

N°d'ordre :

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté des Sciences**

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat de 3^{ième} Cycle

Spécialité : Chimie pour l'environnement

Filière : Chimie

Par :

ZIANI HANANE

Thème :

**Synthèse et préparation des matériaux, Application à la rétention
de certains effluents**



Thèse soutenue le 26 /05/2022 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	BENALI Omar	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	KAID M'hamed	Prof.	Université de Saida- Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	MERINE Houaria	Prof.	Université Djilali Liabes- Sidi Bel Abbes	Examinatrice
04	ZIZI Zahia	Prof.	Université Djilali Liabes- Sidi Bel Abbes	Examinatrice
05	RAMDANI Amina	Prof	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examinatrice
06	AMMAM Abdelkader	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur

Remerciements

D'abord je remercie le bon DIEU qui dans sa miséricorde nous a donné santé, courage, volonté et beaucoup de force pour que nous puissions mener à bien ce modeste travail.

*Tous le respect et les mots de remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **Kaid M'hamed**, chef d'équipe du laboratoire de chimie pour l'environnement à l'université de Saida, pour son soutien, sa gentillesse, ses aides, ses précieux conseils scientifiques et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail. Son goût profond pour une science claire et rigoureuse restera pour moi un exemple.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur **Benali Omar**, Professeur - à l'université de Saida, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis très honorée de la présence de Madame **Merine Houaria**, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, et je la remercie d'avoir bien voulu accepter de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*Je voudrais remercier à Madame **Zizi Zahia**, Professeur à l'université de Sidi Bel Abbes, pour avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que de m'avoir permis de mener cette thèse dans les meilleures conditions.*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Madame **RAMDANI AMINA**, Professeur à l'université de Saida, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur **AMMAM ABDELKADAR**, Maître de conférences à l'université de Saida, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.*

En fin, J'adresse aussi mes remerciements aux mes collègues de laboratoire de recherche et tous les personnels responsables du département de chimie, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

Je remercie à mes parents pour leur soutien sans faille depuis toujours. Ils me tiennent à cœur d'insister sur l'extrême importance de leur présence, qui ont toujours été une merveilleuse source de réconfort et tendresse.

Dédicaces



Pour mes très chers parents :

Pour vos encouragements.

Pour vos très beaux efforts.

Je vous dédie ce travail,

Aux personnes qui me sont très chères :

Mes chers frères

Mes adorables sœurs : Sofia ,Ikrem, ,Jihane

Toutes mes amies : Djamelia.I, Asmaa.A,Noria.B

Leurs soutiens et les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés m'ont été précieux

Tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Ziani Hanane

ABREVIATIONS

Hg²⁺: Ion mercurique

Zn²⁺ :Ion Zinc

Cd²⁺ :Ion cadmium

Pb²⁺ :Ion Plomb

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

tpm: tour par minute

HDL: Hydroxyde Double Lamellaire

PNA :plante naturelle d'atriplex

PNF :plante naturelle de feuille de figue

CAF :charbon actif à base de feuille de figue

CAA :charbon actif à base d'atriplex

HT: Hydrotalcite

pH: Potentiel hydrogène

Me: Micro-émulsion

Q_a: Quantité adsorbée

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

m : Masse de l'adsorbant en gramme

V : Volume prélevé de la solution

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

b: Constante de Langmuir

R_L : Facteur de séparation

K_F: Constante d'équilibre de Freundlich

R_L : le facteur de séparation de Langmuir

ξ : le potentiel de Polanyi

E : L'énergie de sorption

V_m : Volume adsorbé au complètement de la monocouche

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

t: Temps de contact

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

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

α : le taux d'adsorption initial

β : la constante de désorption

K_d: Coefficient de distribution

R: Constante des gaz parfaits

T: Température

ΔH: Enthalpie

ΔS: Entropie

ΔG: Energie libre

I: Intensité du faisceau émergent

I₀: Intensité du faisceau incident

ABREVIATIONS

A: Absorbance.

$\epsilon\lambda$: 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

XO (III): Xylenol III

OG : oxyde de graphène

R: Rendement

TPA: acide taurinylphosphonique

DDPA: acide diamino dodecylphosphonique

phPA : acide phytique phosphonique

BM : Bleu de Méthylène

FTIR: Fourier Transformed Infrared Spectroscopy.

Liste des figures

Figure	Titre	page
01	Table périodique des éléments	06
02	Utilisations des pesticides dans le monde	30
03	Combinaison possible entre cation métallique pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire	33
04	Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite	34
05	Représentation schématique de l'échange anionique dans les hydroxydes double lamellaire	38
06	Principe de la reconstruction (effet de mémoire)	38
07	Représentation schématique d'une synthèse par microémulsion inverse	39
08	Domaine d'applications des HDLs	43
09	Mécanisme d'adsorption des métaux lourds dans les adsorbants de carbone	48
10	Charbon actif en poudre	49
11	Charbon actif granulé	49
12	Charbon actif en extrude	50
13	Réaction de type rencontré lors l'activation physique	51
14	Représentation schématique de la structure du charbon actif	53
15	Représentation de la structure poreuse de charbon actif	53
16	Préparation de l'oxyde de graphène	56
17	Phénomène d'adsorption	60
18	Classes des isothermes d'après Gilles et al cité par Naib	62
19	Modèle d'adsorption en monocouche	64
20	Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir	64
21	Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich	65
22	Modèle multicouche	66
23	différents mécanismes impliqués dans le phénomène de labiosorption	71

24	Schématisation de la biosorption	72
25	Exemples de bactéries couramment rencontrées dans la nature	74
26	Morphologie des bactéries	75
27	Structure moléculaire de la paroi des Gram négatives et positives	77
28	Halo Test	78
29	Courbe d'étalonnages des métaux étudiés et du pesticide	98
30	Schéma représentant le principe de la diffraction	100
31	Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques	100
32	Schéma d'un appareil IRTF	101
33	Schéma d'un Microscope Electronique à Balayage	104
34	Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde	105
35	Schéma d'un spectrophotomètre	105
36	La loi de beer lambert	106
37	Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL	111
38	Spectre FTIR des HDLs :a) Mg-Al-LDH ;b) Mg-Al-TPA ;c) Mg-Al-phPA	115
39	Spectre DRX du Mg/Al-HDL, Mg/Al-TPA et Mg/Al-PhPA	116
40	Images MEB des HDLs :a)Mg-Al-LDH ;b)Mg-Al-TPA ;c)Mg-AL-phPA	118
41	Spectre FTIR du Zn-Al-LDH et Zn-Al-DDPA.	120
42	Spectres DRX du Zn-Al HDL et Zn-Al-DDPA	121
43	Schéma représentative de la microémulsion	122
44	Spectre FTIR du Zn-Al (Me)	123
45	Spectre DRX du Zn-Al (ME)	124
46	MEB du Zn /AL(Me)	125
47	DRX du Graphite	126
48	DRX d'OG	127
49	FITR d'OG	128
50	MEB du Graphite	129
51	MEB d'OG	129

52	Les biomatériaux à l'état brut	130
53	Biomatériaux traités	131
54	Charbon actif à base de :(a) feuille de figue(CAF) ;(b) ArtiplexCAA	132
55	Spectre FTIR des biosorbants naturels	136
56	Spectre FTIR des charbons actifs	137
57	Spectre DRX des biosorbants	138
58	MEB des biosorbants	139
59	Valeurs de l'indice d'iode et la surface spécifique accessible au BM les adsorbants étudiés.	142
60	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Cd(II) et Hg(II) par Mg-Al-TPA	143
61	Effet de la quantité du support Mg-Al-TPA sur la rétention du Hg(II) et Cd(II)	144
62	Effet de la concentration sur la rétention du Cd(II) et Hg(II) par Mg-Al-TPA	144
63	Effet du pH sur la rétention du Hg(II) et Cd(II) par Mg-Al-TPA	145
64	Effet de la force ionique sur la rétention du Hg(II) et Cd(II) par Mg-Al-TPA	146
65	Effet de la température sur la rétention de Hg(II) et Cd(II) par Mg-Al-TPA	146
66	Evolution du Ln Kd en fonction de 1 /T	147
67	isotherme d'adsorption des ions métalliques par Mg-Al-TPA	148
68	Effets des cycles successifs d'adsorption-désorption sur la réutilisabilité du matériel Mg-Al-TPA préparé.	151
69	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du propoxur	152
70	Effet de la concentration du pesticide sur le rendement de la rétention	152
71	Effet de la quantité du support sur la rétention du propoxur.	153
72	Effet du pH sur le rendement de la rétention du propoxur.	153
73	Effet de l'ajout de sel sur le rendement de la rétention du propoxur.	154
74	Effet de la température sur le rendement de la rétention du propoxur ,	155
75	Evolution du Ln Kd en fonction de 1 /T	155

76	Isotherme d'adsorption du pesticide propoxur.	156
77	A) Linéarisation de Langmuir. B) Linéarisation de Freundlich. C) Linéarisation de Temkin . D) Linéarisation de Dubinin- Radushkevich .	157
78	A) Linéarisation du pseudo premier ordre. B) Linéarisation du pseudo deuxième ordre. C) Linéarisation du Elovich .	159
79	Effets des cycles successifs d'adsorption-désorption sur la réutilisabilité des matériaux (Zn-Al(Co) et Zn-Al(Me)	160
80	Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Cd(II) et Hg(II) par GO	161
81	Effet de la concentration sur la rétention du Cd(II) et Hg(II) par GO	161
82	Effet de la quantité du support l'oxyde de graphène(GO) sur la rétention du Hg(II) et Cd(II).	162
83	Effet du pH sur la rétention du Hg(II) et Cd(II) par GO	162
84	Effet de la force ionique sur la rétention du Hg(II) et Cd(II) par GO	163
85	Effet de la température sur la rétention de Hg(II) et Cd(II) par GO	163
86	Evolution of the Ln Kd in function of 1 /T	164
87	isotherme d'adsorption des ions métalliques par GO	165
88	A) Linéarisation de Langmuir. B) Linéarisation de Freundlich. C) Linéarisation de Temkin . D) Linéarisation de Dubinin- Radushkevich .	165
89	A) Linéarisation du pseudo premier ordre. B) Linéarisation du pseudo deuxième ordre. C) Linéarisation du Elovich .	167
90	Effets des cycles successifs d'adsorption-désorption sur la réutilisabilité du matériel GO préparé.	168
91	Effet de temps d'agitation sur la rétention du pb(II) et Zn(II) par les biosorbants	169
92	Effet de la quantité du support sur la rétention du Pb(II) et Zn(II)	169
93	Effet de la concentration sur la rétention du pb(II) et Zn(II) par les biosorbants	170
94	Effet du pH sur la rétention du pb(II) et Zn(II) par les biosorbants	170
95	Effet de la force ionique sur la rétention du pb(II) et Zn(II) par les biosorbants	171
96	Effet de la température sur la rétention de pb(II) et Zn(II) par les biosorbants	171
97	Evolution du Ln Kd en fonction de 1 /T	172
98	Isothermes d'adsorption des ions métalliques par les biomatériaux	173
99	Effets des cycles successifs d'adsorption-désorption sur la réutilisabilité Des biomatériaux préparés.	176

100	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre la E.Coli	180
101	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre la Streptocoque.	181
102	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre la Bacillus.	182
103	Histogramme représente les zones d'inhibition des souches bactériennes d'Escherichia Coli.	185
104	Histogramme représente les zones d'inhibition des souches bactériennes de la Bacillus.	185
105	Histogramme représente les zones d'inhibition des souches bactériennes de la Streptocoque.	186

Liste des Schémas

Schéma	Titre	page
01	La structure du propoxur	30
02	Méthodes de la synthèse usuelles des HDLs	40
03	La structure de la cellulose	45
04	Structure de l'hémicellulose	46
05	Illustration schématique des unités formant la lignine	46
06	Représentation schématique de la structure de charbon actif	52
07	Structure schématique d'oxydation d'une feuille de graphène pour former de l'oxyde de graphène	57
08	Illustration schématique de la synthèse d'oxyde de graphène par oxydation chimique en utilisant les méthodes de Brodie, Staudenmaier et Hummer	57
09	Structure del'orange xylénol	108
10	Structure du zincon	108
11	Molécule de l'acidetaurinylphosphonique	111
12	Structure de l'acide phytique	113
13	Structure de la molécule de l'acide diamino dodecylphosphonique	119
14	Schéma présente les étapes d'activation du charbon	133

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
01	Principaux éléments métalliques essentiel et non-essentiels	06
02	Flux des métaux lourds dans l'environnement	08
03	Propriétés physicochimiques du mercure	10
04	Propriétés physicochimiques du cadmium	14
05	Domaines utilisateurs du cadmium et les pourcentages d'utilisations	16
06	Caractéristiques physicochimiques du plomb	18
07	Caractéristiques physicochimiques du zinc	21
08	Les différentes familles chimiques des pesticides	26
09	Valeur de fonction de l'anion de compensation	35
10	Nom formule et poly types de quelque minéraux de la famille des HDL	36
11	pH de précipitation et de redissolution d'hydroxydes de cation divalents et trivalent	37
12	Couple métallique M^{2+}/M^{3+}	40
13	Rapport molaire M^{2+}/M^{3+}	41
14	Capacité de rétention de plomb et du cadmium de quelque biosorbants	43
15	Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	47
16	Taille des pores et surface spécifiques des charbons actifs	54
17	Principales caractéristiques du charbon actif	54
18	les principales méthodes d'oxydation du graphite existant dans la littérature	58
19	Les principales différences entre la physisorption	61
20	Récapitulatif des isothermes proposées	68
21	Comparaison de la paroi Gram positif et Gram négatif	77
22	Les réactifs utilisés lors du travail expérimental	93
23	Matériels utilisés	94
24	Préparation des solutions tampons	95

25	Langueurs d'ondes et les coefficients de corrélation des courbes (droites) d'étalonnage	99
26	Les paramètres cellulaires des échantillons	116
27	Surface spécifique et la taille des pores du Mg/Al-HDL , Mg/Al-TPA et Mg/Al-phPA	117
28	Surface spécifique et la taille des pores du Zn-Al HDL et Zn-Al-DDPA	122
29	Surface spécifique et la taille des pores du Zn-Al (Me)	124
30	Les bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF d' OG.	128
31	Paramètre de carbonisation	132
32	Analyse immédiate des biomatériaux	134
33	Valeurs de l'indice d'iode et de bleu de méthylène pour les deux adsorbants	141
34	Paramètres thermodynamiques de la rétention des ions métalliques par Mg-Al-TPA à 298 K°	148
35	Modèles isothermes pour l'adsorption de Hg(II) et Cd(II) par Mg-Al-TPA	149
36	Constantes des modèles cinétiques lors de l'adsorption des ions mercure	150
37	Paramètres thermodynamiques de la rétention de propoxur	156
38	Modèles isothermes pour l'adsorption de propoxur	158
39	Constantes des modèles cinétiques lors de l'adsorption du propoxur	160
40	Paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion cadmium et mercure par l'oxyde de graphène .	164
41	Modèles isothermes pour l'adsorption de Hg(II) et Cd(II) par GO	166
42	Constantes des modèles cinétiques lors de l'adsorption des ions mercure	167
43	Paramètres thermodynamiques de la rétention des ions métalliques par les biosorbants à 298 K°	172
44	Modèles isothermes pour l'adsorption de Pb(II) et Zn(II) par les biosorbants	174
45	Constantes des modèles cinétiques lors de l'adsorption des ions métalliques par les biosorbants	175
46	Résultats des tests antibactériens des matériaux adsorbants contre les taches bactériennes.	183

SOMMAIRE

	Introduction générale	01
Partie A:	Revue bibliographique	
	Chapitre I: Aspects théoriques des effluents	
	Introduction	05
I-1	Les métaux lourds	05
I-1-1	Généralités sur les métaux lourds	05
I-1-1-1	Définition	05
I-1-1-2	Classification des métaux lourds	06
I-1-1-3	Origine des métaux lourds	07
I-1-1-4	Toxicité des métaux lourds	08
I-1-1-5	Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement	08
I-1-2	Aspect théorique sur le Mercure	09
I-1-2-1	Généralité	09
I-1-2-2	Description générale	09
I-1-2-3	Origine	11
I-1-2-4	Impact du mercure sur la santé et l'environnement	11
I-1-2-5	Utilisation	12
I-1-3	Aspect théorique sur le cadmium	13
I-1-3-1	Généralité	13
I-1-3-2	Description	13
I-1-3-3	Origine	14
I-1-3-4	Impact du cadmium sur la santé et l'environnement	15
I-1-3-5	Utilisation	16
I-1-4	Aspect théorique sur le plomb	17
I-1-4-1	Généralité	17
I-1-4-2	Description	17
I-1-4-3	Origine	18
I-1-4-4	Impact du Plomb sur la santé et l'environnement	19
I-1-4-5	Utilisation	20
I-1-5	Aspect théorique sur le zinc	20
I-1-5-1	Généralité	20
I-1-5-2	Description	21
I-1-5-3	Origine	21
I-1-5-4	Effet de zinc sur la santé et l'environnement	22
I-1-5-5	Utilisation	23
I-2	Les pesticides	23
I-2-1	Généralités sur les pesticides	23
I-2-2	Définition	23
I-2-3	Classification des pesticides	24
I-2-3-1	Les herbicides	24
I-2-3-2	fongicides	24
I-2-3-3	Les insecticides	25
I-2-4	Mode d'action	25
I-2-5	Toxicité	28
I-2-6	Effet des pesticides sur la santé et l'environnement	28
I-2-7	Applications	29
I-2-8	Le pesticide propoxur	30

SOMMAIRE

Chapitre II: les Agents extractants

	Introduction	31
II-1	HDLs	32
II-1-1	Historique	32
II-1-2	Définition	32
II-1-3	Structure Des HDLs	33
II-1-4	Les propriétés des HDLs	36
II-1-5	Méthodes de synthèse	36
II-1-6	Influence des conditions de synthèse des HDLs	40
II-1-6-1	Influence de la nature des couples métalliques (M^{2+}/M^{3+})	40
II-1-6-2	Influence du rapport molaire M^{2+}/M^{3+}	41
II-1-6-3	Influence de pH de la solution et la température de cristallisation	41
II-1-7	Application	42
II-2	Biomatériaux	43
II-2-1	Définition	43
II-2-2	Classification des biosorbants	44
II-2-2-1	Biosorbants d'origine aquatique	44
II-2-2-2	Biosorbants d'origine agro-industrielle	44
II-2-3	Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants	45
II-2-4	Applications des bio sor bants	47
II-2-5	Avantage de l'utilisation des bio sorbants	47
II-3	Charbon actif	48
II-3-1	Définition	48
II-3-2	Types de charbon actif	49
II-3-2-1	Charbon actif en poudre (CAP)	49
II-3-2-2	Charbon actif granulé (CAG)	49
II-3-2-3	Le Charbon actif Extrudé	50
II-3-3	Préparation des charbons actifs	50
II-3-3-1	la pyrolyse	50
II-3-3-2	Activation	51
II-3-3-3	Transformations chimiques et physico-chimiques intervenant	51
II-3-4	Propriétés des charbons actifs	52
II-3-4-1	Propriétés physiques	52
II-3-4-2	Propriétés chimiques	54
II-3-5-3	Utilisation	55
II-4	Oxyde de graphène(GO)	56
II-4-1	Définition	56
II-4-2	Structure d'oxyde de graphène	56
II-4-3	Différentes voies d'oxydation du graphite	57
II-4-4	Application d'oxyde de graphene	58

SOMMAIRE

Chapitre III: Aspects théoriques sur l'adsorption		
	Introduction	59
III-1	Adsorption	59
III-1-1	Définition de l'adsorption	59
III-1-2	Nature de l'adsorption	60
III-1-3	Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	61
III-1-4	Critères du choix d'un adsorbant	61
III-1-5	Classification	61
III-1-6	Isotherme d'adsorption	63
III-1-6-1	Isotherme de LANGMUIR	63
III-1-6-2	isotherme de Freundlich	64
III-1-6-3	Isotherme de Temkin	65
III-1-6-4	Isotherme BET	66
III-1-6-5	isotherme de Dubinin–Radushkevich	67
III-1-7	Approche thermodynamique	68
III-1-8	Cinétique d'adsorption	69
III-1-8-1	Modèle cinétique du pseudo premier ordre	69
III-1-8-2	Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre	69
III-1-8-3	Modèle d'Elovich	70
III-1-9	Application de l'adsorption en phase liquide	70
III-2	Biosorption	71
III-2-1	Généralité	71
III-2-2	phénomène de biosorption	71
III-2-3	Paramètres influençant la biosorption	72
III-2-3-1	Les facteurs intrinsèque	72
III-2-3-2	Les facteurs extrinsèques	73
III-2-4	Application	73
Chapitre IV: Activité biologique		
	Introduction	74
IV-1	Définition	74
IV-2	Morphologie des bactéries	75
IV-3	Structure d'une cellule bactérienne	75
IV-4	Classification des bactéries	76
IV-4-1	Les bactéries à paroi Gram négatif	76
IV-4-2	Les bactéries à paroi Gram positif	76
IV-5	Méthode de puis (Halo Test)	78
IV-6	Agent antibactérien	78
	Références bibliographiques	79

SOMMAIRE

Partie B:	Etude expérimentale	
	Chapitre I: Produits et matériels	
	Introduction	92
I-1	Produits et matériels chimiques utilisés	92
I-1-1	Les réactifs utilisés lors du travail expérimental	92
I-1-2	les Appareils et instruments utilisés:	94
I-2	Préparation des solutions aqueuse	94
I-2-1	Préparation de la solution Xylenol (III)	94
I-2-2	Préparation de la solution zincon	94
I-2-3	Préparation des solution tampon	95
I-2-4	Préparation d'une solution de Pb(II)	95
I-2-5	Préparation d'une solution de Cd(II)	95
I-2-6	Préparation d'une solution de Hg(II)	96
I-2-7	Préparation d'une solution de Zn(II)	96
I-2-8	Préparation d'une solution de pesticide	96
I-3	Dosage des métaux par UV-Visible	96
I-3-1	Dosage de l'ion Cd(II)	96
I-3-1	Dosage de l'ion Pb(II)	96
I-3-1	Dosage de l'ion Zn(II)	96
I-3-1	Dosage de l'ion Hg(II)	97
I-3-1	Dosage de pesticide (propoxur)	97
I-4	Méthodes de caractérisation	99
I-4-1	Diffraction des rayons x	99
I-4-2	Spectroscopie Infra-rouge à transformée de fourrier	101
I-4-3	N2-Adsorption-désorption (BET)	102
I-4-4	Microscope électronique à balayage MEB	103
I-5	UV - VISIBLE	104
I-5-1	Définition	104
I-5-2	Principe	105
I-5-3	Loi de Beer Lambert	106
I-6	Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie	107
I-6-1	Présentation du xylénol orange	107
I-6-2	Présentation de zincon	108
I-7	Procédure d'adsorption	109

SOMMAIRE

Chapitre II: Synthèses et caractérisation des matériaux

	Introduction	110
II-1	Préparation et caractérisation des HDLs et les matériaux hybrides	110
II-1-1	Préparation de l'HDL Mg-Al-Cl	110
II-1-2	Préparation du matériau hybride Mg-Al-TPA	111
II-1-2-1	Préparation de l'acide 2-(bis(phosphonométhyl)amino)ethane-1-sulfonique	111
II-1-2-2	caractérisation	112
II-1-2-3	Greffage par l'acide taurinylphosphonique	112
II-1-3	Préparation du matériau hybride Mg-Al-PhPA	112
II-1-3-1	Présentation de l'acide phytique	112
II-1-3-2	Greffage par l'acide phytique	113
II-1-4	caractérisation	114
II-1-5	Préparation de l'HDL Zn-Al-Cl	118
II-1-6	Préparation du matériau hybride Zn-Al-DDPA	118
II-1-6-1	Préparation de l'acide dodecylphosphonique	118
II-1-6-2	Caractérisation	119
II-1-6-3	Greffage par l'acide dodecylphosphonique	119
II-1-7	Caractérisation	120
II-1-8	Préparation de l'HDL Zn-Al-CO₃ par micro-émulsion	122
II-1-8-1	Mode opératoire	122
II-1-8-2	Caractérisation	123
II-2	Préparation et caractérisation de l'oxyde de graphène	125
II-2-1	mode opératoire	125
II-2-2	caractérisation	126
II-3	Préparation et caractérisation des biosorbants	130
II-3-1	Description des Plantes	130
II-3-2	Préparation du charbon actif	131
II-3-2-1	Traitement thermique	131
II-3-2-2	Activation avec l'acide phosphorique	131
II-3-2-3	Lavage de charbon actif	132
II-3-3	Analyse immédiate des biomatériaux	133
II-3-3-1	Matières sèches et humidité	133
II-3-3-2	Matière volatile et teneur en cendres	134
II-3-3-3	Degré d'activation : Brun-off	134
II-3-4	Caractérisation des biosorbants	135

SOMMAIRE

Chapitre III: Etude paramétrique de la rétention des effluents		
	Introduction	143
III-1	adsorption du mercure Hg(II) et du Cd(II) par des matériaux hybrides	143
III-1-1	Etude paramétrique	143
III-1-2	Etude thermodynamique	147
III-1-3	Isotherme d'adsorption	148
III-1-4	Modèle cinétique	149
III-1-5	régénération du matériau	150
III-1-6	Récapitulatif des résultats de la rétention des cations Cd(II) et Hg(II) par Mg-Al-PhPA	151
III-2	Etudes comparative d'adsorption du pesticide (propoxur) par des HDLs de type:Zn-Al(CO) et Zn-Al(Me)	152
III-2-1	Etude paramétrique	152
III-2-2	Etude thermodynamique	155
III-2-3	Isotherme d'adsorption	156
III-2-4	Etudes cinétiques	158
III-2-5	Effet de régénération des matériaux vis à vis du Propoxur	160
III-3	Adsorption du mercure Hg²⁺ et du Cd²⁺ par l'oxide de garphène	161
III-3-1	Etude paramétrique	161
III-3-2	Etude thermodynamique	164
III-3-3	Isotherme d'adsorption	164
III-3-4	Etudes cinétiques	166
III-3-5	régénération du matériau	168
III-4	Etude comparative de la biomasse naturelle et modifiée à base d'atriplex et feuille de figue pour éliminer le pb²⁺ et le Zn²⁺	169
III-4-1	Etude paramétrique	169
III-4-2	Etude thermodynamique	172
III-4-3	Isothermes de l'adsorption	173
III-4-4	Modèle cinétique	175
III-4-5	régénération des biomatériaux	176

SOMMAIRE

	Chapitre IV: Activité Antibactérienne	
	Introduction	177
IV-1	Matériels chimiques	177
IV-2	Souches bactériennes	177
IV-3	Milieus de culture	178
IV-4	Préparation de l'inoculum	178
IV-5	La méthode de diffusion en milieu solide	178
IV-6	Ensemencement	179
IV-7	Dépôts des matériaux	179
IV-8	La lecture des résultats	179
	Références bibliographiques	187
	Conclusion générale et perspectives	191

Introduction

générale

Introduction générale

Introduction générale

Pendant de nombreuses années, la terre a été considérée, d'une part comme un réservoir inépuisable de matières premières, et d'autre part, comme une destination habituelle pour les déchets industriels pouvant constituer un risque pour l'homme et l'environnement.

L'industrie consomme des matières et rejette des déchets qui peuvent être toxiques pour les être vivants. Ces déchets de nature liquide, solide ou gazeux, peuvent de plus en plus modifier le milieu naturel avec des conséquences imprévisibles.

Il est donc indispensable d'éliminer totalement ces déchets et particulier les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes. Dans ce cadre, nous avons essayé d'étudier le phénomène d'adsorption, qui est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants.

Les modes de traitements sont variés. Ils diffèrent selon les formes de ces rejets. Une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir de solutions,

Parmi ces matériaux, les hydroxydes doubles lamellaires qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption, une importante surface spécifique [1].

Ces dernières années, l'oxyde de graphène (OG) est d'un grand intérêt en raison de son faible coût, de son accès facile, de sa forte capacité d'adsorption et de sa grande surface [2]. Il peut être extrait du graphite en appliquant la méthode de Hummer modifiée [3].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement. Il est adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone, il est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une grande surface de contact avec le milieu extérieur [4].

Ce travail a eu pour objectif de synthétiser : des matériaux hybrides issus du greffage d'acides phosphoniques sur des phases HDL, de préparer des biomatériaux et leurs charbons actifs et enfin de les tester vis-à-vis de la rétention des ions de métaux lourds, de pesticide et comme inhibiteurs antibactériens.

Ce manuscrit se compose de deux parties

Introduction générale

Partie A : étude bibliographique qui comporte quatre principaux chapitres.

Dans le premier chapitre, nous citons des généralités sur les métaux lourds, et les pesticides, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé, et leurs utilisations dans l'industrie.

Dans le second chapitre, nous présentons, Les différents adsorbants naturels (Biomatériaux) et synthétiques (HDL, Oxyde de graphène) et leurs principales caractéristiques et utilisations.

Le troisième chapitre concerne le procédé adopté pour le traitement des polluants, c'est le phénomène d'adsorption.

Le quatrième chapitre présente une étude bibliographique sur Les biomasses bactériennes.

Partie B : procédure expérimentale qui consiste en quatre chapitres.

Le premier chapitre, est consacré à la description du matériel et méthodes ayant permis la réalisation pratique de ce travail de recherche.

Le deuxième chapitre examine la préparation et la synthèse des matériaux (HDLs, oxyde de graphène, charbon actif), ce chapitre décrit aussi les méthodes et les techniques utilisées pour la caractérisation de ces matériaux, en particulier la détermination de la surface spécifique par la méthode dite BET, diffraction des rayons x, analyse morphologique par MEB, analyse par IRTF, la microporosité par l'indice d'iode, la mésoporosité par l'indice du bleu de méthylène.

Dans le troisième chapitre dont lequel sont présentés les résultats expérimentaux obtenus accompagnés des interprétations et de discussions qui s'imposaient.

Enfin, dans le dernier chapitre, consiste à étudier l'activité biologique de ces matériaux obtenus.

Introduction générale

L'objectif essentiel de notre travail consiste à préparer :

- Des HDL de type Zn /AL(Co) et de type Zn-Al(Me) et tester ces matériaux vis-à-vis de la sorption du pesticide (propoxur)
- Des HDL et des matériaux hybrides de type : Mg-Al-TPA, Mg-Al-phPA , Zn-Al/DDPA issu du greffage des acides phosphoniques et tester ces deux matériaux vis-à-vis de la sorption du Cd(II) et du Hg(II)
- Synthèse et caractérisation de l'oxyde de graphène (OG), et tester ce matériau vis-à-vis de la sorption du Cd(II) et du Hg(II).
- Des biomatériaux et leurs charbons actifs à base de feuille de figue et d'atriplex, et l'étude de leur pouvoir adsorbant vis-à-vis du Zn(II) et Pb(II).
- La dernière partie consiste à tester ces matériaux comme des inhibiteurs antibactériens.

Ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale qui résumera l'ensemble de cette étude et présentera les perspectives utiles pour la continuation de ce travail et pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

Références

- [1] Carja, G., Dartu, L., Okada, K., & Fortunato, E. (2013). Nanoparticles of copper oxide on layered double hydroxides and the derived solid solutions as wide spectrum active nano-photocatalysts. *Chemical engineering journal*, 222, 60-66.
- [2] Liu, X., Ma, R., Wang, X., Ma, Y., Yang, Y., Zhuang, L., Wang, X. (2019). Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review. *Environmental pollution*, 252, 62-73.
- [3] Paulchamy, B., Arthi, G., & Lignesh, B. (2015). A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. *J Nanomed Nanotechnol*, 6(1), 1.
- [4] Olorundare, O. F., Krause, R. W. M., Okonkwo, J. O., & Mamba, B. B. (2012). Potential application of activated carbon from maize tassel for the removal of heavy metals in water. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 50, 104-110.

Partie A:
Revue
bibliographique

Partie A:

Chapitre I

Aspects théoriques des effluents

Chapitre I: Aspects théoriques des effluents

Introduction

Le développement technologique et ses applications industrielles a apporté des transformations de plus en plus profondes à nos activités et a conduit à la production de substances toxiques organiques et/ou minérales. Parmi ces substances, les pesticides que l'on utilise en agriculture et les métaux lourds.

Nous avons choisi des éléments en traces métalliques (plomb, mercure et cadmium, zinc), le choix de ces éléments traces s'est fait selon plusieurs bases. Tout d'abord, ces éléments font parties des dix ETMs considérés comme les plus préoccupants pour l'environnement et les plus toxiques pour les écosystèmes aquatiques [1].

L'usage des pesticides soulève aujourd'hui de plus en plus de questions et de craintes quant à leur impact sur la santé humaine et l'environnement.

Dans ce chapitre, nous avons donné quelques généralités sur les métaux lourds, et les pesticides, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé.

I -1 Les métaux lourds

I-1-1 Généralité sur les métaux lourds

I-1-1-1 Définition

Les métaux lourds possèdent de nombreux synonymes, tels que: éléments traces; éléments en traces; éléments rares; et éléments essentiels ou non essentiels. Parfois les métaux ont situés à partir de la quatrième période du tableau périodique [2].

La croute terrestre est constituée par 80 éléments traces métalliques, dont la concentration est inférieure à 0,1%. Ces éléments en traces peuvent être des métalloïdes (As, B, Se), métaux lourds (Pb, Zn, Cu etc.), ou des non métaux (N, F, Cl, Br) [03].

H																	He
Li	Be											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	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	Uun	Uun	Uub						

Lanthanides	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinides	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure 01 : Table périodique des éléments.

Le fond grisé correspond aux 41 métaux de masse volumique supérieure à 5 g.cm^3 et les éléments en gras indiquent les éléments cités comme toxiques pour l'homme et l'environnement dans divers documents [4]

I-1-1-2 Classification des métaux lourds

a) Métaux essentiels

Ce sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du fer (Fe) [5].

b) Métaux toxiques (non- essentiels)

Ils ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd)[5].

Tableau 01. principaux éléments métalliques essentiels et non –essentiels [6]

Eléments essentiels Majeurs	Oligo-éléments Essentiels	Eléments essentiels En ultra trace	Eléments non-essentiels
Calcium, phosphore, Potassium, soufre Magnésium, chlore Sodium	Fer, Iode, Cuivre Manganèse, zinc Cobalt, Molybdène Sélénium, chrome Nickel, Vanadium Silicone, Arsenic	Lithium, Fluor, Aluminium, Etain, Plomb, Zinc	Cadmium, Mercure

I-1-1-3 Origine des métaux lourds

Le problème principal avec les métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropogénique.

a) Origine naturelle

Les métaux lourds sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique, la concentration naturelle de ces métaux lourds dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation et son âge.

Ils sont libérés lors des précipitations géochimiques des roches et de l'eau de source, l'activité volcanique et bactérienne, l'altération des continents et les incendies de forêts [7].

b) Origine anthropique

Cependant, la source majeure de contamination est d'origine anthropique. Au cours des dernières décennies, l'apport de métaux lourds au sol dans le monde s'est étendu. A l'heure actuelle on l'estime à 22000 tonnes de cadmium, 939000 t de cuivre, 783000 t de Plomb et 1350000 t de zinc.

Parmi les activités qui contribuent à l'apport des concentrations dans l'environnement on a: activités pétrochimiques, utilisation de combustibles, transport, incinération de déchet, produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents), déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles, activités minières, déchets industriels [8].

Le tableau (2) nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches,...) et anthropogénique (lié aux activités humaines)

Tableau 02. Flux des métaux lourds dans l'environnement [9]

Eléments	Flux anthropogénique(1)	Flux Naturel(2)	Rapport(1)/(2)
As	150	90	1,7
Cd	43	4,5	9,6
Cr	7810	810	9,6
Cu	9162	375	24,4
Pb	3665	180	20,4
Hg	17,8	0,9	19,8
Ni	1134	255	4,4
Zn	7467	540	13,8

On constate que les rapports (flux anthropogénique/ flux naturel) sont tous supérieurs à 1 c'est à dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand.

I-1-1-4 Toxicité des métaux lourds

La toxicité de certains métaux non essentiels est reconnue, même à très faible concentrations (Pb, Cd, Hg,...) [10], alors que les métaux essentiels peuvent également devenir dangereux à de fortes concentrations (Zn, Cu, Fe, Mn,...). La combinaison qui se manifeste entre les éléments non essentiels et ceux qui sont essentiels s'introduit par des interactions possédant une forte incidence sur la toxicité des métaux.

Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit:

$$\text{Hg} > \text{Cr} > \text{Ti} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Zn} \text{ [11]}$$

I-1-1-5 Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

a) Effet sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux (perte de la mémoire immédiate, irritabilité), les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires (arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque), des symptômes digestifs (allergies alimentaires), Symptômes de la tête (vertiges, mauvaise haleine) [12].

b) Effet sur l'environnement

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS.

I-1-2 Aspect théorique sur le Mercure**I-1-2-1 Généralités**

Le mercure est le seul métal qui demeure sous forme liquide à la température ambiante [13]. Il peut facilement passer à l'état gazeux ou de vapeur ce qui lui permet de pénétrer dans l'organisme préférentiellement par les voies respiratoire « biodisponibilité pulmonaire de l'ordre de 80% » causant des dommages aux poumons branchies chronique et bronchiolites avec pneumonies de type interstitiel.

I-1-2-2 Description

Le mercure existe sous trois formes : le mercure élémentaire ou métallique, le mercure inorganique et le mercure organique. Le mercure est un métal blanc argenté, brillant, très dense et très mobile

Les gouttelettes de mercure liquide sont brillantes et blanc argentées et ont une tension superficielle élevée, ce qui leur donne une apparence arrondie lorsqu'elles reposent sur une surface aplatie. Le liquide est très mobile et les gouttelettes se rassemblent facilement en raison de la faible viscosité du mercure. En outre, ce métal se combine avec d'autres métaux comme l'étain, le cuivre, l'or et l'argent pour former des alliages de mercure connus sous le nom d'amalgames [14].

Tableau 03 .Propriétés physicochimiques de mercure [15]

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

I-1-2-3 Origine

On peut distinguer deux origines majeures du mercure : origine naturelle et origine anthropique.

a) Les sources Naturelles

Hg est présent en faibles quantités sous sa forme inorganique dans divers types de roches (roches magmatique, et métamorphiques) , Les apports de Hg atmosphérique par les roches de cette ceinture globale ont été estimés à $10 \mu\text{g. m}^{-2}.\text{a}^{-1}$ [16].

Une autre source géogénique du mercure est le volcanisme avec l'émission de mercure élémentaire gazeux mais aussi particulaire via les fumerolles et les éruptions volcaniques [17]

Parmi les sources naturelles, il faut citer également les sources géothermales dont les apports en Hg dépendent de l'âge et du type du système géothermal. Hg peut être issu de la volatilisation à partir des eaux chaudes, de l'émission par les fumerolles ou de l'altération du substrat résultant d'un processus géothermal [18].

b) Les sources anthropiques

Les sources diffuses sont nombreuses : tubes fluorescents, piles, thermomètres, peintures, gaz d'échappement des véhicules, décharges d'ordures, certains dépôts d'armes, sols contaminés et certaines exploitations de gaz naturel [19]. Les activités humaines dégagent aussi du mercure dans l'environnement. Les sources seraient, par ordre décroissant d'importance: le raffinage et la combustion des combustibles fossiles [20], les activités minières, les incinérateurs, certains processus industriels notamment liés à l'industrie du chlore et de la soude caustique et le recyclage des thermomètres, des lampes au mercure ...etc. qui sont plutôt source de pollutions locales, mais parfois très graves. Par ailleurs, 85 % de la pollution mercurielle des lacs et des cours d'eau, provient aujourd'hui directement des activités humaines ou pétrole [21].

I-1-2-4 Impact du mercure sur la santé et l'environnement

a) Impact sur la santé

Chez l'homme, la contamination par le mercure a de nombreuses conséquences [22]:

- Affaiblissement de l'ouïe, la vue, la parole,
- Troubles psychomoteurs,
- Attaque de la peau et des muqueuses et paralysie.

De même, les vapeurs monoatomiques de mercure diffusent à travers les poumons et pénètrent ainsi dans le sang et dans le cerveau, après son passage dans le sang, il attaque les reins [23], La vapeur aspirée est retenue à environ 80% dans l'organisme. Les conséquences en sont des détériorations sérieuses du système nerveux central [24].

b) Impact Sur l'environnement

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

I-1-2-5 Utilisation

- Pour de très nombreux usages dont les alliages dentaires et les piles électriques, industrie du pesticide.
- Le mercure est aussi largement employé dans l'orpaillage artisanal pour s'amalgamer avec l'or [25].
- Le mercure est utilisé à plusieurs fins et comme constituant de plusieurs produits : batteries, thermomètres, baromètres, amalgames dentaires, peintures, teintures, interrupteurs, thermostats, fongicides, vaccins, et il est encore utilisé dans certains laboratoires de recherche [26-27]
- Dans l'industrie chimique comme cathode liquide dans les cellules d'électrolyse du chlorure de sodium (production de soude et de chlore).

I-1-3 Aspect théorique sur le cadmium

I-1-3-1 Généralité

Le nom de cadmium vient du latin *cadmia* « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc (le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de Kadmeia) [28].

Il est considéré comme le métal du XXe siècle car 65 % de la production mondiale ont été réalisés lors de ces quelques dernières dizaines d'années.

Le cadmium a été découvert en 1817 par le pharmacien Friedrich Stromeyer, il constate que certains échantillons d'oxyde de zinc dissous dans un Acide donnaient un précipité jaune avec l'oxygène sulfuré, il isola le métal de ce sulfure et lui donna le nom de cadmium [29].

I-1-3-2 Description

Le cadmium est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air [30] légèrement bleuté. Il est très malléable et ductile. Son abondance dans la lithosphère est estimée à 0,15 g/t, c'est donc un métal relativement rare.

Les plus importantes propriétés physicochimiques du cadmium sont résumées dans le tableau Ci-dessous

Tableau 04 .Propriétés physicochimiques du Cadmium

Informations générales	Nom (Cadmium), Symbole (Cd), Z (48)
Série chimique	métaux de transition
Période, Famille, Bloc	5, IIB, d
Couleur	blanc argenté
Masse atomique	112,42 g/mole
Rayon atomique	1,71 Å
Rayon de covalence	1,48 Å
Configuration électronique	[Ar] 4p ⁶ 5s ² 4d ¹⁰
État d'oxydation	+2
Système de cristallisation	Hexagonale
Température de fusion	321 °C
Température d'ébullition	765 °C
Énergie de fusion	1,53 kcal·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	23,82 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	13,1 cm ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	1 mmHg à 394 °C
Électronégativité (Pauling)	1,69
Chaleur massique	0,23 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹
Conductivité électrique	0,134 10 ⁶ Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹
Conductivité thermique	0,968 W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹
Energie d'ionisation	8,993 Ev
Isotopes	¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd, ¹¹¹ Cd, ¹¹² Cd, ¹¹³ Cd, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁶ Cd

I-1-3-3 Origine

On peut distinguer deux origines majeures du cadmium : origine naturelle et origine anthropique.

Il est considéré comme un des éléments les plus toxiques dans l'environnement, avec un large éventail de toxicité d'organe et une longue demi-vie d'élimination [31].

a) Les sources naturelles

L'origine naturelle du cadmium regroupe les apports dûs aux matériaux constitutifs de l'écorce terrestre. Ces principales formes cristallines sont : le greenockite et l'hawleyite (CdS), l'otavite (CdCO₃), le montéponite (CdO) et la cadmosélite (CdSe).

La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique, les roches ou minerais phosphatés sont considérés comme la source principale du cadmium dans l'environnement car le cadmium peut être présent dans ces engrais à des teneurs de 6.5 ppm à plus de 70 ppm selon l'origine du phosphate.

Le cadmium naturel est souvent immobilisé sous des formes relativement inertes, ce qui est à priori moins avec le cadmium anthropique, et qui aggrave les risques liés à une pollution industrielle [32]

b) Les sources anthropiques

Le cadmium se retrouve de façon évidente dans les industries avec une hiérarchie entre les différents secteurs (émetteurs, utilisateurs). Il est utilisé comme anticorrosif pour le fer, comme alliage dans l'industrie automobile, comme pigment (surtout sulfure du cadmium), comme stabilisant pour le plastique, dans la fabrication des batteries et dans les réacteurs nucléaires.

I-1-3-4 Impact du cadmium sur la santé et l'environnement**a) Impact sur la santé**

Le cadmium et ses sels sont à la fois des irritants et des toxiques systémiques.

- Chez l'homme, il provoque l'augmentation de la tension et des troubles rénaux [33]
- Il est retrouvé dans le pancréas, la glande thyroïde, et les glandes salivaires [34,35]
- Troubles osseux : en cas d'intoxication forte, il apparaît une ostéomalacie avec douleurs violentes dans le bassin et les membres inférieurs.
- Par voie orale : chez les travailleurs qui prenaient un repas après avoir manipulé des bâtons de soudure contenant du cadmium une intoxication mortelle (gastro-entérite hémorragique, anurie, dépression cardiorespiratoire et la mort le 7ème jour)
- Il est considéré et classé comme un cancérigène humain de classe 1 par le Centre international de recherche sur le cancer, mais il n'est que faiblement génotoxique.

b) Impact sur l'environnement

Le cadmium se trouve dans la nature à l'état de trace, malgré ses faibles teneurs, il est considéré comme assez mobile et assez facilement bio disponible et toxique [36].

La solubilité du cadmium dépend du pH, il n'est pas soluble dans l'eau à l'état métallique mais ses sels sont plus ou moins solubles. Le cadmium est transporté sous forme de cation hydraté ou de complexe organique ou inorganique, car il est relativement mobile au milieu aquatique [37].

Parmi les sources non négligeable de la pollution de l'environnement l'incinération des déchets et la fabrication de l'acier [38].

I-1-3-5 Utilisation

Le cadmium est principalement utilisé dans:

- Les alliages : dans les fusibles électriques, les bouchons de sécurité et les extincteurs automatiques (alliages à bas point de fusion) [39].
- Le cadmium est principalement un sous-produit de l'industrie métallurgique du zinc, sous forme de sulfure de cadmium en association avec du sulfure de zinc .
- Il est utilisé comme composé luminescent pouvant être employé entre autres dans les tubes cathodiques.
- Des stabilisants pour des matières plastiques et certains polymères comme le polychlorure de vinyle, afin de leur conférer une plus grande résistance à la chaleur et aux rayonnements Ultraviolets [40].
- Il est utilisé comme additive pour certains verres [41].
- Les revêtements anti-corrosion des métaux (acier, fonte, alliages de cuivre et aluminium – cadmiage) ;

Tableau 05. Domaines utilisateurs du cadmium et les pourcentages d'utilisation

Domaine d'utilisation	Pourcentage d'utilisation
Couches protectrices	29
Piles	29
Pigments (peintures)	24
Stabilisateurs	12
Alliages et autres	6

I-1-4 Aspect théorique sur le plomb

I-1-4-1 Généralité

Le plomb est l'un des métaux qui a été le plus anciennement et le plus largement utilisé par l'homme, probablement en relation avec sa grande malléabilité, sa ductilité et son faible point de fusion, entre 328 et 347°C[42]. Le plomb est le 36^{ème} élément le plus abondant dans l'écorce terrestre [43], avec une concentration moyenne de 13 mg kg⁻¹. L'exposition à long terme à des niveaux de plomb relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine [44]. Le mot et le symbole du plomb viennent du latin plumbum.

I-1-4-2 Description

Le plomb est un métal gris bleuâtre malléable. Il en existe quatre isotopes naturels ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb et ²⁰⁸Pb. Les principaux minerais sont la galène (sulfure), la cérusite (carbonate) et l'anglésite (sulfate) [45]. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique [46]. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux de chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates. Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau (6).

Tableau 06.Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4 : ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb et ²⁰⁸ Pb
Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; -1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)

I-1-4-3 Origine

a)Les sources naturelles

Le plomb est naturellement présent en moyenne à 0,002% dans la croûte terrestre (36^{ème} élément de la croûte terrestre), généralement sous forme peu soluble. Des dérivés inorganiques sont présents dans les eaux, les sédiments, les sols, l'atmosphère et éventuellement en microtraces chez les organismes vivants

Le plomb peut se substituer à de nombreux éléments (potassium, sodium, calcium, strontium ou baryum) et rentre dans la composition de 240 minéraux naturels identifiés.

Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont estimées entre 540 et 6 000 tonnes/an [47]. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de sol) et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb.

b) Les sources anthropiques

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent de :

- Transport routier, Déchets industriels [48]
- Industries de la métallurgie
- Raffineries
- Industries chimiques
- Activités minières
- l'incinération des déchets.

I-1-4-4 Impact du Plomb sur la santé et l'environnement

a) Impact sur la santé

- Entraîne l'anémie forte dose,
- Perturbe le système nerveux et les reins,
- Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale) [49],
- A fortes doses, apparition des troubles de la reproduction chez les adultes, des insuffisances rénales, et des encéphalopathies,
- Il a en effet été classé comme potentiellement cancérigène en 1980 puis comme probablement cancérigène pour l'homme et l'animal en 2004.

Les plus touchés par sa toxicité sont les enfants chez qui il peut provoquer, l'anémie des troubles du comportement, des problèmes de rein, et aussi le saturnisme. (CMA : 0.05 mg/l) [50], ces différentes atteintes peuvent dans certains cas se révéler mortelles selon la sévérité des lésions.

b) Impact sur l'environnement

Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux car il peut s'accumuler dans des organismes individuels, mais aussi dans la chaîne alimentaire tout entière. Le plomb est un contaminant de l'environnement, toxique et écotoxique dès les faibles doses.

I-1-4-5 Utilisation

Le Pb est utilisé dans l'industrie du verre et il est d'une grande utilité pour construire des protections pour atténuer les rayons γ , les rayons X. les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb.

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- De stabilisant dans les polymères,
- Le plomb est également présent dans certains carburants,
- Batteries plomb-Acide,
- Pigment dans les encres thermosensibles et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs) ,
- Plaminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de la construction, notamment pour les toits,
- Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique ; Verres et céramiques Peintures [51] ; Gaines de câbles.
- Le carbonate de plomb est utilisé pour la fabrication des ciments, mastic et céramiques,
- Il a également déjà été utilisé comme pigment et comme additif antidétonant dans l'essence sous forme de tétra éthyle plomb [52].

I-1-5 Aspect théorique sur le zinc

I-1-5-1 Généralité

Le zinc (Zn), de numéro atomique 30, est le 24^{ème} élément le plus abondant sur terre. Il est classé dans la catégorie des éléments de transition dans le tableau périodique, Le zinc est qualifié d'élément trace, avec des concentrations de fond dans les sols allant de 10 mg. kg⁻¹ à plus de 100 mg. kg⁻¹

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des Acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est II.

I-1-5-2 Description

Le zinc est classé dans le groupe des éléments de transition IIB [53]. C'est un métal blanc, légèrement bleuâtre et brillant [54], à texture hexagonale, et à cassure cristalline lamellaire. Moyennement réactif, il se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et réagit avec des Acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2 [55]

Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc sont données dans le tableau suivant :

Tableau 07 .Caractéristiques physicochimique du zinc

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37g/mol
Electronégativité de pauling	1,6
Température de fusion	420C°
Température de fusion	907C°
Rayon atomique	0,138 nm
Rayon ionique	0,074 nm
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4S ²
Energie de première ionisation	904,5 kJ/mol
Energie de deuxième ionisation	7231 g/mol
Potentiel standard	-0,763V

I-1-5- 3 Origine

a) Les sources naturelles

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%), et la végétation [56].

Moins de 7% des émissions totales de cet élément dans l'environnement, étant donné que la production et le traitement de minerai, et les activités industrielles représenteraient 75% et 18% respectivement, des émissions de zinc dans le milieu naturel.

À l'état naturel, comme tout minerai où le zinc se trouve combiné à d'autres éléments ou groupe d'élément comme le soufre, l'oxygène, les carbonates, les silicates...etc

b) Les sources anthropiques

La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier, combustion de pétrole, incinération des déchets, production de ciments, engrais phosphatés, fonte et affinage.

I-1-5-4 Effet de zinc sur la santé et l'environnement

a) Impact sur la santé

Le zinc est un oligoélément essentiel pour l'homme, Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques. Il provoque aussi les maladies coronariennes, hématologiques et respiratoires

Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

La contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur [57].

Il est aussi responsable de la dégradation de pancréas [58]. Son excès provoque des effets indésirables chez les enfants et les femmes enceintes.

b) Impact sur l'environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol aussi de façon non naturelles du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telle que l'exploitation minière et la combustion du charbon.

Le zinc soluble dans l'eau peut contaminer les eaux souterraines et peut être une menace pour les animaux et pour les plantes.

L'environnement ne cesse d'être pollué par le zinc provenant des activités humaines. Les eaux usées industrielles riches en zinc polluent les sources d'eau propres, ce qui nuit à la vie de la faune et de la flore aquatique. [56]

Des fortes concentrations de zinc nuisent sur l'écosystème et interrompe l'activité du sol car il influe négativement sur l'activité des micro-organismes et de vers de terre qui sont

responsables de la décomposition de la matière organique [59], Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

I-1-5-5 Utilisation

Les applications du zinc métal se divisent en quatre groupes principaux : protection des aciers, fonderie, obtention d'alliages cuivreux et usages du zinc laminé

- Dans l'industrie des peintures, l'oxyde de zinc intervient comme pigment,
- Les composés de zinc, oxydes ou sulfates, sont ajoutés aux engrais et dans l'alimentation animale [60],
- C'est un métal qui est beaucoup utilisé dans les revêtements anti corrosions sous le nom de la galvanisation (fils, câbles, feuillard d'acier, la tuyauterie...),
- Il est aussi utilisé dans les produits pharmaceutiques et produits cosmétiques, il rentre aussi dans la fabrication des équipements médicaux,
- Le zinc est utilisé aussi en agriculture comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires.

I -2 Les pesticides

I-2-1 Généralités sur les pesticides

Le terme pesticide dérive du mot anglais « Pest » qui désigne tout animal ou plante («virus, bactérie, champignon, ver, mollusque, insecte, rongeur, oiseau et mammifère») susceptible d'être nuisible à l'homme et à son environnement [61]. Toutes substances ou mélanges de substances utilisés pour éloigner, détruire ou diminuer tout êtres vivants nuisibles pour l'agriculture, est communément nommé pesticides [62].

Considérés comme "tueurs de fléaux" par certains étymologistes, ce sont des molécules dont les propriétés toxiques permettent de lutter contre des organismes nuisibles à l'homme et/ou à son environnement

I-2-2 Définition

Le mot « pesticide », emprunté à la terminologie anglaise, englobe toutes les substances chimiques utilisées pour lutter contre les organismes vivants (microbes, animaux ou végétaux) considérés comme nuisibles aux cultures et récoltes, à la santé humaine et vétérinaire, ainsi qu'aux bâtiments et surfaces non agricoles (routes, voies ferrées ...) [63].

Dans le langage courant, le terme pesticide est généralement associé à un usage agricole de ces substances, or le terme générique englobe également les usages domestiques et urbains. D'un point de vue réglementaire, on distingue les produits utilisés principalement pour la protection des végétaux, que l'on appelle « produits phytopharmaceutiques » ou plus communément « produits phytosanitaires ».

I-2-3 Classification des pesticides

Les pesticides ou les produits phytosanitaires peuvent être classés selon la nature de l'espèce nuisible que l'on veut contrôler ou en fonction de leur famille chimique.

Les principales catégories de pesticides les plus utilisées sont les herbicides, les insecticides, et les fongicides [64] puisqu'ils ont une grande diversification chimique de produit: les produits inorganiques et les produits organiques.

I-2-3-1 Les herbicides

Les herbicides sont appelés parfois désherbants, notamment en horticulture. Ce sont des matières actives ou des produits formulés ayant la propriété de tuer les végétaux [65].

Ce sont des substances destinées à détruire les végétaux ou à limiter leur croissance qu'ils soient ligneux ou herbacés. Ces produits sont assemblés en familles chimiques selon la fonction moléculaire qui participe à l'activité herbicide. Les herbicides ont des modes d'action peu diversifiés car ils agissent sur une ou plusieurs étapes de la photosynthèse [66].

I-2-3-2 fongicides

Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés. Ils combattent la prolifération des champignons pathogènes [67]. Ils servent à combattre la prolifération des champignons pathogènes. Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés [68].

Parmi les familles chimiques à propriétés fongicides, on cite les carbamates, les sulfamides, les triazoles, les quinones etc. Ces fongicides affectent la production d'énergie ou les biosynthèses protéiques, nucléiques et/ou lipidiques.

I-2-3-3 Les insecticides

Les insecticides sont toute substance qui tue les insectes, empêche l'éclosion des œufs, altère le développement normal des larves ou la maturation sexuelle. Ils englobent trois classes principales: les organophosphorés, les carbamates et les périthrynoïdes.

Ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes [69]. Ce sont des phénoxydes, des triazines, des amides, des dinitro-anilines dérivées d'urée, des sulfonilurées et uraciles .

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

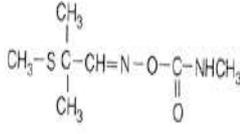
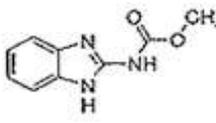
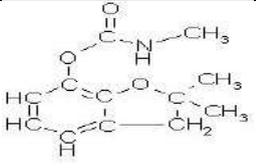
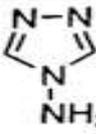
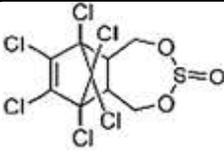
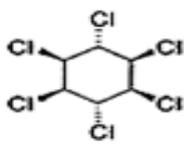
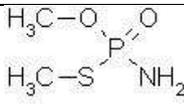
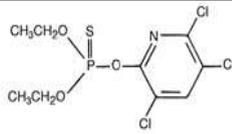
- Les molluscicides: produits destinés à éliminer les escargots et les limaces,
- Les rodenticides: produits employés contre les rongeurs (rats, souris, surmulots...),
- Les nématocides: produits destinés à lutter contre les nématodes,
- Les acaricides: contre les acariens,
- Les taupicides: contre les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

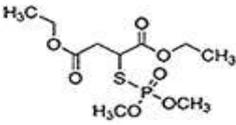
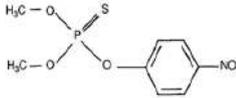
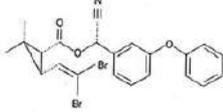
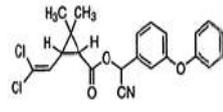
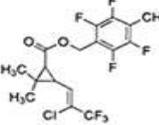
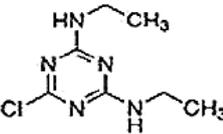
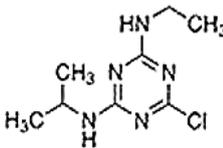
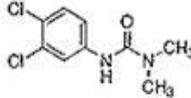
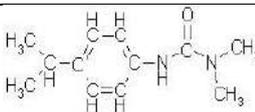
I -2-4 Mode d'action

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

- Les herbicides peuvent agir sur les adventices se trouvant en concurrence avec une culture donnée en inhibant la photosynthèse ou les réactions enzymatiques impliquées dans la synthèse des lipides et des Acides aminés chez les mauvaises herbes,
- les insecticides, leurs effets toxiques s'exercent sur des fonctions vitales de l'insecte telles que la transmission de l'influx nerveux et la respiration. Les insecticides agissent par contact, ou par inhalation ou ingestion des molécules par l'insecte,
- Les fongicides peuvent contrôler les champignons en affectant leur respiration ou leur division cellulaire ou en inhibant la biosynthèse des Acides aminés et des stérols.

Tableau 08: Les différentes familles chimiques des pesticides [70]

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

		Malathion		Acaricide • Parathion : insecticide de contact, traitement des sols et des parties aériennes des végétaux
		Parathion		
Pyréthroïdes		Deltaméthrine		Usages agricole, vétérinaire et domestique : les principales cultures : céréales, vigne, arboriculture, cultures légumières et pomme de terre.
		Cyperméthrine = Alphaméthrine		
		Téfluthrine		
Triazines	Herbicide	Simazine		atrazine et simazine Substances de dégradation persistante, très toxiques sur la flore aquatique et sur certains organismes animaux.
		Atrazine		
Urées	Herbicide	Diuron		Herbicides non sélectifs inhibant la photosynthèse Diuron : en agriculture Isoproturon : en agriculture.
	Insecticide	Isoproturon		

I-2-5 Toxicité

La toxicité des pesticides dépend d'un certain nombre de facteurs, parmi lesquels on cite la nature de la formulation (solide, liquide ou gaz), les moyens d'applications et d'emploi (pulvérisation, dispersion, etc) et les conditions d'utilisations. Leurs utilisations croissantes depuis un demi-siècle, n'a pas cessé d'avoir des impacts délétères sur la santé de l'homme et de l'environnement.

Les facteurs influençant la toxicité des pesticides :

- ✓ La dose.
- ✓ Les modalités de l'exposition.
- ✓ Le temps pendant lequel la personne est exposée.
- ✓ Le degré d'absorption.
- ✓ La nature des effets de la matière active et de ses métabolites.
- ✓ L'accumulation et la persistance du produit dans l'organisme.

I-2-6 Effet des pesticides sur la santé et l'environnement

a) impact sur la santé humaine

Tous les pesticides sont potentiellement dangereux pour l'homme, la toxicité dépendant du mode de pénétration dans l'organisme.

L'homme peut également être exposé aux pesticides, soit directement lors de l'utilisation, soit indirectement, par la présence de résidus dans les différents milieux (air, eau et sol) et dans l'alimentation [71].

En outre, les pesticides sont impliqués dans des différentes formes de cancers, diabète, et troubles neuro-dégénératifs (Parkinson, Alzheimer et la sclérose latérale amyotrophique), et d'autres dommages à la santé humaine sont associés à l'exposition aux pesticides [72]. Les pesticides peuvent avoir une action multiple dans l'étiologie du cancer du sein. De plus, on les retrouve dans les tissus adipeux dans le cerveau, le sang, le lait maternel, le foie, le sperme et dans le sang du cordon ombilical des êtres humains [73].

a) Effet sur l'environnement

Les pesticides ont été considérés comme l'un des plus importants polluants environnementaux.

Les pesticides pulvérisés sur les cultures et non fixés par les végétaux sont entraînés par l'eau dans le sous-sol ou vers les cours d'eau voisins. Les pesticides de la famille des organochlorés y demeurent très longtemps et continuent à contaminer l'eau des années après l'interdiction de leur utilisation. Leur application se fait généralement par pulvérisation, et ces substances pourraient être à l'origine d'une contamination des sols, des eaux souterraines et des plantes

L'eau peut entraîner la dispersion des pesticides dans le milieu par lavage des feuilles, ruissellement et lixiviation. Le ruissellement contribue à la pollution des eaux de surface tandis que la lixiviation contribue surtout à celle des eaux profondes. Lorsqu'ils se retrouvent dans les milieux naturels (rivières, etc.), les pesticides peuvent avoir différents impacts sur la biodiversité. Ils agissent alors à différents niveaux d'organisation biologique : individus et populations, assemblages d'espèces et communautés, écosystème dans son ensemble [74].

I-2-7 Applications

Les pesticides aussi appelés produits phytosanitaires, produits agro-pharmaceutiques, ou bien même produits antiparasitaires à usage agricole, sont très utilisés actuellement pour [75] :

- Augmenter les rendements des cultures,
- Limiter les irrégularités de production agricole,
- Protéger les réserves alimentaires contre les parasites,
- Lutter contre les vecteurs de maladies,
- Protéger certaines espèces, etc...
- Dans les constructions, pour protéger le bois et les matériaux,
- En Médecine : paludisme, malaria, typhus et autre épidémies.

Leur utilisation est une pratique nécessaire pour l'agriculteur afin de lui assurer un bon rendement agricole (qualitatif et quantitatif), permettant de garantir un revenu acceptable et de compenser les pertes de sol consécutives à leur dégradation.

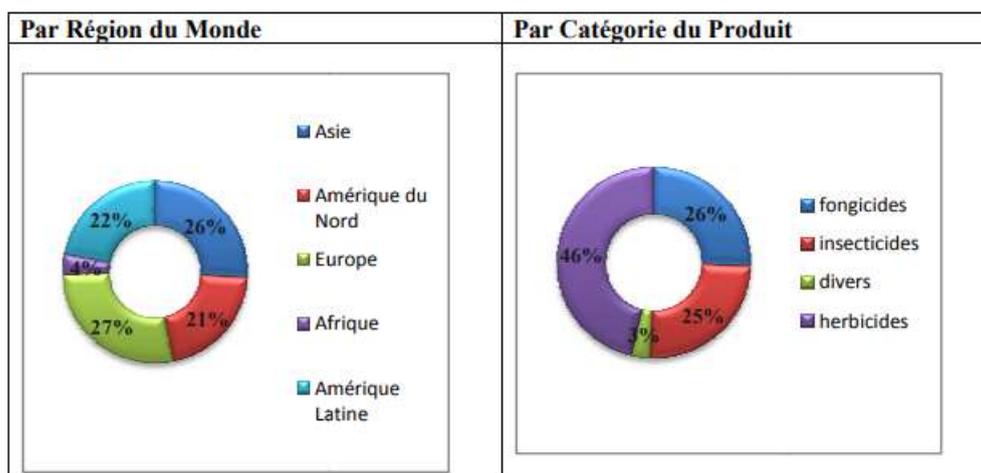


Figure 02 : Utilisation des pesticides dans le monde [76]

I.2.8 Le pesticide propoxur

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

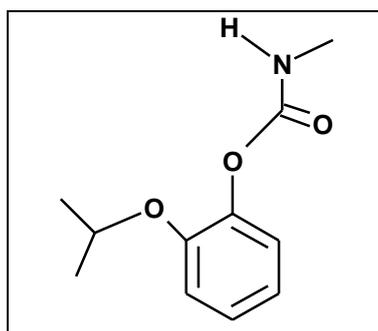


Schéma 01: La structure du propoxur.

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

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

Partie A:

Chapitre II

Les Agents Extractants

Chapitre II : les Agents Adsorbants

Introduction

Dans la dernière décennie, un grand nombre d'articles a été consacré à l'étude de l'élimination des polluants (organiques, inorganiques, etc...) par des HDLs, Biomatériaux, charbon actif et particule nanocomposite qui sont récupérés, traités et activés par les différents procédés pour les rendre des matériaux très efficaces pour leur propriétés adsorptives.

Les hydrotalcites sont des hydroxydes doubles lamellaires synthétiques ou naturels. Ils ont récemment attiré une grande réflexion dans beaucoup de domaines technologiques importants tels que la catalyse, la nano médecine, la séparation et la nanotechnologie, en raison de leurs propriétés importantes dans l'échangéabilité des anions, la flexibilité, la composition et la biocompatibilité [77]

Les biomatériaux se sont développés grâce à leur faible coût de préparation et à la possibilité de production à partir de matières premières renouvelables et Les matériaux biologiques utilisés sont des algues, des bactéries, des champignons, des levures, des plantes et des adsorbants bon marché : tourbe, sciure de bois, noix de coco, épis de palmier, noyaux d'olives, etc. [78]

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement. Il est adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois, la tourbe, le lignite, l'écorce de noix de coco, noyaux de fruits, etc.), Il est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une grande surface de contact avec le milieu extérieur [79].

Les nanotechnologies ouvrent aujourd'hui de nouvelles perspectives dans de nombreux domaines, de la médecine (analyses médicales, vectorisation de médicaments, prothèses) à l'environnement (épuration de l'eau, pots catalytiques, capteurs), via l'optique (éclairage, imagerie) et l'électronique (stockage de l'information) [80], Parmi ces derniers : Les particules nano composites présentent un exemple illustratif de ces applications. Aujourd'hui ils sont utilisés dans différents domaines.

II-1 Hydroxydes doubles lamellaires

II-1-1 Historique

Le nom hydroxydes doubles lamellaire (HDL) [81] est utilisé pour distinguer les hydroxydes lamellaire naturels avec deux types de cations métallique dans les couches principales et le domaine inter lamellaire. En 1915, E. Manasse montre la première formule pour le composé hydrotalcite naturel : $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, Cette formule est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure [82].

La synthèse de composés de type hydrotalcite fut appliquée, pour la première fois, par Feitknecht [83, 84] en 1942, Il appela ces composés "doppelschichtstrukturen" (structures doubles couches) ensuite nommées hydroxydes doubles lamellaires (HDL), considérant l'empilement simple de feuillets de brucite $Mg(OH)_2$ et de feuillets $Al(OH)_3$.

Dans les années 70, les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été énoncées pour les composés hydrotalcites. En 1971, Miyata et al [85] publièrent des recherches sur les hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques.

Finalement, c'est FEITKNECHT, qui l'on doit l'apparition des premières synthèses d'hydroxydes doubles lamellaires, par la précipitation des solutions de sels métalliques en milieu basique [86, 87].

Ces études ont fini par trouver des applications en catalyse hétérogène, pharmaceutiques....

II.1.2 Définition

Les hydroxydes doubles lamellaires, également cités argiles anioniques, sont des matériaux peu nombreux à l'état naturel, mais facilement synthétisables en laboratoire [88]

Les argiles anioniques (HDLs) sont des minéraux lamellaires dont la charge structurale est portée par des feuillets plans.

Cette charge est compensée par des « contre-ions » placés entre les feuillets. Contrairement aux argiles cationiques (magadiite, kenyaite...), la charge portée par le feuillet est positive et est compensée par un anion hydraté. Pour cette raison, les HDLs sont aussi appelés argiles anioniques. On peut citer quelques poly types minéraux : hydrotalcite (à base de Mg^{II} - Al^{III}), Pyroaurite (à base de Mg^{II} - Fe^{III}) , Takovite (à base de Ni^{II} - Al^{III}) ... [89].

L'intérêt des Hydroxydes Doubles Lamellaires réside dans leur caractère bidimensionnel et leur capacité d'échange anionique, offrant la possibilité d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation soit par modification de la composition chimique du feuillet hydroxyde, soit par modification chimique ou structurale du domaine inter lamellaire ,Les HDLs ont la capacité de capter les anions en raison d'échange anioniques [90]

H	Layers : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$																He				
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg	M	M ⁺	M ²⁺	M ³⁺											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 03 : Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire [91]

II.1.3 Structure Des HDLs

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.

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.

La formule générale d'un HDL est [92] : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-X/n}] mH_2O$

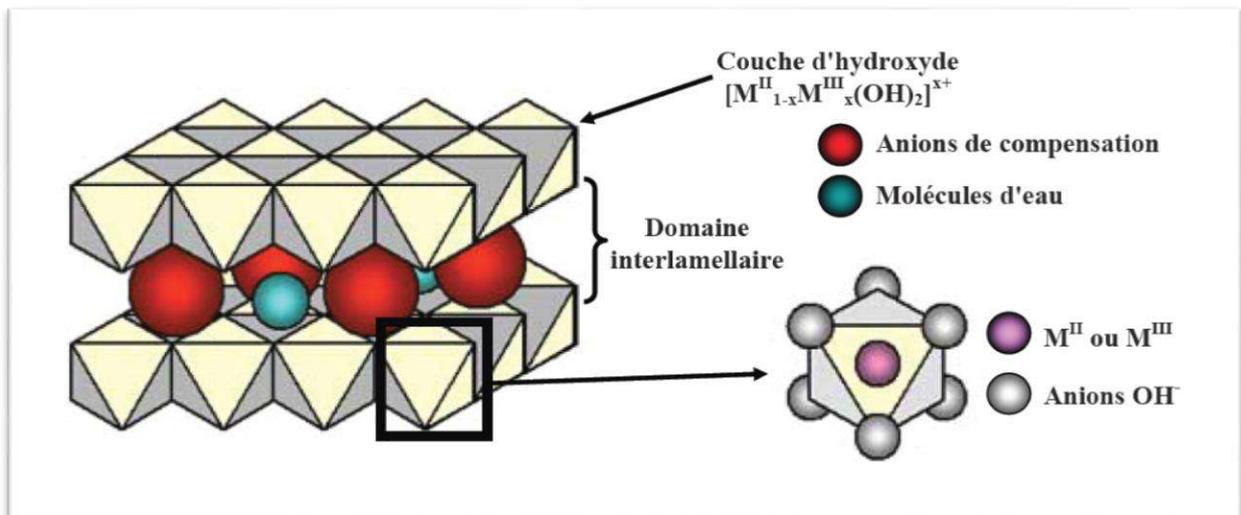


Figure 04: Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite [93]

a) Composition des feuillets

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs. Les feuillets les plus souvent synthétisés sont à base de Magnésium et d'Aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. [94] Cependant d'autres métaux peuvent être associés tels que:

- Métaux divalents : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...
- Métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} ... [95].

Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalents et 0,62-0,69 Å pour les trivalents. Avec l'exception notable pour Al: 0,53Å.

b) Compositions de l'espace interfoliaire

L'espace interfoliaire sépare deux feuillets brucitiques consécutifs et servira à compenser la charge positive de ces derniers par les anions et les molécules d'eau, La distance de l'espace inter feuillet des hydrotalcites est déterminée par la taille et l'orientation des anions de compensation. Le tableau 09 représente la variation de la distance inter lamellaire «d» en fonction de la nature de l'anion intercalé [96].

Tableau 09. Valeurs de fonction de l'anion de compensation

Anion	d (Å)
OH ⁻	7,55
CO ₃ ⁻²	7,65
F ⁻	7,66
Cl ⁻	7,86
Br ⁻	7,95
I ⁻	8,16
NO ₃ ⁻	8,79
SO ₄ ⁻²	8,58
ClO ₄ ⁻	9,20

De nombreux facteurs influencent l'espacement inter foliaire. Par exemple, la symétrie de l'anion, son orientation, sa charge ou encore la structuration et la quantité d'eau peuvent largement contribuer aux changements structuraux observés, soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases) [97].

c) Taux de substitution x

X représente le taux du métal trivalent, sa valeur doit être comprise entre 0,1 et 0,5 pour obtenir une structure de type hydrotalcite,

En effet, pour des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient [98]

$$x = \frac{M''}{M''+M'''} \quad \text{soit } x = \frac{1}{1+R} \quad (01)$$

Le tableau 10 ci-dessous rassemble les caractéristiques des principales argiles anioniques naturelles. Les structures se différencient essentiellement par la valeur du paramètre *c* entre les deux poly types reportés (3R ou 2H).

Tableau 10. Nom, formule et polytypes de quelques minéraux de la famille des HDL.

Nom et composition chimique	Paramètre de la cellule unité		Symétrie	Références
	a(Å)	c(Å)		
Hydrotalcite Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O	3,05	22,81	3R	99
Manasseite Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O	3,10	15,60	2H	100
Pyroaurite Mg₆Fe₂(OH)₁₆CO₃·4,5H₂O	3,11	23,41	3R	101
Sjogrenite Mg₆Fe₂(OH)₁₆CO₃·4,5H₂O	3,11	15,61	2H	101

II-1-4 Les propriétés des HDLs

a- Capacité d'échange anionique (CEA)

Les hydroxydes doubles lamellaires ont une bonne capacité d'échange anionique à cause de leurs structures particulières. (les HDLs possèdent une grande capacité d'échange entre 2 et 5 mmol/g) [102]. Elle varie en fonction de la valeur du rapport molaire x [103]

b- Porosité et surface spécifique

La porosité et la surface spécifique des HDLs sont des paramètres très intéressants, les (HDLs) possèdent une surface spécifique très importante qui varie entre 50 –80 m²/g pour les (HDLs) non calcinés, alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcinés [104].

II-1-5 Méthodes de synthèse

Les HDLs sont des matériaux simples et facilement à installer, Plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès, pour synthétiser les HDLs, les plus connues étant :

- La coprécipitation,
- L'échange ionique,
- La reconstruction,
- Microémulsion
- La synthèse par voie électrochimique

a) Coprécipitation

C'est la méthode la plus usuellement utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires.

Elle consiste à ajouter une espèce basique à une solution de sel qui contient des cations métalliques divalents et trivalents afin d'obtenir la précipitation simultanée de ces cations métalliques [105, 106]. La précipitation se fait sous atmosphère exempte de CO₂, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Certaines phases HDL ne peuvent être obtenues par coprécipitation; cela est dû à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution [107].

Tableau 11 .pH de précipitation et de re-dissolution d'hydroxydes de cations divalents et trivalents les plus courants dans les hydroxydes doubles lamellaires [108].

Cations	pH pour 10 ⁻² mol L ⁻¹	pH pour 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	pH de re-dissolution
Al ³⁺	3,9	8,0	9,0-12,0
Cr ³⁺	5,0	9,5	12,5
Zn ²⁺	6,5	8,0	14
Ni ²⁺	7,0	8,5	
Fe ²⁺	7,5	9,0	
Fe ³⁺	2	2,7	
Ca ²⁺	12,5	13,5	
Mg ²⁺	9,5	10,5	

b) Echange anionique

L'échange anionique est une technique de synthèse qui consiste à mélanger les HDLs précurseurs avec une solution anionique. La méthode d'échange anionique a été énoncée pour la première fois par Bish [109] qui a démontré l'existence d'un échange anionique entre les ions carbonate et les ions chlorure, nitrate, bromure et sulfate, Cette méthode présente tout son intérêt lorsque les synthèses de coprécipitation ne sont pas applicables.

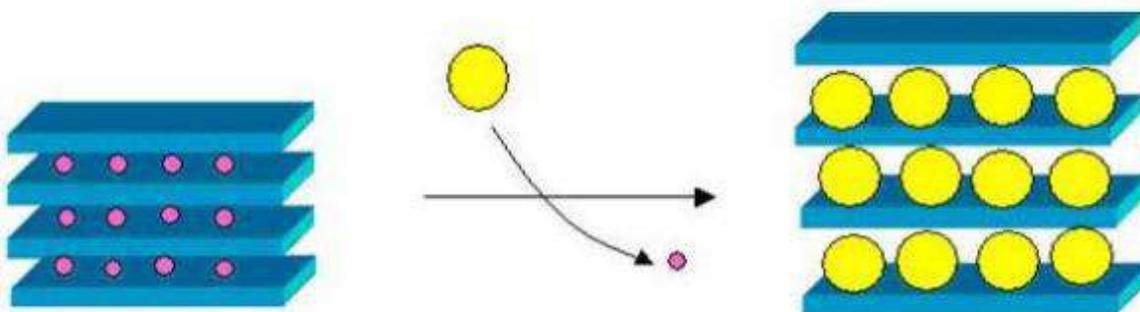


Figure 05: Représentation schématique de l'échange anionique dans les hydroxydes doubles lamellaires [110]

c) Reconstruction

La méthode de reconstruction a été exposée par Chibwe et Jones [111] sur des HDLs à base de magnésium et d'aluminium. Cette méthode consiste à effectuer la calcination d'un hydroxyde double lamellaire pour obtenir les oxydes mixtes correspondants.

Les HDLs ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être échangé par un autre anion. On parle alors de « l'effet mémoire des HDLs », cette propriété est connue dans le cas des HDLs Mg-Al et Zn-Al [112].

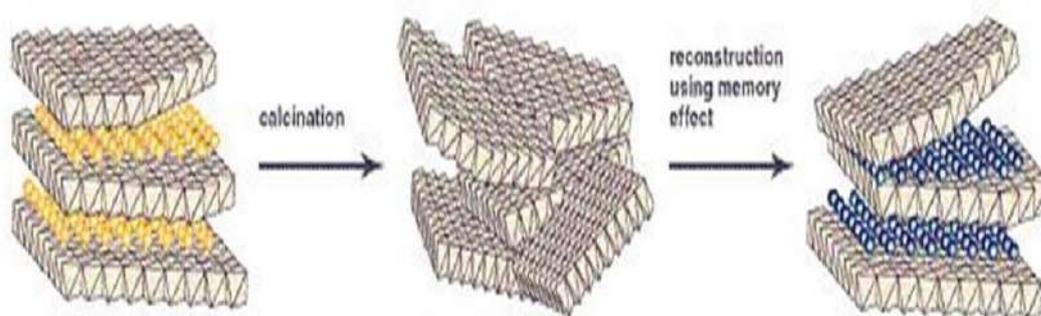


Figure 06: Principe de la reconstruction (effet de mémoire) [113]

d) L'électro synthèse

La technique par la méthode électrochimique a été démontrés par Kamath et coll [114,115] pour former des hydroxydes doubles lamellaires sous forme de films minces ou de suspensions par exemple : La synthèse électrochimique des rouilles vertes, hydroxydes doubles lamellaires à base de Fe(II) et Fe(III) consiste à oxyder un substrat de fer ou une espèce soluble Fe(II) sur un substrat inerte (Au, Pt, Ag) en milieu légèrement basique en présence d'ions carbonates, sulfates ou chlorures, l'oxydation consiste à la formation de

Fe(III) et à la précipitation des rouilles vertes à la surface de l'électrode sous forme de films minces reproductibles.

E) micro-émulsion

La microémulsion synthétisée est permet en particulier de confiner la synthèse de nombreuses nanoparticules inorganiques [116].

Une émulsion est un système différent composé de deux liquides non miscibles généralement de l'eau (E) et de l'huile (H). L'un des deux liquides est mélangé dans le second sous forme de petites gouttelettes, d'huile dans l'eau (émulsion direct) ou d'eau dans l'huile (émulsion inverse), la première phase citée étant la phase dispersée. La dispersion dans ces systèmes est instable car il y a une formation d'une tension interfaciale. Pour augmenter la stabilité du synthèse, il faut abaisser cette tension. Pour cela, des additifs tels que les tensioactifs (sont utilisés comme stabilisants de l'interface eau/huile et structurants en présence d'un copolymère, les phases HDL obtenues présentent des morphologies particulières en ruban ou en fibres selon les séquences d'addition [117] (figure 07)

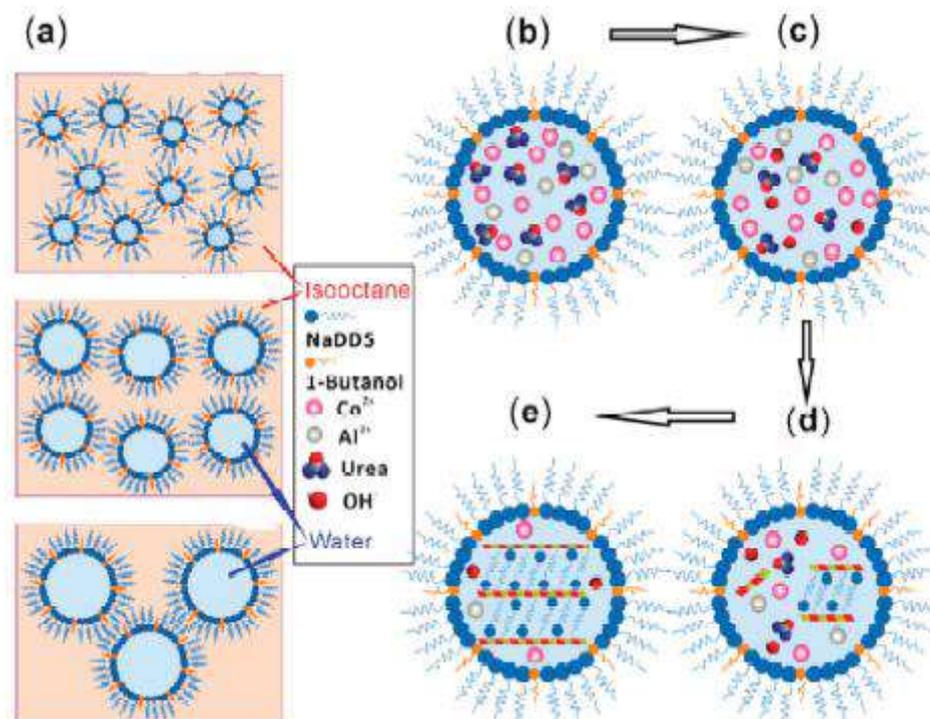


Figure 07: Représentation schématique d'une synthèse par microémulsion inverses [118]

- En utilisant un mélange de solvant d'éthylène glycol et tensioactif lors de la synthèse directe, le produit solide adopte une morphologie sphérique, résultant de l'auto-assemblage de nano feuillets d' HDL sous l'action du mélange

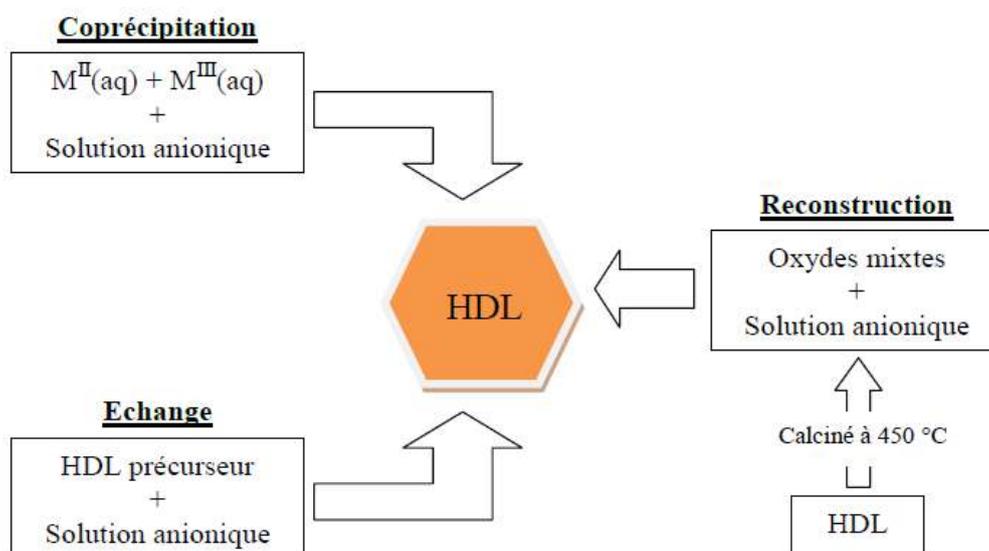


Schéma 02: Méthodes de synthèse usuelles des HDLs [119]

II-1-6 Influence des conditions de synthèse [120,121]

La structure des hydroxydes doubles lamellaires, est souvent influencée par plusieurs conditions : la nature des couples métalliques et leurs rapports molaires M^{2+}/M^{3+} , le pH de la solution et la température de cristallisation. L'obtention de l'hydrotalcite nécessite un bon choix du couple métallique ($M^{2+}-M^{3+}$). D'après les résultats de la bibliographie rassemblés dans le **Tableau 12**. On peut constater que la combinaison de certains couples métalliques ne conduise pas à la formation de HDL 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+} et Cr^{2+} doivent être utilisés sous atmosphère inerte.

II-2-6-1 Influence de la nature des couples métalliques (M^{2+}/M^{3+})

Tableau 12. Couples métalliques M^{2+}/M^{3+} [122]

M^{2+}/M^{3+}	Al	Cr	Fe	Sc
Mg	b)	b)	b)	b)
Fe	b)a)	c)	a)	
Co	b)	c)		
Ni	b)	c)		
Zn	b)	b)		
Cu	b)	c)		
Mn	b)a)	d)	d)	
Cr	b)a)	d)	d)	

- a) atmosphère non oxydante,
- b) hydrotalcite formé,
- c) formation des oxydes et des hydroxydes
- d) pas de formation d'hydrotalcite

II-1-6-2 Influence du rapport molaire M^{2+}/M^{3+}

Les synthèses des HDLs dépend du rapport molaire $R=M^{2+}/M^{3+}$ du mélange réactionnel, Les résultats de la bibliographie [123] résumés dans le Tableau(13) montrent que la synthèse des HDLs dépend aussi du rapport molaire M^{2+}/M^{3+} du mélange réactionnel.

En effet, et dans les mêmes conditions de synthèse l'hydrotalcite à l'état pure n'est obtenu que pour un rapport molaire M^{2+}/M^{3+} compris entre 2 et 4 pour les systèmes Mg^{2+}/Al^{3+} et Mg^{2+}/Fe^{3+} , en dehors de cet intervalle, les hydroxydes de métaux cristallisent en même temps que l'hydrotalcite. Le Tableau résume les différents rapports que peuvent adopter certaines matrices.

Tableau 13.Rapport molaire M^{II}/M^{III} des HDLs [123]

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]	$2.0 \leq R \leq 3.0$

II-1-6-3 Influence de pH de la solution et la température de cristallisation

La morphologie des particules des argiles anionique 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 [124]

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. Pae 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 la seconde conduit à une distribution d'un rayon proche de 20 Å [125] et aussi Les propriétés texturales dépendent de la composition chimique des feuillets.

II-1-7 Application

Les phases HDL présentent une grande diversité chimique et structurale ce qui leur confère des propriétés d'intérêt dans des domaines d'application très variés. Certaines d'entre elles sont détaillées dans figure (10) [126] :

➤ Application en catalyse

Les HDLs sont également précurseurs de catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène et d'oxydes de propylène et pour l'oligomérisation de cétone et d'aldéhydes [127].

➤ Supports de catalyseurs

Les HDLs sont appliqués comme support pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type ZIEGLER-NATTA

➤ Applications médicales

Des hydrotalcites [Mg-Al-CO₃] sont appliquées pour maîtriser l'action de l'Acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement actif de l'ulcère gastrique [128,129].

➤ Application pharmaceutique

Les argiles anioniques peuvent intercaler plusieurs de biomolécules intéressantes chargées négativement tels que les oligomères, l'ADN simple ou double, les molécules simples comme les nucléotides et les Acides aminés [130].

➤ Application Environnementales

Les hydroxydes doubles lamellaires sont appliqués comme adsorbant pour adsorber les espèces organiques ou inorganiques, en raison de leurs capacités d'échange [131]. Dans une autre étude, montre l'efficacité des hydroxydes doubles lamellaires riches en fer pour l'élimination de la matière humique [132].

➤ Applications biochimiques

Quelques hydroxydes doubles lamellaires sont 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 [133].

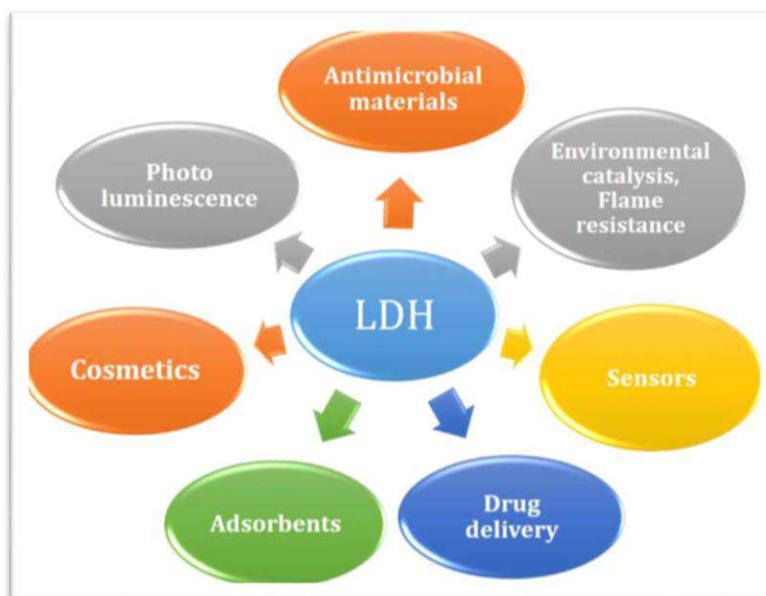


Figure 08 : Domaines d'application des HDL [134]

II-2 Biomatériaux

II-2-1 Définition

Le terme biosorbants ou biomatériaux désigne un grand nombre de produits d'origines biologique ou végétale permettant de piéger des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable [135].

Les adsorbants utilisés peuvent être des restes de productions agricoles. Les déchets agricoles comme par exemple la peau de banane, les déchets de thé vert [136]

Ces différents matériaux permettent de diminuer de façon importante le coût de préparation par rapport au charbon actif en raison de l'absence de traitements thermiques et/ou chimiques avec une consommation d'énergie très faible.

Tableau 14 : Capacité de rétention du plomb et du cadmium de quelques biosorbants.

Biosorbants	Cations métalliques	Capacité maximale de rétention (méq.g ⁻¹)	Références bibliographiques
Paille d'orge	Pb ²⁺	0,213	[137]
Ecorce d'acacia <i>Acacia leucocephala</i>	Pb ²⁺	0,707	[138]
Bois du papayer <i>Carica papaya</i>	Cd ²⁺	0,307	[139]
Ecorce de genévrier <i>Juniperus monosperma</i>	Cd ²⁺	0,183	[140]

D'un point de vue chimique, ils contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives, Parmi leurs propriétés physico-chimiques et biologiques, Ces ressources sont:

- Non toxiques
- Biocompatibles
- Biodégradables
- Polyfonctionnels
- Versatiles
- Aussi ils possèdent des propriétés : d'adhésion, de chélation et d'adsorption.

II-2-2 Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel :

II-2-2-1 Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques. Ce sont des déchets végétaux tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, noix de coco, les noyaux de dattes, les noyaux de tamarin, le sagou, les coquilles des amandes, les cosses de riz, coquilles des noix, etc... [141,142].

II-2-2-2 Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements poly hydroxy-poly phénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [143].

II-2-3 Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides, de formule brute générale $C_x(H_2O)_y$. Ces derniers désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, selon leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. L'intérêt de ces composés vient du fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique que pour les propriétés d'adsorption des biosorbants [144].

a) Cellulose

La cellulose est un glucide. Elle constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (voir schéma 03). Elle est un polymère pur, consistant en unités de glucose liées linéairement dans une molécule géante de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14000). La cellulose semble ne pas jouer un grand rôle dans les mécanismes d'adsorption [145].

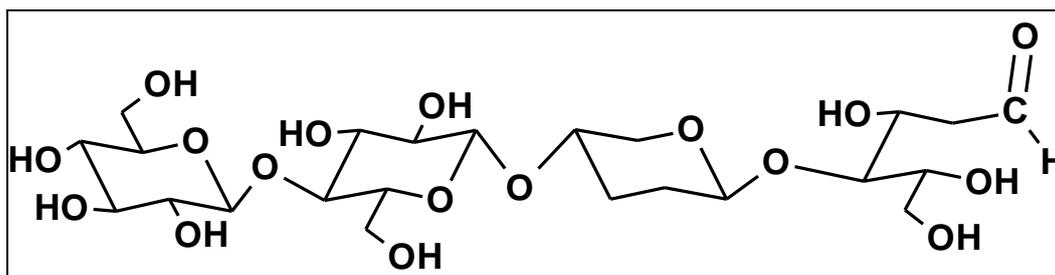


Schéma 03 : La structure de la cellulose [146]

b) Hémicelluloses

L'hémicellulose est un hétéropolysaccharide, un composant essentiel des parois végétales et du bois. Les hémicelluloses sont des polyholosides ramifiés dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose. La structure chimique des hémicelluloses est voisine de celle de la cellulose.

Différemment à la cellulose, les hémicelluloses se composent de différentes unités de monosaccharide. En outre, les chaînes de polymère des hémicelluloses ont des branches courtes et ils sont amorphes. En raison de la morphologie amorphe, les hémicelluloses sont partiellement solubles dans l'eau.

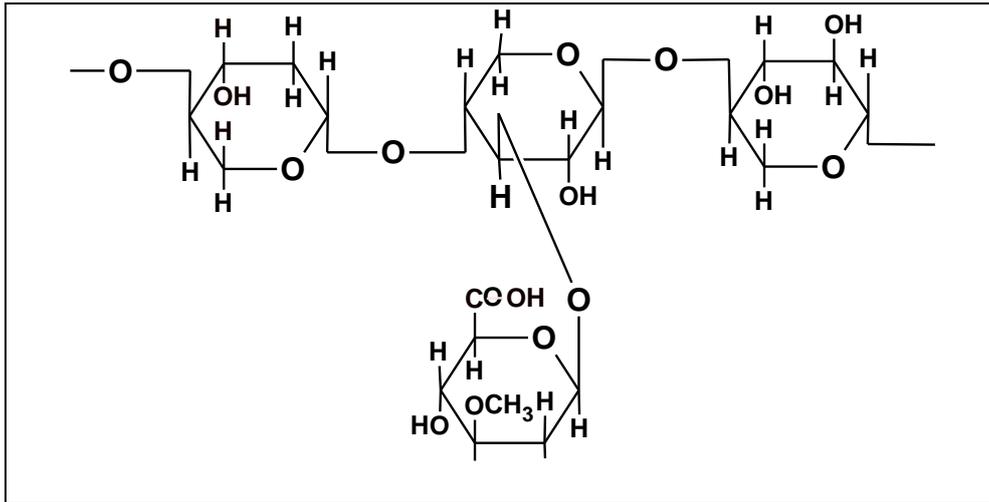


Schéma 04: La structure de l' Hémicelluloses [147]

c) Lignine

La lignine étant très résistante à la compression, elle confère aux cellules végétales leur solidité. Ce biopolymère est constitué en majorité d'un groupe de substances chimiques appartenant aux composés phénoliques. En termes de qualité, il est le deuxième biopolymère après la cellulose, synthétisé par les végétaux. La lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption des biosorbants, a une forte résistance aux réactions chimiques, et une superficie élevée (180 m²/g) [148].

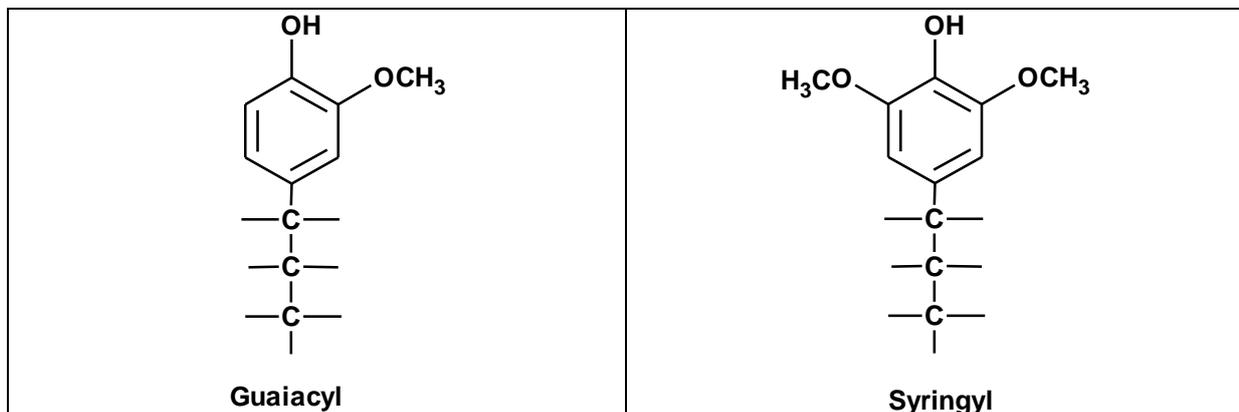


Schéma 05: Illustration schématique des unités formant la lignine [146]

d) Les pectines

Les composés pectiques constituent un ensemble complexe de macromolécules voisines des hémicelluloses. Les pectines constituent un groupe d'hétéropolysaccharides. Très peu présentes dans le bois, elles représentent environ un tiers de la masse d'écorces.

e) Les tanins

En effet, les groupements polyphénoliques des tanins constituent une espèce chimique très active dans les processus d'adsorption des sous-produits dérivés de l'industrie du bois vis-à-vis des métaux lourds [145].

Tableau 15. Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants

Biosorbants	Cellulose(%)	Hémicellulose(%)	Lignine(%)	Références
Ecorce de manioc	23,3	47,7	1,9	[149]
Epi de maïs	38,4	40,7	9,1	[150]
Ecorce de pin	29,2	1,1	54,8	[151]

II-2-4 Applications des biosorbants

- Elimination des métaux lourds et des colorants en solution aqueuse.
- Elimination des espèces polluantes, utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [146].
- Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles.
- La biosorption pouvant alors être considérée comme une technique de filtrage écologique et d'ingénierie environnementale.
- Application de la bio sorption comme une technique de décontamination et restauration de l'environnement.

II-2-5 Avantage de l'utilisation des biosorbants

Les biosorbants offrent plusieurs avantages, car ils ont :

- Une meilleure capacité de fixation des polluants.
- Une disponibilité dans la nature.
- son faible coût, son rendement élevé, la minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, la régénération du biosorbant, aucune condition nutritive additionnelle, etc. [144].

II-3 charbon Actif

II-3-1 définition

Le charbon est historiquement parlant, le premier matériau adsorbant. Il a été utilisé depuis des milliers d'années pour améliorer le goût de l'eau et pour en enlever les odeurs désagréables. Les charbons actifs (CA) sont des produits carbonés poreux, peut être fabrique à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [152]. Ils se présentent sous forme d'une poudre noire plus ou moins fine et inodore. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus.

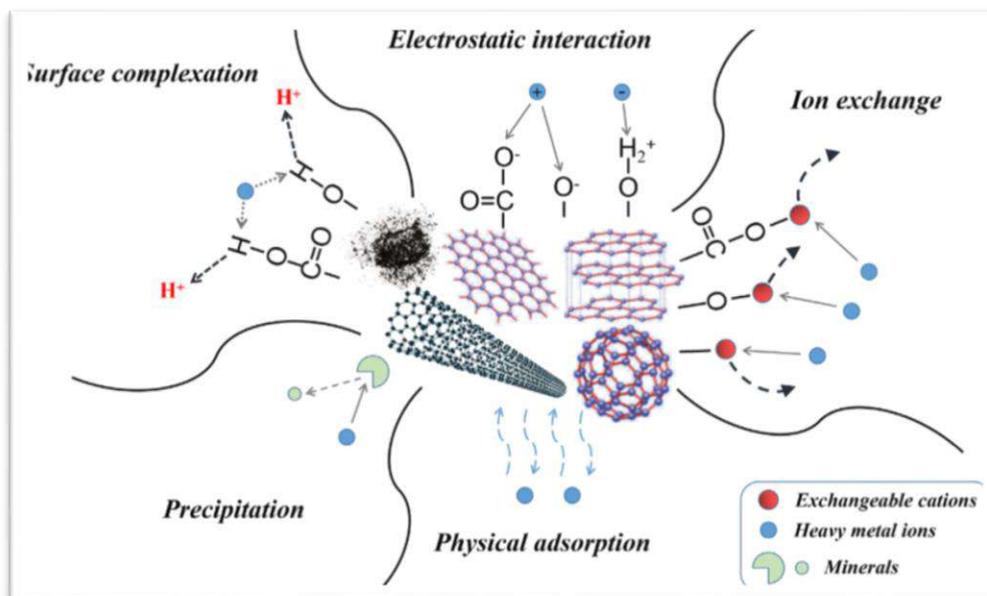


Figure 09: Mécanismes d'adsorption des métaux lourds dans des charbons [153]

La capacité d'adsorption du charbon actif dépend alors de sa surface spécifique [154]. L'adsorption sur charbon actif est aussi fortement liée à la propriété du soluté. Par exemple, l'adsorption est fortement influencée par la solubilité des molécules, plus celle-ci est faible (hydrophobicité), plus l'adsorption sera forte .

II-3-2 Types de charbon actif

Le charbon actif est disponible généralement sous trois formes poudre et granulée et extrudé

II-3-2-1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée.



Figure 10: Charbon actif en poudre

II-3-2-2 Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8×20, 20×40, ou 8×30 pour des applications en phase liquide et par 4×6, 4×8 ou 4×10 pour des applications en phase vapeur



Figure 11: Charbon actif granulé

II-3-2-3 Le Charbon actif extrudé

De formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 à 5mm. Le charbon Actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [155].



Figure 12: charbon actif en extrude [155]

II-3-3 Préparation des charbons actifs

II-3-3-1 la pyrolyse

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400 à 1000°C. Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolyse sont :

- la vitesse du chauffage du four.
- la température finale de pyrolyse.
- le temps de résidence dans le four.
- la nature du matériau du départ.

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné « carbonisât », avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, de cette façon le carbonisât devient un « charbon activé ». Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [156].

II-3-3-2 Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation), Il existe deux voies d'activation sont couramment employées :

a) Activation physique

C'est une oxydation ménagée du carbonisât réalisée à haute température (entre 700°C et 1000°C) par un gaz oxydant pendant un temps donné en fonction de la porosité désirée. Les gaz les plus utilisés sont la vapeur d'eau (H₂O) et le dioxyde de carbone (CO₂) [157].

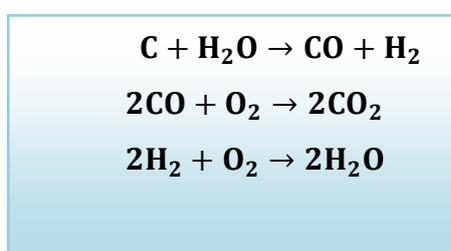


Figure 13: Réactions de types rencontrées lors l'activation physique [158]

b) Activation chimique

L'activation chimique, généralement par l'Acide phosphorique se fait entre 400 °C et 500 °C. Ce qui va créer un charbon a pores larges [159]. Pour l'activation chimique, la décomposition thermique se fait à l'aide d'agents chimiques activant tels que l'Acide sulfurique ou un Acide phosphorique qui agissent comme agents oxydants et déshydratant et favorisent également la carbonisation et la réorganisation.

II-3-3-3 Transformations chimiques et physico-chimiques intervenant dans l'activation

Par charbons activé son entend les matériaux carbonés possédant une porosité bien développée et une accessibilité à la structure interne du pore [160]. La réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure, Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation). C'est un facteur important. Il est souvent appelé « Burn-off » et caractérise la qualité de la porosité.

$$\text{Burn} - \text{Off} (\%) = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (02)$$

La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [161]

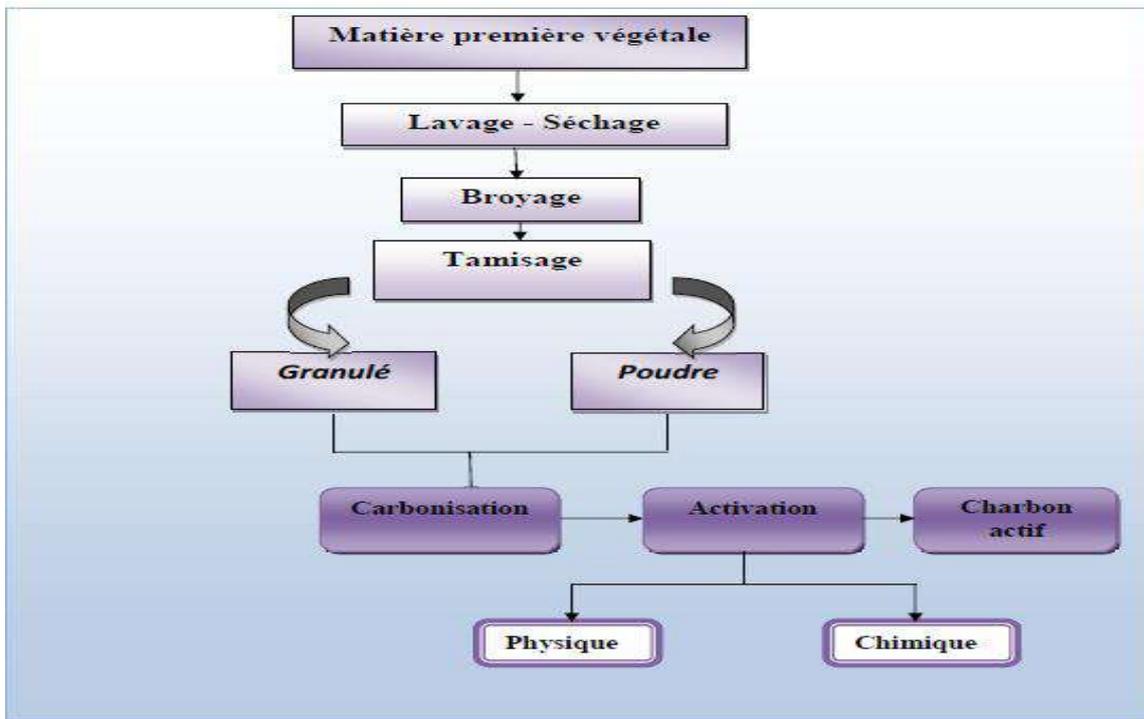


Schéma 06 : Représentation du processus le plus courant pour la production d'un charbon actif, d'après Bansal et al. [162]

II-3-4 Propriétés des charbons actifs

II-3-4-1 Propriétés physiques

a) Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers. L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon. La Figure (14) illustre une représentation schématique d'une particule de charbon actif [163].

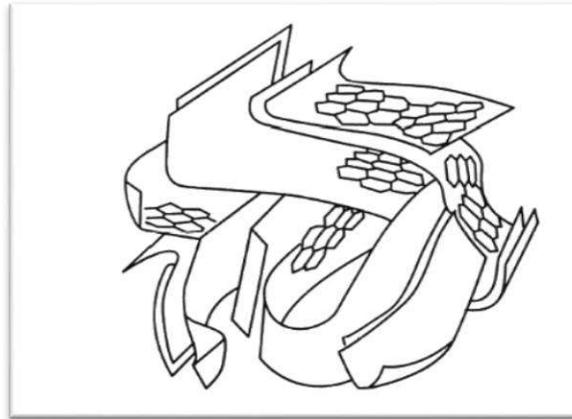


Figure 14: Représentation schématique de la structure du charbon actif [163]

b) Texture du charbon actif

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés poreux avec une large gamme de tailles des pores [164] (Figure 15). L'IUPAC décrit la gamme de porosité par trois différents domaines:

- La macroporosité (diamètre > 50 nm),
- La mésoporosité ($2 < \text{diamètre} < 50$ nm),
- La microporosité (diamètre < 2 nm) .

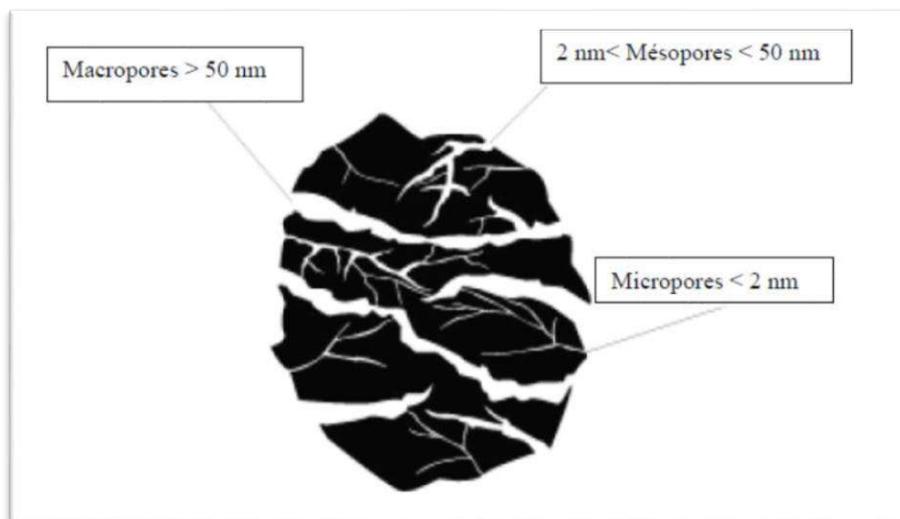


Figure 15 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif

La surface spécifique dépend directement de la porosité [165]: plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.

Tableau 16 . Tailles des pores et surface spécifique des charbons actifs.

	Micropores	Méso pores	Macropores
Diamètre (A°)	Inferieur à 20	20-500	Supérieur à 500
Volume poreux (m³/g)		0,02-0,1	0,2-0,5
Surfaces spécifique (m²/g)	100-1000	10-100	0,5-2

c) Humidité et teneur en cendres

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un charbon actif. À la livraison, l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en cendres ne doit pas dépasser 10% sinon le pH risque d'atteindre des valeurs élevées et de causer la précipitation des carbonates de l'eau sur le charbon. Ceci entraîne évidemment une baisse de la capacité d'adsorption [166].

Tableau 17. Principales caractéristiques du charbon actif [167]

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé

II-3-4-2 Propriétés chimiques

a) Composition globale du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption du charbon actif.

b) Propriétés superficielles du charbon actif

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption]. Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique [168]:

- **Les charbons de type L** qui présentent un caractère Acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile

- **Les charbons de type H** au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions Acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones[169].

II-3-5 Utilisation

- Le charbon actif peut être utilisé comme adsorbant pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air (SO₂, NO, Cl₂ etc....),
- utilisé dans l'industrie minérale pour la récupération de l'or des solutions appauvries,
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise,
- Le charbon est utilisé pour éliminer les composés toxiques non biodégradables,
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (Sucre, huiles végétales...) [170].
- utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, hydratation, l'isomérisation et la polymérisation [171, 172].

II-4 Oxyde de graphène(OG)

II-4-1-Définition

l'oxyde de graphène (OG), l'un des carbones représentatifs nanomatériaux en raison de sa forte capacité d'adsorption et surface, de son faible coût, de son accès facile et de sa large capacité de conversion en graphène, est devenu un point chaud pour les experts en environnement dans le monde [173] .

L'oxyde de graphène est du graphite qui a été oxydé pour s'intercaler les couches de carbone avec des molécules d'oxygène, puis réduit, pour séparer les couches de carbone complètement en graphène individuel ou en quelques couches [174].

