbants par méthode de préparation des hydroxydes doubles lamellaires dite la coprécipitation à base de ZnCu-Fe et ses dérivées ODL à 200°C et OMM à 700°C.

Nous avons ainsi élaboré de nouveaux matériaux composites ZnCu-Fe@FeS et ZnCu-Fe@FeCuS et leurs ODL et OMM.

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et DRX, qui montre la présence de toutes les bandes d'absorption caractéristiques des hydroxydes doubles lamellaires dans les échantillons synthétisés.

Afin de déduire les meilleures conditions opératoire, nous avons étudiés l'effet d'une variété de paramètres. Les résultats montrent que les meilleures conditions de la rétention de terbium par les trois adsorbants sont :

- Les paramètres optimaux obtenus pour la rétention du terbium (III) par ZnCu-Fe@FeCuS (OMM) sont : à  $T = 24\text{ °C}$  et  $\text{pH} = 6.5$  le rendement est de  $= 59,16\%$ , pour  $m_{\text{adsorbant}} = 0,05\text{ g}$
- Les paramètres optimaux obtenus pour la rétention du terbium (III) par ZnCu-Fe@FeS (OMM) sont : à  $T = 54\text{ °C}$  et  $\text{pH} = 3.5$  le rendement est de  $= 93,78\%$ , pour  $m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{ g}$
- Les paramètres optimaux obtenus pour la rétention du terbium (III) par ZnCu-Fe@Magnétique sont : à  $T = 24\text{ °C}$  et  $\text{pH} = 6.5$  le rendement est de  $= 87,89\%$ , pour  $m_{\text{adsorbant}} = 0,2\text{ g}$

Par ailleurs, le calcul des paramètres thermodynamiques a montré que les systèmes d'adsorption étudiés sont favorables, exothermiques, de nature physique et spontanés, sauf que dans le cas de la fixation du Tb(III) sur le composé ZnCu-Fe@FeS (OMM), l'adsorption peut être aussi régie par un processus endothermique.



L'étude du phénomène d'adsorption des différents polluants par les matériaux utilisés confirme que tous les isothermes sont du type L et le modèle du pseudo second-ordre est le meilleur pour décrire la cinétique d'adsorption du Tb (III).

Certains matériaux synthétisés ont montré de bonne activité antimicrobienne.

### **Perspectives**

Au terme de ce travail, il convient de noter que vu les résultats encourageants obtenus, d'autres travaux peuvent être envisageables tels que :

- Synthétise d'autres HDL, LDO, MMO
- Synthétise d' matériaux composites à base d'HDL
- Test de rétention utilisant les différents matériaux avec différents effluents.
- Application de ces matériaux comme antibactériens et antimicrobiens

Approfondir l'application

## *Références bibliographiques*

## *Références bibliographiques*

- [1] Naz, A., Chowdhury, A., Mishra, B. K., & Gupta, S. K. (2016). Metal pollution in water environment and the associated human health risk from drinking water: A case study of Sukindachromite mine, India. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(7), 1433-1455.
- [2] ElHabiri, S. A. Rétention du Terbium et du Fer sur membrane liquide supportée. Etude de la sélectivité (Doctoral dissertation, 10-10-2018).
- [3] N. Kaltsoyannis et P. Scott, (1999). *The f-elements*, Oxford University Press: New York.
- [4] Hatch, G.P., 2013. Recent dynamics in the global critical rare earths market and the regionalization/globalization of the metals markets, International Seminar on rare earth, Malaysia, 44 p.
- [5] [http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tera/textera.htm#Teneurs\\_minerais](http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tera/textera.htm#Teneurs_minerais)
- [6] N. Krishnamurthy, C.K. Gupta, (2015) Extractive metallurgy of rare earths, second edition, Extr. Metall. Rare Earths, Second Ed.1–809. <https://doi.org/10.1201/b19055>.
- [7] G.K. Gupta, N. Krishnamurthy, (1992). Extractive metallurgy of rare earths, *Int. Mater. Rev.* 37 197–248. <https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.197>.
- [8] P. Möller, P. Cerny, F, (1989) Saupé, Lanthanides, Tantalum and Niobium: mineralogy, geochemistry, characteristics of primary ore deposits, prospecting, processing and applications - Proceedings of a workshop in Berlin, Nov. 1986, Spec. Publ. No. 7 Soc. Geol. Appl. To Miner. Depos.380.<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=geh&AN=200100637&lang=es&site=ehost-live>
- [9] G. Ozbayoğlu, M.O. Atalay, (2000). Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator, *J. Alloys Compd.* 303–304 520–523. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00639-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00639-3).
- [10] C. Wu, (2008) Bayanobo controversy: Carbonatites versus IronOxide-Cu-Au-(REE-U), *Resour. Geol.* 58 348–354. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2008.00069.x>.
- [11] X. Yang, J. V. Satur, K. Sanematsu, J. Laukkanen, T. Saastamoinen, (2015) Beneficiation studies of a complex REE ore, *Miner. Eng.* 71 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.005>.
- [12] Zhu, X. K., & O'Nions, R. K. (1999). Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 137(4), 351-363.
- [13] C.J. Ferron, S.M. Bulatovic, R.S. Salter, (1991). Beneficiation of Rare Earth Oxide Minerals, *Mater.Sci.Forum.*70–72251–270. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.70-72.251>.

- [14] A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters, (2013) A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Miner.Eng.* 41 97–114.  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>.
- [15] T. Uda, K.T. Jacob, M. Hirasawa, (2000). Technique for enhanced rare earth separation, *Science* (80). 289 2326–2329. <https://doi.org/10.1126/science.289.5488.2326>.
- [16] Pourtier, E. (2006). Les lanthanides dans les fluides géologiques : étude expérimentale des propriétés thermodynamiques standard et des solubilités (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [17] Hannachi Douniazed, (2011) « Etude théorique de la structure électronique, des propriétés optiques et magnétiques des composés du type  $[ML_n]_2(\mu-\eta^2 : N_2)$ . L : ligand donneur d'électrons ; M : Lanthanide », thèse de Doctorat, Université Hadj Lakhder – Batna, Algérie.
- [18] Meriem Benslimane, (2011). « Synthèse, structure cristalline, analyse thermique et propriétés magnétiques de complexes à base de lanthanides trivalents et de métaux de transition », thèse de Doctorat de l'Université Mentouri de Constantine, Algérie.
- [19] G. T. Seaborg, D. E. Hobart, (1996). *Frontiers In Nuclear Chemistry*, R. Sood, Pujari, Ed., 69-94.
- [20] Dronet, S., and BOUVET, M. 2006/2007, Lanthanides, Actinides, et Imagerie par Résonance Magnétique, p 5, 7.
- [21] Pan, S, 2013. *Rare Earth Permanent-Magnet Alloys' High Temperature Phase Transformation*. Springer. China, p2.
- [22] Soukeur, Abderraouf, 2022. Valorisation des éléments de terres rares par procédés membranaires (ETR lourds). Diss. Rennes 1.
- [23] Tausig, F.; Wolf, F.J. 1964. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 14, 205.
- [24] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, 1984. *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford.
- [25] Nono, K. N. (2012). Synthèse de complexes luminescents à base d'ions lanthanides pour le marquage de biomolécules : application au diagnostic de la maladie d'Alzheimer (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg).
- [26] RumbuR , 2016. *Introduction a la métallurgie extractive des terres rares*. 3ème Edition.
- [27] Degeorges D, 2012. *Terres rares. Enjeu géopolitique du XXIe siècle: Chine - États-Unis Europe Japon – Groenland*, p 11, 15, 16.
- [28] Amiard Jean-Claude, 2013. *Le risque radioactif : Devenir des radionucléides dans l'environnement et impacts sur la santé*, p 611.

- [29] 2014. The rare earth elements industry in Canada — summary of evidence. Publié sous l'autorité du Président de la Chambre des communes, p3
- [30] Marchal C., (2009). Complexes polymétalliques de lanthanides (III) pour le développement de nouveaux matériaux luminescents (Doctoral dissertation, CEA Grenoble). P17.
- [31] X. Du, T.E. Graedel, (2011). Global in-use stocks of the rare earth elements: A first estimate, *Environ. Sci. Technol.* 45 4096–4101. <https://doi.org/10.1021/es102836s>.
- [32] A. Tukker, (2014). Rare earth elements supply restrictions: Market failures, not scarcity, hamper their current use in high-tech applications, *Environ. Sci. Technol.* 48 9973–9974. <https://doi.org/10.1021/es503548f>.
- [33] A. Rollat, D. Guyonnet, M. Planchon, J. Tuduri, (2016). Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon, *Waste Manag.* 49 427–436. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.011>.
- [34] E. Barteková, R. Kemp, (2016). National strategies for securing a stable supply of rare earths in different world regions, *Resour. Policy.* 49 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.05.003>. [45] J. Zhang, B. Zhao, B. Schreiner, Separation hydrometallurgy of rare earth elements, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>.
- [35] De Gennes, P. G. (1962). Interactions indirectes entre couches 4f dans les métaux de terres rares. *Journal de Physique et le Radium*, 23(8-9), 510-521.
- [36] (2013). European commission, European Rare Earths Competency Network - Enterprise and Industry, DG Enterprise and Industry. [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/erecon/index\\_en.htm%5Cn%5Chref%7Bhttp://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/erecon/index%5C\\_en.htm%7D%7Bhttp://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/erecon/index\\_en.htm%7D](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/erecon/index_en.htm%5Cn%5Chref%7Bhttp://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/erecon/index%5C_en.htm%7D%7Bhttp://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/erecon/index_en.htm%7D).
- [37] K. Bru, P. Christmann, J. Labbé, G. Lefebvre, (2015) Panorama 2014 du marché des Terres Rares, Rapp. Public. 194. [http://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/upload/documents/Panoramas\\_Metaux\\_Strateg/rp-65330-fr-terresrarespublic.pdf](http://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/upload/documents/Panoramas_Metaux_Strateg/rp-65330-fr-terresrarespublic.pdf).
- [38] Charles, N., Tuduri, J., Lefebvre, G., Pourret, O., Gaillard, F., & Goodenough, K. (2021). Ressources en terres rares de l'Europe et du Groenland: un potentiel minier remarquable mais tabou.
- [39] Bru K., Christmann P., Labbé J.F., Lefebvre G. Novembre 2015 - Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares. Rapport public. BRGM/RP-65330-FR. 194 p.
- [40] Zhou, J., Leano Jr, J. L., Liu, Z., Jin, D., Wong, K. L., Liu, R. S., & Bünzli, J. C. G. (2018). Impact of lanthanide nanomaterials on photonic devices and smart applications. *Small*, 14(40), 1801882.

