

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université de Saida Dr MOULAY Tahar



N° d'Ordre

كلية العلوم

Faculté des Sciences

الكيمياء قسم

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

Synthèse de matériaux et leurs dérivés. Applications à la rétention du Zn^{2+} , la fuchsine basique et à l'activité antibactérienne.

Présenté par :

M^{lle} FANTROUSSI Imane
M^{lle} REZZOUG Kheira Imene

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président MEDJAHED Baghdad
Examinatrice ZAOUI Fatiha
Examinateur AMMAM Abdelkader
Rapporteur KAID Mhamed

MCA Université
MCA Université
MCA Université
Pr Université

Année universitaire 2021/2022

Dédicace

A mon cher père qui m'encourage et aucune dédicace ne peut exprimer l'amour, l'appréciation et le respect que j'ai pour lui.

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

A mon cher frère *Yacine*

A mes chères sœurs *Bouchra* et *Rihem*

A mon beau-frère *Fathi*

A mon fiancé *Oussama*

A tout ma famille de Saïda et Tlemcen

A toutes les personnes proches de mon cœur

Imane ...

Dédicace

A mon cher père qui m'encourage et aucune dédicace ne peut exprimer l'amour, l'appréciation et le respect que j'ai pour lui.

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

A mes chers frères *Mustapha* et *Walid*

A mes chères sœurs *Intissar* et *Amina*

A mes chères copines

A toutes les personnes proches de mon cœur

Imene ...

Remerciement

Avant tout nous tenons à remercier Dieu qui nous à donner la volonté, la force et le courage pour achever ce mémoire.

Nous tenons à exprimer notre profond respect et nos remerciements les plus sincères à notre Encadrant ***Mr Kaid M'hamed***, professeur à l'université de Saida pour son expertise, sa disponibilité permanente, ses commentaires constructifs et sa guidance qui ont été essentiels à la réalisation de ce travail.

Nous voudrions remercier ***Mr MDJAHED Baghdad*** pour l'honneur qu'il nous fait pour préside ce jury.

Nous sommes très honorées par la présence de l'ensemble du jury de ce mémoire : ***Mme Zaoui Fatiha***, Maitre des conférences A, pour avoir accepté de l' examiner

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

Un grand merci à la docteure Hanene Ziani pour leur aide, soutien, sympathie et enthousiasme

Nous désirons aussi remercier les enseignants du département de chimie de la faculté des sciences de l'Université de Moulay Tahar de Saida, qui nous ont fourni les outils nécessaires tout au long de notre cursus universitaire.

Finalement, toute notre gratitude va à nos parents, nos frères, nos sœurs et nos amis qui n'ont jamais douté de nous et qui nous ont aidé et encouragé tout le long de nos études.

ABREVIATIONS

OMS: Organisation mondiale de la santé

HDL: Hydroxyde Double Lamellaire

M²⁺: Cation divalent

M³⁺: Cation trivalent

q_e: 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_m: quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide

b: Constante de Langmuir

R_L: Facteur de séparation

K_F: Constante d'équilibre de Freundlich

V_m: Volume adsorbé au complètement de la monocouche

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

t: Temps de contact

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

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

h: Vitesse de sorption initiale

K_d: Coefficient de distribution

R: Constante des gaz parfaits

T: Température

ΔH°: Enthalpie standard

ΔS°: Entropie standard

ΔG°: Energie libre standard

E: Energie de l'état excité

E₁: Energie à l'état fondamental

h: Constante de Planck

υ: Fréquence de la radiation

c: Vitesse de la lumière

I: Intensité du faisceau émergent

I₀: Intensité du faisceau incident

A: Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire

l: Longueur du trajet optique dans la solution traversée

C: Concentration molaire de la solution

UV-Vis: Spectroscopie ultraviolette et visible

R: Rendement

pH : potentiel hydrogène

DDPA: acide diamino dodecylphosphonique

D_L : dose létale

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Numéro de page
01	Propriétés physico-chimique du zinc	05
02	Caractéristiques de la fuchsine	10
03	Exemples d' HDL naturel (n) et synthétique(s)	17
04	Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	30
05	les deux groupes de bactéries sont mis en évidence par la coloration de gram...	47
06	Réactifs utilisés	52
07	Matériels utilisés	51
08	Caractéristiques de l'acide diaminododecylphosphonique	58
09	Paramètre de Cinétique de pseudo premier-ordre de fuchsine	70
10	Paramètre de Cinétique de pseudo second-ordre de fuchsine	70
11	Paramètres thermodynamiques de la rétention de la fuchsine basique à 298 K	71
12	Paramètre de Cinétique de pseudo premier-ordre du Zn	80
13	Paramètre de Cinétique de pseudo second-ordre du Zn	80
14	Paramètres thermodynamiques de la rétention de Zn^{2+} à 298 K	81
15	Résultats des tests antibactériens des matériaux adsorbants contre les taches Bactérienne	89

LISTE DES FIGURES

Figures	Titres	Numéro de page
Figure 01	Hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}4H_2O$)	07
Figure 02	Combinaisons possibles entre cations métalliques constitution du feuillet HDL	15
Figure 03	Les paramètres de maille d'un HDL	16
Figure 04	Représentation schématique de l'échange anionique d'HDL	18
Figure 05	Principe de la reconstruction « Effet mémoire »	18
Figure 06	les méthodes usuelles des HDLS	19
Figure 07	Principaux domaines d'applications des HDLs	21
Figure 08	Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau	25
Figure 09	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll	27
Figure 10	Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde	33
Figure 11	Faisceau de rayonnement UV	35
Figure 12	Exemples de bactéries couramment rencontrées dans la nature	40
Figure 13	La morphologie bactérienne	42
Figure 14	Ni-Fe-SO ₄ HDL	48
Figure 15	Dispositif expérimental des hydroxydes doubles lamellaire	49
Figure 16	Ca-Fe HDL	50
Figure 17	Spectre FTIR du Ni-Fe-SO ₄ HDL	51
Figure 18	Spectre FTIR du Zn-Ca – Fe HDL	51
Figure 19	L'acide diamino dodecylphosphonique DDDPA	52
Figure 20	Spectre FTIR du Ni-Fe-DDPA	54
Figure 21	Spectre FTIR du Zn-Ca-Fe-DDPA	55
Figure 22	Courbe d'étalonnage de la fuchsine ; T=25°C	57
Figure 23	Effet de la vitesse d'agitation d'extraction de la fuchsine basique	58
Figure 24	L'effet de masse sur l'extraction de la fuchsine basique	59
Figure 25	Effet de la concentration sur l'extraction de la fuchsine basique	59
Figure 26	Effet de PH de sur l'extraction de la fuchsine basique	60
Figure 27	Effet de la force ionique sur l'extraction de la fuchsine	61
Figure 28	Effet de la température sur l'extraction de la fuchsine basique	61

Figure 29	Isotherme d'adsorption de la fuchsine basique	62
Figure 30	Linéarisation d'isotherme de Langmuir du la fuchsine basique	62
Figure 31	Linéarisation d'isotherme de Freundlich du la fuchsine basique	63
Figure 32	Cinétique de pseudo premier-ordre de la fuchsine basique	63
Figure 33	Cinétique de pseudo second-ordre de la fuchsine basique	64
Figure 34	Ln Kd en fonction de 1/T de la fuchsine basique	65
Figure 35	Courbe d'étalonnage de Zn ²⁺	66
Figure 36	Effet de la vitesse d'agitation d'extraction de Zn ²⁺	67
Figure 37	L'effet de masse d'extraction de Zn ²⁺	68
Figure 38	L'effet de concentration de la rétention de Zn ²⁺	68
Figure 39	L'effet de pH de la rétention de Zn ²⁺	69
Figure 40	Effet de sel de la rétention de Zn ²⁺	69
Figure 41	Effet de la température de la rétention de Zn ²⁺	70
Figure 42	Isothermes de l'adsorption de la rétention de Zn ²⁺	70
Figure 43	Linéarisation d'isotherme de Langmuir de la rétention de Zn ²⁺	71
Figure 44	Linéarisation d'isotherme de Freundlich de la rétention de Zn ²⁺	71
Figure 45	Cinétique de pseudo premier-ordre du Zn ²⁺	72
Figure 46	Cinétique de pseudo second-ordre du Zn ²⁺	72
Figure 47	Ln Kd en fonction de 1/T du Zn ²⁺	73
Figure 48	Spectre IRTF Zn-Ca-Fe 700C°	83
Figure 49	Spectre IRTF Zn-Ca-Fe –Acétone	84
Figure 50	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre Staphylococcus aureus	76
Figure 51	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre l'Escherichia.Coli	76
Figure 52	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre Pseudomonas aeruginosa	77

Liste Schéma

Schéma 01	Structure du colorant de fuchsine basique	10
Schéma 02	Structure de brucite $Mg(OH)_2$	16
Schéma 03	Structure d'un hydroxyde double lamellaire.	17
Schéma 04	Le phénomène d'adsorption.	28
Schéma 05	L'adsorption physique	29
Schéma 06	Principe d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.	41
Schéma 07	Principe d'un spectrophotomètre à double-faisceau.	42
Schéma 08	Structure L'orange de xylénol.	42
Schéma 09	Structure de l'orange de xylénol solide (sel de tétrasodium) et en solution à pH=4,5.	43
Schéma 10	Structure de la molécule de l'acide diamino dodecylphosphonique.	57

Résumé

Ce présent travail se subdivise en trois principales parties. La première partie consiste en la synthèse des HDLs et leur matériau hybride issus du greffage par des acide diaminododécylphosphonique.

En seconde partie, les matériaux ainsi obtenus ont été testés vis-à-vis de la rétention des ions Zn(II) et de la fuchsine basique. Pour le matériau hybride, Dans les conditions opératoires suivantes : $[Zn^{2+}]_{aq} = 10^{-4}M$, $pH=6,44$, $T=20^{\circ}C$ et 100 mg, le rendement de rétention a atteint 73%.

Le rendement de rétention de la fuchsine a atteint 90% utilisant la phase HDL sous les conditions optimales : $[fuchsine] = 10^{-4}M$, $pH=6$, $T=20^{\circ}C$ et 100 mg

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, Zn^{2+} , fuchsine basique, adsorption, activité biologique

ABSTRACT

This work is divided into three main parts. The first part consists of the synthesis of HDLs and their derivative grafted with diaminododecylphosphonic acid.

In the second part, the materials thus obtained were tested with regard to the retention of Zn^{2+} ions and alkali fuchsine. For the hybrid material, under the operating conditions [Zn^{2+}] aq = $10^{-4}M$, pH=6,44 , T=20°C et 100 mg, the retention yield reached 73%.. The yield of retention of alkali fuchsine attained 90% using LDH.

The rise in temperature had a disadvantageous effect, confirming the exothermic phenomenon of adsorption which follows the L-type isotherm and second-order kinetics.

The thermodynamic study confirmed the spontaneous and exothermic character of the different adsorptions

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

Keywords: LDH, phosphonic acid, grafting, Zn^{2+} , alkali fuchsine, adsorption, biological activity

الملخص

هذا العمل مقسم إلى ثلاثة أجزاء رئيسية. يتكون الجزء الأول من تخليق HDLs والمواد الهجينة الناتجة عن التطعيم بحمض ديامينوديسيلفوسفونيك.

في الجزء الثاني ، تم اختبار المواد التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة فيما يتعلق بالاحتفاظ بأيونات الزنك (II) والفوكسين الأساسي. بالنسبة للمادة المهجنة ، في ظل ظروف التشغيل التالية: $[Zn^{2+}]_{aq} = 10^{-4} M$ ، الأس الهيدروجيني = 6.44 ، $T = 20$ درجة مئوية ، و 100 مجم ، وصل معدل الاحتفاظ إلى 73٪. وصل معدل الاحتفاظ بالفوكسين إلى 90٪ باستخدام مرحلة HDL في ظل الظروف المثلى: $[fuchsin] = 10^{-4} M$ ، ودرجة الحموضة = 6 ، و $T = 20$ درجة مئوية و 100 مجم كان لارتفاع درجة الحرارة تأثير ضار ، حيث أكد ظاهرة الامتصاص الطاردة للحرارة التي تتبع الحركية من النوع L والحركية من الدرجة الثانية.

أكدت الدراسة الديناميكية الحرارية الطابع العفوي والطارده للحرارة للامتزازات المختلفة الجزء الثالث هو اختبار هذه المواد كمتبطات للبكتيريا.

الكلمات الرئيسية: HDL ، حمض الفونسفونيك ، التطعيم ، Zn^{2+} ، الفوشسين الأساسي ، الامتزاز ، النشاط البيولوجي

Table des matières

Introduction générale	01
PARTIE A REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I Aspects théoriques des effluents	
Introduction	04
I. Le zinc	04
I. 1. Généralités	04
I. 2. Définition	04
I.3. Propriétés physico-chimiques	05
I.4. Propriétés biochimiques	06
I.5. Applications	06
I.6. Toxicité du zinc	08
II .Colorant	09
II.1. Introduction	09
II.2. Définition d'un colorant	09
II.3. Application des colorants	09
II.4. Colorant étudié	10
II.5. La fuchsine	10
II.6. Toxicité des colorants	11
Chapitre II Généralité sur les hydroxydes doubles lamellaires	
II.1. Introduction	16
II.2. Historique de la découverte des HDL	16
II.3. Description structurale	17
II.4. Nature des cations métalliques	18
II.5. Composition et description du domaine interlamellaire	19
II.6. Les paramètres de maille	20
II.7. Méthodes de synthèses	20
II.8. Les propriétés des HDLs	23
II.9 Applications	24
Conclusion	25
Chapitre III : Revue bibliographique sur l'adsorption	
III.1 Introduction	29
III.2 Définition de l'adsorption	29
III.3 Types de l'adsorption	30
III.4 Description du mécanisme d'adsorption (cinétique)	31
III.5 Les facteurs influençant l'adsorption	32
III.6 Isotherme d'adsorption	33
III.7. Applications de l'adsorption	37
Conclusion	37
Chapitre IV Spectroscopie ultraviolette	
IV.1. Introduction	40
IV.2. Définition	40
IV.3. Principe	40
IV.4. Loi de Beer_Lambert	41
IV.5. Spectrophotomètres mono-faisceau	42

IV.6. Spectrophotomètres à double faisceau	43
IV.7 Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie	43

Chapitre V Activité antibactérienne

Introduction	47
V.2 Définition des bactéries	47
V.3 Classification bactérienne	47
V.4 La morphologie bactérienne	49
V.5 Infection bactérienne	49
V.6 L'effet antibactérienne	50
V.7 Halo test	50
Conclusion	50

PARTIE B ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre I Réactifs et matériels utilisés

Introduction	52
I.1 Réactifs chimiques utilisés	52
I.2 Matériels et verreries utilisés	53
I.3 Préparation des solutions	53

Chapitre II Synthèse et caractérisation des matériaux

II.1. Synthèse de la phase HDL NiFe	55
II.2. Préparation d'HDL Zn-Ca-Fe	56
II.2. Cratérisation des HDLs	57
II.3. Préparation de l'acide diaminododecylphosphonique	58
II.4. Greffage (DDPA)	60
II.5. Greffage des HDLs par l'acide diaminododecylphosphonique(DDPA)	60

Chapitre III Etude paramétrique de la rétention des effluents

Introduction	63
Etude paramétrique de la rétention de la fuchsine basique	
III.1. Etude paramétrique de la fuchsine basique	63
III.2. Etudes paramétrique de la fuchsine basique par Ni-Fe-SO ₄ non greffé	63
III.3 Isothermes de l'adsorption	67
III.4 Modèles cinétiques	69
III.5 Etude thermodynamique	71
Etude paramétrique de la rétention du Zn ²⁺	
III.1 Courbe d'étalonnage	72
III.2. Etudes paramétrique de Zn ²⁺ par Ni-Fe-SO ₄ greffé par DDPA	72
III.3. Isothermes de l'adsorption	77
III.4 Modèles cinétiques	79
III.5 Etude thermodynamique	80

Chapitre IV Activité biologique

Introduction	83
IV.1 Matériels chimiques	83
IV.2 Souches bactériennes	84
IV.3 Milieux de culture	84
IV.4 Ensemencement	84
IV.5 Dépôts des matériaux	85
IV.6 La lecture des résultats	85
Conclusion générale	90

Introduction

générale

Introduction générale

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel.

Les polluants qui altèrent la qualité des eaux sont divers et diversifiés notamment les métaux lourds et colorants largement employés dans plusieurs domaines [1]. La toxicité remarquablement élevée de ces effluents à inciter les services chargés de la protection de l'environnement à normaliser leurs concentrations dans l'eau afin de réduire leur impacts.

Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (zinc, cuivre, ...) à faible concentration, ils sont toxiques à fortes doses alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium, mercure,....).

L'utilisation accrue des différents colorants dans de nombreux secteurs industriels (automobile, papeterie, textile, plastique, cosmétiques, alimentation....)[2] où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées, entraîne une grande quantité de rejets qui peuvent causer des problèmes environnementaux et de santé.

Ce qui a incité beaucoup de chercheurs à se pencher sur l'élimination ou du moins la limitation de ces rejets par différents procédés (la coagulation, la précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption). Les hydroxydes doubles lamellaires, des argiles anioniques avec une grande capacité d'échange d'anions et une capacité de régénération, peuvent être utilisées comme adsorbants [3].

L'objectif de ce travail est de synthétiser une phase HDL et son matériau hybride issu du greffage d'un acide diaminododecylphosphonique à cette phase et de les tester vis-à-vis de la rétention d'un colorant, d'un cation métallique et comme inhibiteur bactérien

Ce manuscrit se compose de deux parties

Partie A : étude bibliographique qui comporte cinq principaux chapitres.

- Dans le premier chapitre, nous citons des généralités sur les métaux lourds et les colorants, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé
- Dans le second chapitre, nous présentons, Les argiles anioniques
- Le troisième chapitre est consacré au phénomène d'adsorption.
- Le quatrième chapitre présente la spectroscopie d'absorption moléculaire UV/V
- Le cinquième chapitre une étude bibliographique sur Les biomasses bactériennes.

La deuxième partie est : « étude expérimentale », dans laquelle sont présentés les résultats relatifs à:

Introduction générale

- ✓ La préparation et la synthèse des matériaux (HDLs)
- ✓ Etude paramétrique de la rétention de la fuchsine basique et du Zn^{2+}
- ✓ Application antibactérienne

Et enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives

Références bibliographiques

- [1] Haneche, A., & Hafsi, S. (2017). Evaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale.
- [2] Hayam, A. Z. I., & BOUDAUD, N. (2021). Adsorption d'un colorant anionique sur Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) (Doctoral dissertation, universite Ahmed Draia-ADRAR).
- [3] Zhao, L. (2016). Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate (Doctoral dissertation, Limoges).

Partie A:
Revue
bibliographique

Chapitre I : Aspects théoriques des effluents

Introduction

Les effluents industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels [4]. Ces rejets sont hétérogènes, leurs compositions chimiques changent en fonction du procédé mis en œuvre et spécialement du domaine industriel. Ils regroupent un grand nombre de polluants chimiques de natures différentes: polluants organiques (hydrocarbures, colorants, pesticides...) et inorganiques (métaux lourds, radioéléments, fluorures, phosphore...) à divers degrés de toxicité.

I. Le zinc

I. 1. Généralités

Le zinc est un élément essentiel et indispensable pour la santé de l'être humain et pour l'ensemble des organismes vivants, d'où l'interaction relativement complexe entre cet élément et l'environnement; du fait qu'il appartient à la famille des métaux lourds "densité = 7,13 g/cm³". Le terme "métaux lourds" se rapporte aux éléments de densité supérieure à 5 g/cm³.

I.2. Définition

Élément de numéro atomique Z=30, le zinc est un métal dur d'un blanc bleuâtre, 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. Il est utilisé dans de nombreux alliages, pour la fabrication de pigments de teinture, de vernis, et même comme raticide et dans la fabrication de produits phytosanitaires.

Il est bon conducteur d'électricité [5], utilisé dans de nombreux alliages (laiton, maillechort, etc...), en galvanoplastie pour la protection de l'acier et un élément important des batteries électriques. Le sulfure est utilisé pour la réalisation de scintillateurs et d'écrans fluorescents .

Le zinc appartient au sous-groupe secondaire IIB. C'est un élément dont l'orbitale atomique d est complètement occupée. Il a comme configuration électronique de la dernière couche $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$.

Le sous-groupe du zinc (IIB) diffère des éléments des autres sous-groupes de cette partie du tableau périodique par la facilité avec laquelle ces corps simples fondent et se volatilisent : ils ont des températures de fusion beaucoup plus basses que le cuivre, l'argent et

l'or [6], et des températures d'ébullition beaucoup plus basses que le Gallium, l'Indium et le Thallium ; éléments qui les suivent dans leur période respective. La stabilité à l'air, à la température ordinaire, est un autre trait caractéristique du zinc. Il est malgré tout oxydé à l'air et à température modérée

I.3. Propriétés physico-chimiques

Le zinc est un solide blanc, cassant à froid, malléable et ductile entre 100°C et 150°C. C'est un métal réducteur amphotère. Assez électropositif, il est facilement attaqué par les acides avec production d'hydrogène pour les acides non oxydants. Il déplace de leurs solution salines les métaux moins électropositifs (cuivre, plomb, argent). A l'air humide, il se couvre d'une couche protectrice d'hydrocarbonate [7].

Tableau 01. Propriétés physico-chimique du zinc [5, 6, 8].

