

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



N° d'Ordre

كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

Synthèse de matériaux et leurs dérivés. Application à la rétention des polluants et à l'activité antibactérienne

Présenté par :

- M^{elle} : Zellat Nor El Houda
- M^{elle} : Merzougui Bochra Hana

Soutenu le : 27/06/2022

Devant le jury composé de :

Présidente M^{me}. RAMDANI Amina
Examinateur M^{me}. ZAOUI Fatiha
Examinateur Mr. AMMAM Abdelkader
Rapporteur Mr. KAID Mhamed

Pr Université UMTS
MCA Université UMTS
MCA Université UMTS
Pr Université UMTS

Année universitaire 2021/2022

Dédicace

A ceux qui m'ont comblé d'affection et d'amour,

A ceux qui n'ont jamais cessé de se sacrifier pour mon avenir,

A ceux que je dois mon bonheur et mes Joies ;

*À **Mes très chers parents.***

*A mon adorable sœur **Afaf**, à mon cher frère **Yassin** pour leurs aides, leurs*

*Encouragements et leur présence à mes coté pendant tout mon
parcours universitaire ;*

*A tous les membres des familles **Zellat** et **Merzougui** ;*

*A mon binôme **Bochra Hana** et à sa famille ;*

*A monsieur **Kaid Mhamed** qui n'a cessé de m'encourager*

Et me de conseiller. Cette humble dédicace ne saurait exprimer mon grand

Respect et ma profonde estime ;

A tous mes enseignants depuis mes premières années d'études ;

A tous ceux qui mon aidé à apprendre une chose dans ma vie ;

A vous tous, je dédie ce modeste travail avec Amour et Honneur.

Nor El Houda

Dédicace

*A mon **cher père**, celui qui a veillé tout au long de ma vie*

A m'encourager et à me protéger.

La lumière qui me montre le chemin quand je me sens perdue,

*Ma très **chère mère**.*

*Pour tout l'amour et le soutien qu'ils m'ont donné aucune dédicace ne saurait
exprimée ma reconnaissance, mon respect, mon amour et ma considération
pour les sacrifices que vous avez consentis. Mon instruction et mon bien être.*

Puisse dieu le tout puissant vous accorde la sante et longue vie.

*A me très cher frère **Mahieddine** ;*

*Au secret de mon sourire mes chères sœurs **Fatima El Zahra** et **Rihabe** ;*

*A tous les membres des familles **Merzougui** et **Zellat** ;*

*A mon binôme **Nor El Houda** et à sa famille ;*

*A toutes celles et à tous ceux qui m'ont apporté leur aide pour la réalisation de ce
travail ;*

A toutes les personnes proches de mon cœur.

Bochra Hana

Remerciement

En premier lieu, nous remercions Dieu qui nous a procuré se succès.

Nous tiens à remercier nous parentes et toutes les personnes qui ont été impliquées directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

*Nous tenons tout particulièrement à remercier **KAID Mhamed***

Professeur à l'université de Saida pour son encadrement, son expertise, sa disponibilité, ses commentaires constructifs et sa guidance qui ont été essentiels à la réalisation de nous travail.

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

*Un grand merci aux Drs **Ikhoul Djamil** et **Ziani Hanane** pour leur aide.*

Nous voudrions remercier Mme RAMDANI Amina (Professeur à l'université de Saida) pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce Jury.

Nous sommes très honorées par la présence de l'ensemble des membres du jury de ce mémoire qui ont accepté et pris la peine de lire et de juger nos travaux, notamment Mme ZAOUI Fatiha (Maitre des conférences A) et Mr AMMAM Abdelkader (Maitre des conférences A).

Nos remerciements les plus sincères vont à tous 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 à la réussite de nos études universitaires.

Abréviations

OMS: Organisation Mondiale de la Santé

RL : Facteur de séparation

K_F: Constante d'équilibre de Freundlich

K_d : Coefficient de distribution

DDPA: acide diaminododecylphosphonique

ADN : Acide désoxyribonucléique

ARN : Acide ribonucléique

DRX : Diffraction des Rayons X

ATP : Adénosine Triphosphate

CEA : Capacité d'échange anionique

CMI : Concentration minimale inhibitrice

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	N° de page
01	Classification périodique des éléments	04
02	Sources naturelles et anthropiques des métaux lourds dans l'environnement	04
03	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	05
04	Propriétés physicochimiques du cuivre	07
05	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	10
06	Fiche technique de la fuchsine	17
07	Rayons ioniques de cations utilisés pour l'élaboration de matériaux type HDL	23
08	Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillets HDL	23
09	Les principales différences entre l'adsorption physique et chimique	33
10	Les réactifs utilisés lors de l'étude expérimentale	53
11	Matériels utilisés	54
12	Caractérisation de DDPA	61
13	Paramètre thermodynamique d'adsorption de Cu^{2+} étudié par HDL (MnFe-SO ₄)	69
14	Paramètre thermodynamique d'adsorption de Cu^{2+} étudié par l'HDL (MnFe-DDPA)	78
15	Paramètre thermodynamique d'adsorption de la fuchsine basique par HDL (CoFe-SO ₄)	88
16	Résultats des tests antibactériens des matériaux adsorbants contre les taches bactériennes	97

Liste des figures

Figures	Titres	N° de page
01	Hydrotalcite	20
02	Structure d'un hydroxyde double lamellaire	21
03	Spectre DRX de la structure d'hydrotalcite	22
04	Les paramètres de maille d'un HDL	26
05	Principe de la reconstruction (ou effet de mémoire)	29
06	Phénomène d'adsorption	31
07	Les deux types d'adsorptions physiques et chimiques	33
08	Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	34
09	Classification des isothermes d'adsorption	35
10	Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir	36
11	Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir (version 1)	38
12	Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir (version 2)	38
13	Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich	40
14	Linéarisation de résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de Freundlich	40
15	Les différentes formes et arrangements des bactéries	46
16	Morphologie des bactéries	48
17	Représentation de la paroi des bactéries gram-positives	49
18	Représentation de la paroi des bactéries gram-négatives	50
19	Test de sensibilité (antibiogramme)	52
20	Spectre IRFT de CoFe-SO ₄	55
21	Spectre IRFT de MnFe-SO ₄	56
22	Spectre IRFT de CoFe-Acétone	57
23	Spectre IRFT de MnFe-Acétone	58
24	Spectre IRFT de CoFe-Glucose	58
25	Spectre IRFT de MnFe-Glucose	59
26	Spectre IRFT de CoFe-SO ₄ calciné à 500°C	59
27	Spectre IRFT de MnFe-SO ₄ calciné à 500°C	60
28	Structure de la molécule de l'acide diaminododecylphosphonique	60

29	Spectre IRFT de MnFe-DDPA	62
30	Courbe d'étalonnage du cuivre	63
31	Effet de la vitesse d'agitation (MnFe-SO ₄)	64
32	Effet de la masse d'adsorbant (MnFe-SO ₄)	65
33	Effet de la concentration (MnFe-SO ₄)	66
34	Effet de pH (MnFe-SO ₄)	66
35	Effet de la force ionique (MnFe-SO ₄)	67
36	Effet de la température (MnFe-SO ₄)	68
37	LnK en fonction de 1/T (MnFe-SO ₄)	69
38	Isotherme d'adsorption (MnFe-SO ₄)	70
39	Linéarisation de Langmuir (MnFe-SO ₄)	70
40	Linéarisation de Freundlich (MnFe-SO ₄)	71
41	Cinétique de pseudo premier-ordre (MnFe-SO ₄)	72
42	Cinétique de pseudo second-ordre (MnFe-SO ₄)	72
43	Effet de la vitesse d'agitation (MnFe-DDPA)	73
44	Effet de la masse (MnFe-DDPA)	74
45	Effet de la concentration (MnFe-DDPA)	75
46	Effet de pH (MnFe-DDPA)	75
47	Effet de la force ionique (MnFe-DDPA)	76
48	Effet de la température (MnFe-DDPA)	77
49	LnK en fonction de 1/T (MnFe-DDPA)	77
50	Isotherme d'adsorption (MnFe-DDPA)	78
51	Linéarisation de Langmuir (MnFe-DDPA)	79
52	Linéarisation de Freundlich (MnFe-DDPA)	80
53	Cinétique de pseudo premier-ordre (MnFe-DDPA)	81
54	Cinétique de pseudo second-ordre (MnFe-DDPA)	81
55	La courbe d'étalonnage de la fuchsine basique	83
56	Effet de la vitesse d'agitation	84
57	Effet de la masse du matériau	85
58	Effet de la concentration	85
59	Effet de pH	86
60	Effet d'ajout de CH ₃ COONa	87
61	Effet d'ajout de KCl	87
62	Effet de la température	87

63	LnK en fonction de 1/T	88
64	Isotherme d'adsorption	89
65	Linéarisation de Langmuir	90
66	Linéarisation de Freundlich	91
67	Cinétique de pseudo premier-ordre	92
68	Cinétique de pseudo second-ordre	93
69	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre Escherichia.Coli	95
70	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre Pseudomonas aeruginosa	95
71	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre Bacillus subtilis	96
72	Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre Staphylococcus aureus	96

Liste des schémas

Schémas	Titre	N° de page
01	Formule chimique d'azoïque	12
02	Formule chimique de l'antraquinone	12
03	Formule chimique d'indigoïde	13
04	Formule chimique de xanthène	13
05	Formule chimique de phtalocynines	13
06	Formule chimique des colorants nitrés	14
07	Structure de la fuchsine basique	16

Résumé

Dans ce travail concerne la synthèse de nouveaux matériaux selon la méthode de coprécipitation à pH constant et la préparation de dérivés greffés, modifiés ou calcinés à travers ces matériaux et leurs études pour l'adsorption de certains polluants (métaux lourds, colorants,...). Ils été caractérisés par la méthode d'analyse physique et chimique IR, ainsi que leurs utilisations dans le domaine biologique. La 1^{ère} partie est consacrée à la synthèse de MnFe-SO₄ et son matériau hybride (issu du greffage avec l'acide diaminododecylphosphonique) MnFe-DDPA ainsi obtenus ont été testés vis-à-vis de la rétention des ions Cu²⁺, et le matériau CoFe-SO₄ est appliqué à la rétention de la fuchsine basique.

Le meilleur rendement de sorption du Cu²⁺ est de 98% sous les conditions suivantes : [Cu²⁺]=10⁻⁴M, pH = 6,3 et T = 20°C avec 25 mg de MnFe-SO₄ et 12,5 mg de MnFe-DDPA.

Le meilleur rendement de sorption de la fuchsine est de 97% avec CoFe-SO₄ sous les conditions optimales : [fuchsine]=10⁻⁴M, 50 mg d'adsorbant, pH = 6 et T = 20°C.

Les processus de rétention était spontanés, exothermiques et de nature physique. Les adsorptions suivaient l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre.

La 2^{ème} partie consiste à tester ces matériaux comme des inhibiteurs antibactériens.

Mots clés : HDL, Cu²⁺, Adsorption, Fuchsine basique, Acide phosphonique, matériau hybride, application biologique

Abstract

In this work concerns the synthesis of new materials according to the coprecipitation method at constant pH and the preparation of grafted, modified or calcined derivatives through these materials and their studies for the adsorption of certain pollutants (heavy metals, dyes, etc.) . They have been characterized by the IR physical and chemical analysis method, as well as their uses in the biological field. The 1st part is devoted to the synthesis of MnFe-SO₄ and its hybrid material (resulting from grafting with diaminododecylphosphonic acid) MnFe-DDPA thus obtained were tested with respect to the retention of Cu²⁺ ions, and the CoFe-SO₄ material is applied to the retention of basic fuchsin.

The best Cu²⁺ sorption yield is 98% under the following conditions: [Cu²⁺]=10⁻⁴M, pH = 6.3 and T = 20°C with 25 mg of MnFe-SO₄ and 12,5 mg of MnFe-DDPA

The best fuchsin sorption yield is 97% with CoFe-SO₄ under optimal conditions: [fuchsin]=10⁻⁴M, 50 mg of adsorbent, pH = 6 and T = 20°C.

The retention processes were spontaneous, exothermic and physical in nature. The adsorptions followed the L-type isotherm and second-order kinetics.

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

Key words: LDH, Cu²⁺, Adsorption, Alkali Fuchsine, phosphonic acid, hybrid material, biological application.

ملخص

يتعلق هذا العمل بتركيب مواد جديدة وفق طريقة الترسيب المشترك عند درجة حموضة ثابتة وتحضير المشتقات المطعمة أو المعدلة أو المكلسة من خلال هذه المواد ودراساتها لامتناس بعض الملوثات (معادن ثقيلة ، أصباغ ، إلخ). وقد تميزت بطريقة التحليل الفيزيائي والكيميائي للأشعة تحت الحمراء ، وكذلك استخداماتها في المجال البيولوجي. الجزء الأول مخصص لتخليق MnFe-SO₄ ومادته الهجينة (الناتجة عن التطعيم بحمض ثنائي أمينودوديسيل فوسفونيك) تم اختبار MnFe-DDPA الذي تم الحصول عليه فيما يتعلق بالاحتفاظ بأيونات Cu²⁺ ، ويتم تطبيق مادة CoFe-SO₄ على الاحتفاظ بالفوكسين الأساسي.

أفضل كفاءة امتصاص ل Cu²⁺ هي 98% في ظل الظروف التالية: [Cu²⁺] = 10⁻⁴ ، pH = 63 و T=20° مع (MnFe-SO₄) 25mg و (MnFe-DDPA) 12,5 mg.

أفضل عائد امتصاص لامتناس الفوشسين هو 97% باستخدام CoFe-SO₄ في ظل الظروف المثلى : [fuchsin] = 10⁻⁴ ، مع 50mg من مادة الامتناس ، pH = 6 و T=20° .

كانت عمليات الاستبقاء عفوية، طاردة للحرارة و فيزيائية بطبيعتها. اتبعت الامتزازات متساوي الحرارة من نوع L و خواص الحركة من الدرجة الثانية. الجزء الثاني هو اختبار هذه المواد كمنشطات للبكتيريا.

الكلمات المفتاحية : Cu²⁺ ، HDL ، الامتزاز ، الفوشسين الأساسي ، حمض الفوسفونيك ، المواد الهجينة ، تطبيق بيولوجي.

Table de matières

Introduction générale		01
Etude bibliographique		
Chapitre I : Aspects théoriques des polluants		
	Introduction	03
I.1	Les métaux lourds	03
I.1.1	Généralité sur les métaux lourds	03
I.1.2	Définition	03
I.1.3	Origine des métaux lourds	04
I.1.4	Toxicité	05
I.2	Le cuivre	06
I.2.1	Définition	06
I.2.2	Propriétés physico-chimique	07
I.2.3	Propriétés biochimiques	08
I.2.4	Effets néfastes de cuivre	08
I.2.5	Applications	09
I.3	Les colorants	09
I.3.1	Historique	09
I.3.2	Définition	10
I.3.3	Nature des colorants	11
I.3.4	Classifications des colorants	12
I.3.5	Toxicité	13
I.3.6	Domaines d'applications	16
I.4	La fuchsine basique	16
I.4.1	Définition	16
I.4.2	Propriétés	17
I.4.3	Toxicité	17
	Conclusion	18
Chapitre II : Les Hydroxydes doubles lamellaires		
	Introduction	19
II.1	Historique	19

II.2	Description structurale	20
II.2.1	Structure	20
II.2.2	Formule chimique	21
II.2.3	Le feuillet	22
II.3	Propriétés des HDLs	26
II.4	Méthodes de synthèses des HDLs	27
II.4.1	Coprécipitation a pH constant	27
II.4.2	Echange anionique	28
II.4.3	Reconstruction	28
II.5	Applications	29
	Conclusion	30
Chapitre III : Aspects théoriques sur l'adsorption		
	Introduction	31
III.1	Définition de l'adsorption	31
III.2	Types de l'adsorption	32
III.2.1	Adsorption chimique (ou chimisorption)	32
III.2.2	Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van Der Waals	32
III.2.3	Comparaison entre les deux types d'adsorption	33
III.3	Description du mécanisme d'adsorption	33
III.4	Isothermes d'adsorption	34
III.4.1	Modélisation des isothermes d'adsorption	36
III.5	Cinétique de l'adsorption	40
III.5.1	Modélisation des cinétiques d'adsorption	41
III.6	Thermodynamique d'adsorption	42
III.7	Applications	44
	Conclusion	45
Chapitre IV : Activité antibactérienne		
	Introduction	46
IV.1	Définition des bactéries	46
IV.2	Structure d'une cellule bactérienne	47
IV.3	Les différents types de bactéries	48
IV.3.1	Les bactéries à gram positif	48

IV.3.2	Les bactéries à gram négatif	49
IV.4	Croissance des bactéries	50
IV.5	Infections bactériennes	50
IV.6	Effet antibactérien	51
IV.7	Tests de sensibilité (antibiogramme)	51
	Conclusion	52
Etude expérimentale		
Chapitre I : Produits et matériels		
	Introduction	53
I.1	Produits chimiques utilisés	53
I.2	Matériels et verreries utilisés	54
Chapitre II : Synthèse et caractérisations des matériaux		
	Introduction	55
II.1.	Synthèse d'une phase HDL CoFe-SO ₄ et MnFe-SO ₄	55
II.1.1.	Synthèse d'une phase HDL CoFe-SO ₄	55
II.1.2.	Synthèse d'une phase HDL MnFe-SO ₄	56
II.1.3.	Phase HDL-Acétone	57
II.1.4	Phase HDL-Glucose	58
II.1.5	Calcination	59
II.2	Synthèse de l'acide diaminododecylphosphonique	60
II.3	Synthèse d'un matériau hybride	61
II.3.1	Greffage de l'HDL MnFe-SO ₄ par le DDPA	61
Chapitre III : Application à la rétention du Cu²⁺		
III.1	Méthode de dosage	63
III.1.1	Courbe d'étalonnage	63
III.2	Etude paramétrique de la rétention du Cu ²⁺ par l'HDL MnFe-SO ₄	64
III.2.1	Effet de la vitesse d'agitation	64
III.2.2	Effet de la masse d'adsorbant	65
III.2.3	Effet de la concentration	65
III.2.4	Effet de pH	66
III.2.5	Effet de la force ionique	67
III.2.6	Effet de la température	67

III.3	Etude thermodynamique	68
III.4	Isotherme d'adsorption	69
III.4.1	Modèle de Langmuir	70
III.4.2	Modèle de Freundlich	71
III.5	Etude cinétique	71
III.5.1	Modèle cinétique de pseudo premier ordre	71
III.5.2	Modèle cinétique de pseudo seconde ordre	72
III.6	Etude paramétrique de la rétention du Cu ²⁺ par l'HDL Mn/Fe-DDPA	73
III.6.1	Effet de la vitesse d'agitation	73
III.6.2	Effet de la masse d'adsorbant	74
III.6.3	Effet de la concentration	74
III.6.4	Effet de pH	75
III.6.5	Effet de la force ionique	76
III.6.6	Effet de la température	76
III.7	Etude thermodynamique	77
III.8	Isotherme d'adsorption	78
III.8.1	Modèle de Langmuir	79
III.8.2	Modèle de Freundlich	80
III.9	Etude cinétique	80
III.9.1	Modèle cinétique de pseudo premier ordre	80
III.9.2	Modèle cinétique de pseudo seconde ordre	81
Chapitre IV : Application à la rétention de la fuchsine basique		
IV.1	Courbe d'étalonnage	83
IV.2	Etude paramétrique de la rétention des colorants	83
IV.2.1	Effet de la vitesse d'agitation	84
IV.2.2	Effet de la masse d'adsorbant	84
IV.2.3	Effet de la concentration de la solution initial	85
IV.2.4	Effet de pH	86
IV.2.5	Effet de la force ionique	86
IV.2.6	Effet de la température	87
IV.3	Etude thermodynamique	88
IV.4	Isotherme d'adsorption	89
IV.4.1	Modèle de Langmuir	90

IV.4.2	Modèle de Freundlich	91
IV.5	Etude cinétique	91
IV.5.1	Modèle cinétique de pseudo premier ordre	91
IV.5.2	Modèle cinétique de pseudo seconde ordre	92
Chapitre V : Activité antibactérienne		
	Introduction	94
V.1	Milieux de culture	94
V.2	Technique de travail	94
V.3	La lecture des résultats	95
Conclusion générale		98

Introduction
Générale

Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement. La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

L'un des importants polluants, ce sont les colorants une fois qu'ils sont dissouts dans l'eau, ils seront parfois ardu à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficilement biodégradables donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et l'environnement. Alors il est nécessaire de limiter le plus possible[1].

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). Le processus d'adsorption est l'une des technologies les plus disponibles et les plus utilisées pour éliminer les contaminants organiques dans le traitement des eaux usées. Les HDLs sont des argiles anioniques avec une grande capacité d'échange d'anions et une capacité de régénération peuvent être utilisées comme adsorbants.

L'objectif de notre travail est de synthétiser un matériau MnFe-SO₄ et son dérivé issu du greffage par l'acide diaminododécyl-phosphonique [2], appliqué à la rétention des ions Cu²⁺, un deuxième matériau CoFe -SO₄ destiné à l'adsorption de la fuchsine basique et enfin ces matériaux et leurs dérivés ont été appliqués comme inhibiteurs bactériens sur quatre souches.