- [41] Boulenouar, I. (2016). Synthèse des acides phosphoniques et leurs applications à l'extraction liquide-liquide des actinides et des lanthanides (Doctoral dissertation)
- [42] Aubert, B., Boudet, G., Lacassin, J. C., & Legros, J. P. Les terres de Camargue dans leur environnement.
- [43] Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T, Yang Y, Walton A and Buchert M . 2013 Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*; 51: 1-22.
- [44] Li, C., Liu, H., & Yang, J, 2015. A facile hydrothermal approach to the synthesis of nanoscale rare earth hydroxides. *Nanoscale research letters*, 10(1), 1-6.
- [45] Peterson, J., MacDonell, M., Haroun, L., Monette, F., Hildebrand, R. D., &Taboas, A. 2007. Radiological and chemical fact sheets to support health risk analyses for contaminated areas. Argonne National Laboratory Environmental Science Division, 133. p44
- [46] Paul Depovere, - 2002 – La classification périodique des éléments: La merveille fondamentale de l'univers 2e édition, p 87,93
- [47] F. Szabadváry, 1998. Handbook of the Chemistry and Physics of the Rare Earths Vol. 11., Elsevier Science Publishers. p52.
- [48] Extractive Metallurgy of Rare Earths C.K.Gupta N.Krishnamurthy ,2005. International Standard Book Number 0-415-33340-7 (Print Edition) Library of Congress Card Number 2004047817, CRC PRESS Boca Raton London New York Washington, D.C. p29.
- [49] Marshall J., Virginia R., 2001. Rediscovery of the Elements: Ytterby Gruva (Ytterby Mine). *Journal of chemical education*, 78, 1343.
- [50] Enghag P., 2008. Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications. John Wiley and Sons.
- [51] Attia Y. A., 1990. Extraction and Refining of High Purity Terbium Metal from Rare Earth Resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 7, 95-114.
- [52] Gschneidner K. A., Eyring L., Lander G. H., 2002. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Elsevier.
- [53] Villemin D., Didi M. A., 2013. Extraction of rare earth and heavy metals, using ionic solvents as extraction medium (A Review). *Oriental Journal of Chemistry*; 29, 1267-1284.
- [54] Utochnikova V. V., 2013. Mixed-ligand terbium terephthalates: Synthesis, photophysical and thermal properties and use for luminescent terbium terephthalate thin film deposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 253, 72-80.
- [55] Chen Z., Ding F., Hao F., Bian Z., Ding B., Zhu Y., Chen F., Huang C., 2009. A highly efficient OLED based on terbium complexes. *Organic Electronics*, 10, 939-947.

- [56] Weissmüller J., Michels D., Michels A., Krill C. E., Wiedenmann A., Gajbhiye N. S., 2002 Magnetic Microstructure and Properties of the Nanocrystalline Hard Magnet Terbium. *Physica Status Solidi*, 189, 495-498.
- [57] Tiseanu C., Mehra R. K., Kho R., 2005. Optical response of thiosalicylic-capped CdS nanocrystals to terbium ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, 169-173.
- [58] Wakefield G., Keron H. A., Dobson P. J., Hutchison J. L., 1999. Structural and optical properties of terbium oxide nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60, 503-508.
- [59] Ishikawa N., 2004. Upward Temperature Shift of the Intrinsic Phase Lag of the Magnetization of Bis(phthalocyaninato)terbium by Ligand Oxidation Creating an  $S = 1/2$  Spin. *Journal of Inorganic Chemistry*, 43, 5498-5500.
- [60] Bernal S., Blanco G., Cauqui M. A., Corchado M. P., Larese C., Pintado J. M., Rodríguez-izquierdo J. M., 1999. Cerium-terbium mixed oxides as alternative components for three-way catalysts: a comparative study of Pt/CeTbOx and Pt/CeO2 model systems. *Catalysis Today*, 53, 607-612.
- [61] Schneider M. J., Yun L., Lehotay S. J., 2013. Terbium-sensitized luminescence screening method for fluoroquinolones in beef serum. *Journal of Food Additives and Contaminants: Part A*, 30, 666-669.
- [62] Rosen D. L., 1997. Bacterial Spore Detection and Determination by Use of Terbium Dipicolinate Photoluminescence. *Journal of Analytical Chemistry*, 69, 1082-1085.
- [63] Martínez E. J. L., Reyes J. F. G., Barrales P. O., Díaz A. M., 2005. Terbium-sensitized luminescence optosensor for the determination of norfloxacin in biological fluids. *Analytica Chimica Acta*, 532, 159-164.
- [64] Wang L., Zhou Q., Zhao B., Huang X., 2010 Toxic effect of heavy metal terbium ion on cell membrane in horseradish. *Chemosphere*, 80, 28-34.
- [65] Shimada H., 2010. Pulmonary toxicity of systemic terbium chloride in mice. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 48, 81-92.
- [66] H. Boulkrab. Soutenu en 2008. Etude comparative de l'adsorption des ions polmb sur différents adsorbants, l'université du 20 aout 1955 Skikda.
- [67] N. Barka, (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO2 supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir.
- [68] Chikhi K, 19/06/2013. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah -Ouargla.

- [69] Attouti, S. (2013). Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis).
- [70] Amen, adsorption-définitions et explications, Thechno-Science.net.
- [71] Daoud T. juin2007. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La StreptomycesRimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach –Alger.
- [72] Giraudet, Maxence,2019.Coadsorption de l'hydrogène et du deutérium sur zéolithes à températures cryogéniques : effet des propriétés de l'adsorbant sur la sélectivité. Thèse de doctorat. Université Bourgogne Franche-Comté.
- [73] E. Worch, (2012). Adsorption Technology in Water Treatment, Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Gottingen, Germany.
- [74] Kanouri R. Labide A.2012/2013. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla.
- [75] C.E Chitour, (1992).Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, édition O.P.U.Alger.
- [76] Khan S.U. (1980). Fundamental aspects of pollution control and environmental science. Elsevier, New York.
- [77] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla,(1998).Langmuir 14 1880-1886.
- [78] W. J. Weber., B. M. Vanvielt., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor., 1, 15, 1980.
- [79] Cherraye R. 16/06/2012. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla.
- [80] Aziri, S. (2012). Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [81] Z.Aksu, (2002). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of lead(ii) ions onto chlorellavulgaris,processbiochem 38,p:89-99.
- [82] CHABBOUT, Oussama et HAFSI, Said. 2013. Etude de l'adsorption d'une amine sur le quartz.
- [83] Abbas, F., Bouhamou, F., &Ouazine, L. (2021). Modélisation de la capacité d'adsorption des colorants par la méthode du plan d'expériences (Doctoral dissertation, universite Ahmed Draia-ADRAR).



- [84] M. Mekraoui, (2001). « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau », Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat, p 30.
- [85] Tolvaj, L., & Faix, O. (1995). Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L\* a\* b\* color measurements. 1. Effect of UV light.
- [86] Byeoung-Ku Kim, Seung-Kon Ryu, Byung-Joo Kim, Soo-Jin Park, 1 June 2006. Journal of Colloid and Interface Science 302, 695–697.
- [87] Franzreb, M., Siemann-Herzberg, M., Hobbey, T. J., & Thomas, O. R. (2006). Protein purification using magnetic adsorbent particles. Applied microbiology and biotechnology, 70, 505-516.
- [88] Ubago-Perez R., Carrasco-Marin F., Fairen-Jimenez D., Moreno-Castilla. 2006. Granular C. and monolithic activated carbons from KOH activation of olive stones. Microporous and Mesoporous Materials, vol.92, pp. 64-70.
- [89] Naib N, 2006. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.
- [90] Emna Errais. (21/2/2011). Thèse doctorat. Réactivité de surfaces d'argiles naturelles étude d'adsorption de colorants anioniques.
- [91] N.Yahyaoui, le 02/07/2012. Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif, université mouloud mammeritizziouzu.
- [92] L.Robert, F.Dardel, (1988). Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés.
- [93] Degremonts, Memento-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation (1989)
- [94] Limousin G, Gaudet J. P, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M., 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, Applied geochemistry, 22, p. 249-275
- [95] Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O., 1991. Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, Water Research, 25, p. 929-
- [96] Mounir, K. H. E. L. I. F. A. Adsorption d'un produit pharmaceutique par une argile de type 1: 1 modifiée chimiquement.
- [97] Volesky B., 2003. Biosorption process simulation tools, Hydrometallurgy, 71, p. 179- 19.
- [98] N.Sedira, 2013. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Option : Environnement et traitement des eaux, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.

- [99] BOUAZIZ, T. (2019). Adsorption de colorant anionique « méthylorange » sur un biosorbant (coquille d'amande) (Doctoral dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila).
- [100] M.A. Slasli, 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel.
- [101] MohdAzmiier, NazirAkhabibor Rahman, (2011). Equilibrium kinetics and thermodynamic of remazol brilliant orange 3R dye adsorption on coffee- husk-based oct red carbon chemicalEnergireenig journal (170 (154-161)).
- [102] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc, 60, 309, (1938).
- [103] Lamri N.02/12/2010 Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine.
- [104] Besnard, K. (2003). Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).
- [105] Kifuani, K. M., Mayeko, A. K. K., Vesituluta, P. N., Lopaka, B. I., Bakambo, G. E., Mavinga, B. M., & Lunguya, J. M. (2018). Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de Cucumeropsismannii Naudin. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 12(1), 558-575.
- [106] M.R. Lasheen, I.Y. El-Sherif, D.Y. Sabry, S.T. El-Wakeel et M.F. El-Shahat., 2013 «Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics», Desalination and Water Treatment, 1-1.
- [107] N. Nait Merzoug, 2014. «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques», mémoire de magister, université de Souk-Ahras
- [108] M.Kessoum, « Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif », Université d'Orléans.
- [109] H.D...Baehr, 1988. Thermodynamique-ElineEinführung in die Grundlagen und ihre technischen. Anwendungen, B. H. Springer, Éd., Berlin, p. 460.
- [110] SelhanKaragoz a, TurgayTay b, SuatUcar a, Murat Erdem b. (2008). Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. BioresourceTechnology 99, pp 6214–6222.
- [111] Emmanuel Tertre. 2005. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse.
- [112] E.koller, Avril (2005). Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. 364- 366.

- [113] A. Elabed, 2007. Thèse de doctorat université Rabat, Maroc.
- [114] Daniels N., Franzenc C., Murphy G.L., Kvashninac K., Petrovd V., Torapavaa N., Bukaemskiyb A., Kowalskib P., Sib H., Jib Y., Hölzera A., Walthera C., (2019). Application of layered double hydroxides for <sup>99</sup>Tc remediation. *Applied Clay Science* 176 1–10.
- [115] Komarneni S., Kozai N., Roy R, 1998. Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy. *Journal of Materials Chemistry*, Volume 8, Issue 6, 1329-1331.
- [116] Lakraimi M., Legrouri A., Barroug A., Deroy A., Besse J.P, 2000. Preparation of a new stable hybrid material by chloride–2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide. *Journal of Materials Chemistry*, Volume 10, Issue 4, 1007-1011.
- [117] Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., 1991. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today* 11, 173–301
- [118] Mannasse, E., 1915. Roceeritree e di adendellacollezineissel. *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.* 24, 92.
- [119] Allmann, R., 1968. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Cryst. B* 24, 972–977
- [120] E. L. Crepaldi, J. B. Valim, (1998). Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application. *Quimica Nova*. 21 300-311.
- [121] M. Richetta, L. Digiamberardino, A. Mattoccia, P. G. Medaglia, R. Montanari, R. Pizzoferrato, D. Scarpellini, A. Varone, S. Kaciulis, A. Mezzi, P. Soltania, and A. Orsini, 2016. “Surface spectroscopy and structural analysis of nanostructured multifunctional (Zn, Al) layered double hydroxides,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 48, no. 7, pp. 1–6.
- [122] C. Vaysse, (1990). Thèse de doctorat, « Caractérisation structurale d’hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxo métallates (Mo, W) ou acrylate intercalés ». Université Bordeaux I, (2001). [21] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, Ion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* 29 5201-5207
- [123] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, (1990). Ion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* 29 5201-520.
- [124] H. Y. Zhu, (2001). Adsorption of metal cations by anions clay hydrotalcite. *War withtownsend. Individual Inquiry* .
- [125] G. Del Piero, M. Di Conca, F. Trifiro and A. Vaccari, in C. Morterra, A. Zecchina and G. Costa (Editors), (1989). *Structure and Reactivity of Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 239.
- [126] S. Miyata, (1975). *Clays and Clay Minerals*, 23 (1975) 369.
- [127] H. T. Zhao, G. F. Vance, Selectivity and molecular serving effects of organic compounds on the intercalation of  $\beta$ -cyclodextrin and layered double hydroxide. *Clays Clay*.