Nombre atomique	30
Configuration électronique de la couche de valence	3d ¹⁰ 4s ²
Masse atomique	65,39
Densité (g/cm ³)	7,13
Isotopes stables	64, 66, 67, 68,70
Point de fusion (°C)	419,5
Point d'ébullition (°C)	906
Potentiel d'ionisation (ev) 1 ^{er} 2 ^{ème}	9,39 17,89
Electronégativité	1,7
Potentiel normal / H ₂ Zn ²⁺ /Zn (v)	-0,763
Rayon atomique (A°)	1,31
Rayon ionique (A°)	0,74
Résistivité à 20°C (micro Ohm /Cm)	5,92
Capacité calorifique (cal / g °C)	0,091
Tension de vapeur à 103,3°C	1,3 x 10 ⁻⁷ Pa

I.4. Propriétés biochimiques

Nous savons aujourd'hui que toutes les formes de vie sur la terre ont évolué en présence de concentrations naturelles en zinc. En raison de sa disponibilité pour les organismes vivants (bio disponibilité) et de ses caractéristiques, le zinc a été utilisé par la nature pour jouer un rôle spécifique dans diverses réactions biologiques. Il est par conséquent un élément essentiel pour toute forme de vie depuis le plus petit organisme jusqu'à l'être humain. Lorsque leurs exigences cellulaires en ces éléments sont satisfaites, ces organismes peuvent croître et se développer de façon optimale. Tandis que la consommation trop faible en ces éléments essentiels pose des problèmes de carence et des effets défavorables peuvent être observés tels que la réduction des sensations de goût et d'odorat, des troubles de la peau, une léthargie mentale ainsi qu'une diminution de la fertilité. Le zinc est par exemple vital pour le fonctionnement correct de plus de 200 enzymes, pour la stabilisation de l'ADN et l'expression des gènes, ainsi que pour la transmission des signaux du système nerveux. [9].

Le corps humain contient 2 à 3 g de zinc (pour 7 g de fer), que l'on trouve partout dans le corps mais avec toutefois des concentrations plus élevées dans les muscles, le foie, les reins, les os et la prostate.

Les émissions de zinc dans l'atmosphère se chiffraient à env. 314000 tonnes en 1975, mais ces chiffres ont baissé depuis. Environ 100000 tonnes migrent chaque année dans les eaux des océans. Un excès de dose ($> 140 \mu\text{g/l}$) produit des effets nocifs, impliquant des tests d'écotoxicité sur les organismes atteints. L'inhalation de vapeurs d'oxyde de zinc peut provoquer la "fièvre des fondeurs" qui se manifeste par les symptômes suivants: excès fébrile, douleurs, fatigue, frissons, transpiration abondante. D'importantes quantités de sels de zinc provoquent des brûlures. L'intoxication aiguë peut être causée par des aliments aigres ayant séjourné trop longtemps dans des récipients en zinc. Il provoque aussi des Nécroses, chloroses et inhibition de la croissance pour les végétaux.

I.5.Applications

Le zinc est particulièrement apprécié dans différents secteurs où ses caractéristiques chimiques et physiques lui permettant d'être associé à de nombreuses applications. Il bénéficie d'une réputation « métal écologique ».

I. 5 .a- Principales applications

* Galvanisation

Le zinc sous forme métallique est principalement utilisé comme revêtement protecteur contre la corrosion du fer et des aciers à cause de sa température de fusion relativement basse, une couche de zinc est obtenue par immersion de l'acier dans un bain de zinc fondu, alors l'acier est dit galvanisé.

* Electrozingage

Protection d'un objet par dépôt d'une couche de zinc grâce à une électrolyse

* Métallisation directe

Projection au pistolet de métal fondu (procédé shoop) ou peintures antirouille, contenant de zinc qui est sacrifié pour protéger cathodiquement une installation en acier.

* Anodes sacrificielles

Cette application découle des positions relatives du potentiel standard du zinc ($E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,7 \text{ V}$) et du fer ($E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$) et du faible coût du métal. Le zinc joue le rôle de l'anode lorsqu'un conducteur le relie au fer ou à l'acier.

* Bâtiment

Le zinc laminé est utilisé pour la couverture (toiture) dans le bâtiment du fait de sa bonne résistance à la corrosion. Il est aussi employé pour construire des accessoires d'évacuation des eaux pluviales et les gouttières.

I. 5 .b - Autres applications

- La poussière de zinc est utilisée pour la fabrication de l'aniline, la cémentation des métaux précieux, la purification des solutions d'électrolyses, comme agent réducteur dans la fabrication du formaldéhyde...
- Au début des années 80, aux états unis, les pièces de 1 cent qui étaient traditionnellement en cuivre, ont été remplacée par les pièces de zinc recouvertes de cuivre. La consommation de ces pièces est particulièrement importante, plusieurs milliers de tonnes par an, du fait de la tradition de jeter ces pièces dans les fontaines.
- Sel, poudre et Zn laminé utilisés comme les anodes des piles salines. Dans ces piles, le pôle négatif est en zinc. Dans le cas des piles salines cylindriques, l'électrolyte est du chlorure de zinc, le pôle négatif est constitué par un alliage de zinc et du plomb à 0,2 %. Pour les piles alcalines, dans lesquelles l'électrolyte est KOH le pôle négatif, axiale, est constitué par un crayon de zinc entouré d'un aggloméré de poudre de zinc.
- Oxyde de zinc: de couleur blanche, généralement préparé par oxydation des produits de récupération et de déchets de zinc après vaporisation de zinc. Il entre dans la

fabrication des caoutchoucs et pneumatique car il accélère la vulcanisation et améliore la résistance à l'usure du caoutchouc, il est aussi utilisé dans la fabrication des peintures, en agriculture et l'alimentation animale (oligo-élément), en pharmacie (élément cicatrisant), les parafoudres moyenne tension du réseau électrique...

- Autres dérivés du zinc : Le sulfate de zinc $ZnSO_4$ est employé dans le textile comme coagulant des bains, pigment blanc destiné à la peinture et comme électrolyte de la pile Daniell. Le sulfure de zinc ZnS est blanc phosphorescent, il entre dans la composition d'enduit d'écrans de télévision. Le chlorure de zinc est utilisé en galvanisation et entre dans l'industrie du bois où il protège contre les attaques des insectes [10].

I.6.Toxicité du zinc

Le zinc est un élément essentiel pour la croissance et la survie du corps humains. En revanche, de fortes concentrations en zinc peuvent nuire à la santé humaine [11]. Lorsque de faibles doses de zinc sont absorbées, des risques de perte de l'appétit, de diminution des sensations de goût et d'odeur peuvent survenir. Trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants comme des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie... De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires [12]. 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 [11]. Les émissions anthropogènes de zinc dans le milieu naturel doivent être évitées dans toute la mesure du possible. Les risques sérieux que présente le zinc pour l'environnement et pour la santé sont mis en lumière par le nombre important de valeurs limites existant pour le milieu aquatique. D'autres composés du zinc tels le chlorure ou l'oxyde de zinc, des polluants de l'air, sont également soumis à toute une série de normes. Il importe de respecter les taux de zinc recommandés pour l'agriculture et l'épandage de boues d'épuration. Le cas échéant, il convient de renoncer à une mise en culture car le zinc peut s'accumuler dans les végétaux et, de ce fait, entraîner des risques importants pour la santé humaine par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire [13].

La possibilité existe à la fois d'une carence et d'un excès de ce métal. Pour cette raison, il est important que les critères légaux relatifs aux niveaux de zinc, établis pour des raisons de protection contre les effets toxiques de ce métal, ne soient pas placés trop bas afin d'éviter que l'on se retrouve dans la zone de carence.

II .Colorant

II.1.Introduction

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. On distingue deux grandes familles de colorants: les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique. Les premiers colorants employés par l'homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées). Quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale [14].

II.2. Définition d'un colorant

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps. Il est souvent un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétale (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmine tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [15].

II.3. Application des colorants [16, 17]

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont on peut citer:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.

II.4. Colorant étudié

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. Le colorant étudié dans ce travail est la fuchsine qui est un colorant anionique.

II.5. La fuchsine

II.5.1. Définition

La fuchsine est un colorant rouge violacé surtout utilisé en microbiologie et en histologie. Ce composé intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens.

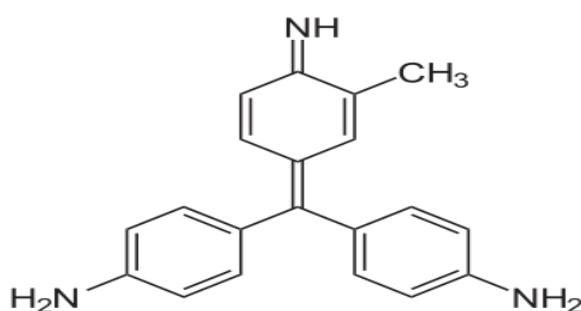


Schéma 01 : Structure du colorant de fuchsine basique.

Ces caractéristiques sont données dans le tableau 02

Tableau 02. Caractéristiques de la fuchsine.

Formule	$C_{20}H_{20}N_3.HCl$
Masse molaire	337,86 g / mol
Point de fusion	200°C
N° CAS	632-99-5
N°CE	211-189-6
N°ECHA	100-010-173

II.6. Toxicité des colorants

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus

toxiques sont les colorants diazo et cationiques [18]. Or, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [19].

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation [20].

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- ✓ Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté est des U.S.A [21].
- ✓ Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. [21].
- ✓ La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement [22].
- ✓ Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [23].
- ✓ Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [24].

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation [25]. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus

faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan.

Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

Références bibliographiques

- [4] Bertolini, G. (2003). 1.001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable.
- [5] Ma, L., Li, Q., Ying, Y., Ma, F., Chen, S., Li, Y., Zhi, C. (2021). Toward practical high-area-capacity aqueous zinc-metal batteries: quantifying hydrogen evolution and a solid-ion conductor for stable zinc anodes. *Advanced Materials*, 33(12), 2007406.
- [6] Zhang, B. K., Guo, X. Y., Wang, Q. M., & Tian, Q. H. (2021). Thermodynamic analysis and process optimization of zinc and lead recovery from copper smelting slag with chlorination roasting. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31(12), 3905-3917.
- [7] Denaib, M., Zazoua, Y., & Ouanas, I. E. (2019). Variations des ETM (Cd, Zn et Cu), et de quelques paramètres biochimiques selon l'âge et le sexe chez les ovins Ouled Djellal (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [8] Boulenouar, I. (2016). Synthèse Des Acides Phosphoniques Et Leurs Applications A L'extraction Liquide-Liquide Des Actinides Et Des Lanthanides (Doctoral Dissertation).
- [9] Ngaram, N. (2011). Contribution à l'étude analytique des polluants (en particulier de type métaux lourds) dans les eaux du fleuve Chari lors de sa traversée de la ville de N'Djamena (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I; Université de N'Djaména).
- [10] Rossi, L., Fedenia, L. N., Sharifan, H., Ma, X., & Lombardini, L. (2019). Effects of foliar application of zinc sulfate and zinc nanoparticles in coffee (*Coffea arabica* L.) plants. *Plant Physiology and Biochemistry*, 135, 160-166.
- [11] Kadouche, S. (2013). Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux (Doctoral dissertation, Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri).
- [12] S.ARRIS, 2008 «Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales», thèse de doctorat, université Constantine.
- [13] Yang, Y., Li, Y., Chen, W., Wang, M., Wang, T., & Dai, Y. (2020). Dynamic interactions between soil cadmium and zinc affect cadmium phytoavailability to rice and wheat: Regional investigation and risk modeling. *Environmental Pollution*, 267, 1156

- [14] Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.
- [15] Peters, R. H. (1975). "Textile Chemistry, Volume III, The Physical Chemistry of Dyeing," Elsevier Scientific Publishing Company.
- [16] Benett, R. W., Persaud, T. V., & Moore, K. L. (1975). Experimental studies on the effects of aluminum on pregnancy and fetal development. *Anatomischer Anzeiger*, 138(5), 365-378
- [17] Sirianuntapiboon, S., & Srisornsak, P. (2007). Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge. *Bioresource technology*, 98(5), 1057-1066.
- [18] Allen, S. J., Mckay, G., & Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 322-333.
- [19] Kebiche, O. (1996) Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertes de Ain-Djassar.
- [20] Walsh, G. E., Bahner, L. H., & Horning, W. B. (1980). Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 21(3), 169-179.
- [21] El Qada, E. N., Allen, S. J., & Walker, G. M. (2008). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 135(3), 174-184.
- [22] Raman, A. (2004, March). Green Inhibitors for Coatings and Linings-Traditional vs. Green. In CORROSION 2004. OnePetro.
- [23] Agarwal, S., Sadegh, H., Monajjemi, M., Hamdy, A. S., Ali, G. A., Memar, A. O., Gupta, V. K. (2016). Efficient removal of toxic bromothymol blue and methylene blue from wastewater by polyvinyl alcohol. *Journal of Molecular Liquids*, 218, 191-197.

- [24] Srivatsav, P., Bhargav, B. S., Shanmugasundaram, V., Arun, J., Gopinath, K. P., & Bhatnagar, A. (2020). Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (dyes) from aqueous environment: A review. *Water*, 12(12), 3561.
- [25] Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3), 1-13.

Chapitre II. Généralité sur les hydroxydes doubles lamellaires

II.1.Introduction

Les argiles anioniques sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire [26]. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés « hydroxydes doubles lamellaires ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau.

Les matériaux lamellaires ont suscité un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique ces dernières années. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines, notamment celui de l'application environnementale

II.2. Historique de la découverte des HDLs

La découverte des HDLs date du milieu du XIX^{ème} siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [27,28]. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il fallut attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion [29]. Le premier composé de ce type a été découvert en Suède autour de l'année 1842 par le minéralogiste Hochsletter. C'est un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium qui se trouve dans la nature sous forme de plaquettes feuilletées ou tordues ou sous forme de masses fibreuses et qui se présente après broyage sous la forme d'une poudre blanche semblable au talc. La première formule chimique exacte de l'hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$, que celles des autres minéraux isomorphes ont été établies présentées par le professeur E. Manasse minéralogiste de l'université de Florence en Italie en 1915 [30].

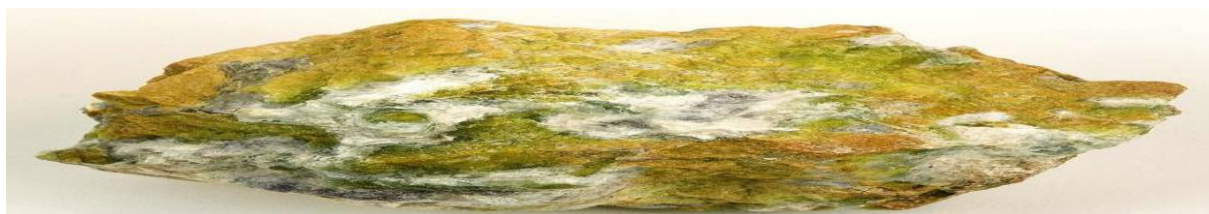


Figure 01: Hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$)

II.3. Description structurale

II .3.1 Structure de base

Les hydroxydes doubles lamellaires constituent une famille de composés formés par empilement de feuillets de type brucitique par exemple $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La structure de la brucite correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres $\text{Mg}(\text{OH})_6$ dont le centre est occupé par les cations divalents Mg^{2+} et les sommets par les ions OH^- [31].

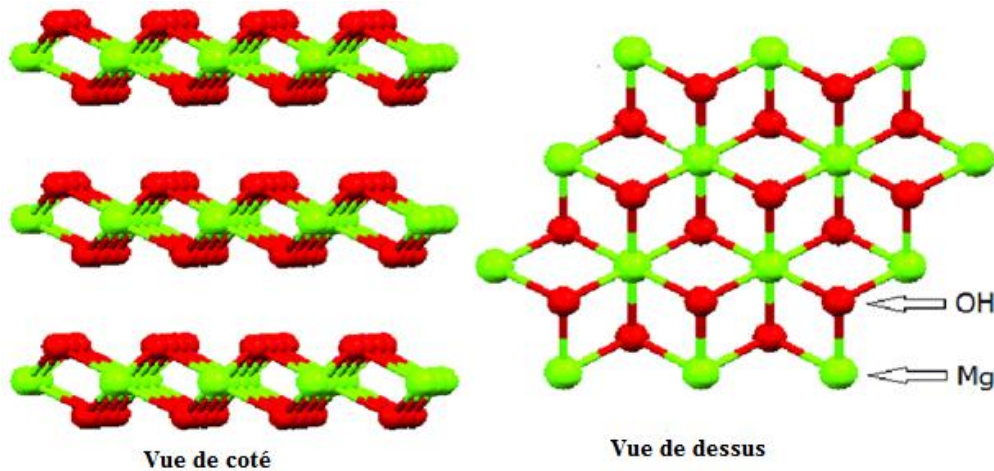


Schéma 02 : Structure de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$

La formule générale peut s'écrire : $[\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{III}}] (\text{OH})_2]^{x+} [\text{X}^{\text{m}}_{x/\text{m}} \text{nH}_2\text{O}]^{x-}$ où : M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations divalents et trivalents, An^- désigne l'anion interfoliaire [32]. Ainsi, la fraction molaire de trivalent dans le feuillet

$$x_{\text{feuillet}} = \frac{n_{\text{M}^{\text{III}}}}{n_{\text{M}^{\text{II}}} + n_{\text{M}^{\text{III}}}} \quad (1)$$

(1) détermine la densité de charge du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites interfoliaires pouvant être occupée par des anions.

II.3.2. Composition chimique de feuillet

La composition chimique du feuillet est représentée par rapport à la formule abrégée par $[\text{M}^{\text{II}} \text{R} \text{M}^{\text{III}}]$. Il est donc possible de jouer sur la nature des cations métalliques ainsi que sur le taux de substitution en fixant le rapport molaire

$$R = \frac{\text{M}^{\text{II}}}{\text{M}^{\text{III}}} \quad (2)$$

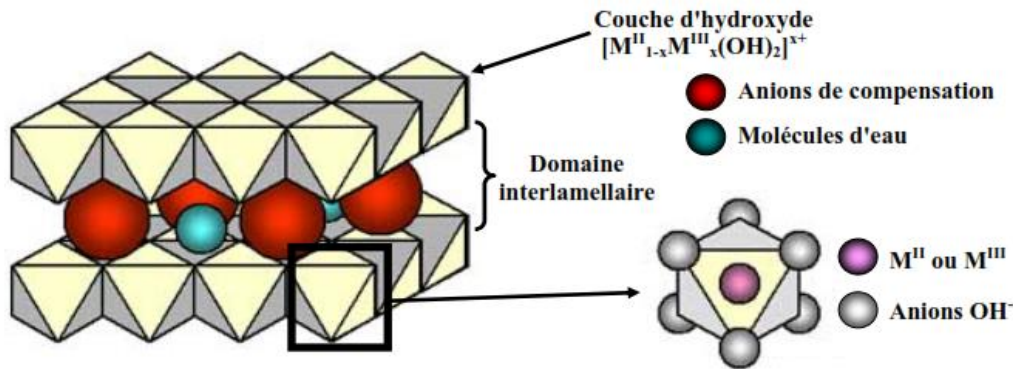


Schéma 03: Structure d'un hydroxyde double lamellaire.

Tableau 03. Exemples d' HDL naturel (n) et synthétique(s) [33,34]

Noms (n /s)	[MII-MIII]	paramètre a (Å)	paramètre c (Å)
Hydrotalcite (n)	[Mg-Al]	3,05	21,603
Manasseite (n)	[Mg-Al]	3,04	14,56
Wermlandite (n)	[Mg-Al, Fe]	3,10	22,28
Pyroaurite (n)	[Mg-Fe]	3,11	21,804
Sjogrenite (n)	[Mg-Fe]	3,11	14,80
Takovite OH (s)	[Ni-Al]	3,11	21,73
Meixnerite (n)	[Mg-Al]	3,04	21,64

II.4. Nature des cations métalliques

Dans la littérature, un grand nombre d'HDL, contenant une grande diversité de cations métalliques ont été synthétisées et étudiées les principaux cations métalliques divalents et trivalents [35]. Ainsi existe-il de nombreux exemples de composés formés avec les métaux comme ceux qui suivent :

- Métaux divalents : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , ...etc.
- Métaux trivalents : Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} , V^{3+} ...etc[36].

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

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

Figure 02: Combinaisons possibles entre cations métalliques constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire [37].

II.5. Composition et description du domaine interlamellaire

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interlamellaire. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau; on peut donc dire que, généralement, l'espace inter-foliaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [38]. L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions et la littérature rapporte l'intercalation d'une grande variété d'espèces anioniques dans l'espace inter-feuillets

- Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- ...
- Cyanocomplexes: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$,...
- Oxométalates: Chromate, Vanadate,...
- Anions organiques ou polymère : Sulfonate, Acides adipique, Oxalique,....

L'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [39]. En effet, l'insertion d'entité anionique volumineuse et chargée pour réaliser l'expansion de l'espace interfeuillet est l'objectif principal de ces matériaux, en raison des applications catalytiques.

II.6. Les paramètres de maille [40]

Les hydroxydes doubles lamellaires cristallisant en symétrie rhomboédrique, ils sont généralement décrites dans une maille hexagonale de paramètre a et b représentés sur la figure suivante avec

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

« b » : La distance Métal-Oxygène.