Ce manuscrit comprend deux parties :

Une partie bibliographique, qui divisée en quatre chapitres

- ❖ Le premier chapitre concerne l'aspect théorique des polluants.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur les HDLs.
- ❖ Le phénomène d'adsorption est discuté au troisième chapitre.
- ❖ Le quatrième chapitre présente l'activité antibactérienne.

Quand à la partie expérimentale, elle englobe trois chapitres

- ❖ Chapitre 1 est consacré à tous les réactifs et matériels utilisés.
- ❖ Le deuxième chapitre est destiné à la synthèse et caractérisation des matériaux.
- ❖ Le troisième chapitre est dédié à la rétention du Cu^{2+} par MnFe-SO_4 et MnFe-DDPA .
- ❖ La rétention de la fuchsine basique par CoFe-SO_4 est discutée au quatrième chapitre.
- ❖ Le cinquième chapitre présente les résultats de l'activité antibactérienne de nos matériaux.

Enfin le manuscrit est terminé par une conclusion générale et perspective.

Etude
Bibliographique

Chapitre I: Aspects théoriques des polluants

Introduction

Les polluants industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels. L'activité humaine est responsable de l'introduction de divers polluants dans l'environnement et plus particulièrement dans le milieu aquatique. Certains polluants peuvent être biodégradables et disparaissent avec le temps alors que d'autres ne le sont pas et peuvent persister, s'accumuler et devenir toxiques comme (les métaux lourds, hydrocarbure, les colorantes ...)[3].

I.1. Les métaux lourds

I.1.1. Généralité sur les métaux lourds

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [4]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

I.1.2. Définition

Les métaux sont des corps chimiques simples dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 [5]. Certains métaux sont des éléments nutritifs essentiels, d'autres connus comme étant toxiques[6]. Bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des bonnes caractéristiques de dureté et de malléabilité et un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du magnésium ($Z = 12$), se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'antiquité. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure (Hg), plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), arsenic (As), l'étain (Sn), nickel (Ni), zinc (Zn), cobalt (Co) et manganèse (Mn). Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [7].

Tableau 01 : Classification périodique des éléments [8]

Bloc s										Bloc p							
H																	He
Li	Be	Métaux lourds de densité > 5										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										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	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Ln	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

I.1.3. Origines des métaux lourds

Les ions métalliques présentent naturellement dans l’environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Si certains de ces ions métalliques ne présentent aucun danger pour la biosphère et l’environnement, et sont même nécessaires à la vie (micro-nutriments comme Zn, Cu, Mn...), d’autres, au contraire, sont très toxiques (Pb, Hg, Cd...) [6, 9]. Le tableau 02 regroupe les importantes sources naturelles et anthropiques des métaux lourds dans l’environnement.

Tableau 02: Sources naturelles et anthropiques des métaux lourds dans l’environnement [10]

Sources naturelles	Sources anthropogènes
Activité volcanique	Effluents industriels (production de peintures, tannerie, pesticides, insecticides).
Altération des continents	Effluents d’extractions minières.
Incendies de forêts.	Extraction et traitement des métaux (métallurgie).
	Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles).
	Effluents domestiques et ruissellements urbains
	Activités pétrochimique.
	Transport (véhicules et moteurs routines, embarcations).

Le tableau ci-dessous présent quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Tableau 03: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement[11]

Métaux	Utilisation
Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni	Batteries et autres appareils électriques
Ti, Cd, Hg, Pb, Mn, Zn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe	Pigments et peintures
Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu	
Ni, Hg, Pb, Cu, Sn	Alliages et soudures
As, Zn, Sn	Agents de catalyse
Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Mn, Sn, Ni, Cu	Verre
Sn, Cd, Pb	Engrais
Sn, Hg	Matières plastiques
As, Hg, Pb, Cu, Zn, Sn, Mn	Produits dentaires et cosmétiques
Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn	Biocides (pesticides, herbicides)
Cr, Fe, Al	Raffinerie
	Textiles
Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd	Carburants

I.1.4. Toxicité

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc aux pesticides, etc) [12].La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-biodégradabilité.
- La concentration faible.
- Leur tendance à s accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaines trophiques.

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur

pouvoir de former des ligands. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément.

a) Effet sur la santé

- Quelques métaux comme le cadmium, l'arsenic, le nickel et le chrome sont cancérigènes.
- Affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires.
- Déclenchement de troubles psychologiques et neurologiques comme l'autisme.
- Une exposition à de fortes doses de métaux lourds peut entraîner de nombreuses pathologies sévères comme: la sclérose en plaque, hypertension, l'Alzheimer et parkinson.

b) Effet sur l'environnement

- Le risque de bioaccumulation des métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques est lié à la contamination de la faune qui entraîne des problèmes de santé.
- Les sols arables chargés en métaux peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'OMS[13].

I.2. Le Cuivre

I.2.1. Définition

Le cuivre est l'un des métaux le plus anciennement connu à l'état natif, mais en petites quantités. Il fait partie du groupe 11 (IB) dans le tableau périodique des éléments. C'est un métal noble, possédant l'éclat métallique, malléable, ductile, et résiste à la corrosion de l'air et de l'eau.

Il constitue environ 7×10^{-3} % de la lithosphère, en majeure partie sous forme de pyrites de cuivre ou chalcopryrite (S_2FeCu), de cuprite Cu_2O et de malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$. On l'extrait de différents minerais (oxyde, carbonate, sulfate) dont le plus abondant est la pyrite cuivreuse (S_2FeCu). Le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité après l'argent car sa

résistivité électrique est très faible, il cristallise dans un système cubique à faces centrées (paramètre de maille $a = 3.61 \text{ \AA}$).

Le cuivre est le 29^{ème} élément de la classification périodique. Il fait partie des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition [14, 15]. Sa structure électronique à l'état fondamental est: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.

I.2.2. Propriétés physico-chimique

La structure du cuivre avec son électron extérieur célibataire semble autoriser le rapprochement du cuivre avec les éléments du groupe (IA) ou alcalins. Le cuivre naturel possède 11 isotopes et est constitué de 31 % de ^{63}Cu et de 69 % ^{65}Cu non radioactifs. Il possède 4 états d'oxydations (Cu^0), (Cu^+), (Cu^{2+}), (Cu^{3+}) et la stabilité relative de chacun est très sensible à l'environnement [16, 17].

Le cuivre est un élément de transition, en raison des électrons "d" qui créent de fortes liaisons métalliques de nature covalente même avec des éléments très électronégatifs [15].

Lorsque le cuivre a un électron célibataire et ont une structure dsp^2 , peut donner les ions colorés paramagnétique tels les complexes cuivriques (hydrates, amines). Le tableau 04 présentées les principales propriétés physico-chimiques du cuivre.

Tableau 04 : Propriétés physicochimiques du cuivre [18]

Numéro atomique	29
Masse atomique	63,546 g.mol ⁻¹
Electronégativité de pauling	1,9
Densité	8,9 g.cm ⁻³ à 20° C
Température de fusion	10830° C
Température d'ébullition	2595° C
Famille chimique	Elément de transition
Conductivité thermique	401 W.m ⁻¹ K ⁻¹
Etat physique	Solide
Conductivité électrique	59,6 10 ⁵ S.m ⁻¹
Rayon ionique (A°) Cu ⁺ ; Cu ²⁺	0,96 ; 0,72
Rayon atomique (A°)	1,57

I.2.3. Propriétés biochimique

Le rôle principal de cuivre est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. L'organisme d'un nourrisson possède trois fois plus de cuivre qu'un adulte, d'où son importance pour le métabolisme. De plus, c'est le métal bactéricide le plus actif (un gramme de cuivre peut détruire jusqu'à 5000 grammes de dangereux micro-organismes comme les colibacilles ou les staphylocoques dorés).

Ses propriétés oxydo-réductrices expliquent que les cupro-enzymes interviennent dans la chaîne respiratoire. Les personnes sensibles peuvent goûter le cuivre lorsque les aliments et l'eau potable contiennent plus de 1,5 mg/l de cuivre.

L'exposition humaine à une contamination par le cuivre pendant 15 jours (10 mg/l Cu^{2+}) et la présence en milieu marin (salinité 33%) entraînent un taux de mortalité de 28 %. En revanche, si une personne souffre d'hypoxie, le taux de mortalité monte à 62 % et passe à 100 % si le sujet est exposé pendant un mois.

I.2.4. Effets néfastes du cuivre

Le cuivre possède une toxicité pour l'organisme lorsqu'il est présent à un taux trop élevé et ne se dégrade pas dans l'environnement.

a) Effet sur la Santé

- ❖ Une irritation des voies respiratoires, hypertension.
- ❖ Il affecte le système nerveux.
- ❖ Il affecte les fonctions rénales, hépatiques.

b) Effet sur l'environnement

- ❖ Dommages aux plantes et aux eaux de surface.
- ❖ Perturber l'activité du sol et sur celui-ci l'activité des micro-organismes et des vers de terre.
- ❖ Diminution du taux de croissance des algues.

I.2.5. Applications

- Le chlorure cuivreux (Cu Cl) est utilisé dans la fabrication des lasers par une décharge de 20000 V dans un tube sous vide où il est introduit préalablement à la température de 200°C [19].
- Du fait de la grande conductivité du cuivre métallique, 60% de sa production est utilisé dans l'industrie de câbles ou circuits électriques.
- Il est utilisé dans le bâtiment, la plomberie et les toitures au taux de (20%). 15% dans des machines industrielles comme les échangeurs thermiques, les 5% restant servant à la fabrication des alliages.
- Utilisé dans la production d'armes (le cuivre forme avec le zinc un autre alliage. C'est un alliage résistant à l'aspect lustré).
- Les cupronickels (cupro-nickel est un alliage à base de cuivre majoritaire, et de nickel entre 10 % et 30 % en masse) entrent dans la composition des pièces de monnaie ainsi que dans la confection de matériels marins (pompes, hélices, unité de désalinisation) du fait de leur résistance à la corrosion.
- Le cuivre et l'aluminium forment un alliage appelé bronze d'aluminium, qui a un aspect doré et brillant utilisé en décoration (l'aluminium est le principal métal ajouté au cuivre 5% à 11% d'aluminium en poids, la masse restante étant du cuivre).
- Un cofacteur enzymatique dans la chaîne de transport des électrons qui conduit au stockage d'énergie sous forme d'adénosine triphosphate (ATP) [20]. Paradoxalement à cette essentialité, il possède des caractéristiques fongiques.

I.3. Les colorants**I.3.1. Historique**

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire ou ils sont naturels d'origine animale ou végétale et même extraits de minerais, jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base de minerais [21].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela " mauvéine " (aniline, colorant basique), et la fuchsine par Verguin en 1858 [22]. Les colorants ont été appliqués quotidiennement pour la peinture et la teinture du papier et du vêtement.

Au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [23, 24]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991[25].

I.3.2. Définition

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie des rayonnements lumineux dans le spectre visible (entre 380 et 750 nm). La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (noyau aromatiques conjugué ou des complexes de métaux de transition) et groupes auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore [26].

Les colorants sont typiquement en fonction des groupes structuraux et de la couleur, ainsi que par charge ionique lors de la dissolution en solution aqueuse [27]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau 05.

Tableau 05 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [28, 29]

Groupes Chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.3.3. Nature des colorants

Il existe deux grandes familles des colorants : les colorants naturels extraits de matières minérales ou organiques et ceux issus de la synthèse chimique.

a) Colorants naturels

Les origines de la teinture remontent à l'antiquité égyptienne. A cette époque , les égyptiens réalisaient des teintures avec les sources naturelles telles que le safran (jaune) , le pastel (bleu) et la garance (rouge).Des lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale ,extrait des plantes , arbres, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre[30].

b) Colorants synthétiques

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

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick: BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants[31].

Leur stratégie de fabrication repose sur trois principes simples :

- La conjugaison des doubles liaisons.
- La solubilité dans l'eau.
- L'innocuité relative.

I.3.4. Classification des colorants

Les colorants sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur domaine d'application. Peuvent être classés selon deux aspects :

a) Classification chimiques

Classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.

Les colorants azoïques : sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques, ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. On les utilise généralement dans la teinture des fibres cellulosiques [31, 32].

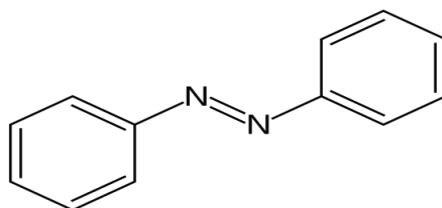


Schéma 01. Formule chimique d'azoïque

Les colorants anthraquinoniques : sont l'un des colorants les plus importants dans le domaine commerciale. Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂ [33, 34].

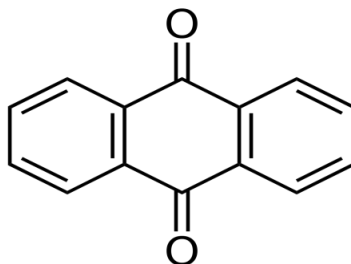


Schéma 02. Formule chimique de l'anthraquinone

Les colorants indigoides : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882. Sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [29, 35].

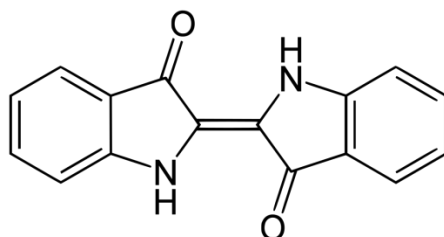


Schéma 03. Formule chimique d'indigoïde

Les colorants xanthènes : ils sont un cycle pyrone formé de deux noyaux aryles liés par un atome d'oxygène. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique et textile [36].

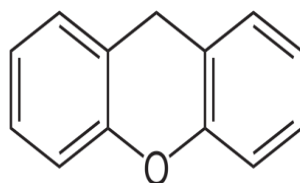


Schéma 04. Formule chimique de xanthène

Les colorants phtalocynines : ont une structure complexe possédant un atome métallique central, sont obtenus par réaction du dicyano-benzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [37].

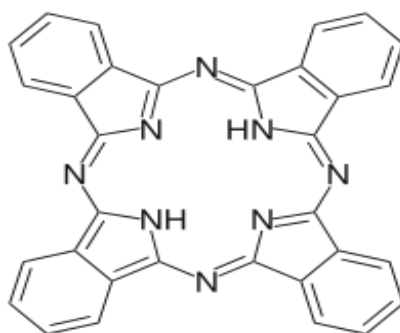


Schéma 05. Formule chimique de phtalocynine

Les colorants nitrés et nitrosés : ces composés constituent une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne, ils sont actuellement utilisés grâce à leur coût modéré, leur structure moléculaire, se caractérise par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [37].

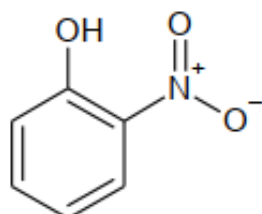


Schéma 06. Formule chimique des colorants nitrés

b) Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome, qui détermine le type de la liaison colorant- substrat.

Les colorants à mordant : ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel susceptible de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer, pour former différents complexes colorés avec le textile [38].

Les colorants acides ou anioniques : ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides surtout : $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, etc, qui leur donne une grande solubilité en facilitant leur ionisation au sein du solvant. Ils s'appliquent principalement au polyamide (70 à 75 %) et à la laine (25 à 30%) [39].

Les colorants basiques ou cationiques : ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que quelque nylon et polyester. Les colorants basiques sont des dérivés mono-ou diazoïques ainsi que les dérivés azino [40].

Les pigments : sont des molécules insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite d'ajouter des liants pour assurer la cohésion avec le support [41].

Les colorants de cuve : sont des colorants insolubles dans l'eau, ils sont largement utilisés sur le coton, le lin et autre fibres cellulosiques [31]. Lorsque le colorant s'oxyde, la couleur est développée. Ce groupe de colorants est dominé par l'antraquinone et les colorants indigoïdes [42].

Les colorants dispersés : leur solubilité dans l'eau est très limitée. A des hautes températures, la fine poudre du colorant dispersé dans le bain de teinture se diffuse dans les fibres synthétiques puis se fixe sur ce dernier. Généralement, les colorants dispersés appartenant à la famille anthraquinonique ou azoïque [43].

I.3.5. Toxicité

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur la santé humaine.

a) Effet sur la santé humaine

Les impacts dangereux sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent [35] :

- Etre gino toxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde et des tumeurs des glandes surrénales.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

b) Effet sur l'environnement

- L'eutrophisation, liée à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse, dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes, dû à la prolifération anarchique des plantes aquatiques ayant consommées les eaux colorées.
- La bioaccumulation, qui traduit l'absorption des substances chimiques, présentes dans l'environnement, et leur concentration dans certains tissus par les organismes vivants. A une certaine concentration, ces substances deviennent nocives pour les organismes.
- La sous-oxygénation, causée par des apports de charges importantes de matière organique au milieu via des rejets ponctuels. Alors, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

I.3.6. Domain d'application

Les colorants peuvent être impliqués dans différents domaines tels que [44] :

- L'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...)
- L'industrie de matières plastiques.
- L'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramique,...
- L'industrie pharmaceutique et dans l'industrie des cosmétiques.
- L'imprimerie (encre, papier).
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de la colorante fuchsine basique (Violet de base 14). C'est un dérivé de colorant triphénylméthane.

I.4. La Fuchsine Basique

I.4.1. Définition

La fuchsine est un colorant rouge violacé. Ce produit intervient dans la coloration de gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens. Dans un tout autre domaine, la fuchsine est aussi utilisée pour faire des tracés à la peau (aussi appelés « tatouages ») persistants notamment en radiothérapie externe. François-Emmanuel Verguin déposa le 8 avril 1859 un brevet pour cette substance qu'il avait réussi à synthétiser, et le vendit la même année à la société Renard Frères qui la mit sur le marché sous le nom commercial de magenta, tandis que d'autres producteurs la nommaient « fuchsine » évoquant la couleur des fleurs de fuchsia [22].

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques. La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/L, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [45].

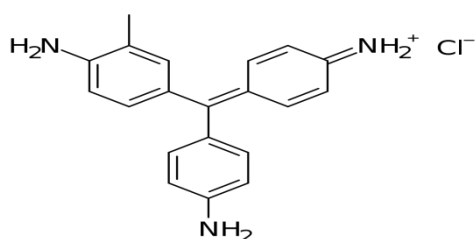


Schéma 07. Structure de la fuchsine basique

I.4.2. Propriétés

Le tableau suivant représentée une fiche technique de la fuchsine basique.

Tableau 06. Fiche technique de la fuchsine.

Nom	Violet de base 14
Synonymes	La Fuchsine basique ; C.I 42510 ; MAGENTA, FUCHSINE
Marque	XCWY
Formule moléculaire	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ . HCL
Poids moléculaire	337.85 g/mol
Numéro de registre CAS	632-99-5
EINECS	211-189-6
PH	5.6
Point de fusion	250° C
Point d'éclair	200° C
Solubilité dans l'eau	4 g/L (25° C)

I.4.3. Toxicité

Les effets toxicologiques de la fuchsine basique sont plus dangereux, que ce soit du point de vue de l'écologie ou de la santé humaine ; comme les triphénylméthanes ont une nature cancérigène, ils peuvent causer :

- Une toxicité aiguë par voie orale qui est estimé à plus de 2.000 mg/kg en cas d'ingestion.
- Brûlures graves de la bouche et de la gorge.
- Danger de perforation de l'œsophage et de l'estomac.
- Toxicité aiguë par inhalation estimée à plus de 20 mg/L ; 4 h ; vapeur, conséquences possibles : irritation des muqueuses, toux, insuffisance respiratoire, lésions des voies respiratoires.
- Toxicité aiguë par voie cutanée estimée à plus de 2.000 mg/kg pouvant entraîner une irritation de la peau.

- Irritation des yeux : le mélange provoque de graves lésions oculaires, danger de perte de la vue dans la plupart des cas.

Conclusion

En raison de la toxicité des polluants organiques et inorganiques et leurs impacts sur l'environnement, plusieurs techniques performantes ont été investies afin de les éliminer.

Chapitre II : Les Hydroxydes doubles lamellaires

Introduction

Au vu du développement technologique prodigieux et l'impact énergétique actuel l'industrie chimique connaît un grand essor. L'importance est donnée essentiellement à la connaissance de la chimie des matériaux lamellaires.

Les argiles anioniques ou les hydrotalcites, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [46]. Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à ces matériaux du fait des différents domaines d'application où ils présentent des propriétés d'échange d'ions, d'adsorption, catalytiques qui sont dues essentiellement à leur structure et à leur faible coût de production les matériaux sont disponibles naturellement sous forme de minerais et aussi sous forme de matériaux synthétiques.

Dans ce chapitre nous rappelons un aperçu bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) leurs caractérisations et leur domaine d'application.

II.1. Historique

Le premier composé de ce type a été découvert en suède autour de l'année 1842 par le minéralogiste Hochsletter et dénommé hydrotalcite. C'est un hydroxy carbonate de magnésium et d'aluminium qu'on 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 [47].

La formule chimique exacte de l'hydrotalcite, $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} (CO_3) 4H_2O$ [48], que celles des autres minéraux isomorphes ont été établies et présentées par le professeur E.Manasse minéralogie de l'université de Florence en Italie en 1915 [49]. Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par Treadwell et Bernasconi, qui a remarqué précipitation de Mg en présence d'Al (OH)₃, s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter Mg (OH)₂. Ainsi, ils ont interprété ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption (hydrotalcite) [50].