- [128] Marchi, A.J. and C.R. Apesteguía, 1998 Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. *Applied Clay Science*. 13(1): p. 35-48
- [129] Inacio J. (2005). Adsorption par les acides anioniques [Mg-Al] Et [Zn-Al] de molécules et macromolécules organiques Intervenant dans l'environnement. Diss. Université Blaise Pascal, 1-232.
- [130] Bocclair J.W., Braterman P.S., Jiang J., Lou S. and Yarberry F., (1999). Layered Double Hydroxide Stability. 2. Formation of Cr(III)-Containing Layered Double Hydroxides Directly from Solution. *Chem. Mater.* 11, 303-307., American Chemical Society.
- [131] S. Vial, 2005. Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.
- [132] M. L. Kantam, B. M. Choudary, C. V. Reddy, K. K. Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.*, (1998) 1033.
- [133] Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., & Primo, J. (1995). Base catalysis for fine chemicals production: Claisen-Schmidt condensation on zeolites and hydrotalcites for the production of chalcones and flavanones of pharmaceutical interest. *Journal of Catalysis*, 151(1), 60-66.
- [134] Guida, A., Lhouty, M. H., Tichit, D., Figueras, F., & Geneste, P. (1997). Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetylacetone and synthesis of chalcone. *Applied Catalysis A: General*, 164(1-2), 251-264.
- [135] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Catal. Lett.*, (2002). 79, 157.
- [136] Corma, A., Fornes, V., Martin-Aranda, R. M., & Rey, F. (1992). Determination of base properties of hydrotalcites: condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate. *Journal of Catalysis*, 134(1), 58-65.
- [137] Che, G., Lakshmi, B. B., Fisher, E. R., & Martin, C. R. (1998). Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. *Nature*, 393(6683), 346-349.
- [138] Cavani, F., Trifiro, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301.
- [139] Taylor, H. F. W. (1973). Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineralogical magazine*, 39(304), 377-389.
- [140] R. Allmann, *Chimia*, (1970). 24, 99.
- [141] C. Frondel, *Amer. Min.*, (1941). 26, 295.
- [142] Bish, D. L., & Brindley, G. W. (1977). A reinvestigation of takovite, a nickel aluminum hydroxy-carbonate of the pyroaurite group. *American Mineralogist*, 62(5-6), 458-464.
- [143] S.A. De Wall and E.A. Viljoen, *Amer. Min.*, (1971). 56, 1007.

[144] Morioka, H., Tagaya, H., Karasu, M., Kadokawa, J. I., & Chiba, K. (1998). Preparation of hydroxy double salts exchanged by organic compounds. *Journal of materials research*, 13, 848-851.

[145] Iyi, N., Kurashima, K., & Fujita, T. (2002). Orientation of an organic anion and second-staging structure in layered double-hydroxide intercalates. *Chemistry of materials*, 14(2), 583-589.

[146] M. Taibi, 2003. Thèse de l'Université Paris 7, Paris.

[147] Wang, J., Kalinichev, A. G., & Kirkpatrick, R. J. (2004). Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(16), 3351-3365.

[148] Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Epping, K., & Velty, A. (2004). Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. *Journal of Catalysis*, 225(2), 316-326.

[149] T. Kameda, Yochioka, T., Uchida, (2002). New treatment methods for waste water containing chloride ion using magnesium-aluminium oxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75 - 595.

[150] S. Amamra; (2009). 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 ; thèse de Magister, Université FERHAT ABBAS-Setif.

[151] Stéphanie Vial ; (2005). Immobilisation d'Enzymes dans des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Réalisation de Biocapteurs pour la détection de polluants organiques, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal.

[152] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, A. Vaccari, (1999). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 463, 123-127.

[153] A. Tsyganok, A. Sayari, (2006), *Journal of solid State Chemistry*, 179, 1830-1841.

[154] T. Bujdosó, Á. Patzkó, Z. Galbács, I. Dékány, (2009). *Applied Clay Science*, 44, 75-82.

[155] S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, E. Narita, (2004). *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 3987-3994.

[156] W. Feitknecht. *Helv. Chim. Acta.* (1942). 25, 555.

[157] G. Brown, & M.C. Gastuch, (1967). Mixed Magnesium- Aluminiumhydroxyl des .I structure and structural chemistry of synthetic hydroxyl carbonates and related minerals and compounds. *Clays Minerals*. 7, 193.

[158] C. Vaysse, (2001). Thèse de doctorat, « Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxo métallates (Mo, W) ou acrylate intercalés ». Université Bordeaux I.

- [159] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, (2002). Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Applied Clay Science* 21, 217– 226.
- [160] S. Miyata, A. Okada, (1977). Synthesis of hydrotalcite like compounds and their physicochemical properties the systems  $Mg^{+2} - Al^{+3} - SO_4^{-2}$  and  $Mg^{+2} - Al^{+3} - CrO_4^{-2}$ . *Clays*. *Clay Miner* 25 P14-18.
- [161] S. Newman, W. Jones, Synthesis, (2001). characterization and application of layered double hydroxides containing organic guests. *New Journal of Chemistry*. 22, 105-115.
- [162] E. L. Crepaldi, J. B. Valim, (1998). Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application. *Quimica Nova*. 21, 300-311.
- [163] Q. Tao, Y. Zhanga, X. Zhanga, P. Yuan, Hongping He, (2006). Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *Journal of Solid State Chemistry* 179, 708–715.
- [164] Yasmina Benaidja, (2007). Thèse de magister, Synthèses et caractérisation physicochimiques des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Cr-Cr<sub>3</sub> intercalés par les anions MnO<sub>4</sub> par la méthode de reconstruction.
- [165] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *European. J. Inorganic. Chem*, (1998) 1439- 1446.
- [166] L. Indira, M. Dixit, P. V. Kamath, (1994), *Journal of Power Sources*, 52 , 93-97.
- [167] Ballarin, B., Berrettoni, M., Carpani, I., Scavetta, E., & Tonelli, D. (2005). Electrodes modified with an electrosynthesised Ni/Al hydrotalcite as amperometric sensors in flow systems. *Analytica Chimica Acta*, 538(1-2), 219-224.
- [168] Scavetta, E., Ballarin, B., Gazzano, M., & Tonelli, D. (2009). Electrochemical behaviour of thin films of Co/Al layered double hydroxide prepared by electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 54(3), 1027-1033.
- [169] Yarger, M. S., Steinmiller, E. M., & Choi, K. S. (2008). Electrochemical synthesis of Zn– Al layered double hydroxide (LDH) films. *Inorganic chemistry*, 47(13), 5859-5865.
- [170] Segal, D. L. (1984). Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63(1-2), 183-191..
- [171] T. Lopez, P. Bosh, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras. (1996). Structure and texture. *Langmuir*, 12 ,189–192.
- [172] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit. *Microp. Mesop Mater*, (2000). 39, 229–247.

- [173] Tichit, D., Das, N., Coq, B., & Durand, R. (2002). Preparation of Zr-containing layered double hydroxides and characterization of the acido-basic properties of their mixed oxides. *Chemistry of materials*, 14(4), 1530-1538.
- [174] Boehm, H. P., Steinle, J., & Vieweger, C. (1977).  $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , new layer compounds capable of anion exchange and intracrystalline swelling. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 16(4), 265-266.
- [175] Mendiboure, A., & SCHÖLLHORN, R. +. (1986). Formation and anion exchange reactions of layered transition metal hydroxides  $[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}(\text{H}_2\text{O})_z$  (M= Fe, Co). *Revue de Chimie minérale*, 23(6), 819-827.
- [176] Boufenchouche, R., & Rida, K. E. (2021). Etude de la séparation du méthyle orange par adsorption Sur l'hydroxyde double lamellaire et par catalyse homogène (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [177] X. Duan, D.G. Evans, D. M. P. Mingos, editor, (2005). *Layered Double Hydroxides: structure and bonding*, Springer Berlin Heidelberg, New York.
- [178] Y. F. Chao, P.-C. Chen, S.-L. Wang, (2008). *Applied Clay Science*, 40, 193–200.
- [179] M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M. C. Hermosin, M. A. Ulibarri, (2006), *Applied Clay Science*, 32, 245-251.
- [180] Newman, S. P., & Jones, W. (1999). Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. *Journal of Solid State Chemistry*, 148(1), 26-40.
- [181] Meng, W., Li, F., Evans, D. G., & Duan, X. (2004). Preparation and intercalation chemistry of magnesium–iron (III) layered double hydroxides containing exchangeable interlayer chloride and nitrate ions. *Materials research bulletin*, 39(9), 1185-1193.
- [182] Ulibarri, M. A., Labajos, F. M., Rives, V., Trujillano, R., Kagunya, W., & Jones, W. (1994). Comparative study of the synthesis and properties of vanadate-exchanged layered double hydroxides. *Inorganic Chemistry*, 33(12), 2592-2599.
- [183] S.Aisawa, Y Ohnuma, K.Hirose, S.Takahaski, H.Hirahara, E.Narita, (2005). *Appl.Clay.Sci.* 28, 137.
- [184] J. Zhang, F. Zhan, L. Ren, D. Evnas, X. Duan, *Materials Chemistry and Physics*, 85, (2004), 207-214. [89] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan, *Polymer Degradation and Stability*, 91, (2006), 789-794.
- [185] El Malki, K. (1991). Synthèse et caractérisation de nouveaux hydroxydes doubles lamellaires. Etude des échanges anioniques et de la réticulation. Etude des propriétés électriques et magnétiques (Doctoral dissertation, Clermont-Ferrand 2).
- [186] Badreddine, M., Legrouri, A., Barroug, A., De Roy, A., & Besse, J. P. (1999). Ion exchange of different phosphate ions into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide. *Materials Letters*, 38(6), 391-395.