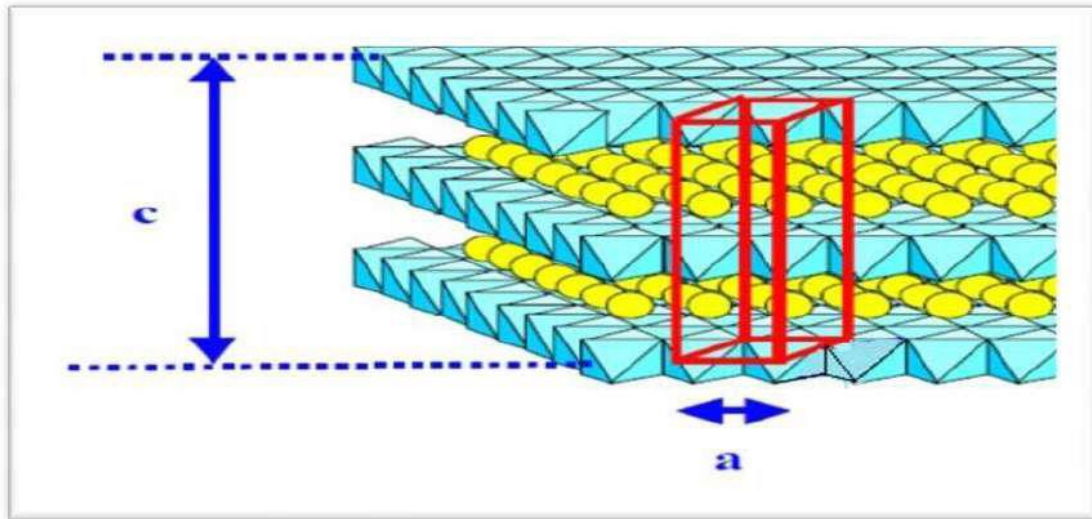


Figure 03: Les paramètres de maille d'un HDL

II.7. Méthodes de synthèses

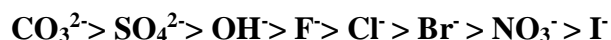
De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leurs morphologies, l'air spécifique, la cristallinité, etc.

II.7.1 Coprécipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre ; elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie. Il existe deux types de coprécipitation : la coprécipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation.

II.7.1.1 Coprécipitation à faible sursaturation

Cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées à une solution aqueuse contenant l'anion que l'on désire intercaler. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée. Un classement des affinités des anions pour les phases HDL est établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion [41].



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

II.7.1.2 Co-précipitation à forte sursaturation

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

II.7.2 Réaction d'échange anionique

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des hydroxydes doubles lamellaires ; la réaction d'échange qui est une réaction topotactique [42]. C'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillettes est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillettes sont rompues (voir figure 07). Pour réaliser l'échange, il faut mettre une quantité d'argile anionique contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant. Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ [43,44].

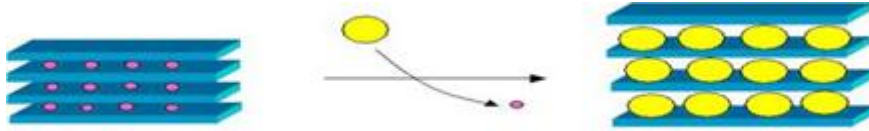


Figure04: Représentation schématique de l'échange anionique d'HDL.

II.7.3 Reconstruction

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 remplacé par un autre anion lors de son contact avec une solution contenant cet autre anion. On parle alors de façon abusive, de l'effet mémoire des HDLs [45], entre 200 et 400 °C ; à des températures supérieures des phases bien définies telles que les oxydes MO ou la phase très stable spinelle apparaîtront [46].

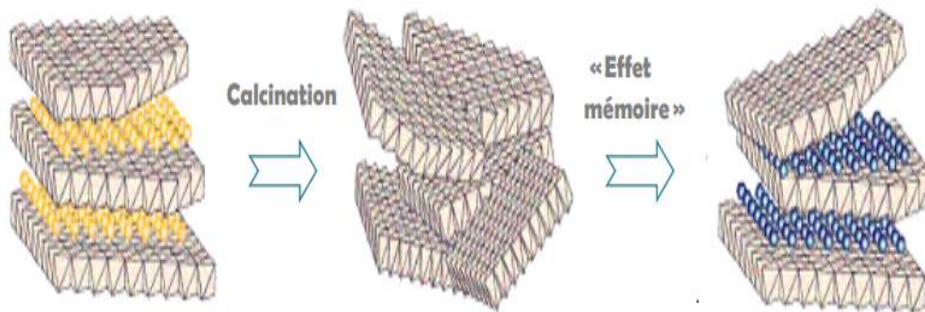


Figure 05: Principe de la reconstruction « Effet mémoire ».

Le schéma suivant récapitule les différentes méthodes de synthèse des HDLs

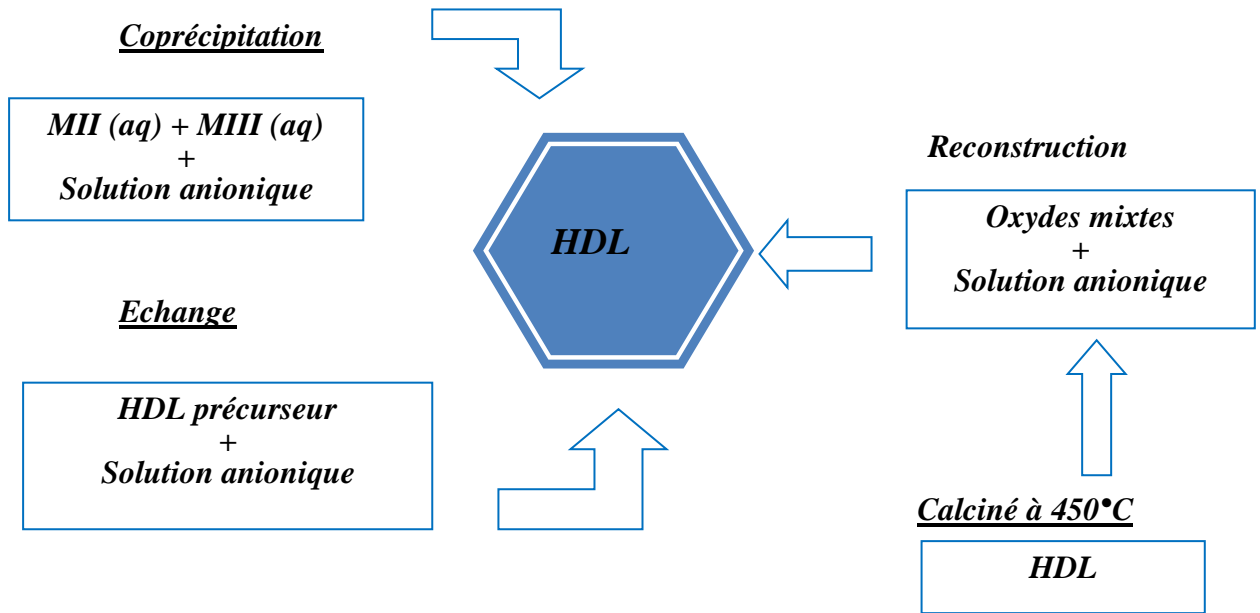


Figure 06: les méthodes usuelles des HDLS.

II.8. Les propriétés des HDLs

Il faut connaître plusieurs propriétés essentielles pour définir un HDL de façon la plus complète possible. Elles peuvent être résumées comme suit :

- ♣ Une grande capacité d'échanges anioniques, elle est comprise généralement entre (2 et 5 mmol/g).
- ♣ Une haute surface spécifique (entre 50 et 80 m²/g) alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcinées [47].
- ♣ « Effet mémoire », qui autorise la reconstruction sous conditions douces (après calcination jusqu'à 500°C) de la structure originale par contact avec des solutions qui contiennent plusieurs anions.
- ♣ Une stabilité thermique élevée, et au-delà de 250°C, il est en général possible d'observer l'apparition de phases amorphes correspondant aux oxydes.
- ♣ Les HDLs calcinés présentent des propriétés basiques uniques, cette propriété étant largement utilisée en catalyse.

II.9 Applications

Les HDL, ainsi que leurs dérivés, ont des activités fortes intéressantes, suite à quoi, ils trouvent de plus en plus d'applications

II.9.1 Précurseurs en catalyse

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH₃ [48], la déshydrogénation oxydante du n-butane [49], ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol[50].

L'immobilisation d'enzyme conduit à la conception de biocapteur puisque l'activité enzymatique n'est pas altérée et la résistance de l'enzyme est accrue. L'activité enzymatique peut alors être modulée en modifiant la densité de charge du feuillet [51,52].

II.9.2 Environnement

Les propriétés d'échange des HDL permettent de piéger des molécules des polluants présentes dans l'environnement que ce soit des pesticides comme par exemple le glyphosate ou d'autres herbicides et surtout efficace dans les traitements des eaux usées.

II.9.3 Applications dans le domaine médical

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permet également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [53]. Ces mêmes propriétés sont exploitées pour le relargage contrôlé de substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de la basicité des HDL. Le milieu interfoliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité. Le relargage s'effectue ensuite par échange anionique. La vitesse d'échange est dépendante de la stœchiométrie du feuillet ainsi que de l'interaction anion-feuillet. La difficulté réside tout de même dans la voie d'administration car leur caractère basique entraîne une dissolution immédiate si l'administration s'effectue par voie orale. Dans ce sens, de nouveaux composites ont alors été mis au point avec des polymères afin de protéger le matériau, sans en altérer la fonction.

II.9.4 Autres application

On peut aussi utiliser dans l'immobilisation des agents colorants, absorption des rayonnements, piégeage des éléments radioactifs et adsorption des gaz. Et dans le domaine d'électrochimie comme les électrolytes, conducteurs protoniques.

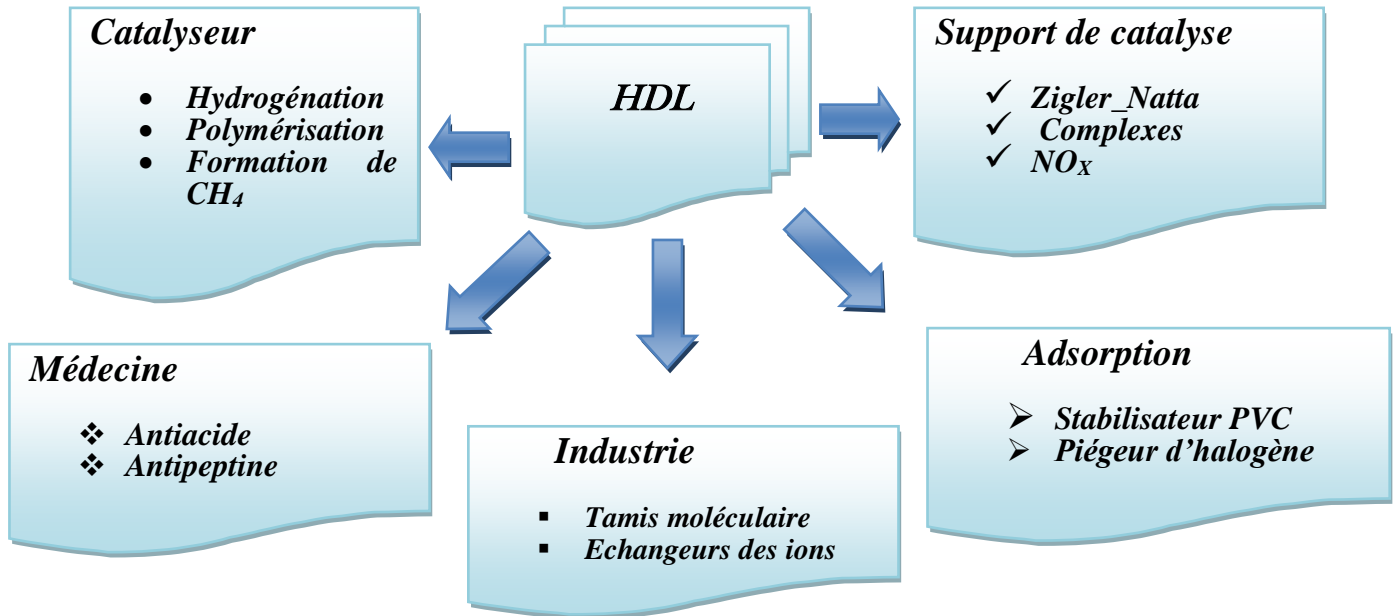


Figure 07: Principaux domaines d'applications des HDLS.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires avec tous les éléments liés à cette dernière.

Références Bibliographiques

- [26] Tichit, D., & Coq, B. (2003). Catalysis by hydrotalcites and related materials. *Cattech*, 7(6), 206-217.
- [27] Braterman, P. S., Xu, Z. P., & Yarberry, F. (2004). Layered double hydroxides. *Handbook of layered materials*, 23, 373-474.
- [28] Foshag, W. F. (1920). The chemical composition of hydrotalcite and the hydrotalcite group of minerals.
- [29] Manasse, E., & Toscana, A. S. (1915). The group 13 metals Aluminum, Gallium, Indium and Thallium chemical pattern and peculiarities. *Sc. Nat. Proc. Verb.*, 24, 92-95.
- [30] Wang, J., Kalinichev, A. G., & Kirkpatrick, R. J. (2004). Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces. *Geochimica et cosmochimica acta*, 68(16), 3351-3365.
- [31] Hourri, B., Legrouri, A., Barroug, A., Forano, C., & Besse, J. P. (1999). Removal of chromate ions from water by anionic clays. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96(3), 455-463.
- [32] Abdeldjebbar, L. A. Y. A. C. H. I. (2018). APPROCHES ANTHROPO-MORPHOLOGIQUES ET ÉCO-PAYSAGÈRES DES CITES SAHARIENNES.
- [33] De Roy, A., Forano, C., & Besse, J. P. (2001). Layered double hydroxides: synthesis and post-synthesis modification. *Layered double hydroxides: present and future*, 1-39.
- [34] Vaccari, A. (1999). Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*, 14(4), 161-198.
- [35] Drici, N. (2015). Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés (Doctoral dissertation, Université Sorbonne Paris Cité).
- [36] Hourri, B., Legrouri, A., Barroug, A., Forano, C., & Besse, J. P. (1999). Removal of chromate ions from water by anionic clays. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96(3), 455-463.
- [37] Drici, N. (2015). Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés (Doctoral dissertation, Université Sorbonne Paris Cité).
- [38] De Roy, A. (1998). Lamellar double hydroxides. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 311(1), 173-193.

- [39] Reichle, W. T. (1985). Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. *Journal of Catalysis*, 94(2), 547-557.
- [40] Meyn, M., Beneke, K., & Lagaly, G. (1990). Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorganic Chemistry*, 29(26), 5201-5207.
- [41] 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).
- [42] Lakraimi, M., Legrouri, A., Barroug, A., De Roy, A., & Besse, J. P. (2000). Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide. *Journal of Materials Chemistry*, 10(4), 1007-1011.
- [43] Meyn, M., Beneke, K., & Lagaly, G. (1990). Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorganic Chemistry*, 29(26), 5201-5207.
- [44] Perrin, L., Bourgois, J., & Laforest, V. (2010, March). Piégeage du CrVI par les boues d'hydroxydes polymétalliques. In *Colloque Eau, Déchets et Développement Durable* (pp. 311-317).
- [45] Miyata, S. (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay minerals*, 31(4), 305-311.
- [46] Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), 135-141.
- [47] Mendiboure, A., & SCHÖLLHORN, R. +. (1986). Formation and anion exchange reactions of layered transition metal hydroxides $[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_{x/2} (\text{H}_2\text{O})_z$ (M= Fe, Co). *Revue de chimie minérale*, 23(6), 819-827.
- [48] Crepaldi, E. L., & Valim, J. B. (1998). Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química nova*, 21, 300-311.
- [49] Mohdeb, I., & Rida, K. E. (2020). Etude de la dégradation de méthyle orange par le procédé Fenton (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [50] Arab, L. (2005). Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques: synthèse et caractérisation. *Mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbas-Sétif*, 33.
- [51] Pasel, J., Käßner, P., Montanari, B., Gazzano, M., Vaccari, A., Makowski, W., ... & Papp, H. (1998). Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 18(3-4), 199-213.

[52] Nieto, J. L., Dejoz, A., & Vazquez, M. I. (1995). Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite. *Applied Catalysis A: General*, 132(1), 41-59..

[53] Dinka, P., Prandová, K., & Hronec, M. (1998). Reaction of methanol and n-propanol over hydrotalcite-like catalysts containing vanadium oxide. *Applied clay science*, 13(5-6), 467-477.

III Revue bibliographique sur l'adsorption

III.1 Introduction

Depuis bien longtemps, il y a des adsorbants privilégiés pour le traitement des eaux et bien d'autres applications, ses efficacités dans l'élimination de gaz polluant, de composé organique et inorganique toxique, justifient sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ces matériaux fabriqués à l'échelle industrielle possèdent des inconvénients liés à sa saturation en polluant et sa régénération est coûteuse. Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant les matériaux nouveaux et moins coûteux tels que les hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

III.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface dû aux interactions entre les particules de fluide et la surface du solide adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures [54].

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

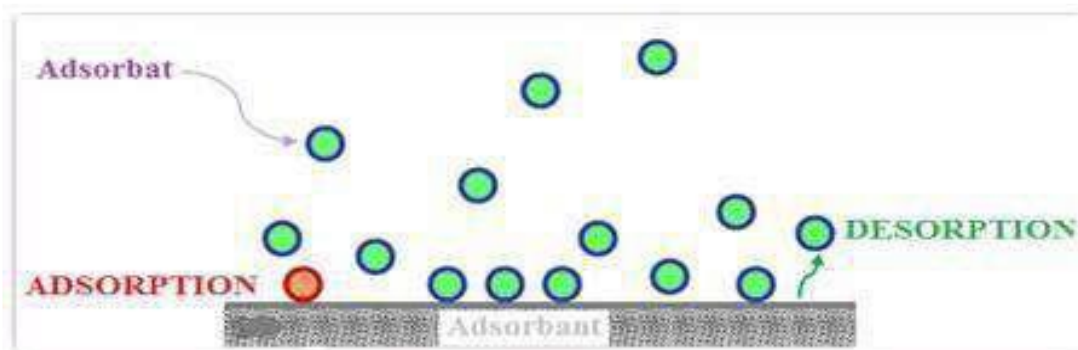


Schéma 04 : Le phénomène d'adsorption.

III.2.1 Les avantages de l'adsorption

Parmi les avantages de l'adsorption, on peut citer :

- Rapidité (pas de longues agitations et séparation des phases)
- Sélectivité (un choix large des phases stationnaires et des solvants)
- Economie (faible consommation de solvants)
- Reproductibilité (aucune émulsion à éliminer)
- Enrichissement de traces (même en présence de grands volumes d'échantillons)
- Couplage en ligne avec une séparation chromatographique

III.3 Types de l'adsorption

III.3.1 Adsorption chimique (chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (couche d'une molécule d'épaisseur). La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles, (pour une chimisorption les énergies d'interaction sont très élevées et varient entre 40 et 400 KJ/mole) [55].

III.3.2 Adsorption physique (physisorption)

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

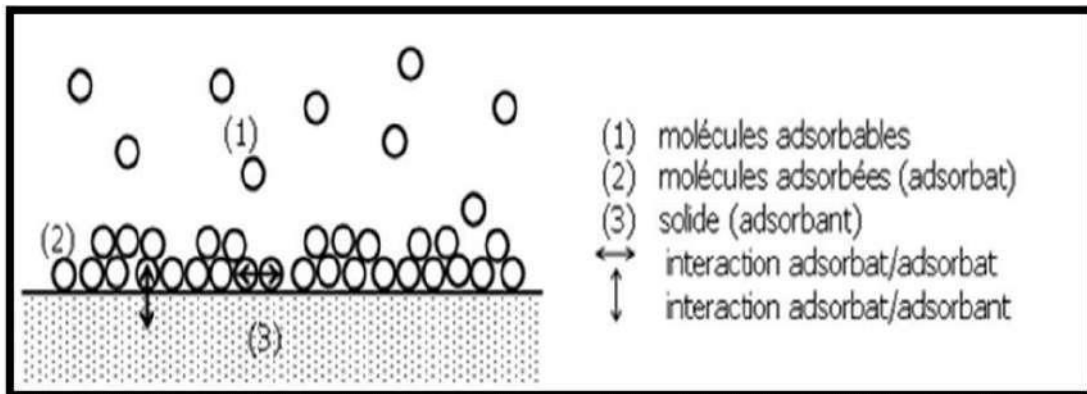


Schéma05 : L'adsorption physique [56]

Tableau 04. Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [57, 58]

Caractéristiques	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der waals	Ionique ou covalente
Énergie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Type de couche	Poly -moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à 500
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

III.4 Description du mécanisme d'adsorption (cinétique)

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure présente matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent de trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer ou interaction avec le solide

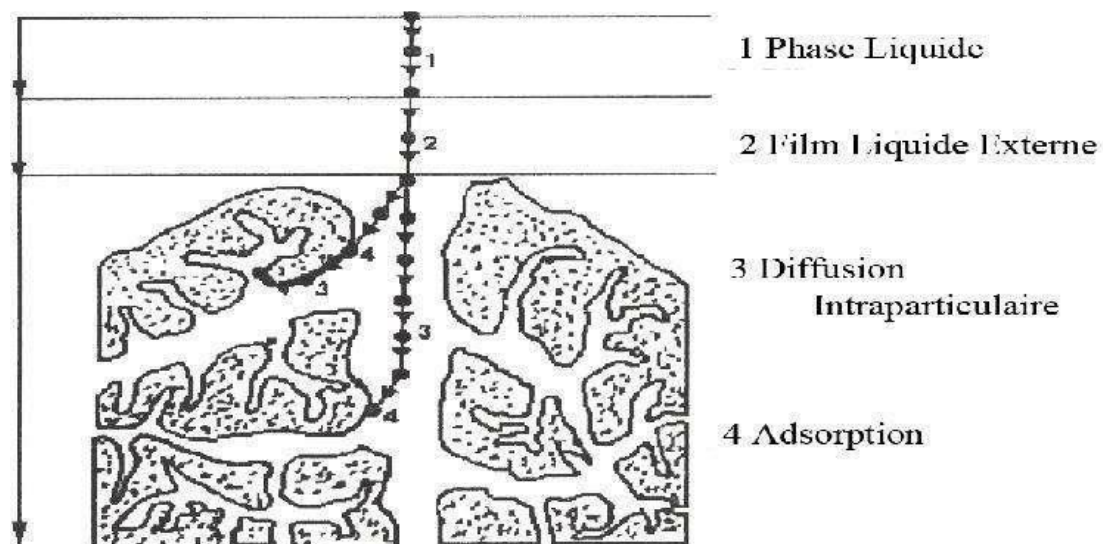


Figure 08: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau [59]

Le soluté va passer par plusieurs étapes avant son adsorption

- ✓ Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant
- ✓ Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains)
- ✓ Transfert intragranulaire de la matière (transfert dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs)
- ✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée comme immobile [59].