En 1935, Feitknecht a été le premier chercheur qui a synthétisé cette substance. En faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base [51-53]. En 1942 il synthétisa une série de composés ayant la structure de l'hydrotalcite et leur donna le nom de «doppelschichtstrukeyuren» qui veut dire structure à double couche [51, 52].

La structure fut décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. La structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 [54].

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse et caractéristiques structurales de ces matériaux, les plus connus étaient R.M. Taylor (1984) [55] et Miyata [56].



Figure 01. Hydrotalcite

II.2. Description structurale

II.2.1. Structure

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des minéraux peu abondants à l'état naturel, sont en majorité des matériaux synthétiques. Ils se présentent comme des cristallites sous forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets de type brucite $Mg(OH)_2$ constituée par un enchainement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles OH^- [47].

Les HDL résultent de la substitution d'une partie des cations divalents Mg^{2+} de la structure brucitique par des cations trivalents Mg^{3+} conférant alors une charge positive au

feuille, cet excès de charge positif est compensé par des anions et des molécules d'eau qui se trouvent dans l'espace inter-feuille et permettent l'électro-neutralité.

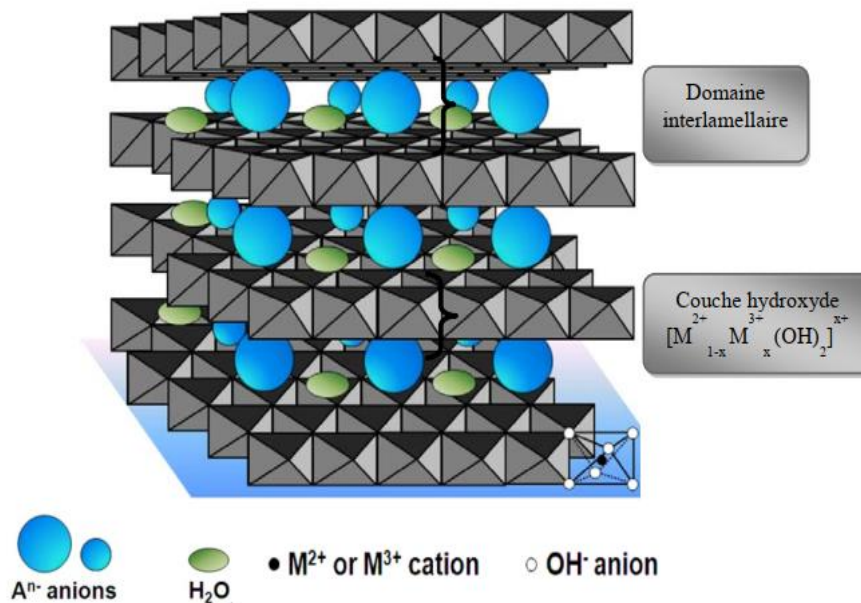
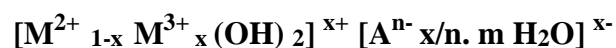


Figure 02. Structure d'un hydroxyde double lamellaire

II.2.2. Formule chimique

On trouve deux entités dans la formule générale, le feuillet chargé et l'espace interfoliaire, la formule des HDLs est comme suite [57] :



M^{2+} , M^{3+} : représentent respectivement les cations divalent et trivalent qui forment le feuillet.

A^{n-} : représente l'anion de compensation intercale de valence n, situé dans l'espace interfoliaire, plusieurs anions compensateurs ont été utilisés les plus souvent rencontrés sont : Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , le plus commun est le CO_3^{2-} [58].

n : la charge d'anion.

x : la fraction du cation trivalent.

m : nombre des molécules d'eau.

Aminoff et Broomé ont pu, grâce à la technique de diffraction des rayons X, obtenir la structure double lamellaire des hydrotalcites comme le montre la figure 03 et purent identifier du même coup l'existence de deux poly types d'hydrotalcites, notés hexagonal (2H) et rhomboédrique (3R) [59].

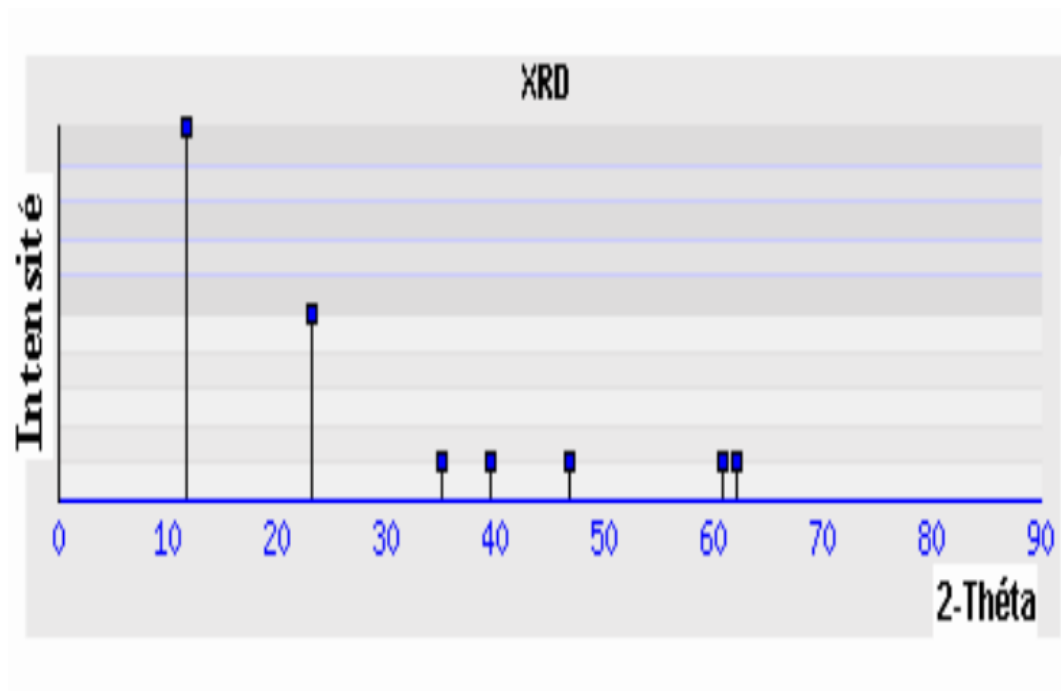


Figure 03. Spectre DRX de la structure d'hydrotalcite

II.2.3. Le feuillet

a) Nature des cations M^{II} et M^{III}

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'HDL, ils sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalent et 0,62-0,69 Å pour les trivalents, avec l'exception notable, Al: 0,53Å [60]. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

Tableau 07. Rayons ioniques de cations utilisés pour l'élaboration de matériaux type HDL

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique Å	0.30	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80	0.97	0.98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Rayon ionique Å	0.50	0.60	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69	0.74	0.76	0.81

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillettes des HDLs. Les feuillettes les plus couramment synthétisés sont à base de (Mg²⁺) et (Al³⁺), comme dans l'hydrocalcite naturelle [61]. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés, et on peut citer :

- Les métaux trivalents comme : Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ga³⁺, ...etc
- Les métaux divalents comme : Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺, ...etc

Les HDLs peuvent aussi être obtenus avec un couple [Li-Al] monovalent-trivalent [53] et [Co-Ti] une association divalent tétravalent [62] ou avec plus de deux cations différents dans les feuillettes.

Tableau 08. Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillettes HDL

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

b) Valeur de X

La valeur de x représente une partie de cations métalliques trivalents substitués dans les couches d'hydroxyde, elle est définie par le rapport suivant:

$$x = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}}$$

L'obtention d'une structure d'hydrotalcite est possible pour des valeurs de x comprises entre 0,2 et 0,35 [63, 64].

c) Le rapport R

La bibliographie montre que la synthèse des HDLs dépend du rapport molaire $R = M^{2+}/M^{3+}$ du mélange réactionnel. En effet, pour un même système, les mêmes conditions de synthèse de l'HDL n'est obtenue que pour un rapport molaire comprise entre 2 et 4 [65].

d) L'espace inter-feuillet

Cette région est également appelée (Espace de Van der Waals), il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter-lamellaire. 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 [61]. C'est ce que les études structurales ont montré par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal [66, 67], la diffraction sur poudre [68] et le RMN [69]. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis.

L'épaisseur de l'espace inter-feuillet est déterminée par : le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [70]. En effet, l'insertion d'entité anionique volumineuse et chargée pour réaliser l'expansion de l'espace inter-feuillet est l'objectif principal de ces matériaux, en raison des applications catalytiques.

e) Nature d'anion

Les anions inter-lamellaires intercalés équilibrent la charge positive des feuillets, ils sont en général échangeables par des anions organiques et/ou inorganiques qui se trouvent dans les solutions mises au contact avec l'HDL ; nous citons ci dessous quelques exemples [71-73] :

- ❖ **Anions simples** : CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ...
- ❖ **Halo-complexes** : $(\text{Ni Cl}_4)^-$, $(\text{Co Cl}_4)^-$, $(\text{Ir Cl}_6)^{2-}$...
- ❖ **Cyano-complexes** : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, ...
- ❖ **Oxo-métallates** : chromate, vanadate, molybdate...
- ❖ **Hétéro poly-oxo-métallates** : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$.
- ❖ **Ligands macrocycliques** : métallo-porphyrines, métallo-phtalocyanines, polyoxo-métallates.
- ❖ **Oxo-complexes** : $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$..
- ❖ **Anions organiques ou polymères** : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...

f) Les paramètres de maille

Les hydroxydes doubles lamellaires cristallisant en symétrie rhomboédrique, ils sont généralement décrites dans une maille hexagonale de paramètre « a » et « c », dans lequel :

Paramètre « a » : décroît quand le taux de substitution « x » augmente et augmente avec l'augmentation du rayon métallique trivalent, la valeur du « a » est indépendante de la nature de l'anion puisqu'elle est déduite de l'arrangement périodique des atomes des feuillets de type brucite [74].

Paramètre « c » : il dépend de « x » qui correspond à trois fois la distance inter-feuillet, définie comme étant la distance entre deux plans métalliques de deux feuillets

adjacents, il est en fonction de la nature de l'anion (taille, charge, orientation) et des molécules neutres insérées (CO_2 , H_2O ...) dans les inter-feuillets [75].

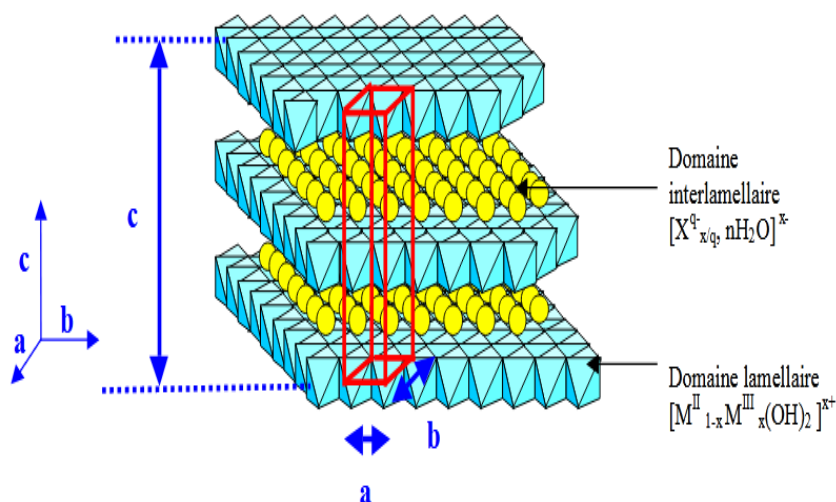


Figure 04. Les paramètres de maille d'un HDL [75].

II.3. Propriétés des HDLs

Les propriétés les plus intéressantes des HDLs peuvent être résumées comme suit :

- Une bonne capacité d'échange anionique (CEA) à cause de leurs structures particulières. Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, généralement s'exprime en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100 g) ou en mmol/g [76].
- Elle est plus grande que les argiles cationiques varient entre 2 et 5 mmol/g.
- Une surface spécifique relativement élevée (de l'ordre de 100 – 300 m²/g).
- « Effet mémoire », qui autorise la reconstruction sous conditions douces (après calcination jusqu'à 450°C) de la structure originale par contact avec des solutions qui contiennent plusieurs anions [77].

- 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.

II.4. Méthodes de synthèses des HDLs

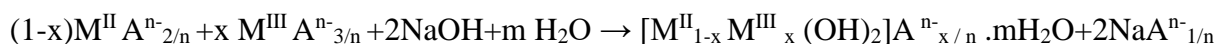
II.4.1. Coprécipitation a pH constant

Cette méthode est la plus simple et la plus utilisée dans la préparation des phases HDLs, décrite pour la première fois par Miyata et al. en 1975 [78].

La première étape de cette technique consiste à provoquer la précipitation simultanée des métaux divalents et trivalents (issu de la dissolution des sels métalliques en proportions adéquates) par l'addition d'une solution basique en maintenant le pH du mélange constant [79]. Pour synthétiser des phases HDLs par la coprécipitation, il faut que:

- La valeur du rapport molaire entre les métaux (x) varie entre 0,2 à 0,35.
- Le choix de la valeur de pH, qui dépend de la nature et la concentration des cations métalliques, doit être supérieur ou au moins égal au pH de précipitation du métal le plus soluble [80]. Généralement varient entre 9 et 10.

La seconde étape permet d'améliorer l'état de cristallinité des particules obtenues dans la phase de précipitation par un traitement hydrothermique où la suspension est chauffée à des températures allant de 65 à 80°C pendant une nuit à une semaine sous la pression atmosphérique. La synthèse de HDL se fait selon la réaction suivante :



On distingue deux types de coprécipitation :

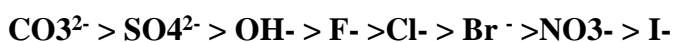
a) Coprécipitation à forte sursaturation

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'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.

b) Coprécipitation à faible sursaturation

Cette voie la plus couramment utilisée dans la synthèse des HDLs. Les agents de précipitation basiques (NaOH et Na₂CO₃) sont lentement mélangés (avec un débit très faible) avec la solution des sels métalliques en maintenant le pH constant. Cette technique permet d'obtenir des structures bien cristallisées. 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 [81].



Etant donné la forte affinité des carbonates, la préparation se fait sous atmosphère d'azote (atmosphère inerte) pour éviter la contamination par les ions carbonates issus du CO₂ de l'air [82].

II.4.2. Echange anionique

Réaction d'échange est une réaction topo tactique, c'est-à-dire que la structure ion covalente des feuillettes est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillettes sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonates, chlorures ou nitrates en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Ensuite, amener la solution à pH souhaité tout en maintenant une agitation. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour la matrice est moindre que celles des ions Cl⁻ et CO₃²⁻ [83].

II.4.3. Reconstruction

Les HDLs ont « l'effet mémoire » ; c.-à-d. ils ont la propriété de pouvoir «se régénérer» après calcination et formation d'oxydes mixtes, cette propriété est bien connue dans le cas des HDL Mg/Al et Zn/Al. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des phases HDLs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous

atmosphère exempte de CO_2 , se recombinent pour former une nouvelle phase HDL. La réaction chimique de la reconstruction se présente comme suit [84]:

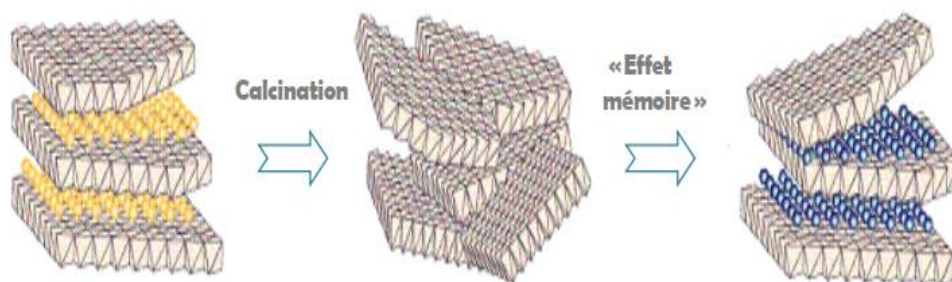
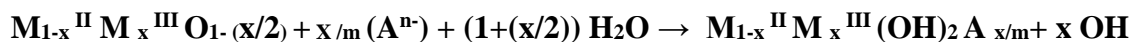


Figure 05. Principe de la reconstruction (ou effet de mémoire)

II.5. Applications

- Les HDLs trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles, s'y est très vite intéressée pour leurs propriétés d'échange anionique, catalytiques.
- Ils sont utilisés dans des réactions d'oxydation.
- L'adsorption des gaz ; la dépollution des sols et des eaux (minéraux, pesticides ; colorant...etc.).
- Dans le domaine médical grâce à leurs propriétés basiques, ils ont par ailleurs suscité un grand intérêt pour des applications liées à la pharmacie (traiter les ulcères gastriques en piégeant l'acide peptidique responsable de l'acidité dans l'estomac).
- Sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible.

Conclusion

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : la chimie des matériaux par l'utilisation des HDLs, le génie des procédés par la mise en œuvre d'un procédé de dégradation et l'environnement en traitement des eaux. Dans cette partie, un état de l'art des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires a été dressé pour justifier le travail entrepris.

Chapitre III : Aspects théoriques sur l'adsorption

Introduction

L'adsorption est l'une des opérations les plus répandues pour l'élimination des principaux polluants et la purification des eaux.

Hydroxydes doubles lamellaires (HDL) est un nouveau l'adsorbant pour le traitement des eaux et bien d'autres applications pour l'élimination de gaz polluants, de composés organiques et inorganiques toxiques tels que les métaux lourds et les colorants.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus.

III.1.Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface dû aux interactions entre les particules du fluide et la surface du solide adsorbant, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

L'espèce adsorbée est appelée adsorbate et la surface adsorbant ou le support de l'adsorption est appelée adsorbant, il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide).

L'adsorption est donc un phénomène de surface contrairement à l'absorption, cette surface a donc tendance à combler le manque de liaisons en captant les atomes et les molécules passant à proximité [85].

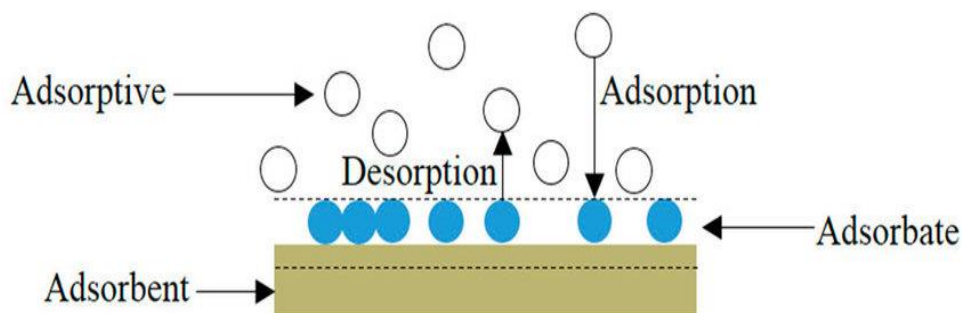


Figure 06. Phénomène d'adsorption

III.2. Types de l'adsorption

L'adsorption est en générale physique ou chimique et se déroule seulement l'interface selon la nature des forces d'interactions chimiques ou de Van Der Waals mises en jeu au cours de la fixation des molécules de gaz ou de liquide à la surface du solide et l'importance des énergies mises en jeu, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés en deux catégories [86].

III.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique (ou chimisorption) est également appelée adsorption activée est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

Ces interactions sont spécifiques et non réversible la vitesse d'adsorption est lente et est difficile. L'adsorption chimique se fait en une couche mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal / mol d'après WEBER [87].

III.2.2. Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals

L'adsorption physique est un phénomène instantané, réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules adsorbants qui composent la surface du solide et les molécules de soluté en phase liquide [88].

Ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals et les forces d'interactions électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat, correspondent à des énergies faibles, qui ne dépassent pas 40 KJ. mole⁻¹ [5].

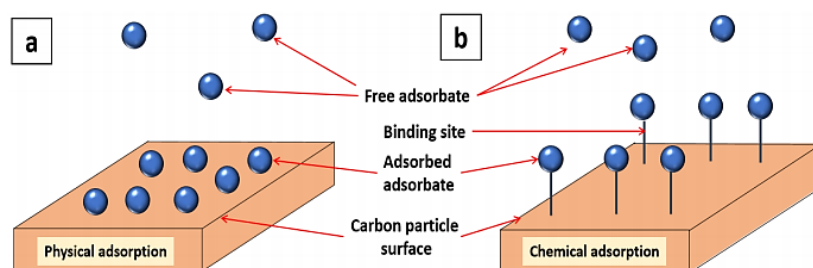


Figure 07. Les deux types d'adsorptions physiques et chimiques [89]

III.2.3. Comparaison entre les deux types d'adsorption

Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le tableau 09.

Tableau 09. Les principales différences entre l'adsorption physique et chimique [90]

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals.	Liaison chimique.
T° du processus	Relativement basse	Plus élevée.
Désorption	Facile.	Difficile.
Cinétique	Rapide, indépendante de la température.	Très lente.
Chaleur d'adsorption	Inferieur à 10 Kcal/mole.	Supérieur à 10 Kcal/mole.
Energie mise en jeu	Faible.	Elevée.
Types de formation	Formation en multicouche en monocouche.	Formation en monocouche.

III.3. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [91, 92]:

Le transfert de masse externe : lors de cette étape, l'adsorbât se déplace de la couche externe d'hydratation vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

Le transfert de masse interne macroporeux : il y a diffusion des molécules de la surface de l'adsorbant vers l'intérieure à travers les macropores.