- [187] Rojas, R., Perez, M. R., Erro, E. M., Ortiz, P. I., Ulibarri, M. A., & Giacomelli, C. E. (2009). EDTA modified LDHs as Cu<sup>2+</sup> scavengers: removal kinetics and sorbent stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331(2), 425-431.
- [188] Solin, S. A., Hines, D. R., Seidler, G. T., & Treacy, M. M. J. (1996). Novel structural properties of Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> layer double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(6-8), 1043-1048.
- [189] Renaudin, G., Rapin, J. P., Elkaim, E., & François, M. (2004). Polytypes and polymorphs in the related Friedel's salt [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>[X<sup>-</sup>·2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> halide series. *Cement and concrete research*, 34(10), 1845-1852.
- [190] Renaudin, G., Rapin, J. P., Humbert, B., & François, M. (2000). Thermal behaviour of the nitrated AFm phase Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and structure determination of the intermediate hydrate Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research*, 30(2), 307-314.
- [191] Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), 135-141.
- [192] Yun, S. K., & Pinnavaia, T. J. (1995). Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chemistry of Materials*, 7(2), 348-354.
- [193] Santos, R. M. M., Tronto, J., Briois, V., & Santilli, C. V. (2017). Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(20), 9998-10009.
- [194] R.M. Jones, 1975. « Mechanics of composite materials, McGraw-Hill Company », p270.
- [195] Centre d'animation régional en matériaux avancés, 2004. « glossaire des matériaux composite », Document, Actualisation décembre, p33.
- [196] Samakande, A., Hartmann, P. C., Cloete, V., & Sanderson, R. D. (2007). Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene-clay nanocomposites. *Polymer*, 48(6), 1490-1499. [197] Aucher, J. (2009). Etude comparative du comportement composites à matrice thermoplastique ou thermodurcissable (Doctoral dissertation, INSA de Rouen).
- [197] Gornet, L. (2008). Généralités sur les matériaux composites.
- [198] HajiraSaadaoui, 1996. « Evaluation des endommagements thermiques et mécaniques du composite Graphite /Epoxyde par Emission Acoustique », Thèse, Ecole de Génie Mécanique, Université de Moncton.
- [199] Jules, E. J. (2001). Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur



élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique (Doctoral dissertation, Arts et Métiers ParisTech).

[200] Hacini, K., &Souahi, A. (2009). Etude Du Comportement Mécanique En Flexion 3 Points D'un Matériau Composite Par Les Eléments Finis. Diplôme de magister, Université BadjiMokhtare Annaba..

[201] Bahlouli, N., Rogueda-Berriet, C., Guillet, J., &Raveyre, C. (2011). Propriétés rhéologiques et mécaniques des composites à matrice polypropylène pour l'automobile: effets couples de la pollution et du recyclage. Revue des composites et des matériaux avancés, 20(3/2010).

[202] L.Berreur, B de Maillard, S.Nosperger, (2003). « L'industrie française des matériaux composites », DIGITIP, Rapport final.

[203] Kausch, H. H., Heymans, N., Plummer, C. J., &Decroly, P. (2001). Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques (Vol. 14). PPUR presses polytechniques.

[204] F.Z.Moulay, 2018. «Etude par algorithme génétique de l'effet d'humidité sur l'endommagement de l'interface d'un Bio-composite bois- polypropylène», Mémoire de Master, Université de Saida, p62.

[205] Merad, L. (2010). Etude par Spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM (Doctoral dissertation, Université de Metz).

[206] Mokhtari, A. (2006). Influence des ajouts de fines minérales sur les performances mécaniques des bétons renforcés de fibres végétales de palmier dattier (Doctoral dissertation).

[207] A.Houideg, (2011), « Transfert de charge et frottement Fibre/ Matrice d'un Matériau Composite (T300/914) », Mémoire Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, p22.

[208] Berthelot, J. M. (1999). Matériaux composites. Comportement mécanique et analyse des structures, 4.

[209] Prombut, P. (2007). Caractérisation de la propagation de délaminage des stratifiés composites multidirectionnels (Doctoral dissertation, Toulouse 3).

[210] Paris, C. (2011). Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice therm durcissable (Doctoral dissertation).

[211] Gornet, L. (2008). Généralités sur les matériaux composites.

[212] Perrot, Y. (2006). Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance-Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud).

- [213] REKBI, F. M. L. (2016). Contribution à l'analyse de l'endommagement des matériaux composites (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [214] Yang, Y., Wu, D., Li, C., Liu, L., Cheng, X., & Zhao, H. (2006). Poly (L-lactide) comb polymer brushes on the surface of clay layers. *Polymer*, 47(21), 7374-7381.
- [215] Nazarenko, S., Meneghetti, P., Julmon, P., Olson, B. G., & Qutubuddin, S. (2007). Gas barrier of polystyrene montmorillonite clay nanocomposites: effect of mineral layer aggregation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(13), 1733-1753.
- [216] Mark(C) et Taylor, 1956. « The fitting woven cloth to surfaces », *Journal of Text institut*.
- [217] Bahlouli, N., Rogueda-Berriet, C., Guillet, J., & Raveyre, C. (2011). Propriétés rhéologiques et mécaniques des composites à matrice polypropylène pour l'automobile: effets couples de la pollution et du recyclage. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 20(3/2010).
- [218] Daniel, G. A. Y. (1991). *Matériaux composites 3 ème Edition revue et augmentée*. HERMES.
- [219] Chaoui, S. (2018). *Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale* (Doctoral dissertation).
- [220] V. J. Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G., 2001. "Poilymer," no. 42, p. 8759.
- [221] U. A. Okada A, (1995). "Materials Science and Engineering," no. C3, p. 109.
- [222] G. J.W, (1999). "Applied Clay Science," no. 91, p. 3844.
- [223] Parameswaranpillai, J., Hameed, N., Kurian, T., & Yu, Y. (2016). *Nanocomposite materials: synthesis, properties and applications*. CRC Press.
- [224] E. D. Knite M., Teteris V., Polyakov V., (2002). "Materials Science and Engineering," no. C12, p. 15.
- [225] S. H.-G. Zheng W., Wong S-C., (2002). "Polymer," no. 73, p. 6767.
- [226] S. Exactes, (2015). "Nanocomposites à base d' argile et de surfactants polymérisables ( surfmers ) : synthèse et propriétés Chahinez Benbayer To cite this version : HAL Id : tel-01142111 République Algérienne Démocratique et Populaire Pour l' obtention du diplôme de doctora".
- [227] Illaïk, A. (2008). *Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL)* (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [228] Berthelot, J. M. (2005). *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. Editions Tec & Doc.

- [229] K. J. Knite M., Teteris V., Kiploka A., (2004). "Sensors and Actuators A Physical," no. 110, p. 142.
- [230] K. S. Zeng J., Saltysiak B., Johnson W.S., Schiraldi D. A., (2004). "Composites, Part B, engineering," no. 35 (2), p. 173.
- [231] L. J.-X. Chan C-M., Wu J., (2002). "Polymer," no. 43, p. 195. ( × 2)
- [232] Nelayah, J., Kociak, M., Stéphan, O., García de Abajo, F. J., Tencé, M., Henrard, L., ...&Colliex, C. (2007). Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Physics*, 3(5), 348-353.
- [233] O.-B. M. .Torro-Pallau A., Fernandez-Garcia J.C., "Journal of Adhesion," no. 61, p. 195, 1997.
- [234] W. R. E, (1999). "Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource," J. Appl. Ecol., no. 36(1), p. 186.
- [235] Fu, X., &Qutubuddin, S. (2000). Synthesis of polystyrene–clay nanocomposites. *Materials Letters*, 42(1-2), 12-15.
- [236] Favier, V., Cavaille, J. Y., Canova, G. R., &Shrivastava, S. C. (1997). Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 37(10), 1732-1739.
- [237] Ortega, I. (2008). Fabrication et caractérisation de nanocompositesa matrice epoxy. *École Polytechnique de Montréal*.
- [238] Dufresne, A. (2008). Polysaccharide nano crystalreinforcednanocomposites. *Canadian Journal of Chemistry*, 86(6), 484-494.
- [239] Mainil JG., 2003 : Facteur de virulence et propriétés spécifique des souches invasives d'Escherichia. Coli : franchissement des muqueuses et propriétés invasives. *Ann. Vet.*94 :159 165.
- [240] Octavia S. and Lan R., 2014. Rosenberg et al. (eds.), *The Prokaryotes – Gammaproteobacteria: the family Enterobacteriaceae*226-286. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [241] Liu Dongyou., 2015. Superficial Gastrointestinal Infections: A Clinical Overview In *Molecular Medical Microbiology*, 1127- 1131.
- [242] Faner R., Sibila O., Agustí1 A., Bernasconi E., Chalmers J D., Huffnagle G B., Manichanh C., Molyneaux P L., Paredes R., Brocal V P., Ponomarenko J., Sethi1 S., Dorca J., Monsó E., 2017.The microbiome in respiratory medicine: current challenges and future perspectives. *EuropeanRespiratory Journal*, 49(4), 1602086.
- [243] Nolan L K., Barnes H J., Vaillancourt J P., Abdul-Aziz T., Logue C M., 2013. *ColibacillosisIn Diseases Of Poultry*, 13th edition, wiley-blackwell, 751-805.

- [244] Hufnagel D A., Depas X H., Chapman M R., 2015. The biology of the *Escherichia coli* extracellular matrix, *Microbial Biofilms*, 249-267.
- [245] Soumaila G.A. (2012). Caractérisation phénotypique et génétique des *Escherichia coli* isolés des cas de colibacilloses aviaires au Sénégal. Thèse de doctorat. Université cheikh antadiop de Dakar. 79 P.
- [246] Pantel, A. (2015). Multi résistance des entérobactéries aux antibiotiques, Modulation de l'influx et de l'efflux membranaires chez *Escherichia coli* ST131. These de doctorat. Université de Montpellier .244 p.
- [247] Joly B, Reynaud A docteur en pharmacie. Entérobactéries: systématique et méthodes de diagnostic. Paris Cachan (Val-de-Marne):EdTec& Doc Edmédicales internationales; 2003. xxii+356. (Monographies de microbiologie).
- [248] McLellan LK, Hunstad DA. Urinary Tract Infection: Pathogenesis and Outlook. *Trends Mol Med*. nov 2016;22(11):946-57
- [249] Croxen, M et Finlay B. (2010). Molecular mechanisms of *Escherichia coli* pathogenicity. *Nat Rev Microbiol*, 8, 26–38.
- [250] Licitra, G. (2013). Etymologia: Staphylococcus. *Emerging Infectious Diseases*, 19(9), 1553.
- [251] Thomer, L., Schneewind, O., Missiakas, D., 2016. Pathogenesis of *Staphylococcus aureus* Bloodstream Infections. *Annu Rev Pathol* 11, 343–364.
- [252] Gajdács, M. (2020). Taxonomy and nomenclature of bacteria with clinical and scientific importance: current concepts for pharmacists and pharmaceutical scientists. *Acta pharmaceutica Hungarica*. 89. 99-108.
- [253] Rebiahi, S. A. (2012). Caractérisation de souches de *Staphylococcus aureus* et étude de leur antibiorésistance au niveau du centre hospitalo-universitaire de Tlemcen. Thèse de doctorat. Laboratoire de Microbiologie Appliquée à l'Agroalimentaire, au Biomédical et à l'Environnement. Université de Tlemcen, Algérie. 131p.
- [254] Delarras, C. (2014). Pratique en microbiologie de laboratoire. *Lavoisier, France*.
- [255] Alioua, M.A. (2015). Les Staphylocoques : sensibilité aux antibiotiques et profil moléculaire de *Staphylococcus aureus* Résistant à la Méricilline. Thèse de doctorat. Faculté des Sciences. Université Badji Mokhtar – Annaba, Algérie. 223p
- [256] Touhami, A (2017). Etude chimique et microbiologique des composants des huiles essentielles de différents genres *Thymus* récoltées dans les régions de l'Est Algérien pendant les deux périodes de développement. Université de Badji Mokhtar Annaba. 2019
- [257] Hachemi, A., Zenia, S., Denia, M. F., Guessoum, M., Hachemi, M. M., Ait-Oudhia, K. (2019). Epidemiological study of sausage in Algeria: Prevalence, quality assessment, and

antibiotic resistance of *Staphylococcus aureus* isolates and the risk factors associated with consumer habits affecting foodborne poisoning. *Veterinary world*, 12(8), 1240–1250.