II.5 Les facteurs influençant l'adsorption

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

III.5.1 Nature de l'adsorbant

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

III.5.2 pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement (coagulation, floculation, oxydation.....), donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [60].

III.5.3 Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids.

III.5.4 Porosité

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

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

III.5.5 Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [61], [62].

III.5.6 Température

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

III.6 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la quantité adsorbée en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température donnée.

III.6.1 Classification des isothermes d'adsorption.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

- **S** (Sigmoide).
- **L** (Langmuir).
- **H** (Haute affinité).
- **C** (Partition constante).

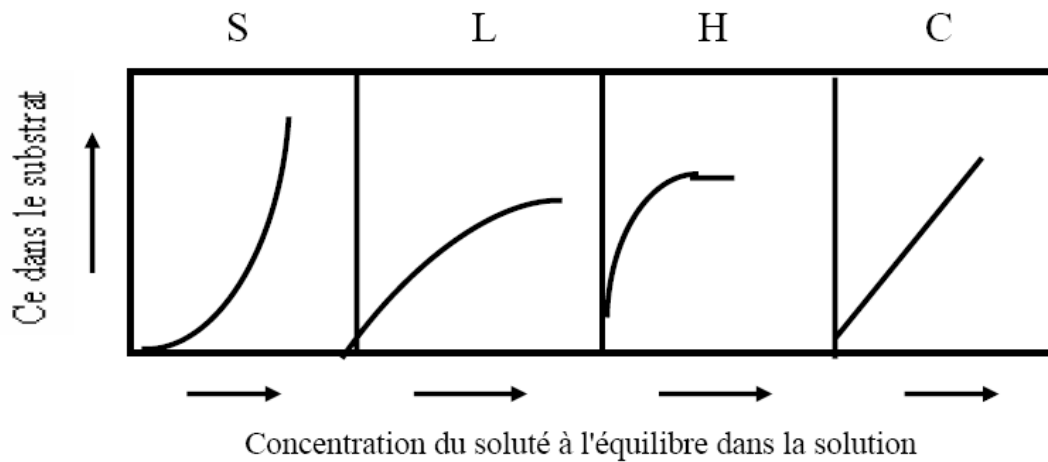


Figure 09: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll [63]

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

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

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

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

III.6.2 Les isothermes d'adsorption

III .6.2.1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. A une température constante, la quantité adsorbée Q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K_L par l'équation : [64]

$$Q_e/Q_m = k \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (3)$$

Avec :

Q_e : La quantité adsorbée de (soluté) par unité de masse (solide) à l'équilibre (**mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹**).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption du solide (**mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹**).

C_e : La concentration à l'équilibre du soluté dans la solution (**mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹**).

K_L : La constante d'affinité du Langmuir.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/Q_e = 1/Q_m + (1/K_L \cdot Q_m) \cdot 1/C_e \quad (4)$$

En portant $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/K_L \cdot Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K_L .

III.6.2.2 Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption [65]

$$Q_e = k_f + C_e^{1/n_f} \quad (5)$$

Avec :

Q_e : La quantité adsorbée par gramme de solide (**mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹**).

C_e : la concentration d'équilibre (**mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹**).

K_f et n_f : Les constantes de Freundlich.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/n_f \cdot \ln C_e \quad (6)$$

En traçant Ln Q en fonction de Ln C_e, on obtient une droite de pente 1/n_f et d'ordonnée à l'origine Ln K_f

III.6.3. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption

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

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de la chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation des performances. [66], [67]

$$K_d = (C_0 - C_e) \cdot (V/C_e \cdot m \cdot 1000) \quad (7)$$

Avec :

K_d : Coefficient de distribution (L.g⁻¹).

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L⁻¹).

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L⁻¹).

V : Volume de l'adsorbat (mL).

m : Masse de l'adsorbant (g).

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

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

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (9)$$

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

$$\ln K_d = (\Delta S^0/R) - (\Delta H^0/RT) \quad (10)$$

Avec :

ΔH : enthalpie (KJ.mole⁻¹).

ΔS : entropie (KJ.K⁻¹).

ΔG : énergie libre (KJ.mole⁻¹).

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

T : température (K).

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

III.6.4. Modèles de la cinétique de l'adsorption

III.6.4.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est toujours exprimé par l'équation de Lagergren de la forme [68]

$$dQ/dt = K_1(Q_e - Q_t) \quad (11)$$

On suppose que la vitesse de sorption à l'instant t 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 La loi de vitesse s'écrit:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - k_1 t) \quad (12)$$

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre et le temps d'agitation de l'extractant. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation.

III.6.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre a pour équation mathématique la relation linéaire suivante : [59]

$$(1/q_t) = (1/K_2 \cdot q_e^2) + (t/q_e) \quad (13)$$

Avec :

qe et **qt**: représentent les quantités adsorbées (mg.g^{-1}) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps.

III.7.Applications de l'adsorption

- Séparation gazeuses: cette opération permet la déshumidification de l'aire et du gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparation liquide: cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre
- Traitement de l'eau issue des différentes industries (agroalimentaire, textile.....etc.)**[70]**.

Conclusion

Afin d'estimer les quantités adsorbées, la spectrophotométrie UV/V a été utilisée.

Références bibliographiques

[54] Ghaddab Chames Edoha, G. Z (2020) Etude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de la sciure de bois. Mémoire de master Université de Biskra

- [55] Messemeche, F. (2013). Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif (Doctoral dissertation).
- [56] Sedira, N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras).
- [57] Halimi, H. E., Ayad, M., & Rida, K. E. (2018). Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [58] Bouchelta, C. (2003). Etude de l'adsorption des métaux Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} sur charbon actif en grain. Modelisation.
- [59] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [60] Bouchemal, F., & Achour, S. (2007). Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre. LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, (6).
- [61] Mejda, B (2020) Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires. Mémoire de master Université de Biskra
- [62] Monod, J. (1989). Mémento technique de l'eau.
- [63] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. Journal of the Chemical Society (Resumed), 3973-3993.
- [64] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society, 40(9), 1361-1403.
- [65] Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. Zeitschrift für physikalische Chemie, 57(1), 385-470.
- [66] Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., & Erdem, M. (2008). Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource technology, 99(14), 6214-6222.
- [67] Tertre, E. (2005). Adsorption de cs^+ , ni^{2+} et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'a $150^{\circ}C$: étude expérimentale et modélisation (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- [68] Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Sven. Vetenskapsakad. Handlingar, 24, 1-39.

[69] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.

[70] Yahiaoui, N. (2012). Etude de l'absorption des composés phénologiques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif (Doctoral dissertation, Tizi Ouzou).

IV Spectroscopie ultraviolette

IV.1. Introduction

La spectroscopie d'absorption moléculaire dans ultraviolet, UV- visible et l'infrarouge est largement utilisée pour l'identification et le dosage d'innombrables espèces inorganiques et organiques [71], sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [72].

IV.2. 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 [73].

Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm.

IV.2.1. Principe

La spectroscopie UV-visible repose sur la transition d'un électron d'un état fondamental vers un état excité grâce à une interaction avec une onde électromagnétique.

Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie (sous forme de photons) correspondante au domaine UV visible

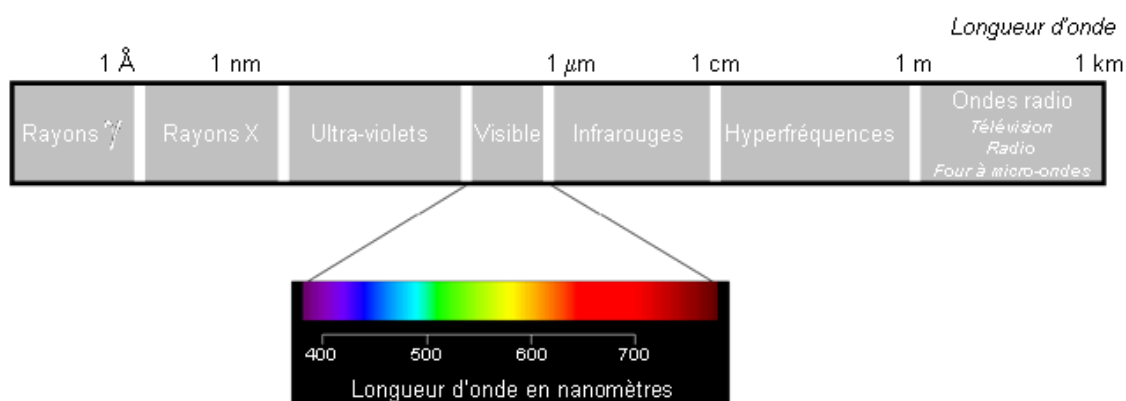


Figure 10: Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.

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

$$\Delta E = E - E_1 = h\nu \quad (14)$$

Où:

E: est l'énergie de l'état excité(J).

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

h: est la constante de Planck ($h=6.626.10^{-34}$ J.s).

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

$$\sigma = 1/\lambda = \nu/c \quad (15)$$

c : la vitesse de la lumière ($c=3.108m.s^{-1}$).

IV.2.2 Loi de Beer_Lambert

L'application analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer_Lambert qui établit la relation existante est :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (16)$$

Où:

I: Intensité du faisceau émergent

I₀: Intensité du faisceau incident

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

ε: est le coefficient d'extinction molaire (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

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

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

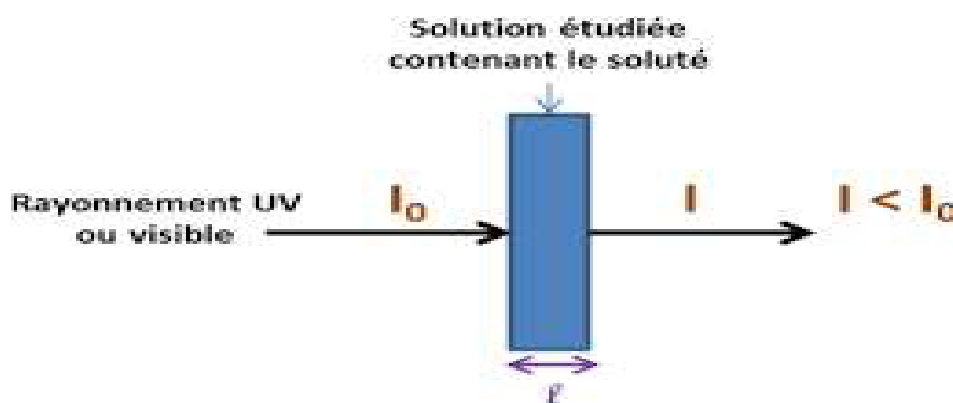


Figure 11: Faisceau de rayonnement UV.

IV.4.1 Spectrophotomètres mono-faisceau

Il existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type mono-faisceau dont un schéma de principe est représenté sur la figure suivante. Lorsqu'une espèce chimique est solubilisée dans un solvant et placée dans une cellule de mesure, l'absorption mesurée correspond à trois absorptions différentes : - l'absorption due à la cellule qui peut être en verre, en quartz ou en polymère, - l'absorption due au solvant, - l'absorption due à l'espèce chimique dissoute. Les deux premières absorptions ne sont pas dues à l'espèce analysée. Il faut donc les retrancher. Pour ce faire, on mesure l'absorbance de la cellule avec du solvant et on soustrait l'absorbance ainsi obtenue (le blanc) à l'absorbance mesurée avec l'espèce que l'on veut étudier. Ceci est rendu possible par l'additivité des absorbances. Il est nécessaire de faire un blanc lorsqu'on utilise un appareil mono-faisceau.

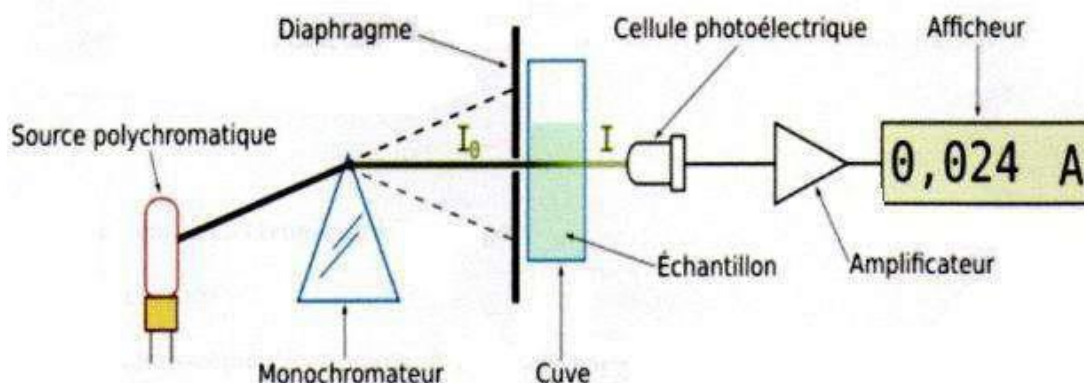


Schéma06 : Principe d'un spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.

IV.4.2 Spectrophotomètres à double faisceau

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

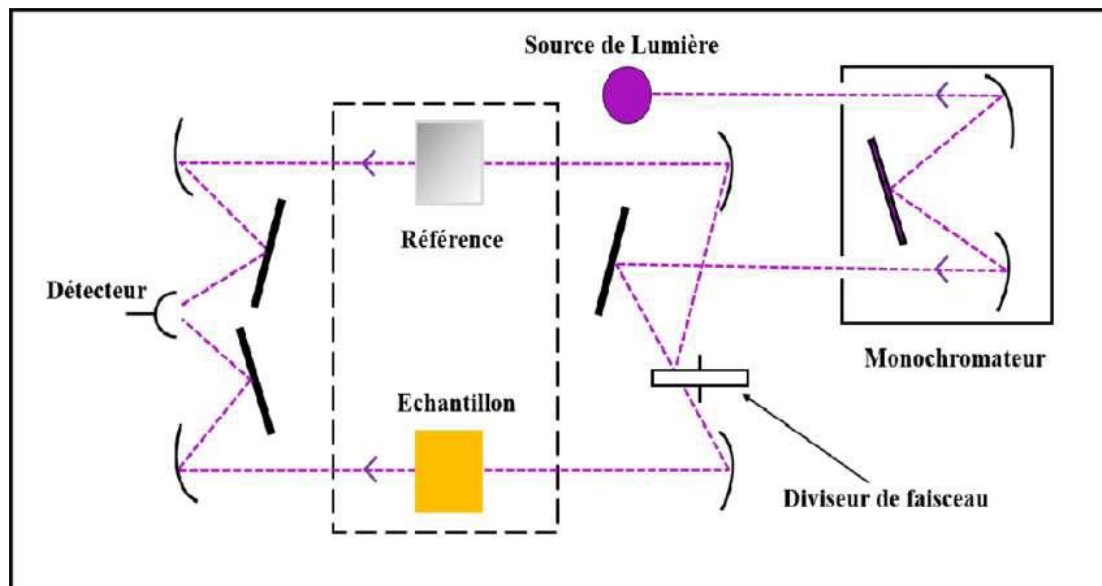


Schéma 07: Principe d'un spectrophotomètre à double-faisceau.

IV.5 Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie

IV.5.1 Orange de xylénol

L'orange de xylénol est un 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.

Formule brute $C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$, masse molaire $672,656 \pm 0,036$ g/mol

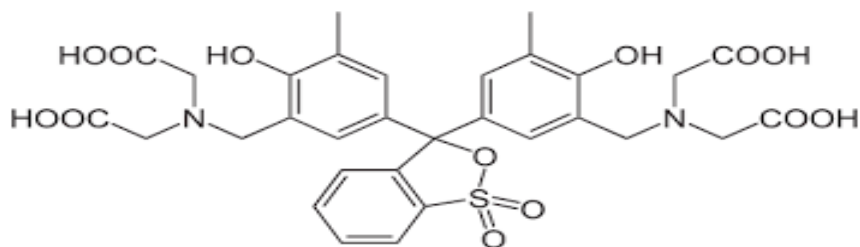


Schéma 08: Structure L'orange de xylénol.

IV.5.2 Propriétés chimiques

L'orange de xylénol possède une fonction acide sulfonique (sous la forme de sultone, pouvant être hydrolysée), quatre groupes carboxyle, deux groupes amine, et deux fonctions alcool phénolique, pouvant chacune être protonée ou déprotonée. À $\text{pH} \approx 4,5$, l'orange de xylénol prend une teinte jaune dorée. Sous cette forme, il peut se former avec des nombreux ions métalliques des complexes allant du rouge faible au rouge soutenu, voire au rouge violacé. Ces complexes peuvent alors être détruits par l'ajout d'un autre ligand, comme l'EDTA [74].

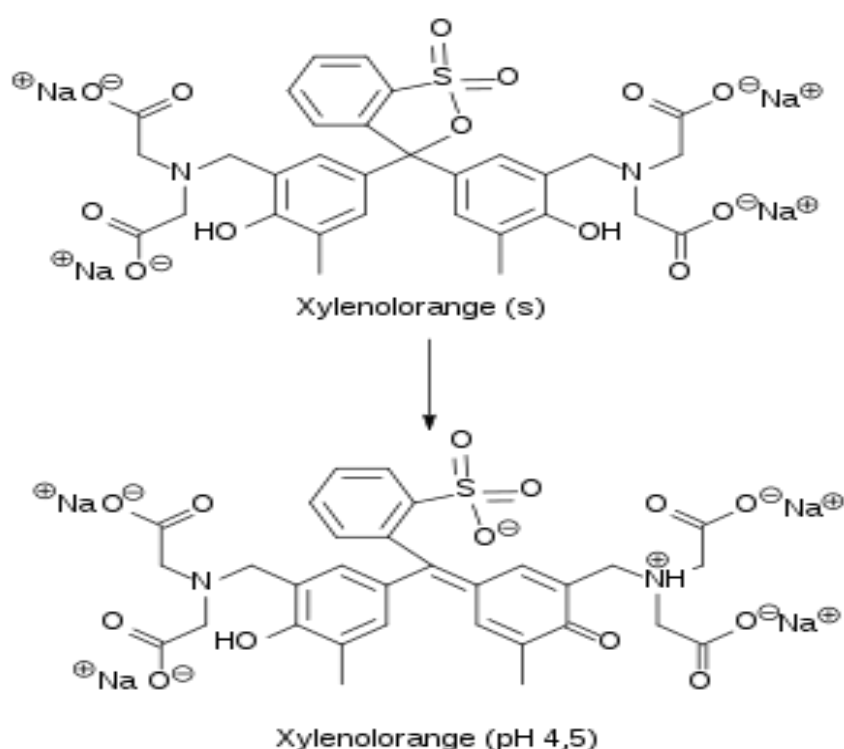


Schéma 09: Structure de l'orange de xylénol solide (sel de tétrasodium) et en solution à $\text{pH}=4,5$.

Une solution à 1 % en orange de xylénole a un pH de 8,1[75].L'orange de xylénole possède un maximum d'absorption près de 546 nm et un maximum d'émission vers 580 nm[76].Cette dernière variant légèrement en fonction de la concentration en ions.

IV.6 Utilisation

L'orange de xylénole, sous forme de sel de tétrasodium, comme indicateur coloré pour le titrage d'ions métalliques, en particulier le bismuth et le plomb. Contrairement au noir ériochrome T, le titrage est plus précis en milieu acide modéré (pH entre 4 et 5). L'orange de xylénole est aussi utilisé en biologie, dans des opérations de réparation de l'os in vivo, car il colore les os nouvellement constitués [77]. Il permet aussi de visualiser des microfissures à la surface des os, car des ions métalliques libres se lient alors à la surface [78].

IV.7 Effets potentiels sur la santé. [79], [80]

- **Yeux** : Peut provoquer une irritation.
- **Peau** : Peut être nocif par contact cutané.
- **Inhalation** : Peut être nocif par inhalation.
- **Ingestion** : Peut être nocif par ingestion. L'impact de ce produit sur l'environnement n'a pas été entièrement étudié.

Références bibliographiques

- [71] Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*, 1(6), 2661-2667..
- [72] Baylocq-Ferrier, D., Baillet-Guffroy, A., Pellerin, F. (1991). Méthodes générales d'analyse quantitative: Complexométrie. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 1(P320), P320-1.
- [73] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). *Fundamentals of analytical chemistry*. Cengage learning.
- [74] Liosi, G. M., Dondi, D., Vander Griend, D. A., Lazzaroni, S., D'Agostino, G., & Mariani, M. (2017). Fricke-gel dosimeter: Overview of Xylenol Orange chemical behavior. *Radiation Physics and Chemistry*, 140, 74-77.
- [75] Rahn, B. A., & Perren, S. M. (1971). Xylenol orange, a fluorochrome useful in polychrome sequential labeling of calcifying tissues. *Stain Technology*, 46(3), 125-129.
- [76] Lee, T. C., Arthur, T. L., Gibson, L. J., & Hayes, W. C. (2000). Sequential labelling of microdamage in bone using chelating agents. *Journal of Orthopaedic Research*, 18(2), 322-325.
- [77] Yamaoka, T., Abe, M., & Tsuji, M. (1989). Synthesis of Cu₂Al hydrotalcite like compound and its ion exchange property. *Materials research bulletin*, 24(10), 1183-1199.
- [78] Kanazaki, E. (1998). Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG. *Solid State Ionics*, 106(3-4), 279-284.
- [79] Mostarih, R. (2006). Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [80] Mostarih, R. (2006). Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

V Activités antibactériennes

V.1 Introduction

La plupart des travaux sont actuellement orientés vers la recherche d'autres agents antibactériens possédants un mode d'action tout à fait spécifique [81]. Nous avons étudié dans laboratoire, le pouvoir antibactérien des HDL avec des différentes bactéries.