Le transfert de masse interne microporeux : lors de cette étape, les molécules sautent entre les sites d'adsorptions à travers les micropores.

La cinétique d'adsorption intrinsèque : c'est l'adsorption proprement dite, c'est-à-dire la fixation des molécules sur la surface de l'adsorbant. Pour le cas d'adsorption physique, cette étape est très rapide. La cinétique globale d'adsorption est limitée par l'étape de diffusion du soluté.

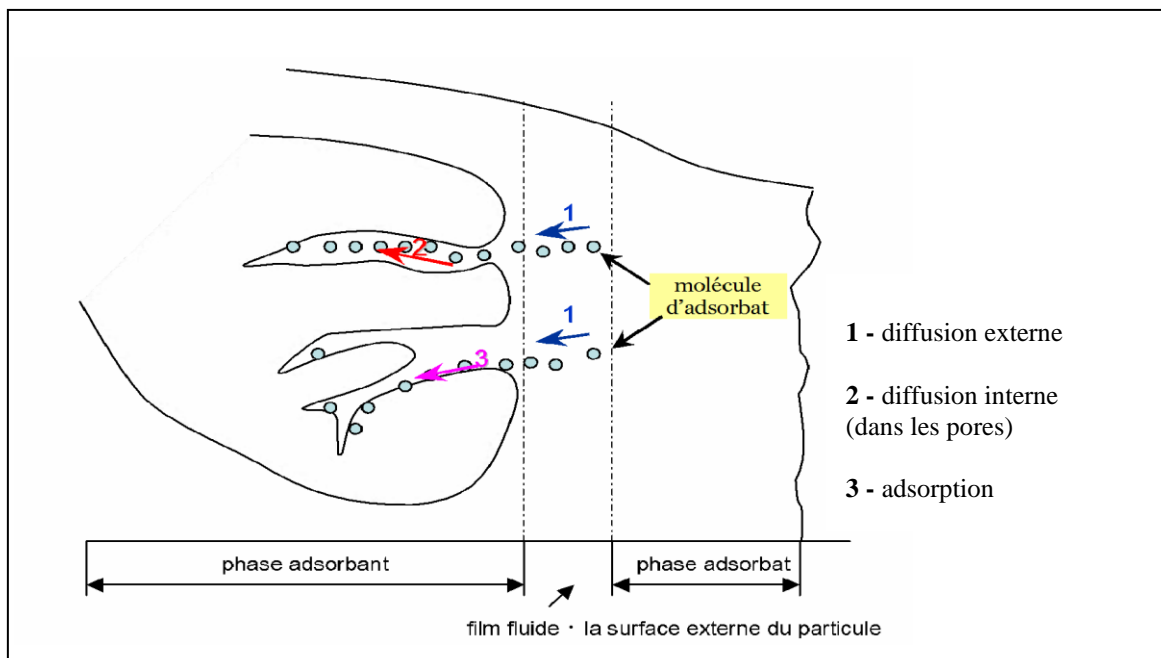


Figure 08. Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain

III.4. Isothermes d'adsorption

La grande majorité des isothermes peut être classée en quatre types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme.

Selon Gilles et Coll dans (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées et nommées S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) [93]. On distingue quatre principaux types d'isothermes suivant l'allure de la courbe (figure 09).

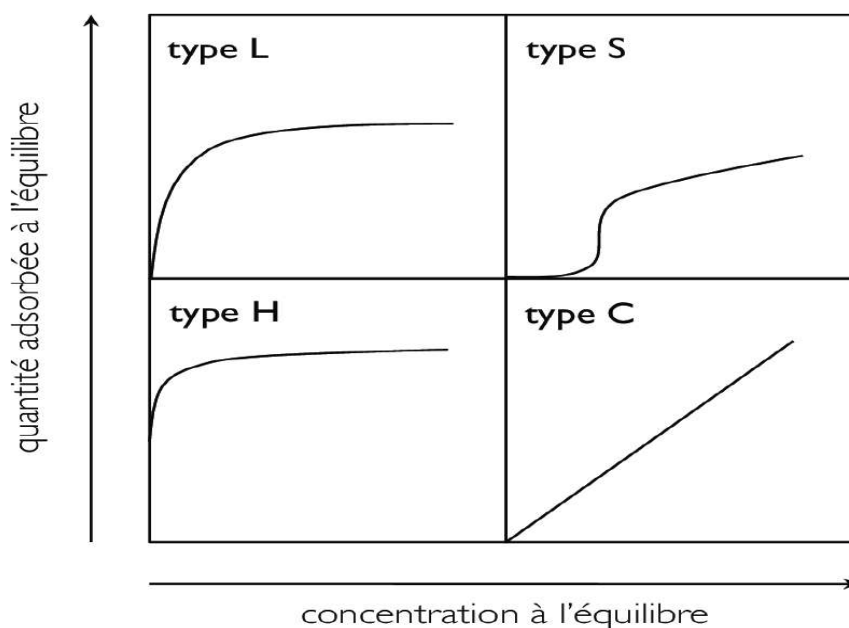


Figure 09. Classification des isothermes d'adsorption [94]

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches, après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente :

Classe du type L (isothermes de Langmuir) : dans ce cas, l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de récupération augmente, donc la compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour occuper les sites d'adsorption est faible, et l'adsorption de la molécule de soluté à la surface de l'adsorbant est pas orienté verticalement, mais plutôt plat [95].

Classe du type S : dite « sigmoïde », obtenue à partir de la première couche en absorbant d'abord le soluté puis en absorbant une ou plusieurs couches devient un favori supplémentaire ; les molécules adsorbées améliorent l'adsorption ultérieure autres molécules (adsorption coopérative) à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption [96].

Classe type H (courbes à haute affinité) : elles sont caractéristiques d'une chimisorption du soluté. Il s'agit d'un cas particulier des isothermes du type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant.

Classe type C : appelé partition constante, cette classe est caractérisée par une partition constante entre la solution et l'adsorbant, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [97].

III.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés. Les plus utilisés sont les suivants:

a) Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, est basé sur les hypothèses suivantes [98, 99]:

- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- La réaction est réversible (il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- L'adsorption se produit en monocouche.
- L'adsorption se produit sur des sites localisés et d'égales énergies.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interactions entre les particules adsorbées.

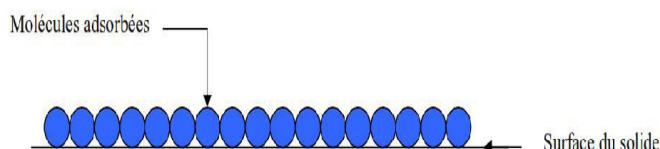


Figure 10. Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir

L'équation de l'isotherme de Langmuir [100] comme suit :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (01)$$

Où:

Q_e : la quantité de substance (soluté) adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (solide) à l'équilibre (en mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹).

C_e : la concentration résiduelle de l'adsorbât (soluté) à l'équilibre dans la solution (en mol.l⁻¹ ou mg.l⁻¹).

Q_{max} : la quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide (en mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹)

K_L : constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption (en ml.μg⁻¹ ou L/mg⁻¹ ou dm³/g⁻¹), dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant.

On peut alors définir la constante d'équilibre de Langmuir $K_L = Q_{\max} \cdot b$ (en mg.mg⁻¹).

Les paramètres de Langmuir sont déduits à partir de l'équation (02) sous forme linéarisée.

➤ la première version de Langmuir :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (02)$$

En portant (1/q_e) en fonction de (1/C_e), on obtient une droite de pente (1/K_L · Q_m) et d'ordonnée à l'origine (1/q_m) ; cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre K_L et q_m. (Figure 11).

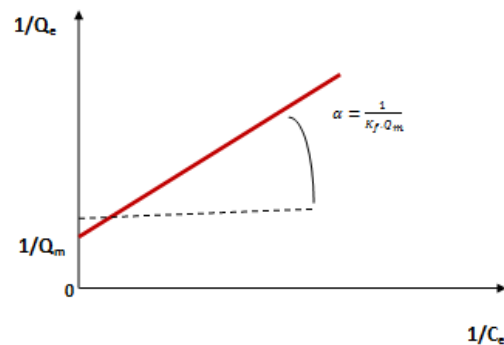


Figure 11. Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir (version 1)

➤ La seconde version de Langmuir :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (03)$$

Le tracé de la courbe C_e/Q_e en fonction de C_e permet de déterminer les valeurs de Q_{max} (la pente de la droite obtenue étant égal à $1/Q_{max}$) et (l'ordonnée à l'origine étant égal à $1/Q_{max}$). (Figure 12).

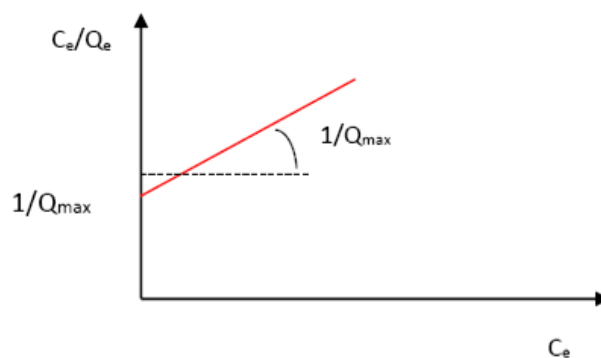


Figure 12. Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir (version 2)

Dans ce travail, nous comptons sur la première version de Langmuir.

Une caractéristique essentielle de l'équation de Langmuir exprimée par le facteur de séparation R_L est définie par l'expression :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (04)$$

Avec :

C_0 (mg.L^{-1}) : concentration initiale.

La valeur de R_L indique pour :

$R_L = 0$: le processus d'adsorption est irréversible.

$0 < R_L < 1$: on dit que l'adsorption est favorable.

$R_L = 1$: on dit que la nature de processus d'adsorption est linéaire.

$R_L > 1$: le processus d'adsorption est défavorable.

b) Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique, on utilise ce modèle d'adsorption dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), et également principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués (faibles concentrations). L'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante [101] :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (05)$$

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg.g^{-1}).

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1}).

K_F : la constante d'équilibre de Freundlich représente la quantité adsorbée (mg.g^{-1}) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

$1/n$: la constante indiquant l'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme.

Si :

$1/n > 1$ l'adsorbant est faible.

$1/n < 1$ l'adsorbant est efficace. La valeur de n permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption.

$1/n < 1$, on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

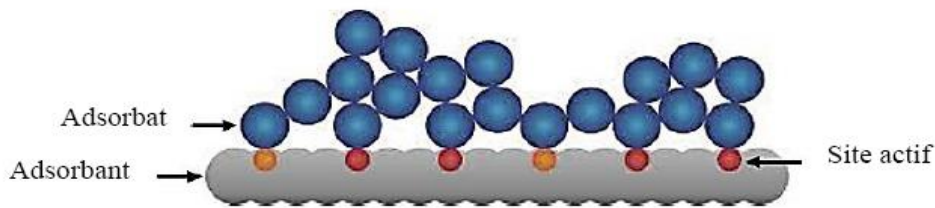


Figure 13. Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich

Ces constantes de Freundlich sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques selon l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (06)$$

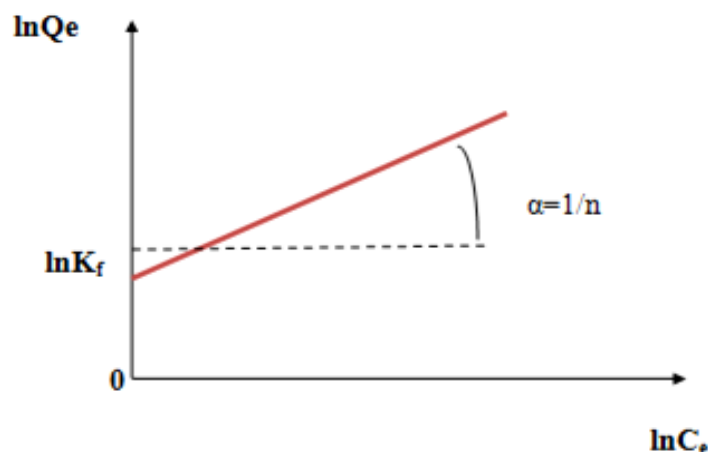


Figure 14. Linéarisation de résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de Freundlich

III.5. Cinétique de l'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

III.5.1. Modélisations des cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme décrivant le phénomène de sorption tel que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo second ordre de Ho et McKay.

a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren est un modèle cinétique du pseudo première ordre [102]. Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité à cet instant q_t et que l'adsorption est réversible. Il est toujours exprimé par l'équation de la forme [103]:

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (07)$$

Avec :

Q_e (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre.

Q_t (mg/g) : quantité adsorbée à l'instant t .

K_1 (min⁻¹) : constante de vitesse du pseudo-premier ordre.

t (min ou h): temps de contact.

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t = 0, Q_t = 0$) et ($t = t, Q = Q_t$), l'équation devient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (08)$$

La représentation graphique de la forme linéaire $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ permet de déterminer K_1 , qui représente la pente et q_e qui représente l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe.

b) Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant, peut être exprimé par une équation de la forme suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \quad (09)$$

Après l'intégration suivie de la linéarisation, l'équation devient sous la forme suivante:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{K_2 Q_e^2} \quad (10)$$

Q_e et **Q_t**: représentent les quantités adsorbées (mg.g⁻¹) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t.

t : temps de contact (min).

K₂: constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (mg.g⁻¹.min⁻¹).

Le tracé de la courbe donne une droite de pente (1/Q) et l'ordonnée à l'origine. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k₂ et quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation Q_e.

La vitesse de sorption initiale peut être obtenue quand le rapport Q_t/t tend vers zéro :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2$$

Où **h** est la vitesse de sorption initiale exprimée en (mg.g⁻¹.min⁻¹).

III.6. Thermodynamique d'adsorption

D'une façon générale, les isothermes d'adsorption sont utilisées pour la caractérisation des adsorbants, est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption, les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent également être l'un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

La relation thermodynamique: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (11)$$

Où ;

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T : la température (K).

K_d : coefficient de distribution (L.g^{-1}).

Coefficient de distribution

Défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité du soluté restante en solution par volume de solution, c'est un cas particulier de la relation de Langmuir et caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad (12)$$

K_d : coefficient de distribution (L.g^{-1}).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1}).

V : volume de l'adsorbat (mL).

m : masse de l'adsorbant (g).

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (13)$$

ΔH° : enthalpie standard (KJ.mole⁻¹).

ΔS° : entropie standard (KJ.K⁻¹).

ΔG° : énergie libre standard (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.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique. La valeur élevée ($\Delta H^\circ > 50$ KJ.mole⁻¹) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

III.7. Applications

Les principales utilisations de l'adsorption sont:

- Les séparations gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparation liquide : ce processus conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, les fractionnements des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles...etc.)

Conclusion

Parmi les nombreux procédés de traitement de l'eau adaptée pour éliminer les colorants, l'adsorption ont été sélectionnés. Il est capable de changer la couleur de la solution en détruisant les groupes chromophores et en réduisant le taux de matière organique non dégradable à faible coût. En général, c'est un moyen efficace de décomposer les polluants dans l'eau.

Chapitre IV : Activité antibactérienne

Introduction

L'argile est généralement le matériau le plus largement utilisé pour préparer des composés antibactériens [104] et représente des propriétés structurales utiles pour des applications biologiques, pharmaceutiques, cosmétiques et médicales. Il est souvent utilisé en général comme support de médicaments, de protéines et de substances actives [105, 106]. C'est l'un des matériaux qui ont la possibilité d'incorporer des composés antibactériens organiques ou inorganiques dans la structure des plaques. L'incorporation de composés organiques dans des argiles inorganiques multicouches fournit une voie utile et pratique pour préparer des matériaux hybrides contenant des propriétés de type invité inorganiques et organiques dans un seul matériau.

Le but de cette partie est de tester l'effet antibactérien des matériaux synthétisés sur des différentes bactéries.

IV.1. Définition des bactéries

Les bactéries sont des organismes unicellulaires (procaryotes) de petite taille, de forme variable et aux caractéristiques spécifiques. La taille varie de 1 à 10 μm , il contient 70% d'eau. En poids sec, les bactéries sont composées de protéines (55%), de lipides (10%), de lipopolysaccharides (3%), de peptidoglycanes (3%), de ribosomes (40%), d'ARN (20%) et d'ADN (3%) .

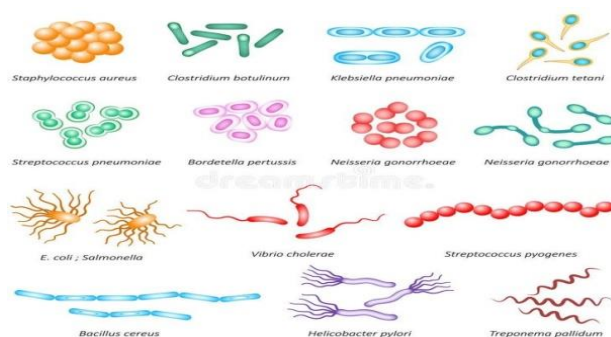


Figure 15. Les différentes formes et arrangements des bactéries

IV.2. Structure d'une cellule bactérienne

Les différentes pièces morphologiques constituant une cellule bactérienne sont :

- **Une membrane plasmique** : composée de lipides et de protéines et pauvre en glucides. Cette membrane est dépourvue de cholestérol.
- **Un cytoplasme homogène** limité par une membrane plasmique, qui renferme des ARN solubles (ARN messager et ARN de transfert), et ARN ribosomal.
- **Un nucléoïde** : équivalent du noyau, occupe le centre du cytoplasme et est formé d'une seule molécule d'ADN circulaire d'une longueur de 1 mm représentant le chromosome bactérien. Il n'est pas entouré d'une enveloppe qui le sépare du cytoplasme. L'ADN code pour 5000 protéines différentes.
- **Paroi bactérienne** : c'est une enveloppe rigide assurant l'intégrité de la bactérie, donc responsable de la forme des cellules. Elle mesure 8 à 30 μm d'épaisseur.
- **Des plasmides** : ce sont des fragments d'ADN extra chromosomiques circulaires et localisés dans le cytoplasme.
- **Des ribosomes** : ce sont des structures granuleuses qui se trouvent dispersées de manière inégale dans le cytoplasme, ce qui aide les bactéries à synthétiser des protéines.
- **Poils** : ce sont des projections ressemblant à des cheveux courts émergeant de l'extérieur de la cellule. Ces excroissances aident les bactéries à se fixer à d'autres cellules et surfaces, telles que les dents, les intestins et les roches. Les bactéries utilisent des poils spécialisés, appelés poils sexuels, pour se reproduire.
- **Un flagelle** : qui est une expansion membranaire mobile dont le nombre est de 1 à 8.
- **Une capsule** : inconstante de nature polysaccharidique, amorphe, souvent très mince.

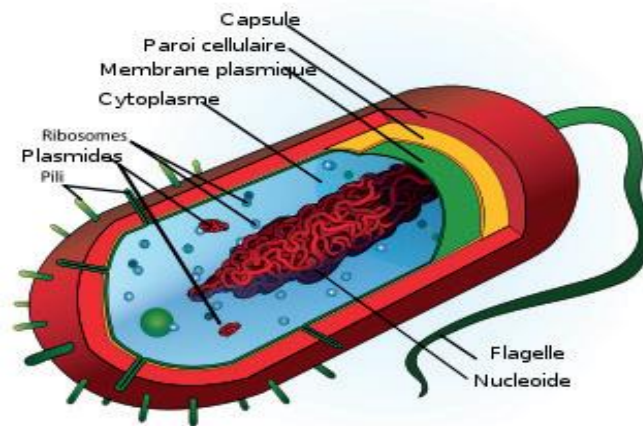


Figure 16. Morphologie des bactéries

IV.3. Les différents types de bactéries

Il existe deux grandes classes de bactéries: les bactéries à gram positif et les bactéries à gram négatif. La différence réside essentiellement dans la structure de la paroi cellulaire [107].

IV.3.1. Les bactéries à gram positif

- La plupart des bactéries à gram positif présente une paroi épaisse constituée principalement de peptidoglycane (jusqu'à 80 nm).
- Elles contiennent généralement une grande quantité de polymères secondaires dont les acides téichoïques et les acides lipotéichoïques.
- Elles peuvent contenir également des protéines pariétales (ex: adhésines, couches...etc.).
- L'espace péri plasmique, situé entre la membrane cytoplasmique et la paroi, est petit par rapport à celui des bactéries gram-négatives.
- Peu de protéines sont retrouvées fixées au coté extérieur de la membrane cytoplasmique, elles servent souvent à dégrader les substrats nutritifs trop grands pour être transportés à travers la membrane cytoplasmique.

- Exemples

Beaucoup de bactéries forment le groupe des bactéries à gram positif à l'instar des genres *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Enterococcus*, *Streptococcus*, *Lactococcus*, *Lactobacillus*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Listeria*....ect.