[258] Robert, D. (2013). *Staphylococcus aureus* résistant à la métiline (SARM) : généralités, antibiotiques actifs, résistances acquises, et implication en pathologie communautaire illustrée par l'exemple des infections acquises au cours de la pratique sportive. Thèse de doctorat . Université d'Angers, France.126p.

[259] Angandza, G.S. (2012).Recherche des souches de *Staphylococcus aureus* et *pseudintermedius* résistant à la métiline dans les muqueuses anale et nasale de chiens consultés dans les cabinets vétérinaires de Dakar (Sénégal). Diplôme d'état .Ecole inter - états des sciences et médecine vétérinaires. Université cheikh AntaDiop de Dakar, Sénégal.104p.

[260] Kobayashi, S. D., Malachowa, N., &DeLeo, F. R. (2015). Pathogenesis of *Staphylococcus aureus* abscesses. *The American journal of pathology*, 185(6), 1518-1527.

[261] Laverdure, F., Neulier, C., Sudant, J., Legriel, S., &Bruneel, F. (2014). Pneumopathie nécrosante fatale à *Staphylococcus aureus* sécréteur de leucocidine de Panton-Valentine. In *Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation* (Vol. 33, No. 11, pp. 596-599). Elsevier Masson.

[262] Delarras, C. (2014).Pratique en microbiologie de laboratoire. *Lavoisier, France*.

[263] Shallcross L J., Fragaszy E., Johnson A M., Hayward A C. (2013).The role of the Panton-Valentine leucocidin toxin in *staphylococcal* disease : a systematic review and meta-analysis. *Lancet Infect Dis*, 13: 43–54.

[264] Perez, P. (2013). Typage de *staphylococcus aureus* par MLVA : étude de faisabilité de la détection par HRM. Thèse de doctorat. Faculté de médecine de Nancy. Université de Lorraine, France.131p.

[265] Accarias, S. (2014). *Impact du phénotype des macrophages résidents sur la nature de la réponse inflammatoire précoce lors d'une infection par Staphylococcus aureus* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

[266] Euzéby J.P., Tindall B.J. (2004).Valid publications of new names or new combinations: making use of the Validation Lists. *ASM News*, 70, 258- 259.

[267] Orsi, R.H., and Wiedmann, M. (2016). Characteristics and distribution of *Listeria* spp., including *Listeria* species newly described since 2009. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 100, 5273–5287.

[268] Núñez-Montero, K., Leclercq, A., Moura, A., Vales, G., Peraza, J., Pizarro-Cerdá, J., and Lecuit, M. (2018). *Listeria costaricensis* sp. nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 68, 844–850.

- [269] Schardt, J., Jones, G., Müller-Herbst, S., Schauer, K., D’Orazio, S.E.F., and Fuchs, T.M. 171 (2017). Comparison between *Listeria sensu stricto* and *Listeria sensu lato* strains identifies novel determinants involved in infection. *Sci. Rep.* 7, 17821.
- [270] Vivant, A. L. (2014). Persistence et adaptation de *Listeria monocytogenes* dans le sol: Rôle du système de communication Agr - Doctoral dissertation, Université de Bourgogne.
- [271] Renier, S., Hébraud, M., Desvaux, M. (2011). Molecular biology of surface colonization by *Listeria monocytogenes*: an additional facet of an opportunistic Gram-positive foodborne pathogen. *Environ. Microbiol.* 13: 835-850.
- [272] Orgaz, B., Puga, C.H., Martinez-Suarez, J.V., SanJose, C. (2013). Biofilm recovery from chitosan action: A possible clue to understand *Listeria monocytogenes* persistence in food plants. *Food Control* 32: 484-489.
- [273] Pasquier, L. É. N. A., & Chuard, C. (2017). Infections à *Listeria monocytogenes*. *Rev Med Suisse*, 13, 1737-40.
- [274] Osman, K. M., Kappell, A. D., Fox, E. M., Orabi, A., & Samir, A. (2020). Prevalence, Pathogenicity, Virulence, Antibiotic Resistance, and Phylogenetic Analysis of Biofilm Producing *Listeria monocytogenes* Isolated from Different Ecological Niches in Egypt: Food, Humans, Animals, and Environment. *Pathogens*, 9(1), 5
- [275] Skowron, K., Wałęcka-Zacharksa, E., Grudlewska, K., Wiktorczyk, N., Kaczmarek, A., Gryń, G., & Gospodarek-Komkowska, E. (2019). Characteristics of *Listeria monocytogenes* strains isolated from milk and humans and the possibility of milk-borne strains transmission. *Polish Journal of Microbiology*, 68(3), 353.
- [276] Abdeen, E. E., Mousa, W. S., Harb, O., Fath-Elbab, G. A., Nooruzzaman, M., Gaber, A., & Abdeen, A. (2021). Prevalence, AntibioGram and Genetic Characterization of *Listeria monocytogenes* from Food Products in Egypt. *Foods* 10(6), 1381.
- [277] Donovan, S. (2015). Listeriosis: a rare but deadly disease. *Clinical Microbiology Newsletter*, 37 (17), 135- 140.
- [278] Lyczak, J. B., Cannon, C. L., et Pier, G. B. (2000). Establishment of *Pseudomonas aeruginosa* infection: lessons from a versatile opportunist. *Microbes Infect.* 2 (9), 1051-60.
- [279] Chaker H. (2012). Régulation de l'adaptation de la bactérie *Pseudomonas aeruginosa* à son hôte : implication des métabolites du tryptophane .
- [280] Yeterian E. (2010). Base moléculaire de la maturation et de la sécrétion de la pyoverdine chez *Pseudomonas aeruginosa*. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg .p11

- [281] Achari N., Benchaita A., Benchikh el fegoun R. (2016). *Pseudomonas aeruginosa* au CHU de constantine. Mémoire pour le diplôme d'État de Docteur en Pharmacie : pharmacie. Constantine : Université de constantine3. p3.
- [282] Achari N., Benchaita A., Benchikh el fegoun R. (2016). *Pseudomonas aeruginosa* au CHU de Solbi S. (2013). Effet du repiquage de *Pseudomonas aeruginosa* sur les caractères morphologiques, biochimiques et sensibilité aux ATB. Thèse pour le diplôme d'État de Docteur en Pharmacie: pharmacie .Rabat : Université Mohammed 5 –souissi- . p6-11-12-13.
- [283] Science Source. « Find art america [en ligne] ». Find art america. 2016. Disponible sur:<https://fineartamerica.com/featured/1-mdr-pathogen-pseudomonas-aeruginosa-sciencesource.html>. 2016.
- [284] Magalhães, B., Valot, B., Abdelbary, M. M., Prod'Hom, G., Greub, G., Senn, L., & Blanc, D. S. (2020). Combining standard molecular typing and whole genome sequencing to investigate *Pseudomonas aeruginosa* epidemiology in intensive care units. *Frontiers in public health*, 8, 3.
- [285] Kerr KG., Snelling AM., (2009). *Pseudomonas aeruginosa*: a formidable and everpresent adversary. *J Hosp Infect* 73, 338-44.
- [286] Floret D. (2009). Immunization: process of elaborating guidelines and their evolution in France. *Ann Pharm Fr* 67, 219-223.
- [287] Pukatzki, S., Kessin, R. H. & Mekalanos, J. J. (2002). The human pathogen *Pseudomonas aeruginosa* utilizes conserved virulence pathways to infect the social amoeba *Dictyostelium discoideum*. *Proc Natl Acad Sci U S A* 99, 3159-3164.
- [288] Branski, L. K., Al-Mousawi, A., Rivero, H., Jeschke, M. G., Sanford, A. P. & Herndon, D. N. (2009). Emerging Infections in Burns. *Surg Infect (Larchmt)* 10, 389-397.
- [289] Carek, P. J., Dickerson, L. M. & Sack, J. L. (2001). Diagnosis and management of osteomyelitis. *Am Fam Physician* 63, 2413-20.
- [290] Tsang, C.-C., Y.M.Tang, J., K.P.Lau, S., & C.Y.Woo, P. (2018). Taxonomy and evolution of *Aspergillus*, *Penicillium* and *Talaromyces* in the omics era – Past, present and future. *Computational and Structural Biotechnology*, 197-210.
- [291] Ward O. P., Qin W. M., Dhanjoon J., Ye J., Sing A. 2006. Physiology and Biotechnology of *Aspergillus*. *Advances in Applied Microbiology* .58: 1-75.
- [292] Koji.Y., Wang.L., Makoto. M., Kazuko. N.(2001). Identification, classification and phylogeny of the *Aspergillus* section *Nigrin* inferred from mitochondrial cytochrome b gene. *FEMS Microbiology Letters* .200:241-246.
- [293] Bensmail S.(2012). Optimisation de la production de la protéase acide par *Aspergillus niger* sur milieu solide : purification et caractérisation. Thèse de magistère. Université M'hamed Bougara de Boumerdès. 41-46 p.

Pasqualotto, A. C. (2010). *Aspergillosis: From Diagnosis to Prevention*. New York: Ed Springer Science & Business Media.

[294] Patterson, T. F., McGinnis, M. R., and ed. (2009). The fungi :description. Site Doctor Fungus. Mycoses Study Group.

[295] Dijksterhuis, J., Wosten, H., (2013). Développement of *Aspergillus niger*. Studies in mycology, CBS-KNAW Fungal Biodiversity centre, Utrecht, the Netherlands an institute of the Royal Netherlands Academy of arts and sciences. 68p.

[296] Rahul.P., Jha S. N. (2014). Basics of the genus *Aspergillus*. *International Journal of Research in Botany*. 2:26-30.

[297] Pane.B., Sourabie. O., Philippe.A., Nikiem. A., Alfred. S., Traor.E. (2011). Caractérisation de souches d'*Aspergillus sp* isolées des grains d'arachides cultivées au Burkina Faso, Afrique de l'Ouest. *International Journal of Biological and Chemical Science*. 3: 1232-1249.

[298] Paula, J. S., Bryk, A., Jr., Lauretti, Filho A., and Romao, E. (2006). Secondary glaucoma associated with bilateral *Aspergillus niger* endophthalmitis in an HIV-positive patient: case report. *Arq Bras. Oftalmol.* 69[3], 395-397.

[299] Schuster, E., Dunn-Coleman, N., Frisvad, J. C., and Van Dijck, P. W. (2002). On the safety of *Aspergillus niger*--a review. *Appl Microbiol Biotechnol.* 59[4-5], 426-435.

[300] Yadav, A. N., Verma, P., Kumar, V., Sangwan, P., Mishra, S., Panjiar, N., ... & Saxena, A. K. (2018). Biodiversity of the genus *Penicillium* in different habitats. In *New and future developments in microbial biotechnology and bioengineering*. Ed. Elsevier, p: 3-18.