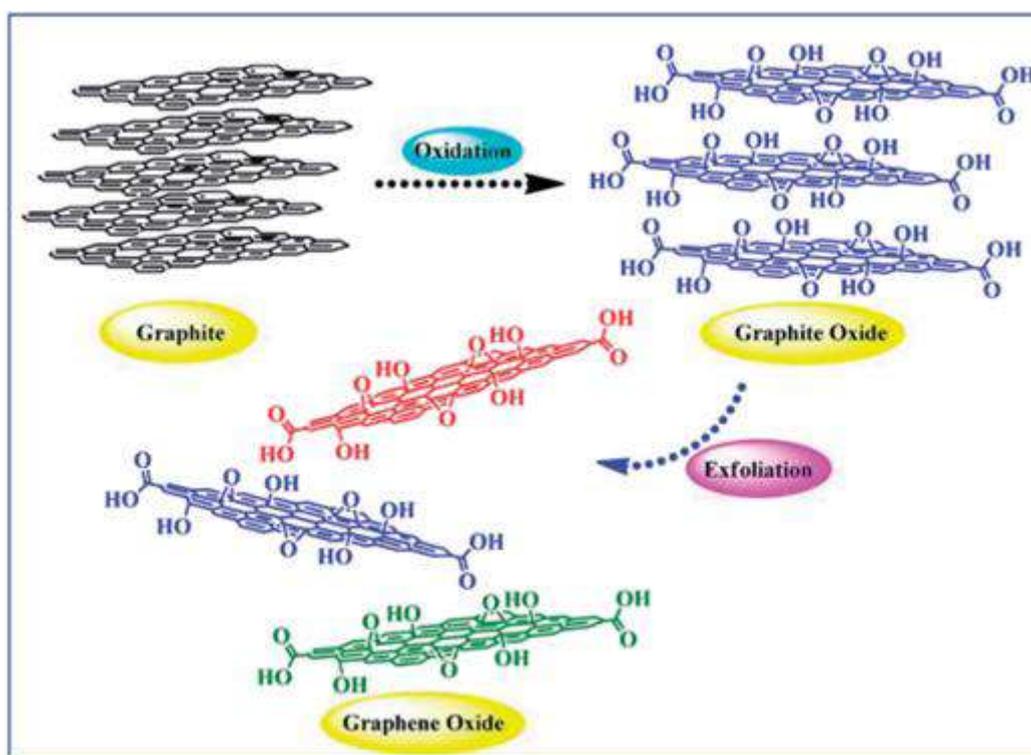


Figure 16 : Préparation de l'oxyde de graphène

II-4-2-Structure d'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène a une seule couche atomique, et la taille de ses feuilles est poly disperse. Par rapport au graphène, il existe de nombreux groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sur le graphène couche de feuille d'oxyde, ainsi la structure de l'oxyde de graphène est plus compliqué, et ses propriétés dépendent de sa structure.

L'oxyde de graphène a une région de cycle benzénique non oxydé et une région de cycle à six chaînons aliphatique oxydé, et la taille relative de ces deux régions dépend du degré d'oxydation et aléatoire distribution sur l'oxyde de graphène.[175]



Schéma 07: Structure schématique d'oxydation d'une feuille de graphène pour former de l'oxyde de graphène [176]

II-4-3-Différentes voies d'oxydation du graphite

L'oxyde de graphène est un précurseur clé du graphène et le développement de méthodes pour le synthétiser (Tableau 18) et le fonctionnaliser permettra en général de développer de nouveaux matériaux plus accessibles et moins coûteux à base de carbone.

L'oxyde de graphène est un matériau bidimensionnel qui a attiré beaucoup d'attention durant les deux dernières décennies, a été préparé par Brodie et *al.* en 1859 [177]. Ensuite, il a été également produit par des méthodes alternatives développées par Staudenmaier [178] ou Hummers et *al.* [179] respectivement dans les années 1890 et 1950.

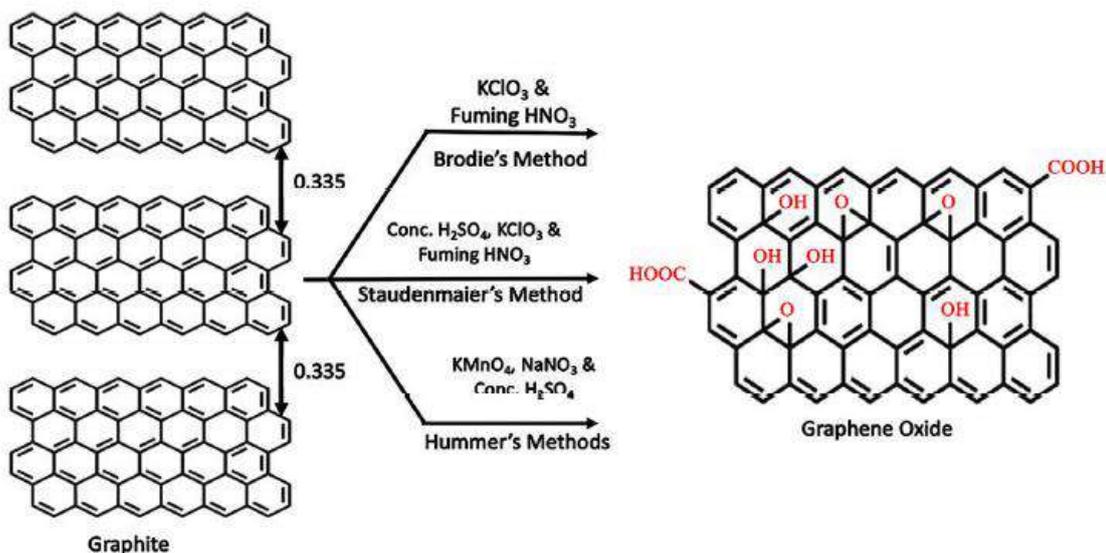


Schéma 08: Illustration schématique de la synthèse d'oxyde de graphène par oxydation chimique en utilisant les méthodes de Brodie, Staudenmaier et Hummers [180]

La méthode de Hummer a attiré une grande attention en raison de ses avantages tels que plus hydrophile [181], son efficacité élevée et son utilisation pour améliorer les performances de la réaction. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'Acide phosphorique, qui, en présence d'un agent oxydant fort tel que le permanganate de potassium dans un mélange d'Acide sulfurique, contribue à favoriser l'exfoliation chimique oxydante du graphite [182].

Tableau 18 .les principales méthodes d'oxydation du graphite existant dans la littérature

	Brodie	Staudenmaier	Hummer	Hummer modifiée	
Année	1859	1898	1958	1999	2004
Oxydant	KClO ₃ , HNO ₃	KClO ₃ (ou NaClO ₃), HNO ₃ , H ₂ SO ₄	HNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	Pré-oxydation : K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , H ₂ SO ₄ Oxydation : KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄
Ratio atomique C :O	2,28	Non communiqué	2,25	1,3	1,8
Durée de la réaction	10 h	10 jours	9-10 h	6 h de pré- oxydation + 2h d'oxydation	5 jours
Distance interfoliaire (Å)	5,9	6,23	6,67	6,9	8,3

II-4-4- Application d'oxyde de graphène

- OG a été utilisé comme nano charge pour renforcer des polymères,[183] comme support catalytique[184] et comme membrane pour le dessalement des eaux.[185]
- L'utilisation du graphène comme matériau super-condensateur électrochimiques, qui sont des dispositifs de stockage d'énergie électrique passifs et statiques [186]
- graphène comme adsorbants pour l'élimination des espèces inorganiques à partir de solutions aqueuses [187]
- Applications biomédicales :

Des chercheurs italiens et britanniques ont montré qu'il est possible d'interfacer graphène avec des neurones ou cellules nerveuses, le maintien de l'intégrité des cellules [188], il aussi pourrait servir dans les thérapies contre le cancer [189] et pour le séquençage de l'ADN[190].

Partie A:

Chapitre III

Adsorption et bio sorption

Chapitre III: Adsorption et bio sorption

Introduction

L'adsorption est un procédé bien connu pour l'équilibre de séparation et est une technique efficace pour des applications dans la décontamination de l'eau. Elle s'est avérée mieux que d'autres techniques pour sa souplesse, simplicité de conception et facilité de mise en œuvre [191, 192].

Ces dernières années, l'utilisation de la biotechnologie pour contrôler et éliminer la pollution par les métaux a fait l'objet de beaucoup d'attention et devient un sujet important dans le domaine du contrôle de la pollution par les métaux en raison de son application potentielle [193].

La bio sorption est un procédé pas très ancien qui a montré une grande efficacité dans l'élimination des espèces métalliques ou organiques : métaux lourds, colorants ou autres composés organiques contenus dans des effluents en utilisant des matériaux naturels comme adsorbants, tels qu'à titre d'exemple, les dérivés de déchets agricoles [194].

III-1 Adsorption

III-1-1 Définition du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La matière qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant.

Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [195]. Il se traduit en particulier par un changement de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [196].

Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface d'adsorbant se fait toujours par distribution moléculaire dans les pores [197].

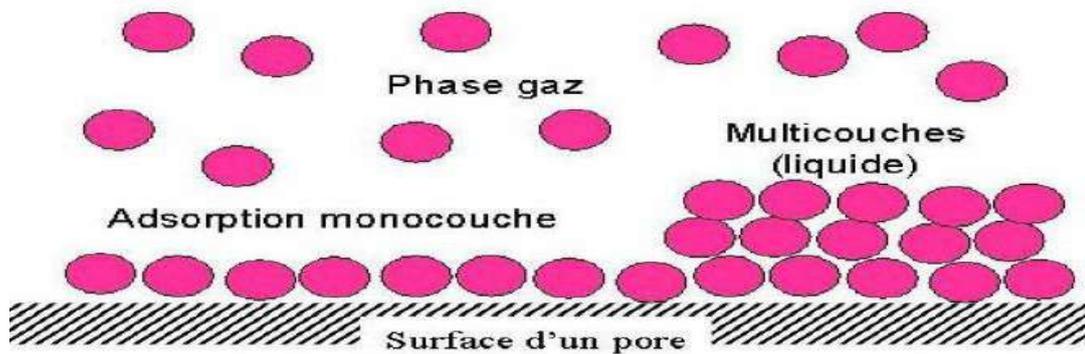


Figure 17 : Phénomène d'adsorption [198]

III-1-2 Nature de l'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, on classe deux types d'adsorption: physisorption et chimie sorption.

a) L'adsorption chimique

L'adsorption chimique entraîne d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui résulte par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption. Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif. Lors de la chimisorption, la présence de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [199].

b) L'adsorption physique

Dans ce type d'adsorption, les forces entre les molécules et le solide (adsorbant) sont de type Van Der Walls. Elles sont de nature physique et elles interviennent avec tout type de solide et de molécules [200,201].

Les principales différences entre la physisorption et le chimisorption sont présentées dans le tableau 19[202] :

Tableau 19. Les principales différences entre la physisorption

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 kcal/mol environ	10 kcal/mol
Liaison	Physique Van Der Waals	chimique
cinétique	Rapide, Réversible	Lente, irréversible
spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
désorption	Facile	difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

III-1-3 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles,
- Les caractérisations de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire,
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH .
- Le temps de contact: c'est le temps nécessaire pour que la phase solide sorbe le maximum de composés d'intérêt présents dans la phase aqueuse [203,204].

III-1-4 Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance des quatre critères suivants :

- La surface spécifique.
- La distribution de tailles des grains.
- Le facteur de forme ou de rugosité.
- La distribution des tailles de pores [205].

III-1-5 Classification

Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al

a) Les courbes de Types S

Les isothermes de cette classe présentent une concavité tournée vers le haut. Elles s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les molécules dans ce cas sont tassées verticalement. L'isotherme de S traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée.

b) Les isothermes de type L (dites de Langmuir)

Elles sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées verticalement mais plutôt à plat.

c) Les courbes de type H

La partie initiale de cette isotherme est presque verticale, s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. Dans ce cas, l'affinité initiale est particulièrement élevée.

d) Les isothermes de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [206].

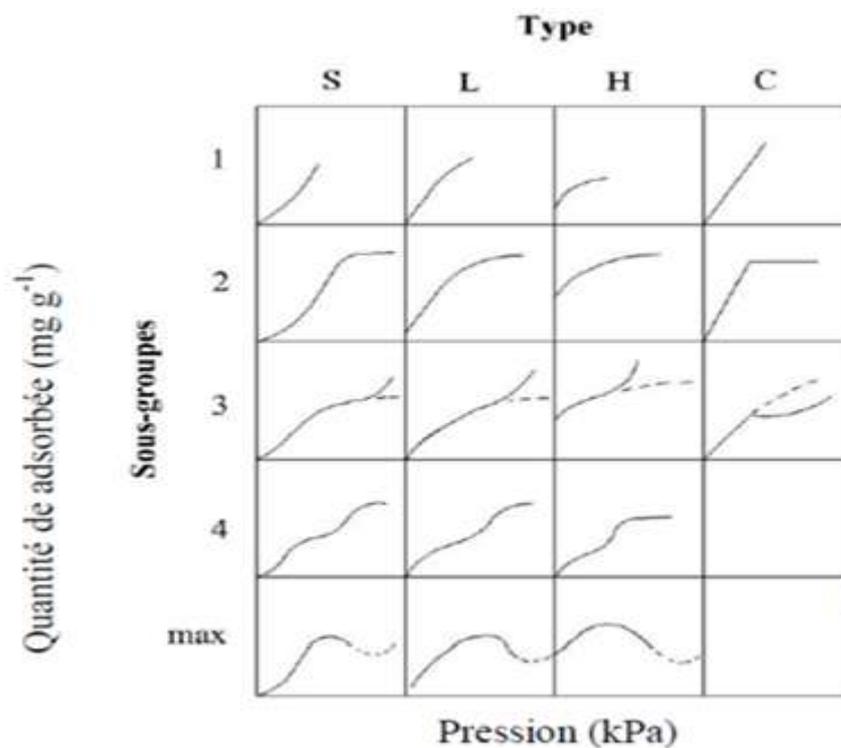


Figure 18 : Classes des isothermes d'après Gilles et al cité par Naib [206]

III-1-6 Isotherme d'adsorption

III-1-6-1 Isotherme de LANGMUIR

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes :

La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, la surface est homogène avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées [207,209].

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante d'équilibre de Langmuir définie ci-dessous

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (03)$$

Avec:

q_e : mg de substance adsorbée à l'équilibre par 1 g de l'adsorbant,

q_m : Quantité maximale de substance adsorbée par 1 g d'adsorbant,

C_e : Concentration du substrat en phase aqueuse à l'équilibre (mg/g),

K_L : Constante de Langmuir (L/g).

Des développements de l'équation 03 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir.

Parmi les cinq formes citées dans la littérature, une est très utilisée: Langmuir I:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \quad (04)$$

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir peuvent s'expliquer par une dimension moins constante appelée facteur de séparation de Langmuir ou paramètre d'équilibre (RL), s'exprime par la relation suivante [208] :

$$R_L = 1 / (1 + bCi) \quad (05)$$

où b est la constante de Langmuir et C_i est la concentration initiale. où, les valeurs RL indiquent que l'adsorption est défavorable quand $RL > 1$, linéaire quand $RL = 1$, favorable quand $0 < RL < 1$ et irréversible quand $RL = 0$.

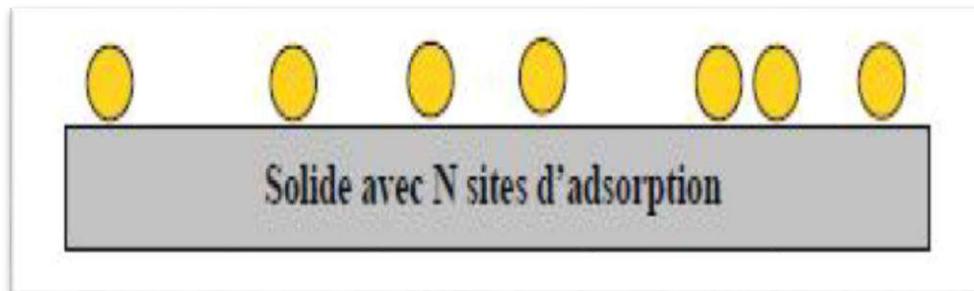


Figure 19 : Modèle d'adsorption en monocouche

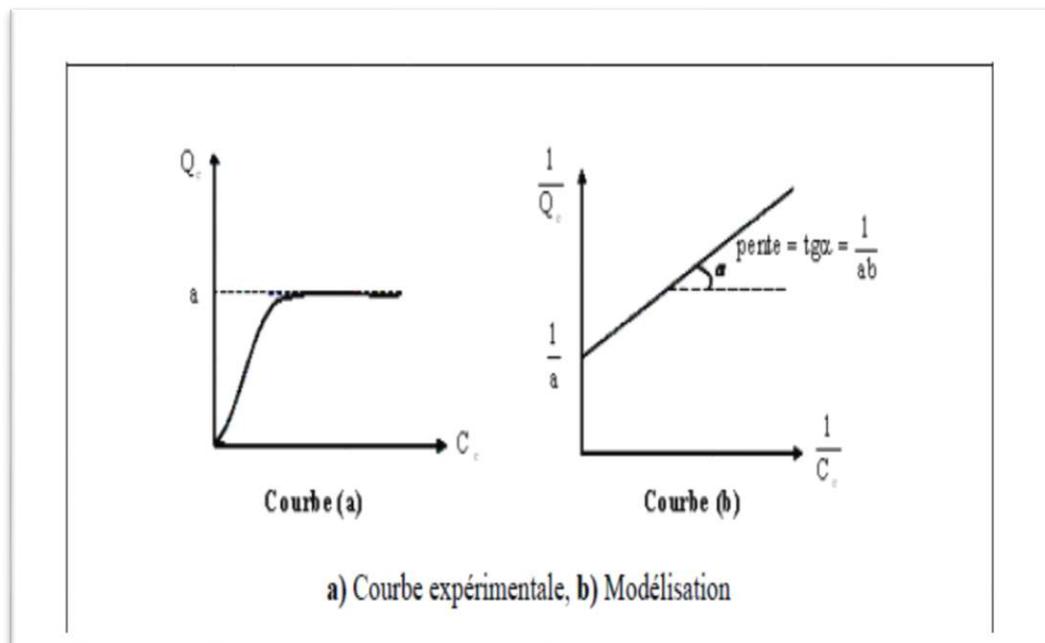


Figure 20: Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir

III-1-6-2 isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich [207], est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette diffusion des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations [210], il peut être décrit par l'équation suivant :

$$q_e = K_F C_e^n \quad (06)$$

Avec:

q_e et C_e étant respectivement la capacité d'adsorption en mg/g et la concentration du substrat en phase liquide à l'équilibre (mg/L).

K_F et n : Constantes de Freundlich, ils sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption, La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (07) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K_F et n .

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (07)$$

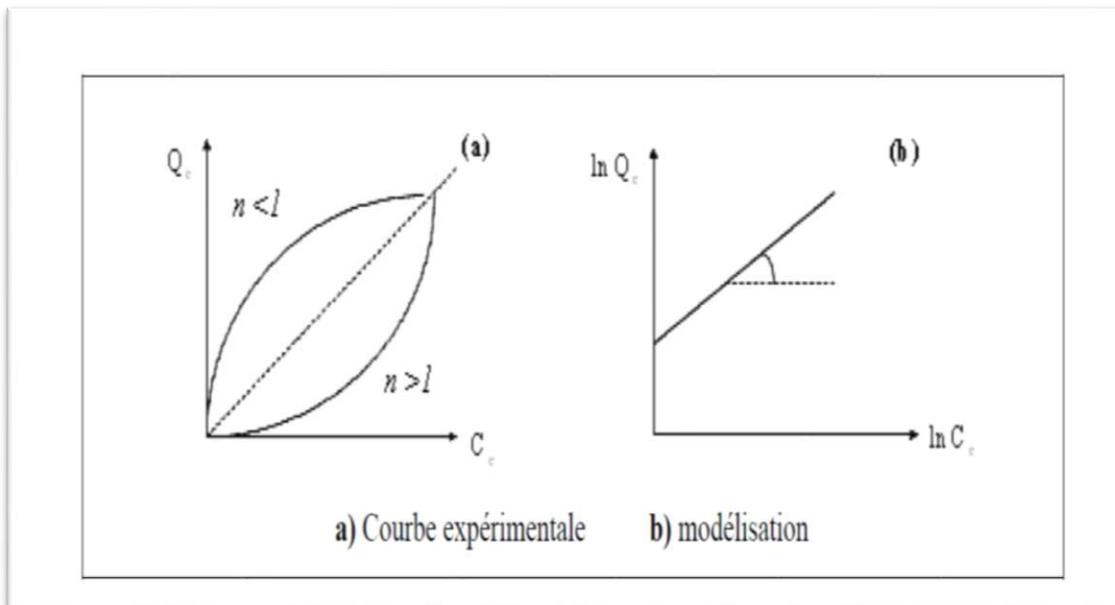


Figure 21 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich

III-1-6-3 Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. Le modèle est donné par l'équation suivante [211] :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e) \quad (08)$$

$$q_e = \frac{RT}{bT} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (09)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (10)$$

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e \quad (11)$$

Avec :

A_T = Temkin isotherm equilibrium binding constant

b_T = Temkin isotherm constant

R = Universal gas constant (8,314 J/mol /K)

T = Temperature at 298 K

B = constant related to heat of sorption (J/mol)

III-1-6-4 Isotherme BET

Cette théorie à été développée en 1938 par Brunauer Emmett et Teller, est un modèle basé également sur l'adsorption de molécules gazeuses. Les molécules d'adsorbat sont adjacentes et recouvrent complètement l'adsorbant [212], plusieurs couches sont envisagées. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir.
- La chaleur d'adsorption à partir de la 2^{ème} couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur.
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des autres couches et une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant [213]

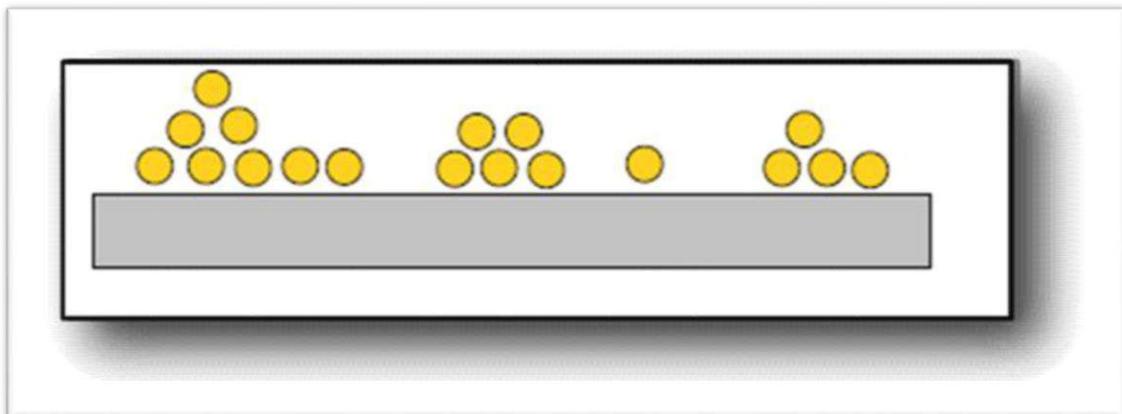


Figure 22 : Modèle multicouche

La relation qui régit ce modèle est la suivante :

$$\frac{P}{V \times (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \times c} + \frac{C-1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P^0} \quad (12)$$

Avec :

P : Pression à l'équilibre,

P^0 : Pression de vapeur saturante,

V : Volume de gaz adsorbé à la pression P ,

V_m : Volume d'adsorbant requis pour former une monocouche complète

C : Constante liée aux caractéristiques thermodynamiques du système gaz-solide

Ce modèle permet de connaître la quantité adsorbée sur une première couche grâce au tracé de l'isotherme d'adsorption d'une molécule gazeuse, le plus souvent l'azote. Aussi, le modèle BET est-il généralement utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un adsorbant.

III-1-6-5 isotherme de Dubinin–Radushkevich

Elle est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène [214,215]. Le modèle a souvent adapté avec succès des activités de soluté élevées et la plage intermédiaire de données de concentrations .

Et son équation peut être décrite comme:

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (13)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (14)$$

où Q_e (mol/g) est le nombre d'ions métalliques adsorbés par unité de poids d'adsorbant, Q_m (mol/g) est la capacité de sorption maximale en théorie qui représente le volume microporeux spécifique total du sorbant, β (mol²/J²) est le coefficient d'activité lié à l'énergie moyenne de sorption, et ε est le potentiel de Polanyi, où R est la constante des gaz (8,314 kJmol⁻¹ K⁻¹), T est la température Kelvin (K), et C_e est la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. L'énergie de sorption peut également être calculée par l'équation:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (15)$$

Tableau 20 : Récapitulatif des isothermes proposées [215]

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	tracé
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{n_f}$	$\ln q_e = \ln k_F + n_f \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Langmuir 1	$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{(1 + k_L C_e)}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_{\max} k_L} + \frac{1}{q_{\max}}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Langmuir 2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} k_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Temkin	$q_e = \left[\frac{RT}{b_T} \right] \ln(A_T C_e)$	$q_e = B_T \ln(A_T) + B_T \ln(C_e)$	$q_e = f(\ln(C_e))$
Dubinin–Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e = f(\varepsilon^2)$

III-1-7 Approche thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est suivi par un processus thermique [216], soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de distinguer la chimisorption de la physisorption. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [217] : la relation de Van't Hoff)

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (16)$$

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

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (18)$$

Avec :

K_d : Constante d'équilibre,

ΔH° : Variation de l'Enthalpie (cal/mole),

ΔS° : variation de l'Entropie (cal/mole K⁻¹)

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

T : Température absolue (K).

III-1-8 Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé sur le solide et l'adsorbat restant en phase liquide est obtenu avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant mais aussi de l'interaction adsorbant adsorbat . La constante de vitesse est démontrée à partir du modèle établi par Lagergen [218,219]. Dans cette étude, nous avons testé les deux modèles cinétiques, modèle du pseudo-premier ordre et modèle du pseudo-second ordre.

III-1-8-1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse de sorption à l'instant est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbé à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [220]. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (19)$$

Où : K_1 (mn^{-1}) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (19) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (20)$$

III-1-8-2 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique d'une réaction [221]. L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t) \quad (21)$$

Où :

q_e et q_t : Représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement.

K_2 : La constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn)

Après intégration de l'équation (22) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante : [222], [223] :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q^2} + \frac{t}{q_e} \quad (22)$$

III-8-1-3 Modèle d'Elovich

est satisfaite dans les procédés d'adsorption chimique Ce modèle est souvent valable pour des systèmes à surfaces adsorbantes hétérogènes [224] l'équation d'Elovich s'exprime généralement comme [225]

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (23)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (24)$$

où : α est le taux d'adsorption initial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), β est la constante de désorption (g mg^{-1}) au cours d'une expérience quelconque.

III-1-9 Application de l'adsorption en phase liquide

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses,
- La décoloration des jus sucrés,
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales,
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique),
- La dessiccation des produits organiques industriels [226].
- Séparation et purification des gaz : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.

III-2 Biosorption

III-2-1 Généralité

La biosorption est un phénomène qui utilise la biomasse morte pour éliminer les métaux lourds toxiques [227] et est un processus le plus efficace, le moins coûteux et le plus écologique pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées industrielles. Plusieurs biomatériaux ont été étudiés pour leur potentiel à séquestrer les métaux lourds à partir de solutions aqueuses et montrent une bonne capacité de biosorption [228]. Le processus alternatif est la biosorption, qui peut être définie comme l'élimination d'espèces métalliques ou de composés et de particules en solution par diverses substances naturelles d'origine biologique [229]

L'utilisation des adsorbants issus de sous-produits agricoles tels que les déchets du café [230], déchets de thé [231] etc. pour la sorption de différents polluants de l'eau usée. La biosorption se rapporte à un mécanisme comme l'échange d'ions, la chélation et la complexation.

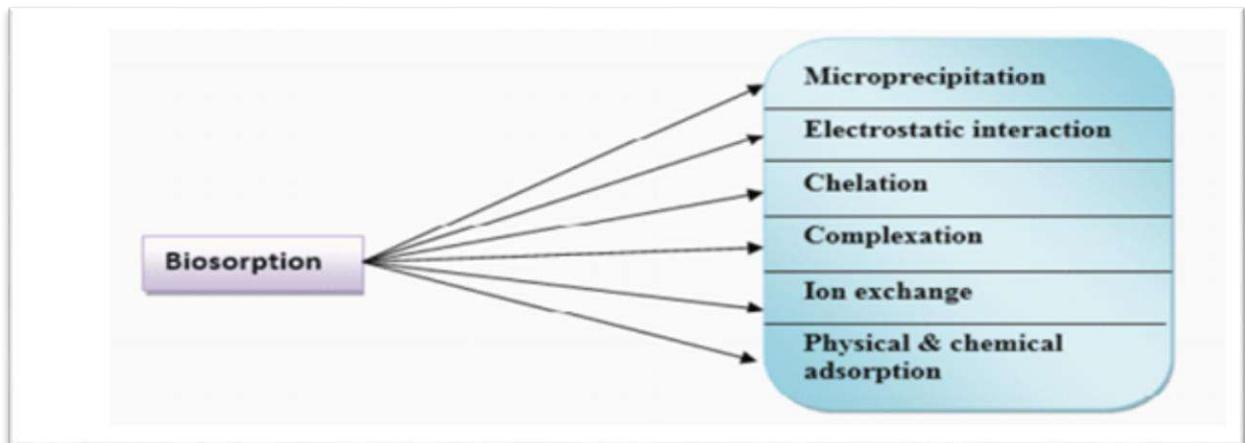


Figure 23: Différents mécanismes impliqués dans le phénomène de la biosorption [232]

III-2-2 phénomène de biosorption

La biosorption est définie comme un état d'équilibre entre un biosorbant et un cation métallique en solution. Le processus de biosorption est souvent présenté comme un échange d'ion où les cations métalliques présents en solution sont échangés contre un proton à la surface de l'écorce (Figure 25). Un tel mécanisme trouve son origine dans la composition chimique des écorces où les fonctions acide carboxylique des pectines [233, 234], les

fonctions phénoliques des tanins condensés [235] et des lignines [236] sont désignées comme les principaux sites d'adsorption.

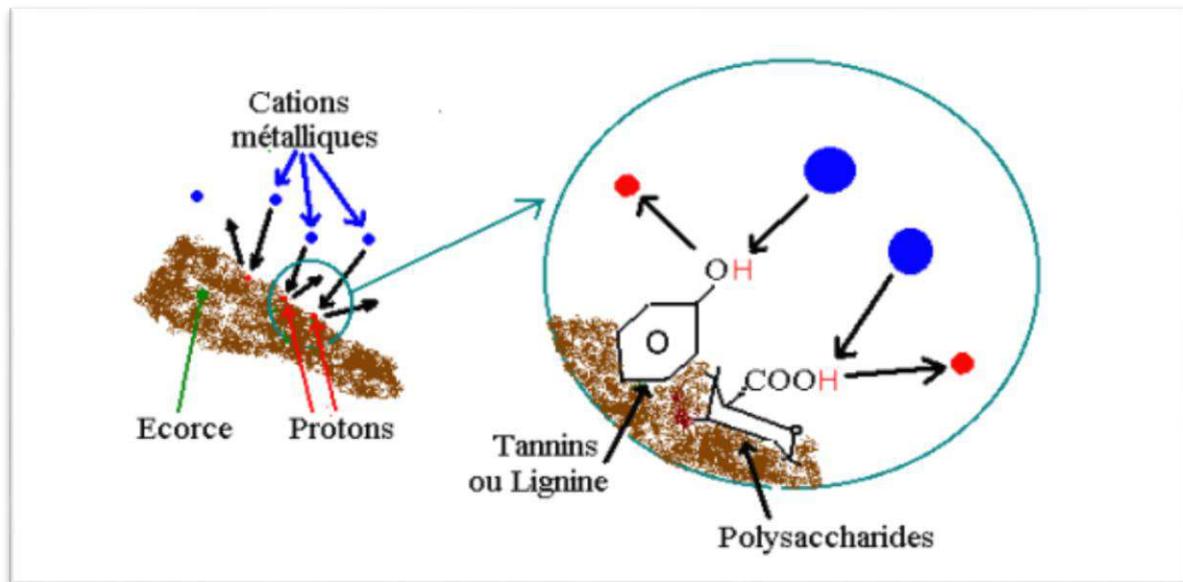


Figure 24: Schématisation de la biosorption

III-2-3 Paramètres influençant la biosorption

La biosorption est due à deux grands types de facteurs : les facteurs intrinsèques liés directement aux caractéristiques des biosorbants et les facteurs extrinsèques liés aux conditions expérimentales [237].

III-2-3-1 Les facteurs intrinsèque

Ces paramètres sont dus au couple biosorbant / métal en solution considérée :

- d'une part pour les métaux : de leurs propriétés physicochimiques (polarisabilité, enthalpie d'hydratation, nombre d'électrons célibataires),
- d'autre part pour les écorces : de leur composition chimique et plus précisément de la présence de fonctions carboxyliques (pectines et hémicelluloses) ou hydroxyles phénoliques (lignines) désignées comme responsables de la bio sorption.

III-2-3-2 Les facteurs extrinsèques

Ces études consistent sur la taille des particules, la nature des contre ions en solution, l'existence d'autres contaminants susceptibles de s'adsorber, le pH des solutions, le rapport solide/liquide dans le cas d'une adsorption en batch. De nombreux facteurs influencent la biosorption et peuvent affecter la cinétique du phénomène tout comme la capacité d'adsorption du biosorbant utilisé [238]. Le processus de biosorption dépend des paramètres de fonctionnement du procédé tels que les concentrations de biosorbant et de l'adsorbât .la température, la vitesse d'agitation, la granulométrie.

III-2-4 Application

- Traitement des effluents contenant des ions métalliques ou des colorants.
- La biosorption correspond à l'utilisation des matériaux biologiques ayant un grand potentiel de fixation des polluants par adsorption [239].
- Le processus peut être rendu économique en régénérant et en réutilisant le biosorbant après avoir séquestrer les métaux lourds [240].
- Les développements et la portée future de la biosorption comme phénomène de traitement des eaux usées sont discutés [240].

Partie A:

Chapitre IV

Activité

Antibactérienne

Chapitre IV : Activité antibactérienne

Introduction

Depuis toujours, les bactéries sont à l'origine de nombreuses infections humaines, certaines mortelles, elles sont présentes partout, on connaît quelques 8 000 espèces mais on estime qu'il en existerait 100 à 1000 fois plus. Ce sont des petits sacs de molécules séparés de l'environnement extérieur. Cet ensemble a la capacité remarquable de se copier à l'identique en puisant énergie et réactifs primaires dans le monde extérieur. Un agent antibactérien est un agent qui inhibe la croissance bactérienne ou tue les bactéries. Le terme est souvent utilisé comme synonyme d'autres termes aux propriétés plus spécifiques.

IV-1 Définition

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries ont un rapport surface/volume élevé, ce qui est une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d'adsorption [241]. La taille d'une bactérie varie entre 1 à 10 μm . Le poids d'une bactérie est d'environ 10-12 g. Elle contient 70% d'eau. Rapporté au poids sec, une bactérie est constituée de protéines (55%), de lipides (10%), de lipopolysaccharides (3%), de peptidoglycane (3%), de ribosomes (40%), d'ARN (20%) et d'ADN (3%).

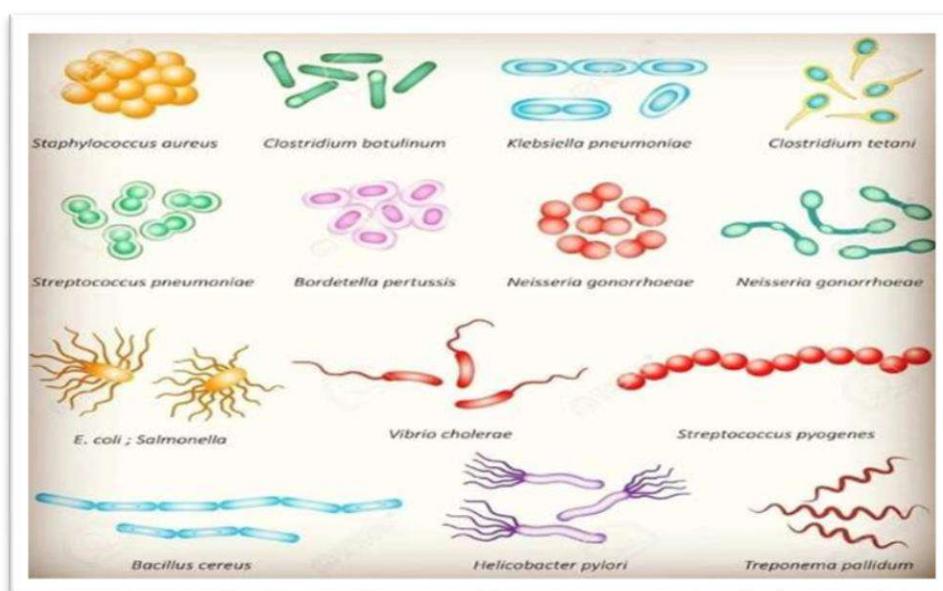


Figure 25: Exemples de bactéries couramment rencontrées dans la nature [242]

IV-2 Morphologie des bactéries

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires, de petite taille (1 μ de diamètre). Ce sont des cellules procaryotes, c'est à dire des cellules qui ne possèdent qu'un seul chromosome et qui sont dépourvues de membrane nucléaire. La bactérie est également dépourvue d'appareil mitotique, n'a pas de mitochondrie, pas de réticulum endoplasmique et pas d'appareil de golgi. Par contre la plupart des bactéries possède un constituant qui leur est spécifique : le peptidoglycane.

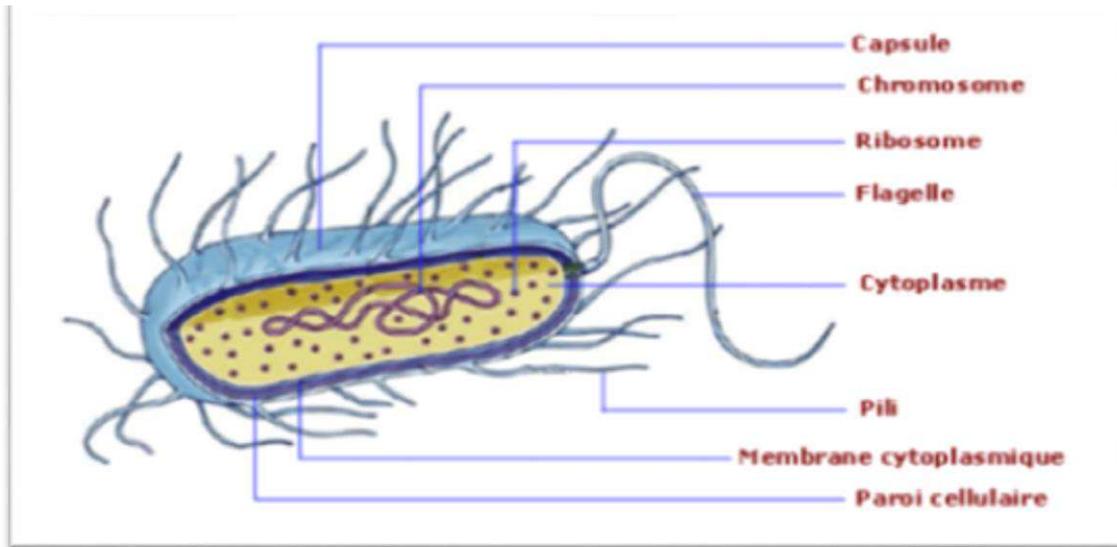


Figure 26 : Morphologie des bactéries

IV-3 Structure d'une cellule bactérienne

La cellule bactérienne est un microorganisme unicellulaire simple, qui se caractérise par :

- L'absence de noyau : l'ADN est libre dans le cytoplasme.
- Sa taille : qui varie de 1 à 10 μ m.
- La présence d'un seul chromosome circulaire.
- L'absence de mitochondries.
- Son mode de reproduction : par scissiparité : donc il n'ya ni mitose, ni méiose.

Une bactérie est composée de [243] :

- Un nucléoïde (contenant des filaments d'ADN) : équivalent du noyau, occupe le centre du cytoplasme et est formé d'une seule molécule d'ADN circulaire d'une longueur de 1mm représentant le chromosome bactérien.

- Un cytoplasme.
- Ribosomes : visibles dans le cytoplasme, le plus souvent groupés en polyribosomes,
- Plasmides : ce sont des fragments d'ADN extra chromosomiques circulaires et localisés dans le cytoplasme.
- Un flagelle: qui est une expansion membranaire mobile dont le nombre est de 1 à 8,
- Des pilis (poils): qui sont des expansions membranaires rigides plus courtes que le flagelle, utiles à l'adhésion.
- Une capsule: inconstante de nature polysaccharidique, amorphe, souvent très mince.
- La paroi bactérienne: C'est une enveloppe rigide assurant l'intégrité de la bactérie, donc responsable de la forme des cellules. Elle mesure 8 à 30µm d'épaisseur.

IV-4 Classification des bactéries

La paroi bactérienne Une couche externe solide qui détermine la forme cellulaire. Elle constitue également une barrière de perméabilité qui exclut diverses molécules. D'une espèce bactérienne à l'autre, la paroi cellulaire peut différer beaucoup en épaisseur, en structure et en composition. Selon ces paramètres, on peut distinguer deux types de paroi et donc deux types de bactéries :

IV-4-1 Les bactéries à paroi Gram négatif

Ce type de paroi est de 20 à 30 nm d'épaisseur, composée de couches distinctes. On décrit la couche directement extérieur à la membrane cytoplasmique comme un « gel périplasmique » de peptidoglycane (en plusieurs couches), épais d'environ 15 nm (1 à 10%) du poids sec de la cellule, et une couche externe de la paroi, dite membrane externe qui est une bicouche lipidique contenant des protéines. Cependant, alors que la couche lipidique interne est faite de phospholipides, la couche lipidique externe, quant à elle se compose de macromolécules appelées lipopolysaccharides (LPS) [244], Ex : Escherichia-coli.

IV-4-2 Les bactéries à paroi Gram positif

La paroi est épaisse (de 30 à 300 nm), ayant un aspect simple et uniforme. Un polymère complexe et résistant, le peptidoglycane (murène), constitue entre 40 à 80% de la paroi. Ce peptidoglycane, est fait de chaîne linéaire hétéropolysaccharidique pontée par de courts peptides [244], Les staphylocoques, streptocoque.

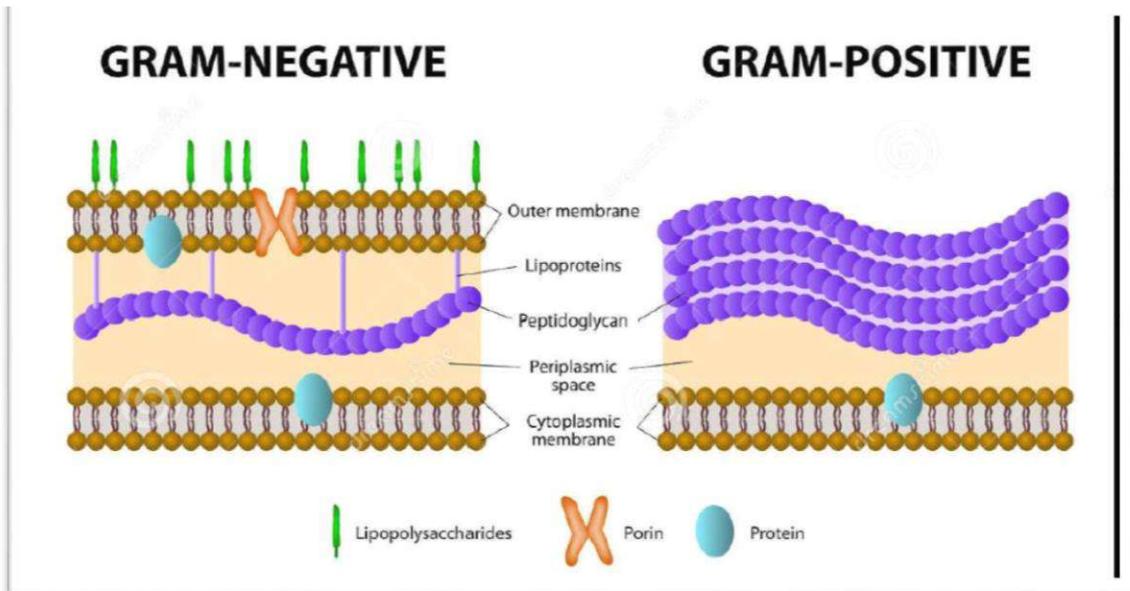


Figure 27: Structure moléculaire de la paroi des Gram négatives et positives

Tableau 21. Comparaison de la paroi Gram positif et Gram négatif

	Paroi Gram ⁺	Paroi Gram ⁻
Epaisseur	20 à 80 nm	10 à 15 nm
Aspect en microscopie Electronique	Une couche épaisse	Deux couches séparées par un espace clair
Membrane externe	-	+
Espace périplasmique	-	+
Muréine	Épais	Mince
Acides téichoïques	+++	-
Osamines	++	+
Acides aminés :		
- Nombre	- 4 à 10 AA différents	- 16 à 17 AA différents
- Pourcentage	- 24 à 35 %	- 50 %
Lipides	1 à 2,5 %	10 à 22 %

VI-5 Méthode de puits (Halo Test)

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

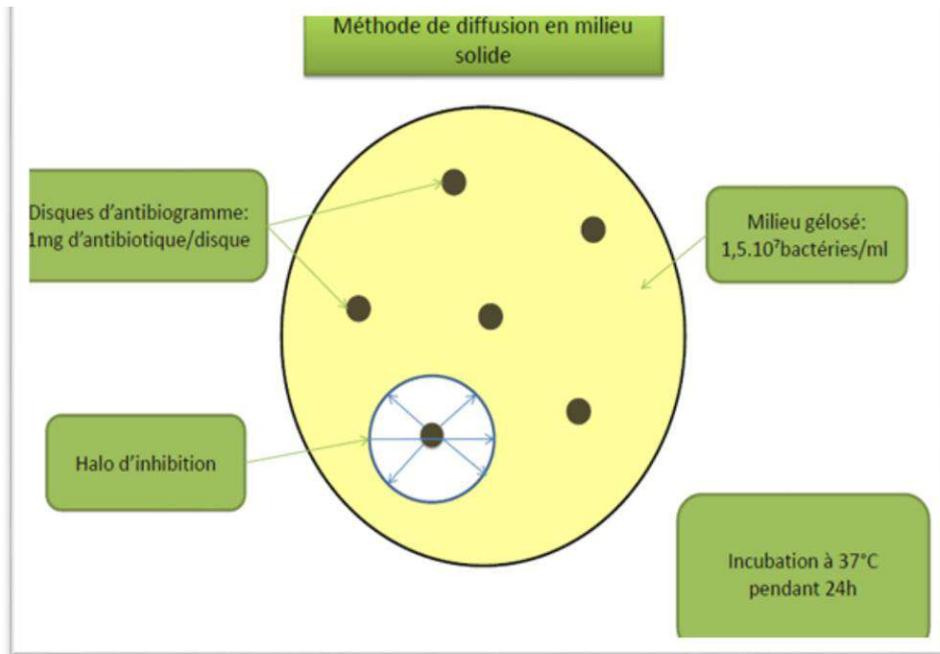


Figure 28: Halo Test

IV-6 Agent antibactérien

Un antibactérien est une substance antibactérienne naturelle ou synthétique d'origine microbienne ou synthétisée chimiquement, capable d'inhiber spécifiquement la croissance d'autres micro-organismes par un mécanisme particulier jouant sur les mécanismes vitaux du germe [245]. Pour qu'il soit actif, un antibiotique doit pénétrer dans la bactérie, sans être détruit ni être modifié, se fixer sur une cible et perturber la physiologie bactérienne [246]

L'effet antibactérien agit:

- Soit par ralentissement du temps de multiplication de la bactérie.
- Soit le résultat d'un équilibre entre la croissance bactérienne et l'effet antibactérien,
- L'effet antibactérien varie en fonction de quatre facteurs :
 - ✓ Le temps de contact agent bactérien-bactérie.
 - ✓ La concentration de l'agent antibactérien.
 - ✓ Les conditions physico-chimiques du milieu (pH, température...).
 - ✓ Le nombre et l'état des bactéries.

Références

- [1] Islam, M. S., & Tanaka, M. (2004). Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis. *Marine pollution bulletin*, 48(7-8), 624-649.
- [2] Duffus, J. H. (2002). " Heavy metals" a meaningless term (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 74(5), 793-807.
- [3] Baize, D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France): Références et stratégies d'interprétation. Programme ASPITET: Editions Quae.
- [4] Lamaison, L. (2006). Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle (Doctoral dissertation, Lille 1).
- [5] Fasae, K. D., Abolaji, A. O., Faloye, T. R., Odunsi, A. Y., Oyetayo, B. O., Enya, J. I., Aschner, M. (2021). Metallobiology and therapeutic chelation of biometals (copper, zinc and iron) in Alzheimer's disease: Limitations, and current and future perspectives. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 67, 126779.
- [6] Hopkin, S. P. (1989). *Ecophysiology of metals in terrestrial invertebrates: Elsevier applied science*.
- [7] Ustaoglu, F. (2021). Ecotoxicological risk assessment and source identification of heavy metals in the surface sediments of Çömlekci stream, Giresun, Turkey. *Environmental Forensics*, 22(1-2), 130-142.
- [8] Monna, F. (2008). Cycles biogéochimiques des éléments traces métalliques aux interfaces de l'environnement. Thèse de doctorat : Sciences de la terre et de l'environnement : université de Bourgogne, 181 p.
- [9] Bich, C. (2005). Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [10] Aissioui, S., Poirier, L., Amara, R., & Ramdane, Z. (2022). Concentrations of lead, cadmium and mercury in sardines, *Sardina pilchardus* (Walbaum, 1792) from the Algerian coast and health risks for consumers. *Journal of Food Composition and Analysis*, 109, 104490.
- [11] Xin, Z., Wenchao, Z., Zhenguang, Y., Yiguo, H., Zhengtao, L., Xianliang, Y., Xiaonan, W., Tingting, L., Liming, Z. (2015). Species sensitivity analysis of heavy metals to freshwater organisms. *Ecotoxicology*, 24(7), 1621-1631.
- [12] Izah, S. C., Inyang, I. R., Angaye, T. C., & Okowa, I. P. (2016). A review of heavy metal concentration and potential health implications of beverages consumed in Nigeria. *Toxics*, 5(1), 1.
- [13] Yildiz, M., Adrovic, A., Gurup, A., Karabag Yilmaz, E., Ozer, Y., Koker, O., Sahin, S., Kiykim, E., Canpolat, N., Barut, K., (2020). Mercury intoxication resembling pediatric rheumatic diseases: case series and literature review. *Rheumatology international*, 40(8), 1333-1342.
- [14] Carrière, J. (2007). Intoxication au mercure par injection intraveineuse volontaire (à propos d'un cas) (Doctoral dissertation).
- [15] Abdelaziz, N. (2012). Préparation et étude de l'efficacité d'un adsorbant à base de montmorillonite pontée pour l'élimination du mercure (Doctoral dissertation, univ. blida 1).
- [16] Fitzgerald, W. F.; Lamborg, C. H.; Heinrich, D. H.; Karl, K. T. *Geochemistry of Mercury in the Environment*. In *Treatise on Geochemistry*; Pergamon: Oxford, 2007; pp 1-47.
- [17] Nriagu, J., & Becker, C. (2003). Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *Science of the Total Environment*, 304(1-3), 3-12.
- [18] Gustin, M. S., Lindberg, S. E., & Weisberg, P. J. (2008). An update on the natural sources and sinks of atmospheric mercury. *Applied Geochemistry*, 23(3), 482-493.

Références

- [19] Cossa, D., & Ficht, A. (1999). La dynamique du mercure (Vol. 11): Editions Quae.
- [20] Wilhelm, S. M., & Bloom, N. (2000). Mercury in petroleum. *Fuel Processing Technology*, 63(1), 1-27.
- [21] Liang, L., Lazoff, S., Horvat, M., Swain, E., Gilkeson, J. (2000). Determination of mercury in crude oil by in-situ thermal decomposition using a simple lab built system. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 367(1), 8-11.
- [22] Risher, J. F., Nickle, R. A., & Amler, S. N. (2003). Elemental mercury poisoning in occupational and residential settings. *International journal of hygiene and environmental health*, 206(4-5), 371-379.
- [23] SLIMANI, A. (2012). Élimination des métaux lourds par complexation-ultrafiltration: Étude expérimentale de l'ultrafiltration (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [24] Crespo-López, M. E., Macêdo, G. L., Pereira, S. I., Arrifano, G. P., Picanço-Diniz, D. L., do Nascimento, J. L. M., & Herculano, A. M. (2009). Mercury and human genotoxicity: critical considerations and possible molecular mechanisms. *Pharmacological research*, 60(4), 212-220.
- [25] Mergler, D. (2002). Review of neurobehavioral deficits and river fish consumption from the Tapajós (Brazil) and St. Lawrence (Canada). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 12(2), 93-99.
- [26] ATSDR, T. (2000). ATSDR (Agency for toxic substances and disease registry). Prepared by clement international corp., under contract, 205, 88-0608.
- [27] WHO, I. (1990). Environmental health criteria 101: Methylmercury. World Health Organization, Geneva, 144.
- [28] Andujar, P., Bensefa-Colas, L., & Descatha, A. (2010). Intoxication aiguë et chronique au cadmium. *La Revue de médecine interne*, 31(2), 107-115.
- [29] Matović, V., Buha, A., Bulat, Z., Đukić-Ćosić, D. (2011). Cadmium toxicity revisited: focus on oxidative stress induction and interactions with zinc and magnesium. *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 62(1), 65-75.
- [30] Chaudhary, S., Iram, S., Raisuddin, S., Parvez, S. (2015). Manganese pre-treatment attenuates cadmium induced hepatotoxicity in Swiss albino mice. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 29, 284-288.
- [31] Lane, E., Canty, M. J., & More, S. J. (2015). Cadmium exposure and consequence for the health and productivity of farmed ruminants. *Research in veterinary Science*, 101, 132-139.
- [32] Sirven, J. B. (2006). Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS) (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [33] Olsson, M., Eriksson, J., Öborn, I., Skerfving, S., Oskarsson, A. (2005). Cadmium in food production systems: a health risk for sensitive population groups. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 34(4), 344-351.
- [34] Saltzman, B. E., Gross, S. B., Yeager, D. W., Meiners, B. G., & Gartside, P. S. (1990). Total body burdens and tissue concentrations of lead, cadmium, copper, zinc, and ash in 55 human cadavers. *Environmental research*, 52(2), 126-145..
- [35] Arora, M., Weuve, J., Schwartz, J., Wright, R. O. (2008). Association of environmental cadmium exposure with pediatric dental caries. *Environmental Health Perspectives*, 116(6), 821-825.
- [36] Dhaou-El-Djabine, K. (2005). évaluation et comportement des métaux lourds (Cd–Cr–Cu–Ni–Pb–Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux. Thèse de doctorat en écologie–Pédologie de l'Université de Constantine.

Références

- [37] HSDB (2001) - Cadmium. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- [38] Wright, D. A., & Welbourn, P. (2002). Environmental toxicology (Vol. 11): Cambridge University Press.
- [39] Britannica Encyclopedia. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 pp. APA, 2007. Actividad minera pone en peligro equilibrio ecológico de Milluni. Agencia de Prensa de El Alto, El Alto.
- [40] Andujar, P., Bensefa-Colas, L., & Descatha, A. (2010). Acute and chronic cadmium poisoning. *La Revue de médecine interne*, 31(2), 107-115.
- [41] A. Damien: guide du traitement des déchets; 4eme édition; DUNOD; Paris 2006.
- [42] Lessler, M. A. (1988). Lead and lead poisoning from antiquity to modern times.
- [43] Arias, J. A., Peralta-Videa, J. R., Ellzey, J. T., Ren, M., Viveros, M. N., & Gardea-Torresdey, J. L. (2010). Effects of *Glomus deserticola* inoculation on *Prosopis*: enhancing chromium and lead uptake and translocation as confirmed by X-ray mapping, ICP-OES and TEM techniques. *Environmental and Experimental Botany*, 68(2), 139-148.
- [44] Naseem, R., & Tahir, S. (2001). Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Research*, 35(16), 3982-3986.
- [45] Garnier, R. (2005). Toxicité du plomb et de ses dérivés. *EMC-Toxicologie-pathologie*, 2(2), 67-88.
- [46] Brodtkin, E., Copes, R., Mattman, A., Kennedy, J., Kling, R., & Yassi, A. (2007). Lead and mercury exposures: interpretation and action. *CMAJ*, 176(1), 59-63..
- [47] Barbante, C., Turetta, C., Gambaro, A., Capodaglio, G., & Scarponi, G. (1998). Sources and origins of aerosols reaching Antarctica as revealed by lead concentration profiles in shallow snow. *Annals of Glaciology*, 27, 674-678.
- [48] Abdel-Halim, S. H., Shehata, A. M. A., & El-Shahat, M. F. (2003). Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Research*, 37(7), 1678-1683.
- [49] Galsomies, L., Savanne, D., Letrouit, M., Ayrault, S., & Charre, B. (1999). Retombées atmosphériques de métaux en France: estimation par dosage dans des mousses. Campagne 1996. ADEME éditions.
- [50] Slimani, A. (2012). Élimination des métaux lourds par complexation-ultrafiltration: Étude expérimentale de l'ultrafiltration (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [51] Ö. Yavuz*, R. Guzel, F. Aydin, I. Tegin, R. Ziyadanogullari (2007) Removal of Cadmium and Lead from Aqueous Solution by Calcite. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16(3), 467-471.
- [52] Robert-Nadeau, F., & Van Coillie, M. R. (2012). Evaluation des risques toxicologiques et écotoxicologiques d'un terrain contaminé par les métaux. Grade maitre en environnement. Université de Sherbrooke. Quebec. 68p.
- [53] Boreiko, C. J. (2010). Overview of health risk assessments for zinc. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 73(2-3), 166-174.
- [54] Grove, W. R. (1852). VII. On the electro-chemical polarity of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (142), 87-101.
- [55] Resa, I., Carmona, E., Gutierrez-Puebla, E., & Monge, A. (2004). Decamethylidizincocene, a stable compound of Zn (I) with a Zn-Zn bond. *Science*, 305(5687), 1136-1138.
- [56] Noulas, C., Tziouvalekas, M., & Karyotis, T. (2018). Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 49, 252-260.