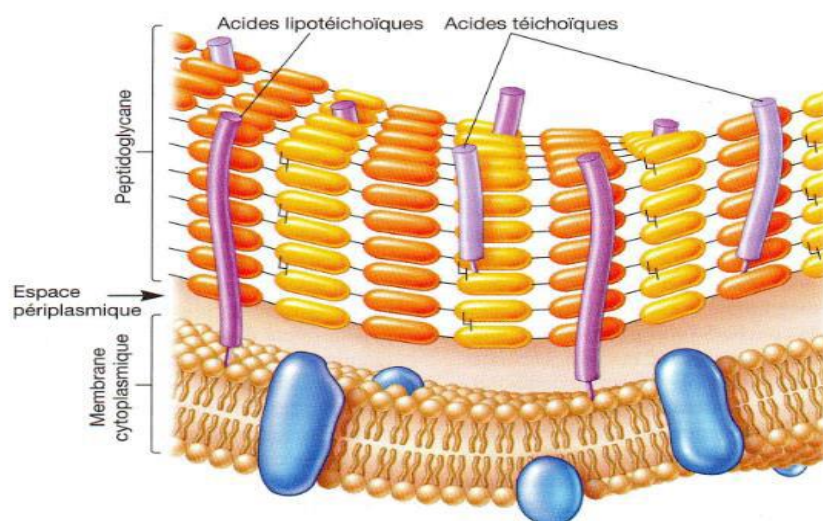


Figure 17. Représentation de la paroi des bactéries gram-positives

IV.3.2. Les bactéries à gram négatif

- La paroi des bactéries gram-négatives est composée d'une mince couche de peptidoglycane qui ne représente pas plus de 10% du poids total de la paroi avec une épaisseur d'environ 2 nm chez certaine espèce comme *Escherichia coli*.
- La paroi des bactéries gram-négatives est plus complexe que celle des bactéries gram-positives, où il est entouré par une membrane externe en plus de sa membrane cytoplasmique. Entre les deux membranes s'intercale le peptidoglycane qui est, lui même, attaché à la membrane externe grâce aux lipoprotéines (lipoprotéines de Braun).

L'espace péri-plasmique est différent de celui des bactéries à gram+, il couvre tout l'espace entre les deux membranes et peut atteindre 71 nm voire 20 à 40% du volume cellulaire total. Cet espace contient des enzymes qui participent à la nutrition (hydrolases) et des protéines qui sont impliquées dans le transport de molécules à l'intérieur de la cellule.

- Exemples

Beaucoup de bactéries forment le groupe des bactéries à gram négatif à l'instar des genres *Escherichia*, *Proteus*, *Klebsella*, *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Salmonella*, *Yersinia*, *Vibrio*, *Neisseria*, *Rhizobium*, *Bordetella*....etc.

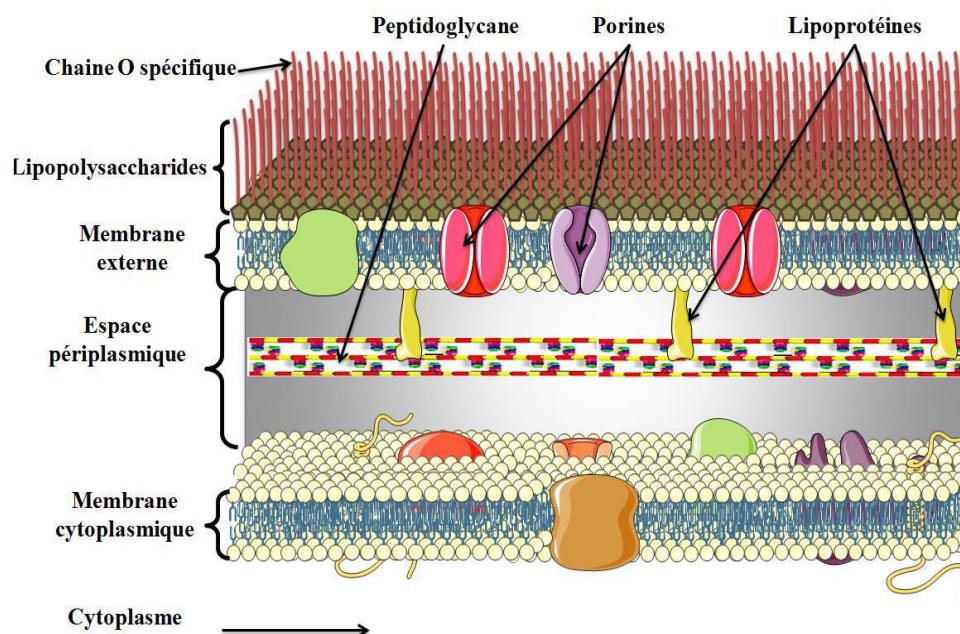


Figure 18. Représentation de la paroi des bactéries gram-négatives

IV.4. Croissance des bactéries

Les bactéries se reproduisent par fission binaire et peuvent se développer dans un milieu liquide ou solide puis se diviser en deux cellules filles séparées par un septum formé par la paroi cellulaire. Au cours de la mitose, l'ADN se réplique avec d'autres composants. Divers systèmes enzymatiques de synthèse et d'hydrolyse interviennent dans la division cellulaire, sous l'influence de facteurs physiques et chimiques, humidité, température, oxygène et pH.

IV.5. Infections bactériennes

Une infection bactérienne est un ensemble de troubles qui résultent de la pénétration d'une bactérie pathogène dans un organisme. Elle 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 [108].

IV.6. Effet antibactérien

L'effet antibactérien agit:

- Soit par ralentissement du temps de multiplication de la bactérie.
- Soit le résultat d'un équilibre entre la croissance bactérienne et l'effet antibactérien.

L'effet antibactérien varie en fonction de quatre facteurs :

- Le temps de contact agent bactérien-bactérie.
- La concentration de l'agent antibactérien.
- Les conditions physico-chimiques du milieu (pH, température...).
- Le nombre et l'état des bactéries.

IV.7. Tests de sensibilité (antibiogramme)

La sensibilité d'une bactérie est mesurée par la concentration minimale inhibitrice (CMI) de l'antibiotique considéré. C'est la méthode de référence préconisée par l'OMS [109], cette CMI est la plus petite quantité d'antibiotique capable d'inhiber une croissance bactérienne.

Pour connaître la sensibilité d'une souche de bactérie vis à vis d'un antibiotique donné il faut :

- Réalisé un antibiogramme, la bactérie se multiplie dans un milieu gélosé, en donnant un clone qui envahit toute la boîte de pétri et colore le milieu en blanc.
- Une pastille renfermant un antibiotique est placées au centre de la boîte, les zones d'inhibition apparaissent comme des halos clairs autour des disques et signifient que la croissance des bactéries a été inhibée dans ces régions. Tandis que les sombres autour des disques ou zones de stimulation signifient que la croissance de la bactérie dans ces régions a été stimulée.

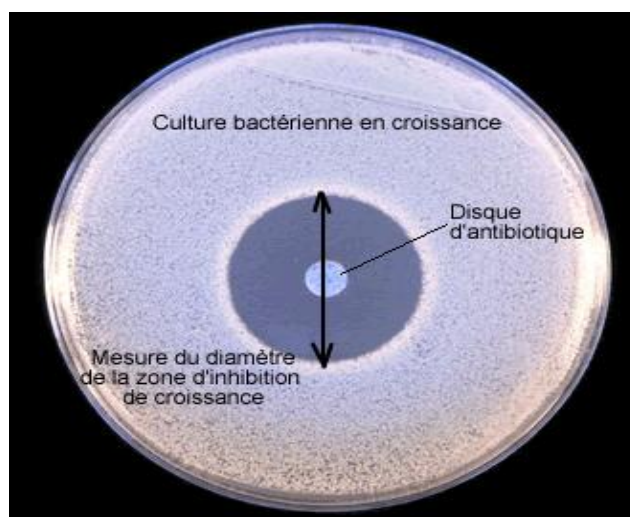


Figure 19. Test de sensibilité (antibiogramme)

Conclusion

L'activité antibactérienne a suscité un grand intérêt parmi les chercheurs en raison de l'intérêt mondial pour la santé publique après la connaissance des différents types de bactéries et de leur composition. Parmi les matériaux qui ont été utilisés dans la préparation de composés antibactériens, les hydroxydes doubles lamellaires étaient parmi les plus importants pour posséder des propriétés d'échange d'anions et d'intercalation.

*Etude
expérimentale*

Chapitre I : Produits et matériels

Introduction

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

I.1. Produits chimiques utilisés

Le tableau suivant affiche les réactifs utilisés lors de l'étude expérimentale.

Tableau 10. Les réactifs utilisés lors de l'étude expérimentale.

Réactif	Formule	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	Reidel –de Haen
Carbonate de sodium anhydre	Na ₂ CO ₃	105,99	Biochem
Acide acétique	CH ₃ COOH	60,05	Panreac
Acétate de sodium	CH ₃ COONa	136,08	Reidel –de Haen
Chlorure de potassium	KCl	74,55	Reidel –de Haen
Sulfate de fer(II)	Fe(SO ₄) ₃	399,88	Reidel –de Haen
Sulfate de manganèse (II)	MnSO ₄ , H ₂ O	169	Fluka-Garantie
Chlorure de cobalt(II)	CoCl ₂	237,93	Reidel –de Haen
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	Reidel –de Haen
Nitrate de cuivre	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	241,54	
Fuchsine	C ₂₀ H ₂₀ N ₃ ·HCl	337,86	Biochem
Xylenol	C ₃₁ H ₃₂ N ₂ O ₁₃ S	672,656	
DDPA			
Acétone	C ₃ H ₆ O	58,08	Reidel –de Haen
Nitrate de sodium	Na ₂ NO ₃		
glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180,156	Biochem
Acide nitrique	HNO ₃	63,01	Panreac

I.2. Matériels et verreries utilisés

Tableau 11. Matériels utilisés.

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

Verreries ordinaires	De mesure
Bêcher, erlenmeyer, ballon tricol, burette.	Fiole jaugée, pipette, éprouvette.

Chapitre II: Synthèse et caractérisation des matériaux

Introduction

Dans ce chapitre, nous discutons sur le protocole expérimental ainsi que la technique d'analyse utilisée.

II.1. Synthèse des phases HDL CoFe-SO_4 et MnFe-SO_4

II.1.1. Synthèse d'une phase HDL CoFe-SO_4

L'hydroxyde double lamellaire (CoFe-SO_4) a été obtenu par la méthode de coprécipitation à pH constant, c'est la méthode la plus usuellement utilisée. Des solutions de sels métalliques divalent (Co^{II}) 0.99 M et trivalent (Fe^{III}) 0.33 M avec un rapport R entre 1 et 4, ont été dissoutes dans 100 mL d'eau distillée. Une solution basique de NaOH (2M) et Na_2CO_3 (1M) a été dissous dans 400 mL d'eau distillée. Ces deux solutions sont additionnées goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur basique entre 9 et 10. L'addition s'effectue à 70°C sous une agitation magnétique pendant 1h. Le mélange est ensuite porté à reflux, sous agitation vigoureuse pendant 4 h. Le précipité est filtré et lavé plusieurs fois avec une solution basique de soude jusqu'à avoir un pH neutre puis séché et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

Caractérisation

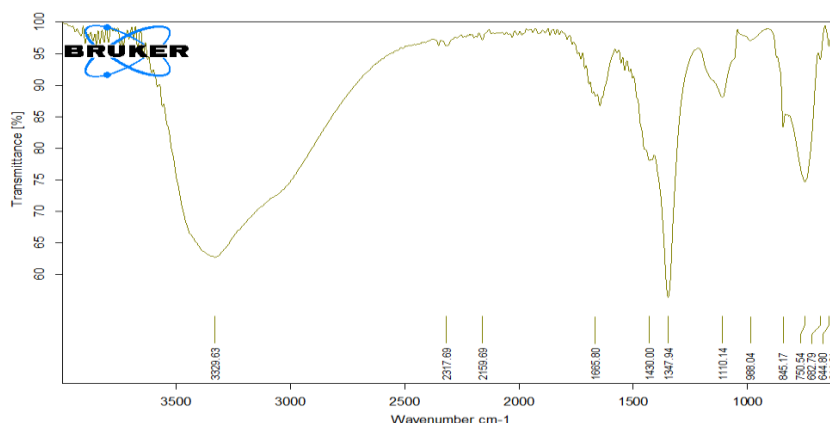


Figure 20. Spectre IRFT du CoFe-SO_4

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 1665 cm^{-1} est due au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées [110] et le la bande à 1430 cm^{-1} appartient au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans l'intercalaire des HDL. Un pic de faible intensité vers 2150 est attribué aux vibrations SO_4^{2-} . Des pics d'adsorption dans la plage de 500 à 800 cm^{-1} sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Co et Fe)[49].

II.1.2. Synthèse d'une phase HDL MnFe-SO₄

La phase HDL (MnFe-SO_4) a été obtenue par la méthode de coprécipitation à pH constant, c'est la méthode la plus usuellement utilisée. Une solution de sels métalliques dévalant (Mn^{II}) 0.99 M et trivalent (Fe^{III}) 0.33 M , ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée. Une solution basique de NaOH (2M) et Na_2CO_3 (1M) a été dissous dans 400 mL d'eau distillée. Ces deux solutions sont additionnées goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur basique entre 9 et 10. L'addition s'effectue à 70°C sous une agitation magnétique pendant 1h . Le mélange est ensuite porté à reflux, sous agitation vigoureuse pendant 4h . Le précipité est filtré et lavé plusieurs fois avec une solution basique de soude jusqu'à avoir un pH neutre puis séché et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

Caractérisation

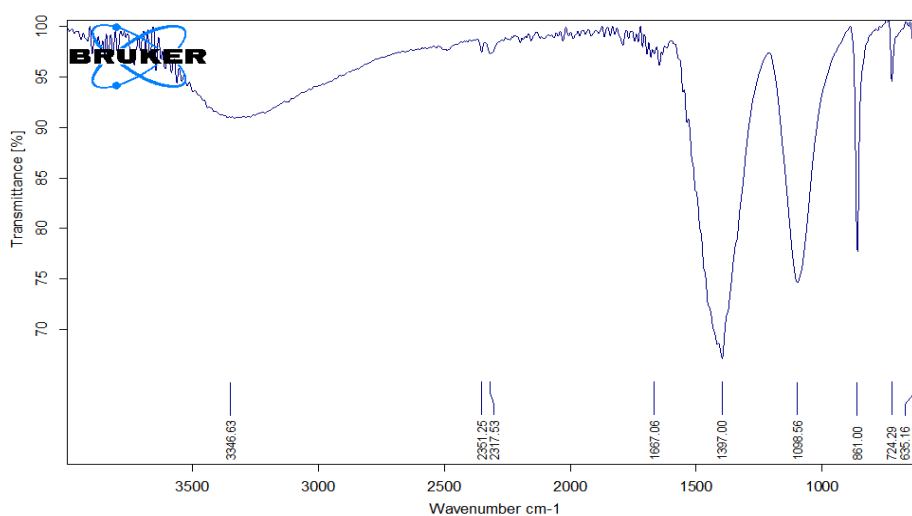


Figure 21. Spectre IRFT du MnFe-SO₄

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 1667 cm^{-1} est due au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées et le la bande à 1397 cm^{-1} appartient au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans l'intercalaire des HDL. Un pic de faible intensité vers 2317 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 = Mn et Fe).

II.1.3. Phase HDL-Acétone

On mélange la phase HDL avec une quantité d'acétone. Le mélange est laissé sous agitation pendant quelques heures en couvrant le réacteur puis le laisser au repos pendant toute une nuit. La solution est filtrée, séchée et broyer jusqu'à une poudre fine.

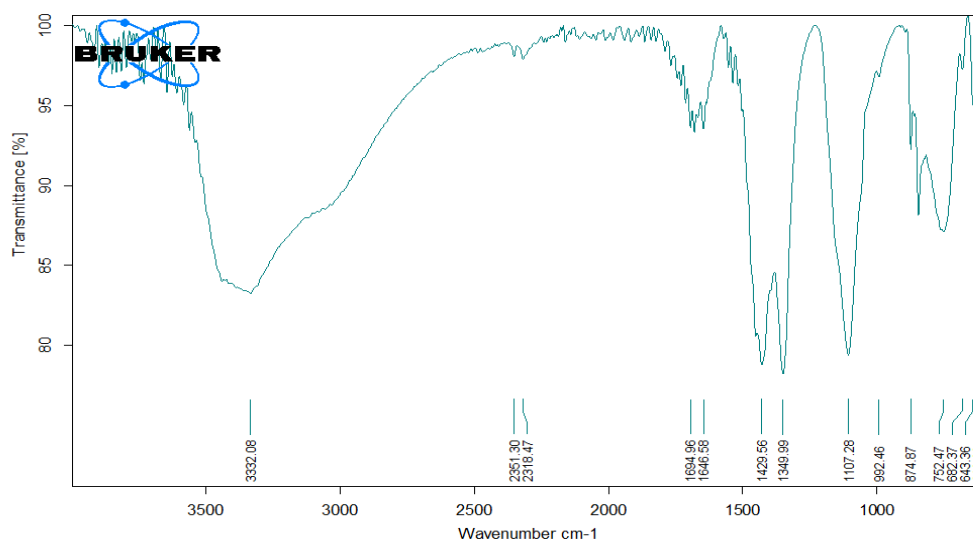


Figure 22. Spectre IRFT de CoFe-Acétone

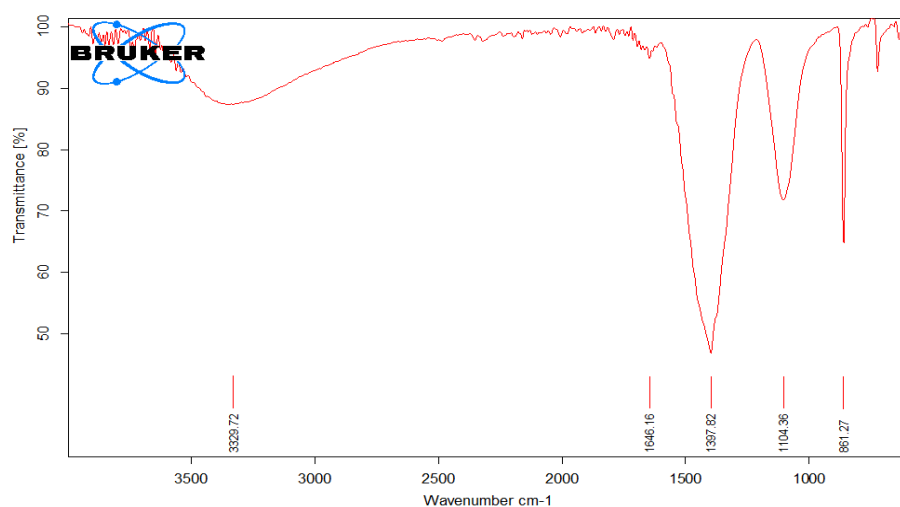


Figure 23. Spectre IRFT de MnFe-Acétone

II.1.4. Phase HDL-Glucose

On mélange le matériau HDL avec une quantité de glucose dans l'eau distillée sous agitation pendant quelques heures, puis laisser au repos pendant toute une nuit. La solution est filtrée, séchée et broyer jusqu'à une poudre fine.

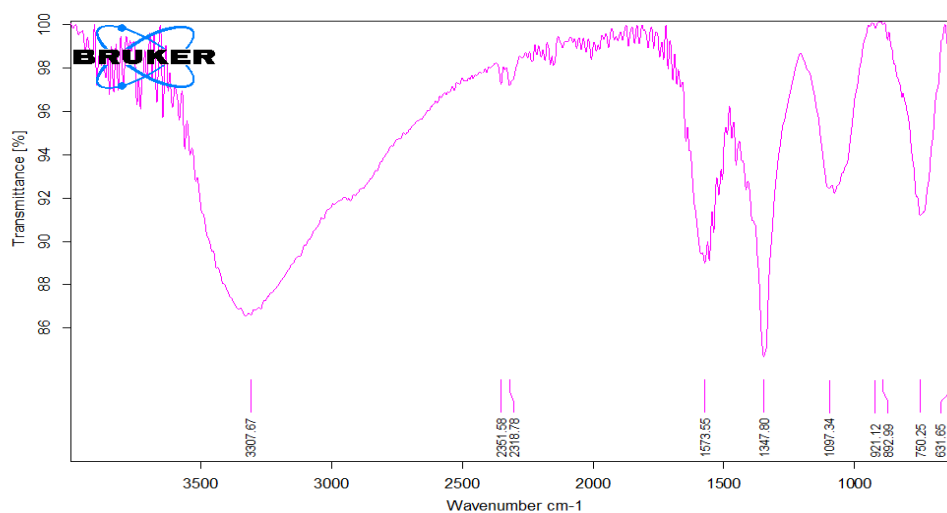


Figure 24. Spectre IRFT de CoFe-Glucose

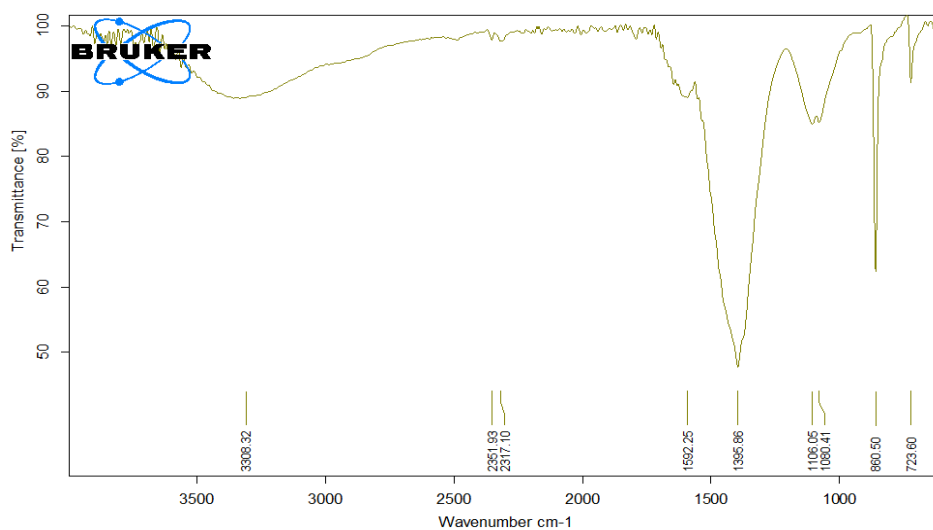


Figure 25. Spectre IRFT de MnFe-Glucose

II.1.5. Calcination

La phase HDL obtenue a été calcinée à 100°C et 300°C pendant une heure pour améliorer les propriétés structurales et pour l'augmentation de l'aire spécifique et à 500°C pour la formation des oxydes mixtes.