[301] Labbé, F., Babchia, S., Evreux, F., & Chenal, P. (2013). Isolement de *Geosmithia argillacea* chez un enfant atteint de mucoviscidose. *Journal de mycologie médicale*, 23(3), 176-178.

[302] Visagie, C. M., Houbraken, J., Frisvad, J. C., Hong, S. B., Klaassen, C. H. W., Perrone, G., ... & Samson, R. A. (2014). Identification and nomenclature of the genus *Penicillium*. *Studies in mycology*, 78, 343-371.

[303] Weber Jr, W. J., & Van Vliet, B. M. (1981). Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: overview and experimental comparisons. *Journal-American Water Works Association*, 73(8), 420-426.

[304] C. Ehrenbeck, K. Juttner, *Electrochim. Acta*; 41 (1996) 511.

[305] Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 » [archive], sur [www.chem.qmul.ac.uk](http://www.chem.qmul.ac.uk).

[306] De Olympus Fluorochrome Tabelle [archive].



[307] Wang Weilong and Fu Xiaobo. Efficient Removal of Cr(VI) with Fe/Mn Mixed Metal Oxide Nanocomposites Synthesized by a Grinding Method. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-8

[308] Ju Huang, Zhiyuan Zhang, Yuxue Wei, Lisheng Guo, Jiuyi Liu, Chenghua Zhang, Zhaoming Xue, Song Sun. Layered double hydroxides derived CuFe-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to long-chain hydrocarbons. *Chemistry of inorganic materials* 1(2023)10004

[309] Turlybekuly, A., Pogrebnjak, A. D., Sukhodub, L. F., Sukhodub, L. B., Kistaubayeva, A. S., Savitskaya, I. S., ... & Digel, I. (2019). Synthesis, characterization, in vitro biocompatibility and antibacterial properties study of nanocomposite materials based on hydroxyapatite-biphasic ZnO micro-and nanoparticles embedded in Alginate matrix. *Materials Science and Engineering: C*, 104, 109965.

[310] Ahmad, R., Ali, Z., Khan, A. A., & Rehman, N. U. (2020). Terbium extraction by functionalized surface: Experimental and DFT approach. *Adsorption*, 26(1), 117-125.

[311] M.Zelmatt, M.Ziani, 2015. Preparation de Matériaux Application A la Retention Du Tb (III). Université D Saida



# *Annexe*

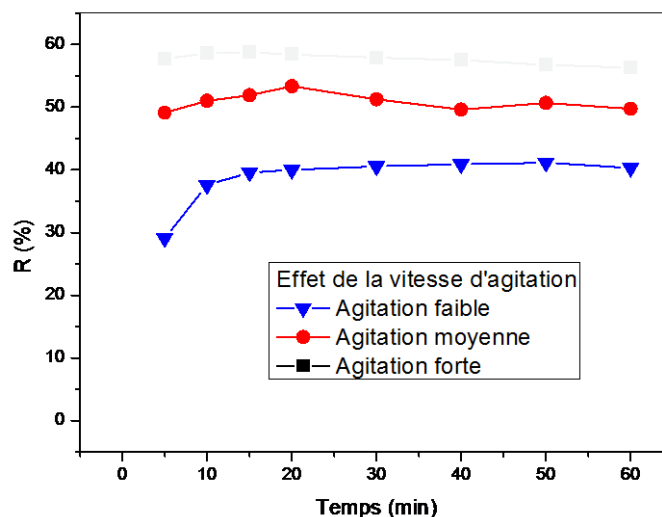
## Chapitre III : Etude paramétrique de la rétention du Tb(III) par trois matériaux

- I. ZnCuFe@FeCuS (OMM)
- II. ZnCuFe@FeS (OMM)
- III. ZnCuFe@magnétique

### I. Etude paramétrique de la rétention du Tb(III) par ZnCuFe@FeCuS (OMM)

#### I.1 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important dans les processus d'adsorption, elle joue un rôle primordial sur la cinétique d'adsorption à l'interface adsorbat-adsorbant. L'étude menée aux conditions suivantes :  $C_0 = 10^{-4}$  M,  $T = 24^\circ\text{C}$ ,  $V = 10\text{ml}$ ,  $m = 100\text{mg}$ , en faisant varier la vitesse de 200 à 1100 tr/min. Les résultats sont indiqués sur la **figure** ci-dessus qui montre que l'efficacité d'adsorption des ions Tb(III) augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Par conséquent, 1100 tr/min ont été choisis comme vitesse optimale pour d'autres expériences. L'adsorption maximale des ions métalliques étudiés est de l'ordre de 60%.

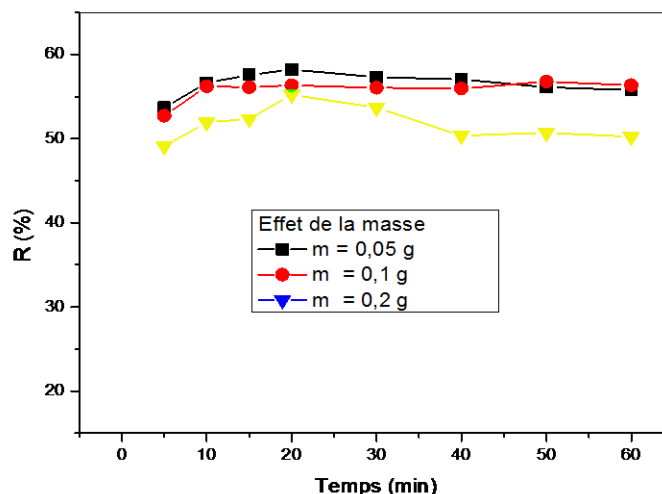


**Figure** : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de terbium par ZnCuFe@FeCuS (OMM)

#### I.2 Effet de la quantité du support

La quantité d'adsorbant est un autre paramètre important dans la mesure où il contrôle la capacité de l'adsorbant. L'effet de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption des ions Tb(III) à

partir de solutions aqueuses a été étudié à l'aide de différentes quantités d'adsorbant (0,05 ; 0.1 et 0,2 g) à des concentrations constantes de  $10^{-4}$  M.L es résultats sont présentés dans la **figure** ci-dessus .qui indique que l'efficacité d'élimination augmentait fortement à mesure que la dose de l'adsorbant diminuait.



**Figure :** l'effet de masse sur la rétention de terbium

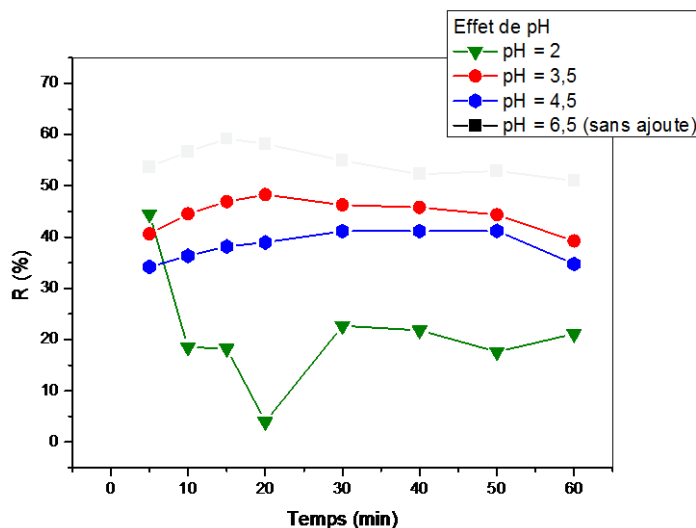
### I.3 Effet de la concentration

La capacité d'adsorption des produits synthétisés a été évaluée en solution par un test au terbium trivalent. Trois concentrations de Tb(III) ont été prises pour mesurer l'adsorption dans chaque cas ( $5 \cdot 10^{-4}$ ;  $2 \cdot 10^{-4}$  et  $10^{-4}$  M). La teneur en Tb(III) restante dans les échantillons de surnageant a été déterminée par spectrophotométrie. La **figure** ci-dessus qui montre le pourcentage d'élimination du Te (III) obtenu avec  $10^{-4}$  M.

**Figure :** l'effet de la concentration sur la rétention de terbium

### I.4 Effet de pH

Le pH de la solution est considéré comme le paramètre de contrôle le plus important dans le processus d'adsorption, nous avons fait varier l'acidité de la phase aqueuse par l'addition de l'Acide chlorhydrique. La **figure** ci-dessus montre l'effet du pH de la solution lors de l'élimination de Tb(III) par **ZnCuFe@FeCuS (OMM)**. Les expériences ont été menées dans un intervalle de pH allant de 2 jusqu'à 6.5.



**Figure :** Effet du pH sur la rétention de terbium.

Il a été observé les résultats obtenus que l'élimination de Tb (III) était fortement dépendante du pH de la solution qui affectait la charge superficielle du sorbant.

### I.5 Effet de la force ionique

Un autre paramètre à prendre en compte est l'influence de la présence d'autres ions sur l'adsorption. Cela est lié à un effet de compétition ainsi qu'à un rôle joué par la force ionique du milieu.

On prépare 3 solutions de concentration initiale égale à  $10^{-4} M$  et on ajoute à chaque solution une masse de l'acétate de sodium et de nitrate de sodium tel que la concentration de ces derniers varie de (0,01, 0,1 et 1 M). Nous procédons de la même manière et les mêmes conditions opératoires que pour la vitesse d'agitation. Les résultats de cette étude sont présentés dans les **figures** ci-dessus qui indiquent que le rendement maximale a été obtenu sans ajout de aucun sel.

#### I.5.1 Effet de l'ajout de $\text{NaNO}_3$

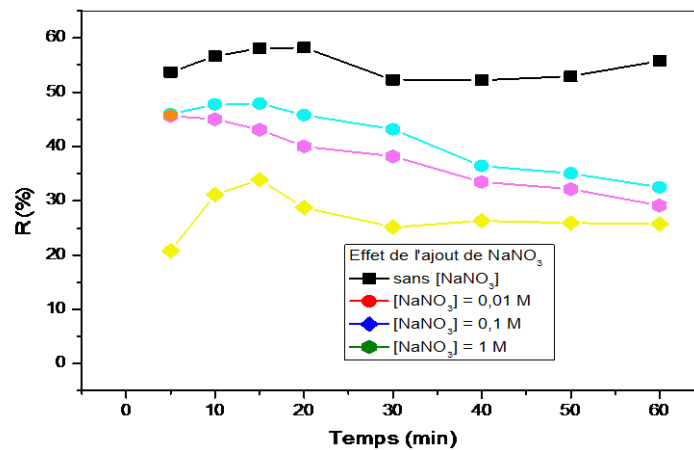


Figure : Effet de l'ajout de NaNO<sub>3</sub> sur la rétention de terbium

### I.5.2 Effet de l'ajout de CH<sub>3</sub>COONa

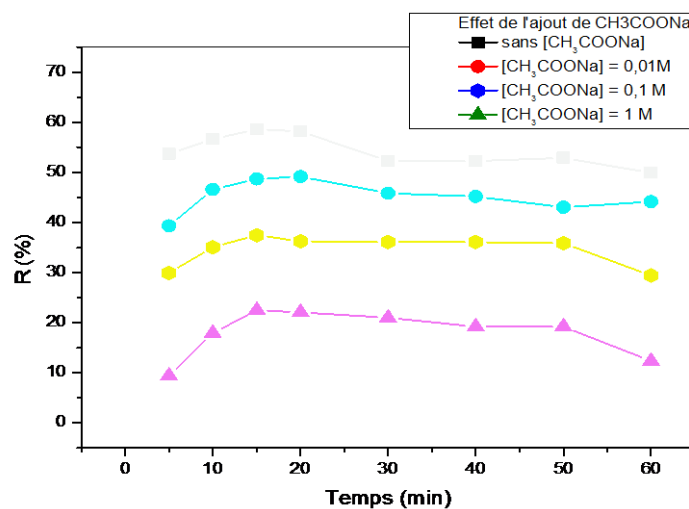


Figure : Effet de l'ajout de CH<sub>3</sub>COONa sur la rétention de terbium

### I.6 Effet de la température

L'influence de la température est un facteur important dans la mesure où il est nécessaire de déterminer si le processus d'adsorption en cours est naturellement endothermique ou exothermique. Dans ce but, des études d'adsorption du Tb(III) sur **ZnCuFe@FeCuS (OMM)** ont été réalisées à différentes températures (24 ; 34 ; 44 et 54 °C). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure ci-dessus ce qui indique que le taux d'adsorption de Tb (III) augmente avec la diminution de la température et que l'adsorption maximale est obtenue à 24 °C donc l'adsorption de Tb (III) est un processus exothermique.