Références

- [57] Desaunay, A. (2011). Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange par *Escherichia coli* et *Cupriavidus metallidurans* en colonnes de sable d'Hostun (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [58] Pérez-Quintanilla, D., Sánchez, A., del Hierro, I., Fajardo, M., & Sierra, I. (2007). Preparation, characterization, and Zn²⁺ adsorption behavior of chemically modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole. *Journal of colloid and interface science*, 313(2), 551-562.
- [59] Owojori, O. J., Reinecke, A. J., Rozanov, A. B. (2008). Effects of salinity on partitioning, uptake and toxicity of zinc in the earthworm *Eisenia fetida*. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(9), 2385-2393.
- [60] Yazdankhah, S., Rudi, K., & Bernhoft, A. (2014). Zinc and copper in animal feed—development of resistance and co-resistance to antimicrobial agents in bacteria of animal origin. *Microbial ecology in health and disease*, 25(1), 25862..
- [61] Periquet A, *Toxicologie Des Résidus De Pesticides*, In R Derache(Ed), *Toxicologie Et Sécurité Des Aliments*. 1ère Edition, Technique Et Documentation, Paris, 1986
- [62] Mfarrej, M. F. B., & Rara, F. M. (2019). Competitive, sustainable natural pesticides. *Acta Ecologica Sinica*, 39(2), 145-151.
- [63] Calvet, R. (2005). *Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales: France agricole éditions*.
- [64] Akashe, M. M., Pawade, U. V., Nikam, A. V. (2018). Classification of pesticides: A review. *International Journal of Research in Ayurveda and Pharmacy*, 9(4), 144-150.
- [65] Vats, S. (2015). Herbicides: history, classification and genetic manipulation of plants for herbicide resistance. *Sustainable agriculture reviews*, 153-192.
- [66] Atamna, Y., Bouchkara, H., Ghoul, R., & Ouled Haddar, H. E. (2008). *Les Biopesticides Microbiens: Application dans la Lutte Biologique* (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [67] Salem, M. Z., Zidan, Y. E., Mansour, M. M., El Hadidi, N. M., & Elgat, W. A. A. (2016). Antifungal activities of two essential oils used in the treatment of three commercial woods deteriorated by five common mold fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 106, 88-96.
- [68] Cissé, I., Tandia, A. A., & Fall, S. T. (2003). Usage incontrôlé des pesticides en agriculture périurbaine: cas de la zone des Niayes au Sénégal. *Cahiers Agricultures*, 12(3), 181-186 (181).
- [69] Scanga, S. E., Hasanspahič, B., Zvorničanin, E., Samardžić Koženjić, J., Rahme, A. K., & Shinn-Thomas, J. H. (2018). Erythritol, at insecticidal doses, has harmful effects on two common agricultural crop plants. *Plos one*, 13(4), e0192749.
- [70] British Crop Protection Council :*The Pesticide Manual*(Twelfth Edition) Commission Européenne, 2003, *Les Produits Phytosanitaires, La Santé Et L'environnement*, 46 P, 2003.
- [71] DUGENY F., 2010 : *Produits Phytosanitaires, Risques pour l'Environnement et la Santé - Connaissances des usages en Zone non Agricole*, Livre, p. 9.
- [72] Samsidar, A., Siddiquee, S., Shaarani, S. M. (2018). A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs. *Trends in Food Science & Technology*, 71, 188-201.
- [73] Conso, F., DE CORMIS, L., Cugier, J. P., BOURNEB, F., Delemotte, B., Gingomard, M. A., Pairon, J. C. (2002). Toxicologie: impact des produits phytosanitaires sur la santé humaine. *Pesticides et protection phytosanitaires dans une agriculture en mouvement*, 659-698.
- [74] Aubertot j-N et Barbier j-M., Carpentier A, Gril j-j, Guichard. L., Lucas P., Savary . S., Voltz M., (2005) *Pesticides, agricultures et environnement*. Ed. Quae Versailles

Références

- Cedex, France. 119 p.
- [75] El Bakouri, H. (2006). Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (SON). Doctorat en sciences techniques, Université de TANGER.
- [76] Ayad-Mokhtari, N. (2012). Identification et dosage des pesticides dans l'Agriculture et les problèmes d'environnement liés. Magister Thesis, University of Oran, Oran, 87p.
- [77] Carja, G., Dartu, L., Okada, K., & Fortunato, E. (2013). Nanoparticles of copper oxide on layered double hydroxides and the derived solid solutions as wide spectrum active nano-photocatalysts. *Chemical engineering journal*, 222, 60-66.
- [78] Hamad, H. N., & Idrus, S. (2022). Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review. *Polymers*, 14(4), 783.
- [79] Rocher, V. (2008). Synthèse et caractérisation de billes d' alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [80] Lu, A. H., Salabas, E. e. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244.
- [81] Martin, K. J., & Pinnavaia, T. (1986). Layered double hydroxides as supported anionic reagents. Halide-ion reactivity in zinc chromium hexahydroxide halide hydrates $[Zn_2Cr(OH)_6X \cdot nH_2O](X = Cl, I)$. *Journal of the American Chemical Society*, 108(3), 541-542.
- [82] Manasse, E. (1915). *Atti Soc Toscana Sc Nat*. Paper presented at the Proc. Verb.
- [83] Feitknecht, W., & Gerber, M. (1942). Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. *Helvetica Chimica Acta*, 25(1), 131-137.
- [84] Feitknecht, W. (1942). The formation of double hydroxides between bivalent and trivalent metals. *Helv. Chim. Acta*, 25, 555-569.
- [85] MIYATA, S., KUMURA, T., HATTORI, H., & TANABE, K. (1971). Physico chemical properties and structure of magnesia-alumina. *Nippon Kagaku Zasshi*, 92(6), 514-&.
- [86] FEITKNECHT, W., *Z. Angew. Chem.*, 49, 24 (1936)
- [87] Feitknecht, W. (1942). The formation of double hydroxides between bivalent and trivalent metals. *Helv. Chim. Acta*, 25, 555-569.
- [89] Géraud, E. (2006). Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [90] Kong, L., Tian, Y., Wang, Y., Li, N., Liu, Y., Pang, Z., Huang, X., Li, M., Zhang, J., Zuo, W. (2019). Pericalse-induced generation of flowerlike clay-based layered double hydroxides: a highly efficient phosphate scavenger and solid-phase fertilizer. *Chemical Engineering Journal*, 359, 902-913.
- [91] Extremera, R., Pavlovic, I., Pérez, M., & Barriga, C. (2012). Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. *Chemical engineering journal*, 213, 392-400.
- [92] Vial, S. (2005). Immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires. Réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [93] Vaccari, A. (1998). Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis today*, 41(1-3), 53-71.

Références

- [94] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Occelli, H. E. (1992) Robson Editions, Expanded Clays and Other Microporous Solids, Vol.2, Reinhold, New York.
- [95] You, Y., Zhao, H., & Vance, G. F. (2002). Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 21(5-6), 217-226.
- [96] F.Thevenot,(1994) thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand .
- [97] Miyata, S. (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay minerals*, 31(4), 305-311.
- [98] Dussault, L. (2005). Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone (Doctoral dissertation, Université de Pau et des Pays de l'Adour).
- [99] Arab, L. (2005). Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques: synthèse et caractérisation. Mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbas-Sétif, 33.
- [100] Allmann, R. (1970). Double layer structures with brucite-like ions $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]_{x+}$. *Chimia*, 24(3), 99-108.
- [101] R. Allmann and H.P.Jepsen, *N.Jhb. Miner. Mh.*, 123 (1969) 544.
- [102] Taylor, H. (1973). Crystal structures of some double hydroxide minerals. *Mineralogical magazine*, 39(304), 377-389.
- [103] Dupin, J.-C., Martinez, H., Guimon, C., Dumitriu, E., & Fehete, I. (2004). Intercalation compounds of Mg-Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization. *Applied Clay Science*, 27(1-2), 95-106.
- [104] Vaccari, A. (1998). Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis today*, 41(1-3), 53-71.
- [105] 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.
- [106] Bocher, F., Géhin, A., Ruby, C., Ghanbaja, J., Abdelmoula, M., & Génin, J.-M. R. (2004). Coprecipitation of Fe (II-III) hydroxycarbonate green rust stabilised by phosphate adsorption. *Solid State Sciences*, 6(1), 117-124.
- [107] Tao, Q., Zhang, Y., Zhang, X., Yuan, P., & He, H. (2006). Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(3), 708-715.
- [108] Intorre, B. I., & Martell, A. E. (1960). Zirconium complexes in aqueous solution. I. Reaction with multidentate ligands1. *Journal of the American Chemical Society*, 82(2), 358-364.
- [109] Cavani, F., Trifiro, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301.
- [110] Bish, R. (1978). A method of revealing deformation in mild steel. *Metallography*, 11(2), 215-218.
- [111] 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.
- [112] Hashizume. H, Shimomura. S, Yamada. H, Fujita. T, and Nakazawa. H. (1997) *The Rigaku Journal* 14. N 1 .
- [113] Cardoso, L. P., Valim, J. B. (2006). Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃-LDH. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(5-6), 987-993.
- [114] Solin, S., Hines, D., Seidler, G., & Treacy, M. (1996). Novel structural properties of Ni_{1-x}Al_x layer double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(6-8), 1043-1048.

Références

- [115] Indira, L., Dixit, M., & Kamath, P. V. (1994). Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations. *Journal of Power Sources*, 52(1), 93-97.
- [116] Scavetta, E., Berrettoni, M., Seeber, R., & Tonelli, D. (2001). [Ni/Al-Cl]-based hydrotalcite electrodes as amperometric sensors: preparation and electrochemical study. *Electrochimica acta*, 46(17), 2681-2692.
- [117] Pileni, M. (1997). Nanosized particles made in colloidal assemblies. *Langmuir*, 13(13), 3266-3276.
- [118] de la Hoz, A., Diaz-Ortiz, A., & Moreno, A. (2005). Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*, 34(2), 164-178.
- [119] Williams, G. R., Norquist, A. J., & O'Hare, D. (2003). The formation of ordered heterostructures during the intercalation of phosphonic acids into a layered double hydroxide. *Chemical communications*(15), 1816-1817.
- [120] Grégoire, B. (2012). Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [121] S. Yariv, H. Cross,(2001), In « Organo-Clay Complexes and Interactions», (S. Yariv, H. Cross, Eds), Marcel Dekker, New York,p. 463-566
- [122] M. Lemonnier, M. Viguier,(1984) «Les textiles et leur entretien». Ed. Jacques Lanore, Paris 7e, 2002, 104-105. 3ème partie, Ed. Eyrolles, Paris 5e, 165-166
- [123] Vial, S. (2005). Immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires. Réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [124] Costantino, U., Marmottini, F., Nocchetti, M., & Vivani, R. (1998). New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds– characterisation and properties of the obtained materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1998(10), 1439-1446.
- [125] Saiah, F. B. D., Su, B. L., & Bettahar, N. (2008, November). Removal of Evans Blue by using Nickel-Iron Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoparticles: Effect of Hydrothermal Treatment Temperature on Textural Properties and Dye Adsorption. In *Macromolecular symposia* (Vol. 273, No. 1, pp. 125-134). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.
- [126] Cavani, F., Trifiro, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301.
- [127] Kohjiya, S., Sato, T., Nakayama, T., & Yamashita, S. (1981). Polymerization of propylene oxide by calcined synthetic hydrotalcite. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 2(3), 231-233.
- [128] Miyata, S. (1977). Industrial use of hydrotalcite-like compounds. *Kagaku Gijutsushi MOL*, 15(10), 32.
- [129] Playle, A., Gunning, S., & Llewellyn, A. (1974). The in vitro antacid and anti-pepsin activity of hydrotalcite. *Pharm Acta Helv*, 49, 298-302.
- [130] Whilton, N. T., Vickers, P. J., & Mann, S. (1997). Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino-andpolyamino acid intercalated layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry*, 7(8), 1623-1629.
- [131] 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.
- [132] Seida, Y., & Nakano, Y. (2000). Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron. *Water Research*, 34(5), 1487-1494.

Références

- [133] Choy, J. H., Kwak, S. Y., Jeong, Y. J., & Park, J. S. (2000). Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(22), 4041-4045.
- [134] Mishra, G., Dash, B., & Pandey, S. (2018). Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, 153, 172-186.
- [135] Gupta, V. K., Nayak, A., & Agarwal, S. (2015). Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects. *Environmental engineering research*, 20(1), 1-18.
- [136] Park, D., Lim, S.-R., Yun, Y.-S., & Park, J. M. (2008). Development of a new Cr (VI)-biosorbent from agricultural biowaste. *Bioresource Technology*, 99(18), 8810-8818.
- [137] Pehlivan, E., Altun, T., & Parlayıcı, S. (2009). Utilization of barley straws as biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. *Journal of hazardous materials*, 164(2-3), 982-986.
- [138] Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Nadavala, S. K., Alla, S. R., & Abburi, K. (2010). Biosorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) by *Acacia leucocephala* bark powder: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical engineering journal*, 157(2-3), 357-365.
- [139] Saeed, A., Akhter, M. W., & Iqbal, M. (2005). Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and purification technology*, 45(1), 25-31.
- [140] Shin, E. W., Karthikeyan, K., & Tshabalala, M. A. (2007). Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood. *Bioresource Technology*, 98(3), 588-594.
- [141] Dridi, W., & Bordenave, N. (2020). Pine bark phenolic extracts, current uses, and potential food applications: A review. *Current Pharmaceutical Design*, 26(16), 1866-1879.
- [142] Girish, C. R., & Murty, V. R. (2012). Adsorption of phenol from wastewater using locally available adsorbents. *Journal of Environmental Research and development*, 6(3A), 763-772.
- [143] Talidi, A., (2016) Etude de l'élimination de chrom et de bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée *Revue Interdisciplinaire*, Vol1, n°1.
- [144] Zwain, H. M., Vakili, M., & Dahlan, I. (2014). Waste material adsorbents for zinc removal from wastewater: a comprehensive review. *International Journal of Chemical Engineering*, 2014.
- [145] Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M., & Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), 2469-2479.
- [146] Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), 220-229.
- [147] Pinto, B. M. (1999). Carbohydrates and their derivatives including tannins, cellulose, and related lignins. *Comprehensive natural products chemistry*.
- [148] E. Sjöström, (1981) *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, Academic Press Inc., New York.
- [149] Antonio-Cisneros, C., & Elizalde-Gonzalez, M. (2010). Characterization of Manihot residues and preparation of activated carbon. *biomass and bioenergy*, 34(3), 389-395.
- [150] Wartelle, L., & Marshall, W. (2000). Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 4(1), 1-7.
- [151] Palmisano, A. C., & Barlaz, M. A. (1996). *Microbiology of solid waste (Vol. 3)*: CRC press.

Références

- [152] Rodríguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1998). Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in colloid and interface science*, 76, 271-294.
- [153] Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Gao, B. (2019). Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review. *Chemical engineering journal*, 366, 608-621.
- [154] Zhang, Z., Wang, T., Zhang, H., Liu, Y., & Xing, B. (2021). Adsorption of Pb (II) and Cd (II) by magnetic activated carbon and its mechanism. *Science of The Total Environment*, 757, 143910.
- [155] Yahiaoui, N. (2012). Etude de l'absorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxypatite et charbon actif (Doctoral dissertation, Tizi Ouzou).
- [156] Atheba, G. P. (2009). Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé (Doctoral dissertation, Université Paul Verlaine-Metz).
- [157] Slasli, M. A. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale (Doctoral dissertation, Université de Neuchâtel).
- [158] Arias, M., Barral, M., & Mejuto, J. (2002). Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere*, 48(10), 1081-1088.
- [159] Yakout, S., & El-Deen, G. S. (2016). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian journal of chemistry*, 9, S1155-S1162.
- [160] Wigmans T., Industrial aspects of production and use of activated carbons, *Carbon*, 1989, 27, p.13-22.
- [161] Wigmans, T. (1989). Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon*, 27(1), 13-22.
- [162] Ahmed, M. J., & Dhedan, S. K. (2012). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid phase equilibria*, 317, 9-14.
- [163] Chaouch, N. (2014). Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées (Doctoral dissertation, UB1).
- [164] Wu, F. C., Tseng, R. L., & Hu, C. C. (2005). Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 80(1-3), 95-106.
- [165] Abioye, A. M., & Ani, F. N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 52, 1282-1293.
- [166] Chaima, S. (2016). Préparation d'une nouvelle phase adsorbante et étude comparative.
- [167] Benfield L. D, Judkins J.F., Weand B. L., (1989) Prendice Hall Inc, Englewood Cliff(N.J)07632, p 510.
- [168] Liu, S. X., Chen, X., Chen, X. Y., Liu, Z. F., & Wang, H. L. (2007). Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 315-319.
- [169] Cookson J.T., (1998) Adsorption Mechanismes: the chemistry of organic adsorption on activated . Edited by Chiriac P. N. and Ellerbusch F ; "carbon adsorption Handbook" carbon, in Ann Arbor science, USA.

Références

- [170] Reza, M. S., Yun, C. S., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M. S. A., Saidur, R., Taweekun, J., Azad, A. K. (2020). Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27(1), 208-238.
- [171] Rodriguez-Reinoso, F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 36(3), 159-175.
- [172] Coughlin, R. W. (1969). Carbon as adsorbent and catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 8(1), 12-23.
- [173] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D.-e., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [174] Paulchamy, B., Arthi, G., & Lignesh, B. (2015). A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. *J Nanomed Nanotechnol*, 6(1), 1.
- [175] Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y., & Jie, L. (2020). Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. *RSC Advances*, 10(26), 15328-15345.
- [176] Georgakilas, V., Tiwari, J. N., Kemp, K. C., Perman, J. A., Bourlinos, A. B., Kim, K. S., & Zboril, R. (2016). Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chemical reviews*, 116(9), 5464-5519.
- [177] Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*(149), 249-259.
- [178] Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487.
- [179] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- [180] Adetayo, A., & Runsewe, D. (2019). Synthesis and fabrication of graphene and graphene oxide: A review. *Open journal of composite materials*, 9(02), 207.
- [181] Zaaba, N. I., Foo, K. L., Hashim, U., Tan, S. J., Liu, W. W., & Voon, C. H. (2017). Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. *Procedia engineering*, 184, 469-477.
- [182] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., . . . Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.
- [183] Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R.D., Nguyen, Nguyen, S.T., Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *nature*, 442(7100), 282-286.
- [184] Navalon, S., Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., & Garcia, H. (2016). Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as heterogeneous catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, 312, 99-148.
- [185] Boretti, A., Al-Zubaidy, S., Vaclavikova, M., Al-Abri, M., Castelletto, S., Mikhailovsky, S. (2018). Outlook for graphene-based desalination membranes. *npj Clean Water*, 1(1), 1-11.
- [186] Brownson, D. A., Kampouris, D. K., & Banks, C. E. (2011). An overview of graphene in energy production and storage applications. *Journal of Power Sources*, 196(11), 4873-4885.
- [187] Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C., & Wang, X. (2011). Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental science & technology*, 45(24), 10454-10462.

Références

- [188] Fabbro, A., Scaini, D., León, V., Vázquez, E., Cellot, G., Privitera, G., Lombardi, L., Torrisi, F., Tomarchio, F., Bonaccorso, F. (2016). Graphene-based interfaces do not alter target nerve cells. *ACS nano*, 10(1), 615-623.
- [189] Ruiz, A., Martín, C., & Reina, G. (2021). Does black phosphorus hold potential to overcome graphene oxide. A comparative review of their promising application for cancer therapy. *Nanoscale Advances*, 3(14), 4029-4036.
- [190] Schneider, G. F., Kowalczyk, S. W., Calado, V. E., Pandraud, G., Zandbergen, H. W., Vandersypen, L. M., & Dekker, C. (2010). DNA translocation through graphene nanopores. *Nano letters*, 10(8), 3163-3167.
- [191] Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of hazardous materials*, 162(2-3), 616-645.
- [192] Costa, C. H., Santos, B. Z. D., Yamamura, A. P. G., & Yamaura, M. (2011). Adsorption isotherm of uranyl ions by scales of Corvina fish. *International Journal of Nuclear Governance, Economy and Ecology*, 3(3), 280-286.
- [193] Wang, J., & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology advances*, 27(2), 195-226.
- [194] Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), 220-229.
- [195] Rodríguez-Hakim, M., Anand, S., Tajuelo, J., Yao, Z., Kannan, A., & Fuller, G. G. (2020). Asphaltene-induced spontaneous emulsification: Effects of interfacial co-adsorption and viscoelasticity. *Journal of Rheology*, 64(4), 799-816.
- [196] Bounour, I. (2009). Modélisation des isothermes d'adsorption des le cas de :phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique p 3..
- [197] Hillel, M., (2009). Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain." Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p. 4, 6, 17, 18.
- [198] Lautrette, S. (2004). Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et N-glycosylation: Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides (Doctoral dissertation, Limoges).
- [199] Benhamed, I. (2015). Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique (Doctoral dissertation).
- [200] Lata, H., Garg, V., & Gupta, R. (2008). Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling. *Desalination*, 219(1-3), 250-261.
- [201] Kim, S. (2001). Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: binding to the internal and external surfaces. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250(1), 55-62.
- [202] Huber, F., Berwanger, J., Polesya, S., Mankovsky, S., Ebert, H., & Giessibl, F. J. (2019). Chemical bond formation showing a transition from physisorption to chemisorption. *Science*, 366(6462), 235-238.
- [203] Rostamian, R., & Behnejad, H. (2018). A comprehensive adsorption study and modeling of antibiotics as a pharmaceutical waste by graphene oxide nanosheets. *Ecotoxicology and environmental safety*, 147, 117-123.
- [204] Dean, J. R. (2010). *Extraction techniques in analytical sciences*: John Wiley & Sons.; first edition, UK.
- [205] Chitour, S. (1981). *Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse*, Edition OPU: Alger.

Références

- [206] Naib, N. (2007). Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignons d'olive modélisation par les plans d'expériences (Doctoral dissertation, Boumerdes, Université M'hamed Bougara. Faculté des Sciences de l'ingénieur).
- [207] Benguella, B., & Yacouta-Nour, A. (2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus Chimie*, 12(6-7), 762-771.
- [208] Ksakas, A., Arrahli, A., Youssef, F., Elmustafa, I., El Gaidoumi, A., Tanji, K., Kherbeche, A. (2022). Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies of heavy metal removal from aqueous solutions by natural material from Morocco. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 7(1), 141-153.
- [209] Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383.
- [210] Madrigal Monarrez, I. (2004). Rétenion de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés: rôle des matières organiques (Doctoral dissertation, Paris, Institut national d'agronomie de Paris Grignon).
- [211] Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., & Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of applied chemistry*, 3(1), 38-45.
- [212] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- [213] **Gherbi N.** (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.
- [214] Cerofolini, G. F., Jaroniec, M., & Sokołowski, S. (1978). A theoretical isotherm for adsorption on heterogeneous surface. *Colloid and Polymer Science*, 256(5), 471-477.
- [215] Hii, H. T. (2021). Adsorption isotherm and kinetic models for removal of Methyl Orange and Remazol Brilliant Blue R by coconut shell activated carbon. *Tropical Aquatic and Soil Pollution*, 1(1), 1-10.
- [216] Adebowale, K.O., Unuabonah, E.I., Olu-Owolabi, B.I. (2008). Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate-modified kaolinite clay. *Chemical engineering journal*, 136(2-3), 99-107.
- [217] Belaid, K., & Kacha, S. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(2), 131-144.
- [218] Akter, M., Hirase, N., Sikder, M., Rahman, M., Hosokawa, T., Saito, T., Kurasaki, M. (2021). Pb (II) Remediation from Aqueous Environment Using Chitosan-Activated Carbon-Polyvinyl Alcohol Composite Beads. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232(7), 1-12.
- [219] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 142, 449–454 (2007).
- [220] Baliti, J., Asnaoui, A., & Abouarnadasse, S. (2014). L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering*, 1(6), 9.
- [221] Ho Y.S, Mckay G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *J. Chem. Eng.*, 1998, 70, p.115-124.
- [222] Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., & Albourine, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(4), 1049-1059.

Références

- [223] Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., & Albourine, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(4), 1049-1059.
- [224] Elovich, S. Y., & Larionov, O. (1962). Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 11(2), 191-197.
- [225] Yeddou, N., & Bensmaili, A. (2005). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination*, 185(1-3), 499-508.
- [226] C. E. Chittour, (2008) *Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, 415-17.
- [227] Kratochvil, D., & Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in biotechnology*, 16(7), 291-300.
- [228] Abdulaziz, M., & Musayev, S. (2017). Multicomponent biosorption of heavy metals from aqueous solutions: A review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(4), 1433-1441.
- [229] Gadd, G. M. (1993). Interactions of Fungi with Toxic Metals. *New Phytologist*, Tansley Review No. 47, 25-60.
- [230] Baek, M.-H., Ijagbemi, C. O., Se-Jin, O., & Kim, D.-S. (2010). Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 820-828.
- [231] Amarasinghe, B. M. W. P. K., & Williams, R. A. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132(1-3), 299-309.
- [232] Mosbah, R., & Sahmoune, M. (2013). Biosorption of heavy metals by *Streptomyces* species—an overview. *Open Chemistry*, 11(9), 1412-1422.
- [233] Khotimchenko, M., Kovalev, V., & Khotimchenko, Y. (2007). Equilibrium studies of sorption of lead (II) ions by different pectin compounds. *Journal of hazardous materials*, 149(3), 693-699.
- [234] Kartel, M. T., Kupchik, L. A., & Veisov, B. K. (1999). Evaluation of pectin binding of heavy metal ions in aqueous solutions. *Chemosphere*, 38(11), 2591-2596.
- [235] Tondi, G., Oo, C., Pizzi, A., Trosa, A., & Thévenon, M.-F. (2009). Metal adsorption of tannin based rigid foams. *Industrial Crops and Products*, 29(2-3), 336-340.
- [236] Guo, X., Zhang, S., & Shan, X.-q. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of hazardous materials*, 151(1), 134-142.
- [237] Astier, C. (2010). Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois: optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique (Doctoral dissertation, Limoges).
- [238] Jauberty, L. (2011). Adsorption des radionucléides en solution par les écorces forestières: obtention et mise en oeuvre d'un agro-matériau sur un ancien site minier uranifère (Doctoral dissertation, Limoges).
- [239] Volesky, B. (1994). Advances in biosorption of metals: selection of biomass types. *FEMS Microbiology Reviews*, 14(4), 291-302.
- [240] Kanamarlapudi, S., Chintalapudi, V. K., & Muddada, S. (2018). Application of biosorption for removal of heavy metals from wastewater. *Biosorption*, 18(69), 70-116.
- [241] Mullen, M., Wolf, D., Ferris, F., Beveridge, T., Flemming, C., & Bailey, G. (1989). Bacterial sorption of heavy metals. *Applied and environmental microbiology*, 55(12), 3143-3149.
- [242] Prescott, L.M., Harley, J.P., Klein, D.N. (1999) *Microbiology*. 4th Edition, The mcgraw-Hill Companies, Inc., New York, pp685.
- [243] LE Le Minor, L., & Véron, M. (1984). *Bactériologie médicale Bactériologie Médicale* (pp. 773-773). Paris , p. 1-140.
- [244] Singleton, P. (2005). *Bactériologie pour la médecine, la biologie et les biotechnologies*. 6ème édition, Dunod, Paris, P14-33, 2005.
- [245] Gogny, M et al. (2001). *Classification des principes actif. L'arsenal thérapeutique vétérinaire*. Edition le point vétérinaire. pp. 165-168.
- [246] Ogawara, H. (1981). Antibiotic resistance in pathogenic and producing bacteria, with special reference to beta-lactam antibiotics. *Microbiological reviews*, 45(4), 591-619.

Partie B:
Etude
Expérimentale

Partie B:

Chapitre I

Produits et matériels.

Chapitre I : matériels et méthodes utilisés

Introduction

Nous présenterons en premier lieu, les différents réactifs et matériels utilisés lors des différentes expériences.

En deuxième lieu, nous évoquerons les techniques de caractérisation des solide telles que la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), BET, IR...etc.et nous décrirons la technique de dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie. Nous donnerons également un aperçu sur le protocole d'adsorption utilisé pour les expériences de l'adsorption des polluants sur les matériaux étudiés.

Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption des polluants par des supports naturels et synthétisées, et qui sont:

- Effet du temps d'agitation.
- Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse.
- Effet du pH initial de la phase aqueuse .
- Effet de la force ionique de la phase aqueuse.
- Effet de la température.

Le dosage des solutions aqueuses avant et après l'extraction est effectuée par spectrophotomètres UV-vis.

I-1 Produits et matériels chimiques utilisés

I-1 -1 Les réactifs utilisés lors du travail expérimental

Les réactifs utilisés au cours des différentes expériences sont regroupés dans le tableau 22

Tableau 22 . Les réactifs utilisés lors du travail expérimental

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Nitrate de Plomb	$Pb(NO_3)_2$	Riedel De Haen
Acétate de Zinc	$Zn(CH_3COO).2H_2O$	Prolabo
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3$	Panreac
Chlorure de Zinc	$ZnCl_2$	Riedel De Haen
Chlorure de magnésium	$MgCl_2$	Prolabo
Nitrate de cadmium	$Cd(NO_3)_2 4H_2O$	Riedel De Haen
Acide nitrique	HNO_3	Panreac
Nitrate de potassium	KNO_3	Riedel De Haen
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	Panreac
Nitrate de mercure	$HgNO_3$	Sigma Aldrich
Acetone	C_3H_6O	Biochen
Ethanol	C_2H_5OH	Biochen
Ethylene glycol	$C_2H_6O_2$	Biochem
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel De Haen
Cyclohexane	C_6H_{12}	Biochem Chemopharma
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	Labosi
Diode	I_2	Prolabo
Iodure de potassium	KI	Prolabo
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Sigma-Aldrich
Pesticide Propoxur	$C_{11}H_{15}NO_3$	/
Acide sulfurique	H_2SO_4	Biochem
peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Sigma-Aldrich
Acide phosphorique	H_3PO_4	Biochem
Permanganate de potassium	$KMnO_4$	Prolabo
Hexamine	$C_6H_{12}N_4$	Riedel De Haen
Acide borique	H_3BO_3	Labosi
TOPO	$C_{24}H_{51}OP$	Sigma Aldrich
Triton X-114 (Octyl phenol poly ethylene glycol ether	$C_{33}H_{60}O_{10.5}$	Sigma Aldrich
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Riedel De Haen
Acide acétique	CH_3COOH	Panreac
Acetate de Sodium	CH_3COONa	Riedel De Haen
Acide phosphonique	$C_{16}H_{40}N_2O_{12}P_4$	synthétisé et caractérisé au LCMT Caen.France
Acide phytique	$C_6H_{18}O_{24}P_6$	Sigma Aldrich
Acide taurinylphosphonique	$C_4H_{13}O_9P_2NS$	synthétisé et caractérisé au LCMT Caen.France
Zincon	$C_{20}H_{15}N_4NaO_6S$	Sigma Aldrich
Xylénol orange	$C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$	Sigma Aldrich

I-1-2 Appareils et instruments utilisés

Tableau 23 .Matériels utilisés

pH mètre multi paramètre analyser,	CONSORT C863
Balance analytique	SCALTEC 5BC31
Spectrophotomètre UV-VISIBLE	OPTIZEN 3220 UV
Plaque agitatrice avec régulateur de température	IMAG RTC
Centrifugeuse	Hettich
Tamis	RETSCH
Four de calcination	Hight Therm –VMK
Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, ballon tricol, burette, Mortier en Pilon) et de mesure (fiole jaugée, pipette, éprouvette,).	

I.2 Préparation des solutions aqueuse

I.2.1 Préparation de la solution Xylénol orange à 10^{-3} mol .L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 50 mL, introduire une masse Xylénol Orange = 0,033g. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

I.2.2 Préparation de la solution zincon à $2,7 \times 10^{-3}$ M

Dans une fiole jaugée de 25 mL, introduire une masse Zincon = 0,13 g. Dissoudre dans un 2mL NaOH et diluer à 25mL d'eau distillé jusqu'au trait de jauge. Cette solution a été stable pendant environ un mois [1].

I.2.3 Préparation des solutions tampon

a) Préparation d'une solution tampon à pH \approx 5,8

Nous préparons une solution tampon à pH = 5,8 de volume 250 mL par l'addition le mélange de (CH_3COOH 0.1M, CH_3COONa 0.1M), on complète avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge d'une fiole de 250 mL en utilisant : $\text{pH}=\text{pK}_a-\log [\text{Sel}]/[\text{Acide}]$

b) Préparation d'une solution tampon à pH \approx 8,2

Nous préparons une solution d'Acide borique et de chlorure de potassium 0,20 M (soit 12,41 g de H_3BO_3 sec et 14,91 g de KCL sec par litre) et une solution décarbonatée de soude 0,20 M (8,00 g de soude par litre) et on mélange suivant les indications du tableau et diluer à 200 mL.

Tableau 24 .Préparation des solutions tampons

pH	KCL , H_2BO_3 à 0,20M	NaOH à 0,20M
7,8	50mL	2,65mL
8,0	50mL	4,00mL
8,2	50mL	5,90mL
8,4	50mL	8,55mL
8,6	50mL	12,00mL
8,8	50mL	16,40mL
9,0	50mL	21,40mL
9,2	50mL	26,70mL

C) Préparation d'une solution tampon à pH \approx 7,5

Un tampon d' hexamine a été préparé par un mélange de solution d' hexamine (0,4M) et d'Acide nitrique à pH=7,5

I-2-4 Préparation d'une solution de Pb^{2+} de concentration 10^{-2} mol/L

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 0,828 g de nitrate de Plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

I-2-5 Préparation d'une solution de Cd^{2+} de concentration 10^{-2} mol/L

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 0.522 g d'acétate de Cadmium hydraté ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans un minimum d'eau distillée. On la laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

I-2-6 Préparation d'une solution de Hg^{2+} de concentration 10^{-2} mol/L

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 0,08 g de nitrate de mercure ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans un minimum d'eau distillé puis compléter, avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

I-2-7 Préparation d'une solution de Zn^{2+} de concentration 10^{-2} mol/L

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 0,6 g d'acétate de zinc hydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). On dissout cette quantité de sel dans le minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

I-2-8 Préparation d'une solution du pesticide propoxur

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on introduit 0,1 g de pesticide, On dissout cette quantité dans un minimum d'eau distillé. On laisse reposer, puis le volume est complété avec l'eau distillée, jusqu'au trait de jauge.

I-3 Dosage des métaux (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+}) et du pesticide par UV-Vis**I-3-1 Dosage de l'ion Cd^{2+}**

Plusieurs solutions filles de Cd^{2+} à différentes concentrations (de 10^{-4} M à 10^{-3} M) sont préparées par dilution de volumes calculés de la solution mère de Cd^{2+} (0,01 mol/L). De chaque solution, 1mL sont prélevés et mis dans des tubes à essai avec 2 mL de la solution tampon (pH = 5,8), puis, on ajoute 1mL de la solution de xylénol orange et on mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\text{max}} = 575\text{nm}$) Par spectrophotométrie UV-Visible.

I-3-2 Dosage de l'ion Pb^{2+}

Diverses solution filles de Pb (II) à différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère de Pb (II) (0,01) M. de chaque solution on prélève 1mL qu'on met dans des tubes à essai avec 2 mL de la solution tampon de pH=5,8 et 2mL de xylénol orange et on

mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 580 \text{ nm}$) Par spectrophotométrie UV-Visible.

I-3-3 Dosage de l'ion Zn^{2+}

Diverses solution filles de Pb (II) à différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère de Pb (II) (0,01) M. de chaque solution on prélève 1 mL qu'on met dans des tubes à essai avec 2 mL de la solution tampon de pH=5,8 et 2 mL de xylénol orange et on mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 570 \text{ nm}$) Par spectrophotométrie UV-Visible.

I-3-4 Dosage de l'ion Hg^{2+}

Diverses solution filles de Hg (II) à différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère de Hg (II) (0,01) M. de chaque solution on prélève 1 mL qu'on met dans des tubes à essai avec 2 mL de la solution tampon de pH=8,2 et 1 mL de Zincon et on mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$) Par spectrophotométrie UV-Visible.

On peut remplacer le zincon par xylénol orange à pH=7,5 et on mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 580 \text{ nm}$) [2] par spectrophotométrie UV-Visible.

I-3-5 Dosage du pesticide propoxur

Diverses solutions filles de pesticide à différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère (0,01) M. on mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max} = 230 \text{ nm}$) Par spectrophotométrie UV-Visible.

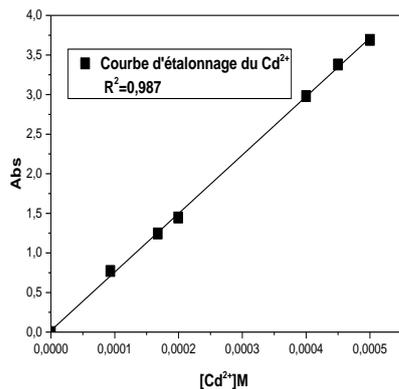


Figure (a) : Courbe d'étalonnage du [Cd²⁺]

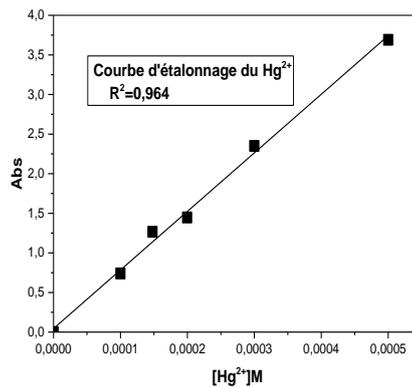
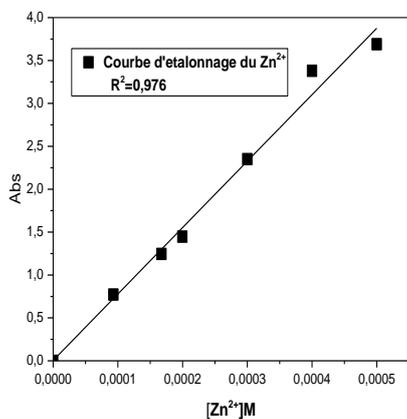


Figure (b) : Courbe d'étalonnage du [Hg²⁺]



Figure(c) : Courbe d'étalonnage du [Zn²⁺]

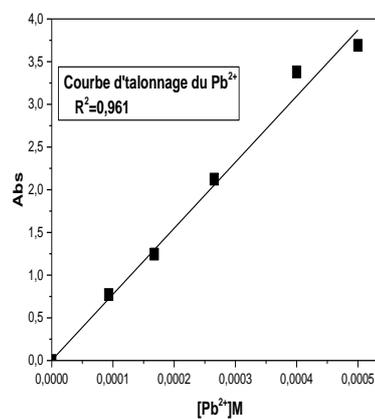


Figure (d): courbe d'étalonnage du [Pb²⁺]

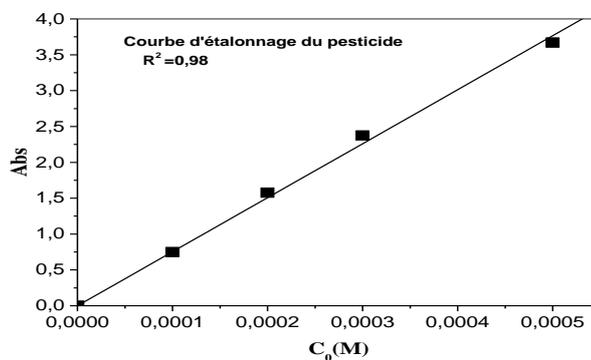


Figure (e) : Courbe d'étalonnage du pesticide Propoxur

Figure 29: Courbe d'étalonnages des métaux étudiés et du pesticide

Tableau 25 : Longueurs d'ondes et les coefficients de corrélation des courbes (droites) d'étalonnage

Métaux/pesticide	λ_{\max} , nm	R ²
Cd(II)	575	0,997
Pb(II)	580	0,988
Hg(II)	610	0,960
Zn(II)	570	0,991
Pesticide(Propoxur)	230	0,964

Les courbes d'étalonnage sont obtenues en faisant varier les concentrations des solutions aqueuses des adsorbats, Les mesures d'absorbance des solutions sont effectuées à des longueurs d'ondes maximales du spectre d'absorption (voir le tableau 25) à des concentrations connues. Ceci va nous permettre de vérifier que la loi de Beer–Lambert est respectée.

I-4 Méthodes de caractérisation

Plusieurs techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie infrarouge (IR) et Microscope électronique à balayage (MEB) et BET ont été utilisées pour caractériser les adsorbants étudiés.

Ces techniques seront présentées brièvement afin de déduire la structure, la minéralogie, la morphologie, la composition élémentaire et la texture des matériaux préparés.

I-4-1 Diffraction des rayons x

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues, et une technique d'analyse structurale, elle permet de déterminer les structures cristallines ou d'identifier les phases cristallines déjà connues, grâce aux bases de données constituées depuis plusieurs décennies **Powder Diffraction Files (PDF)**.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (25)$$

Avec :

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d_{hkl} : Distance (Å) entre deux plans adjacents des plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

θ : Angle de diffraction (°) [3]

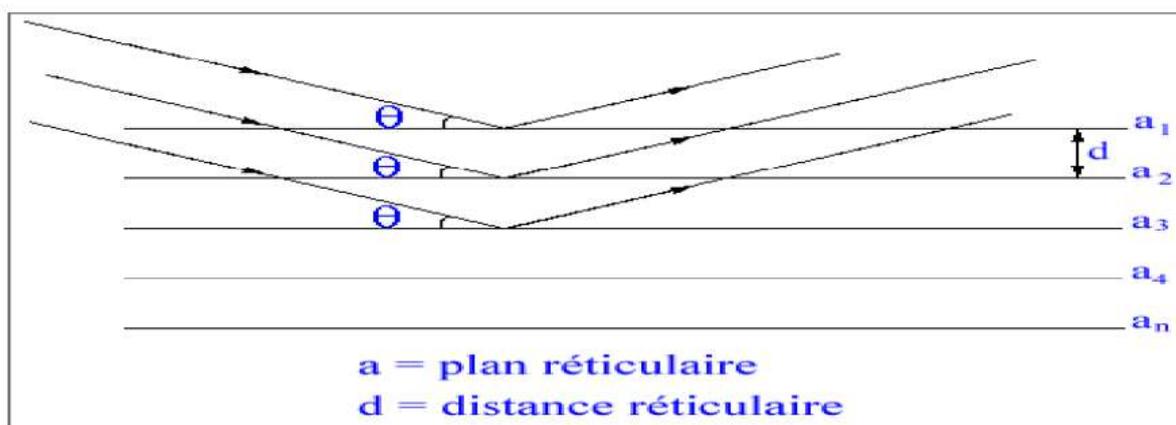


Figure 30: Schéma représentant le principe de la diffraction

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller (hkl) qui sont associés aussi aux pics de diffraction (figure 31).

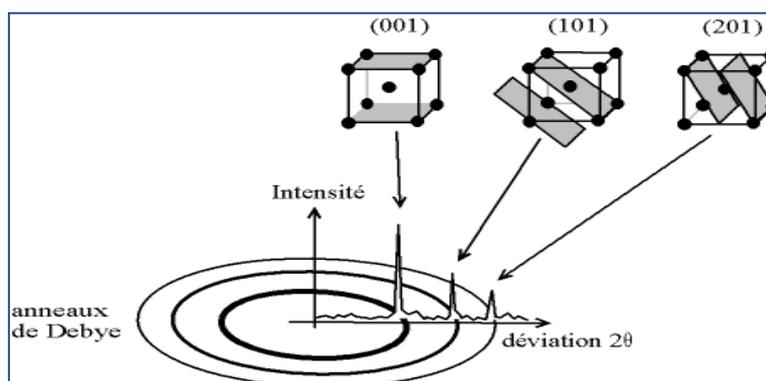


Figure 31 : Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques

Les spectres sont enregistrés sur un diffractomètre RIGAKU MINIFLEX 600, JAPONAISE, réalisés au laboratoire de chimie de l'université de Tlemcen-Algérie.

I-4-2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier

La spectroscopie Infra rouge à transformée de fourrier est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la nature de la liaison chimique d'un matériau, la spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes [4].

La figure (32) présente un schéma d'un appareil IRTF, Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur.

Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur.

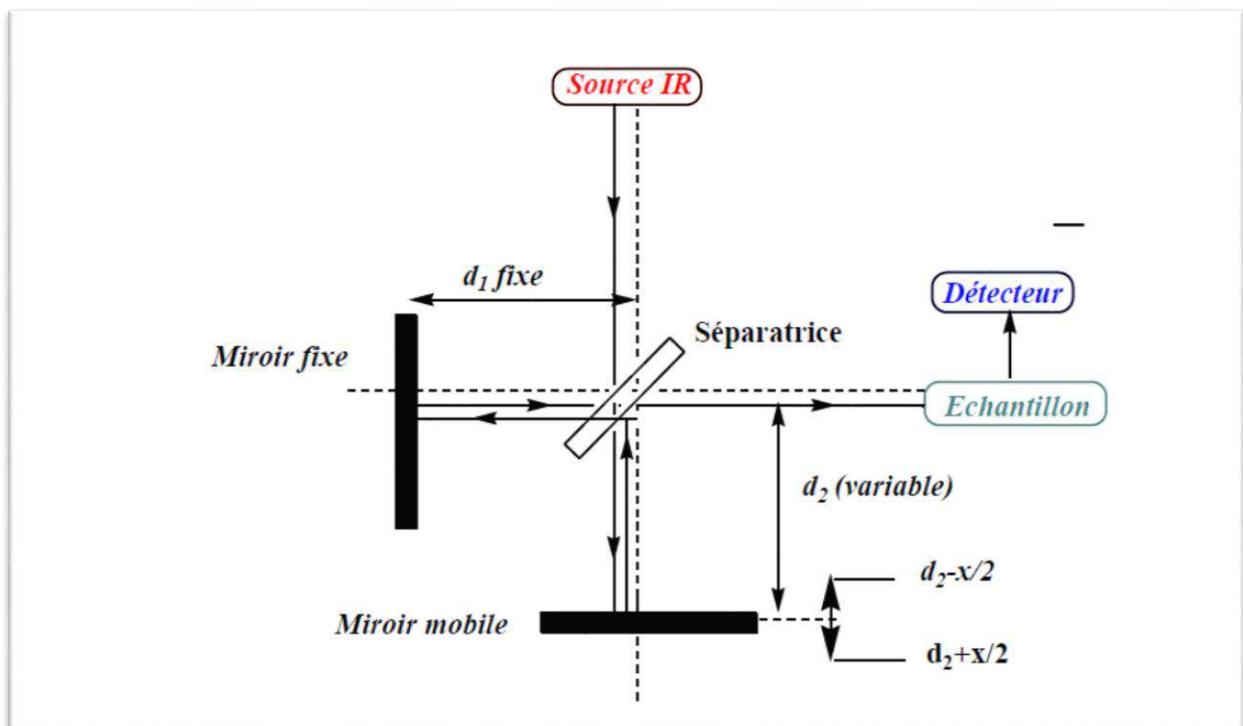


Figure 32: Schéma d'un appareil IRTF

La bande spectrale d'infrarouge IR est subdivisée en trois régions

- **IR proche:** 12500 - 4000 cm^{-1}
- **IR moyen:** 4000 - 400 cm^{-1}
- **IR lointain:** inférieur à 400 cm^{-1}

L'utilisation de cette technique impose qu'il y ait parfait contact entre l'échantillon et le matériau [5].

Les spectres IR dans la gamme de 4000-400 cm^{-1} ont été enregistrés sous forme de disques de bromure de potassium sur un spectrophotomètre Shimadzu FTIR -8300, réalisés au laboratoire de chimie de l'université de Saida-Algérie.

I-4-3 N₂-Adsorption-désorption (BET) (*Brunauer, Emmet et Teller*)

Cette théorie a été formulée en 1938 par *Brunauer, Emmet* et *Teller* afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface.

Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption.

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique [6]. Cette théorie aboutit alors à l'équation, dite *BET* :

$$\frac{P}{V \times (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P^0} \quad (26)$$

Où

V : Volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P^0 la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées

V_m : Volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.

C : Constante liée à l'énergie d'adsorption de la première couche E_1 , à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable E_L , à la température T de l'adsorption et à la constante molaire des gaz R selon la relation :

$$C \approx \exp \frac{(E_1 - E_L)}{R \times T} \quad (27)$$

Si le volume V_m est connu, on peut obtenir la surface totale par la relation suivante :

$$S_{tot} = \frac{V_{ads} \cdot N_a}{A \cdot M_{N_2}} \quad (28)$$

Avec :

- S_{tot} : La surface totale,
- V_{ads} : Le volume adsorbé,
- N_a : Le nombre d'Avogadro,
- A : La section efficace d'adsorption des molécules gazeuses,
- M_{N_2} : La masse molaire d'azote.

On peut calculer la surface BET et le diamètre de pores par les relations suivantes Eq. :

$$S_{BET} = \frac{S_{tot}}{m_{ech}} \quad (29)$$

Avec :

- S_{BET} : La surface BET
- S_{tot} : La surface totale
- m_{ech} : La masse de l'échantillon

Les surfaces spécifiques et les tailles de pores ont été analysées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). Les mesures ont été faites par adsorption et désorption thermique de N_2 à 77°K et les résultats ont été collectés par Quantachrome Autosorb-6.ze réalisés au laboratoire de chimie de l'université d'Alger- Algérie.

I-4-4 Microscope électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un dispositif d'analyse qualitative, pouvant notamment fournir d'une manière rapide des informations sur l'aspect morphologique et textural local de matériaux solides qu'ils soient massifs ou divisés et cette technique exploite les interactions électrons-matière pour produire des images 2D ou 3D avec une résolution nanométrique de la surface d'échantillon.

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations morphologiques et topographiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface [7].

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'irradiation du matériau sous vide (10^{-7} Torr) par un faisceau électronique très fin et très énergétique de l'ordre de 30 à 40 keV délivré par un canon à électrons [8]. Ce faisceau balaye, point par point, la surface du matériau. Son schéma de principe est présenté par la figure (33)

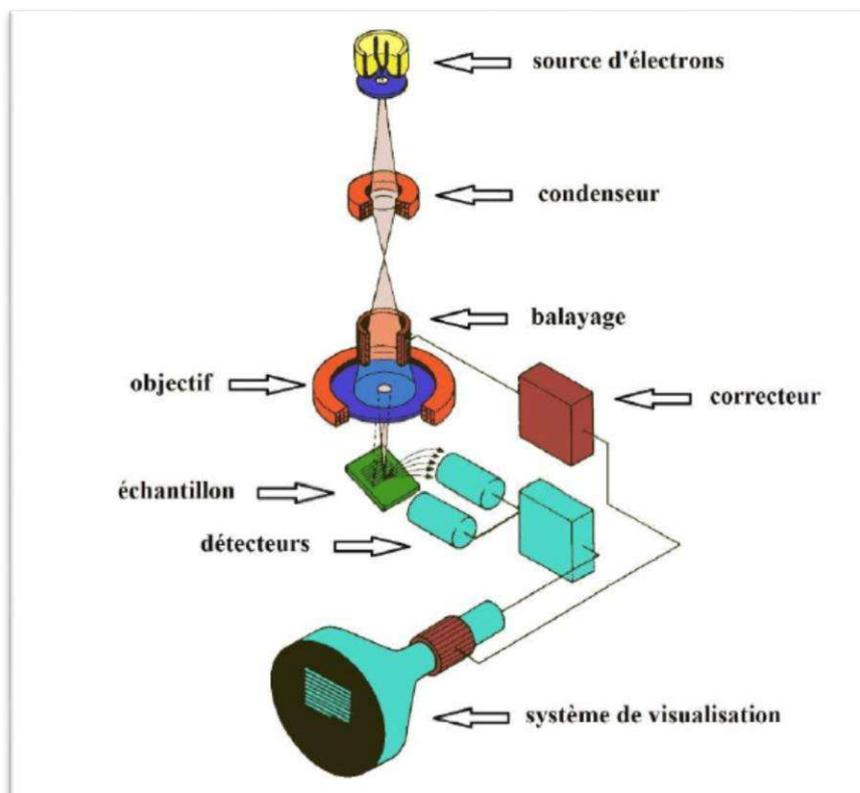


Figure 33:Schéma d'un Microscope Electronique à Balayage

L'étude de ses caractéristiques structurales et l'observation de sa morphologie de surface, ont été réalisées sur un microscope FEI quanta650 (Filament tungstène) réalisés au laboratoire de chimie de l'université de Blida -algerie.

I-5 UV - VISIBLE

I-5-1 Définition

La spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de grandeurs photométriques spectrales ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur le faisceau.

La spectroscopie UV-visible est une technique de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre correspondant aux rayonnements proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), c'est-à-dire entre 180 et 1100 nm.

Elle est considérée comme une technique d'analyse quantitative et non pas qualitative et est probablement plus utilisée que toutes les autres méthodes dans les laboratoires d'analyses chimiques ou médicinales du monde entier [9].

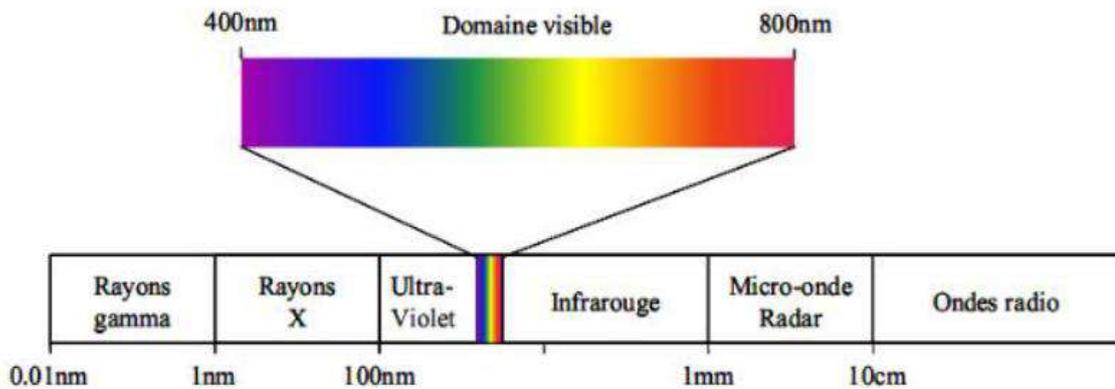


Figure 34: Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.

I-5-2 Principe

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (figure (35)).

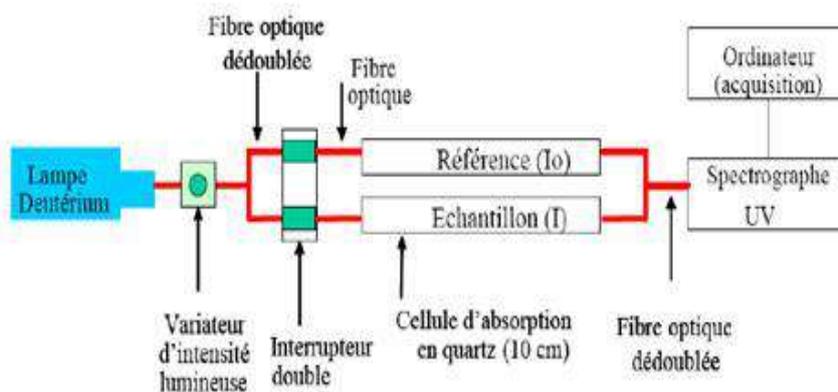


Figure 35 : Schéma d'un spectrophotomètre [10]

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible.

Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

I-5-3 Loi de Beer Lambert

La loi de Beer-Lambert (X) indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur l de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. L'absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme [11] :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times C \times l \quad (30)$$

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

I_0 : Intensité du faisceau incident

ε : Est le coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),

C : Concentration massique du composé dosé (g/l)

l : Epaisseur de la cuve(cm)

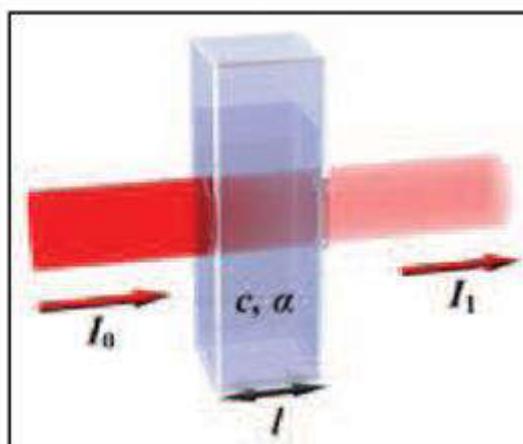


Figure 36: La loi de beer lambert

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique,
- les concentrations doivent être faibles,
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène,
- la solution ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques,
- Les bandes d'adsorptions d'une solution sont caractérisées par leur position et leur intensité,

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV- visible (OPTIZEN 3220 UV), double faisceaux à lecture digitale, réalisés au laboratoire de chimie de l'université de Saida – Algérie.

I-6 Dosage spectrophotométriques UV-Visible par complexométrie

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

Donc, les agents complexants organiques jouent un rôle très important dans l'analyse spectrophotométrique des éléments traces. La présence des groupements chromophores dans les molécules organiques, sont à l'origine de la grande intensité de couleur des complexes formés. La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central et du ligand et de la composition du milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc...).

I-6-1 Présentation du xylénol orange (XO)

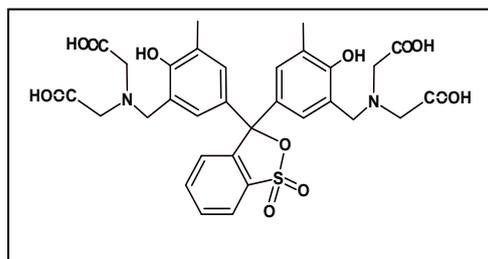
L'orange de xylénol est colorant de la famille des triarylméthane et des sulfonephtaléines. C'est l'analogue sulfuré du violet de phtaléine. Il est notamment utilisé comme indicateur pour des titrages par complexométrie.

L'orange de xylénol possède un maximum d'absorption près de 546 nm et un maximum d'émission vers 580 nm ,cette dernière variant légèrement en fonction de la concentration en ions.

Le xylénol orange (XO) est bien connu comme un réactif peu sélectif utilisé dans le titrage

complexométrique, titrages photométriques et en spectrophotométrie [12].

L'orange de xylénol 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



Formule moléculaire brute : $C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$

Couleur : rouge violet

UICPA :

3,3'bis(N,Nbis(carboxyméthyl)aminométhyl)c
résolsulfonephthaléi

Masse molaire : $672,656 \pm 0,036$ g/mol

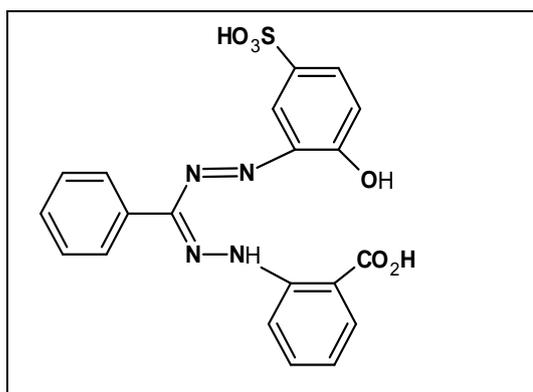
Schéma 09 : Structure de l'orange xylénol [13]

I-6-2 Présentation de zincon

Zincon (2- [2- [alpha (2-hydroxy-5-sulfophénylazo) benzylidène] sel de sodium de l'Acide hydrazino] benzoïque) est l'un des réactifs utilisé comme ligand pour un réactif pour la détermination spectrophotométrique de divers ions métalliques.

Il y a du travail dans la littérature sur la pré concentration d'ions métalliques traces en utilisant zincon comme agent chélatant pour les ions métalliques analysés [14]

Plusieurs métaux tels que Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Pb^{2+} forment des complexes stables avec le zincon à des valeurs de pH précises entre 6 et 9,9[15].



Formule brute : $C_{20}H_{16}N_4O_6S$

UICPA : (2-carboxy-2-hydroxy-5-
sulfoformazylbenzene)

Masse molaire :

Schéma10 : Structure du zincon. [1]

I-7 Procédure d'adsorption

Une solution renfermant le soluté concerné par l'adsorption est mise en contact avec une masse connue d'un solide adsorbant, Soit une solution de volume V (l) contenant un soluté i à la concentration C_{i0} (mol/l) mise en contact avec une masse m (g) de solide adsorbant.

A un instant donné, t , si la concentration de la solution est C_i (mol/l), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence $V(C_{i0} - C_i)$ (mol). Si cette disparition est due à l'adsorption, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t est alors :

$$q_t = \frac{V(C_{i0} - C_t)}{m} \quad (\text{mg/g}) \quad (31)$$

et

$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (32)$$

Ce sont les paramètres utilisés tout au long de notre étude.

Avec:

q_t : Quantité fixée de l'adsorbant par gramme d'adsorbant (mg/g) au temps t .

C_o : Concentration initiale en adsorbant (mg/l).

C_t : Concentration en adsorbant au cours du temps (mg/l).

V : Volume de la solution utilisée (l).

m : Masse d'adsorbant utilisé (g).

R : Rendement d'adsorption.

Partie B:
Chapitre II
Synthèses et
caractérisation
des matériaux

Chapitre II: Synthèses et caractérisation des matériaux

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du protocole expérimental ainsi que la technique d'analyse utilisée. Celles-ci concernent:

- Préparation et caractérisation des HDLs et des matériaux hybrides.
- Préparation et caractérisation des HDLs par microémulsion.
- Synthèse et caractérisation de l'oxyde de graphène (OG).
- Dans le but de valoriser des matériaux naturels en charbon actif, nous avons utilisé comme précurseur les plantes
- Caractérisations des biosorbants (DRX, MEB, IR), analyse immédiate des biomatériaux, détermination de la surface spécifique (Indice d'iode, Indice de bleu de méthylène).

II-1 Préparation et caractérisation des HDLs et les matériaux hybrides

II-1-1 Préparation de l'HDL Mg-Al-Cl

Mode opératoire

L'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-Cl) a été obtenu par la méthode de co-précipitation à pH constant [16].

L'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-Cl) a été obtenu par la méthode de co-précipitation à pH constant. 0.99 M de $\text{Mg}(\text{Cl})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et 0.33 M de $\text{Al}(\text{Cl})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ont été dissoutes dans 100 mL d'eau distillée, 1 M de NaOH et 0,5 M Na_2CO_3 sont été préparées. Les deux solutions ont été ensuite introduites dans le récipient, contrôlant soigneusement le taux d'addition afin de maintenir le pH entre 9 et 10. Après l'achèvement de la précipitation, la suspension a été vieillie à la même température pendant 24h. Le précipité est filtrée et le solide obtenu est lavé plusieurs fois par une solution de NaOH dilué afin d'éliminer les ions excédentaires (Na^+). Le matériau, noté HDL, est séché à l'étuve 70°C puis le broyé.

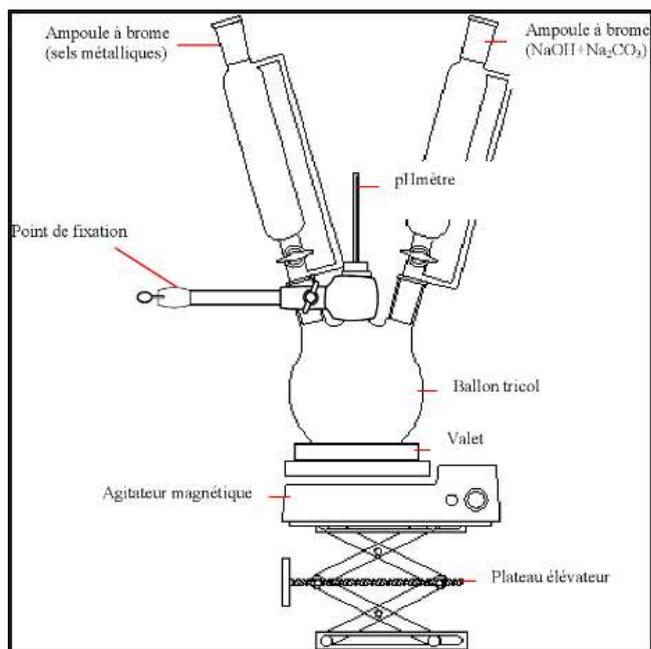


Figure 37: Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDLs

II-1-2 Préparation du matériau hybride Mg-Al-TPA

II-1-2-1 Préparation de l'Acide 2-(bis(phosphonométhyl)amino)ethane-1-sulfonique

Mode opératoire

Un mélange de 30 mmol (3,75 g) d'Acide 2-aminoéthanesulfonique, 60 mmol (4,92 g) d'Acide phosphoreux, 4 mL d'eau, 4 ml d'Acide chlorhydrique 37% et 120 mmol (9 mL) de formaldéhyde est irradié dans un réacteur cylindrique en verre sous une irradiation micro-ondes de 240 watts pendant 10 mn. Après refroidissement et un gel transparent a été récupéré.

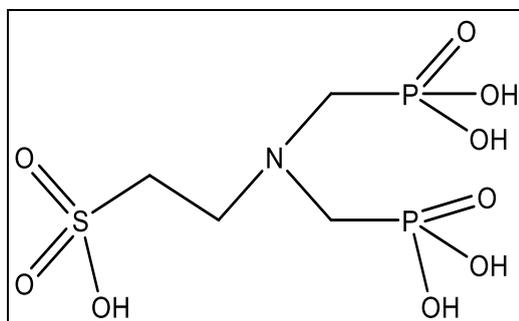


Schéma 11: Molécule de l'Acide 2-(bis(phosphonométhyl)amino)ethane-1-sulfonique

Rdt: 67,8 %

Aspect: solide blanc

Tf :>240 °C

M_w (C₄H₁₃O₉P₂NS): 313 g.mole⁻¹ (+17 NH₃)

Caractéristiques de l'Acide 2-(bis(phosphonométhyl)amino)ethane-1-sulfonique

II-1-2-2 Caractérisation

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

RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 7.3 RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃):45.2 (CH₂-S); 52.9 (d, ²JCP=105, CH₂-P); 53.1(N-CH₂) IR (ν cm⁻¹): 3000-2850 (vs OH); 1450 (δ CH₂); 1200 (vs C-N); 1131 (vs P=O);1038 (vas P-OH); 970 (vs P-OH)

II-1-2-3 Greffage par l'Acide 2-(bis(phosphonométhyl)amino)ethane-1-sulfonique

Mode opératoire

L'Acide 2-(bis(phosphonométhyl)amino)ethane-1-sulfonique (3,194×10⁻³mol, 1g) est dissout dans l'eau (50 mL) et mélanger avec 20 g pour l'HDL [Mg-Al-Cl] (Rapport 1/20).

Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures. Il est filtré et séché à pendant 48 heures à température ambiante.

II-1-3 Préparation du matériau hybride Mg-Al-PhPA

II-1-3-1 Présentation de l'Acide phytique

L'Acide phytique ou Acide myo-inositol hexaphosphorique est une biomolécule de formule brute C₆H₁₈O₂₄P₆. L'Acide phytique altère l'absorption, il a la capacité de se lier à deux minéraux ou plus à la fois. Cela est dû à la présence de six groupes phosphates chargés négativement, qui lui permettent de former des complexes stables avec au moins deux métaux chargés positivement.

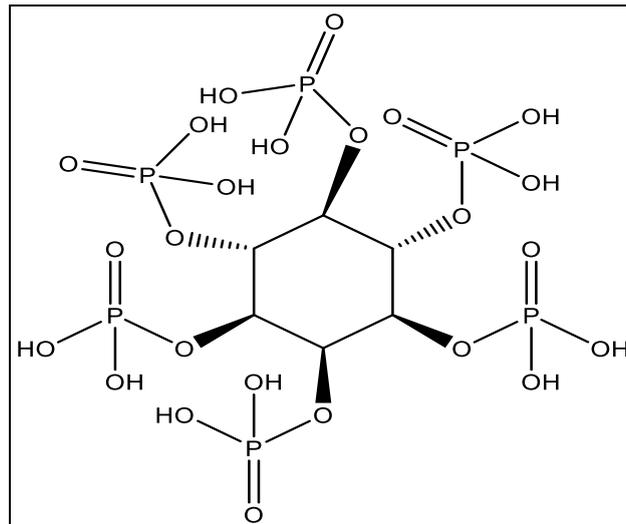


Schéma 12 : Structure de l'Acide phytique [17]

Pureté : 50 %

Aspect: liquide

Tf : < 25 °C

Mw (C₆H₁₈O₂₄P₆.) : 660,03 g/mol

d : 1,43 g /mol

Caractéristique de l'Acide phytique

II-1-3 -2 Greffage par l'Acide phytique

le matériau Mg-Al-Cl est greffé à l'Acide phytique avec un rapport massique de PhPA/MgAl-Cl : 1/20

1g de L'Acide phytique est dissout dans l'eau (50ml) et mélangés avec 20 g de HDL (Mg-Al-Cl) (Rapport 1/20). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures. Il est filtré et séché à pendant 48 heures à température ambiante.

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

II-1-4 Caractérisation

a) Spectroscopie infrarouge

La bande large entre 3100 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} est attribué à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches. Le pic à 1640 cm^{-1} est due au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées [18] et le la bande à 1388 cm^{-1} appartient au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans l'intercalaire des HDL. Des pics d'adsorption dans la plage de 500 à 800 cm^{-1} sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Mg et Al) [19].

Les spectres FTIR des matériaux hybrides sont illustrés à la Fig.(38), plusieurs pics importants pour la HDL se trouvent à environ 3430 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , qui correspondent à différents types de liaisons O-H (hydroxyde et molécules d'eau dans les intercalaires).

La présence de cibles organiques du soufre dans la HDL intercalée est défini en plus de détail sur la Fig.(38). Le spectre montre un pic 1353 cm^{-1} qui correspondent à la liaison (S=O), les pics à 570 et 610 cm^{-1} sont affectés au mode P-O [20] ce qui nous a confirme qu'il y'a eu une intercalation de notre Acide dans l'espace interfoliaire de l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al HDL.. les bandes situées entre 640 – 500 cm^{-1} due aux vibrations de la liaison O-P-O [21] indiquant l'intercalation de l'Acide phytique dans l'espace interfoliaire de l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al HDL.

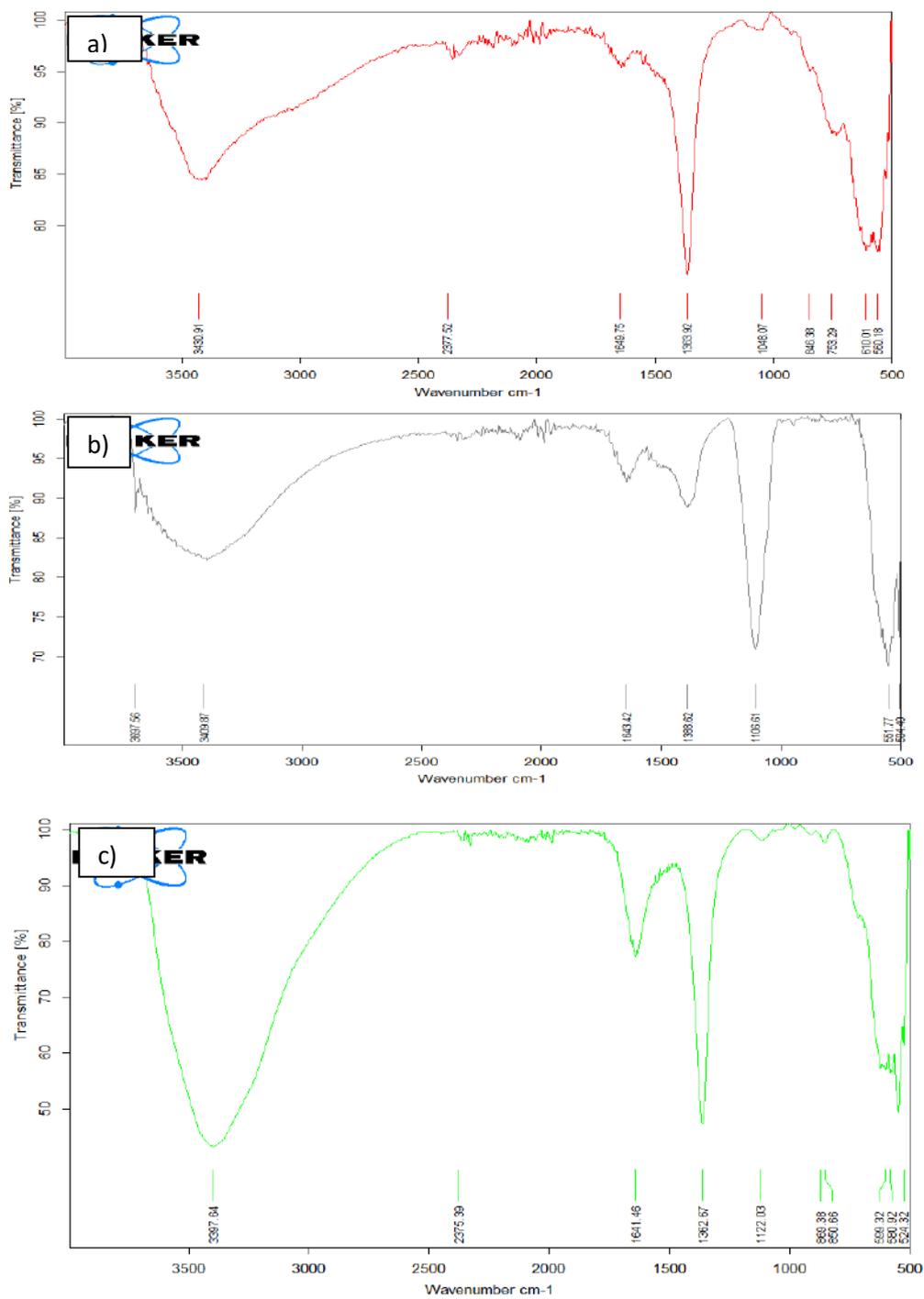


Figure 38: Spectre FTIR des HDLs :a) Mg-Al-HDL ;b) Mg-Al-TPA ;c) Mg-Al-phPA

b) Diffraction des rayons X

Le diagramme XRD de la poudre Mg-Al-HDL et les matériaux hybrides sont présentés à la Fig.39, et les paramètres de cellule associés de ces matériaux sont répertoriés dans le tableau 26.

La comparaison de la pleine largeur à mi-hauteur des pics (003) pour deux échantillons, Mg-Al-HDL a montré une réflexion plus large que les matériaux hybrides, qui pourrait être due au fait que les Acides phosphoniques sont devenus des hybrides à la surface de la HDL via l'affinité d'interface.

Les diagrammes DRX correspondant à la symétrie rhomboédrique (groupe d'espace, R-3m) [22] ont été répertoriés dans un réseau hexagonal. Les paramètres de réseau (a) et (c) ont été estimés en utilisant les réflexions (110) et (003), respectivement.

Tableau .26 Les paramètres cellulaires des échantillons.

Matériau	d_{003} Å	d_{001} Å	a Å	c Å	c' Å
Mg-Al-Cl	7,46	1,50	3,05	23	7,46
Mg-Al-PhPA	7,38	1,519	3,04	22,74	7,38
Mg-Al-TPA	7,22	1,512	3,05	22,95	7,22

Où a, c' représente la distance intermétallique, l'espacement basal respectivement.

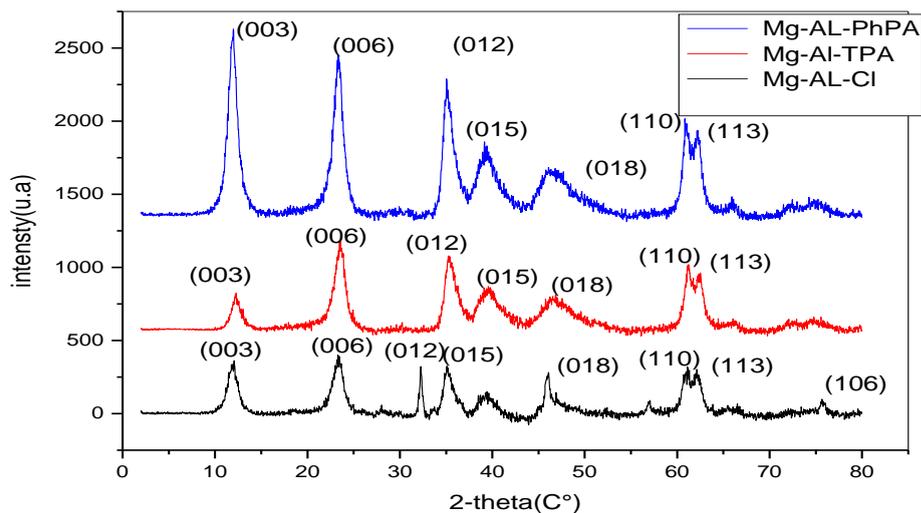


Figure 39: Spectre DRX du Mg/Al-HDL, Mg/Al-TPA et Mg/Al-PhPA

c) Surface spécifique

Les surfaces spécifiques de Mg/Al-HDL et Mg/Al-TPA, Mg/Al-phPA HDL ont été mesurées et sont présentées dans le tableau 27. Les valeurs de surface spécifiques trouvées dans la littérature sur les HDL se situent généralement dans une gamme de 50 à 80 m²/g à d'autres températures, des HDL de plus faible surface ont été obtenus, la surface spécifique n'était que de 12 m²/g [23].

Il ressort du tableau que la surface spécifique (BET) a diminué après l'intercalation des Acides phosphoniques dans Mg/Al-HDL. qui ont été causés par des taches des Acides phosphoniques sur la surface externe de HDL qui bloqué N₂ entrant dans les pores [24][25].

Tableau 27. Surface spécifique et la taille des pores du Mg/Al-HDL, Mg/Al-TPA et Mg/Al-phPA

	Surface spécifique (m ² /g) (m ² g ⁻¹)	Volume des pores (cm ³ g ⁻¹)	Taille moyenne des pores (nm (nm))
Mg/Al-Cl	10,87	0.0041	15,37
Mg/Al-TPA HDL	9,306	0.0035	15,16
Mg/Al-phPA HDL	5,93	0,0023	15,52

d) Microscope électronique à balayage MEB

La figure (40) indique le changement morphologique de Mg-Al-HDL avant et après l'intercalation avec les Acides phosphoniques (TPA, phPA). En général, le cristal de HDL a une morphologie en cristallite typique de forme hexagonale [26].

les images MEB indiquaient que le greffage par les Acides phosphoniques avait changé la morphologie des particules de HDL, les surfaces sont plus diffuses et les bords sont pas aussi nette que celle de la HDL non modifiée [127].

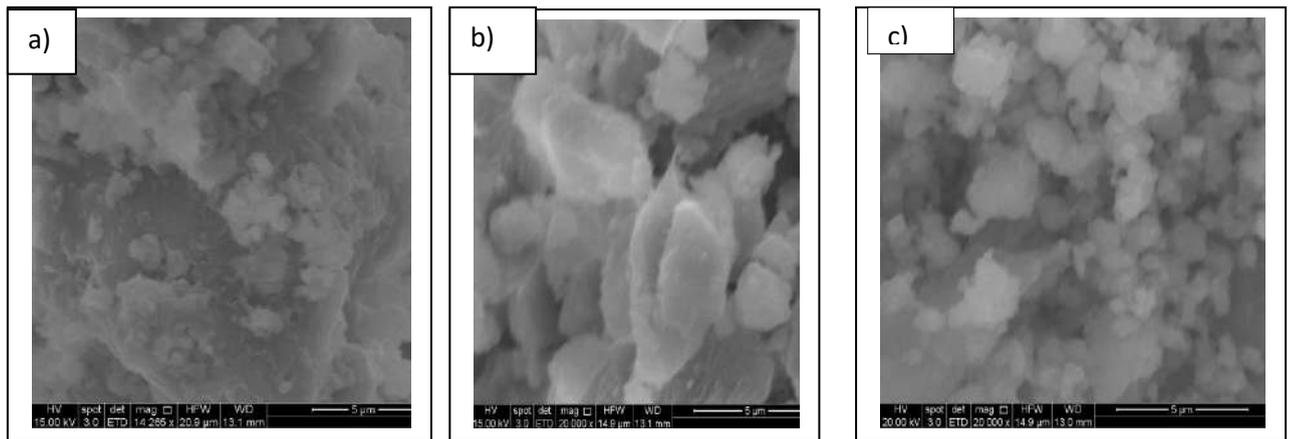


Figure 40: Images MEB des HDLs :a)Mg-Al-HDL ;b)Mg-Al-TPA ;c)Mg-Al-phPA

II-1-5 Préparation de l'HDL Zn-Al-Cl

Mode opératoire

L'hydroxyde double lamellaire (Zn-Al-Cl) a été obtenu par la méthode de coprécipitation à pH constant. 0.99 M de $Zn(Cl)_2 \cdot 7H_2O$ et 0.33 M de $Al(Cl)_3 \cdot H_2O$ ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée, 1M de NaOH, 0.5 M de Na_2CO_3 ont été préparées. Ces dernières solutions ont été ajoutées afin de maintenir le pH à 9. Le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé avec une solution de NaOH 0,01M afin d'éliminer les ions excédentaires (Na^+). Le matériau est séché à l'air libre et broyé.

II-1-6 Préparation du matériau hybride Zn-Al-DDPA

II-1-6-1Préparation de l'Acide diamino dodecylphosphonique

Mode opératoire

2g de 1,12-diaminododecane (10 mmol) placé dans un tube en quartz est ajouté un mélange d'Acide phosphoreux 3,34g (40 mmol), d'eau (3 mL) et d'Acide chlorhydrique (3 mL). L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240 W. Le produit précipite directement dans le tube, il est alors filtré, lavé à l'acétone et rincé à l'eau.

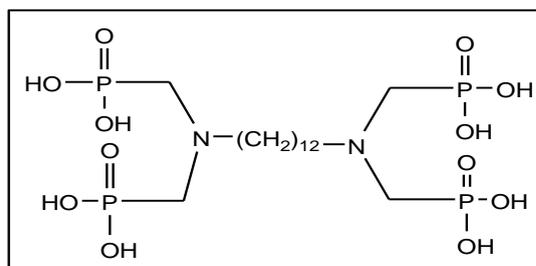


Schéma 13 : Structure de la molécule de l'Acide diamino dodecylphosphonique

Rdt : 93 %
Aspect: Poudre blanche
Tf : 230 °C
Mw: 576 g/mole

Caractéristiques de l'Acide diamino dodecylphosphonique

II-1-6-2 Caractérisation

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 1.16 (m, 16H, CH_2); 1.58 (m, 4H); 3.1 (d, $^2J_{\text{HP}}=11.2$ Hz, 8H, CH_2P); 3.32 (t, $J=7.7$ Hz, 4H, N- CH_2)

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): s, 7.8

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 22.9 (s, C_1); 25.13 (s, C_2); 27.8 (s, C_3); 28. (s, C_4); 28.1 (s, C_5); 52.8 (d, $^2J_{\text{CP}}=126.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$)

IR ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$): 2919 (vs OH); 2275 (vas P=O); 1151 ((vs P=O); 936 (vs P-O)

pKi: 2,3 3,9 6,3 10,1

II-1-6-3 Greffage par l'Acide diamino dodecylphosphonique(DDPA)

Mode opératoire

L'Acide diamino dodecylphosphonique ($1,736 \times 10^{-3}$ mole, 1g) est dissout dans l'eau (50 mL) et mélangés avec 20 g pour l'HDL [Zn-Al-Cl] (Rapport 1/20)[28]. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures. Il est filtré et séché à pendant 48 heures à température ambiante.

II-1-7 Caractérisation

a) Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge obtenu (figure 41) sont similaires à celle du Zn-Al-HDL, Zn-Al-DDPA. La présence d'un pic de bande très intense autour de 3458 cm^{-1} correspond à la vibration des groupements hydroxydes des molécules d'eau. Les deux pics situés vers 1120 et 1020 cm^{-1} sont attribués aux deux vibrations du phosphonate adsorbé P=O et PO, respectivement, [29, 30]. La seule différence significative entre les deux spectres est celle des deux pics de faible intensité situés vers 2980 et 2857 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux élongations de -CH₂ asymétrique et symétrique.

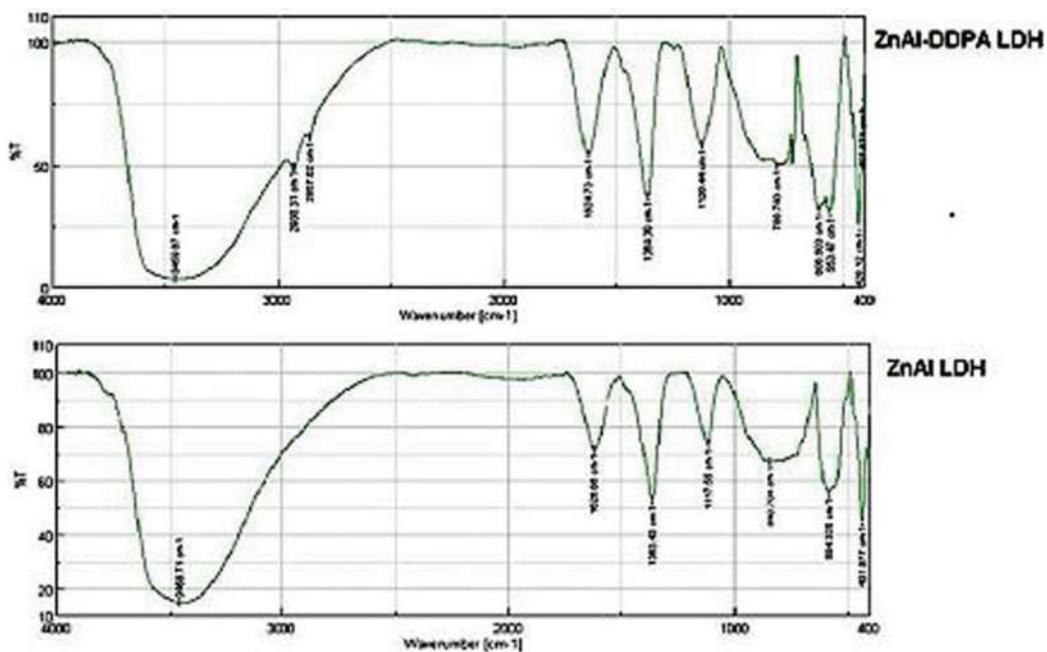


Figure 41 : Spectre FTIR du Zn-Al-HDL et Zn-Al-DDPA.

b) Diffraction des rayons X

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

La valeur calculée de la distance (d_{003}) obtenu est de l'ordre de 7.55 \AA , La raies de la réflexion (110), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de $d_{110} = 1.53 \text{ \AA}$.

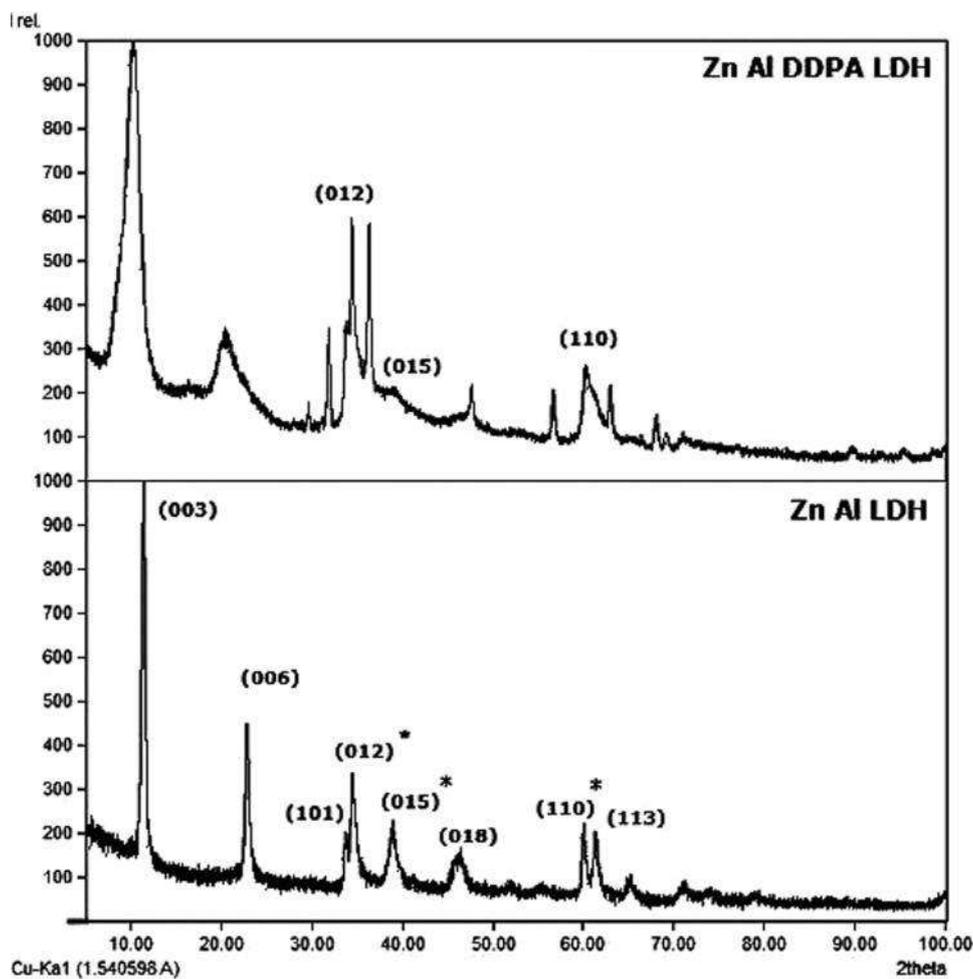


Figure 42: Spectres DRX du Zn-Al HDL et Zn-Al-DDPA.

c) Surface spécifique

Les surfaces spécifiques de Zn/Al-HDL et Zn/Al-DDPA ont été mesurées et sont présentées dans le tableau 28. Il ressort du tableau que la surface spécifique (BET) a diminué après l'intercalation de DDPa dans Zn/Al-HDL. La surface BET de Zn/Al-HDL était de 62,48 m²g⁻¹

Tableau 28. Surface spécifique et la taille des pores du Zn-Al HDL et Zn-Al-DDPA.

	Surface spécifique (m ² /g) (m ² g ⁻¹)	Volume des pores (cm ³ g ⁻¹)	Taille moyenne des pores (nm)
Zn/Al-HDL	62.4854	0.2908	18.6157
Zn/Al-DDPA	10.3297	0.009791	3.7912

II-1-8 Préparation de l'HDL Zn-Al-CO₃ par microémulsion

II-1-8-1 Mode opératoire

La phase huileuse a été préparée en mélangeant 61,2 % cyclohexane, 25,9 % TX 114 (surfactant) et 12,9 % ethyleneglycol (co-surfactant) et maintenue toute la nuit sous agitation continue. Une microémulsion optiquement claire et stable a été formée par l'ajout d'une solution aqueuse contenant du ZnCl₂ (0,5M) et AlCl₃ (0,25M) à la phase d'huile bien mélangée sous agitation vigoureuse.

L'HDL a été précipitée en ajoutant, goutte à goutte, une solution aqueuse de NaOH 2M à la microémulsion jusqu'à ce que le pH de la solution soit 9,5. Le précipité formé est laissé murir pendant quelques jours puis filtré. Le matériau est ensuite lavé avec de l'éthanol, filtré et laissé séché puis broyé.

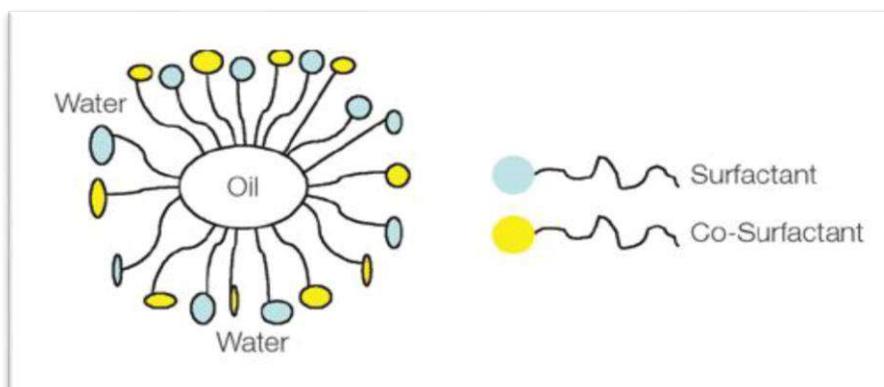


Figure 43: Schéma représentative de la microémulsion.

II-1-8-2 caractérisation

a) Spectroscopie infrarouge

Figure (44) montre le spectre FTIR de HDL-Me. Une large bande forte centrée à 3450 cm^{-1} et un petit pic à 1641 cm^{-1} sont associés à la déformation des groupes hydroxyle à liaison hydrogène de la surface et/ou couche intermédiaire [31]. Une bande située à 3490 cm^{-1} a été observé, indiquant une petite quantité de résidus d'alcool dans l'échantillon (utilisé pour le lavage avant le séchage)

Le réseau M – O caractéristique de la vibration à 666 cm^{-1} des HDLs ce qui est compatible avec la structure en feuille de HDL [32]

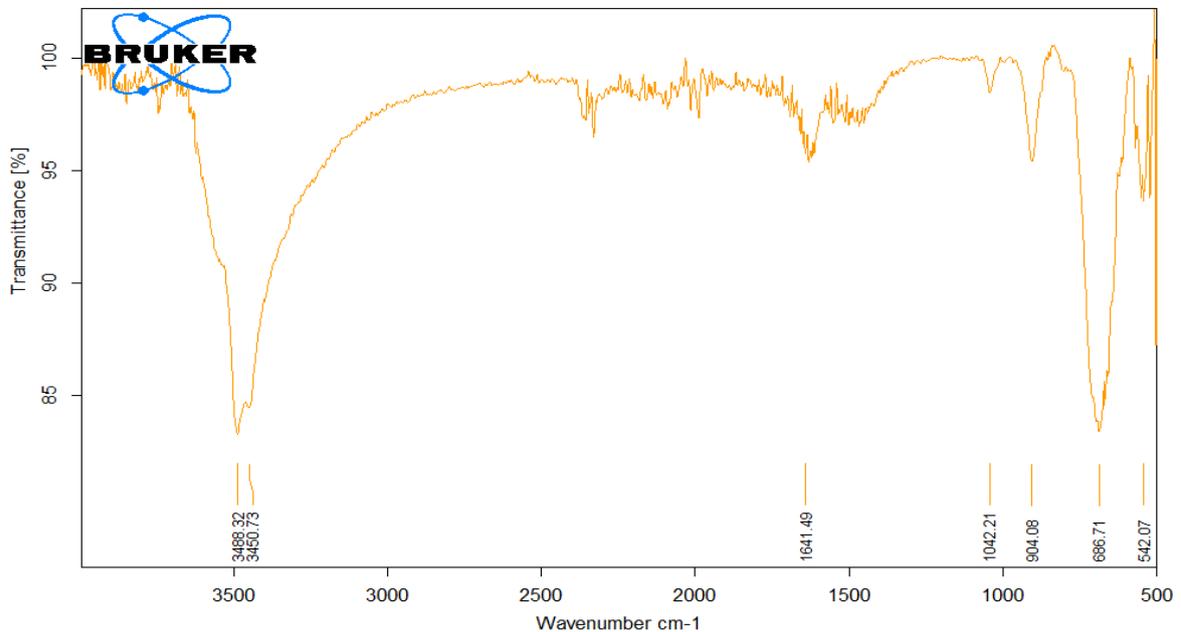


Figure 44 : Spectre FTIR du Zn-Al (Me)

b) Diffraction des rayons X

Le diffractogramme présenté dans la figure (45) met en évidence la présence d'une phase typique au HDL par l'existence des réflexions caractéristiques tels que (003) ; (006) ; (009) et (110).

La réflexion (003) avec une distance de 7.65 \AA permet de calculer le paramètre de maille « c » qui correspond à la distance inter-lamellaire.

La réflexion (110) avec une distance de $1,92\text{ \AA}$ permet de calculer le paramètre de maille « a » qui correspond à la distance intermétallique.

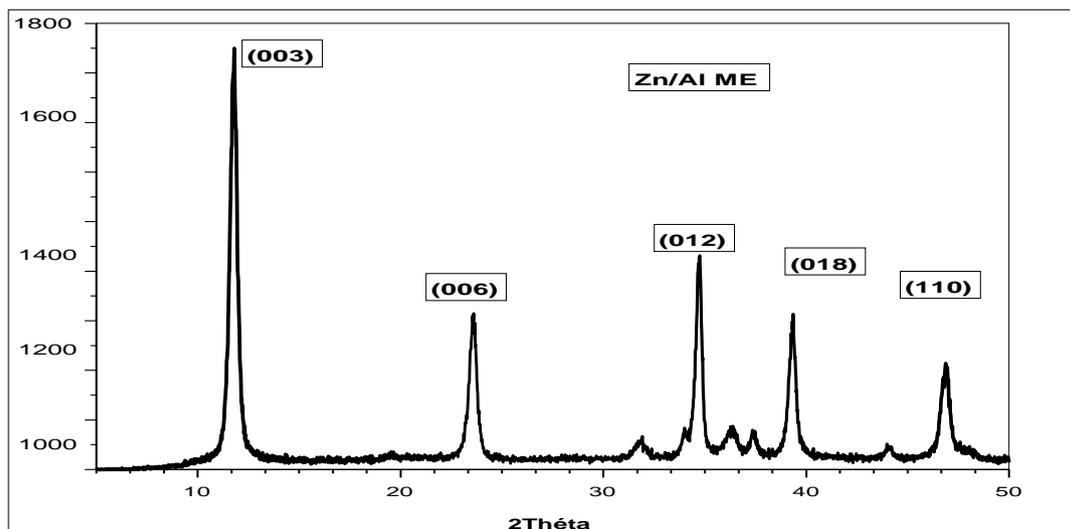


Figure 45 : Spectre DRX du Zn-Al (ME)

b) Surface spécifique

La surface spécifique est supérieure pour HDL-Me par rapport à Zn-Al (co) (voir le tableau 29). C'est l'avantage de la synthèse en microémulsion. Une plus grande surface offre des plus de sites d'adsorption actifs, ce qui pourrait induire une plus grande capacité d'adsorption des polluants [33].

Tableau 29 . Surface spécifique et la taille des pores du Zn-Al (Me).

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ g ⁻¹)	Taille moyenne des pores (nm)
Zn/Al(Me)	67,28	0.32	19,94
Zn/Al(Co)	62.4854	0.2908	18.6157

d) Microscope électronique à balayage MEB

D'après ces images MEB, il est visible que le matériau (HDL-Me) montre la morphologie plaquettaire, ayant un diamètre de plaquettes légèrement plus petit, Cette déviance est probablement due à la destruction de la microémulsion [34].

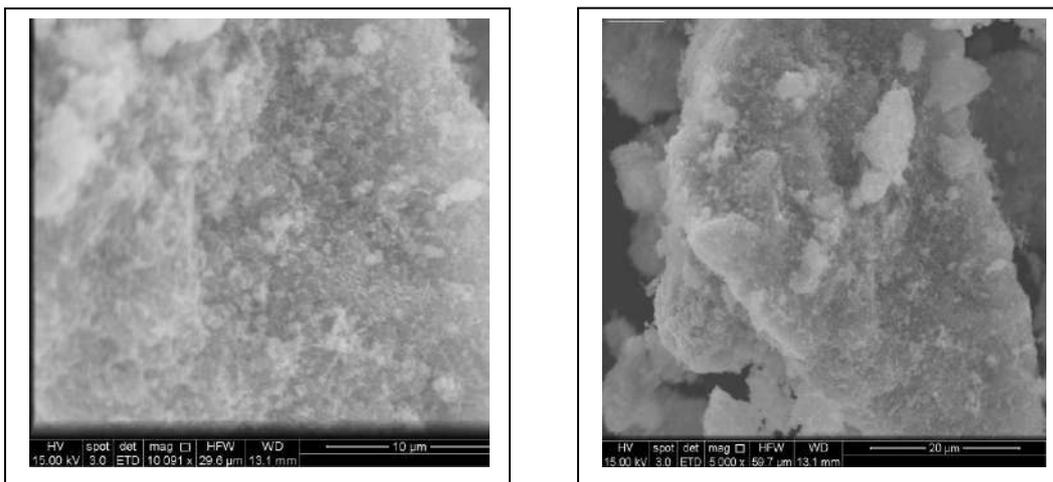


Figure 46: MEB du Zn /AL(Me)

II.2 Préparation et caractérisation de l'oxyde de graphène (OG)

II-2-1 mode opératoire

Dans une synthèse typique, l'oxyde de graphène (OG) a été synthétisé par la méthode Hummer modifiée [35,36] à partir de poudre de graphite pur. 0,225 g de poudre de graphite a été ajouté à un mélange d'Acide sulfurique (27 mL) et d'Acide phosphorique (3 mL) (rapport volumique 9:1) pendant plusieurs minutes. 1,32 g de permanganate de potassium (KMnO_4) a ensuite été ajouté lentement dans la solution. Ce mélange a été agité pendant 6 heures jusqu'à ce que la solution devienne verte foncée.

Pour éliminer l'excès de KMnO_4 , 0,675 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a été ajouté goutte à goutte lentement et sous agitation pendant 10 minutes. La réaction est exothermique et le mélange réactionnel est laissé refroidir. L' H_2O_2 a permis de convertir le permanganate de potassium résiduel et le MnO_2 formé par la réaction du MnSO_4 soluble en solution aqueuse. 10 mL d'Acide chlorhydrique (HCl) et 30 mL d'eau déminéralisée (DIW) a été ajoutée et le tout est centrifugé en utilisant Centrifuge .

Ensuite, le surnageant a été éliminé par décantation et le résidu a ensuite été à nouveau lavé avec HCl et DIW 3 fois. La solution d'OG lavée a été séchée en utilisant un four à 90 °C pendant 24 heures pour produire la poudre d'oxyde de graphène.

II-2-2 caractérisation

a) synthétisé par analyse de structure (XRD)

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

Le spectre des rayons-X de la poudre de graphite (Figure 47) montre la structure hexagonale selon l'orientation (002), comme a été révélé par le seul pic à $2\theta=25^\circ$ qui correspond à un espacement d'environ $3,4 \text{ \AA}$ entre les plans de graphite.

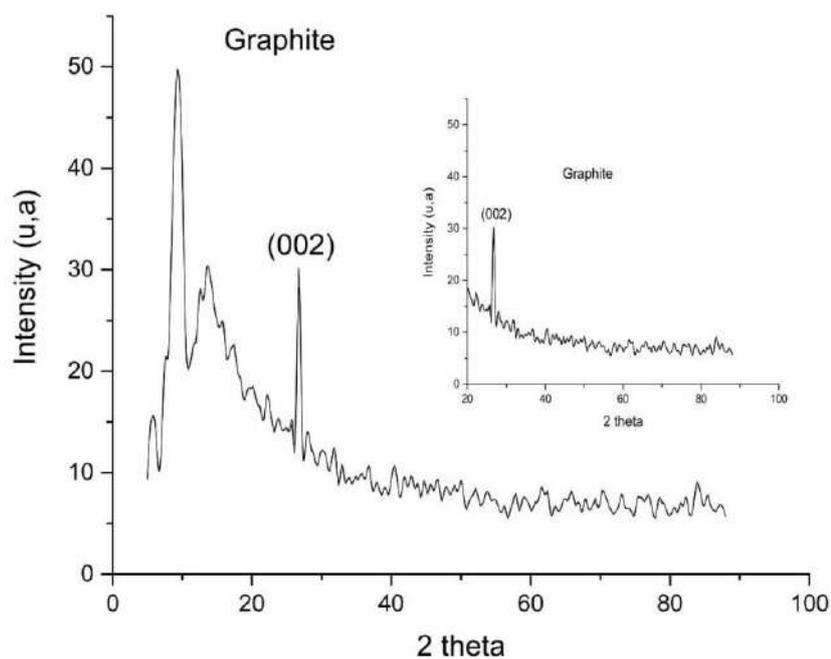


Figure 47: DRX du Graphite.

Les spectres des rayons-X d'Oxyde de graphène (OG) (Figures 48) montrent l'absence du pic de diffraction en comparaison avec le graphite ($2\theta = 26,4^\circ$). Ce qui indique l'enlèvement de la périodicité dans la structure du Graphène exfolié. En effet, l'augmentation de l'espacement intercalaire suite à l'oxydation du graphite vient de l'intercalation des groupes contenant l'oxygène entre les couches du graphite affaiblissant ainsi les forces de Van Der Waals entre les couches ce qui permet une exfoliation facile dans un milieu aqueux.

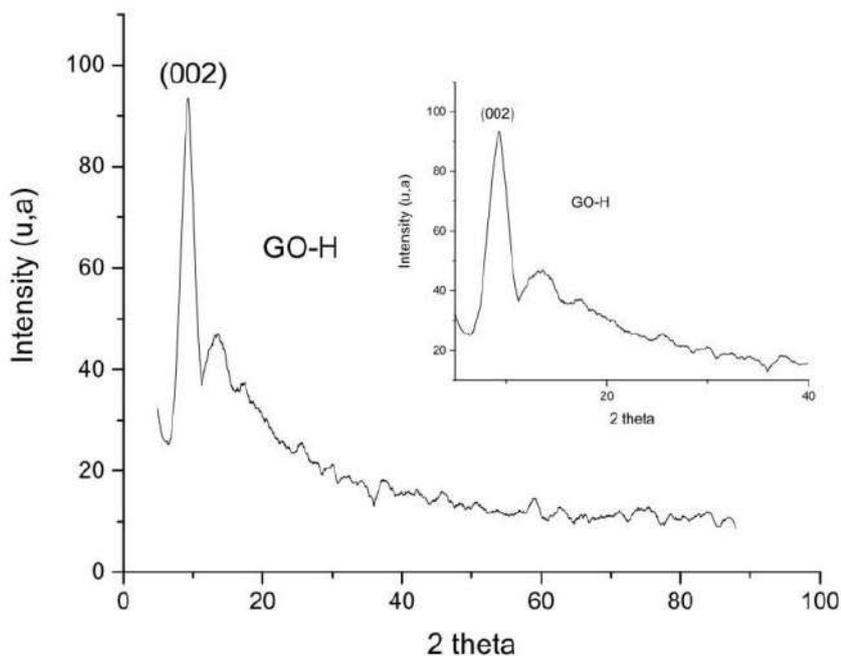


Figure 48: DRX d'OG.

b) Analyse FTIR

Les analyses Infrarouge permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques dans les matériaux. Cette analyse est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges (2,5 à 50 μm) de fréquences comprises entre 4000 et 200 cm^{-1} . Des absorptions spécifiques situées dans cette gamme de fréquence permettent d'obtenir des informations riches sur la structure des composés.

Cette technique a été utilisée pour étudier les compositions chimiques de différents matériaux. Dans les spectres du graphène et oxyde du graphène, on observe un large signal situé à 3500-2800 cm^{-1} attribué à la vibration dans les groupes hydroxyle et les molécules d'eau, ainsi qu'un signal à 1038 cm^{-1} due à la vibration de déformation dans C-OH, une bande de 1624 cm^{-1} représentant des groupes C=O et un pic à environ 950 cm^{-1} des groupes époxy. Un signal à 1566 cm^{-1} des liaisons C = C, un large pic à 1600 cm^{-1} correspond aux régions sp^2 non oxydées mais en fait, un signal légèrement supérieur à 1600 cm^{-1} est plus souvent attribué aux groupes OH.

Les signaux faibles situés à 2160 et 1960 cm^{-1} peuvent appartenir à des composés azotés et à des noyaux aromatiques, respectivement représenté dans le tableau 30 :

Tableau 30. Les bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF de OG.

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

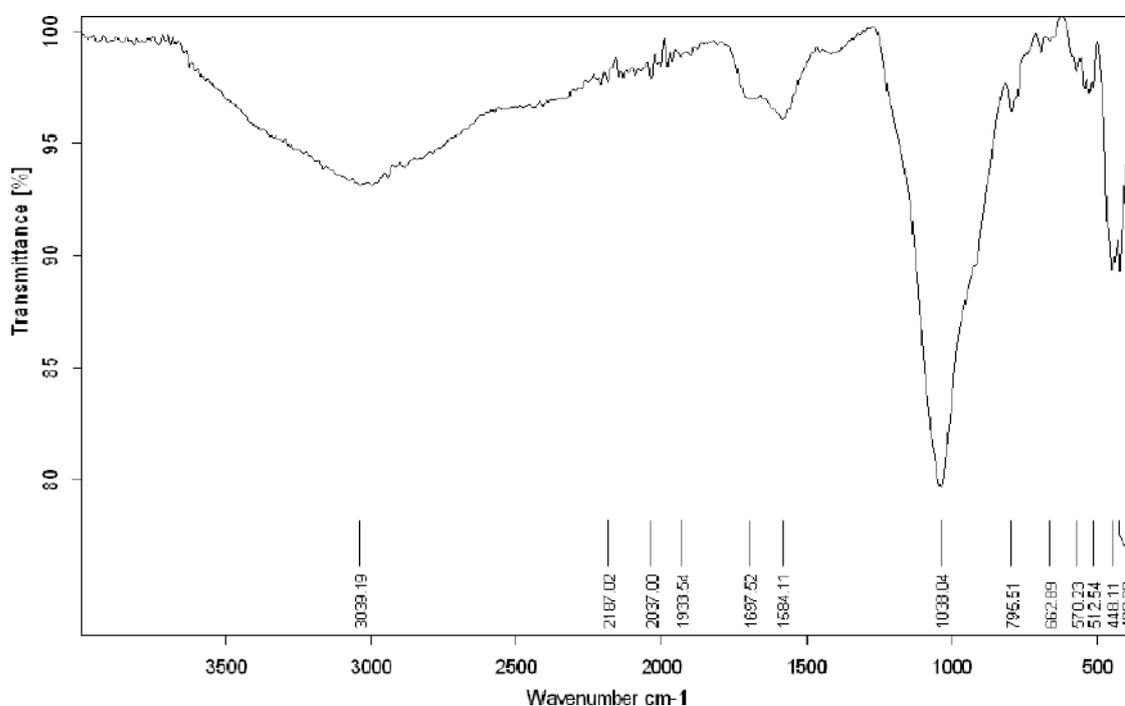


Figure 49 :FTR d'OG

c) Microscope électronique à balayage (MEB)

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

La Figure 50 montre l'agrandissement des grains de graphite. Cette image de microscopie électronique à balayage montre une expansion plus homogène sur l'échantillon broyé.

D'après les Figures 51, On voit bien que les images de nos produits montrent la forme dynamique d'oxyde de graphène et confirme l'existence d'homogénéité dans la structure microscopique.

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

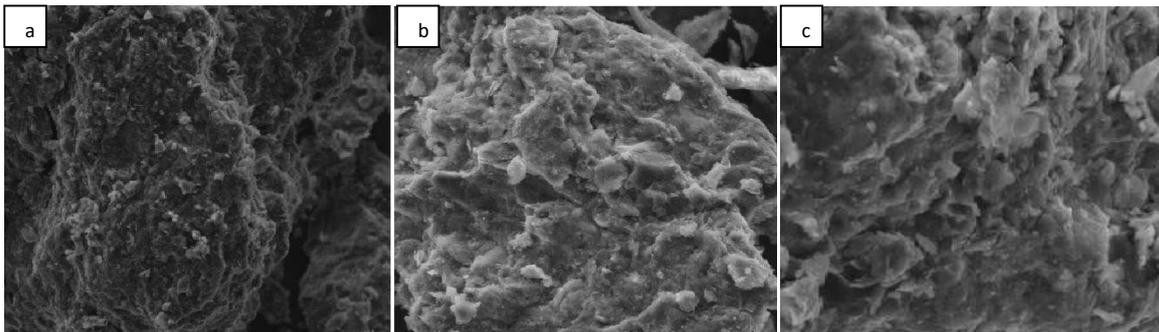


Figure 50 : MEB du Graphite.