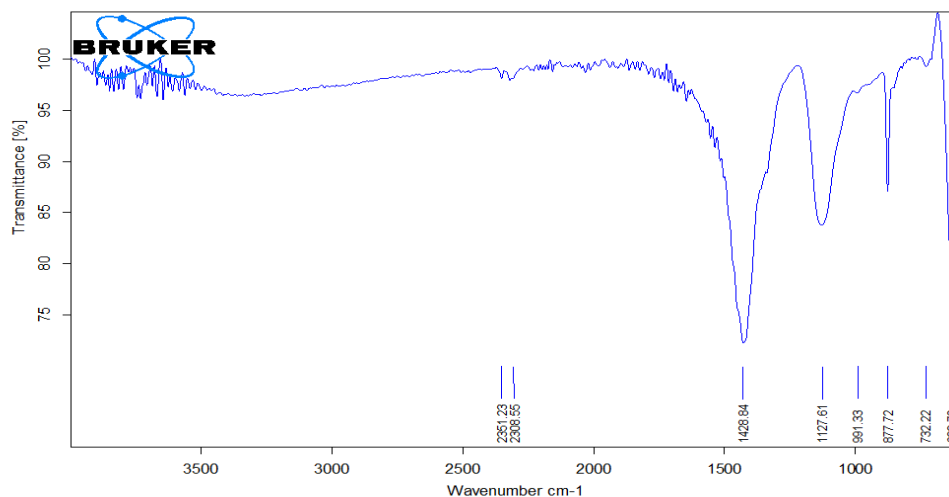


Figure 26. Spectre IRFT de CoFe-SO₄ calciné à 500°C

La bande 634 cm⁻¹ a été attribuée au mode d'agitation prolongée Co-O où 732 cm⁻¹ ont été attribués à l'agitation de pontage de la liaison O-Co-O.

Le groupe d'amalgamation 634 cm^{-1} a été attribué au mode d'agitation prolongée Co-O où 732 cm^{-1} ont été attribués à l'agitation de pontage de la liaison O-Co-O.

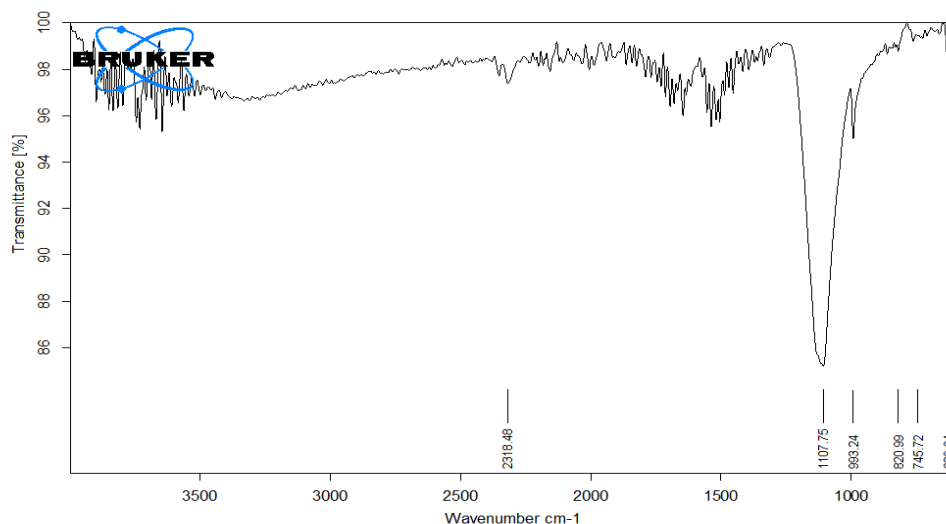


Figure 27. Spectre IRFT de MnFe-SO₄ calciné à 500°C

Enfin, des pics vers 629 cm^{-1} correspondent à la vibration de Mn-O et Mn-O-Mn.

II.2. Synthèse de l'acide diaminododecylphosphonique

A 2 g de 1,12-diaminododecane (10 mmol) placé dans un tube en quartz est ajouté un mélange d'acide phosphoreux 3.34 g (40 mmol), d'eau (3 mL) et d'acide chlorhydrique (3 mL), formaldéhyde (6 mL). L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240 W. Le produit précipite directement dans le tube, il est alors filtré, lavé à l'acétone et rincé à l'eau.

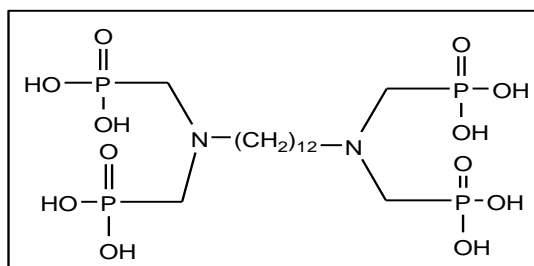


Figure 28. Structure de la molécule de l'acide diaminododecylphosphonique

Caractéristiques de l'acide diaminododecylphosphonique présenté dans le tableau suivant :

Tableau 12. Caractéristiques de DDPA.

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

Caractérisation

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 1.16 (m, 16H, CH_2); 1.58 (m, 4H); 3.1 (d, $2\text{JHP}=11.2$ 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 ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$): 2919 (vs OH); 2275 (vas P=O); 1151 ((vs P=O); 936 (vs P-O).

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

II.3. Synthèse d'un matériau hybride

II.3.1. Greffage de l'HDL MnFe-SO_4 par le DDPA

L'intercalation de l'acide diaminododecylphosphonique (DDPA) a été faite selon la méthode d'échange anionique par une réaction directe entre le DDPA et l'hydroxyde double lamellaire MnFe-SO_4 préparée auparavant. DDPA ($1,736 \times 10^{-3}$ mole, 1 g) est dissout dans l'eau (50 mL) et mélangés avec 20 g pour l'HDL MnFe-SO_4 (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, et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

Caractérisations

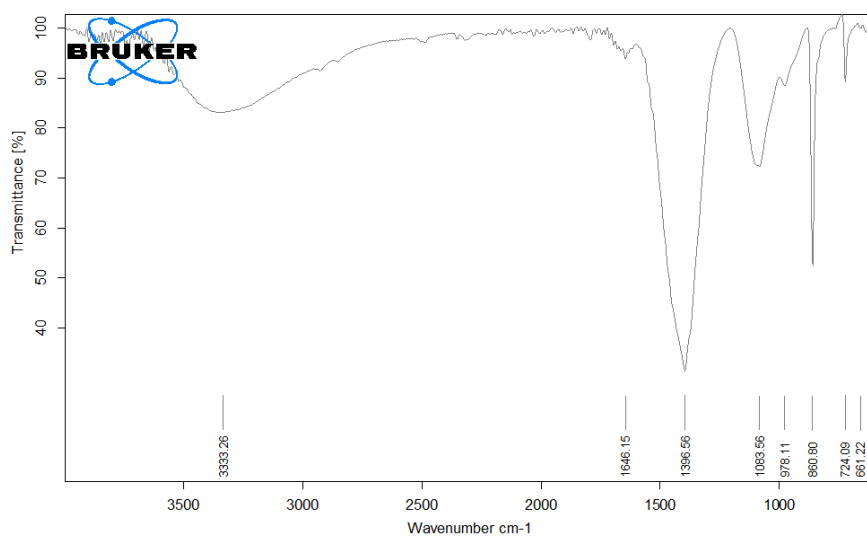


Figure 29. Spectre IRFT du MnFe-DDPA.

Les deux pics situés autour de 1083 et 978 cm^{-1} sont attribués aux deux vibrations du phosphonate intercalé P-O et P=O, respectivement [111, 112] mais ne peuvent pas faire de différence sur la figure 29. La seule différence significative entre les deux spectres est que des deux pics de faible intensité situés vers 2980 et 2857 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux élongations de $-\text{CH}_2$ asymétrique et symétrique.

Chapitre III : Application à la rétention du Cu^{2+}

III.1. Méthode de dosage

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyses plus fiable, plus juste et plus rapide que les méthodes de dosage 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.

III.1.1. Courbe d'étalonnage

On a réalisé une suite de dilutions à différents concentrations (10^{-4} , $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} M) à partir d'une solution mère des ions de Cu^{2+} de concentration 10^{-2} M, elle a une couleur bleu ciel, sa pigmentation va diminuer avec chaque dilution. Nous avons mesuré leur absorbance pour obtenir une courbe d'étalonnage.

Les ions de Cu^{2+} absorbent dans le domaine UV-Visible avec $\lambda_{\text{max}} = 570\text{nm}$.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 30.

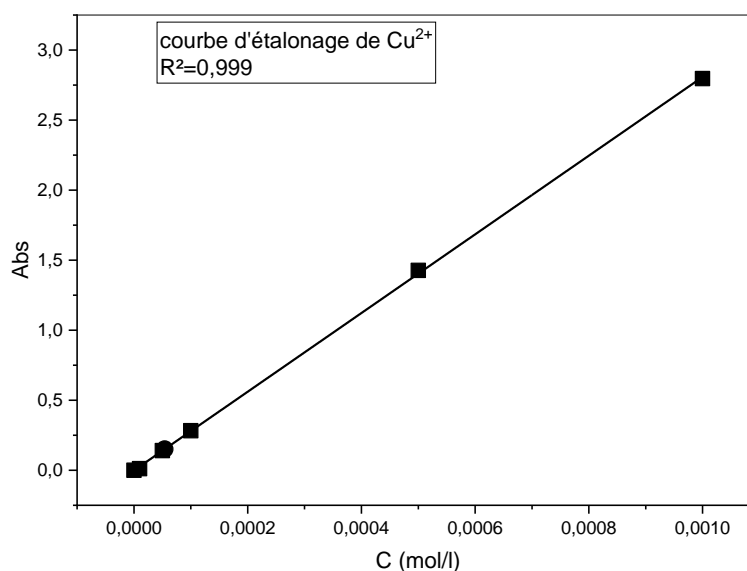


Figure 30. Courbe d'étalonnage du cuivre

- La droite linéaire obtenue montre que la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot l \cdot C$) est vérifiée.
- A partir de la courbe d'étalonnage d'ion Cu^{2+} , la concentration favorisée est 10^{-4} M, cette concentration va être utilisée dans toute l'étude.

III.2. Etude paramétrique de la rétention du Cu^{2+} par l'HDL MnFe-SO_4

Afin d'optimiser les conditions d'extraction de Cu^{2+} , les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés en utilisant l'HDL MnFe-SO_4 .

III.2.1. Effet de la vitesse d'agitation

On a fait subir le mélange de 10 mL de la solution Cu^{2+} (10^{-4} mol/L) avec 0.05 g d'HDL MnFe-SO_4 en poudre différentes vitesses d'agitation (faible, moyenne et forte). Cet effet est réalisé à des temps allant de 5 jusqu'à 30 min. après filtration de mélange, on a pris 1 mL de filtrat avec 2 mL de solution tampon (pH = 5,8) et 1 mL de solution xylénol (10^{-4} mol/L). Le dosage par spectrophotomètre UV-visible a permis de tracer la figure 31.

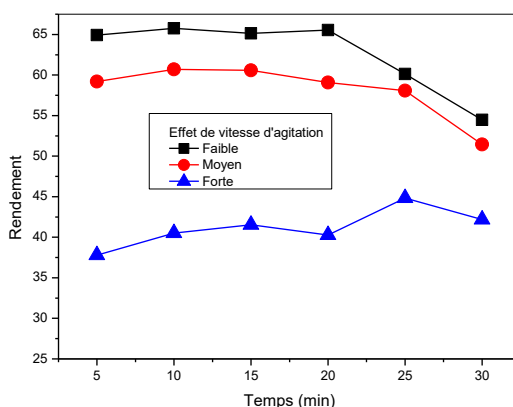


Figure 31. Effet de la vitesse d'agitation (MnFe-SO_4)

- D'après les résultats illustrés sur la figure 31, on remarque qu'à une agitation faible, le rendement d'extraction des ions Cu^{2+} est élevé (66 %).
- Pour toutes les études suivantes, nous utiliserons la vitesse d'agitation faible.

III.2.2. Effet de la masse de l'adsorbant

Ce paramètre a été étudié en variant le temps de 5 à 30 min et la masse d'HDL MnFe-SO_4 (0,1 g - 0,05 g et 0,025 g).

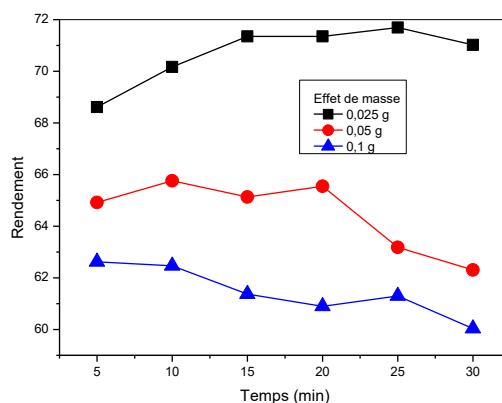


Figure 32. Effet de la masse d'adsorbant (MnFe-SO_4)

- D'après les résultats obtenus et représentés dans la figure 32, on remarque qu'avec une masse de 0,025 g du matériau, le meilleur rendement est atteint (72 %).
- Pour toutes les études suivantes, nous nous appuyons sur la masse d'HDL 0,025 g.

III.2.3. Effet de la concentration

Ce paramètre a été étudié en variant le temps de 5 à 30 min et la concentration des solutions Cu^{2+} et xylénol (10^{-4} , 5×10^{-4} et 8×10^{-4} mol/L).

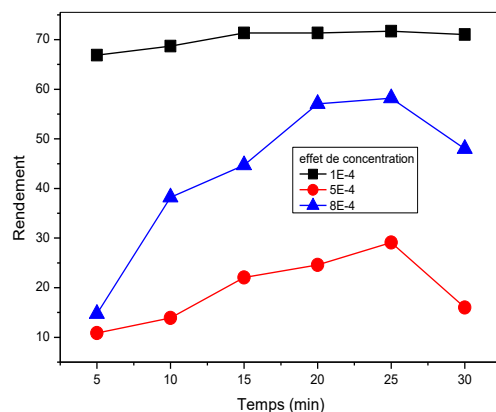


Figure 33. Effet de la concentration (MnFe-SO_4)

- D'après les résultats rassemblés dans la figure 33, on observe que le meilleur rendement (72 %) est obtenu avec la concentration 10^{-4} M.

III.2.4. Effet de pH

L'effet de pH sur le rendement a été étudié par la préparation de trois mélanges : solutions de Cu^{2+} de 10^{-4} mol/L et 0.025 g de MnFe-SO_4 . Le pH de ces trois solutions a été ajusté par l'ajout d'une solution d'acide nitrique HNO_3 de façon à obtenir les pH : 3.5 - 4,5 et 5,4. Le pH du $\text{Cu}^{2+} = 6,3$.

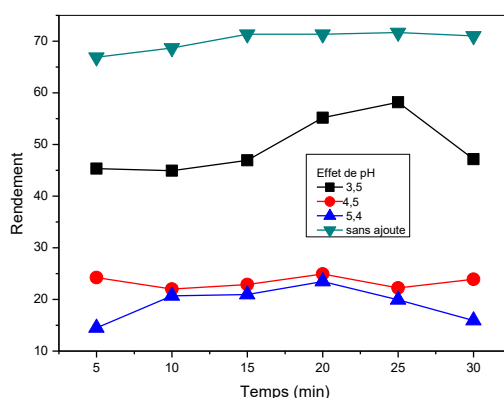


Figure 34. Effet du pH (MnFe-SO_4)

- D'après les résultats obtenus et représentés dans la figure 34, on observe que le rendement d'extraction des ions Cu (II) est élevé (58 %) à pH = 3,5.
- Le meilleur rendement d'adsorption obtenue est de 72 % à pH = 6,3 sans ajout d'acide nitrique.
- Plus le pH diminue plus le rendement augmente.

III.2.5. Effet de la force ionique

On a préparé trois mélanges de solution Cu^{2+} de concentration de 10^{-4} mol/L dopés par différentes concentrations de sel NaNO_3 (0.01 - 0.1 et 0.5 M) avec 0,025 g d'HDL MnFe-SO_4 à une agitation faible.

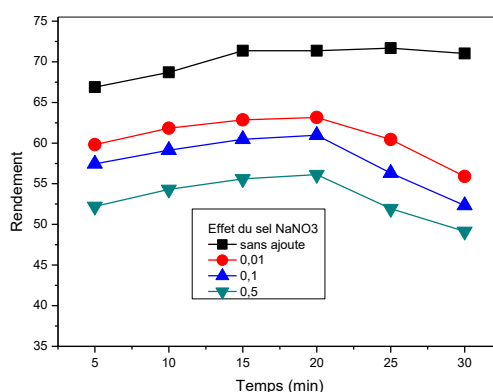


Figure 35. Effet de la force ionique (MnFe-SO_4)

- Les résultats obtenus montrent que plus la concentration du nitrate de sodium augmente plus que le rendement d'extraction du cuivre (II) diminue et le meilleur rendement obtenu est avec une concentration de 0.01 mol/L de NaNO_3 (63 %). Ceci peut être causé par la compétition entre les ions Cu^{2+} et Na^+ et il semble que les ions de petite taille l'emportent

III.2.6. Effet de la température

Pour étudier ce phénomène, nous avons soumis trois mélanges de la solution de Cu^{2+} de concentration de 10^{-4} mol/L et 0.025 g d'HDL à des différentes températures (20, 30 - 40 et 50°C) à une faible agitation.

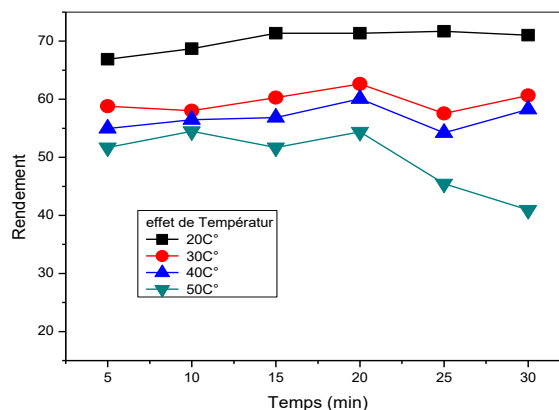


Figure 36. Effet de la température (MnFe-SO_4)

- Les résultats obtenus dans la figure 36 montre que l'adsorption est un phénomène exothermique et donc plus la température est basse plus le rendement est élevé à $T=30^\circ\text{C}$ (63 %).

III.3. Etude thermodynamique

Les paramètres d'état thermodynamique, telles que l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie sont des indicateurs importants pour estimer les mécanismes de processus d'adsorption.

Les chaleurs d'adsorption ΔH° et les entropies ΔS° du cation étudié sur l'HDL (MnFe) est déterminé graphiquement en portant $\ln k$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré kelvin.

La courbe ci-dessus est un droit linéaire de coefficient de corrélation R et d'une équation de type :

$$\ln k_a = a \frac{1}{T} + b$$

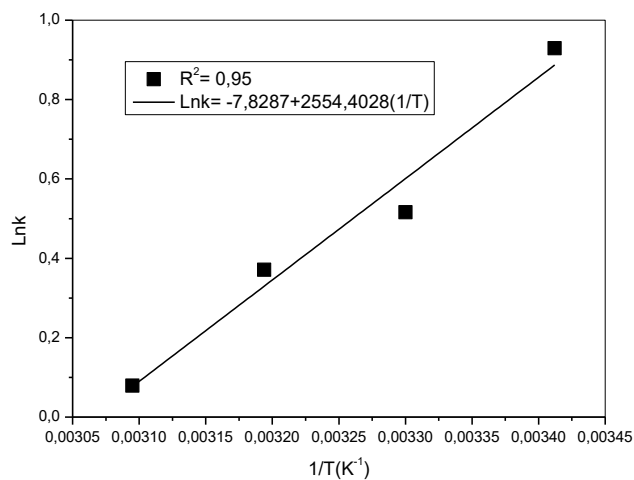


Figure 37. LnK en fonction de $1/T$ (MnFe-SO_4)

❖ Paramètres thermodynamiques

Tableau 13. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Cu^{2+} par HDL (MnFe-SO_4)

Paramètre	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/K $^\circ$)	ΔG° (KJ/mol)
Valeur	-21,227	-0,065	-2,517

- Les résultats du tableau 13 montrent que le phénomène présent est exothermique, spontané et l'adsorption est de nature physique avec un ordre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

III.4. Isothermes d'adsorption

L'intérêt de cette model est la détermination du type du matériau adsorbant dans le système (adsorbant-adsorbat).