V.2 Définition des bactéries

Les bactéries sont des micro-organismes vivant unicellulaires procaryotes, visible au microscope sont taille est varie entre 1à10 μm , et de elle présent de l'ordre 10_{-12} g et peuvent présenter différents formes

- ♣ Des formes sphériques (coques)
- ♣ Des formes allongées ou en bâtonnet (bacilles)
- ♣ Des formes plus ou moins spiralées

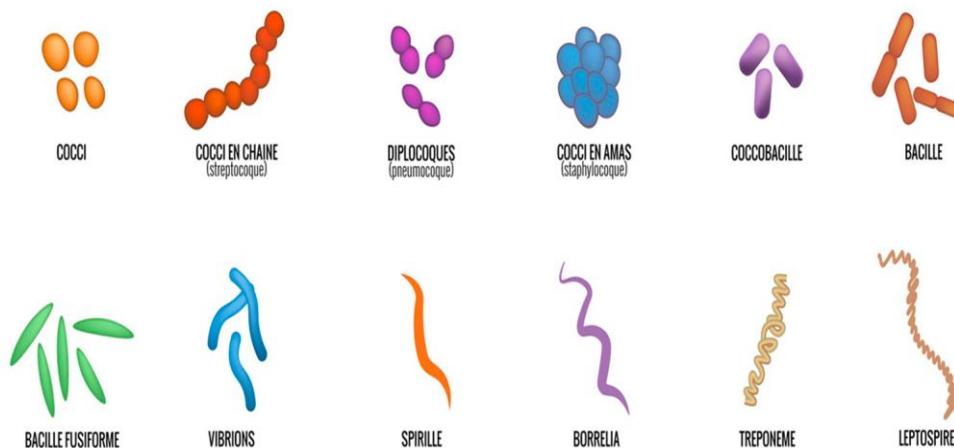
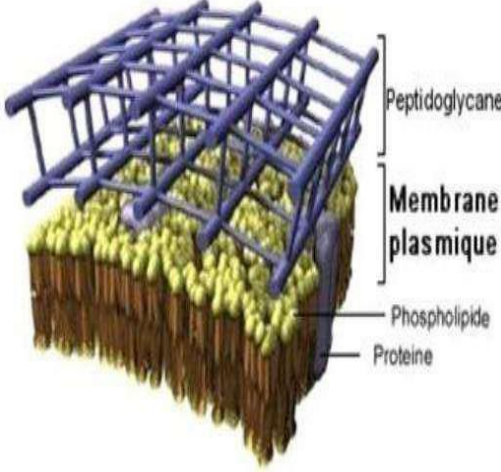
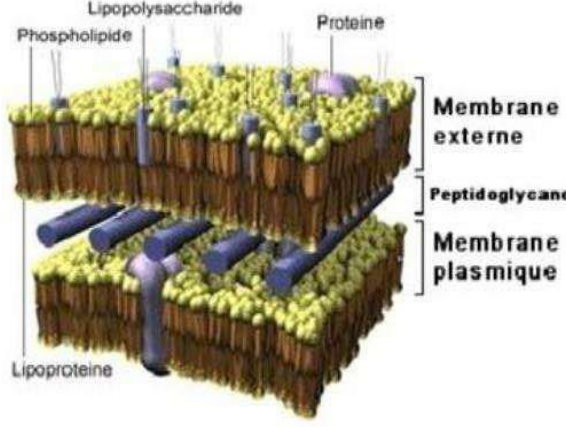


Figure 12: Exemples de bactéries couramment rencontrées dans la nature.

V.3 Classification bactérienne

Les bactéries peuvent être divisées en deux groupes : bactérie à gram positif et bactéries à gram négatif [82]

Tableau 05. Les deux groupes de bactéries sont mis en évidence par la coloration de gram. [83],[84],[85],[86]

Bactéries à gram positif	Bactéries à gram négatif
<p>Dotées d'une simple paroi avec une grande quantité de peptidoglycane.</p>  <p>The diagram illustrates the cell wall of a Gram-positive bacterium. It features a thick, multi-layered mesh of purple peptidoglycane molecules. Below this mesh is the plasma membrane, depicted as a phospholipid bilayer with yellow heads and brown tails, containing various blue and purple proteins.</p>	<p>Composées de moins de peptidoglycane mais pourvues d'une membrane externe supplémentaire</p>  <p>The diagram illustrates the cell wall of a Gram-negative bacterium. It shows a complex structure with three main layers. The outermost layer is the outer membrane, a phospholipid bilayer with yellow heads and brown tails, featuring long purple lipopolysaccharide chains on the surface and blue proteins. Below this is a thin, single layer of purple peptidoglycane. The innermost layer is the plasma membrane, another phospholipid bilayer with yellow heads and brown tails, containing blue proteins and purple lipoproteins that anchor it to the peptidoglycane layer.</p>
<p>Les bactéries à Gram positif ont une structure unimembranée qui est organisée en trois grandes parties : (de l'extérieur vers l'intérieur) :</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ La couche de peptidoglycane composant la paroi cellulaire. ❖ L'espace périplasmique. ❖ La membrane plasmique. 	<p>Les bactéries à Gram négatif ont une structure biomembrane qui est organisée en trois grandes parties:</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ La membrane externe. ❖ L'espace périplasmique (comportant notamment la paroi avec le peptidoglycane). ❖ La membrane plasmique qui est presque pareil que la membrane externe.

V.4 La morphologie bactérienne

Les bactéries mesurent entre 0,5 et 10-15 μm . Ce sont des organismes procaryotes qui ne possèdent pas de noyau, mais un ADN chromosomique circulaire situé dans le cytoplasme. De nombreuses bactéries contiennent une autre structure d'ADN extra-chromosomique, appelée plasmide.

Elles sont entourées d'une paroi complexe et possèdent souvent des flagelles.

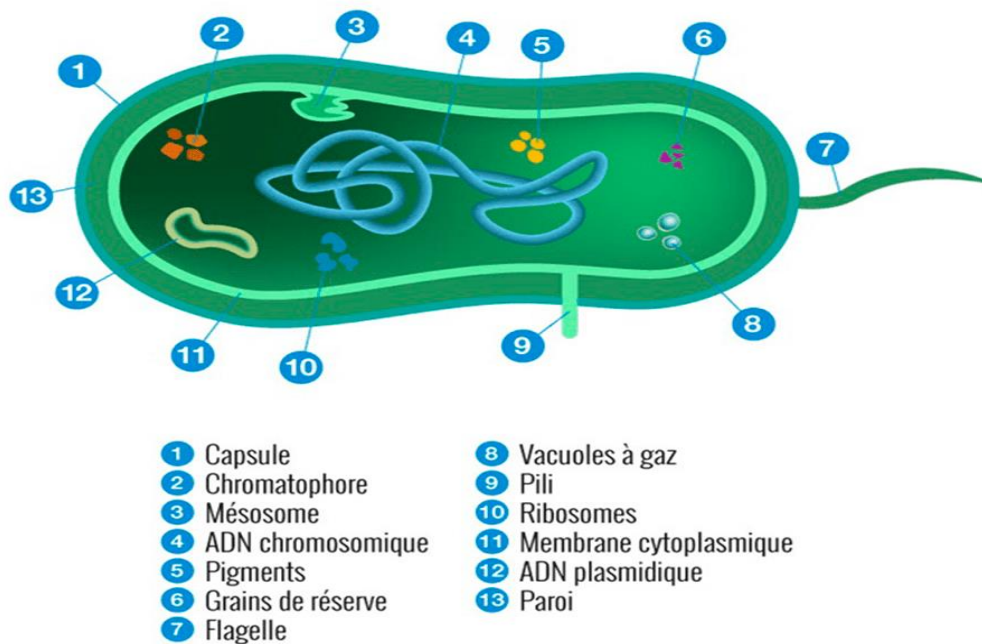


Figure 13: la morphologie bactérienne [87].

V.5 Infection bactérienne

Les infections comme un processus infectieux pathologique dû à une bactérie. Cette agression va provoquer des dommages des tissus. Selon les bactéries pathogènes accusées, les étapes de développement de l'infection bactérienne peuvent avoir une durée et des effets différents [88].

Une infection bactérienne peut être :

- **Locale** : lorsqu'elle se manifeste uniquement au niveau où les germes ont pénétré.
- **Générale** : lorsqu'un germe franchit les barrières opposées par l'organisme à son entrée (peau, muqueuses) ou au niveau des ganglions, il pénètre dans le sang et se dissémine par celui-ci dans tout l'organisme.

- **Focale:** c'est l'infection en foyer dans les tissus ou organes où les germes sont apportés par la circulation sanguine. Il est connu que le traitement des infections bactériennes se base principalement sur l'usage des antibiotiques. Mais, la consommation à grande échelle de ces « médicaments » a entraîné l'apparition de souches résistantes aux antibiotiques d'où l'importance d'orienter les recherches vers de nouveaux substituts, tels que les antibactériens inorganiques [89].

V.6 L'effet antibactérienne

L'effet antibactérien est la capacité d'un matériau naturel ou synthétisée à tuer ou à neutraliser des bactéries. Certains métaux de transitions tels que les agents possédant des propriétés antibactériennes intrinsèques et sont capables pour lutter contre les certaines bactéries, virus et champignons et leur efficacités à été largement prouvée l'effet antibactérienne [90].

L'effet antibactérienne peut agir :

- ♣ Soit par ralentissement du temps de multiplication.
- ♣ Soit le résultat d'un équilibre entre la croissance normale et un effet létal sur les bactéries.

L'effet antibactérien varie en fonction de quatre facteurs :

- Le temps de contact agent bactérien-bactérie.
- La concentration de l'agent antibactérienne.
- Les conditions physico-chimiques (PH, Température...etc.).
- Le nombre et l'état de bactéries.

V.7 Halo test

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

Conclusion

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

Références bibliographiques

- [81] Madani, S. (2020). Synthèse, caractérisation, étude des propriétés adsorbantes et activité antibactérienne du polystyrène-4-(5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazol-2-ylimino) pentan-2-one, chélateur des ions métalliques (Doctoral dissertation).
- [82] Gram, C. (1884). Ueber die isolirte Färbung der Schizomyceten in Schnitt-und Trockenpreparaten. Fortschritte der Medicin, 2, 185-189.
- [83] Fadhila, B. Activité antibactérienne de l'huile essentielle de deux épices: *Syzygium Aromaticum* et *Illicium Verum*.
- [84] Hancock, R. E. (1998). Resistance mechanisms in *Pseudomonas aeruginosa* and other nonfermentative gram-negative bacteria. *Clinical Infectious Diseases*, 27(Supplement_1), S93-S99.
- [85] Boukhatem F. (2017). Activité antibactérienne de l'huile essentielle de deux épices : *Syzygium Aromaticum* et *Illicium Verum*. Mémoire de master. Université de Mostaganem.
- [86] Russell, A. D. (1997). Plasmids and bacterial resistance to biocides. *Journal of applied Microbiology*, 83(2), 155-165.
- [87] Meyer, A. (2004). Cours de microbiologie générale avec problèmes et exercices corrigés.
- [88] Medjekal, S., & Bousseboua, H. Effets de la saison de collecte sur la valeur nutritive et la production de méthane et de tannins condensés d'*Astragalus gombo*.
- [89] Kahlouche-Riachi, F. (2014). Evaluation chimique et activité antibactérienne de quelques plantes médicinales d'Algérie.
- [90] Ouahab, F., Bahmi, A., & Boudaouad, N. (2020). Application biologique d'un matériau hybride (Doctoral dissertation, université Ahmed Draia-ADRAR).

Partie B:

Etude

Expérimentale

Chapitre I Réactifs et matériels utilisés

Introduction

Cette partie est consacrée à la description des réactifs et matériels utilisés durant ce travail ainsi que le protocole expérimental et la technique d'analyse utilisée.

I. Réactifs chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors du travail expérimental sont cités dans le tableau suivant

Tableau 06. Réactifs utilisés

Produits	Masse molaire (g.mole ⁻¹)	Fournisseur
NiSO ₄ , (6H ₂ O)	262,85	Honey Well
Fe(SO ₄) ₃	399,88	Honey Well
NaOH	40	Riedel-de Haën
Na ₂ CO ₃	105,99	LABOSI
NaNO ₃	84,99	Riedel-de Haën
CH ₃ COONa	82,03	Sigma-Aldrich
CH ₃ COOH	60,05	Panreac
HNO ₃	63,01	Panreac
Zn(NO ₃) ₂	297,49	Sigma-Aldrich
ZnSO ₄	287,55	Riedel-de Haën
CaSO ₄	136,14	Riedel-de Haën
KCl	74,55	Riedel-de Haën
fuchsine basique	337,84	Biochem Chemopharma
Acétone	58,08	Honey Well
Glucose	180,156	Honey Well
Xylénol orange	373,09	Riedel-de Haën

I.2 Matériels et verreries utilisés

Tableau 07. Matériels utilisés.

Matériel	Fournisseur
Balance analytique	Scaltec
Plaque chauffante et agitatrice	IKAMAG RTC
pH mètre	CONSORT (C863) multi paramètres analyser
Spectrophotomètre UV-Visible	OPTIZEN 3220
Centrifugeuse	HETTICH

Verreries utilisés

Verreries ordinaires (Bêcher, erlenmeyer, ballon tricol, burette,...)

Verreries de mesure (Fiole jaugée, pipette, éprouvette, thermomètre ...)

I.3 Préparation des solutions

I.3.1 Préparation de la solution Xylénol Orange

Dans une fiole jaugée de 50 mL, introduit une masse de Xylénol orange ($m = 0,038$ g)
Dissoudre dans un minimum d'eau distillé puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentration inférieures sont obtenues par dilution de cette solution.

I.3.2 Préparation d'une solution tampon à pH= 5,8

a. Préparation d'une solution de CH_3COONa 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire une masse de CH_3COONa ($m = 1,36$ g).
Ajouter une petite quantité d'eau distillée. Dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge.

b. Préparation d'une solution de CH_3COOH 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire un volume de CH_3COOH ($v=0,35$ mL). Ajouter une petite quantité d'eau distillée. Agiter et compléter jusqu'au trait de jauge.

➤ Mélanger les deux solutions pour avoir une solution tampon pH= 5,8

I.3.3 Préparation d'une solution de fuchsine Basique de concentration 10^{-3} mol/L

Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire une masse de fuchsine basique ($m=0,03$ g). Dissoudre dans un minimum d'eau distillé puis compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentration inférieures sont obtenues par dilution de cette solution.

I.3.4 Préparation d'une solution de Zn^{+2} de concentration 10^{-2} mol/L

Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire une masse de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($m=0,29$ g). Ajouter une petite quantité d'eau distillée. Dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge.

II.1. Synthèse de la phase HDL NiFe

II.1.1 Mode opératoire

L'hydroxyde double lamellaire (Ni-Fe-SO₄) a été obtenu par la méthode de coprécipitation à pH constant (Miyata et al)[1], qui consiste à mélanger deux solutions :

- 200 mL d'une solution Ni(SO₄) .6H₂O et de Fe(SO₄), le totale des métaux (1M)
- 200 mL d'une solution basique contenant NaOH (2M) et Na₂CO₃(1M)

L'addition se fait goutte à goutte d'une solution avec un rapport Ni/Fe = 3 sous agitation et chauffage pendant 2h. On contrôle soigneusement le taux d'addition afin de maintenir le PH entre 9 et 10. Après l'achèvement de la précipitation on fait un montage à reflux pendant 4h. La suspension est laissée murir à température ambiante pendant 24h. Le précipité est filtré est le solide obtenu est lavé avec une solution de NaOH (0,01M) afin d'éliminer les ions excédentaires (OH⁻, Na⁺ etc.)

Le matériau, noté Ni-Fe-SO₄, est séché à 80°C et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène, la poudre obtenue à été calcinée à (100°C, 300°C [2], 500°C, 700°C [3]), pendant 1h30 min, pour améliorer les propriétés structurales, les propriétés d'échange anioniques, l'augmentation de l'aire spécifique de volume poreux.

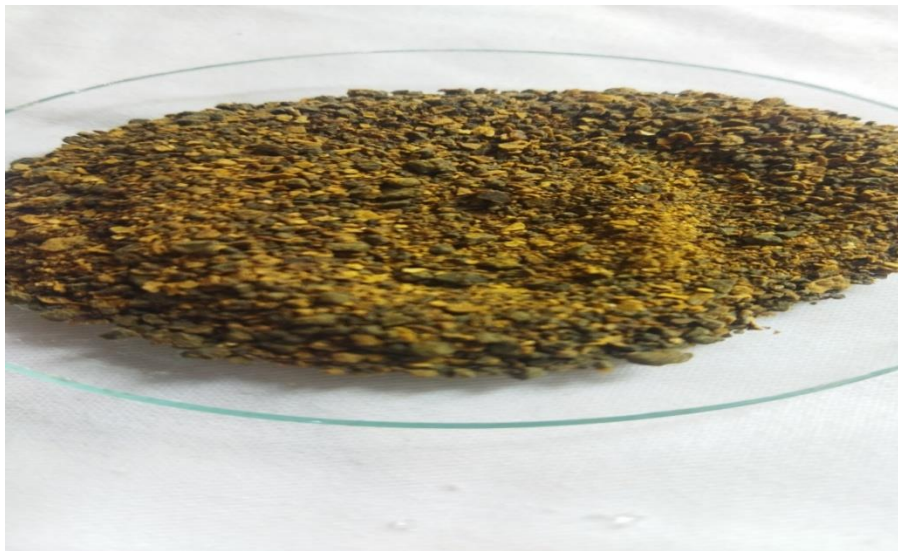


Figure14: Ni-Fe-SO₄ HDL.

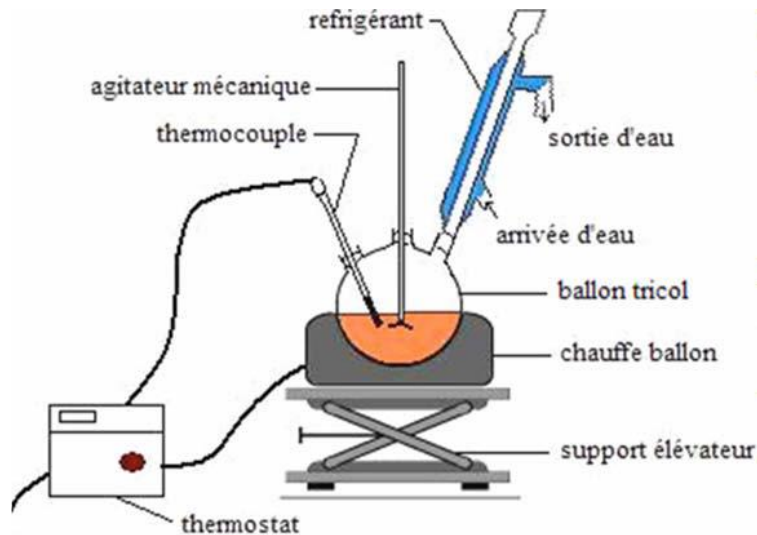


Figure 15: Dispositif expérimental des hydroxydes doubles lamellaire.

II.2. Préparation d'HDL Zn-Ca-Fe

II.2.1 Mode opératoire

L'hydroxyde double lamellaire (ZnCaFe-SO_4) a été obtenu par la méthode de coprécipitation à pH constant (Miyata et al)[1], qui consiste à mélanger deux solutions :

- 100ml d'une solution de $\text{Fe}(\text{SO}_4)$, le totale des métaux (1M)
- 50ml d'une solution de ZnSO_4 , le totale des métaux (1M)
- 50ml d'une solution de CaSO_4 , le totale des métaux (1M)
- 200ml d'une solution basique contenant NaOH (2M) et Na_2CO_3 (1M)

L'addition se fait goutte à goutte d'une solution avec un rapport $\text{ZnCa/Fe} = 3$ sous agitation et chauffage pendant 2h. On contrôle soigneusement le taux d'addition afin de maintenir le PH entre 9 et 10. Après l'achèvement de la précipitation on fait un montage à reflux pendant 4h. La suspension est laissée murir à température ambiante pendant 24h. Le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé avec une solution de NaOH (0,01M) afin d'éliminer les ions excédentaires (OH^- , Na^+ etc.)

Le matériau, noté ZnCaFe-SO_4 , est séché à 80°C et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène, la poudre obtenue a été calcinée à (100°C , 300°C [2], 500°C , 700°C [3]), pendant 1h30 min, pour améliorer les propriétés structurales, les propriétés d'échange anioniques, l'augmentation de l'aire spécifique de volume poreux.