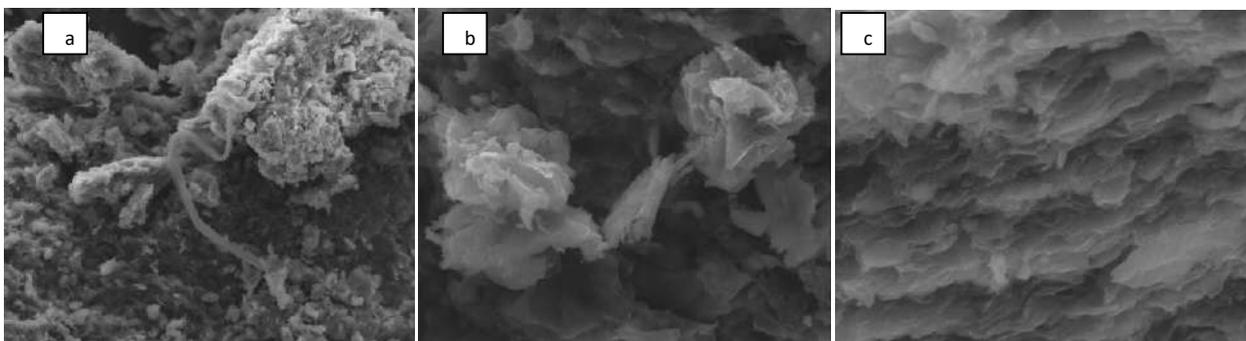


Figure 51: MEB d'oxyde de graphène

II-3 Préparation et caractérisation des biosorbants

II-3-1 Description des biosorbants

Les plantes qu'on va utiliser comme biosorbants sont appelées « Ficus Carica (PNF) » et « Atriplex (PNA) ».



Figure 52: Les biomatériaux à l'état brut : a) PNF ; b) PNA

Des quantités de matériaux ont été préparées en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption dans le cadre de ce travail. La préparation des biosorbants comporte 4 étapes physiques qui sont: le séchage, le broyage, le lavage et finalement le tamisage :

a) Lavage

Cette opération consiste à débarrasser les deux échantillons de toutes les impuretés, Le lavage est réalisé d'abord avec d'un mélange équimolaire (Acétone, éthanol), jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore, Les échantillons sont ensuite rincés avec l'eau distillé (3 à 4 fois), pour assurer totalement le nettoyage des plantes.

b) Séchage

A la fin du lavage, les échantillons sont égouttés puis séchés dans une étuve à une température de 90 °C pendant 24 heures.

c) Le Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2mm (utilisant un mortier en pilon)

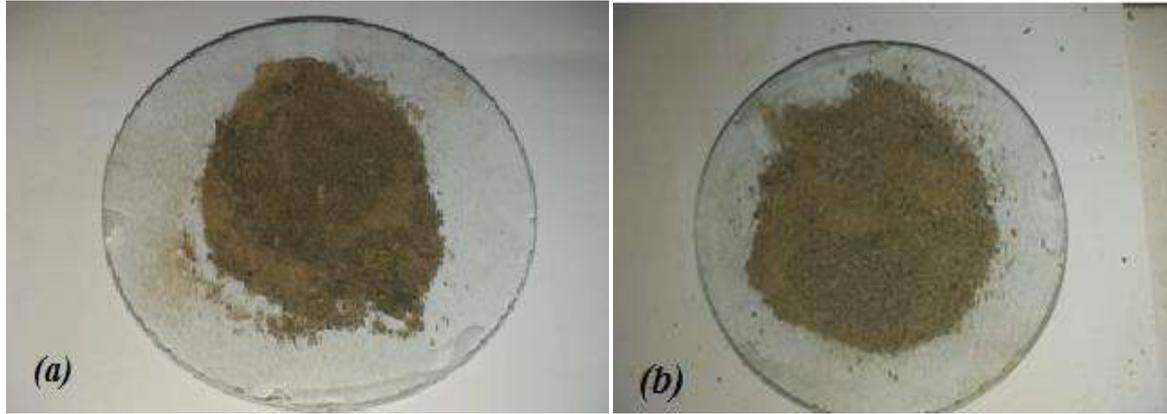


Figure 53: Biomateriaux traités :a)PNF ;b)PNA

d) Tamisage

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 1 mm. Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis, ont été considérés pour les essais d'adsorption.

II-3-2 Préparation du charbon actif

Après lavage et séchage, une partie des supports (matériaux) sont soumis à des traitements et des activations thermiques et chimiques.

II-3-2-1 Traitement thermique (Calcination)

Ce traitement repose sur l'activation thermique des deux supports préparés au laboratoire. Après un lavage préliminaire, ces déchets ont été calcinés à 600°C, dans un four électrique (Hight Therm –VMK) pendant 2 heures. Les produits obtenus ont été broyés et tamisés dans un tamiseur pour obtenir à la fin des supports composés de particules dont le diamètre est inférieur à 1mm.

II-3-2-2 Activation avec l'Acide phosphorique

Les échantillons sont traités chimiquement avec l'Acide phosphorique. 100 g de poudre broyée a été mixé avec 300 mL de solution de H₃PO₄ (40%) sous agitation 10 h. Les mélanges sont mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C

- Les produits sont ensuite mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à température 450°C pendant une heure (1 h).
- Laver les produits obtenus avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le pH du surnageant devient 6,5.
- Les produits sont ensuite séchés à 110°C pendant 24 h.

Tableau 31 .Paramètre de carbonisation

Echantillons	T° de carbonisation (°C)	Taux d'imprégnation	Agent activant	Vitesse de Chauffe (°C/nm)	Durée du palier de carbonisation
Ficux carica	600	10 g / 30mL	H₃PO₄ 40%	10	2H
Atriplex	600	10 g / 30mL	H₃PO₄ 40%	10	2H

II-3-2-3 Lavage de charbon actif (carbone activé)

Pour le lavage de charbon actif :

Nous avons utilisé en premier lieu NaOH suivie d'HCl et enfin par l'eau déminéralisée (ED).

a/ Nous avons ajouté à chaque échantillon du charbon actif 25 mL de NaOH de concentration 0.1 N avec agitation et filtration, puis on ajoute 50 mL de ED pour éliminé la soude, à ce point on a terminé le lavage par la soude NaOH.

b/ Nous avons ajouté à chaque échantillon du charbon actif 25 mL de HCl de concentration 0.1 N, avec agitation et filtration, puis on ajoute 50 mL de ED afin d'éliminé les traces d'HCL.

Finalement, des lavages de tout les échantillons par l'eau déminéralisée deux ou trois fois pour l'élimination de toutes les traces de H₃PO₄. Le produit obtenu est décanté, centrifugé et finalement séché dans l'étuve à la température de 110°C pendant 24h.

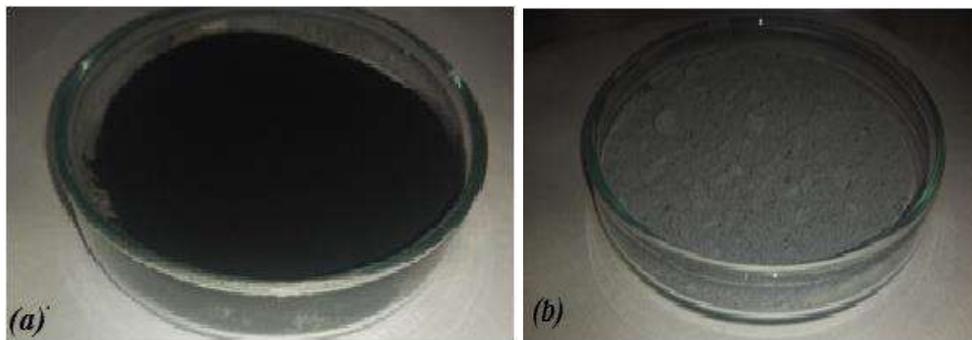


Figure 54: représente des charbons actifs à base de :(a) feuille de figue(CAF) ;(b) Atriplex (CAA)

Cette méthodologie d'activation de charbon (noir de carbone) est résumée dans l'organigramme représenté par le schéma (14)

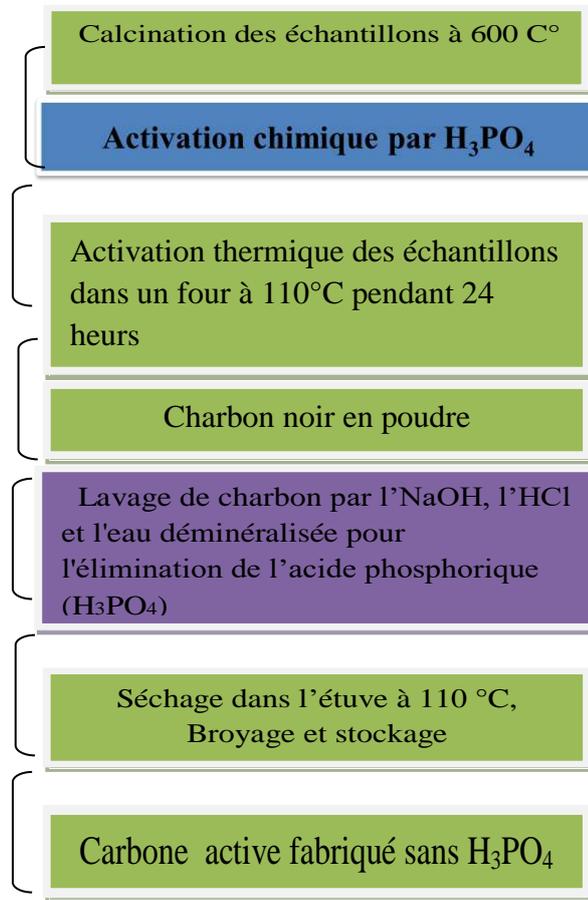


Schéma 14 : Schéma présente les étapes d'activation du charbon

II-3-3 Analyse immédiate des biomatériaux

II-3-3-1 Matières sèches et humidité

La teneur en matière sèche et le taux d'humidité renseignent sur la masse réelle de matériau mise en contact avec les effluents. Ces paramètres ont été déterminés par pesée différentielle d'une quantité connue de matériau (5g), avant et après dessiccation à 105°C pendant 24 heures [37] L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante:

$$H(\%) = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse finale}} \times 100 \quad (33)$$

II-3-3-2 Matière volatile et teneur en cendres

La teneur en cendres et la matière volatile ont été évaluées par la détermination de la perte de masse, par combustion de 5g de matériau à 600°C dans un four pendant 2 heures de temps [37].

Le calcul a été effectué par pesée différentielle entre la quantité de matière sèche initiale et de celle recueillie à la fin de l'opération de calcination. La teneur de cendre est donné par la formule suivante :

$$TC = \frac{\text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100 \quad (34)$$

II-3-3-3 Degré d'activation : Brun-off :

Le degré d'activation ou burn-off est un facteur important. Des burn off inférieur à 50% sont synonymes de production de micro et méso pores tandis qu'un degré d'activation supérieur conduit à la formation des macrospores.

$$\text{Brun - Off}(\%) = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100 \quad (35)$$

Le tableau (32) présente quelques caractéristiques physiques des différents supports utilisés qui sont : la plante naturelle PNF « feuille de figue ou ficus carica »; charbon actif CAF et la plante naturelle PNA (Atriplex) ; charbon actif CAA.

Tableau 32: Analyse immédiate des biomatériaux

Biomatériaux	Brun-off%	Teneur d'humidité	Teneur de cendre	Matière sèche	Matière volatile
(PNF)	40 %	4,16%	50%	95,84%	50%
CAF	-	2,22	-	97,78%	-
Artiplex	45%	2,04%	78 %	97%	22%
CAA	-	0,5 %	-	99,5 %	-

II-3-4 Caractérisation des biosorbants

a) Spectroscopie infrarouge

Les biosorbants sont constituées généralement par des matières volatiles telles que des alcools, des phénols, des alcanes, des aldéhydes, des cétones, des amines aromatiques, des Acides carboxyliques, des éthers et des esters.

Les spectres d'analyse par IR obtenus sur les différents adsorbants montrent la présence de différentes bandes de vibrations correspondant aux groupements hydroxyles O-H, C-N, C=O, C-H, -COOH, N-H (figure 55) Ces bandes résulteraient de la présence de la cellulose, des hémicelluloses et de la lignine, constituants majeurs de l'atriplex et ficus carica

Les spectres IR des biosorbants naturels montrent une distribution des pics presque similaire, présentent une large bande dans la région de $3674 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH de alcools, phénols et Acides carboxyliques comme dans la pectine, la cellulose, et de la lignine.[38], La bande s d'absorption à 2923 cm^{-1} et 2856 cm^{-1} peut être attribuée à l'étirement symétrique et asymétrique C – H des groupes aliphatiques –CH et –CH₂.

La bande apparaissant sur les spectres des biosorbants naturels à 1740 cm^{-1} a été attribuée aux groupements C=O des Acides carboxyliques, groupes acétate (COO-), (cétones, aldéhyde), autour de 1630 cm^{-1} , ce sont les liaisons N-H d'une amine ou amide. Ainsi que les pics près 1240 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement de l'aryl-O et Confirme la présence de lignine. [39]

Une bande avec un pic à 1320 cm^{-1} correspond aux amines (extension C–N) Les pics dans la plage de 1000 à 1200 cm^{-1} doivent correspondre à l'élongation C–O [40]

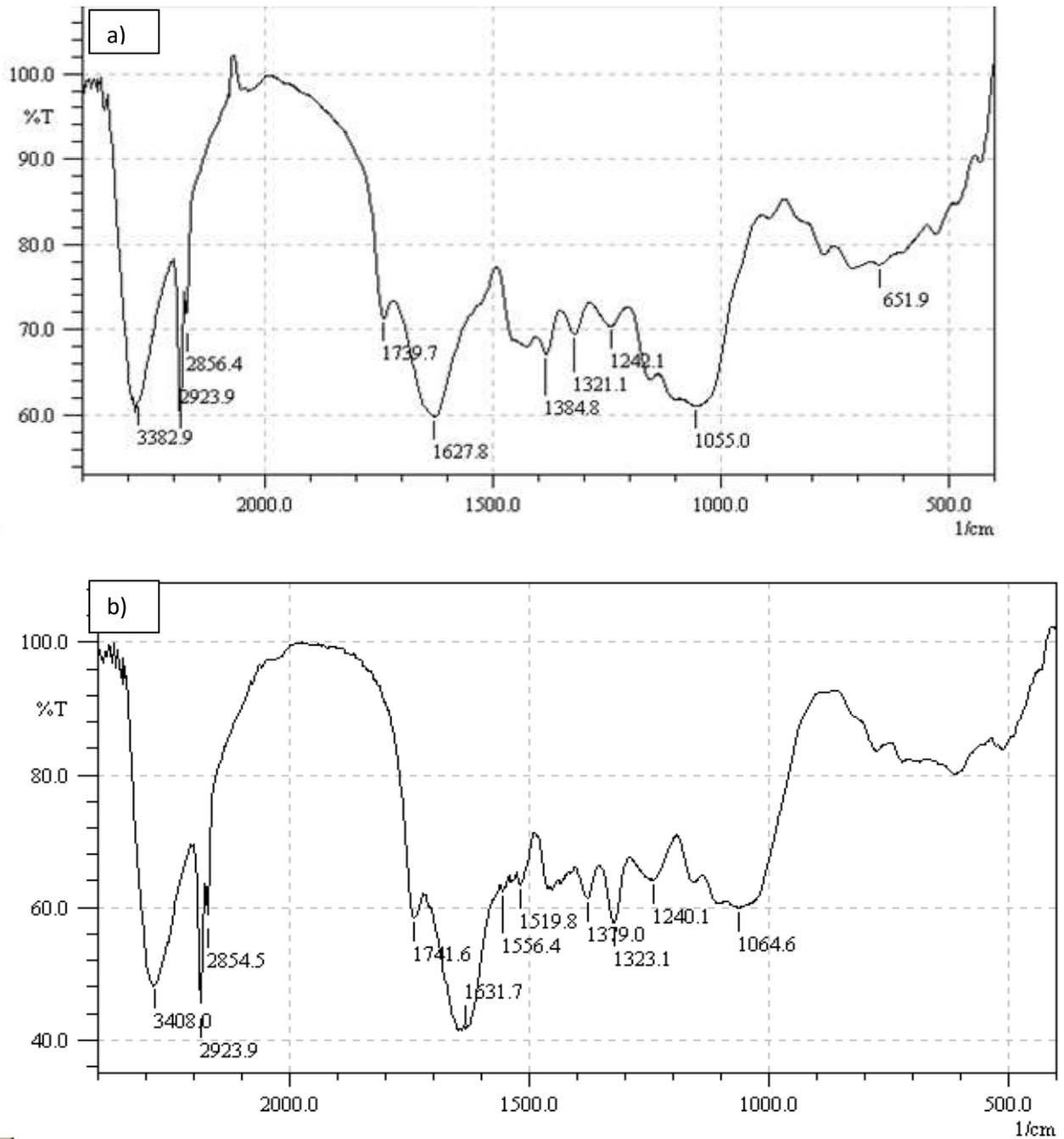


Figure 55: Spectre FTIR des biosorbants naturels :a)PNF ;b) PNA

Le spectre des charbon actifs (figure 56) montrent une réduction remarquable des bandes et sont moins intenses après traitement thermique et traitement chimique. Les bandes entre 1000 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} indiquent les vibrations d'élongation du C-O dans les alcools, les phénols [41].

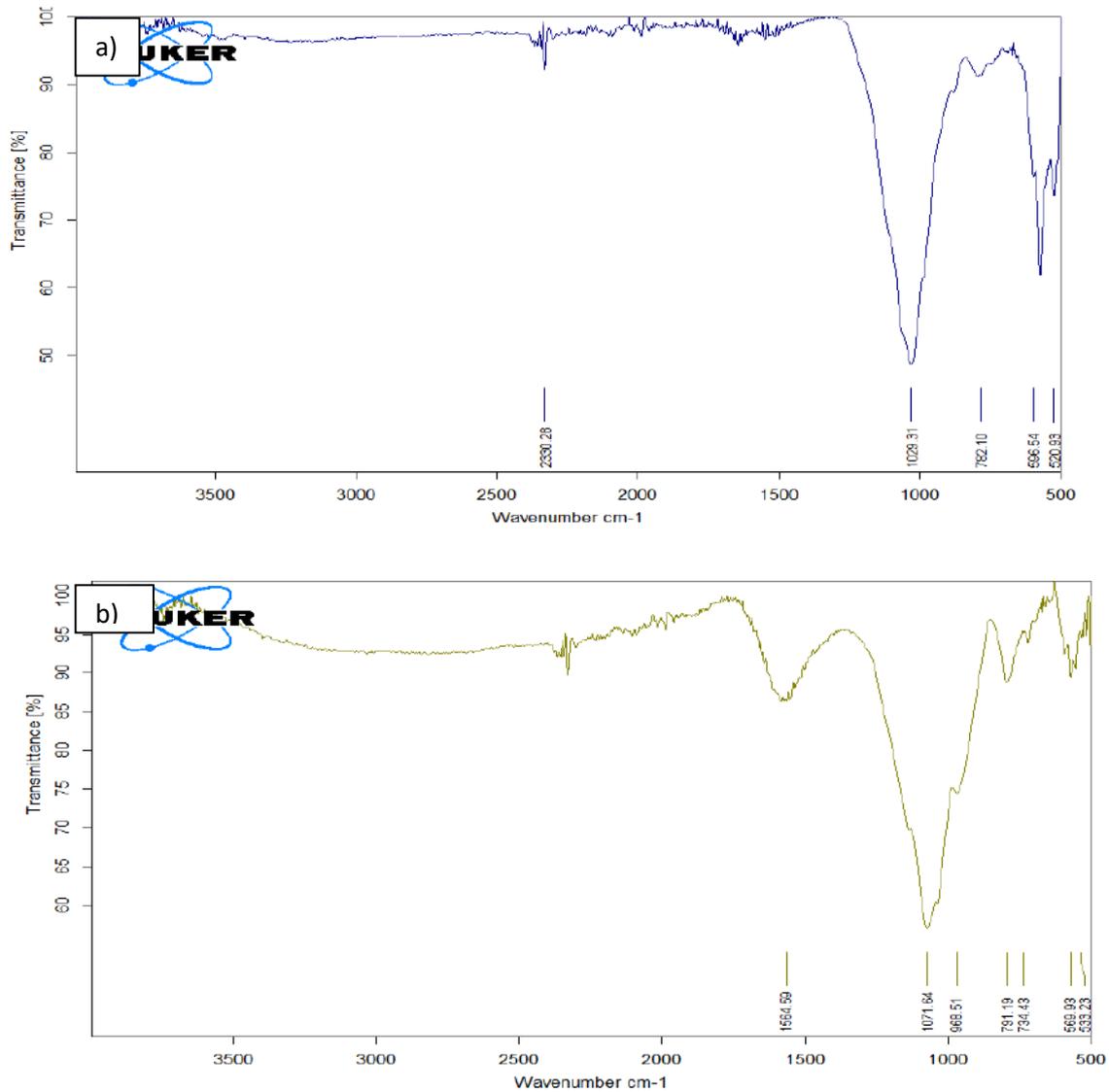


Figure 56 : Spectre FTIR des charbons actifs :a)CAF ;b)CAA

b) Diffraction des rayons X

D'après les diffractions des rayons X présentés dans la figure (57) montre que les plantes naturelles (PNF, PNA) ont une structure amorphe car les plantes sont de nature désordonnées.

Il est possible d'observer des bandes autour de $2\theta = 27^\circ$ correspondant à CAF et CAA signifiant une régularité croissante de structure cristalline et montrant une tendance à entraîner un alignement des couches. Les structures micrographiques sont caractéristiques des charbons actifs [42]

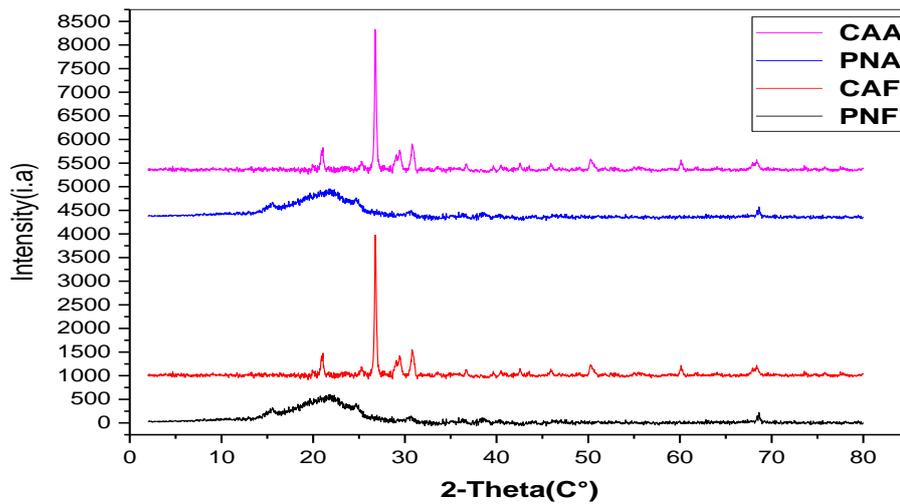
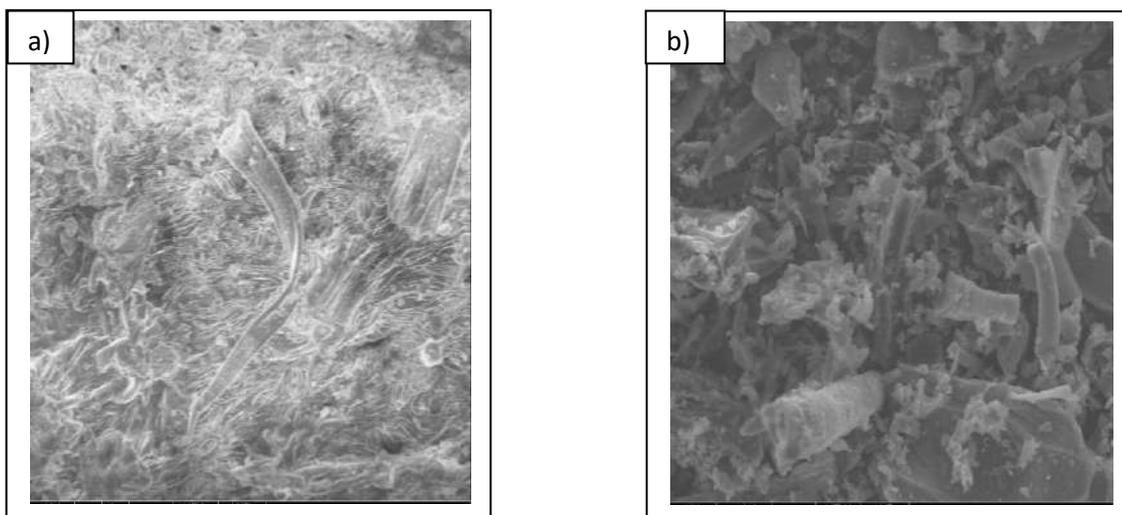


Figure 57 : Spectre diffraction des rayons X des biosorbants

C) Microscope électronique à balayage MEB

Des micrographies électroniques à balayage (5 μ m) de tous les biosorbants étudiés sont illustré à la Fig. (58) Ces images montrent que les absorbants étaient de nature irrégulière et poreuse [43] Cela indique qu'il existe une bonne possibilité pour le métal ions à adsorber sur la surface.

Les image MEB de ces charbons actifs indiquent une bonne hétérogénéité de sa structure, et des pores qui sont plus au moins larges de différentes tailles et formes , ce qui indique des surfaces élevées[44].



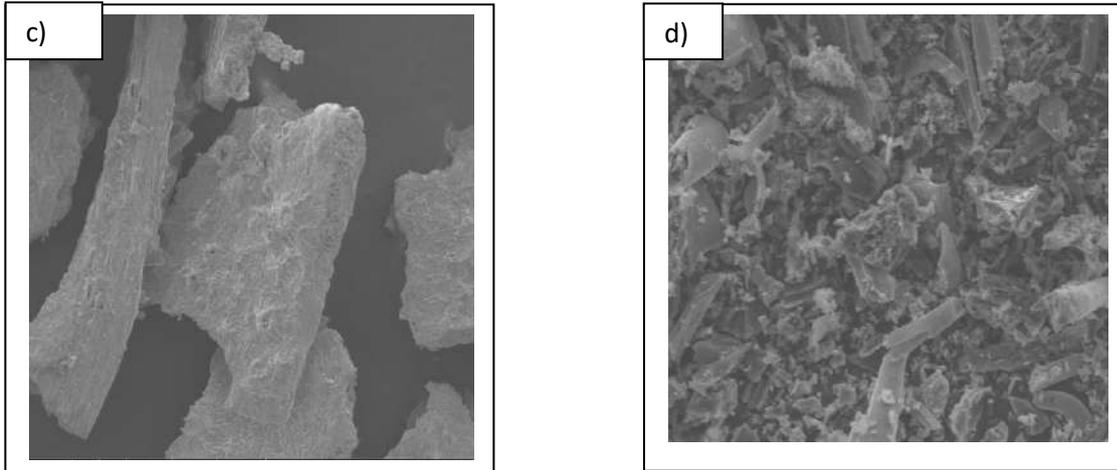


Figure 58: MEB des biosorbants : a)PNF b) CAF c)PNA d)CAA

d) Détermination de la surface spécifique des biomatériaux

➤ Indice d'iode

Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbés par un gramme d'adsorbant, Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores) [45]. L'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des adsorbants, on fait cet analyse par iodométrie qui est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction.

La surface disponible au d'iode est calculée par l'équation suivante :

$$Q_{I_2} = \left[C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V_{abs} / m_{CA} \quad (36)$$

$$S_{I_2} = \frac{Q_{I_2} \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (37)$$

Sachant que :

V_n : le volume de thiosulfate de sodium (en mL)

C_n : la concentration de thiosulfate de sodium (0,1 mol/L)

C_0 : la concentration de la solution initiale d'iode (0,02 mol/L)

V_{I_2} : le volume d'iode dosé (10 mL)

M_{I_2} : la masse molaire de l'iode (253,81 g/mol)

V_{abs} : le volume d'adsorption (20 ml)

m_{cA} : masse de charbon actif (en g)

Q_{I_2} : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

N : nombre d'Avogadro (6.023×10^{23}).

S : surface occupée par une molécule de diode ($21,3 \text{ \AA}^2$).

➤ Protocole expérimental

Dans un bécher de 100 mL, on pèse environ 1g d'adsorbant et étuvé à 105 °C pendant 3h. Nous avons ajouté 2 mL à la solution d'iode à 0,1N. Le mélange est agité pendant 4 à 5 min puis on filtre le mélange. On dose 10 mL du filtrat par une solution du thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N jusqu'à ce que la coloration devienne jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'amidon (la couleur devienne bleue) et on continue le dosage jusqu'à ce que la coloration bleu disparaisse, on note V_n .

➤ Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme d'adsorbat, L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et méso poreux [45].

Le bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. La surface disponible au Bleu de Méthylène est calculée par l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{b.N.S}{M_m} \quad (38)$$

Avec :

S_{BM} : Surface spécifique (m^2/g)

N : Nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$).

S : Surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène (175 \AA^2).

M_m : Masse molaire du Bleu de Méthylène (319.86g/mol).

b : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$$\text{Et : } \mathbf{b} = \frac{(C_i - C_e) \cdot V \cdot M_{\text{BM}}}{m_{\text{CA}}} \quad (39)$$

C_i : Concentration initiale (mol/L) de la solution de bleu de méthylène (BM)

C_e : Concentration résiduelle (mol/l) de la solution de BM

V : Volume de la solution de BM (100 mL)

$m_{\text{(adsorbant)}}$: masse (g) d'adsorbant utilisée.

➤ Protocole expérimental

On pèse environ 1,2 g de bleu de méthylène pur dans 1L d'eau distillée, On laisse la solution sous agitation pendant une nuit environ. Nous avons testé l'absorbance qui doit être de $0,840 \pm 0,01$ à la longueur d'onde $\lambda = 620$ nm (si l'absorbance est trop élevée, on la corrige par dilution).

Dans un bécher de 250 mL, On pèse 1g d'adsorbant dans 100 mL de la solution de bleu de méthylène préparée, on porte le mélange sous agitation pendant 20 min. Après filtration, nous avons mesuré la concentration résiduelle de BM au spectromètre UV à la longueur d'onde $\lambda = 620$ nm.

Nous avons mesuré ces indices pour ces adsorbants et les avons regroupés dans le tableau 33.

Tableau 33. Valeurs de l'indice d'iode et de bleu de méthylène pour les deux adsorbants.

Adsorbant	Indice d'iode (m^2/g)	$S_{\text{(BM)}}$ (m^2/g)	$S_{\text{Tot}}(\text{m}^2/\text{g})$
Feuille de figue (Ficus carica) (PNF)	30	15	45
Charbon actif à base des feuilles de figue (CAF)	600	70	670
Artiplex (PNA)	45	18	63
Charbon actif à base d'artiplex (CAA)	700	73	773

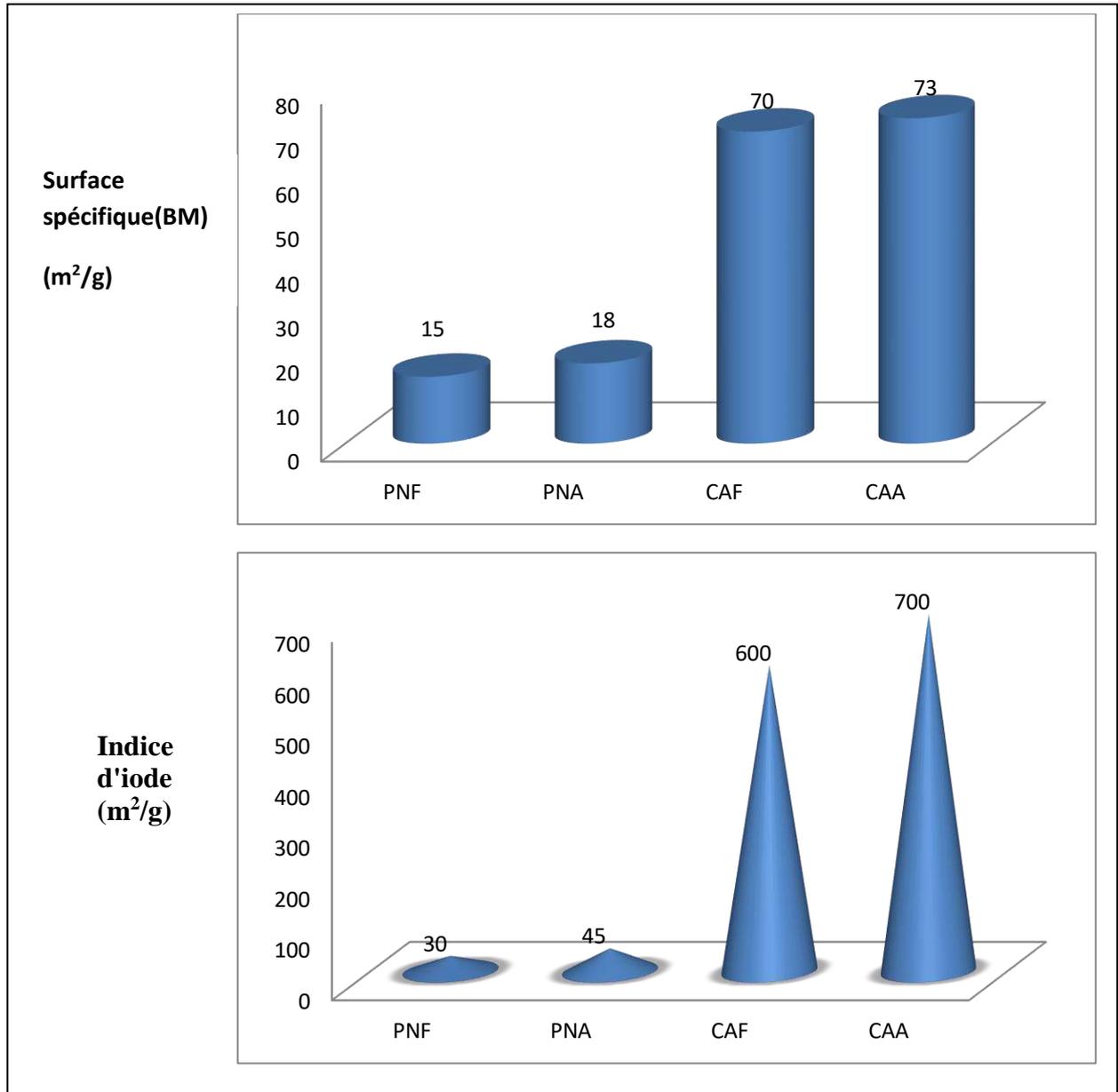


Figure 59: Valeurs de l'indice d'iode et la surface spécifique accessible au BM les adsorbants étudiés.

Ces résultats montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé a été obtenu par les charbons actifs, ces valeurs obtenues montrent que ces biosorbants présentent une microporosité forte.

L'indice de bleu de méthylène représente les méso pores existant à la surface de l'adsorbant, les résultats montrent que les adsorbants présentent une mésoporosité faible.

Partie B:

Chapitre III

Etude paramétrique de la rétention des effluents

Introduction

Notre travail concerne l'étude de la sorption des polluants présent en solution aqueuse par des HDL synthétisés, l'oxyde de graphène, des biomatériaux.

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

III-1 adsorption du mercure Hg^{2+} et du Cd^{2+} par des matériaux hybrides

III -1-1 Etude paramétrique

a) Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est l'un des paramètres les plus importants dans les processus l'effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination du Cd^{2+} et Hg^{2+} par HDL greffé (Mg-Al-TPA) a été examiné dans cette étude à trois vitesses d'agitation 200 tr/min, 600 tr/min et 1200 tr/min pendant une durée allant de 5 à 50 min avec une masse d'adsorbant de 0,1 g.

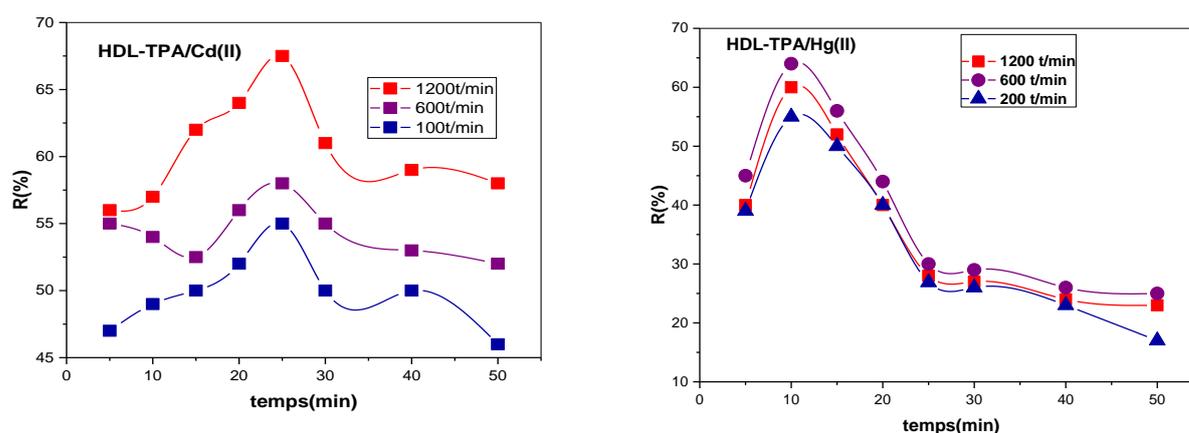


Figure 60: Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Cd^{2+} et Hg^{2+} par Mg-Al-TPA

Généralement, le taux d'élimination du cadmium et du mercure, est initialement rapide, mais il diminue progressivement avec le temps, et cela signifie que nos matériaux hybrides peuvent être réutilisés plusieurs fois, Le meilleur rendement obtenu à partir de l'adsorption d'ions Cd^{2+} sur la HDL obtenue à 25 min à 1200 tr/min et pour l'adsorption d'ions Hg^{2+} est obtenu à 10min à 600 tr/min.

b) Effet de la quantité du support

L'influence des doses d'adsorbants sur l'élimination des ions métalliques a été étudiée en faisant varier les dosages de HDL de 0,05 à 0,2 g, L'influence des doses d'adsorbant sur le Cd^{2+} et le Hg^{2+} est illustré sur la figure 61.

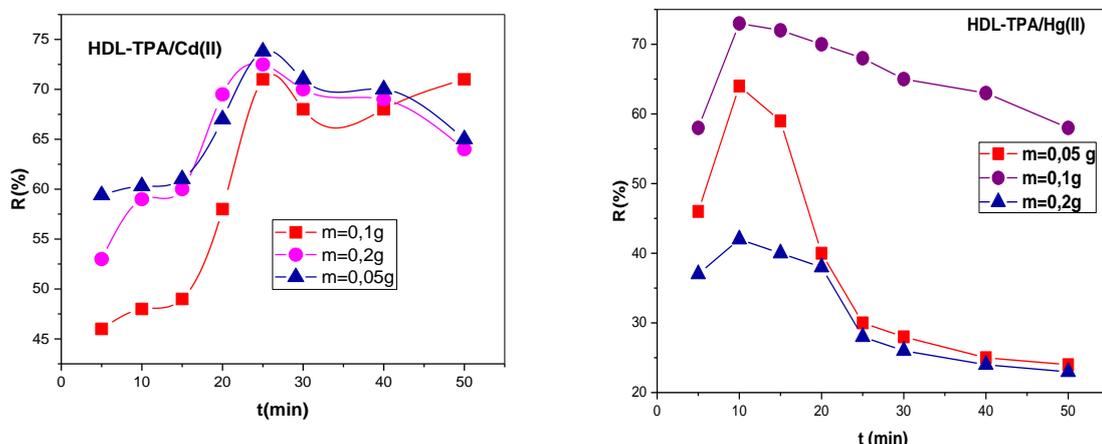


Figure 61: Effet de la quantité du support Mg-Al-TPA sur la rétention du Hg^{2+} et Cd^{2+}

L'étude indique que le meilleur rendement a été obtenu avec une masse de 0,05 g de HDL atteignant 73%, pour l'élimination de Cd^{2+} et pour l' Hg^{2+} , les résultats indiquent qu'une dose de 0,1g d'adsorbant est suffisante.

c)2-3 Effet de la concentration initiale

Les différentes concentrations des solutions d'ions cadmium et d'ions mercure (2×10^{-4} , 5×10^{-4} et 8×10^{-4} mol/L) ont été utilisées et les expériences ont été réalisées à température ambiante (25°C), Les résultats sont présentés sur la figure 62

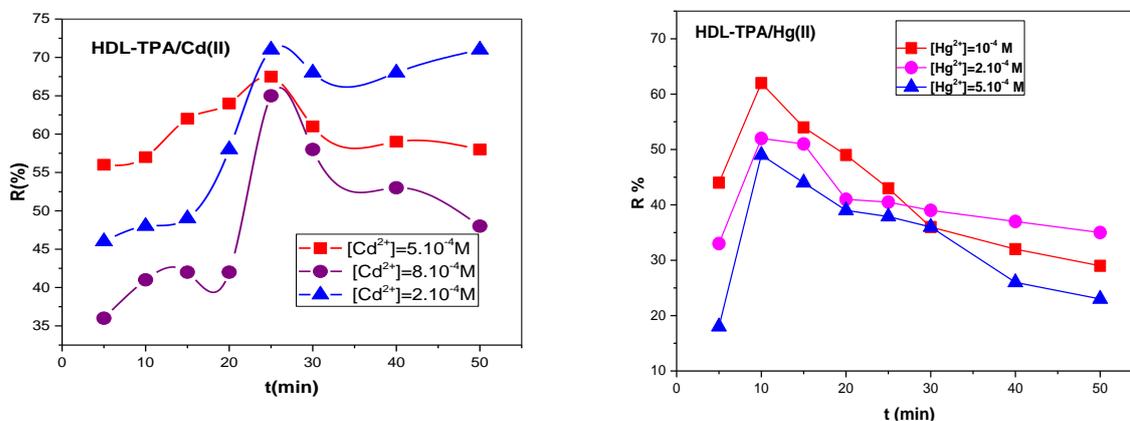


Figure 62: Effet de la concentration sur la rétention du Cd^{2+} et Hg^{2+} par Mg-Al-TPA

Lorsque la concentration de la solution des ions métalliques est devenue plus élevée, le pourcentage d'élimination de ces ions était plus faible parce que les sites d'adsorption disponibles devenaient moins nombreux.

d) Effet de pH

L'effet du pH d'une solution est l'un des facteurs déterminants de la capacité d'adsorption et il influence la morphologie de surface des matériaux adsorbants. nous avons étudié une variété de pH à 3 ; 4 ; 5 ; 5,5 en ajoutant de l'Acide nitrique HNO_3 dans différentes solutions à des mélanges phase aqueuse/phase solide.

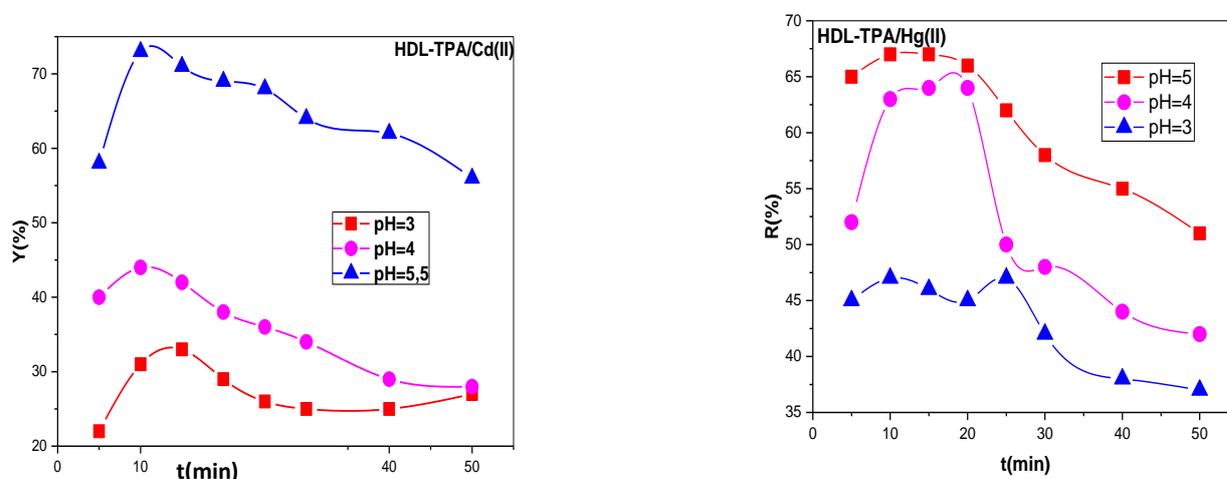


Figure 63: Effet du pH sur la rétention du Hg^{2+} et Cd^{2+} par Mg-Al-TPA

On observe que la HDL présente une adsorption élevée à un pH plus élevé par rapport à un pH plus bas, le meilleur rendement d'extraction du cadmium(II) est 73 % et 69% pour la rétention de mercure(II), ceci est probablement dû à la non stabilité de la HDL à un pH Acide.

e) Effet de la force ionique

La force ionique de la solution dans le processus d'adsorption des ions métalliques est très importante. Dans cette étude, nous utilisons du nitrate de sodium avec trois forces ioniques différentes (0,01, 0,1 et 0,5 mol. L^{-1}), montrent que plus la concentration du nitrate de sodium NaNO_3 augmente, plus le rendement d'extraction des cations métalliques diminue.

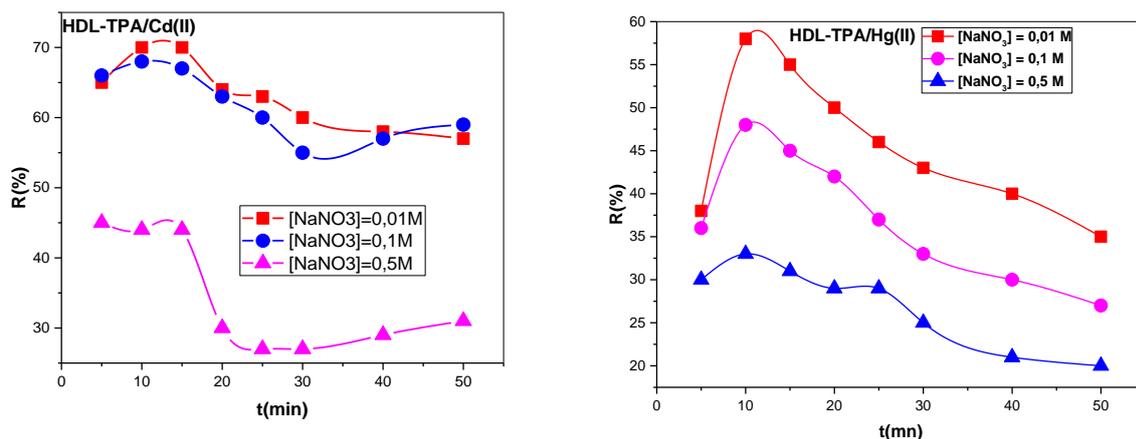


Figure 64: Effet de la force ionique sur la rétention du Hg^{2+} et Cd^{2+} par Mg-Al-TPA

La forte concentration en ions sodium entre en compétition avec les ions Cd^{2+} et Hg^{2+} , et se place sur les sites actifs présents à la surface de la HDL. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions nitrates peuvent remplacer les chlorures dans l'espace inter feuillet créant ainsi plus de place en améliorant le rendement.

f) Effet de la température

La température a un effet prononcé sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'effet de la température sur le rendement d'extraction a été étudié dans le domaine de température de (25 à 50°C).

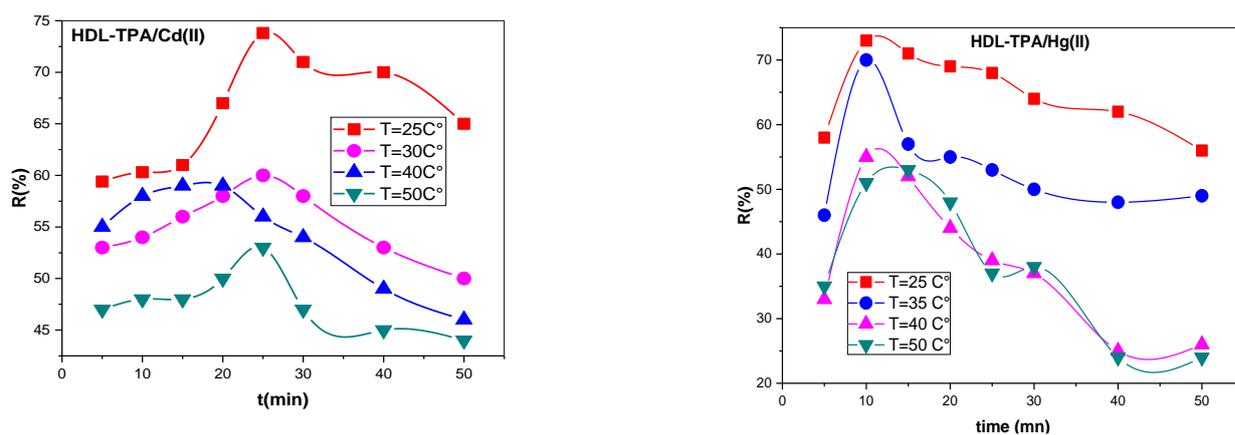


Figure 65: Effet de la température sur la rétention de Hg^{2+} et Cd^{2+} par Mg-Al-TPA

On observe que le taux d'adsorption augmente avec la diminution de la température et que l'adsorption maximale des ions cadmium et mercure est obtenue à 25 °C donc l'adsorption des cations métalliques est un processus exothermique.

III-1-2 Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est suivi d'un processus thermique [46] soit exothermique, soit endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui distingue la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés à l'aide des équations suivantes (Relation de Van' t Hoff) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (39)$$

$$\ln \Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (40)$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante :

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (41)$$

Les paramètres thermodynamiques sont répertoriés dans le tableau 34 où les valeurs ΔG^0 ont été obtenues en traçant $\ln K_d$ contre $1/T$.

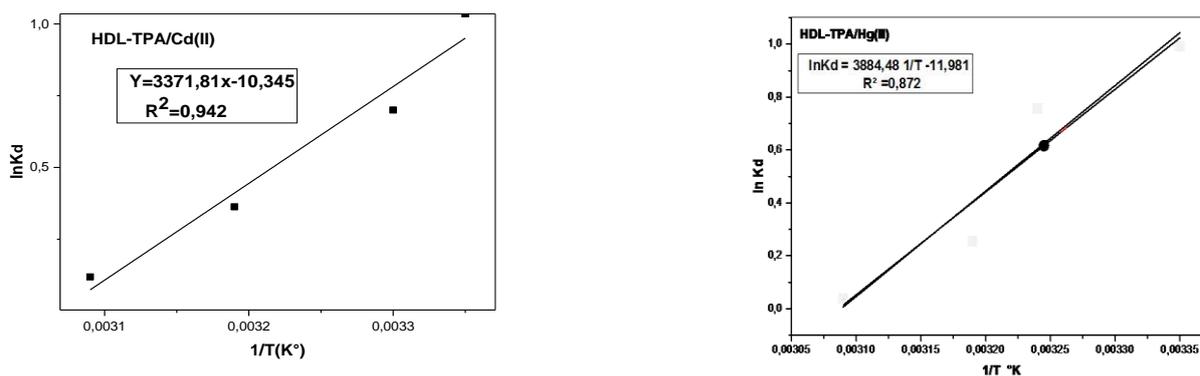


Figure 66: Evolution du Ln Kd en fonction de $1/T$

Tableau 34 .Paramètres thermodynamiques de la rétention des ions métalliques par Mg-Al-TPA à 298 K°

Adsorbant	T (K°)	ΔH^0 (Kcal/mol)	ΔS^0 (Cal /mol .K)	ΔG^0 (Kcal/mol)
Hg ²⁺	298	-7,72	- 23,6	-0,67
Cd ²⁺	298	- 28,03	-0,08	-2,405

La valeur de ΔH^0 est inférieure à 10 kcal/ mol indiquant qu'on est en présence d'une physisorption et à caractère exothermique.

La valeur négative de ΔS^0 indique l'existence de l'ordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction.

La valeur négative de ΔG^0 confirme l'effet spontané du processus d'adsorption [47].

III-1-3 Isothermes de l'adsorption

Il était très important d'étudier les données d'équilibre d'adsorption pour les adsorbants. Le but des isothermes d'adsorption décrit la concentration d'adsorbant dans la quantité adsorbée à l'interface à température constante selon la classification de Giles et al [48].

Sur la figure 67, les quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre montrent que l'isotherme est de type L

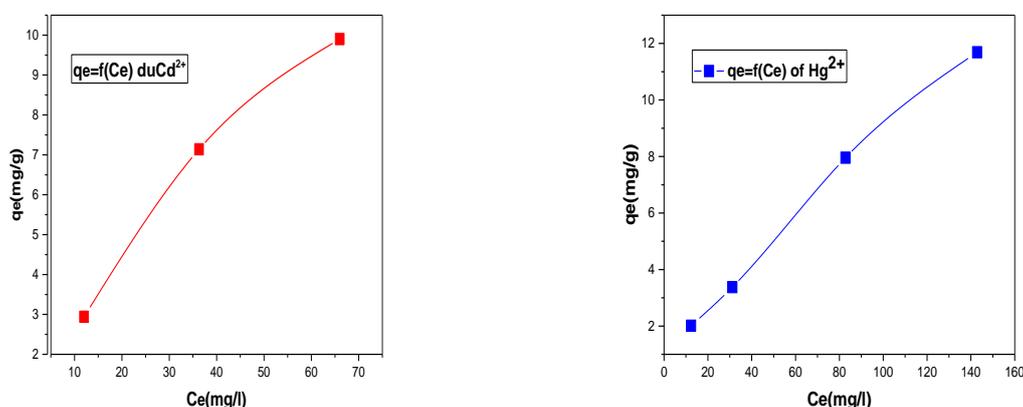


Figure 67 : isotherme d'adsorption des ions métalliques par Mg-Al-TPA

Des modèles isothermes ont été appliqués pour ajuster le processus d'adsorption des métaux lourds, à savoir Langmuir (Eq.42), Freundlich (Eq.43), Temkin (Eq.44) et Dubinin–Radushkevich (D – R) (Eq. 45). Ses applicabilités ont été jugées avec le coefficient de corrélation (R^2). Ces modèles d'isothermes d'adsorption sont décrits par les relations suivantes :

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (42)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (43)$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_{eq} \quad , (B_T = RT/b_T) \quad (44)$$

$$\ln q_e = \ln q_{mDR} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad , \quad \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (45)$$

Tableau 35. Modèles isothermes pour l'adsorption d'Hg²⁺ et Cd²⁺ par Mg-Al-TPA

Isotherme	Paramètre	Adsorbat			
		Cd ²⁺	R ²	Hg ²⁺	R ²
Langmuir	q _m (mg/g)	21,64		14,156	
	K _L (l/mg)	0,013	0,99	0,012	0,949
	R _L	0,83		0,724	
Freundlich	K _f (mg/g)	1,044		0,276	
	1/n	0,46	0,818	0,75	0,909
	n	2,136		1,327	
Temkin	K _T (l/mg)	0,503	0,792	0,105	
	b _T (Kj/mol)	1,191		0,628	0,897
Dubinin-Radushkevich (D-R)	K _{D-R} (mol ² /j ²)	2,94.10 ⁻⁵	0,929	4,06.10 ⁻⁵	
	q _{m D-R} (mg/g)	9,123		8,714	0,837
	E(Kj/mol)	0,13		0,111	

En comparant les coefficients de corrélation des isothermes de Langmuir avec d'autres isothermes, on constate que l'isotherme de Langmuir décrit bien l'adsorption des ions métalliques avec la HDL-TPA.

Lorsque l'énergie d'adsorption E était < 8 kJmol⁻¹, le processus d'adsorption était une adsorption physique, et lorsque E était > 8 kJmol⁻¹, le processus était une adsorption chimique [49]. Les valeurs de l'énergie déterminée par cette étude montrent que l'adsorption de Hg²⁺ et Cd²⁺ a une nature physique [50].

III-1-4 Modèle cinétique

Les paramètres cinétiques sont utiles pour déterminer le taux d'adsorption des ions de métaux lourds des eaux usées et les mécanismes d'adsorption [51]. Dans cette étude, l'adsorption

cinétique des cations, par Mg/Al-TPA, ont été étudiée à différents moments avec le pseudo premier ordre, pseudo-deuxième ordre et Elovich.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (46)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}^2} t \quad (47)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (48)$$

Où q_e et q_t désignent la quantité par unité de poids de matériau respectivement à l'équilibre et à tout moment.

α est le taux d'adsorption initial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), β est la constante de désorption (g mg^{-1}) au cours d'une expérience quelconque. Les valeurs des modèles cinétiques ont été résumées dans le tableau 36.