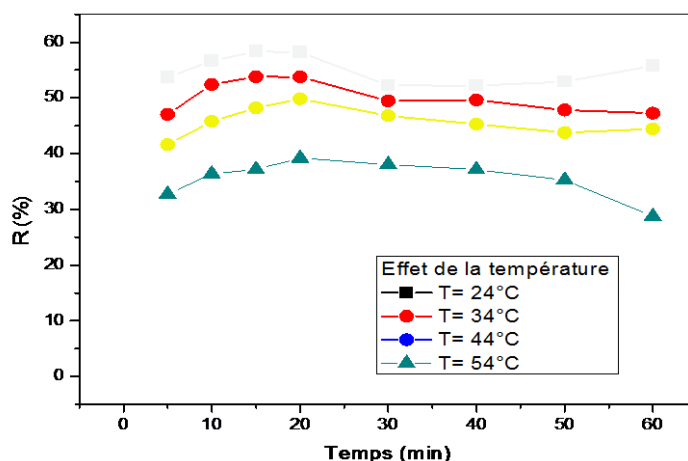


Figure : Effet de la température sur la rétention de terbium

## II. Etude de la rétention du Tb(III) par ZnCuFe@FeS (OMM)

### II.1 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est l'un des paramètres les plus importants dans les processus d'adsorption. L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Tb (III) par **ZnCuFe@FeS (OMM)** a été étudié dans la gamme 200-1100 tr/min pendant une durée allant de 5 à 60 min avec une masse d'adsorbant de 0,1 g à des concentrations fixes de  $10^{-4}$  M. Les résultats obtenus sont donnés dans la **figure** ci-dessus qui montre que l'efficacité d'adsorption de Tb (III) augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation (1100 t/min). L'adsorption maximale des ions métalliques étudiés est de l'ordre de 70%.

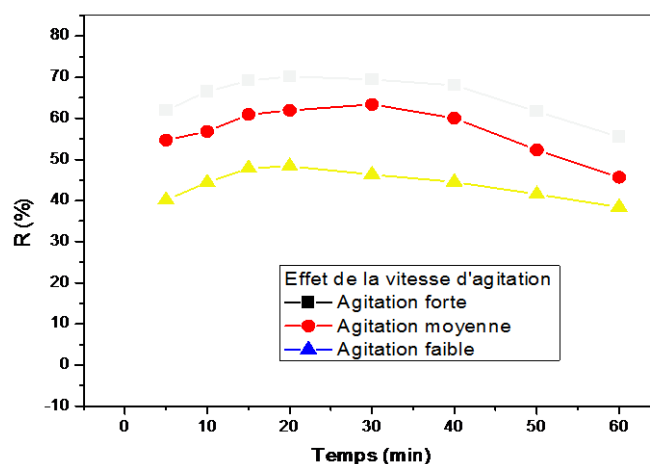
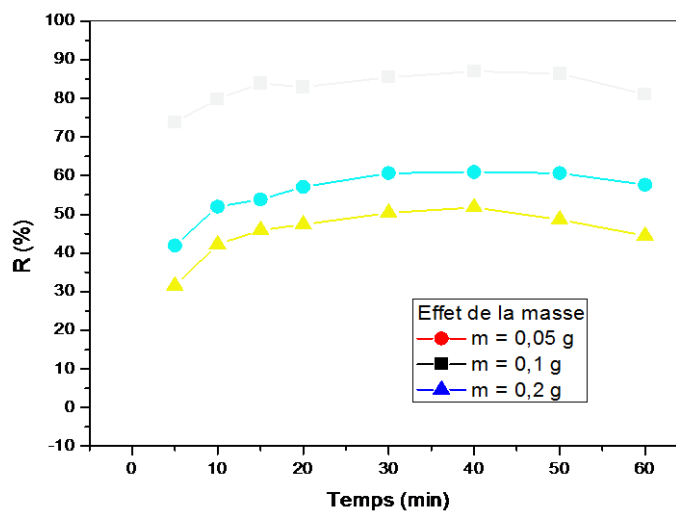


Figure : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de terbium par **ZnCuFe@FeS (OMM)**



## II.2 Effet de la quantité du support

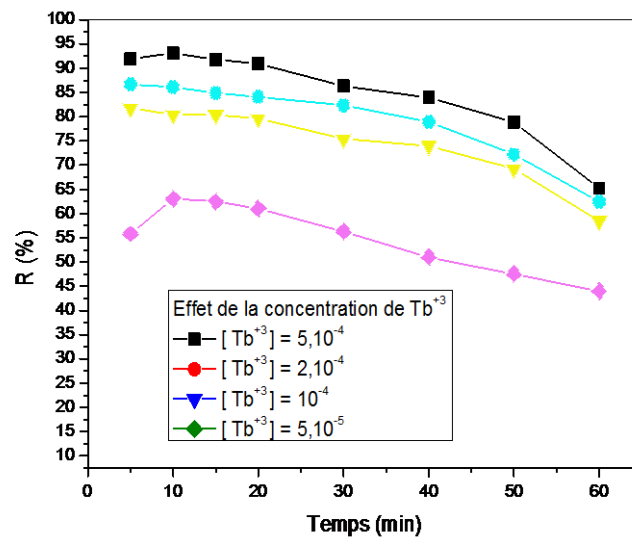
L'effet de masse sur l'adsorption de Tb (III) est réalisée en prenant des solutions de concentrations fixes de  $10^{-4}$  M et de même volume et de différentes quantités de **ZnCuFe@FeS (OMM)** (0.05 ; 0.1 et 0.2 g). Les résultats de cette étude sont présentés dans La **figure** ci-dessus qui montre que le rendement maximum de 86,99% est obtenu avec 0,1 g de support et avec une vitesse d'agitation forte.



**Figure :** l'effet de masse sur la rétention de terbium

## II.3 Effet de la concentration

Quatre concentrations de Tb(III) ( $5.10^{-4}$ ;  $2.10^{-4}$ ;  $10^{-4}$  et  $5.10^{-5}$  M) ont été utilisées pour mesurer l'adsorption dans chaque cas. Les résultats sont représentés sur La **figure** ci-dessus qui indique que le rendement maximum de 93,15 % est obtenu avec la concentration la plus élevée  $5.10^{-4}$  M.

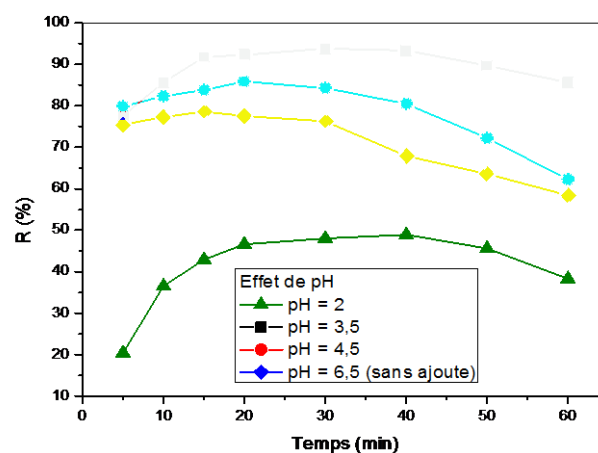


**Figure :** l'effet de la concentration sur la rétention de terbium.

#### II.4 Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption pour cela on a étudié son influence dans les conditions suivantes ( $m = 100$  mg,  $V = 10$  ml,  $T = 24$  °C,  $C_i = 5.10^{-4} M$ ). Dans cette étude nous faisons varier le pH initial de 2 à 6.5, qui a été ajusté avec HCl concentrée.

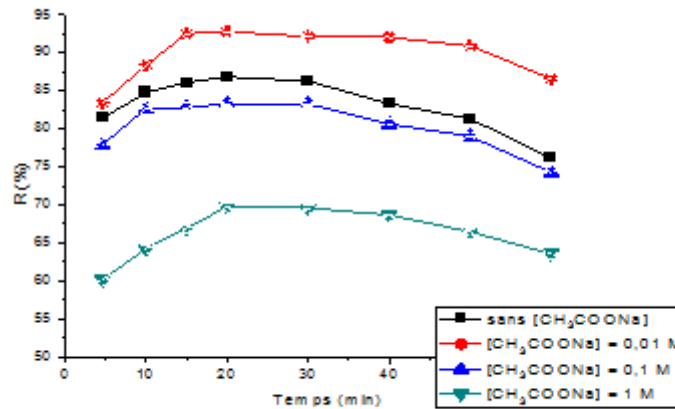
Le but principal est la détermination du pH favorable pour l'adsorption. Les résultats sont illustrés sur La **figure** ci-dessus qui montre que les rendements de la rétention du Tb (III) augmentent avec la diminution du pH, une valeur maximale de 93,78% est atteinte pour un pH égal à 3.5. Ce qui explique que l'acidité améliore l'extraction du Tb (III).



**Figure :** Effet du pH sur la rétention de terbium

## II.5 Effet de la force ionique

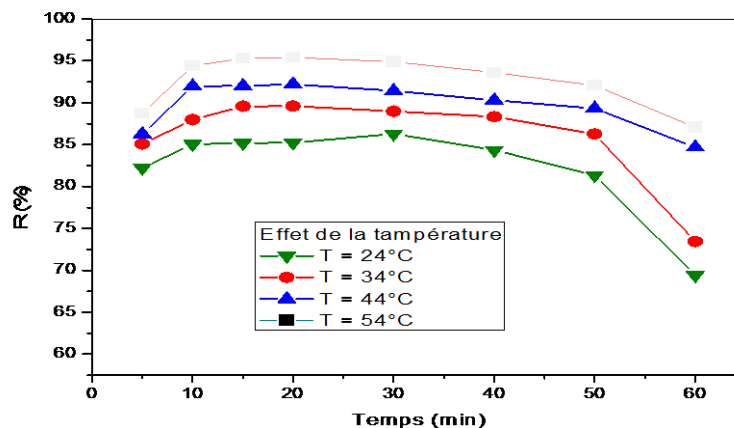
Nous avons fait modifier la force ionique de la phase aqueuse par l'addition de nitrate de sodium  $CH_3COONa$  à des concentrations différentes 0.01, 0.1 et 1 M ; afin d'étudier son effet sur le rendement d'extraction du Tb (III). Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure** ci-dessus .D'après les résultats le meilleur rendement obtenu avec 0.01 M de sel.