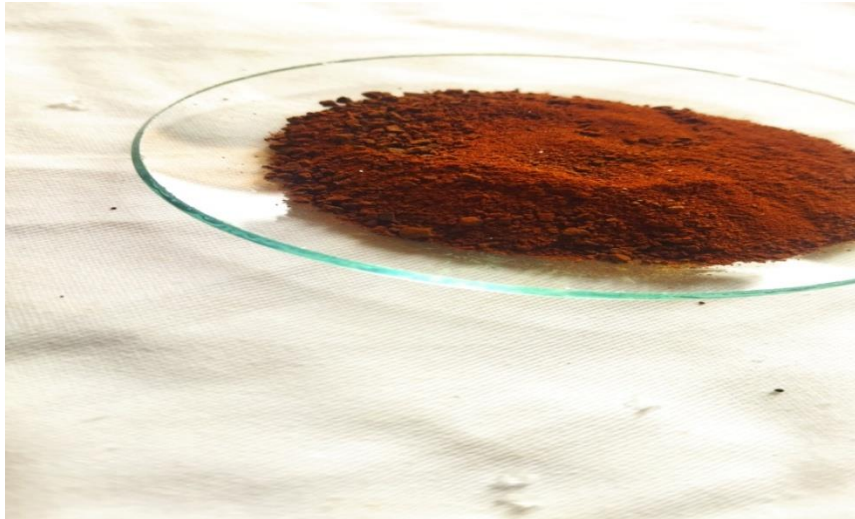


Figure 16: Zn-Ca-Fe HDL

II.2.2 Cratérisation des HDLs

II.2.2.1 spectroscopie infrarouge

Le spectre infra rouge présenté sur la figure 17 est typique de ce qui est généralement observé pour les phases HDLs.

II.2.2.1.1 spectroscopie infrarouge de NiFe

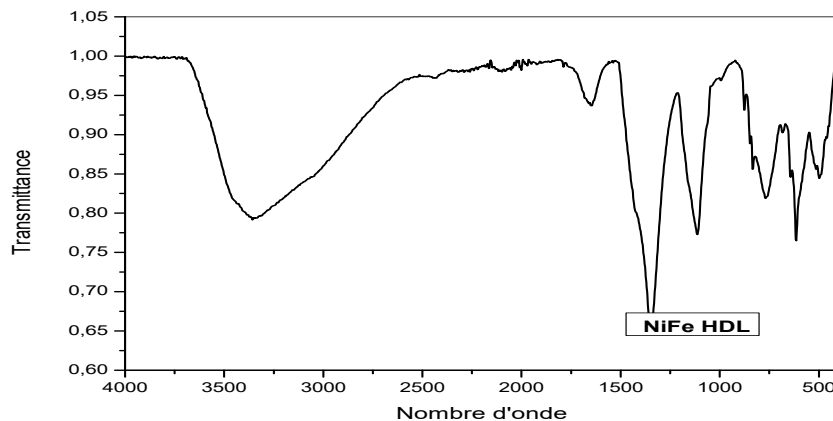


Figure 17: Spectre IRTF du Ni-Fe-SO₄HDL.

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 1651 cm^{-1} est due au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées [4] et le la bande à 1349 cm^{-1} appartient au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans l'intercalaire des HDL. Un pic de faible intensité vers 2100 est attribué aux vibrations SO_4^{2-} . Des pics d'adsorption dans la

plage de 500 à 800 cm^{-1} sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Ni et Fe) [5].

II.2.2.1.2 Spectroscopie infrarouge de Zn-Ca-Fe

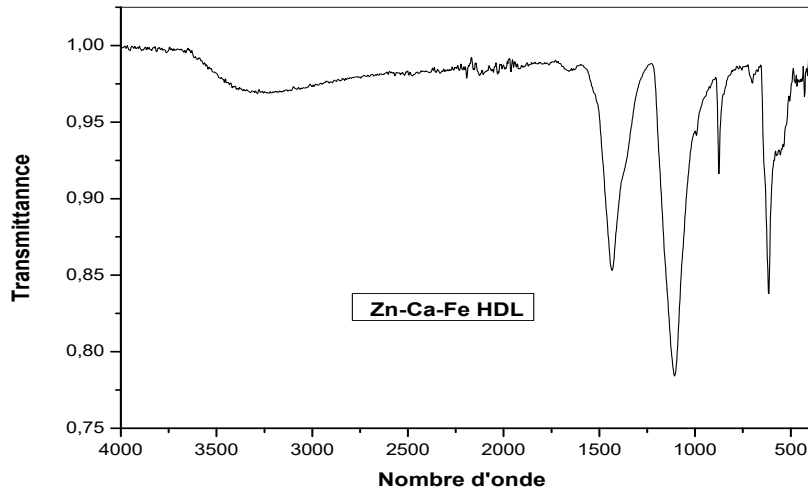


Figure 18: Spectre IRTF du Zn-Ca - Fe.HDL.

II.3. Préparation de l'acide diaminododecylphosphonique (DDPA)

II.3.1. 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), formaldéhyde (6ml), 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 [6].

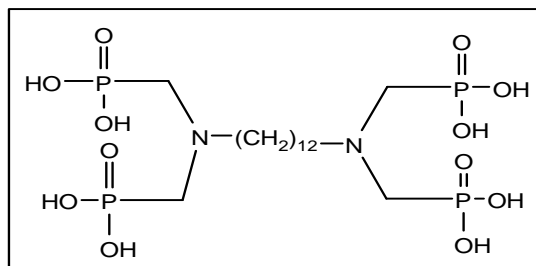


Schéma10 : Structure de la molécule de l'acide diaminododecylphosphonique.



Figure 19: L'acide diaminododecylphosphonique DDPA.

Tableau 08.Caractéristiques de l'acide diaminododecylphosphonique.

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

II.3.2. Caractérisation

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 1.16 (m, 16H, CH_2); 1.58 (m, 4H); 3.1 (d, $^2\text{J}_{\text{HP}}=11.2$ Hz, 8H, CH_2P); 3.32 (t, $\text{J}=7.7$ 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, $^2\text{J}_{\text{CP}}=126.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-P}$)

IR (V 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.4. Greffage

Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un polymère (support) acryliques, vinyliques, styréniques ou autres, un ou plusieurs groupements actifs (ligand) choisis pour leurs propriétés spécifiques. L'introduction de molécules porteuses de fonctions spécifiques et d'hétéroatomes (N, P, S) dans des polymères est susceptible de modifier notablement. Leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et optiques. Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et par la même son comportement de surface. Ainsi, on peut envisager la mise au point d'un matériau polymère dont le pouvoir extractant serait notablement amélioré par rapport aux matériaux actuels [7].

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

II.5. Greffage des HDLs par l'acide diaminododecylphosphonique (DDPA)

II.5.1 Greffage du Ni-Fe par DDPA

II.5.1.1 Mode opératoire

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

II.5.2 Greffage du Zn-Ca-Fe par DDPA

II.5.2.1 Mode opératoire

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

II.5.3 Caractérisation

II.5.3.1 Infrarouge Ni-Fe-SO₄ (DDPA)

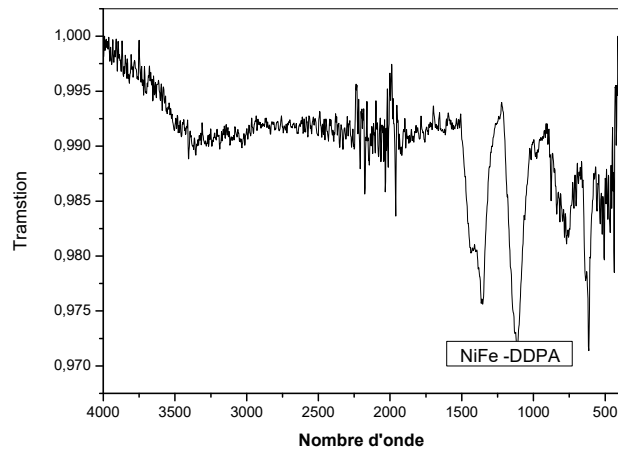


Figure 20: Spectre IRTF du Ni-Fe-DDPA

Les deux pics situés autour de 1111 cm et 1016 cm sont attribués aux deux vibrations du phosphonate intercalé P-O et P=O, respectivement [8, 9] mais ne peuvent pas faire de différence sur la figure 20. La seule différence significative entre les deux spectres est que des deux pics de faible intensité situés vers 2980 et 2857 cm qui correspondent respectivement aux élongations de -CH₂ asymétrique et symétrique.

II.5.3.2 Infrarouge de Zn-Ca-Fe (DDPA)

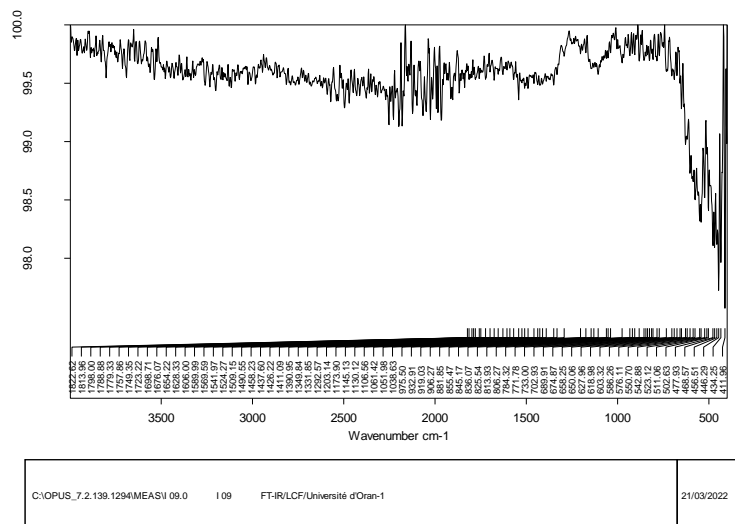


Figure 21 : Spectre IRTF du Zn-Ca-Fe-DDPA

Références bibliographique

- [1] Djebbi, M. A. (2017). Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie: évaluation des applications médicales et environnementales (Doctoral dissertation, Université de Lyon; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie)).
- [2] Miyata, S. (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay minerals*, 31(4), 305-311.
- [3] Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), 135-141.
- [4] 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.
- [5] Manasse, E. (1915). *Atti Soc Toscana Sc Nat*. Paper presented at the Proc. Verb.
- [6] Hanane, Z., Djamila, I., Ammam, A., & Villemin, D. (2021). Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnAl-LDH with the diaminododecylphosphonic acid intercalation. *South Asian Journal of Experimental Biology*, 11(5), 600-604.
- [7] Seubert, A., & Klingenberg, A. (1997). Sulfoacylated macroporous polystyrene-divinylbenzene: a new type of cation exchanger for the analysis of multivalent metal cations. *Journal of Chromatography A*, 782(2), 149-157
- [8] R. D. Rojas, C. P. De Pauli, C. C. Barriga, M. J. Avena. Influence of MII/MIII ratio in surface charging behavior of Zn₂Al layered double hydroxides. *Appl Clay Sci*, 2008, 40,27_37.
- [9] Z. Jiabin, Y. Siliang, Y. Jiaguo, S. Zhan. Novel hollow microspheres of hierarchical zinc₂aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water. *J. Hazard. Mater*, 2011, 192, 1114_1121.

Chapitre III: Etudes paramétriques

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

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

III.1 Etudes paramétrique de la fuchsine basique

III.1.1. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisé afin détermination la concentration du colorant par dilution a partir de solution mère ($c = 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$). On a réalisé des différentes concentrations connues avec précisions (10^{-4} , 5×10^{-4} , $10^{-4}, 5 \times 10^{-5}$, $10^{-5}, 2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$). En utilisant spectroscopie UV/Visible ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$).

La courbe d'étalonnage obtenue figure 23 est une droite dans le domaine des concentrations en fuchsine qui sera utilisé dans nos extractions.

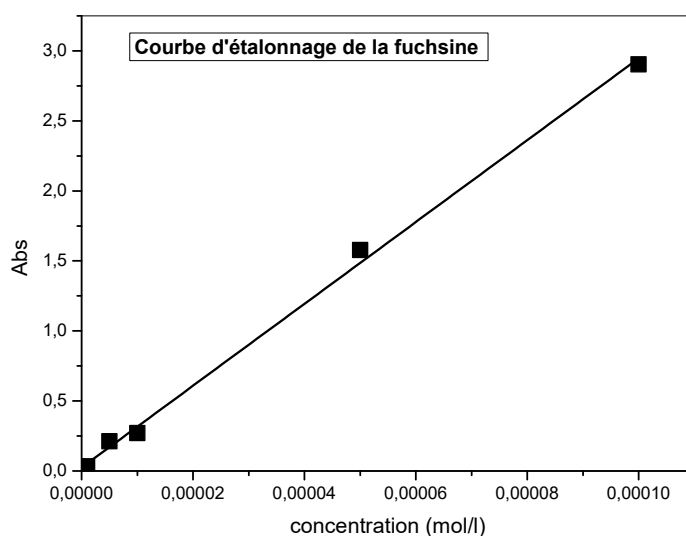


Figure22: Courbe d'étalonnage de la fuchsine ; $T = 25^{\circ}\text{C}$.

- La figure ci-dessus est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer- Lambert est vérifiée. Une concentration en la fuchsine basique est prise égale à 10^{-4} M appartenant à la droite.

III.1.2. Etudes paramétrique de la fuchsine basique par Ni-Fe-SO₄ non greffé

Afin d'optimiser les conditions d'élimination de la fuchsine basique les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés.

III.1.2.1 Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 30 minutes avec une masse d'HDL non greffé de 0,1 g et à des vitesses différentes.

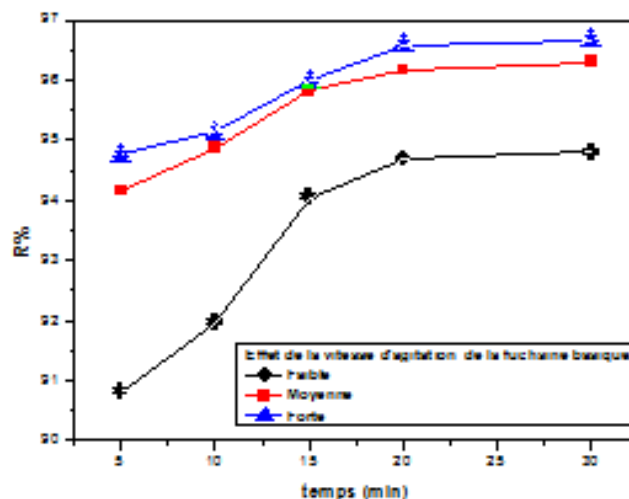


Figure 23: Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de la fuchsine basique par NiFe.

- Les résultats obtenus ont révélé (Figure 24.) que l'efficacité d'adsorption de la fuchsine basique a été obtenue à 20 min avec une vitesse agitation forte de 1200 tr/min

III.1.2.2 Effet de la quantité du support

L'effet de masse sur l'extraction de la fuchsine basique est réalisée en prenant une solution de concentration de $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ de même volume et de différentes quantités de HDL non greffé soit (0,025 ; 0,05 et 0,1g).

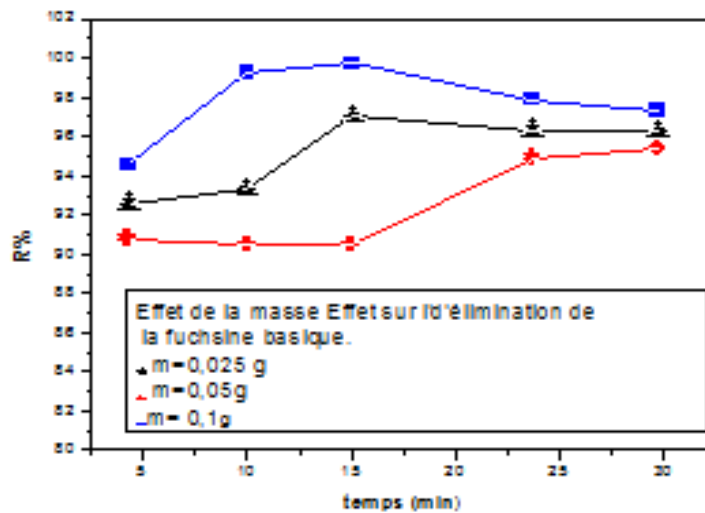


Figure 24: L'effet de la masse sur l'extraction de la fuchsine basique.

- Nous observons que le rendement maximum de 99,27 % est obtenu avec 0,1 g de support et avec une agitation faible.

III.1.2.3 Effet de la concentration

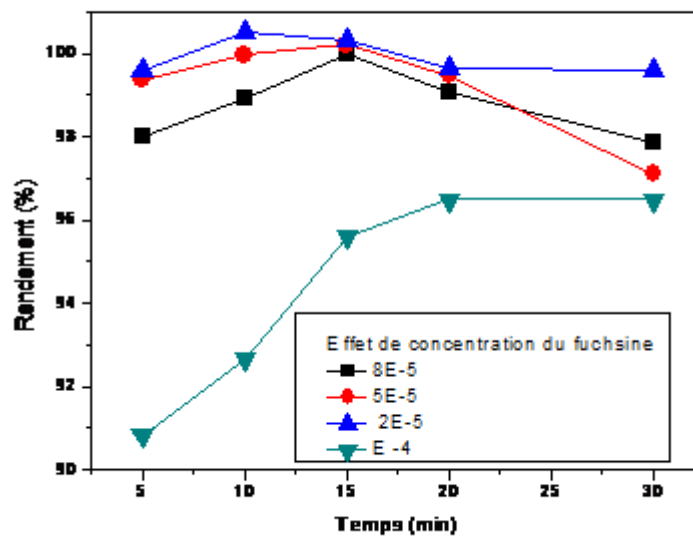


Figure 25: Effet de la concentration sur l'extraction de la fuchsine basique.

- La rétention maximale de la fuchsine par notre HDL a été obtenue à 2×10^{-5} M de la solution aqueuse. Aux concentrations élevées, le rendement est très faible, ceci est dû probablement à la saturation des sites d'adsorption du colorant. Par contre, le

rendement atteint 99,96% s'expliquant par la disponibilité des sites et au chélatant aux concentrations faibles.

III.1.2.4 Effet de pH

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur la rétention de la fuchsine basique est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HCl) et ajuster le pH (pH=3,5 et 5,1) et en gardant tous les autres paramètres constants.

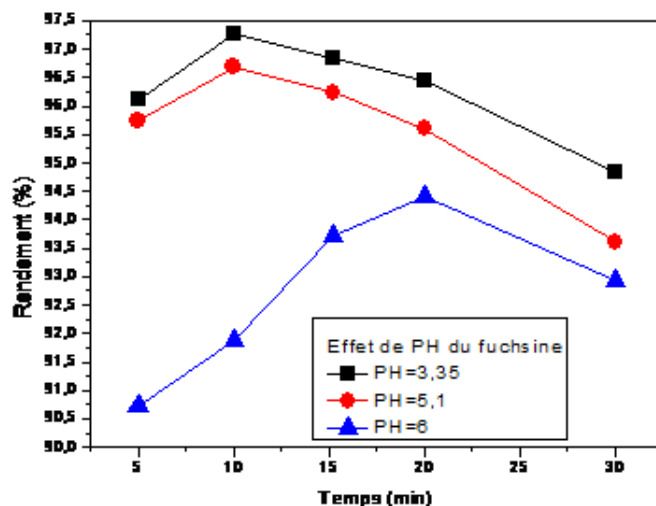


Figure 26 : Effet du pH de la solution initiale sur le rendement de la rétention.

➤ D'après la figure 27, l'acidité favorise la rétention du colorant.

III.1.2.5 Effet de la force ionique

On a fait varier la concentration de KCl et de CH_3COONa (0,01-0,5 M), ajouté dans la phase aqueuse de la fuschine à 10^{-4} M. Les résultats de cette expérience sont mentionnés dans la Figure 27

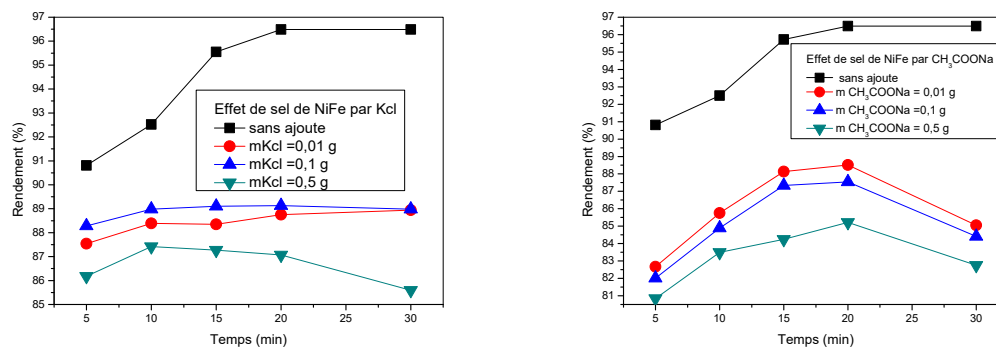


Figure 27: Effet de l'ajout de KCl et de CH_3COONa sur la rétention de la fuschine.

- Nous constatons que l'ajout des deux sels n'améliore pas le rendement de la rétention du colorant ; ceci peut être causé par la compétition entre les anions des sels et le colorant.

III.1.2.6 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 (30 à 50°C).

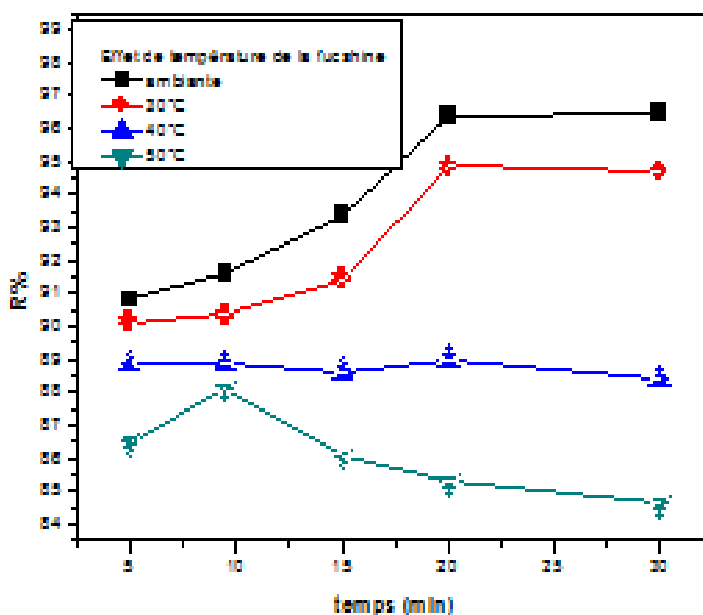


Figure 28 : Effet de la température sur le rendement de la rétention de la fuchsine basique.