Tableau 36 .Constantes des modèles cinétiques lors de l'adsorption des ions mercure

Modèle cinétique	Paramètre	Valeur			
		Cd ²⁺	R ²	Hg ²⁺	R ²
pseudo-premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,119	0,737	0.32	0,83
	$q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	1,668		29.3	
pseudo-deuxième-ordre	$K_2(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,42	0,92	0.17	0,91
	$q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	1,65		4.08	
Elovich	$\alpha(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	2,87	0,779	2,12	0,76
	$\beta(\text{g mg}^{-1})$	2,06		1,98	

Le coefficient de corrélation pour le modèle cinétique de pseudo-dexième- ordre est plus élevé que le modèle de pseudo-premier ordre et Elovich , ce qui indique que le modèle de pseudo-second ordre est plus adapté pour décrire la cinétique de la adsorption des métaux toxiques Hg²⁺ et Cd²⁺ par la HDL intercalée, ce qui signifie que l'adsorption rapide se produit sur les sites réactifs et l'adsorption lente sur les sites à faible énergie.

III-1-5 Effet de régénération du matériau Mg-Al-TPA vis à vis des ions Hg²⁺ et Cd²⁺

La réutilisabilité et la régénération du matériau sont l'un des paramètres importants pour l'évaluation d'un adsorbant, pour réduire le coût et assurer son utilisation durable dans les techniques d'adsorption.

Les échantillons d'adsorbant de Mg-Al-TPA ont été séchés et placés dans une solution de NaOH (0,01M) avec des conditions défavorables d'adsorption et de température ambiante ; les adsorbants ont été lavés jusqu'à neutralité.

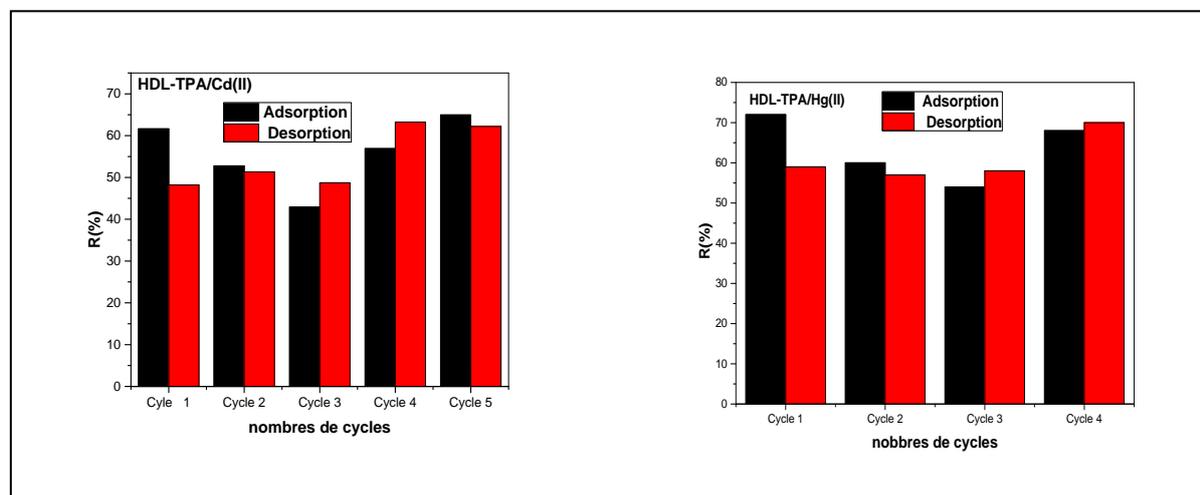


Figure 68: Effets des cycles successifs d'adsorption-désorption sur la réutilisabilité du matériel Mg-Al-TPA préparé.

La figure 68 montre la réutilisabilité du Mg-Al-TPA, Ces résultats ont montré que notre matériau est actif jusqu'à 4 cycles pour l'élimination de mercure (II) et 5 cycles pour éliminer le cadmium(II), ce qui nous permettra de dire que notre matériau a une bonne performance de régénération et qu'il est rentable avec les cations mercure.

III-1-6 Récapitulatif des résultats de la rétention des cations Cd^{2+} et Hg^{2+} par Mg-Al-PhPA

La rétention du cadmium (II) et du mercure (II) sur HDL greffée par l'Acide phytique (Mg-Al-PhPA) a donné des résultats encourageants. L'adsorption est exothermique et spontanée en suivant une cinétique de pseudo second-ordre.

- Pour Hg^{2+} : 66% avec 100 mg du matériau, une concentration de 10^{-4} M de Hg^{2+} , 25°C, et une moyenne agitation.
- Pour Cd^{2+} : 71 % avec 50 mg du matériau, une concentration de 10^{-4} M de Cd^{2+} , 25°C, et une moyenne forte.

III-2 Etudes comparative d'adsorption du pesticide (propoxur) par des HDLs de type:Zn-Al(Co) et Zn-Al(Me)

L'objectif de cette étude consiste à évaluer la capacité de rétention de propoxur par deux HDLs de types :Zn-Al(CO) et Zn-Al(Me).

III-2-1 Etude paramétrique

a) Effet de la vitesse d'agitation

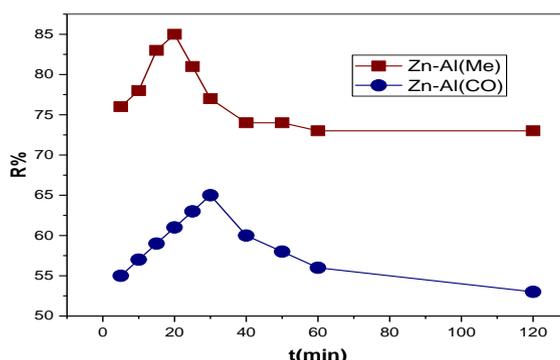


Figure 69: Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du propoxur

Les résultats obtenus ont révélé (Fig.69) que l'efficacité d'adsorption de propoxur a été obtenue à 30 min avec une agitation de 600 tr/min par Zn-Al(Co) et Le rendement d'adsorption maximal est de 64 % par contre le taux d'élimination du propoxur par Zn-Al(Me) a été obtenue à 20 min et le rendement d'adsorption maximal est de 80%.

b) Effet de la concentration initiale

la rétention maximale de propoxur par les deux matériaux a été obtenue à 10^{-4} M de la solution aqueuse.

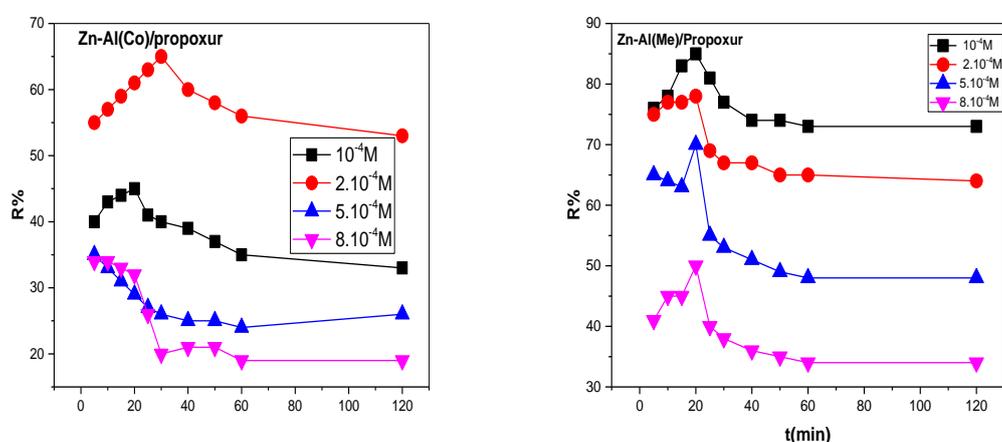


Figure 70: Effet de la concentration du pesticide sur le rendement de la rétention

Nous avons vu que les rendements d'adsorption ont été diminués à des concentrations élevées (2×10^{-4} , 5×10^{-4} 8×10^{-4} M), Ceci peut être causé par l'effet du gêne stérique aux concentrations élevées.

c) Effet de la quantité du support

L'étude de cet effet a été étudiée pour trois quantités différentes des HDL greffées (0,05, 0,1 et 0,2 g) à 10^{-4} M de solution aqueuse de pesticide . les résultats ont été présentés à la Fig 71

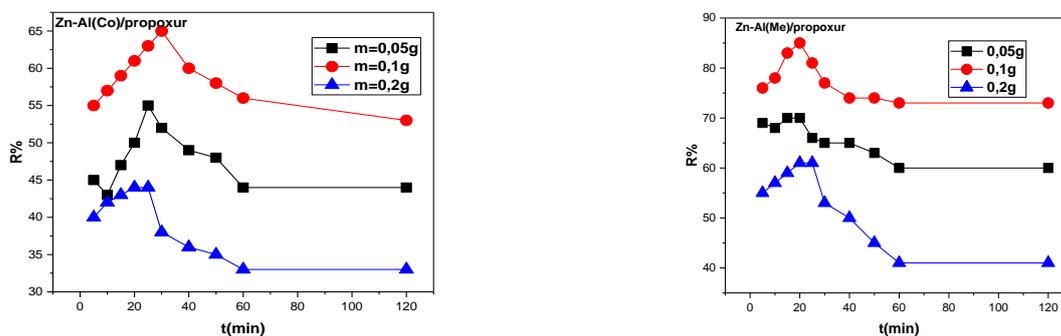


Figure 71: Effet de la quantité du support sur la rétention du propoxur.

La représentation graphique de l'effet de la quantité de Zn-Al(Co) et de Zn-Al(Me) sur l'élimination de prpoxur montre que la meilleure adsorption est obtenue à 0,1g de avec une agitation moyenne de 600 tr/min. Ce résultat s'explique par la disponibilité des sites de l'adsorbant pour fixer le pesticide .

d) Effet de pH

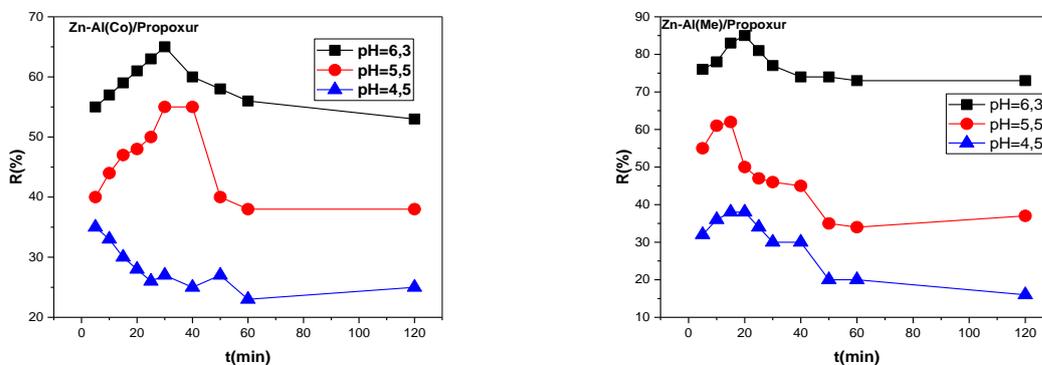


Figure 72: Effet du pH sur le rendement de la rétention du propoxur.

D'après la figure 72, l'acidité défavorise la rétention de la pesticide suite probablement de la compétition entre les espèces en solution. Ou ceci est probablement dû a la non stabilité des HDL à pH Acide.

e) Effet de la force ionique

On a fait varier la concentration de KCL (0.1 ; 0,5 M), ajouté dans la phase aqueuse de pesticide à 10^{-4} M. Les masse du Zn-Al(Co) et Zn-Al(Me) ont été fixée à 0.1 g, Les résultats de cette expérience, mentionnée dans la Fig.73

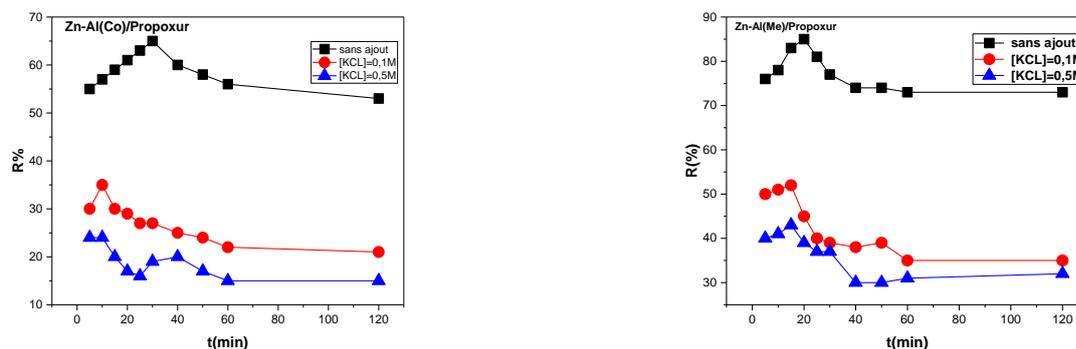


Figure 73: Effet de l'ajout de sel sur le rendement de la rétention du propoxur.

Nous constatons que, l'effet de l'ajout de sel n'améliore pas le rendement de la rétention du propoxur ceci peut être causé par la compétition entre les anions des sels et le pesticide.

f) Effet de la température

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié dans la gamme de température de (25 à 50°C).

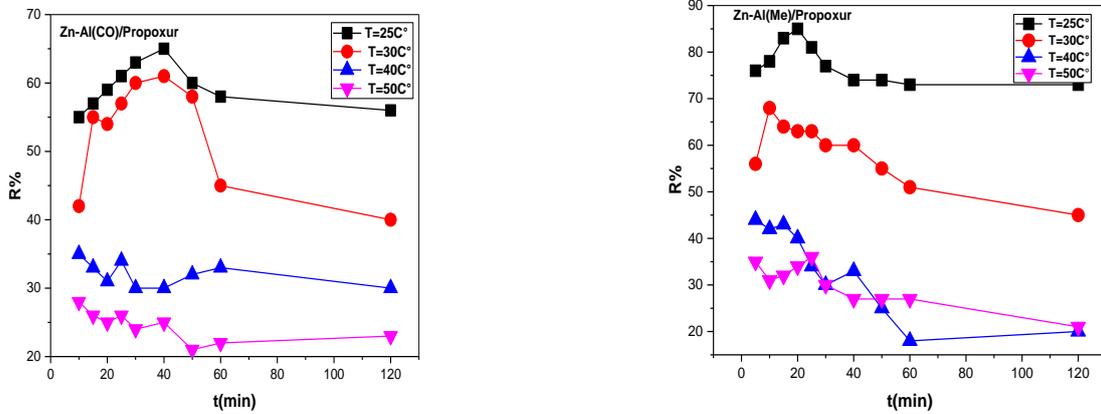


Figure 74: Effet de la température sur le rendement de la rétention du propoxur ,

L'adsorption du Propoxur par les HDL préparées (Mg-Al(Co) ; Mg-Al(Me),est un processus exothermique .

III-2-2 Etude thermodynamique

Paramètre thermodynamique, énergie libre (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et entropie (ΔS°) ont été déterminées par les relations thermodynamiques précédemment.

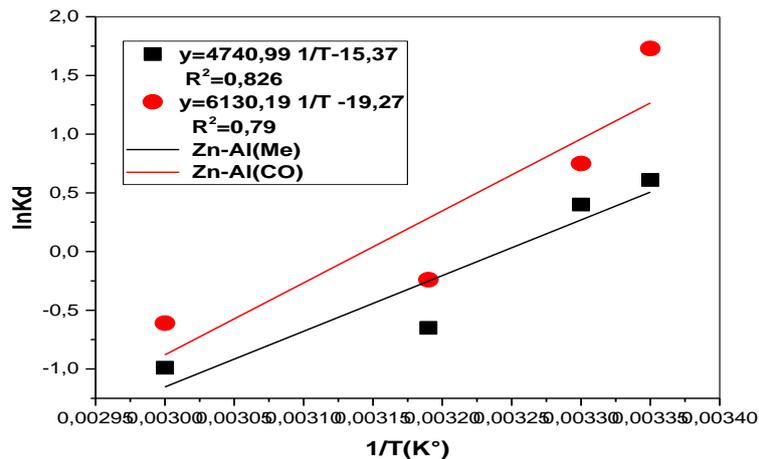


Figure 75: Evolution du Ln Kd en fonction de 1 / T

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau 37

Tableau 37. Paramètres thermodynamiques de la rétention de propoxur

Adsorbant	T (K°)	ΔH° (Kcal/mol)	ΔS° (Cal /mol .K)	ΔG° (Kcal/mol)
Zn-Al(Co)/prpoxur	298	-12,13	- 38,09	-23,48
Zn-Al(Me)/propoxur	298	- 9,38	-30,43	-18,44

La valeur négative ΔH° indique la nature exothermique de l'adsorption du propoxur. La valeur de ΔG° obtenue est négative signifiant que l'adsorption est de nature spontanée et la valeur négative de ΔS° suggère une diminution du caractère aléatoire à l'interface solide/solution lors de l'adsorption propoxur sur les adsorbants.

III-2-3 Isothermes de l'adsorption

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

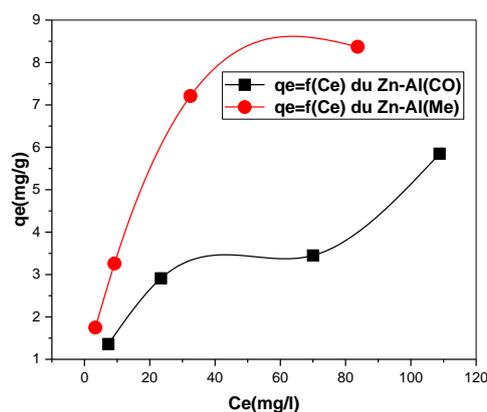


Figure 76: Isotherme d'adsorption du pesticide propoxur.

Les constantes des isothermes calculées sont présentées dans le tableau 38

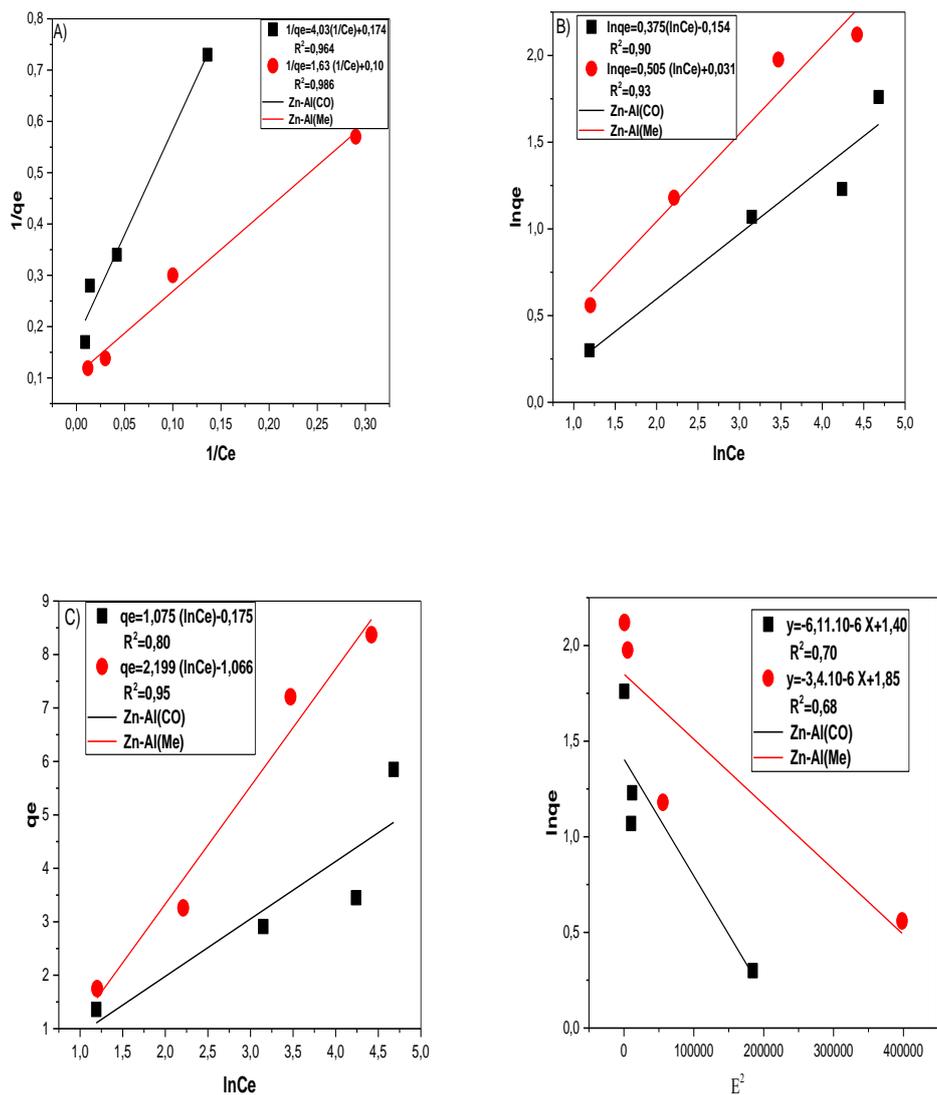


Figure 77:A) Linéarisation de Langmuir. B) Linéarisation de Freundlich. C) Linéarisation de Temkin. D) Linéarisation de Dubinin- Radushkevich .

Tableau 38. Modèles isothermes pour l'adsorption de propoxur

Isotherme	Paramètre	Adsorbat			
		Zn-Al(Co)/ Propoxur	R ²	Zn-Al(Me)/ Propoxur	R ²
Langmuir	q _m (mg/g)	5,88	0,98	9,52	0,96
	K _L (l/mg)	0,041		0,06	
	R _L	0,76		0,64	
Freundlich	K _f (mg/g)	0,85	0,90	1,03	0,93
	1/n	0,37		0,50	
	n	2,66		1,98	
Temkin	K _T (l/mg)	0,85	0,80	0,615	0,91
	b _T (Kj/mol)	2,30		1;132	
Dubinin- Radushkevich (D-R)	K _{D-R} (mol ² /j ²)	6,11.10 ⁻⁶	070	3,4.10 ⁻⁶	0,68
	q _{m D-R} (mg/g)	4,055		6,35	
	E(Kj/mol)	0,294		0,38	

L'adsorption est confirmée par le modèle de Langmuir. Les valeurs R_L (paramètre d'équilibre) sont supérieures à 0 et inférieures à 1 ce qui montre que l'adsorption du propoxur sur les HDLs est favorable.

III-2-4 Modèle cinétique

La cinétique a été analysée à l'aide de différents modèles cinétiques tels que le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et Elovich. Cette modélisation cinétique permet de déterminer le taux d'adsorption du propoxur sur les surfaces des adsorbants.

Les résultats sont présentés à la figure (78). Les valeurs des modèles cinétiques sont présentées dans le tableau (39).

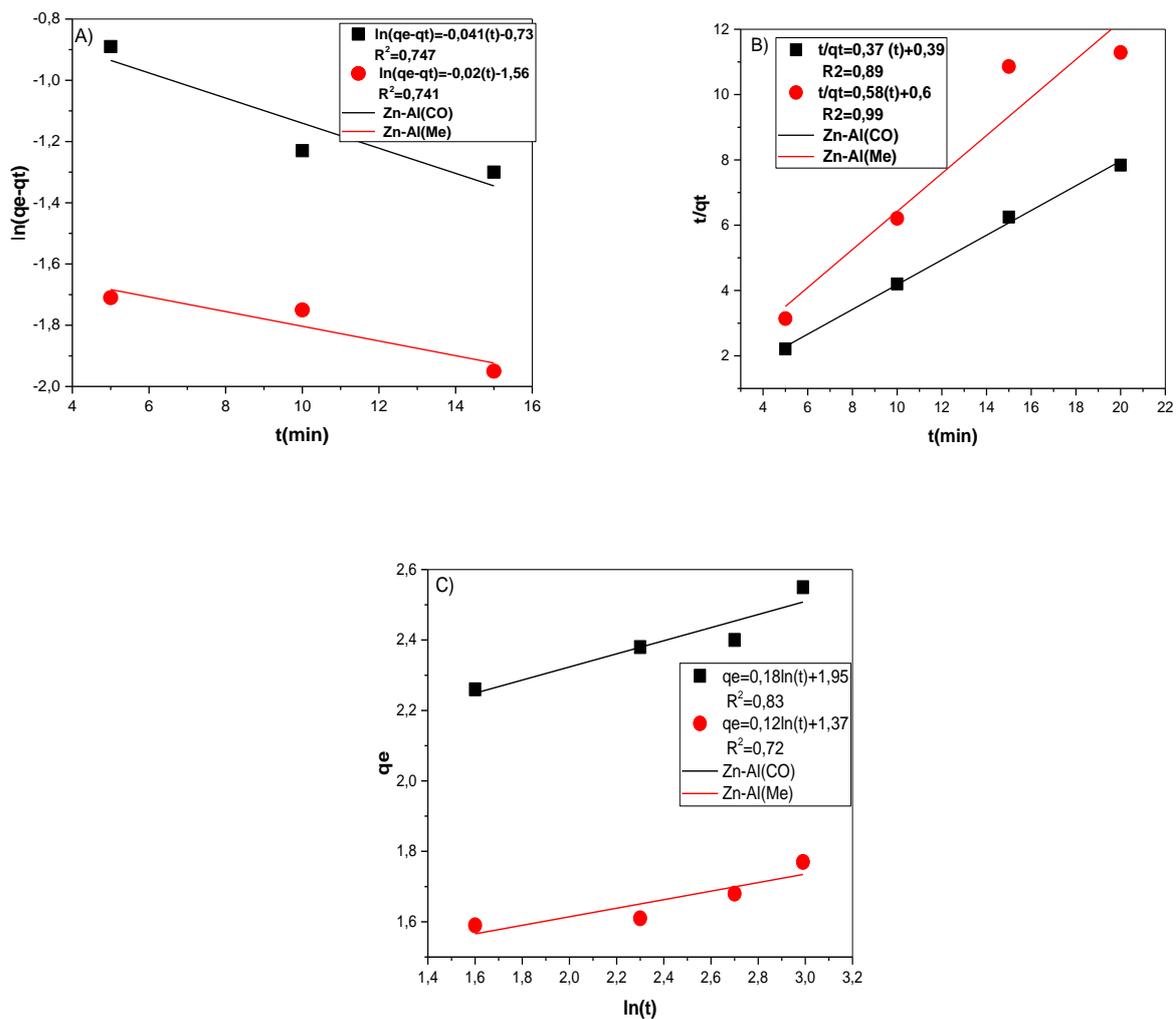


Figure 78: A) Linéarisation du pseudo premier ordre. B) Linéarisation du pseudo deuxième ordre. C) Linéarisation d'Elovich

Tableau 39 : Constantes des modèles cinétiques lors de l'adsorption du propoxur

Modèle cinétique	Paramètre	Valeur			
		Zn-Al(Co)/Propoxur	R ²	Zn-Al(Me)/Propoxur	R ²
pseudo-premier ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,041	0,737	0,02	0,83
	q_{exp} (mg/g)	0,69		0,21	
pseudo-deuxième ordre	K_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,97	0,92	1,31	0,91
	q_{exp} (mg/g)	1,62		0,98	
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2,80	0,779	2,1	0,76
	β (g mg ⁻¹)	5,55		8,26	

III-2-5 Effet de régénération des matériaux vis à vis du Propoxur

Les résultats de ces tests sont présentés sur la figure 79

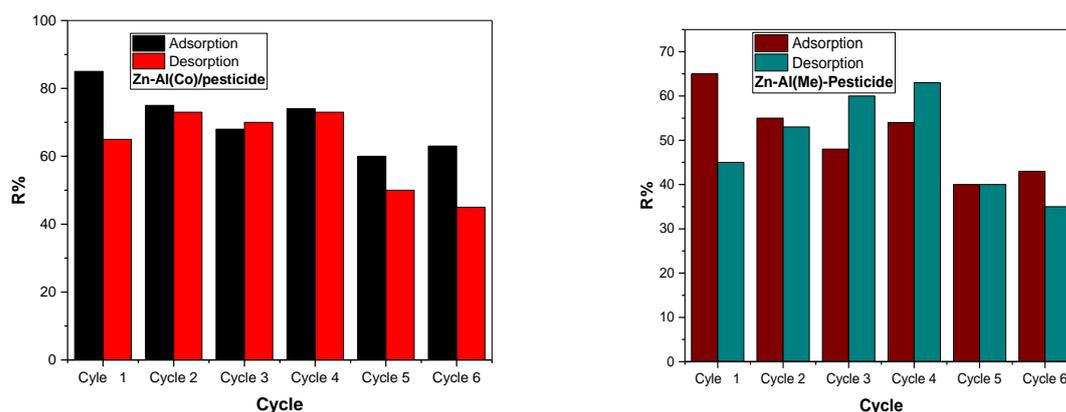


Figure 79 : Effets des cycles successifs d'adsorption-désorption sur la réutilisabilité des matériaux (Zn-Al(Co) et Zn-Al(Me))

D'après la figure précédente, les matériaux sont actifs jusqu'à 6 cycles, ce qui nous permettra d'affirmer que ces matériaux sont rentables avec ce pesticide.

III-3 adsorption du mercure Hg^{2+} et du Cd^{2+} par l'oxyde de graphène

III-3-1 Etude paramétrique

a) Effet de temps agitation

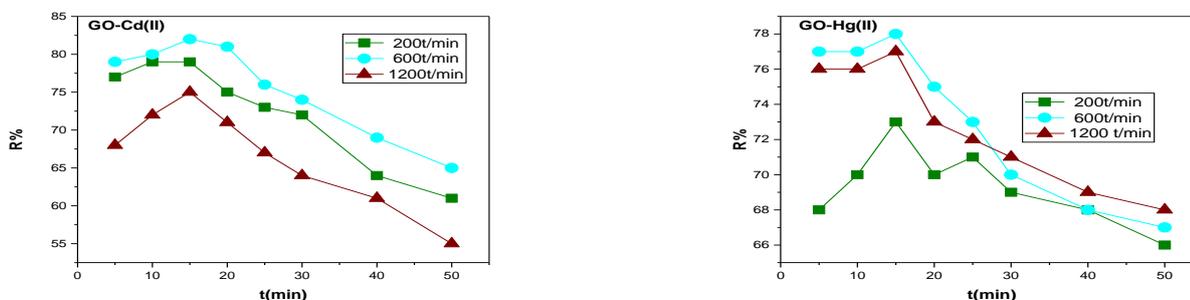


Figure 80: Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Cd^{2+} et Hg^{2+} par OG

Le taux d'élimination du cadmium et du mercure est rapide au départ, il diminue progressivement avec le temps, Cela indique que la concentration du cadmium et du mercure dans la solution a diminué rapidement en 15 min sous vitesse d'agitation moyenne (600 tr/min).

Et cela signifie que nos matériau oxyde de graphene (OG) peut être réutilisé plusieurs fois.

b) Effet de concentration du Cd^{2+}

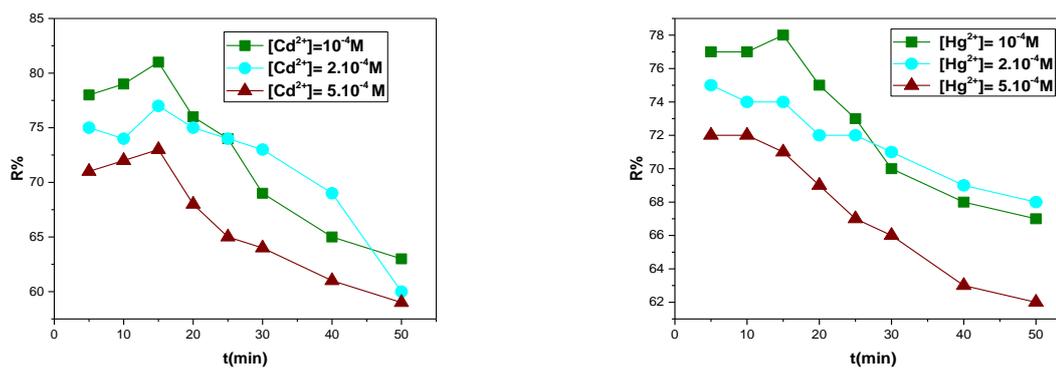


Figure 81: Effet de la concentration sur la rétention du Cd^{2+} et Hg^{2+} par OG

Lorsque la concentration de la solution d'ions cadmium(II) et mercure(II) devenait plus élevée, le pourcentage d'élimination de ces ions métalliques était plus faible car les sites disponibles de l'adsorption diminuaient.

Il a été démontré qu'avec une concentration (10^{-4} M) de Cd^{2+} et de Hg^{2+} , la rétention atteignait le maximum de 82% et 78% respectivement.

c) Effet du support

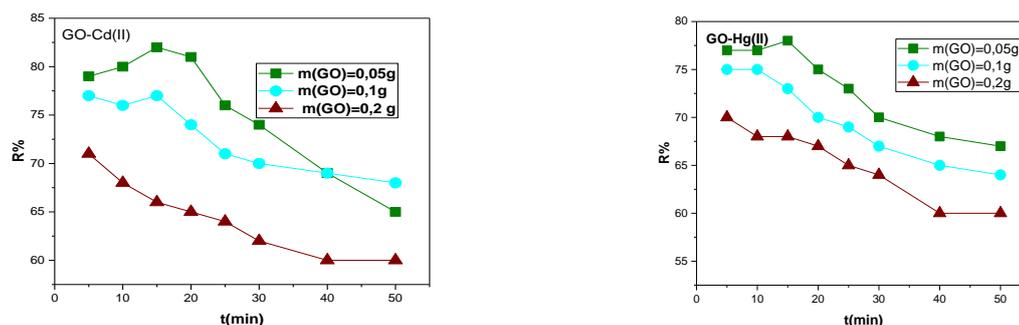


Figure 82: Effet de la quantité du support l'oxyde de graphène (OG) sur la rétention du Hg^{2+} et Cd^{2+} .

L'influence des doses d'adsorbants sur l'élimination du Cd^{2+} , Hg^{2+} a été étudiée en faisant varier les dosages de HDL de 0,05 à 0,2g en gardant les concentration d'ions (10^{-4} mol/l), la vitesse d'agitation (600 tr/min), Les résultats indiquent qu'une dose de 0,05 g de l'adsorbant est suffisante pour l'élimination optimale des deux les ions métalliques.

d) Effet du pH

Nous avons étudié un pH différent à 3,5 ; 4,5 et 5,5 ; 5,8 en ajoutant de l'Acide nitrique HNO_3 dans différentes solutions aux mélanges phase aqueuse/phase solide, avec une masse d'adsorbant de 0,05 g.

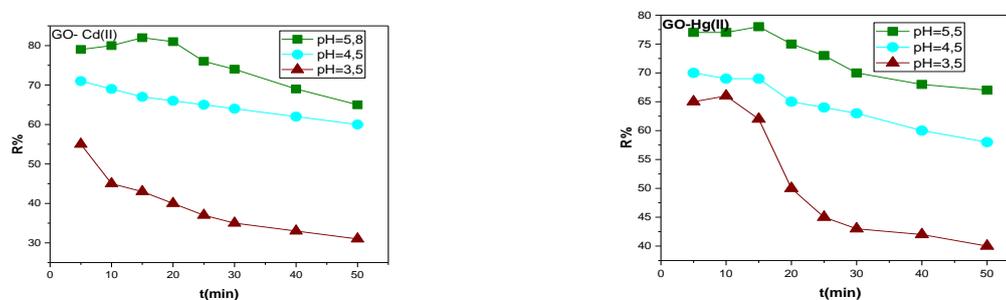


Figure 83: Effet du pH sur la rétention du Hg^{2+} et Cd^{2+} par OG

On peut observer que l'oxyde de graphène présente une adsorption élevée à pH plus élevé par rapport à un pH plus bas, ceci est probablement dû à la non-stabilité l'oxyde de graphène à pH Acide.

e) Effet de sel

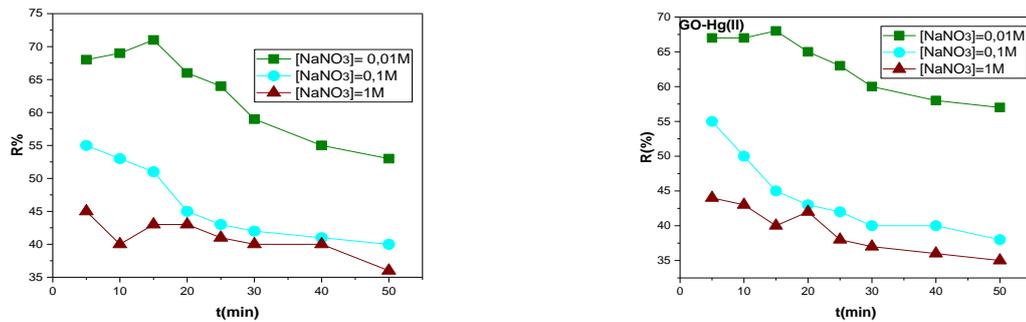


Figure 84: Effet de la force ionique sur la rétention du Hg²⁺ et Cd²⁺ par OG

D'après les résultats obtenus, les meilleurs rendements d'adsorption sont obtenus sans ajout de sel (nitrate de sodium). Cela se justifie par le fait que les sites actifs à la surface de l'oxyde de graphène se remplissent complètement et entraînent une réduction de l'efficacité d'élimination des ions métalliques.

f) Effet de température

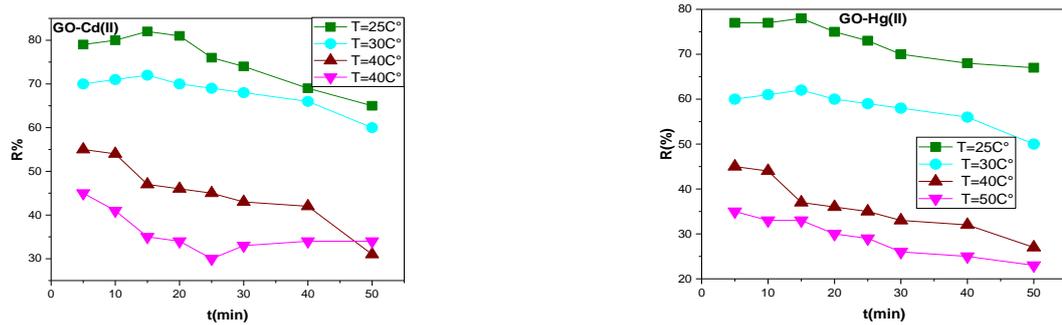


Figure 85: Effet de la température sur la rétention du Hg²⁺ et Cd²⁺ par OG

Plus la température est basse plus le rendement est élevé, l'adsorption des deux cations est un processus exothermique.

III-3-2 Etude Thermodynamique

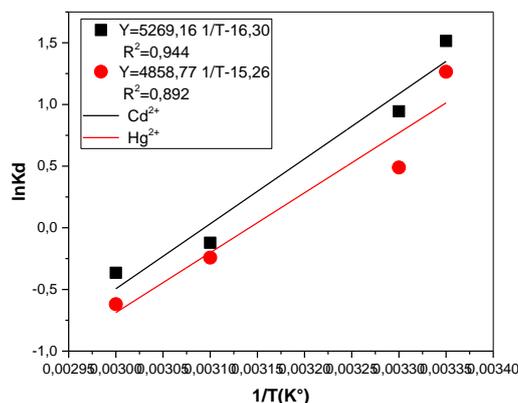


Figure 86: Evolution of the Ln Kd in function of 1 / T

Table 40 : Paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion cadmium et mercure par l'oxyde de graphène

Adsorbat	T (K°)	ΔH° (Kcal/mol)	ΔS° (Cal /mol .K)	ΔG° (Kcal/mol)
Cd ²⁺	298	-10,48	- 32,44	-0,812
Hg ²⁺	298	- 9,66	-30,37	-0,609

Les résultats de l'étude thermodynamique montrent que (Tableau 40) : La valeur ΔH° négative indique le caractère exothermique de l'adsorption des cations métalliques, l'entropie négative (ΔS°) suggère moins de désordre lors de l'adsorption de ces ions sur l'adsorbant. Les valeurs de ΔG° sont négatives pour toutes les températures, indiquant que le Cd²⁺ et Hg²⁺ s'adsorbent spontanément sur l'oxyde de graphène et que le système ne gagne pas d'énergie d'une source externe.

III-3-3 Isotherme d'adsorption

La représentation graphique montre que l'isotherme est du type L s'obtenant lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

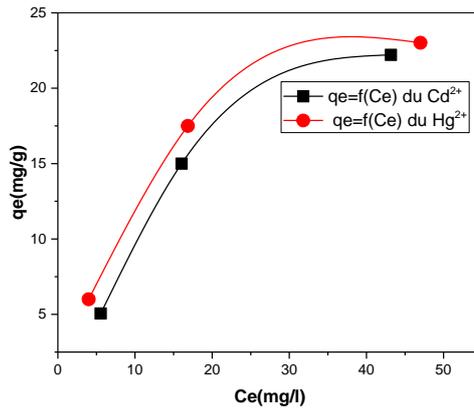


Figure 87 : Isotherme d'adsorption des ions métalliques par OG

Ces quarts modèles d'isothermes sont les plus utilisés et ont été appliqués pour vérifier le processus d'adsorption des cations métalliques .

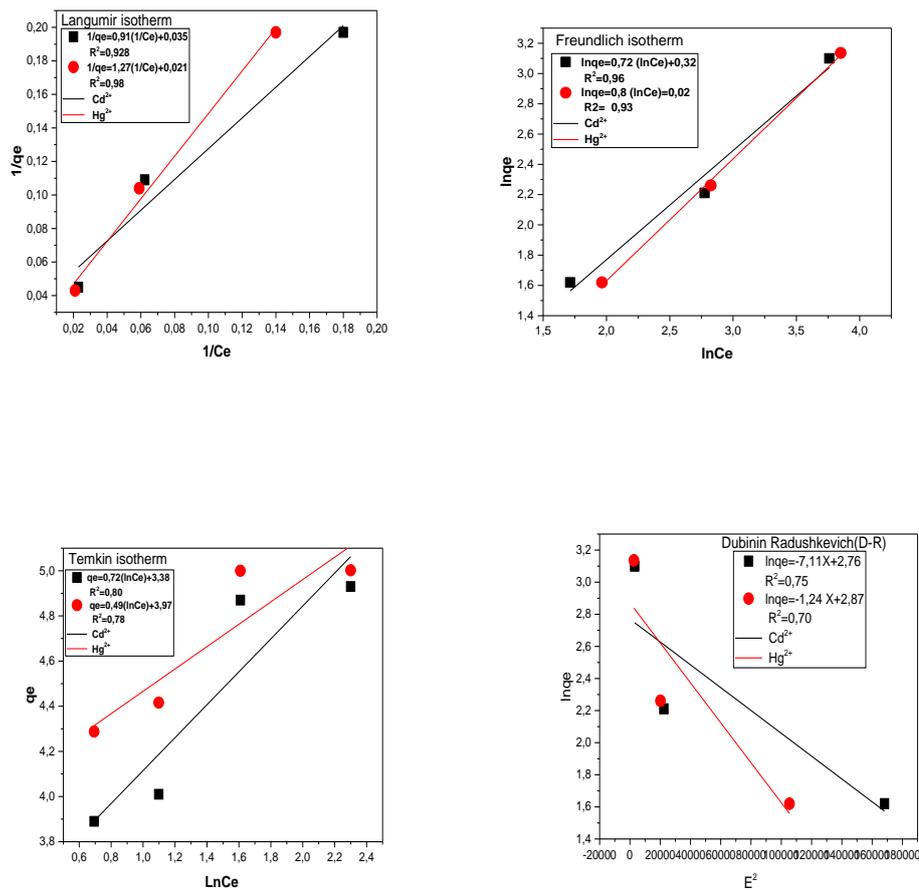


Figure 88:A) Linéarisation de Langmuir. B) Linéarisation de Freundlich. C) Linéarisation de Temkin. D) Linéarisation de Dubinin- Radushkevich .

Table 41 Modèles isothermes pour l'adsorption d' Hg^{2+} et Cd^{2+} par OG

Modèle	Paramètre	Adsorbat	
		Cd^{2+}	Hg^{2+}
Langmuir	q_m (mg/g)	28,57	47,61
	K_L (l/mg)	0,032	0,016
	R_L	0,85	0,89
Freundlich	K_f (mg/g)	1,37	1,02
	$1/n$	0,72	0,80
	n_f	1,38	1,25
Temkin	B_T	8,32	9,63
	K_T (l/mg)	0,27	0,20
	b_T (Kj/mol)	0,29	0,25
Dubinin-Radushkevich (D-R)	K_{D-R} (mol^2/j^2)	$7,11 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$
	q_{mD-R} (mg/g)	15,97	17,63
	E (Kj/mol)	0,27	0,20

La validité des modèles isothermes est dans l'ordre suivant :

Langmuir > Temkin > Freundlich > Dubinin–Radushkevich.

Pour une adsorption favorable, $0 < n_f < 1$, tandis que $n_f > 1$ représente une adsorption défavorable, et $n_f = 1$ indique une adsorption linéaire. Si $n_f = 0$, le processus d'adsorption est irréversible [52].

La valeur de la constante n dans l'isotherme de Freundlich ont été trouvées dans le domaine (0–10), ce qui montre une adsorption physique favorable.

III-3-4 Modèle cinétique

Les résultats d'ajustement basés sur les trois modèles cinétiques ont été présentés dans la figure 89. Les valeurs des modèles cinétiques ont été résumées dans le tableau 42.

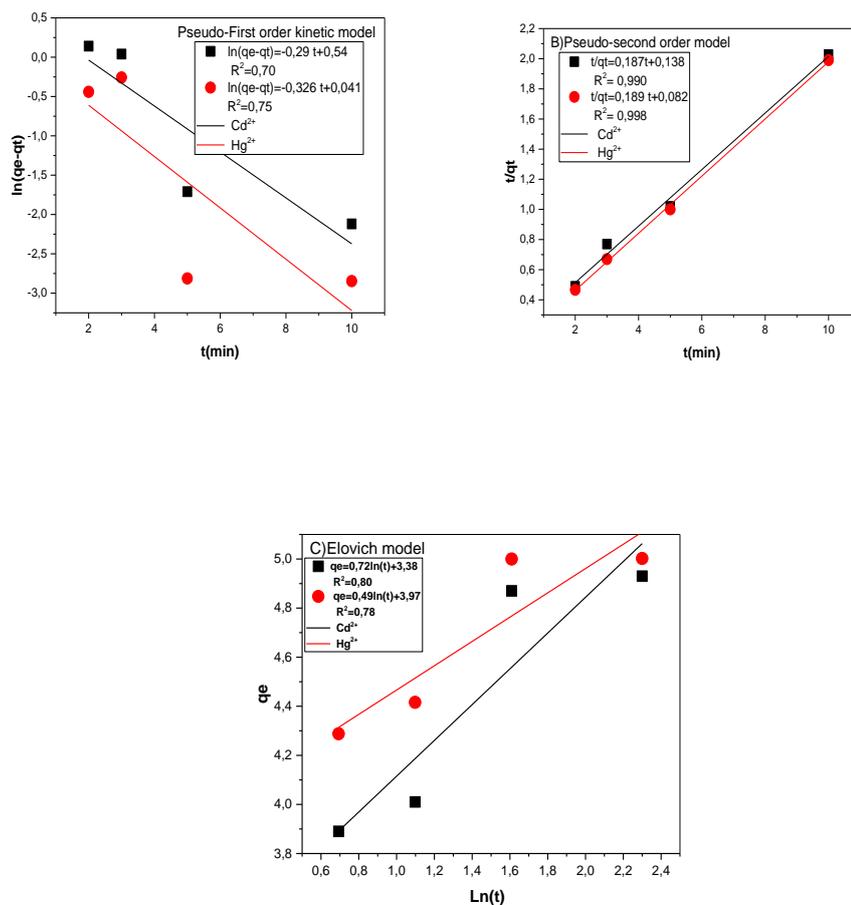


Figure 89: A) Linéarisation du pseudo premier ordre. B) Linéarisation du pseudo deuxième ordre. C) Linéarisation d'Elovich .

Tableau 42 : Constantes des modèles cinétiques lors de l'adsorption des ions métalliques par OG

Modèle	Paramètre	Valeur	
		Cd ²⁺	Hg ²⁺
Pseudo –premier- ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,29	0,326
	q_{exp} (mg/g)	1,71	1,04
Pseudo –deuxième – ordre	K_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	1,35	2,305
	q_{exp} (mg/g)	2,31	2,30
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	8,38	3,42
	β (g mg ⁻¹)	1,38	2,04

Le coefficient de corrélation de pseudo deuxième ordre obtenu est élevé par rapport à ceux du premier ordre et d'Elovich. Ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion Hg^{2+} et l'ion de Cd^{2+} par l'oxyde de graphène.

III-3-5 régénération du matériau

Notre choix s'est porté sur NaOH (0,01M), un agent désorbant approprié pour le matériau OG. Les résultats de ces tests sont présentés sur la figure (90) où la récupération de la capacité d'adsorption initiale après chaque cycle est comparée.

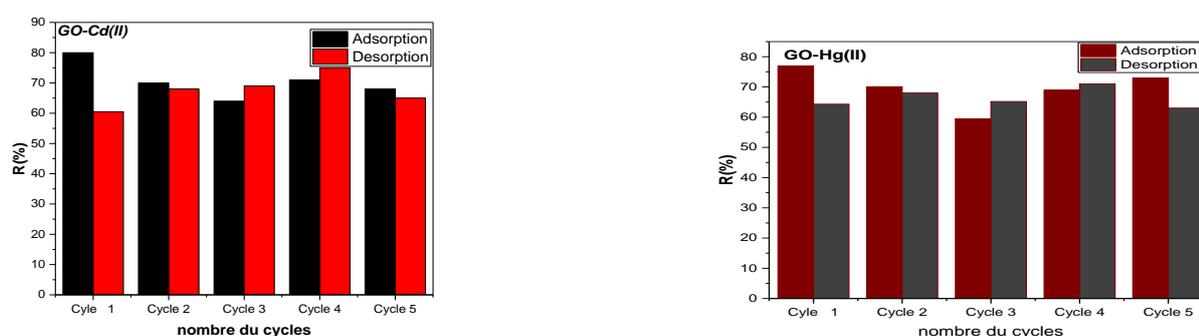


Figure 90: Effets des cycles successifs d'adsorption-désorption sur la réutilisabilité du matériel OG préparé.

Selon la figure précédente, cela montre clairement que le matériau est actif jusqu'à 5 cycles, ce qui nous permettra de dire que notre matériau OG est rentable avec des ions cadmium et mercure.

III-4 Etude comparative de la biomasse naturelle et modifiée à base d'atriplex et feuille de figue pour éliminer le Pb^{2+} et le Zn^{2+}

III-4-1 Etude paramétrique

a) Effet de la vitesse d'agitation

la biosorption de Pb et Zn sur biosorbants naturels (PNA, PNF) et charbons actifs (CAA,CAF) a été étudiée en fonction du temps de contact e. et les résultats sont présentés à la figure 91 :

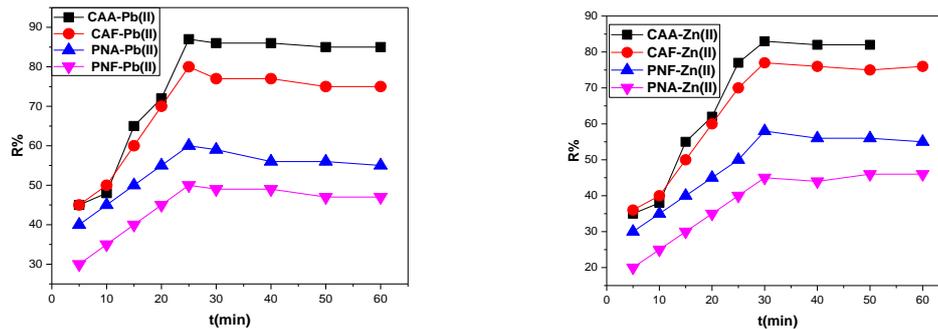


Figure 91: Effet de temps d'agitation sur la rétention du Pb^{2+} et Zn^{2+} par les biosorbants

On peut voir que la biosorption du Pb^{2+} par les biosorbants naturels (PNA, PNF) et leurs charbons actifs (CAA, CAF) atteint l'équilibre après 20 min de contact avec une efficacité d'élimination de 59, 48, 85 et 89 % respectivement.

L'allure de la biosorption de Zn^{2+} par les biosorbants naturels est similaire à celle des ions plomb. L'équilibre a été établi après 15 min de temps de contact

b) Effet de la quantité du support

Une série d'expériences a été menée pour étudier l'effet du dosage des biosorbants naturels et des charbons actifs sur la biosorption des ions plomb et zinc.

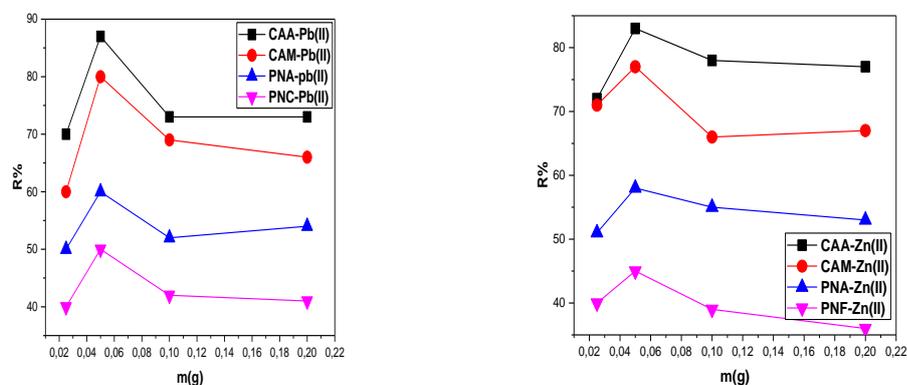


Figure 92: Effet de la quantité du support sur la rétention du Pb^{2+} et Zn^{2+}

0,05 g de biosorbants naturels et charbon actifs se sont avérés être suffisante pour éliminer une quantité considérable de Pb^{2+} et Zn^{2+} .

c) Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale des ions métalliques a été étudié à différentes concentrations de l'adsorbant sans varier tous les autres paramètres du processus

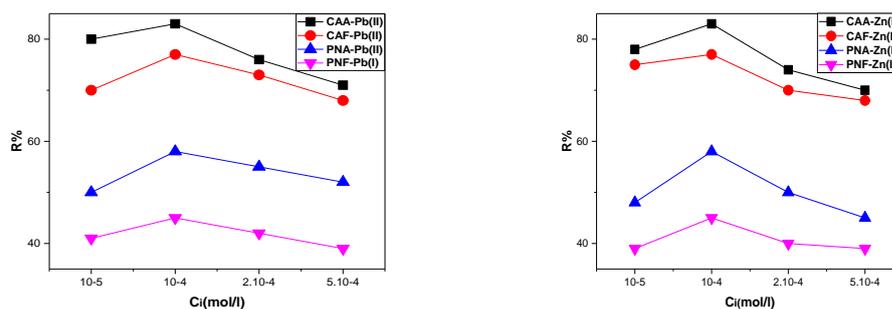


Figure 93: Effet de la concentration sur la rétention du Pb^{2+} et Zn^{2+} par les biosorbants

La figure (93) indique que l'efficacité de la sorption est inversement proportionnelle à la concentration en ions métalliques, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en ions métalliques diminue l'efficacité de sorption.

L'adsorption maximale des ions métalliques a été observée à 10^{-4} M.

d) Effet de pH

Des expériences ont été réalisées pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de la biosorption des ions plomb et zinc, les résultats sont présentés sur la figure 94 :

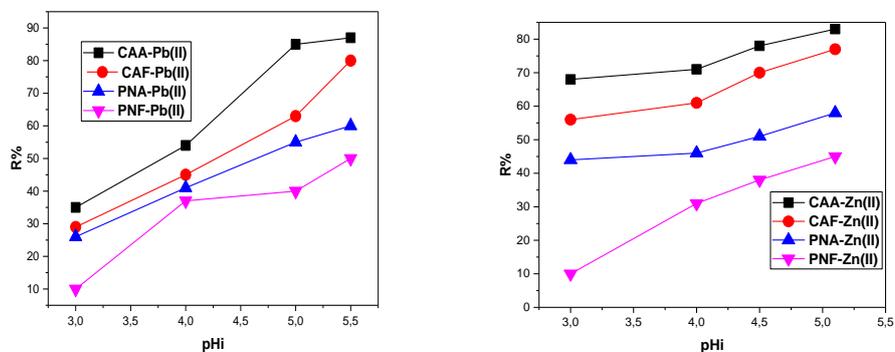


Figure 94: Effet du pH sur la rétention du Pb^{2+} et Zn^{2+} par les biosorbants

La figure montre que lorsque le pH augmente, l'absorption de Zn^{2+} et de Pb^{2+} par les biosorbants a montré une augmentation régulière.