La courbe ci-dessous représenté la quantité de soluté (Cu^{2+}) adsorbée par unité de masse de matériau adsorbant en fonction des concentrations à l'équilibre [$Q_e = f(C_e)$].

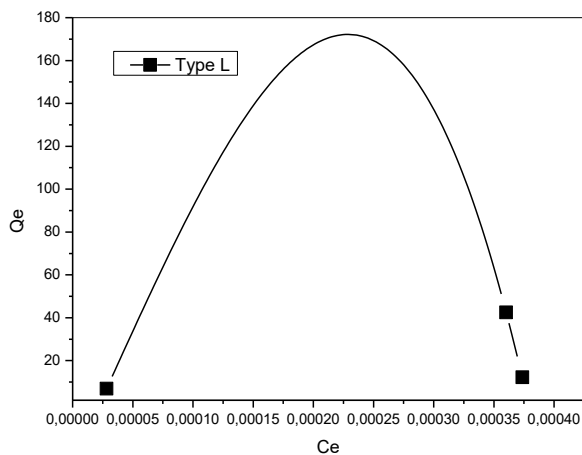


Figure 38. Isotherme d'adsorption (MnFe-SO_4)

- L'isotherme est du type L (isotherme de Langmuir) c'est-à-dire l'adsorption du soluté est favorisée par rapport à celle du solvant.

III.4.1. Modèle de Langmuir

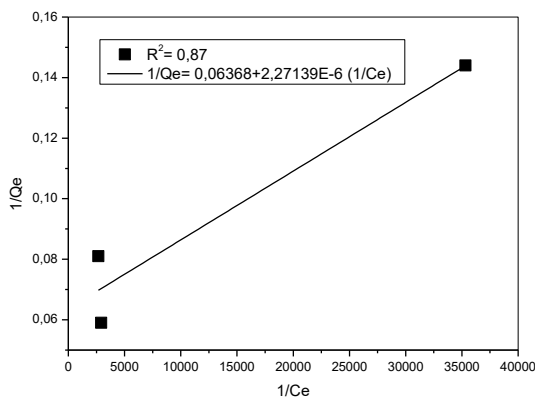


Figure 39. Linéarisation de Langmuir (MnFe-SO_4)

- La courbe obtenue est une droite dont l'équation : $1/Q_e = 0,06368 + 2,27139 \cdot 10^{-6} 1/C_e$.
- Le paramètre adimensionnel de Hall R_L se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

$R_1 = 1 / (1 + bC_0) = 1 / (1 + 0,06368 \cdot 10^{-4}) = 0,99 < 1$. Donc l'isotherme de l'adsorption de Langmuir est favorable.

III.4.2. Modèle de Freundlich

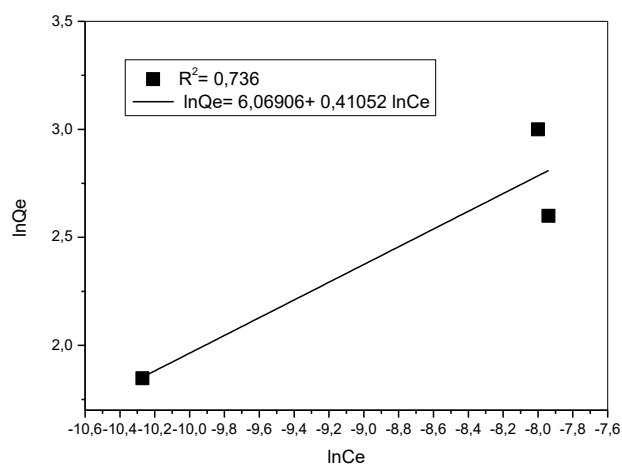


Figure 40. Linéarisation de Freundlich (MnFe-SO_4)

- La courbe de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ pour des concentrations initiales de Cu^{2+} différentes est une droite de forme : $\ln Q_e = 6,06906 + 0,41052 \ln C_e$.
- Alors $1/n = 0,41052 < 1$ l'adsorbant est efficace.
L'adsorption est confirmée par les deux modèles.

III.5. Etude cinétique

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (Q_t) en fonction du temps (t). L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbant.

III.5.1. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

La courbe ci-dessous représenté $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction de t , donne une droite linéaire avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,99$.

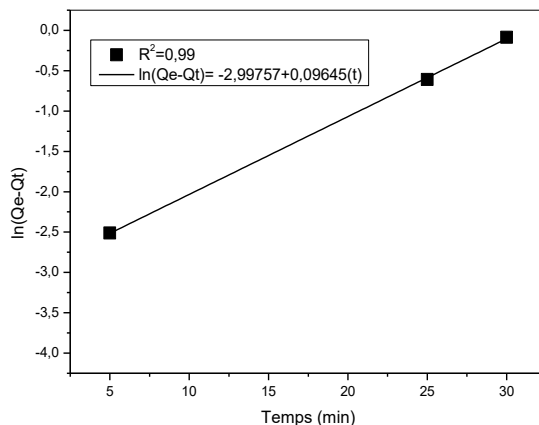


Figure 41. Cinétique de pseudo premier-ordre (MnFe-SO_4)

Le tableau suivant résume les paramètres cinétiques du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.

Paramètres	K_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)
Valeur	-0,222	-8,148

III.5.2. Modèle cinétique de pseudo second-ordre

La courbe ci-dessous représenté t/Q_t en fonction de t , donne un droite linéaire avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,97$.

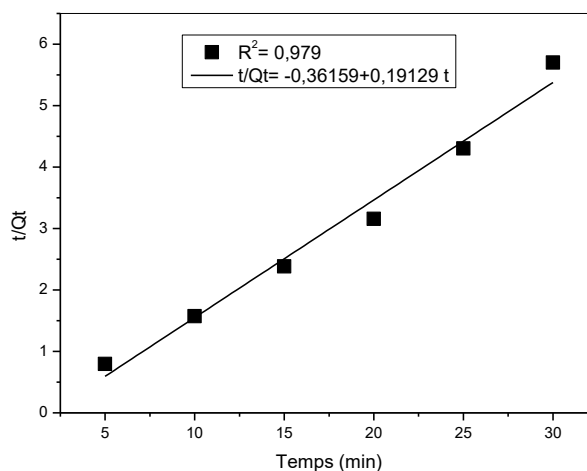


Figure 42. Cinétique de pseudo second-ordre (MnFe-SO_4)

Le tableau suivant résume les paramètres cinétiques du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.

Paramètres	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	Q_e (mg/g)	h ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
Valeur	-0,1012	5,227	-2,764

III.6. Etude paramétrique de la rétention du Cu^{2+} par l'HDL MnFe-DDPA

Afin d'optimiser les conditions d'extraction de Cu^{2+} , les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés en utilisant l'HDL greffé MnFe-DDPA.

III.6.1. Effet de la vitesse d'agitation

On a fait subir le mélange de 10 mL de la solution Cu^{2+} (10^{-4} mol/L) avec 0.05 g d'HDL greffé MnFe-DDPA en poudre en variant la vitesse d'agitation (faible, moyenne et forte). Cet effet est réalisé à des temps allant de 5 jusqu'à 30 min. Après filtration du mélange, on prend 1 mL de filtrat avec 2 mL de solution tampon (pH = 5,8) et 1 mL de solution xylénol (10^{-4} mol/L), elle est de couleur rouge orangé. Le dosage par spectrophotomètre UV-visible a permis de tracer la figure 43.

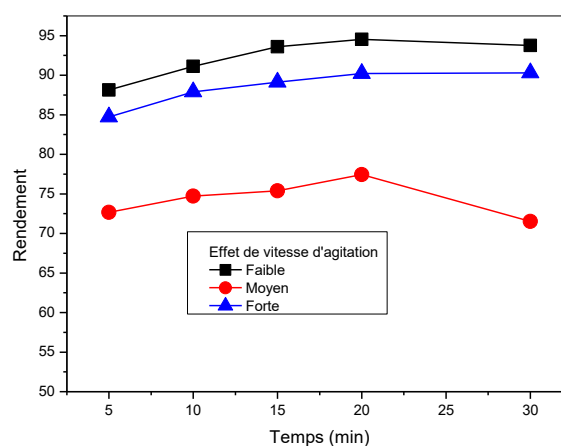


Figure 43. Effet de la vitesse d'agitation (MnFe-DDPA)

- D'après les résultats illustrés sur la figure 43, on remarque qu'à une agitation faible, le rendement d'extraction de Cu^{2+} est élevé (95 %).
- ✓ Pour toutes les études suivantes, nous nous appuyons sur l'agitation faible.

III.6.2. Effet la masse de l'adsorbant

Ce paramètre a été étudié en variant le temps de 5 à 30 min et la masse d'HDL greffé MnFe-DDPA (0.05 g - 0.025 g et 0.0125 g), on a fait le mesure d'adsorption dans la même méthode que l'effet précédent.

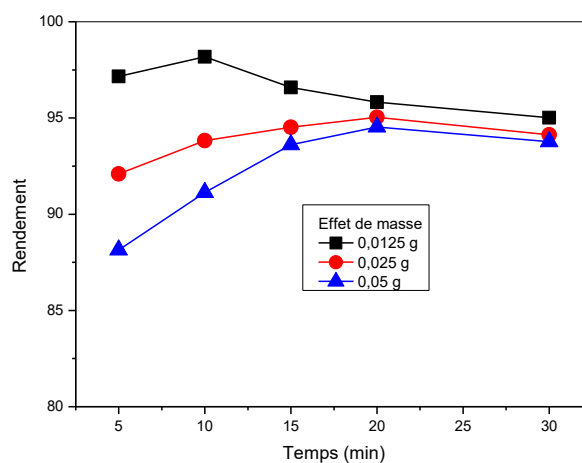


Figure 44. Effet de la mase (MnFe-DDPA)

- D'après les résultats obtenus et représentés dans la figure 44, on remarque qu'avec une masse de 0,0125 g du matériau, le meilleur rendement est atteint (98 %).
- ✓ Pour toutes les études suivantes, nous nous appuyons sur la masse d'HDL greffé 0,0125 g.

III.6.3. Effet de la concentration

Ce paramètre a été étudié en variant le temps de 5 à 30 min et la concentration des solutions Cu^{2+} et xylénol (10^{-4} , 5×10^{-4} et 8×10^{-4} mol/L).

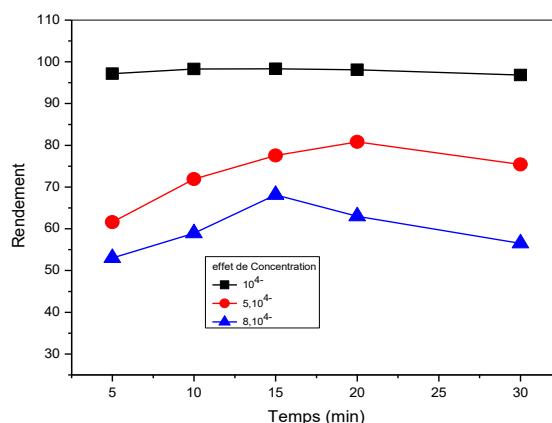


Figure 45. Effet de la concentration (MnFe-DDPA)

- D'après les résultats obtenus et représentés dans la figure 45, on observe que le meilleur rendement (98 %) est obtenu avec la concentration 10^{-4} M.

III.6.4. Effet de pH

L'effet de pH sur le rendement a été étudié par la préparation de trois mélanges : solutions de Cu^{2+} de 10^{-4} mol/L et 0.0125 g d'HDL greffé MnFe-DDPA. Le pH de ces trois solutions a été ajusté par l'ajout d'une solution d'acide nitrique HNO_3 de façon à obtenir les pH : 3,5 - 4,5 et 5,4.

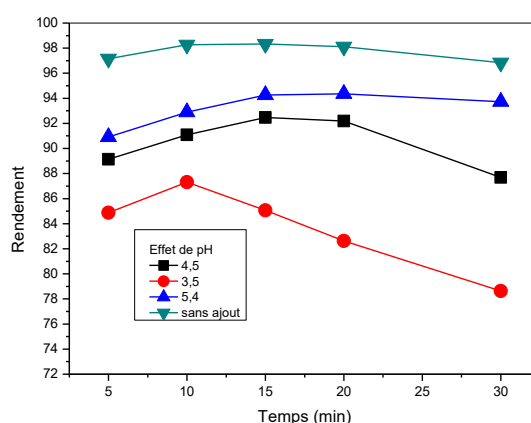


Figure 46. Effet du pH (MnFe-DDPA)

- D'après les résultats obtenus et représentés dans la figure 46, on observe que le rendement d'extraction des ions Cu (II) est élevé (94 %) à pH = 5,4.
- Le meilleur rendement d'adsorption obtenue est de 98 % à pH = 6,3 sans ajout d'acide nitrique.

III.6.5. Effet de la force ionique

On a préparé trois mélanges de solution Cu^{2+} de concentration de 10^{-4} mol/L dopés par différentes concentrations de sel NaNO_3 (0.01 - 0.1 et 0.5 M) avec 0,0125 g d'HDL greffé MnFe-DDPA.

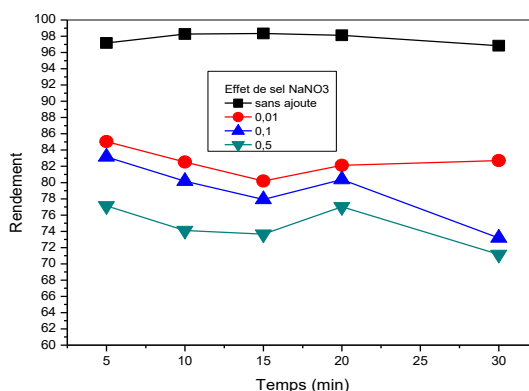


Figure 47. Effet de la force ionique (MnFe-DDPA)

- Les résultats obtenus montrent que plus la concentration du nitrate de sodium augmente plus que le rendement d'extraction de Cu^{2+} diminue et le meilleur rendement obtenu est avec une concentration de 0.01 mol/L de NaNO_3 (83 %).

III.6.6. Effet de la température

Pour étudier ce phénomène, nous avons soumis trois mélanges de la solution de Cu^{2+} de concentration de 10^{-4} mol/L et 0.0125 g d'HDL greffé MnFe-DDPA à des différentes températures : entre (20- 50°C).

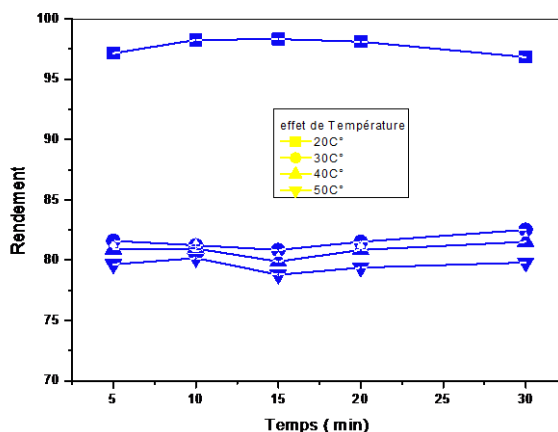


Figure 48. Effet de la température (MnFe-DDPA)

- Les résultats obtenus dans la figure 48 montre que l'adsorption est un phénomène exothermique et donc plus la température est basse plus le rendement est élevé à T=30°C (83 %).

III.7. Etude thermodynamique

La courbe ci-dessus est un droit linéaire de coefficient de corrélation R et d'une équation de type :

$$\ln k_d = a \frac{1}{T} + b$$

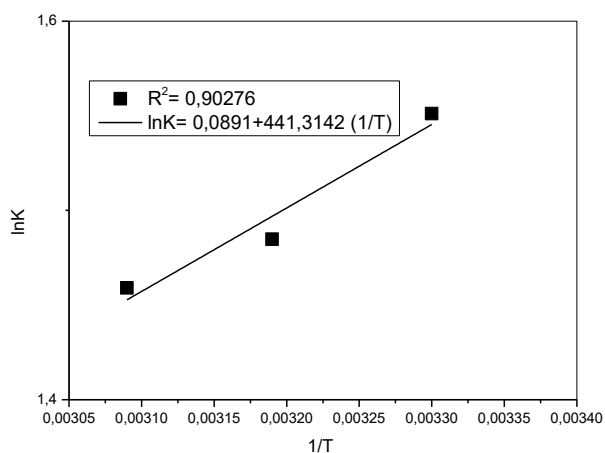


Figure 49. LnK en fonction de 1/T (MnFe-DDPA)

❖ Paramètres thermodynamiques

Tableau 14. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de Cu^{2+} par HDL (MnFe-DDPA).

Paramètre	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/K $^\circ$)	ΔG° (KJ/mol)
valeur	-3,667	0,740	-3,738

- D'après les résultats obtenus dans le tableau 14 montre que le phénomène présent est exothermique, spontané et de nature physique avec un désordre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

III.8. Isothermes d'adsorption

La courbe ci-dessous représenté la quantité de soluté (Cu^{2+}) adsorbée par unité de masse de matériau adsorbant en fonction des concentrations à l'équilibre [$Q_e = f(C_e)$].

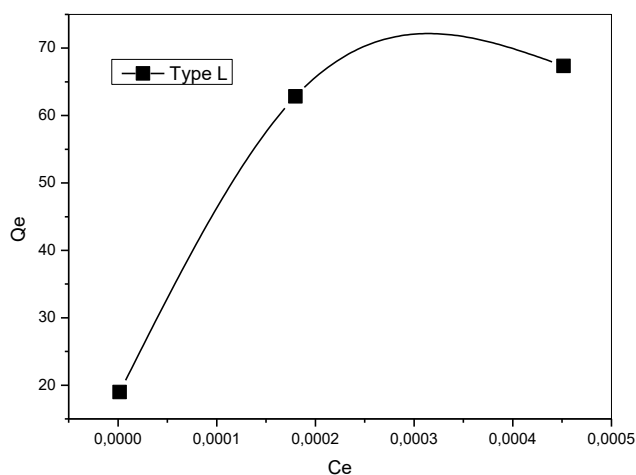


Figure 50. Isotherme d'adsorption (MnFe-DDPA)

- L'isotherme est du type L (isotherme de Langmuir) c'est-à-dire que l'adsorption du soluté est favorisée.

III.8.1. Modèle de Langmuir

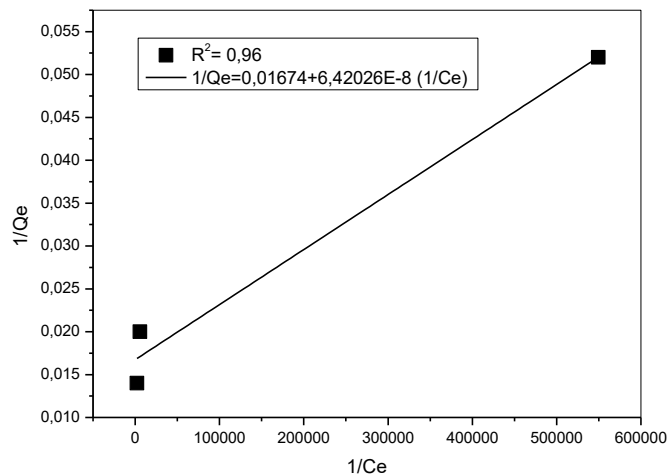


Figure 51. Linéarisation de Langmuir (MnFe-DDPA)

- La courbe obtenue est une droite dont l'équation : $1/Q_e = 0,01674 + 6,42026 \cdot 10^{-8} \cdot 1/C_e$.
- Le paramètre adimensionnel de Hall R_L se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

$R_L = 1 / (1 + bC_0) = 1 / (1 + 0,01674 \cdot 10^{-4}) = 0,99 < 1$. Donc l'isotherme de l'adsorption de Langmuir est favorable.

III.8.2. Modèle de Freundlich

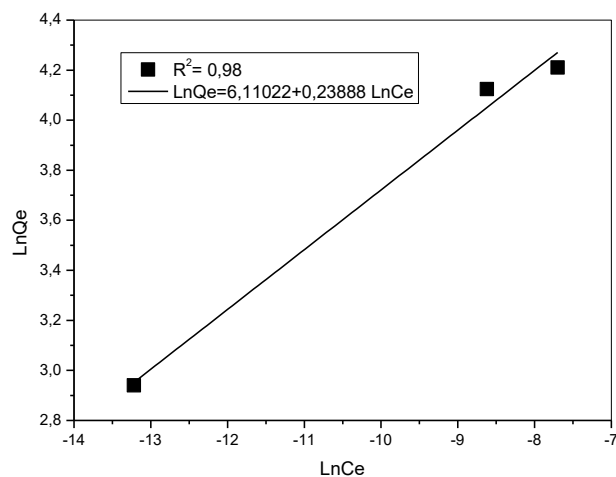


Figure 52. Linéarisation de Freundlich (MnFe-DDPA)

- La courbe de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ pour des concentrations initiales de Cu^{2+} différentes est une droite de forme : $\ln Q_e = 6,11022 + 0,23888 \ln C_e$.
- Alors $1/n = 0,23888 < 1$ l'adsorbant est efficace.
L'adsorption est confirmée par les deux modèles.

III.9. Etude cinétique

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (Q_t) en fonction du temps (t). L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbant.

III.9.1. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

La courbe ci-dessous représenté $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de t , donne une droite linéaire avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,80$.