- On observe que le taux d'adsorption augmente avec la diminution de la température et que l'adsorption maximale est obtenue à 25 °C donc l'adsorption de la fuchsine basique est un processus exothermique.

III.1.2.7 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; la fuchsine basique est adsorbée horizontalement [10]

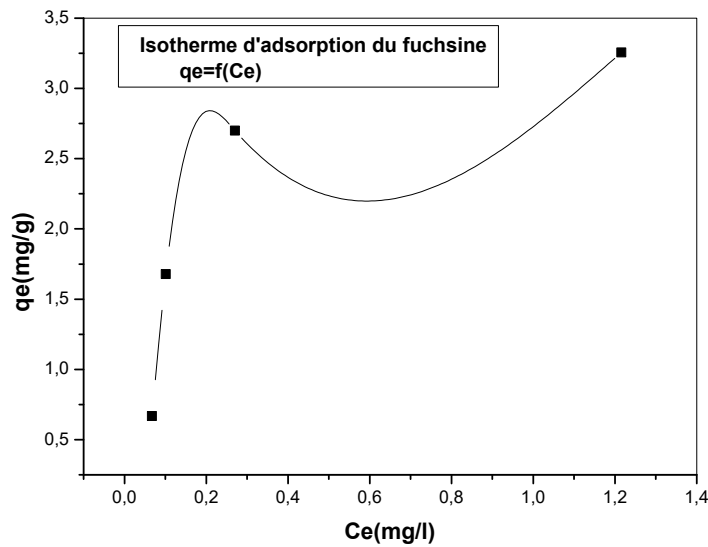


Figure 29 : Isotherme d'adsorption de la fuchsine basique par NiFe.

III.2.7.1 Isotherme de Langmuir

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé $(1/Q_e) = f(1/C_e)$ [11]

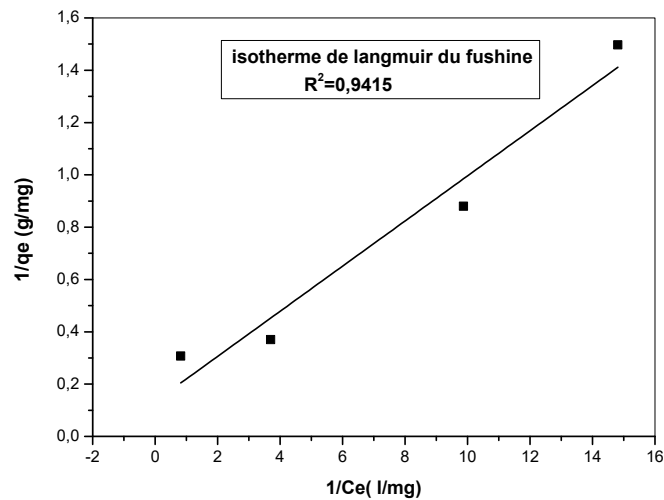


Figure 30 : Linéarisation de Langmuir.

III.2.7.2 Isotherme de Freundlich

La linéarisation de Freundlich [12] appliquée à nos résultats expérimentaux, a donné les résultats présentés dans la figure suivante

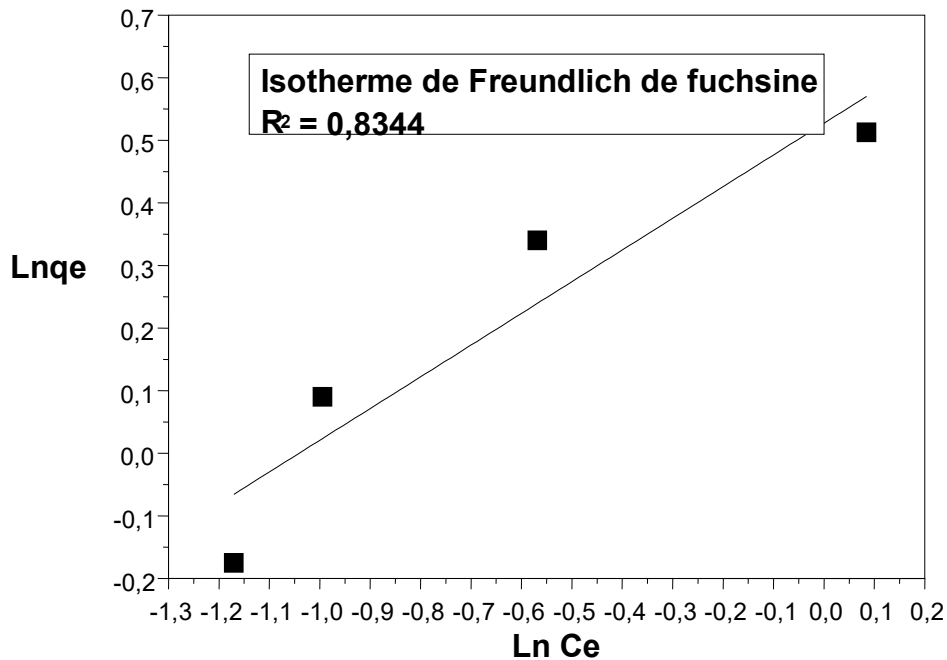


Figure 31: Linéarisation de l'isotherme de Freundlich de la fuchsine basique.

En tenant compte de la valeur de R^2 , Langmuir décrit convenablement les résultats expérimentaux.

III.1.2.8 Modèles cinétiques

III.1.2.8.1 Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

En appliquant l'équation de Lagergren ($\ln (Q_e - Q_t) = f(t)$), on obtient la représentation graphique du modèle cinétique de pseudo premier-ordre [13]

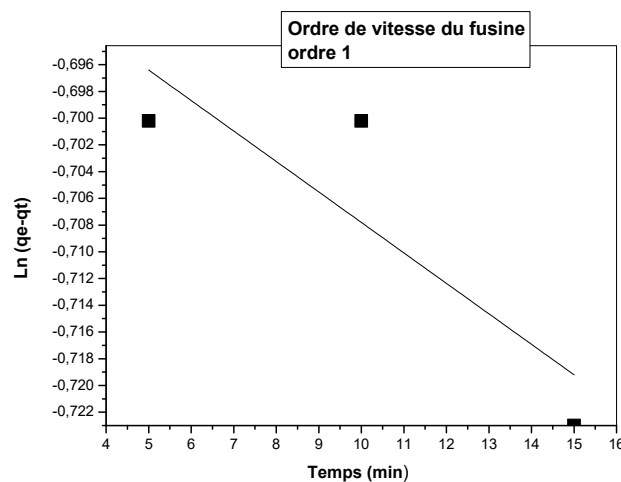


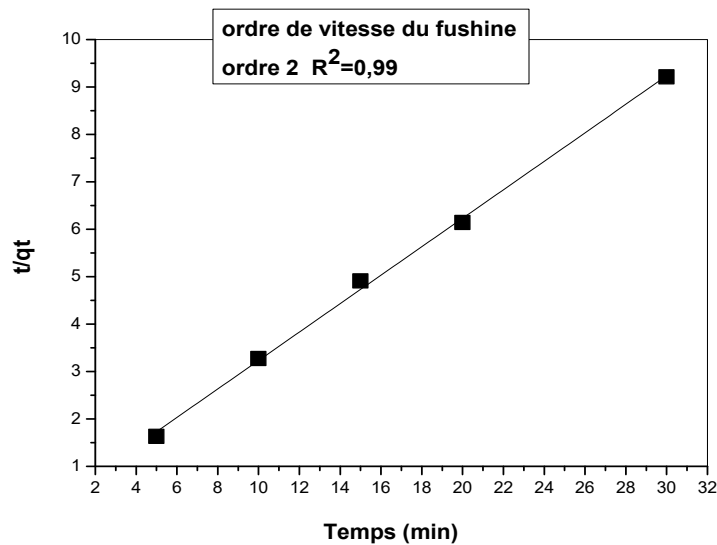
Figure 32 : Cinétique de pseudo premier-ordre.

Tableau 09. Paramètre de Cinétique de pseudo premier-ordre de fuchsine basique.

K_1	0,00228
q_{e1}	0,504

III.1.2.8.2 Modèle cinétique de pseudo second-ordre

La cinétique du modèle de pseudo second-ordre est représentée selon la relation $(t/Q_t = f(t))$ dans la figure suivante [14].

**Figure 33:** Cinétique de pseudo second-ordre.**Tableau 10.** Paramètre de Cinétique de pseudo second-ordre de fuchsine basique.

K_2	1,8251
q_{e2}	4,3662

- Les résultats expérimentaux sont mieux décrits par la cinétique du pseudo second ordre

III.1.2.9 Etude thermodynamique

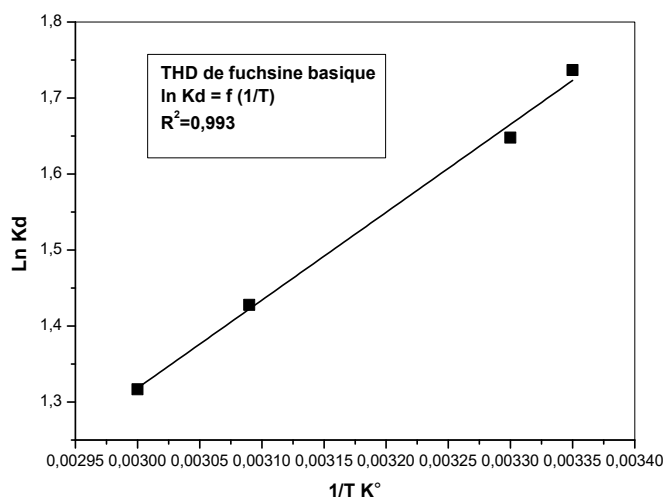


Figure 34 : Ln Kd en fonction de 1/T [15,16].

Tableau 11. Paramètres thermodynamiques de la rétention de la fuschine basique à 298 K.

ΔH^0 (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔS^0 (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG^0 (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
-9,61830	-17,894	-42,8588

La valeur de ΔH^0 est inférieure à 10 kcal/mol indiquant qu'on est en présence d'un processus à caractère exothermique et de nature physique

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

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

Chapitre III.2 Etude paramétrique de la rétention du Zn^{2+}

Introduction

Ce travail concerne l'étude de l'adsorption des ions Zn^{2+} présent en solution aqueuse par le matériau hybride Ni-Fe-DDPA synthétisé.

III.2.1 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisée afin déterminer la concentration du polluant par dilution à partir de solution mère ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). On a réalisé des différentes concentrations connues avec précisions (10^{-4} , 5×10^{-4} , $10^{-4}, 5 \times 10^{-5}$, $10^{-5}, 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). En utilisant spectroscopie UV/Visible ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$).

La courbe d'étalonnage obtenue figure 35 est une droite dans le domaine des concentrations en zinc qui sera utilisé dans nos extractions.

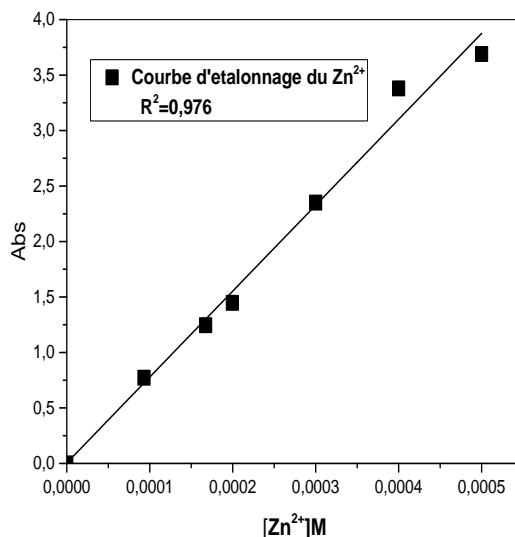


Figure 35 : courbe d'étalonnage de Zn^{2+} .

- La courbe ci-dessus figure est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer- Lambert est vérifiée. Une concentration en Zn^{2+} est prise égale à 10^{-4} M appartenant à la droite.

III.2.2. Etudes paramétrique de Zn^{2+} par Ni-Fe-SO₄ greffé par DDPA

Afin d'optimiser les conditions d'élimination de Zn^{2+} , les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés.

III.2.2.1 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est l'un des paramètres les plus importants dans les processus d'adsorption. L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Zn^{2+} par notre HDL greffé NiFe-DDPA a été examiné dans cette étude avec 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.

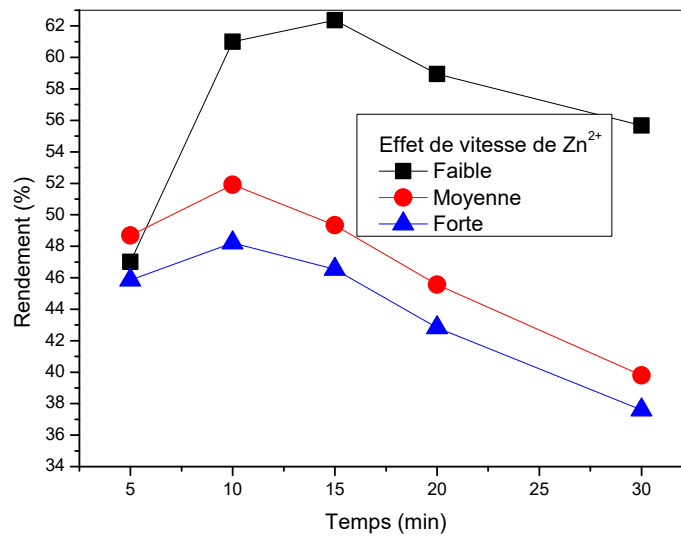


Figure 36: Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de Zn^{2+} par NiFe-DDPA.

- Généralement, le taux d'élimination des ions Zn^{2+} est initialement rapide, mais diminue progressivement avec le temps et cela signifie que notre matériau hybride peut être réutilisé plusieurs fois, Le meilleur rendement obtenu 15 min avec une vitesse d'agitation faible (200 tpm). Cette vitesse sera maintenue pour la suite de notre expérimentation.

III.2.2 Effet de la quantité du support

L'influence des quantités d'adsorbants sur l'élimination des ions métalliques a été étudiée en faisant varier les quantités du matériau hybride de 0,025 à 0,1 g. L'influence des masses d'adsorbant sur la rétention du Zn^{2+} est illustré sur la figure 38. La Masse prise est $m=0,1$ g

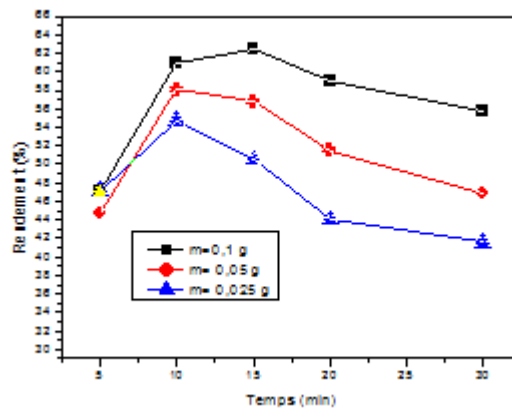


Figure 37 : L'effet de masse du matériau hybride sur la rétention de Zn^{2+} .

- L'étude indique que le meilleur rendement a été obtenu avec une masse de 0,5 g du matériau atteignant 63%, pour l'élimination de Zn^{2+} , les résultats indiquent qu'une dose de 100 mg d'adsorbant est suffisante.

III.2.3 Effet de la concentration

Les différentes concentrations des solutions d'ion zinc (10^{-4} , 6×10^{-5} et 8×10^{-5} mol/L) ont été utilisées et les expériences ont été réalisées à température ambiante (25 °C), Les résultats sont présentés sur la figure 38

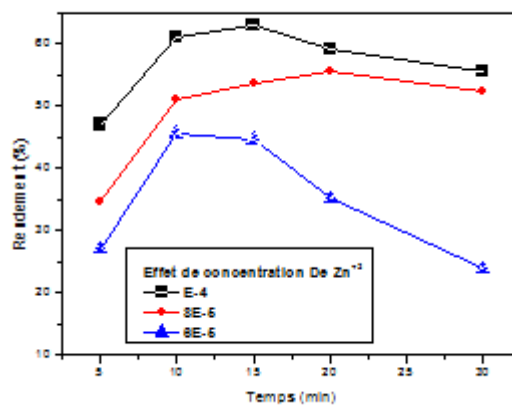


Figure 38 : Effet de la concentration du Zn^{2+} .

- La concentration en Zn^{2+} de 10^{-4} M donne le meilleur rendement de rétention.

III.2.4 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 et 6,44 en ajoutant de l'Acide nitrique HNO_3 .

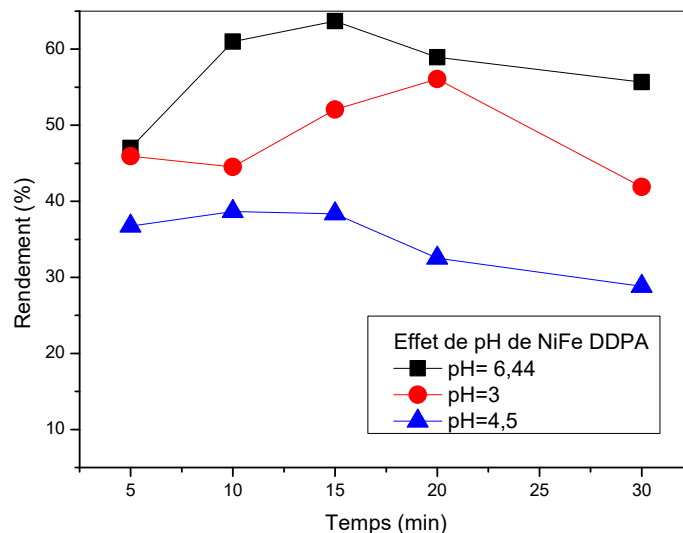


Figure 39 : Effet du pH de la solution initiale sur la rétention.

- On observe que le matériau présente une adsorption élevée à un pH plus élevé par rapport à un pH plus bas, le meilleur rendement d'extraction du Zinc (II) est 73 % ceci est probablement dû à la non stabilité de la HDL à un pH Acide et à la compétition entre H^+ et Zn^{2+} .

III.2.5 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 concentrations différentes (0,01, 0,1 et 0,5 mol. L^{-1}). Les résultats montrent que plus la concentration du nitrate de sodium NaNO_3 augmente, plus le rendement d'extraction des cations métalliques diminuent.

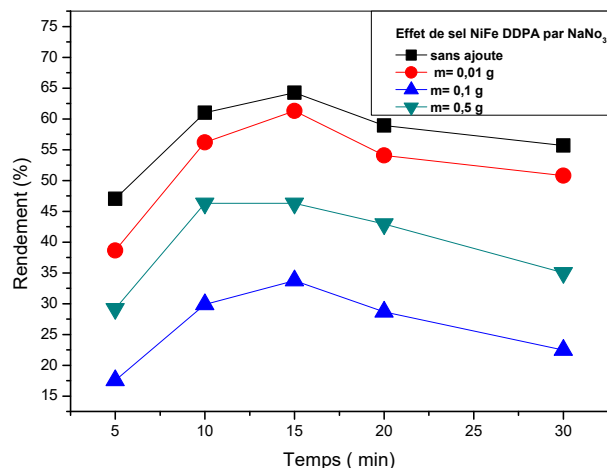


Figure 40 : Effet de sel de la rétention de Zn²⁺.

- La forte concentration en ions sodium entre en compétition avec les ions Zn²⁺ et se place sur les sites actifs présents à la surface du matériau.

III.2.6 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 (30 à 50°C).

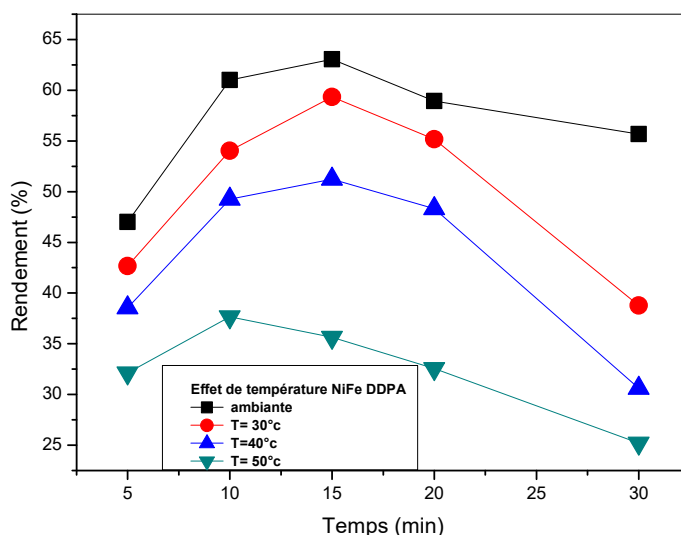


Figure 41: Effet de la température sur la rétention du Zn²⁺ par NiFe-DDPA.

- On observe que le taux d'adsorption augmente avec la diminution de la température et que l'adsorption maximale est obtenue à 25 °C donc l'adsorption des cations métalliques Zn^{2+} est un processus exothermique.