Ces résultats montrent que des conditions moins acides faciliter la bio sorption des ions Pb et Zn sur les biosorbants.

e) Effet de la force ionique

Une étude expérimentale comparative de l'évolution de l'efficacité de l'adsorption en fonction de la concentration de l'ajout (sel de nitrate de sodium, Acétate de sodium), a été menée. Les résultats sont présentés dans les figures ci-dessous.

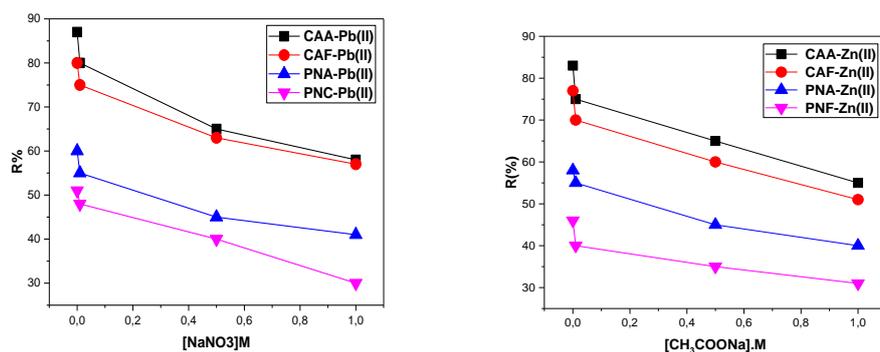


Figure 95: Effet de la force ionique sur la rétention du Pb^{2+} et Zn^{2+} par les biosorbants

Les résultats ont montré que la force ionique a un effet négatif, ceci est probablement dû suite aux phénomènes de compétition entre les ions formés et les ions métalliques.

f) Effet de la température

L'effet de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction de la température initiale de la phase aqueuse a été mené.

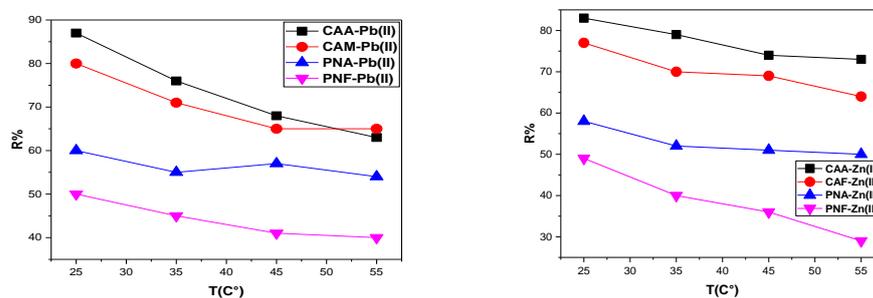


Figure 96: Effet de la température sur la rétention de Pb^{2+} et Zn^{2+} par les biosorbants

Les résultats, présentés dans les figures ci-dessous, ont montré que la diminution du rendement d'adsorption est accompagnée par une augmentation de la température dans le domaine d'étude.

Ce résultat peut être valorisé afin de récupérer les cations métalliques étant donné que le phénomène inverse de désorption est favorisé par une augmentation de la température.

III-4-2 Etude thermodynamique

Les données ont été tracées entre $\ln K_d$ et $1/T$ (Figure 97). Les valeurs thermodynamiques ont été calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des graphiques et exprimées dans le tableau 43 .

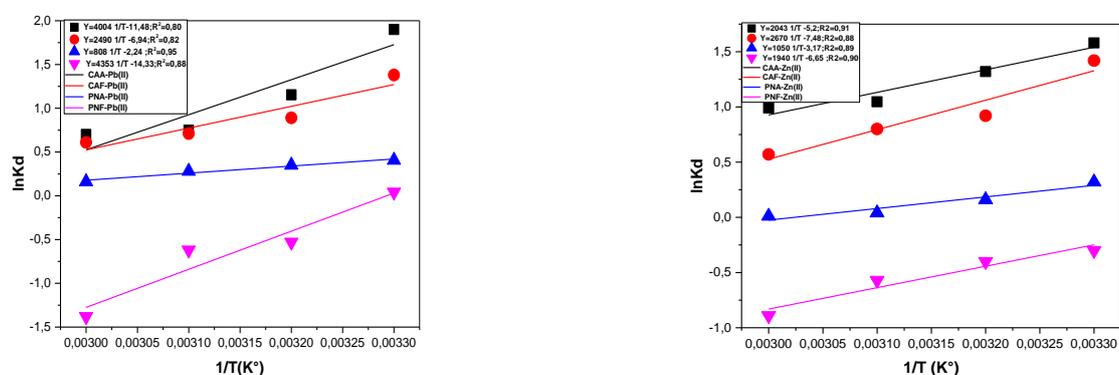


Figure 97: Evolution du Ln Kd en fonction de $1/T$

Tableau43 : Paramètres thermodynamiques de la rétention des ions métalliques par les biosorbants à 298 K

Adsorbants	T(K)	ΔH° (Kcal/mol)		ΔS° (Cal /mol .K)		ΔG° (Kcal/mol)	
		Pb(II)	Zn(II)	Pb(II)	Zn(II)	Pb(II)	Zn(II)
PNF	298	-7,83	-3,59	-25,79	-11,97	-0,14	-0,02
CAF		-4,48	-4,80	-12,49	-13,46	-0,75	-0,78
PNA		-1,45	-1,89	-4,03	-5,70	-0,33	-0,19
CAA		-7,20	-3,67	-20,66	-9,36	-1,043	-0,88

Les valeurs de l'étude thermodynamique indiquent que le processus est exothermique et le processus d'adsorption est spontané et réalisable.

III-4-3 Isothermes de l'adsorption

La représentation graphique de $q_e = f(C_e)$ confirme l'isotherme de type L.

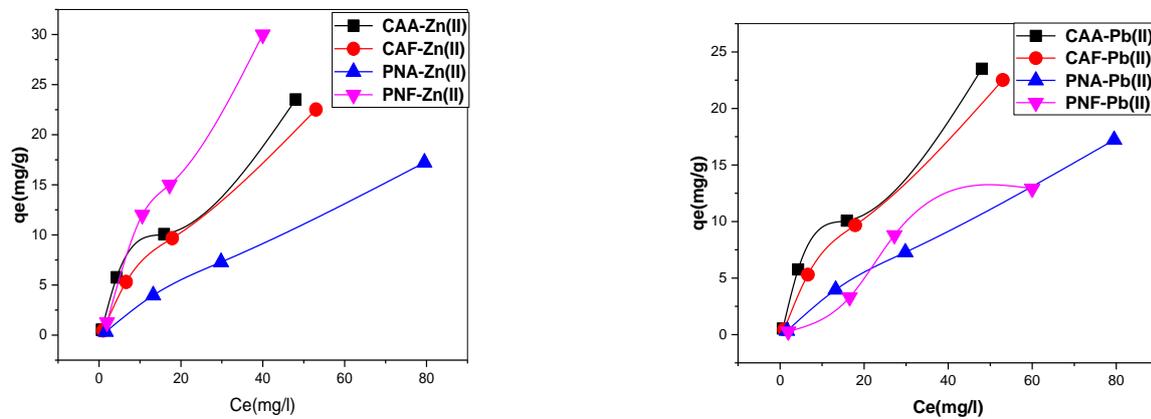


Figure 98: Isothermes d'adsorption des ions métalliques par les biomatériaux

L'équilibre entre les phases solides et liquides était étudié à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, et de Dubinin- Radushkevich (tableau 44)

Table 44. Modèles isothermes pour l'adsorption de Pb^{2+} et Zn^{2+} par les biosorbants

Isotherme	Paramètre	Valeurs							
		Pb^{2+}				Zn^{2+}			
		PNA	PNF	CAA	CAF	PNA	PNF	CAA	CAF
Langmuir	q_m (mg/g)	0,2	0,14	0,90	0,5	0,127	0,185	0,71	0,61
	K_L (l/mg)	90	54,94	3,83	18,86	788	102	140	163
	R^2	0,998	0,993	0,93	0,96	0,998	0,998	0,997	0,999
Freundlich	K_f (mg/g)	4,48	0,21	0,99	0,57	0,22	0,145	0,67	0,31
	$1/n$	1,02	0,99	0,80	0,97	0,99	0,97	0,91	0,93
	n	0,98	1,01	1,25	1,03	1,01	1,03	1,09	1,07
	R^2	0,90	0,77	0,88	0,91	0,90	0,92	0,93	0,88
Temkin	K_T (l/mg)	0,40	0,51	1,09	0,70	0,60	0,51	1,41	0,70
	b_T (Kj/mol)	0,62	0,77	0,49	0,47	1,06	1,40	0,75	0,82
	R^2	0,71	0,69	0,79	0,78	0,82	0,72	0,76	0,73
Dubinin-Radushkevich (D-R)	K_{D-R} (mol ² /j ²)	$2,33 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$1,62 \cdot 10^{-6}$	$4,36 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
	q_{mD-R} (mg/g)	8,33	7,76	11,70	8,16	5,15	3,89	9,97	6,88
	E (Kj/mol)	0,47	0,4	1	0,71	0,625	0,55	1,07	1,06
	R^2	0,81	0,84	0,84	0,83	0,84	0,83	0,89	0,82

De ces résultats on peut conclure que l'adsorption des ions plomb et zinc est plus favorable sur les charbons actifs que les biosorbants naturels.

pour les données d'adsorption du plomb et du zinc sont données à le tableau (43), qui montre clairement que les données ne correspondent pas très bien à les autres isothermes que l'isotherme de Langmuir selon les coefficient de régression $R \geq 0,99$ montrent que tous les systèmes analysés suivent le modèle de Langmuir .

III-4-4 Modèle cinétique

La cinétique d'adsorption du plomb(II) et Zinc(II) sur les deux adsorbants a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier), pseudo-deuxième ordre et le modèle et les résultats de cinétique des biosorbants étudiées, sont regroupés sous forme tabulaire.

Tableau 45 .Constantes des modèles cinétiques lors de l'adsorption des ions métalliques par les biosorbants

Modèle cinétique	Paramètre	Valeur							
		Pb ²⁺				Zn ²⁺			
		PNA	PNF	CAA	CAF	PNA	PNF	CAA	CAF
pseudo-premier ordre	k_1 (min ⁻¹)	0,09	0,08	0,07	0,067	0,075	0,077	0,098	0,085
	q_{exp} (mg/g)	2,28	2,33	4,43	3,32	2,07	1,84	4,52	3,43
	R^2	0,91	0,91	0,90	0,89	0,87	0,89	0,80	0,85
pseudo-deuxième -ordre	K_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,30	0,20	0,54	0,19	0,13	0,074	0,06	0,073
	q_{exp} (mg/g)	2,04	1,92	2,23	2,35	1,69	1,74	2,29	2,23
	R^2	0,96	0,94	0,95	0,96	0,945	0,943	0,95	0,90
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	6,48	2,17	2,14	3,27	0,84	2,70	33	4,01
	β (g mg ⁻¹)	1,49	1,42	0,75	0,97	1,31	1,88	0,88	1,11
	R^2	0,89	0,88	0,77	0,87	0,83	0,90	0,78	0,82

Ces résultats suggèrent que les données expérimentales d'adsorption obéit au modèle du pseudo-deuxième ordre avec un coefficient de corrélation $R \geq 0,99$ confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique d'adsorption des ions métalliques pour tous les biosorbants étudiés. Pour les modèles de pseudo premier ordre et Elovich, on voit que les valeurs de coefficients de corrélation sont faibles.

III-4-5 régénération des biomatériaux

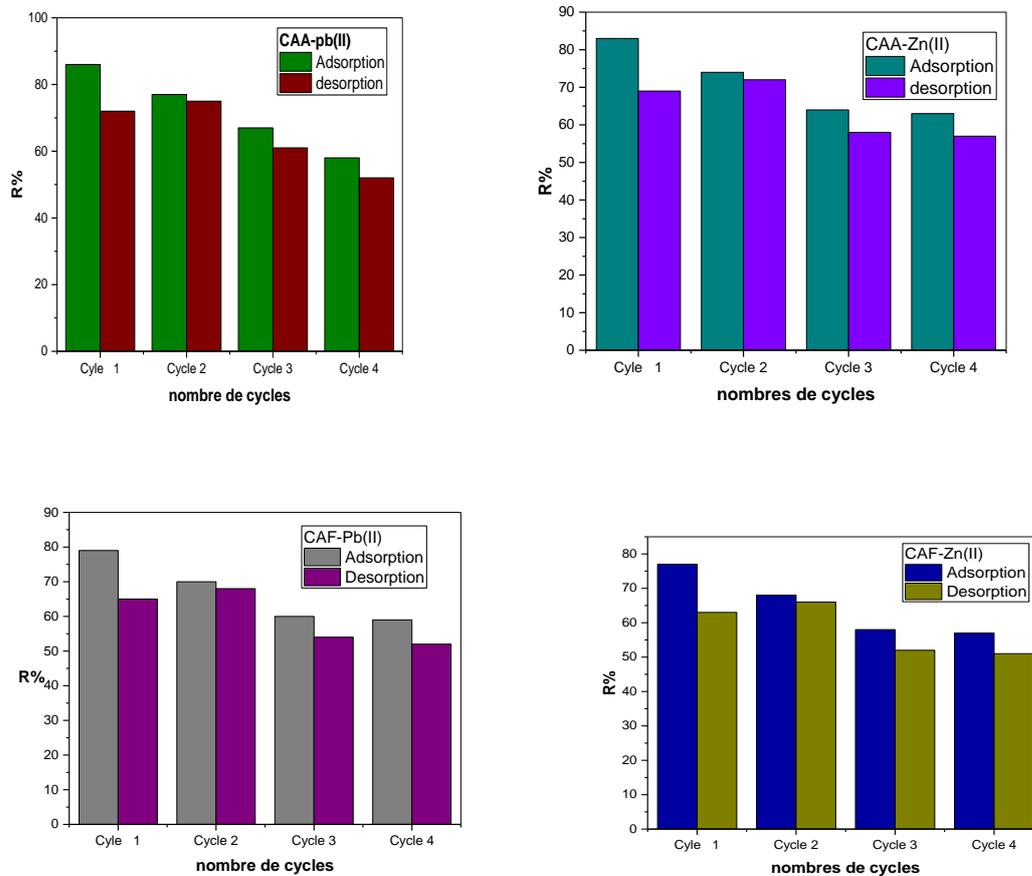


Figure 99: Effets des cycles successifs d'adsorption-désorption sur la réutilisabilité des biomatériaux préparés.

D'après la figure précédente, les matériaux sont actifs jusqu'à 4 cycles ce qui nous permettra d'affirmer que nos matériaux sont rentables avec ces ions métalliques .

Partie B:

Chapitre IV

Activité antibactérienne

Chapitre IV: Activité Antibactérienne

Introduction

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles [53], elles sont variées en fonction de quatre facteurs :

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

IV-1 Matériels chimiques

Les matériaux élaborés sont :

- les HDLs : Zn-Al-Cl, Zn-Al-DDPA, Zn-AL-Me, Mg-Al-Cl, Mg-Al-TPA, Mg-Al-PhPA
- l'oxyde de graphene (OG)
- les biomatériaux : PNF (feuilles de figue), charbon actif à base de plante feuilles de figue (CAF), la plante PNA (Artiplex), charbon actif à base de plante Artiplex (CAA) .

Ces matériaux ont été utilisés afin d'évaluer leurs potentielles activités biologiques vis-à-vis de 3 souches microbiennes (3 bactéries).

IV-2 Souches bactériennes

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

- Les bactéries Gram positif sont: *Streptocoque ATCC 25922* (Bactéries disposées comme les perles d'un collier.) et *Bacillus ATCC 25922* (Bactéries à axe droit, en forme de grain de riz)
- La bactérie Gram négatif est: *Escherichia. Coli ATCC 25922*.

IV-3 Milieux de culture

On a l'habitude de cultiver les bactéries dans de petites boîtes plates circulaires transparentes, en verre ou en plastique, appelées **boîtes de Pétri**. On coule dans de telles boîtes de Pétri en verre, préalablement stérilisées à l'autoclave (2h à 160°C)

Pour l'étude de l'activité antibactérienne, le bouillon nutritif a été utilisé comme milieu d'enrichissement pour toutes les souches bactériennes *E. Coli*, *Streptocoque aureus* et *Bacillus subtilis*

Pour l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion en milieu solide, la gélose Mueller Hinton ,a été utilisé 20 mL du milieu en surfusion est reparti dans des boites de pétri de 90 mm de diamètre afin d'obtenir une épaisseur de 4 mm. Avant solidification de la gélose, les boites ont été disposées sur une surface plane afin d'assurer une bonne uniformisation de la surface de la gélose.

IV-4 Préparation de l'inoculum

Une à deux colonies bactériennes bien isolées et parfaitement identiques sont prélevées, à partir des colonies jeunes,

À l'aide d'une anse de platine, puis émulsionnées dans un tube contenant 5 mL d'eau physiologique puis agiter au vortex. La densité de l'inoculum a été ajustée à 0,5 Mc Farland. Des dilutions appropriées sont faites avec de l'eau physiologique afin d'obtenir une suspension bactérienne à 10^6 UFC/mL [54].

IV-5 La méthode de diffusion en milieu solide

La méthode par diffusion en milieu gélosé est une technique qualitative permettant de déterminer la sensibilité des microorganismes vis-à-vis d'une substance à tester réputée antimicrobienne. Cette méthode repose sur le pouvoir de diffusion de la solution antibactérienne à l'intérieur d'une boîte de Pétri, à partir de puits creusés par carottage dans un milieu nutritif solide (Mueller Hinton) préalablement ensemencé avec une culture bactérienne [55].

IV-6 Ensemencement

Dans les boîtes de pétri, un à deux millilitres de chaque suspension bactérienne préalablement préparée sont distribués distinctement sur des boîtes gélosées de Mueller-Hinton pour les souches bactériennes puis homogénéisée dans tous les sens de sorte à couvrir toute la surface de la boîte gélosée.

La suspension bactérienne est laissée au contact de la gélose pendant 1 min puis l'excès de suspension est prélevé à l'aide d'une pipette pasteur stérile surmontée de poire. Les boîtes de gélose ainsi ensemencées sont laissées pendant 15 min à la température du laboratoire.

Une fois le milieu de culture solidifié, on peut l'ensemencer:

- En laissant quelques minutes la boîte de Pétri ouverte à l'air ambiant;
- Avec de l'eau du robinet;
- Avec une autre culture (milieu liquide par exemple);
- Avec des germes contenus dans une capsule de BACTISUBTIL;
- En pressant légèrement un doigt non lavé, lavé au savon, lavé à l'alcool 70°;
- En toussant devant la boîte ouverte;.

IV-7 Dépôts des matériaux

A l'aide d'une pipette pasteur flambée au Bec Bunsen, les puits sont creusés par carottage de la surface de la gélosée de Mueller-Hinton précédemment ensemencés. Les différents matériaux élaborés : Zn-Al-Cl, Zn-Al-DDPA, Zn-AL-Me, Mg-Al-Cl, Mg-Al-TPA, Mg-Al-PhPA, OG, PNF, CAF, CAM, PNA, CAA, sont déposés dans leurs puits respectifs. Les boîtes gélosées ainsi préparées sont maintenues à la température du laboratoire pendant 15 min afin de permettre la pré-diffusion. Ensuite, elles sont incubées à 37°C pendant 24 heures pour les souches bactériennes.

IV-8 La lecture des résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion

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

Les figures suivantes montre les photos des boîtes de pétries pour les tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre les taches bactériennes. Les résultats de l'observation sont regroupés ci-dessous sachant que:

A : OG

H1: Mg-Al-Cl

H2: Zn-Al (ME)

H3 : Mg-Al-PhPA

H4 : Mg-Al-TPA

H6 : PNF

H8 : CA F

H9: Zn-Al-Cl

H10 : Zn-Al-DDPA

H11 : PNA

H 12 : CAA

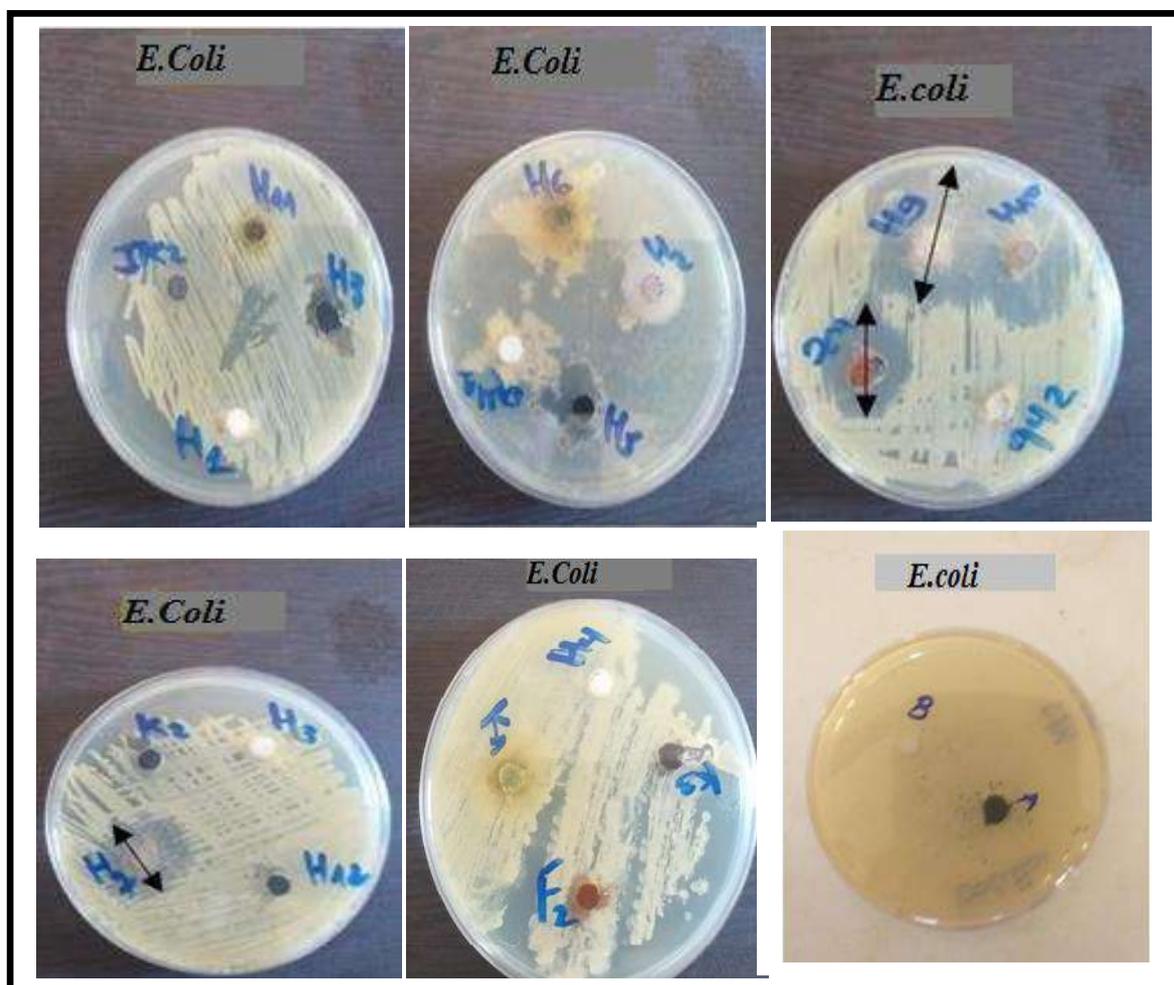


Figure 100:Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *l'Escherichia.Coli*.

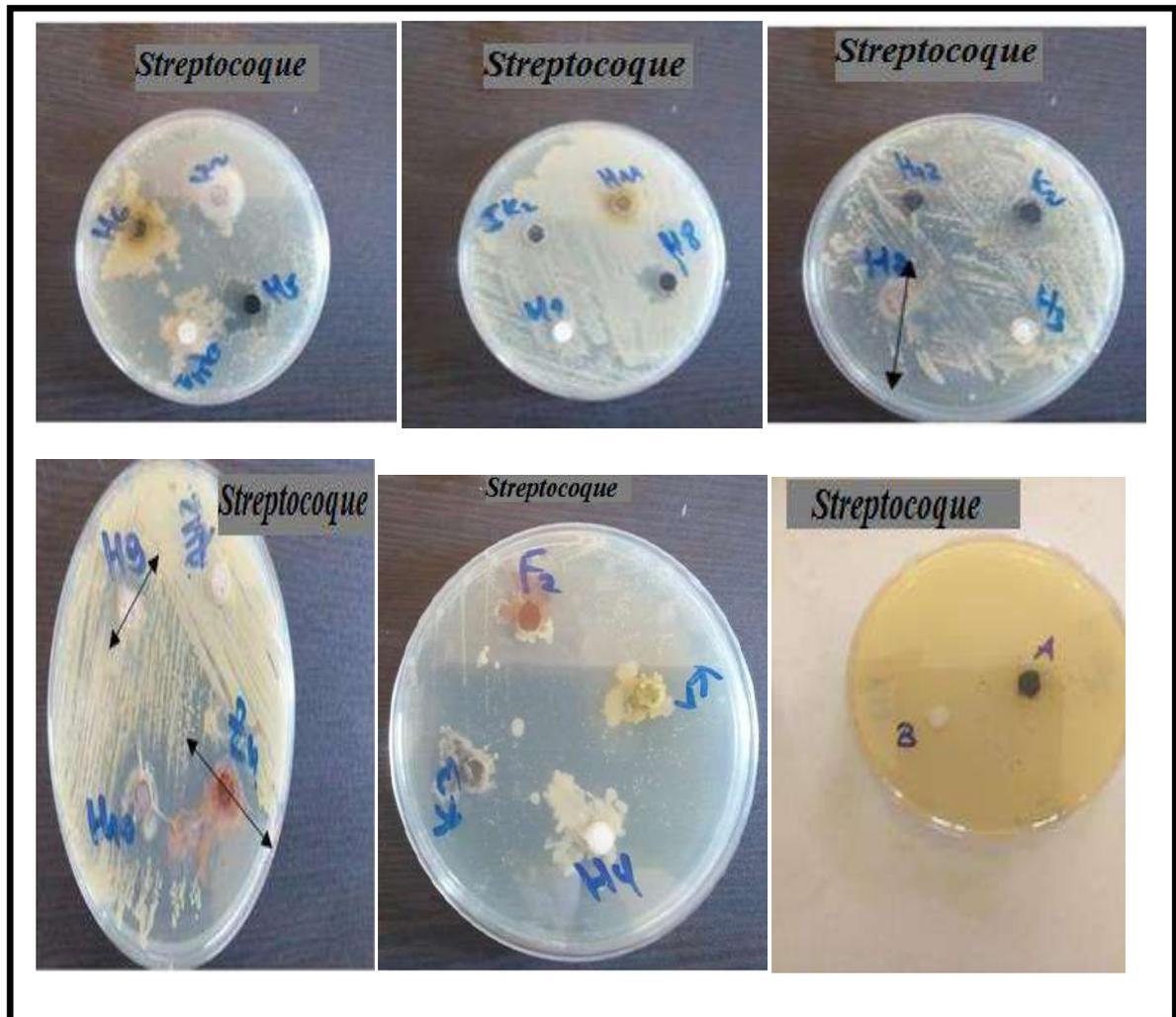


Figure 101: Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre la *Streptocoque*.

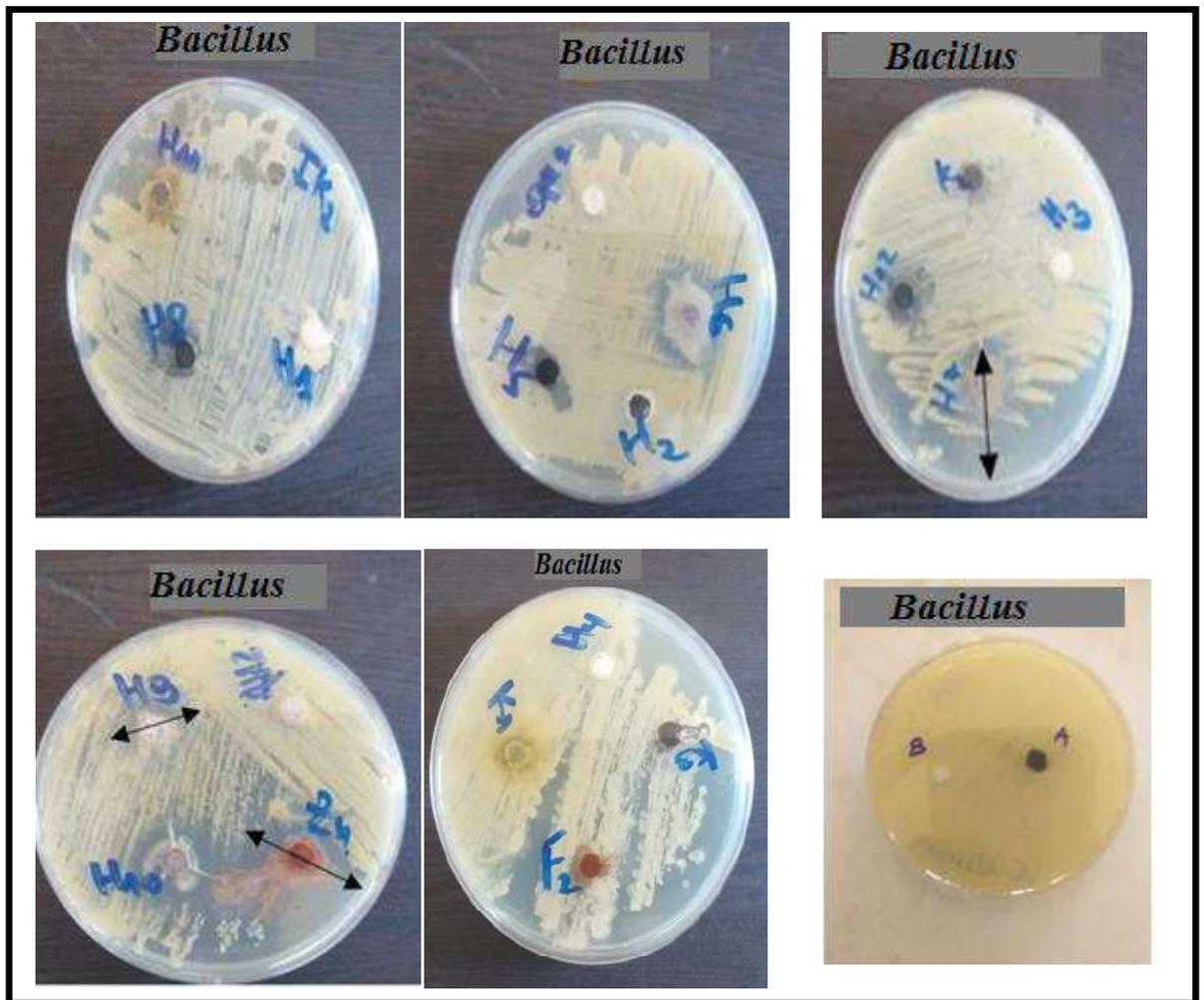


Figure 102: Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre la *Bacillus*

Le Tableau 46 Montre les résultats de l'évaluation de l'activité antibactérienne des différents matériaux adsorbants Zn-Al-Cl, Zn-Al-DDPA, Zn-Al-Me, Mg-Al-Cl, Mg-Al-TPA, Mg-Al-PhPA, et PNF, CAF, et PNA,CAA, évaluée par la méthode de diffusion en milieu gélosé et exprimée par la mesure des diamètres des zones d'inhibitions.

Tableau 46. Résultats des tests antibactériens des matériaux adsorbants contre les taches bactériennes.

	Souches bactériennes		
	Gram négatif	Gram positif	
	E.Coli ATCC 25922	Bacillus ATCC 25922	Sterptocoque ATCC 25922
Zn-Al-Cl	40mm	20 mm	25 mm
Mg-Al-TPA	NA	NA	35mm
Mg-Al-PhPA	NA	20mm	NA
Zn-Al (ME)	45mm	NA	42mm
Zn-Al-DDPA	43 mm	25mm	32mm
Mg-Al-Cl	NA	NA	NA
PNF	NA	27mm	NA
CAF	FA	NA	FA
OG	NA	NA	NA
PNA	NA	20mm	NA
CAA	FA	NA	FA

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

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

- ✓ L'oxyde de graphène(OG) : ne présente aucune activité antibactérienne par rapport aux micro-organismes.
- ✓ Le Mg-Al-Cl ne présente aucune activité antibactérienne par rapport aux micro-organismes.
- ✓ Le Zn-Al (ME) : présente une excellente activité contre *Escherichia Coli* et *Streptocoque* mais est non actif contre *Bacillus*.
- ✓ Le Zn-Al-Cl : présente une bonne activité antibactérienne contre *Streptocoque*, *Bacillus* et une excellente activité contre *Escherichia Coli*.
- ✓ Le Zn-Al-DDPA: présente une bonne activité antibactérienne contre *Streptocoque*, *Bacillus* et une excellente activité contre *Escherichia Coli*.
- ✓ Le Mg-Al-TPA: présente une bonne activité antibactérienne contre *Streptocoque* Tandis qu'avec *Escherichia Coli* et *Bacillus*, le matériau est non actif.
- ✓ Le Mg-Al-PhPA présente une bonne activité antibactérienne contre *Bacillus*. Tandis qu'avec *Streptocoque*, et *Escherichia Coli*, on remarque aucune activité.
- ✓ Pour les biomatériaux (PNA, PNF), sont non actives contre *Escherichia Coli* et *Streptocoque* mais présente une bonne activité contre *Bacillus*.
- ✓ Le charbon actif à base de plante (feuilles de figue) (CAF) et le charbon actif à base de plante Artiplex (CAA) : Sont non actifs contre *Bacillus* mais présentent une faible activité contre *Streptocoque* et *Escherichia Coli*.

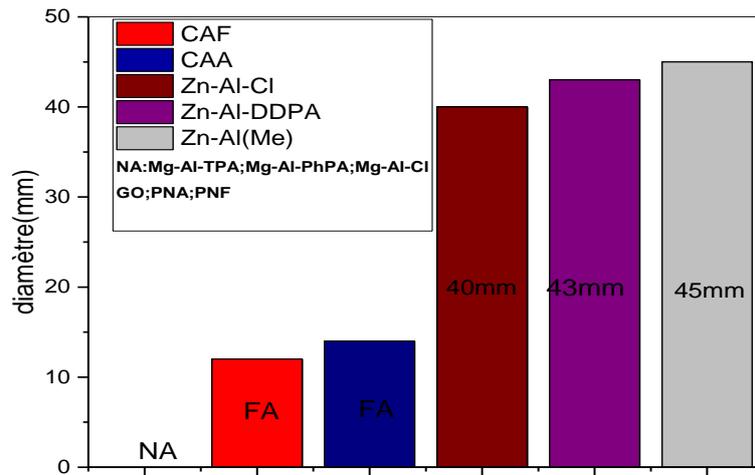


Figure 103: Histogramme représente les zones d’inhibition des souches bactériennes *d’Escherichia Coli*.

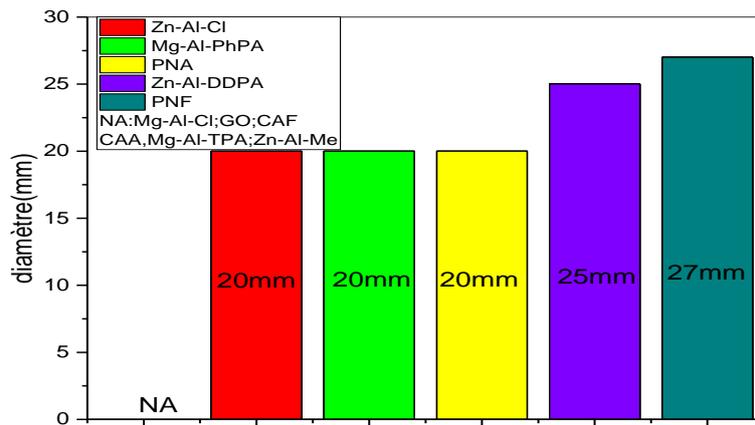


Figure 104: Histogramme représente les zones d’inhibition des souches bactériennes de la *Bacillus*.

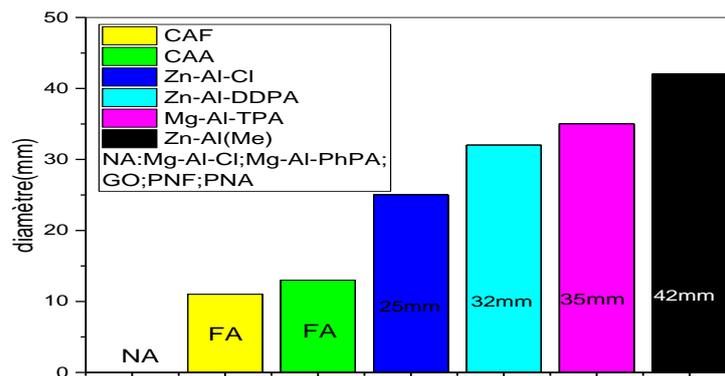


Figure 105: Histogramme représente les zones d'inhibition des souches bactériennes de la *Streptocoque*.

➤ Conclusion

Les hydroxydes de ZnAl/LDH sont des agents antibactériens efficaces pour les bactéries en raison des hydroxydes (-OH) et de la nature des cations métalliques, où Zn^{2+} est plus actifs, en raison de ses fortes caractéristiques oligodynamiques, ainsi que les matériaux hybrides qui offrent une élucidation antibactérienne prometteuse à la société.

Mg-Al/LDH ont une petite taille de cristallite que Zn-Al/LDH, ce qui réduit la capacité antibactérienne des sites.

L'activité antibactérienne des plantes naturelles et des charbons actifs sont considérablement influencées par la nature et la proportion des constituants qui entrent dans ses compositions.

Il a également été découvert que l'activité antibactérienne d'OG dépend de la dimension latérale, Il montre que la morphologie et la composition élémentaire sont étroitement liées à l'activité antibactérienne des nanomatériaux(OG)

References

- [1] J Yacoob, D. (2014). Sensitive and Selective Spectrophotometric Assay of Lead in Aqueous Solution. *Rafidain journal of science*, 25(1), 69-81.
- [2] Cabrera-Martín, A., Peral-Fernández, J., Vicente-Pérez, S., & Burriel-Martí, F. (1969). Reaction of mercury (II) and xylenol orange—I: Effect of the buffering media. *Talanta*, 16(7), 1023-1036.
- [3] Swoboda, B. (2007). Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier2.
- [4] T.W .Graham Solomons, B.Craig ; Chimie organique, Edition Modulo, 2000, Québec, p.66.
- [5] G. Degremont, (1996) 'Polyamines adsorbés sur silice, caractérisation physico-chimique. Application au traitement des eaux : étude préliminaire', Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologie de Lille.
- [6] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- [7] D.E.Nembury et al, *Anal. Chem.*, 62, 1159A, 1245A, 1990.
- [8] JEAN-PIERRE EBERHART 1^{ère} édition DNOD, Paris, 1997.
- [9] 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.
- [10] Reyes Perez, E. (2009). Chimie multiphasique des pesticides dans l'air: distribution et photoréactivité (Doctoral dissertation, Strasbourg).
- [11] Roussac, F., & Roussac, A. *Analyses chimiques. Méthodes et techniques instrumentales modernes*. 6^e édition. Dunod Ed., Paris, 462.
- [12] Amin, A., & Zareh, M. (1996). Xylenol orange as a new reagent for the colorimetric determination of selenium and tellurium. *Analytical letters*, 29(12), 2177-2189.
- [13] Belleza, O. J. V., & Villaraza, A. J. L. (2014). Ion charge density governs selectivity in the formation of metal–Xylenol Orange (M–XO) complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, 47, 87-92.
- [14] Karatepe, A., Soy lak, M., & Elçi, L. (2011). Determination of Cu, Fe, and Ni in Spices after Preconcentration on Diaion-HP 20 Resin as Their Zincon Complexes. *Clean–Soil, Air, Water*, 39(5), 502-507.
- [15] Morris, A. (1957). The use of zincon in the absorptiometric determination of mercury. *Analyst*, 82(970), 34-37.
- [16] Miyata, S. (1975). The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties—I: The Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$. *Clays and Clay Minerals*, 23(5), 369-375.
- [17] Abdulwaliyu, I., Arekemase, S. O., Adudu, J. A., Batari, M. L., Egbule, M. N., & Okoduwa, S. I. R. (2019). Investigation of the medicinal significance of phytic acid as an indispensable anti-nutrient in diseases. *Clinical Nutrition Experimental*, 28, 42-61.
- [18] Zhao, J., Fu, X., Zhang, S., & Hou, W. (2011). Water dispersible avermectin-layered double hydroxide nanocomposites modified with sodium dodecyl sulfate. *Applied clay science*, 51(4), 460-466.
- [19] Xu, J., Deng, H., Song, J., Zhao, J., Zhang, L., & Hou, W. (2017). Synthesis of hierarchical flower-like Mg_2Al-Cl layered double hydroxide in a surfactant-free reverse microemulsion. *Journal of colloid and interface science*, 505, 816-823.

References

- [20] Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F., & Montiel, A. (2008). Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of hazardous materials*, 156(1-3), 412-420.
- [21] Jastrzębski, W., Sitarz, M., Rokita, M., & Bułat, K. (2011). Infrared spectroscopy of different phosphates structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(4), 722-727.
- [22] Mandal, S., & Mayadevi, S. (2009). Defluoridation of water using as-synthesized Zn/Al/Cl anionic clay adsorbent: Equilibrium and regeneration studies. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 873-878.
- [23] Crepaldi, E. L., & Valim, J. B. (1998). Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications. *Química Nova*, 21(3), 300-311.
- [24] Zhu, R., Zhu, L., Zhu, J., Ge, F., & Wang, T. (2009). Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB–Al13 intercalated bentonites. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 1590-1594.
- [25] Rathnayake, S. I., Xi, Y., Frost, R. L., & Ayoko, G. A. (2016). Environmental applications of inorganic–organic clays for recalcitrant organic pollutants removal: Bisphenol A. *Journal of colloid and interface science*, 470, 183-195.
- [26] Lin, S.-T., Tran, H. N., Chao, H.-P., & Lee, J.-F. (2018). Layered double hydroxides intercalated with sulfur-containing organic solutes for efficient removal of cationic and oxyanionic metal ions. *Applied clay science*, 162, 443-453.
- [27] Islam, M. R., Guo, Z., Rutman, D., & Benson, T. J. (2013). Immobilization of triazabicyclodecene in surfactant modified Mg/Al layered double hydroxides. *RSC advances*, 3(46), 24247-24255.
- [28] Feng, Y., Li, D., Wang, Y., Evans, D. G., & Duan, X. (2006). Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn–Al layered double hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4), 789-794.
- [29] Delgado, R. R., De Pauli, C. P., Carrasco, C. B., & Avena, M. J. (2008). Influence of MII/MIII ratio in surface-charging behavior of Zn–Al layered double hydroxides. *Applied clay science*, 40(1-4), 27-37.
- [30] Zhou, J., Yang, S., Yu, J., & Shu, Z. (2011). Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water. *Journal of hazardous materials*, 192(3), 1114-1121.
- [31] Yan, Z., Zhu, B., Yu, J., & Xu, Z. (2016). Effect of calcination on adsorption performance of Mg–Al layered double hydroxide prepared by a water-in-oil microemulsion method. *RSC advances*, 6(55), 50128-50137.
- [32] Xu, J., Zhang, L., Li, D., Zhao, J., & Hou, W. (2013). Synthesis of Mg₂Al–Cl layered double hydroxide nanosheets in a surfactant-free reverse microemulsion. *Colloid and Polymer Science*, 291(11), 2515-2521.
- [33] Yan, Z., Zhu, B., Yu, J., & Xu, Z. (2016). Effect of calcination on adsorption performance of Mg–Al layered double hydroxide prepared by a water-in-oil microemulsion method. *RSC advances*, 6(55), 50128-50137.
- [34] Köhl, S., Friedrich, M., Armbrüster, M., & Behrens, M. (2012). Cu, Zn, Al layered double hydroxides as precursors for copper catalysts in methanol steam reforming–pH-controlled synthesis by microemulsion technique. *Journal of Materials Chemistry*, 22(19), 9632-9638.
- [35] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.
- [36] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American chemical society*, 80(6), 1339-1339.

References

- [37] Benamraoui, F. (2018). Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture (Doctoral dissertation).
- [38] Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2017). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1445-S1451.
- [39] Ligas, B., Warchoń, J., Skrzypczak, D., Witek-Krowiak, A., & Chojnacka, K. (2021). Valorization of Biomass Residues by Biosorption of Microelements in a Closed-Loop Cycle. *Waste and Biomass Valorization*, 1-17.
- [40] Muslim, A., Alam, P., Abubakar, S., Djuned, F., Ardiani, B., Rahmatika, F., & Hadibarata, T. (2020). Adsorption of Cu (II) by biosorbents from *Arenga pinnata* Merr fruit shell waste modified using ultrasound. *Journal of Materials and Environmental Science*, 11(8), 1209-1220.
- [41] Saka, C. (2012). BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with $ZnCl_2$. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24.
- [42] Alves, A. C. F., Antero, R. V. P., de Oliveira, S. B., Ojala, S. A., & Scalize, P. S. (2019). Activated carbon produced from waste coffee grounds for an effective removal of bisphenol-A in aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(24), 24850-24862.
- [43] Singha, B., & Das, S. K. (2012). Removal of Pb (II) ions from aqueous solution and industrial effluent using natural biosorbents. *Environmental science and pollution research*, 19(6), 2212-2226.
- [44] Saka, C. (2012). BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with $ZnCl_2$. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24.
- [45] Sido Pabyam M., G. M., Blin Joël, Some E.. 2009. Valorisation de résidus de biomasse en charbons actifs - Tests d'efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides. *Sud-Sciences et Technologies* (17) : 65-73.
- [46] Adebawale, K. O., Unuabonah, E. I., & Olu-Owolabi, B. I. (2008). Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions on tripolyphosphate-modified kaolinite clay. *Chemical engineering journal*, 136(2-3), 99-107.
- [47] Mahassene, M., M'hamed, K., Mohamed, K., Ali, M. B., & Villemin, D. (2016). The intercalation of Zn/Al HDL by diaminododecylphosphonic acid: synthesis and properties of absorption of cadmium. *Adv. Mater. Manu Charac.*, 6(1), 21-28.
- [48] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 755-765.
- [49] Zhou, H., Jiang, Z., Wei, S., & Liang, J. (2018). Adsorption of Cd (II) from aqueous solutions by a novel layered double hydroxide FeMnMg-LDH. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(3), 1-16.
- [50] Ramdani, A., Taleb, Z., Guendouzi, A., Kadeche, A., Herbache, H., Mostefai, A., Taleb .S, Deratani, A. (2020). Mechanism study of metal ion adsorption on porous hydroxyapatite: experiments and modeling. *Canadian Journal of Chemistry*, 98(2), 79-89.
- [51] Boulaiche, W., Hamdi, B., & Trari, M. (2019). Removal of heavy metals by chitin: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Water Science*, 9(2), 1-10.

References

- [52] Chiban, M., Soudani, A., Sinan, F., & Persin, M. (2011). Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly *Carpobrotus edulis* plant. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82(2), 267-276.
- [53] Zhu, Y., Xu, C., Zhang, N., Ding, X., Yu, B., & Xu, F. J. (2018). Polycationic synergistic antibacterial agents with multiple functional components for efficient anti-infective therapy. *Advanced Functional Materials*, 28(14), 1706709.
- [54] Hayouni, E. A., Abedrabba, M., Bouix, M., & Hamdi, M. (2007). The effects of solvents and extraction method on the phenolic contents and biological activities in vitro of Tunisian *Quercus coccifera* L. and *Juniperus phoenicea* L. fruit extracts. *Food chemistry*, 105(3), 1126-1134.
- [55] Ushimaru, P. I., Silva, M. T. N. d., Di Stasi, L. C., Barbosa, L., & Fernandes Junior, A. (2007). Antibacterial activity of medicinal plant extracts. *Brazilian Journal of Microbiology*, 38, 717-719.

Conclusion

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

En conclusion, nous nous sommes fixés la préparation des HDLs et de leurs matériaux hybrides issus du greffage des Acides phosphoniques : l'Acide 1,12-diaminododecylphosphonique, l'Acide taurinylphosphonique et l'Acide phosphonique phytique, Synthèse de l'oxyde de graphène par la méthode de Hummer, la préparation des biomatériaux à base d'Atriplex, des feuilles de figue et leurs charbons actifs.

Ces matériaux ont été testés comme adsorbants solide - liquide des cations Hg(II), Cd(II) Pb(II), Zn(II) et du propoxur. Les différents matériaux ont montré une bonne activité vis-à-vis de l'adsorption des dits cations et les résultats obtenus concordent bien avec les différents travaux réalisés auparavant.

Les paramètres optimaux obtenus pour la rétention du mercure(II) sont : à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 5$ le rendement est de $= 69\%$, pour $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, et pour la rétention de cadmium (II) : à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5$; $R = 73\%$.

Les rendements de rétention de Propoxur atteint 64% par Zn-Al(Co) et 80% par Zn-Al(Me) et les paramètres optimaux sont : à $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$, $m_{\text{adsorbant}} = 0.1\text{g}$.

Les paramètres optimaux obtenus pour la rétention du mercure(II) et de cadmium (II) par l'oxyde de graphène sont : à $T = 25^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 5,5-5,8$, $m_{\text{adsorbant}} = 0.05\text{g}$. le rendement est de 78% et 82% respectivement.

Les paramètres optimaux obtenus de la biosorption de Zn(II) par les biosorbants (PNA,PNF,CAA,CAF) sont similaires à celle des ions plomb : $T = 25^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0.05\text{g}$. Atteignent l'équilibre après 15 min de contact.

Les paramètres thermodynamiques nous ont confirmé le caractère spontané et exothermique des différentes adsorptions réalisées.

La rétention de ces ions est décrite par le modèle du pseudo-second ordre. La modélisation de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les résultats d'adsorption sur les matériaux utilisés.

Les résultats de l'activité antibactérienne des matériaux étudiés contre les bactéries Gram négatif (*E.coli* ATCC 25922), Gram positif (*Bacillus* ATCC 25922) et (*Streptocoque* ATCC 25922), montrent que les agents qui donnent des résultats, semblent être prometteurs dans le domaine biologique.

Conclusion générale et perspectives

Perspectives

Les résultats obtenus nous permettent de prévoir l'utilisation des HDLs et leurs homologues greffés ainsi que des biosorbants, dans le domaine des traitements des eaux. Ceci va nous amener à étendre nos recherches vers d'autres HDLs.

Pour les mener à bien, ces travaux nécessiteront :

- Greffage de nouvelles molécules sur différents matériaux pour améliorer les résultats obtenus.
- Une étude de sélectivité pourra se faire en utilisant de différents matériaux avec différents effluents.
- Une étude synergique qui a été initiée pourra être menée avec d'autres HDL et d'autres proportions
- Préparation un charbon actif magnétique pour améliorer les résultats obtenus.
- Préparation des oxydes mixtes
- Préparation des matériaux composites

Production scientifique

➤ **Publication internationale :**

1. « *Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnAl-LDH with the diaminododecylphosphonic acid intercalation. South Asian J Exp Biol; 11 (5): 600-604; 2021 [DOI: 10.38150/sajeb.11(5).p600-604]* »
2. *Spectrophotometric study of Solvent extraction of Pb (II) and Cd (II) by aminoocetyl diphosphonic acid [version 1; peer review: awaiting peer review] F1000Research 2021, 10:1140 <https://doi.org/10.12688/f1000research.54030.1>*

➤ **Séminaires :**

- The First international Congress On Biotechnologies for sustainable development CIBDD 2017, Boumerdès 24-25 October . Algeria
- La Deuxième Journée Scientifique des doctorants ,21 décembre 2017, Sidi Bel Abbes, Algérie .
- 1^{ère} Ecole d'hiver de formation sur « l'analyse de Cycle de vie et l'éco-conception » organisée le 18 et 19 février 2018 – université de boumerdès . Algérie.
- Journée de Chimie Appliquée et Matériaux le 17 avril 2018 à Aine Temouchent. Algérie.
- Séminaire national sur la sécurité Alimentaire se Développement Durable à organisé à USTHB (Alger) le 23 Avril 2019.
- Premier séminaire national de l'environnement et des phénomènes de transport à Média le 03-03 2019
- The 1st International Conference of Environmental Biotechnology and Biodiversity (ICEBB 2021), held online on 14–16 December 2021
- Journée d'étude Sur la Génie des Procédés organisé le 18 juin 2019 par la faculté des sciences et technologie de l'université Mustapha Stambouli de Mascara
- Webinaire en ligne : Les Objectifs de Développement Durable après la Pandémie du COVID-19, Organisée les journées de 13 et 14 Mai 2020, par l'Association nationale, Eco-conception , Analyse de Cycle de Vie et Développement Durable (ANEADD ; Boumerdes

- The first international symposium (environment and sustainable 10 février 2020, université de Relizane
- The 3rd edition of the PhD students, Day, université de Sidi Bel Abbas
- Une Formation sur l'Eco-Conception et l'Analyse de Cycle de Vie le 18 et 19 février 2018 à Boumerdès.
- Formation en ligne : The Article Publishing Process: An Elsevier Author Workshop, at Africa, on Monday 01 June, 2020
- the first international seminar : Impact of Covid19 on the environment '30 th&31 st December 2020, University of Saad Dahlab Blida 1 Fundamental and Applied Physics Laboratory FUNDAPL.
- Webinaire en ligne : Step -by -Step Guide on how to prepare a successful paper – Algeria ,Mar 16,2021 ,AD webinars ,springer nature.
- the 1st international Conference on Chemical matters and Environment Preservation IC-CMEP'22 March 09-10, 2022, Ouargla.

Résumé

Ce présent travail se subdivise en trois principales parties. La première partie consiste en la préparation des HDLs et les greffés par des Acide phosphoniques , Synthèse de l'oxyde de graphène (OG), et préparation des charbon actif à base des biomatériaux .

La caractérisation des produits à été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (DRX, FTIR, UV,..) et physicochimique (pH-métrie). En seconde partie, les matériaux ainsi obtenus ont été testés vis-à-vis de la rétention des ions Pb(II),Cd(II),Hg(II),Zn(II) et propoxur et ont montré une très bonne activité .

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

L'étude thermodynamique nous a confirmé le caractère spontané et exothermique des différentes adsorptions

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

Mots clés : HDL, Acide phosphonique, Greffage, oxyde de graphène, Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , pesticide, adsorption, biomatériau, activité biologique

ABSTRACT

This present work is subdivided into three main parts. The first part consists in the preparation of LDH and grafted by phosphonoid Acids, Synthesis of Graphene Oxide (GO), and preparation of activated carbon based on biomaterials. The characterization of the products was carried out by different spectrometric (DRX, FTIR, UV, ..) and physicochemical (pH-metry) methods. In the second part, the materials thus obtained were tested with regard to the retention of Pb (II), Cd (II), Hg (II), Zn (II) and propoxur ions and showed very good activity. The rise in temperature had a detrimental effect confirming the exothermic phenomenon of adsorption following the L-type isotherm and second order kinetics.

The thermodynamic study confirmed the spontaneous and exothermic nature of the various adsorptions.

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

Key words: LDH, phosphonic Acids, grafting, Graphene Oxide, Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , pesticide, sorption biomaterial, biological activity.

المخلص

ينقسم هذا العمل الحالي إلى ثلاثة أجزاء رئيسية. يتكون الجزء الأول من تحضير HDLs وتطعيمها بأحماض الفوسفونويد ، وتحضير الكربون المنشط على أساس المواد الحيوية.

تم إجراء توصيف المنتجات باستخدام طرق طيفية مختلفة (DRX ، FTIR ، UV ، ..) وطرق فيزيائية كيميائية (قياس الأس الهيدروجيني). في الجزء الثاني ، تم اختبار المواد التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة فيما يتعلق بالاحتفاظ بأيونات (Pb (II) و (Cd (II) و (Hg (II) و (Zn (II) و propoxur وأظهرت نشاطاً جيداً جداً. كان لارتفاع درجة الحرارة تأثير ضار مؤكداً على ظاهرة الامتصاص الطاردة للحرارة بعد الخواص الحركية من النوع L والحركية من الدرجة الثانية.

أكدت الدراسة الديناميكية الحرارية الطبيعة التلقائية والطاردة للحرارة لمختلف الامتزازات

الجزء الثالث هو اختبار هذه المواد كمثبطات للبكتيريا.

الكلمات المفتاحية: HDL ، حمض فوسفونيك ، تثبيت ، أكسيد الجرافين: Zn^{2+} ، Pb^{2+} ، Hg^{2+} ، Cd^{2+} ، أيونات ؛ مبيد ، الامتزاز ، النشاط البيولوجي، المواد الحيوية.