**Figure :** Effet de l'ajout de  $CH_3COONa$  sur la rétention de terbium.

## II.6 Effet de température

La température a un effet prononcé sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'effet de la température sur le rendement d'adsorption a été étudié dans le domaine de température de (24 à 54°C). Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure** ci-dessus qui montre que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température et que l'adsorption maximale est obtenue à 54 °C donc l'adsorption de Tb (III) est un processus endothermique.

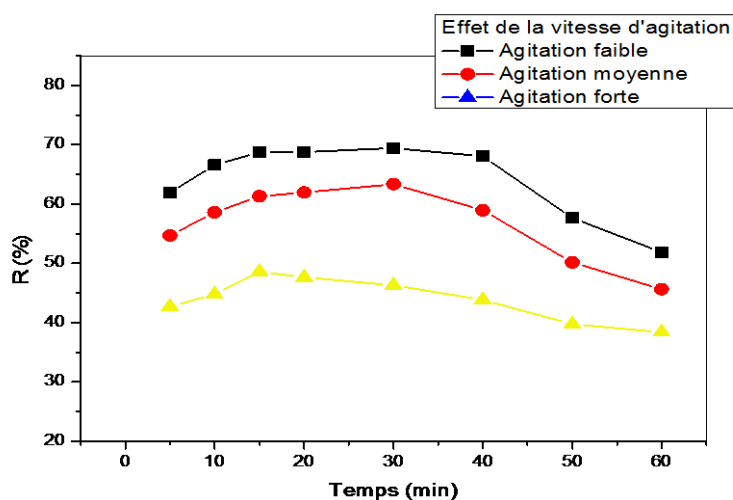


**Figure :** Effet de la température sur la rétention de terbium

### III. Etude de la rétention du Tb(III) par ZnCuFe@magnétique

#### III.1 Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Tb (III) par le matériau **ZnCuFe@magnétique** a été étudié dans la gamme 200-1100 tr/min pendant une durée allant de 5 à 60 min avec une masse d'adsorbant de 0,1 g à des concentrations constantes de  $10^{-4}$  M. Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure** ci-dessus qui indique que l'efficacité d'adsorption de Tb (III) a été obtenue à 30 min avec une agitation de 200 tr/min par le matériau **ZnCuFe@magnétique** et Le rendement d'adsorption maximal est de 69,43 %. Cette vitesse sera maintenue pour la suite de notre expérimentation.



**Figure :** Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de terbium par **ZnCuFe@magnétique**

#### III.2 Effet de la quantité du supporte

L'étude de cet effet a été étudiée pour trois quantités différentes des **ZnCuFe@magnétique** (0,05, 0,1 et 0,2 g) à une concentration fixes de solution aqueuse de Tb (III). Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure** ci-dessus ce qui montre que le meilleur rendement (76,26 %) a été obtenu avec une masse de matériau 0.2 g.

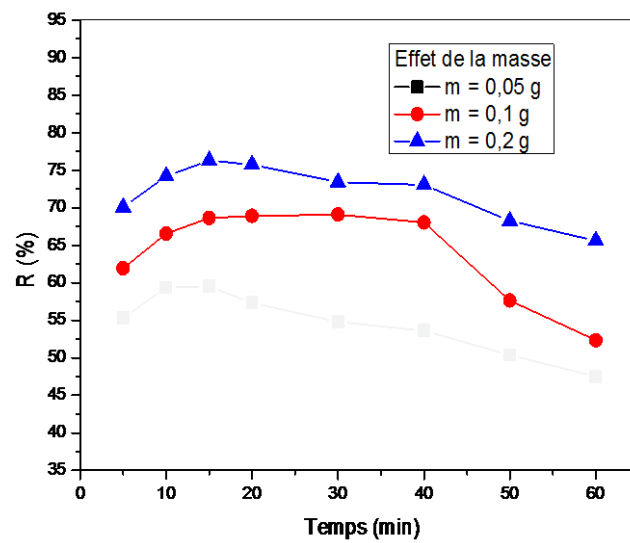


Figure : l'effet de masse sur la rétention de terbium

### III.3 Effet de la concentration

L'étude de cet effet a été étudiée pour quatre différentes concentrations de Tb (III) ( $5 \cdot 10^{-4}$  ;  $2 \cdot 10^{-2}$  ;  $10^{-4}$  et  $5 \cdot 10^{-5}$  M). les résultats ont été présentés dans la **figure** ci-dessus ce qui indique que plus la concentration est élevée, plus l'efficacité d'adsorption du Tb(III) est élevée.

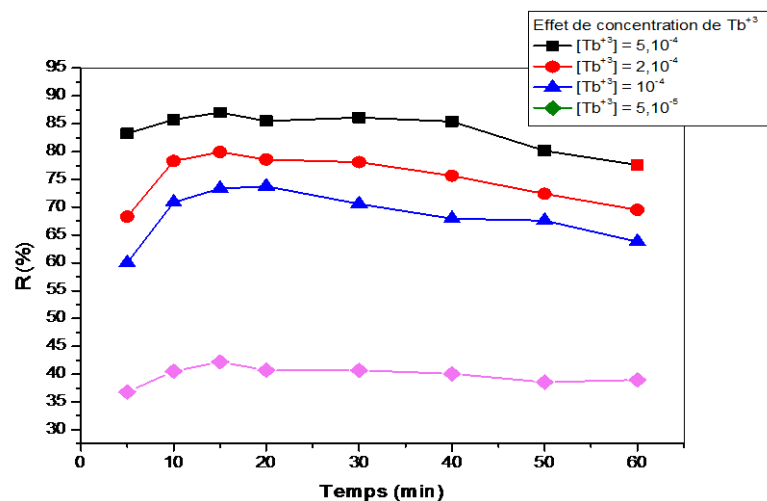


Figure : Effet de la concentration sur la rétention de terbium

### III.4 Effet du pH

Pour évaluer l'influence du pH sur le rendement d'extraction du Tb (III), nous avons fait varier l'acidité de la phase aqueuse par l'addition de l'Acide chlorhydrique. Les autres conditions opératoires ont été fixées comme précédemment. Les résultats sont illustrés sur la **figure** ci-dessus qui indique que les rendements d'extraction du Tb (III) augmentent avec l'augmentation du pH, une valeur maximale de 87,89 % est atteinte pour un pH égal à 6.5.

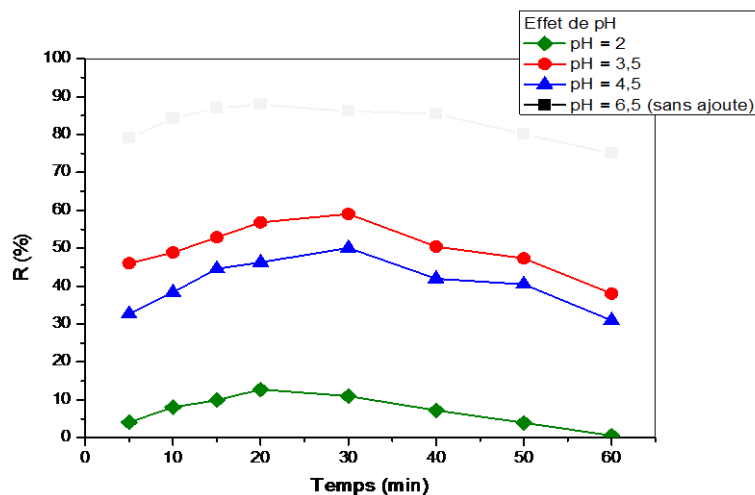
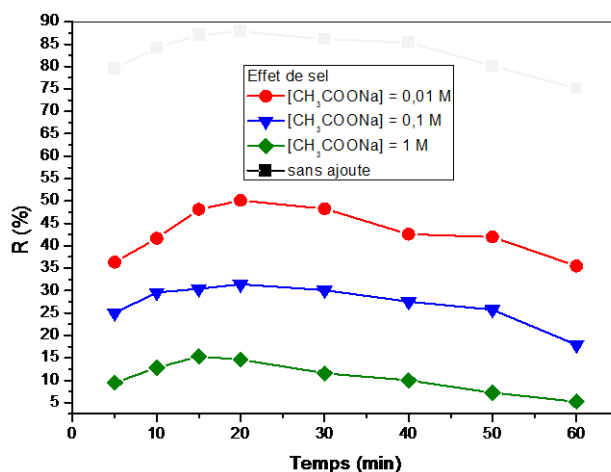


Figure : Effet du pH sur la rétention de terbium

### III.5 Effet de la force ionique

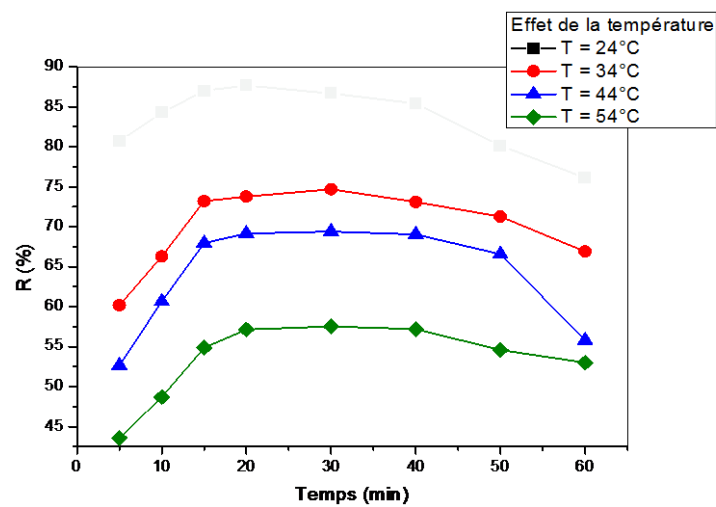
On a fait varier la concentration de  $CH_3COONa$  (0.01 ; 0.1 et 1 M), ajouté dans la solution aqueuse de Tb (III) à  $5 \cdot 10^{-4}M$ . Les masse du ZnCuFe@magnétique ont été fixée à 0.2 g, Les résultats de cette étude, dans la **figure** ci-dessus qui indique que l'ajout de sel n'améliore pas le rendement de la rétention du Tb (III).



**Figure :** Effet de l'ajout de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sur la rétention de terbium

### III.6 Effet de température

L'effet de la température sur la rétention du Tb (III) par le matériau **ZnCuFe@magnétique** a été étudié dans la gamme de température de (24 à 54°C). Les résultats ont été présentés dans la **figure** ci-dessus .qui montre que plus la température est élevée, le rendement d'adsorption de Tb (III) diminué donc l'adsorption Tb (III) est un processus exothermique.

**Figure :** Effet de la température sur la rétention de terbium