III.2.2.7 Isothermes de l'adsorption

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre, on trace $Q_e = f(C_e)$: [10]

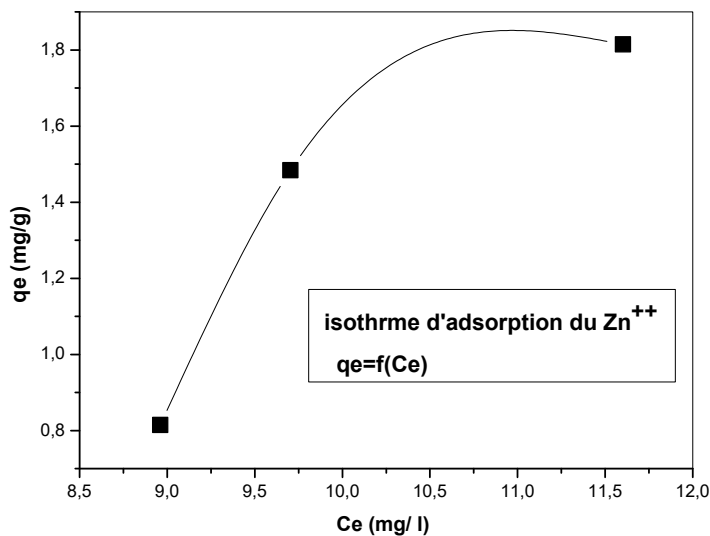


Figure 42 : Isothermes de l'adsorption de la rétention de Zn^{2+} .

- La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption ordre du Zinc (II) sur la phase HDL pour les différentes concentrations a révélé que cette courbe est de type L.

III.2.2.7.1 Isotherme de Langmuir

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé $(1/Q_e) = f(1/C_e)$ [11]

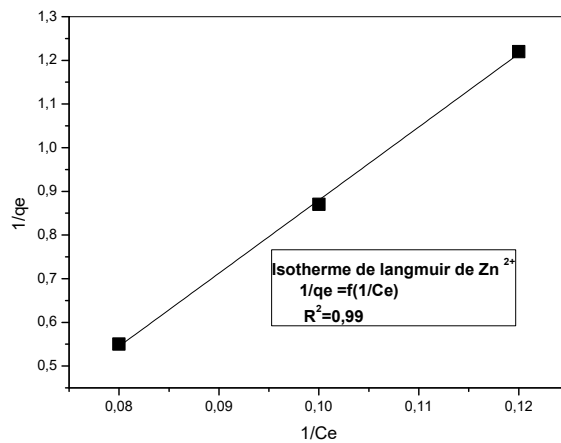


Figure 43: Linéarisation d'isotherme de Langmuir de la rétention de Zn²⁺.

III.2.2.7.2 Isotherme de Freundlich

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé la variation des (1/Qe) en fonction de leurs (1/Ce). Les résultats de ce modèle sont présentés sur la figure suivante : [12]

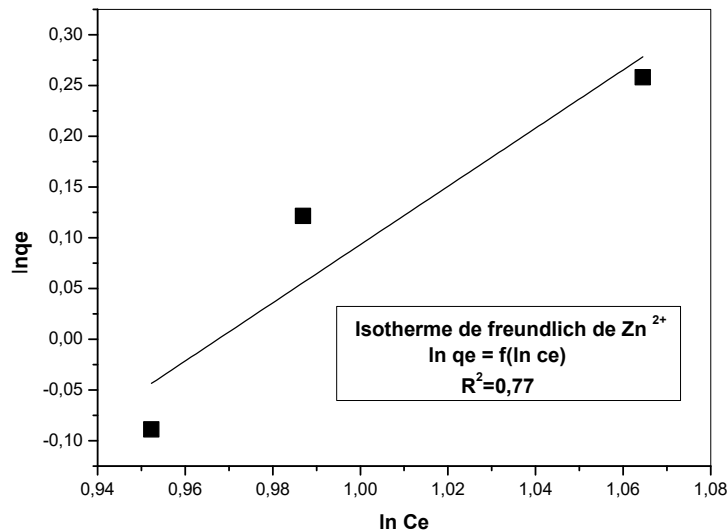


Figure 44 : Linéarisation d'isotherme de Freundlich de la rétention de Zn²⁺.

L'adsorption des ions Zn²⁺ est bien décrite par l'isotherme de Langmuir

III.2.2.8 Modèles cinétiques

III.2.2.8.1 Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

En appliquant l'équation de Lagergren ($\ln (Q_e - Q_t) = f(t)$), on obtient la représentation graphique du modèle cinétique de pseudo premier-ordre [13]

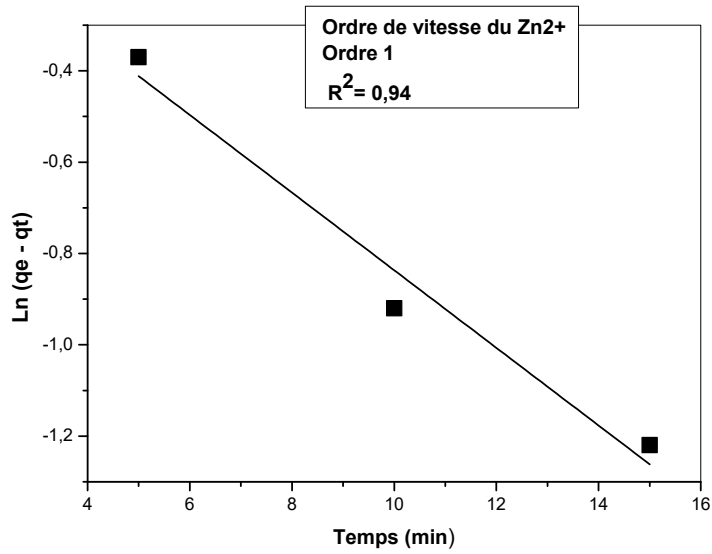


Figure 45 : Cinétique de pseudo premier-ordre.

Tableau 12. Paramètre de Cinétique de pseudo premier-ordre du Zn⁺².

K ₁	-0,085
qe ₁	1,01

III.2.2.8.2 Modèle cinétique de pseudo second-ordre

La cinétique du modèle de pseudo second-ordre est représentée selon la relation ($t/Q_t = f(t)$) dans la figure suivante [14].

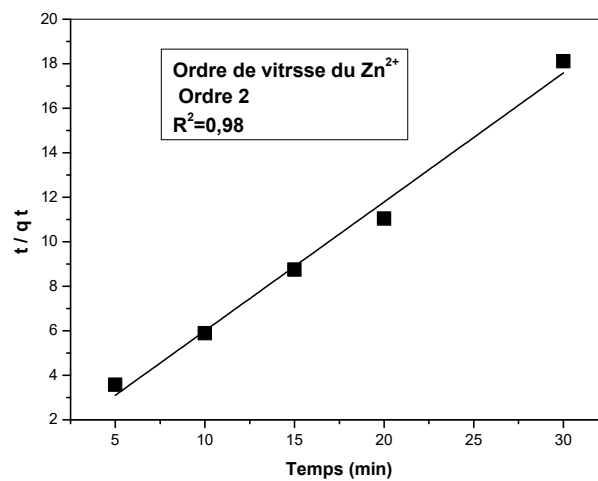


Figure 46: Cinétique de pseudo second-ordre.

Tableau 13. Paramètre de Cinétique de pseudo second-ordre du Zn^{2+} .

K_2	69,3
qe_2	1,31

La cinétique de la rétention du Zn^{2+} par le matériau hybride est décrite par le modèle du pseudo second ordre

III.2.2.9 Etude thermodynamique

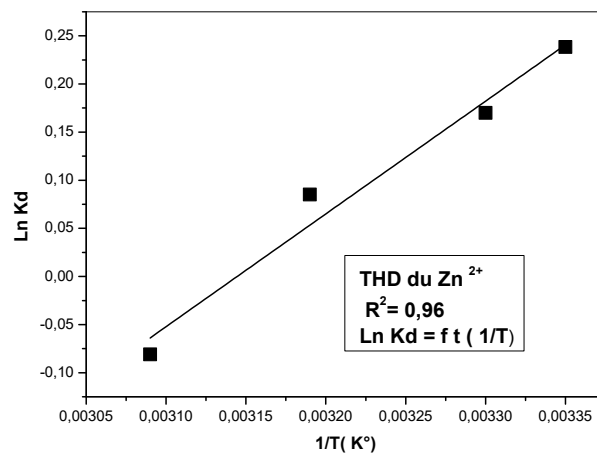


Figure 47 : Ln Kd en fonction de 1/T [15,16].

Tableau 14: Paramètres thermodynamiques de la rétention de Zn^{2+} à 298 K

ΔH^0 (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔS^0 (J. mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^0 (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)
-9,73993	-30,6271	-0,613

Le processus de la rétention des Zn^{2+} est exothermique et de nature physique ($\Delta H^0 < 10$ kcal/mol)

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.

Références bibliographiques

- [10] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.
- [11] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [12] Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470.
- [13] Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- [14] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [15] Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., & Erdem, M. (2008). Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresourcetechnology*, 99(14), 6214-6222.
- [16] Tertre, E. (2005). Adsorption De Cs⁺, Ni²⁺ Et Des Lanthanides Sur Une Kaolinite Et Une Smectite Jusqu'a 150° C: Etude Experimentale Et Modelisation (Doctoral Dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse Iii).

Chapitre IV: Activité biologique

Introduction

La plupart des travaux sont actuellement orientés vers la recherche d'autres agents antibactériens possédants un mode d'action tout à fait spécifique. Nous avons étudié in vitro, le pouvoir antibactérien des HDL avec des différentes bactéries par la méthode de diffusion sur un milieu gélosé solide, Mueller- Hinton pour les bactéries. Les souches bactériennes Escherichia coli et) ont été choisies en raison de séquencées par les biologistes, et leur très large implication dans les phénomènes de contamination et d'infection rencontrés dans le domaine médical

IV.1 Matériels chimiques

Les matériaux élaborés, les HDLs (Zn-Ca-Fe-DDPA, Zn-Ca-Fe-Acéton , Zn-Ca-Fe (700C°) , Ni-Fe-DDPA, Ni-Fe, Ni-Fe-Acéton (100C°),Ni-Fe (700C°),Ni-Fe (Zn²⁺ 40°C), Ni-Fe (Zn²⁺ pH= 4,5) et Ni-Fe (Zn²⁺,NaNO₃)ont été utilisés afin d'évaluer leurs potentielles activitésbiologiques vis-à-vis de 4 souches microbiennes (4 bactéries)..

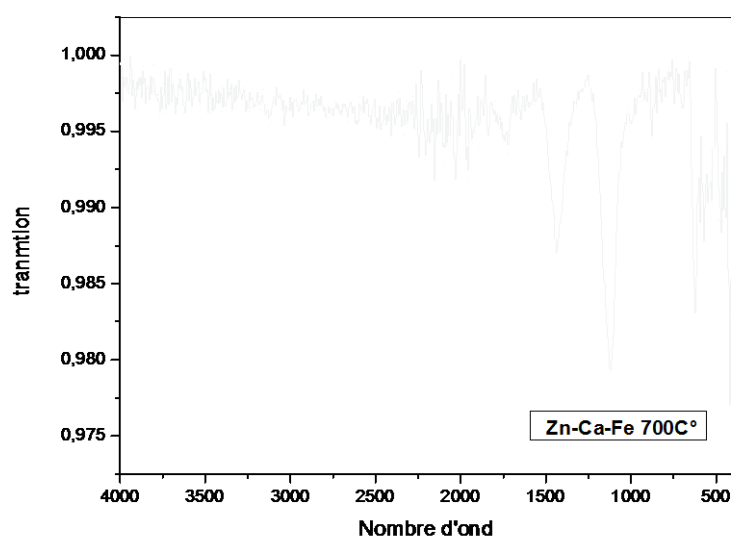


Figure 48 : Spectre IRTF Zn-Ca-Fe 700C°

Les deux pics situés autour de 1439 et 473 cm⁻¹ sont attribués aux deux vibrations du CaO et ZnO, respectivement,[17] sur la figure 49.

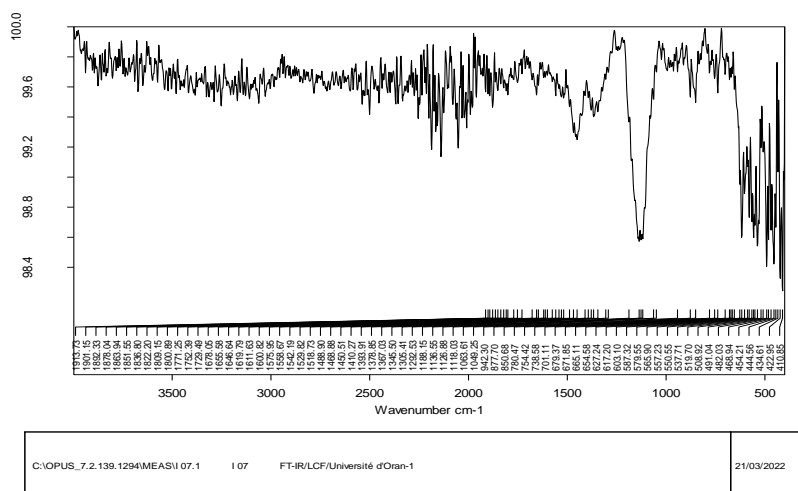


Figure 49: Spectre IRTF Zn-Ca-Fe –Acétone.

IV.2 Souches bactériennes

Les tests antimicrobiens ont été effectués sur 3 souches bactériennes référencées

(2 Gram positifs et 1 Gram négatif).

- ♣ La bactérie Gram négatif est: **Escherichia. Coli ATCC 25922** et **Pseudomonas aeruginosa**
- ♣ Les bactéries Gram positif sont: **Staphylococcies aureus**

IV.3 Milieux de culture

Pour l'étude de l'activité antibactérienne, le bouillon nutritif a été utilisé comme milieu d'enrichissement pour toutes les souches bactériennes E.Coli, Staphylococcies aureus et Pseudomonas aeruginosa Les souches bactériennes sont été repiquées afin d'obtenir. 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 Ensemencement

Dans les boites de pétri, un à deux millilitres de chaque suspension bactérienne préalablement préparée sont distribués distinctement sur des boites gélosées de Mueller-

Hinton pour les souches bactériennes puis homogénéisée dans tous les sens de sorte à couvrir toute la surface de la boîte gélosée. La suspension bactérienne est laissée au contact de la gélose pendant 1 min puis l'excès de suspension est prélevé à l'aide d'une pipette pasteur stérile surmontée de poire. Les boîtes de gélose ainsi ensemencées sont laissées pendant 15 min à la température du laboratoire.

IV.5 Dépôts des matériaux

A l'aide d'un écouvillon stérile, les puits sont creusés par carottage de la surface de la gélosée de Mueller-Hinton précédemment ensemencés. Les différents matériaux élaborés 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.

Les boîtes de pétrie sont ensuite incubées à 37°C pendant 18 à 24h jusqu'à l'apparition des zones d'inhibition ou de stimulation dû à la croissance bactérienne. L'inhibition apparaît sous forme de halo clair autour des disques. La stimulation par contre apparaît sous forme de halo sombre autour des disques.

Après 24 heures de contact du solide-milieu bactérien, les boîtes de pétri sont retirées de l'incubateur et aussitôt photographiées.

IV.6 La lecture des résultats

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

IV.6.1 Les résultats de l'activité antibactérienne par la méthode de diffusion [18]

Les figures suivantes montrent les photos des boîtes de pétries pour les tests de zone d'inhibition du matériau adsorbant contre les taches bactériennes. Les résultats de l'observation sont regroupés ci-dessous sachant que:



Figure50:Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Staphylococcus aureus*.



Figure 51: Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre l'*Escherichia.Coli*.

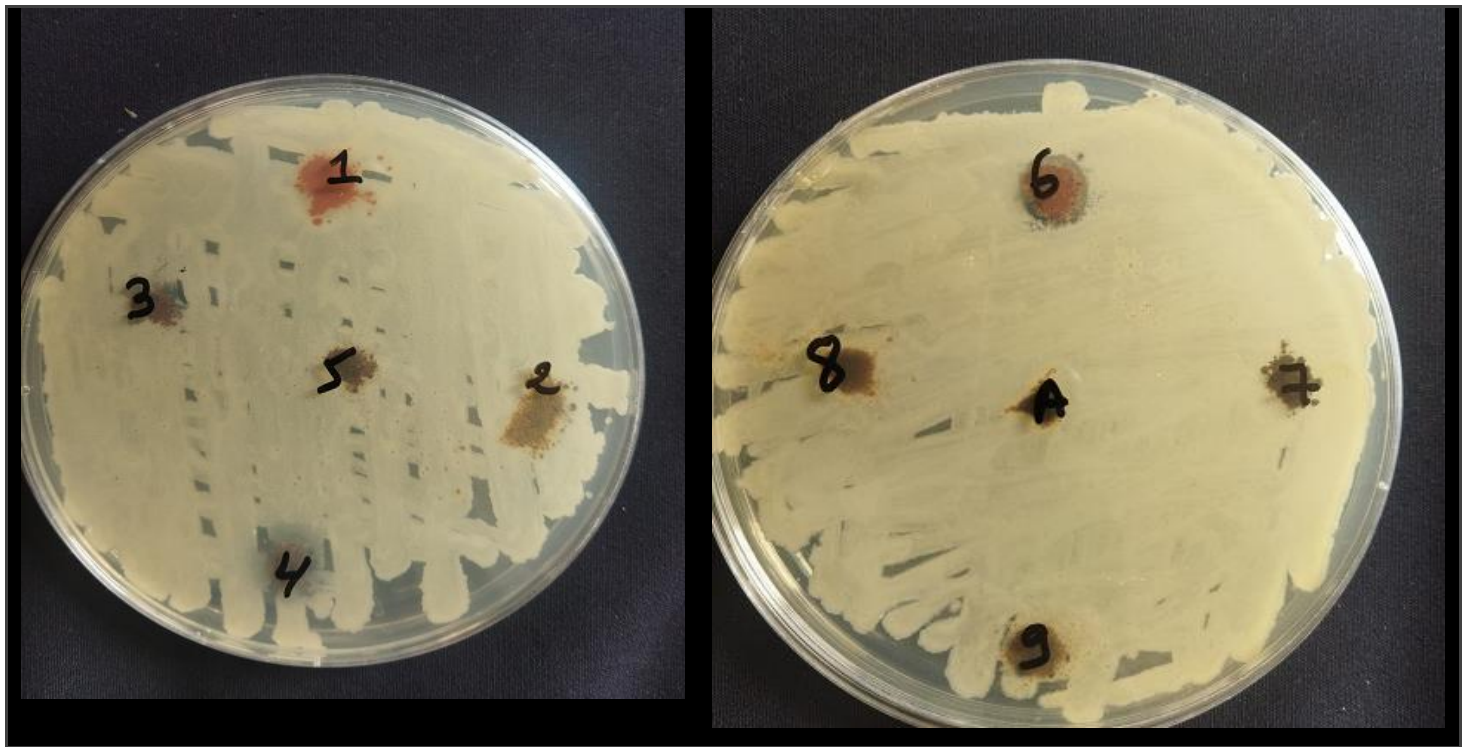


Figure52: Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Pseudomonas aeruginosa*.

Tableau 15. Résultats des tests antibactériens des matériaux adsorbants contre les taches bactériennes.

	Souches bactériennes		
	Gram positif	Gram négatif	
	Staphylococcus aureus	l'Escherichia.Coli	Pseudomonas aeruginosa
ZnCaFe DDPA	NA	NA	NA
NiFe HDL	10 mm	NA	NA
NiFe (700°C)	12mm	15mm	NA
ZnCaFe(700°C)	12mm	10mm	12mm
NiFe DDPA	NA	NA	NA
ZnCaFeAcéton	NA	7mm	9mm
NiFAcéton (100°C)	13mm	NA	NA
NiFe, Zn ⁺⁺ 40°C	NA	NA	NA
NiFe, Zn ⁺⁺ PH=4,5	5mm	NA	NA
NiFe, Zn ⁺⁺ mNaNO ₃ =0,1g	NA	NA	NA

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

Références bibliographiques

[17] Karthik, K., Dhanuskodi, S., Gobinath, C., Prabukumar, S., & Sivaramakrishnan, S. (2018). Multifunctional properties of microwave assisted CdO–NiO–ZnO mixed metal oxide nanocomposite: enhanced photocatalytic and antibacterial activities. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(7), 5459-5471.

[18] 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

L'objectif de ce travail était la préparation de plusieurs hydroxydes doubles lamellaires par différentes méthodes de synthèse, greffer quelques-uns et enfin les appliquer à la rétention des ions Zn^{2+} et de la fuchsine basique ainsi qu'en activité antibactérienne.

Dans un premier temps, nous avons préparés et caractérisés les deux HDLs par IR. Ces derniers ont été greffés par l'acide diaminododécylphosphonique.

Nos matériaux hybrides ont été testés comme extractant solide-liquide des cations $Zn(II)$ suivi par spectroscopie UV/V utilisant Xylénol orange comme indicateur coloré. Les deux précédents matériaux ont montrés une bonne activité vis-à-vis de l'adsorption du dit cation et les résultats obtenus concordent bien avec les différents travaux réalisés auparavant.

Pour le Ni-Fe-DDPA, Le rendement d'adsorption des ions Zn^{2+} de 63% a été atteint sous les paramètres optimaux suivants : température ambiante, $[Zn^{2+}] = 10^{-4}$ M, $pH = 6,44$ et $m_{adsorbant} = 0,1$ g.

En deuxième partie, les HDLs préparés ont été testés en tant qu'échangeur anionique de colorant : la fuchsine.

Le rendement de rétention de la fuchsine atteignent 90% sous les paramètres optimaux : température ambiante, $pH = 6$, $[fuchsine] = 10^{-4}$ M et $m_{adsorbant} = 0.1$ g.

Les paramètres thermodynamiques nous ont été confirmé le caractère spontané et exothermique des différentes adsorptions réalisées.

La rétention de la fuchsine et Zn^{2+} 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.

Tous les matériaux synthétisés ont été testés en activité antibactérienne contre quatre bactéries (*Escherichia.Coli*, *Streptocoque* et *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus*). Les résultats obtenus ont montré une bonne activité, ce qui peut conduire à les utiliser comme agents antibactériens.

Perspectives

Pour être menées à bien ces travaux nécessiterons

- 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