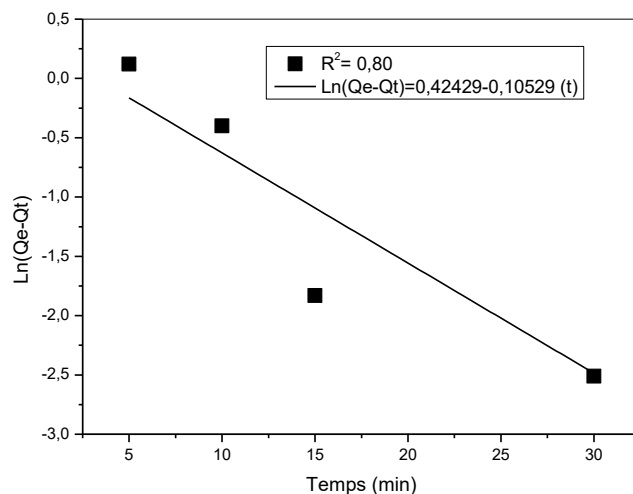


Figure 53. Cinétique de pseudo premier-ordre (MnFe-DDPA)

Le tableau suivant résume les paramètres cinétiques du modèle cinétiques de pseudo premier-ordre.

Paramètres	K_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)
Valeur	-0,242	1,153

III.9.2. Modèle cinétique de pseudo second-ordre

La courbe ci-dessous représenté t/Q_t en fonction de t , donne un droite linéaire avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,99$.

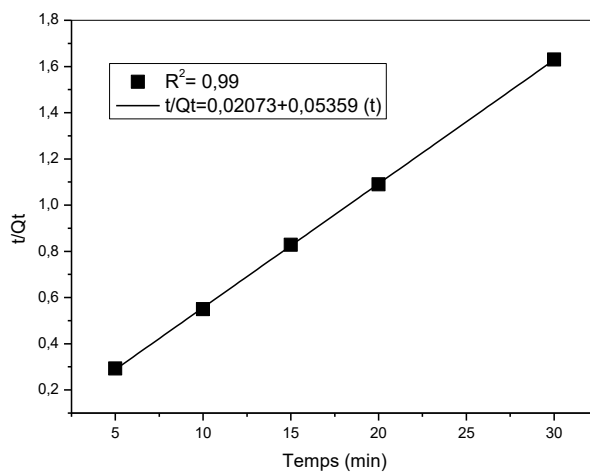


Figure 54. Cinétique de pseudo second-ordre (MnFe-DDPA)

Le tableau suivant résume les paramètres cinétiques du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.

Paramètres	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	Q_e (mg/g)	h ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
Valeur	0,138	18,66	48,05

- Le coefficient de corrélation obtenu (0,99) dans le modèle du pseudo second ordre est élevé par rapport à le premier ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de cuivre (II).
- Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie.

Chapitre IV : Application à la rétention de la fuchsine basique

IV.1. Courbe d'étalonnage

On a réalisé une suite de dilutions de solution mère (10^{-3} mol/L) à différents concentrations 10^{-4} , 7.10^{-5} , 4.10^{-5} et 10^{-5} M, puis mesuré leur absorbance. Pour obtenir une courbe d'étalonnage de la fuchsine basique.

La fuchsine basique absorbe dans le domaine UV-Visible avec $\lambda_{\max} = 545\text{nm}$ et elle a une couleur rouge violacé, sa pigmentation va diminuer avec chaque dilution. La courbe d'étalonnage de la fuchsine basique représentée dans la figure 55.

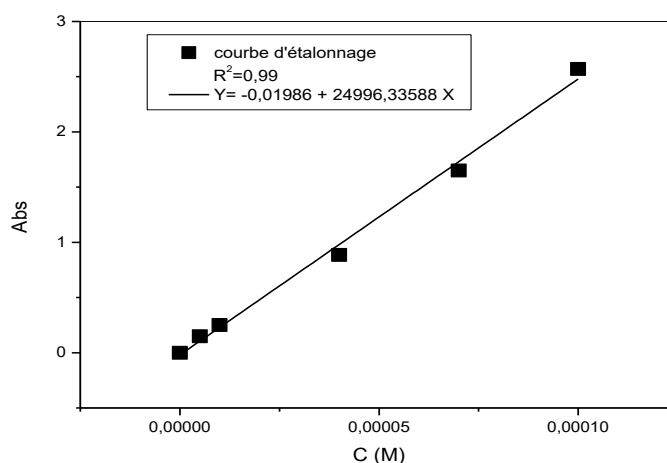


Figure 55. La courbe d'étalonnage de la fuchsine basique

- La droite linéaire obtenue montre que la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot l \cdot C$) est vérifiée.
- A partir de la courbe d'étalonnage du colorant, la concentration favorisée est 10^{-4} M cette concentration va être utilisée dans toute l'étude.

IV.2. Etude paramétrique de la rétention des colorants

Afin d'optimiser les conditions d'extraction de la fuchsine basique, les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés en utilisant l'HDL CoFe-SO₄.

IV.2.1. Effet de la vitesse d'agitation

On a fait subir au mélange de 10 mL de la solution de la fuchsine basique de concentration de 10^{-4} mol/L avec 0.05 g du CoFe-SO₄ en poudre différentes vitesses d'agitation. Cet effet a été réalisé par des prélèvements au cours du temps 5 à 50 min. Le dosage par spectrophotomètre UV-visible a permis de tracer la figure 56.

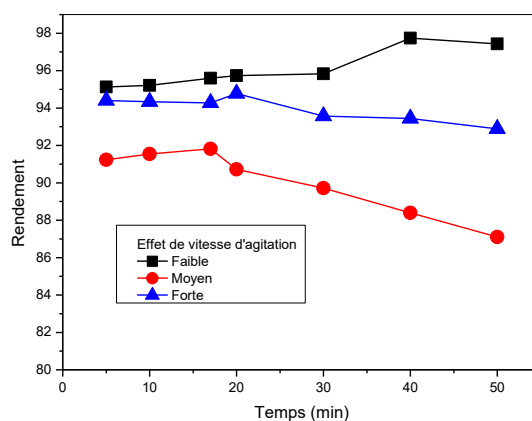


Figure 56. Effet de la vitesse d'agitation

- D'après les résultats illustrés sur la figure 56, nous observons que l'adsorption de la fuchsine basique avec un rendement maximal (98 %) est obtenue lorsqu'on a utilisé une faible agitation.
- Pour toutes les études suivantes, nous utiliserons la vitesse d'agitation faible.

IV.2.2. Effet la masse d'adsorbant

Trois masses différentes de l'adsorbant CoFe-SO₄ : 0.025 g - 0.05g et 0.1 g ont été utilisées avec 10 mL de la solution de la fuchsine basique de concentration 10^{-4} mol/L. Cet effet a été réalisé par des prélèvements au cours du temps 5 à 50 min à une agitation faible.

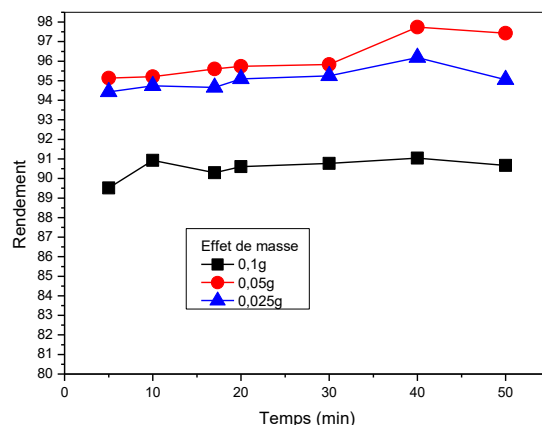


Figure 57. Effet de la masse du matériau

- D'après les résultats obtenus et représentés dans la figure ci-dessus nous constatons que à une concentration initiale de la fuchsine basique de 10^{-4} mol/L, la masse 0,05 g de l'adsorbant a éliminé 98 % de ce colorant.
- Cette masse de 0,05 g sera retenue pour la suite de nos expériences.

IV.2.3. Effet de la concentration de la solution initiale

Ce paramètre a été testé par l'étude du même volume des solutions avec différentes concentrations 10^{-4} , 8×10^{-5} , 5×10^{-5} et 2×10^{-5} M avec une masse 0,05 g d'HDL. Cet effet a été réalisé par des prélèvements au cours du temps 5 à 50 min à une agitation faible.

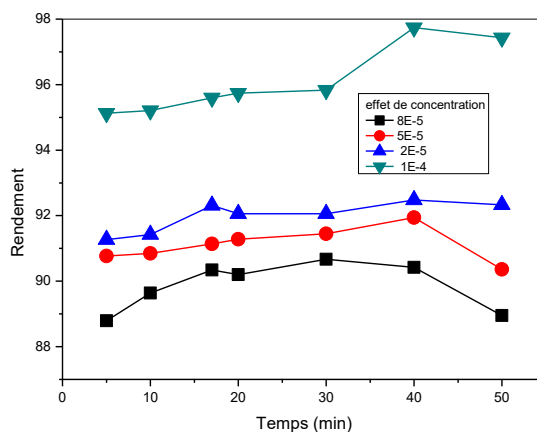


Figure 58. Effet de la concentration

- D'après les résultats obtenus et représentés dans la figure ci-dessus, parmi toutes les concentrations utilisées, on observe que la concentration 10^{-4} M donne le meilleur rendement (98 %).

IV.2.4. Effet de pH

L'effet de pH sur le rendement a été étudié par la préparation de trois mélanges : solutions de fuchsine basique de 10^{-4} mol/L et 0.05 g de CoFe-SO₄. Le pH de ces deux solutions a été ajusté par l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl de façon à obtenir les pH : 3.5 - 5.4. Le pH du colorant est égal à pH = 6.

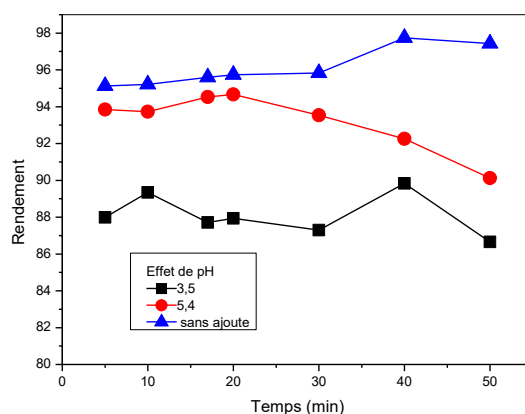
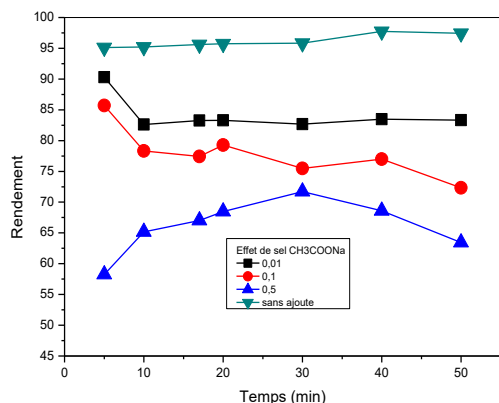
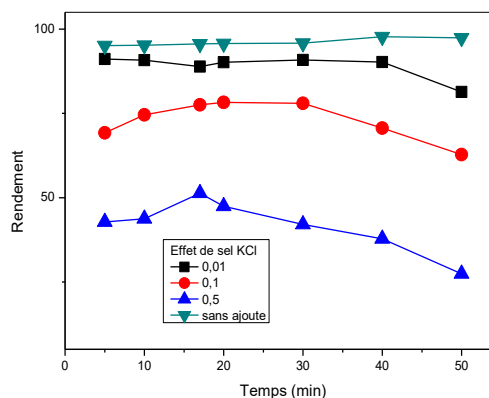


Figure 59. Effet de pH

- Le bon rendement est obtenu quand on n'ajoute aucune quantité d'acide, le meilleur rendement est 98 % à pH = 6.
- Le rendement d'extraction de la fuchsine basique est élevé (95 %) à pH = 5,4.

IV.2.5. Effet de la force ionique

L'étude a pour but de tester l'effet de divers sels. Trois mélanges de la fuchsine basique de concentration de 10^{-4} mol/L et 0.05 g de CoFe-SO₄ sont dopés par différentes concentrations de sel CH₃COONa et KCl : 0.01 - 0.1 et 0.5 mol/L à une agitation faible. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures (60 – 61).

Figure 60. Effet d'ajout de CH_3COONa Figure 61. Effet d'ajout de KCl

- D'après les résultats illustrés dans les figures (60 - 61) montrent que l'extraction est favorable et efficace sans ajout des sels.
- L'ajout du chlorure de potassium diminue le rendement plus que l'ajout d'acétate du sodium.
- Lorsque le chlorure de potassium est ajouté en grande quantité, le rendement diminue.

IV.2.6. Effet de la température

Pour étudier ce phénomène, nous avons soumis trois mélanges de la solution de la fuchsine basique de concentration de 10^{-4} mol/l et 0,05 g d'HDL à des différentes températures : entre (20 - 50°C) à une faible agitation. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 62.

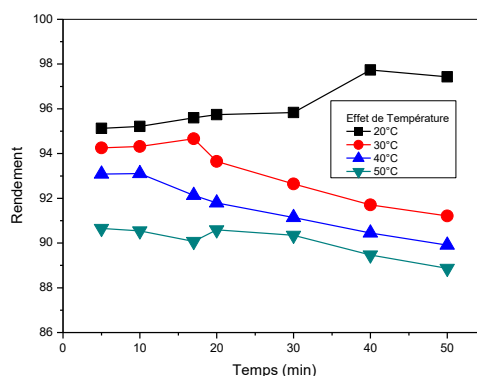


Figure 62. Effet de la température

- Les résultats obtenus dans la figure 62 montre que l'adsorption est un phénomène exothermique et donc plus la température est basse plus le rendement est élevé à T=30°C (95 %).

IV.3. Etude thermodynamique

La courbe ci-dessus est un droit linéaire de coefficient de corrélation R et d'une équation de type :

$$\ln K_d = a \frac{1}{T} + b$$

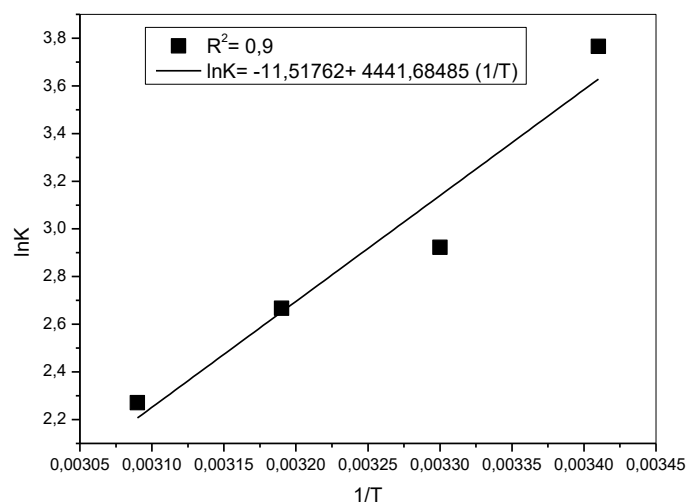


Figure 63. LnK en fonction de 1/T

❖ Paramètres thermodynamiques

Tableau 15. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de la fuchsine basique par HDL (CoFe-SO₄)

Paramètre	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/K°)	ΔG° (KJ/mol)
valeur	-36 ,910	-0 ,095	-7,359

- Les résultats rassemblés dans le tableau 15 montrent que le phénomène présent est exothermique, spontané et l'adsorption est de nature physique avec un ordre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

IV.4. Isothermes d'adsorption

La courbe ci-dessous représenté la quantité de soluté (fuchsine) adsorbée par unité de masse de matériau adsorbant en fonction des concentrations à l'équilibre [$Q_e = f(C_e)$].

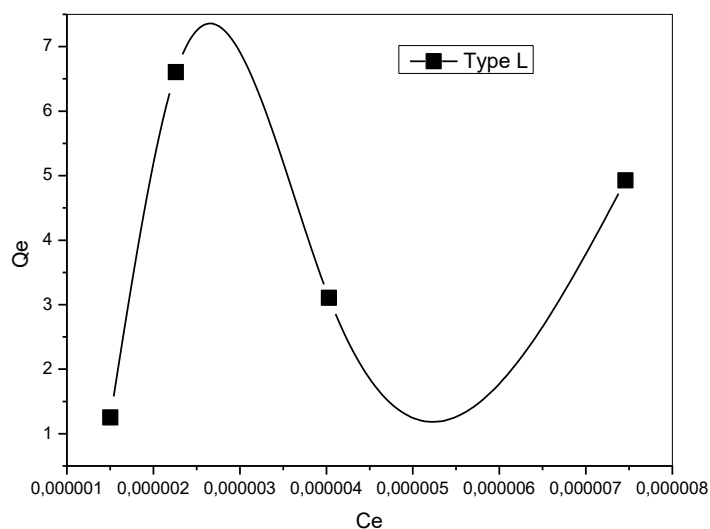


Figure 64. Isotherme d'adsorption

- L'isotherme est du type L (isotherme de Langmuir)
- Généralement l'adsorption du solvant est faible par rapport à celle des molécules du colorant, dans le cas des matériaux de type L.

IV.4.1. Modèle de Langmuir

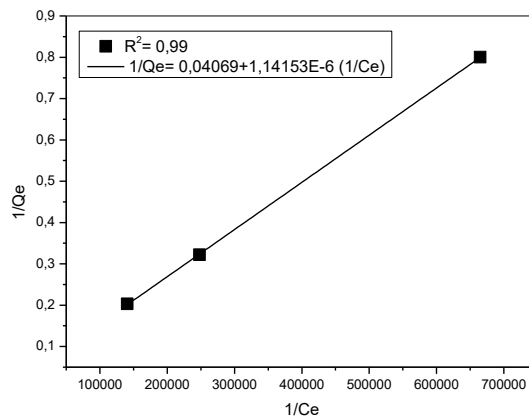


Figure 65. Linéarisation de Langmuir

- La courbe obtenue est une droite dont l'équation : $1/Q_e = 0,04069 + 1,14153 \cdot 10^{-6} 1/C_e$.
- Le paramètre adimensionnel de Hall R_L se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

$R_L = 1 / (1 + bC_0) = 1 / (1 + 0,04069 \cdot 10^{-4}) = 0,99 < 1$. Donc l'isotherme de l'adsorption de Langmuir est favorable.

IV.4.2. Modèle de Freundlich

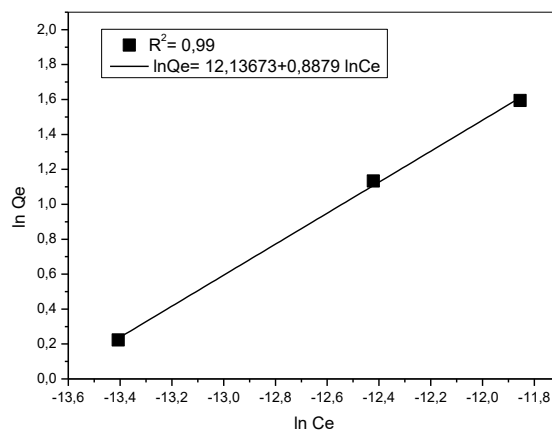


Figure 66. Linéarisation de Freundlich

- La courbe de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ pour des concentrations initiales de la fuchsine basique différentes est une droite de forme : $\ln Q_e = 12,13643 + 0,8879 \ln C_e$.
- Alors $1/n = 0,8879 < 1$ l'adsorbant est efficace.

L'adsorption est confirmée par les deux modèles.

IV.5. Etude cinétique

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (Q_t) en fonction du temps (t). L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbant.

IV.5.1. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

La courbe ci-dessous représenté $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction de t , donne une droite linéaire avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,88$.

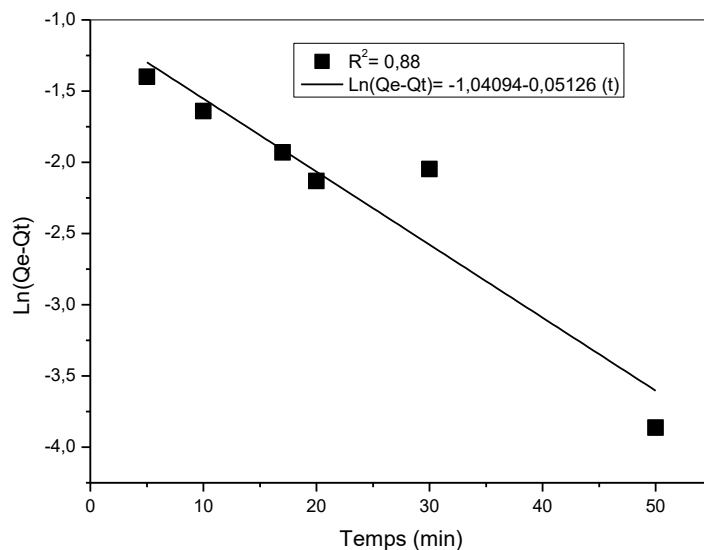


Figure 67. Cinétique de pseudo premier-ordre

Le tableau suivant résume les paramètres cinétiques du modèle cinétiques de pseudo premier-ordre.

Paramètres	K_1 (min^{-1})	Q_e (mg/g)
Valeur	-0.118	0.353

IV.5.2. Modèle cinétique de pseudo second-ordre

La courbe ci-dessous représenté t/Q_t en fonction de t , donne un droite linéaire avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0.99$.

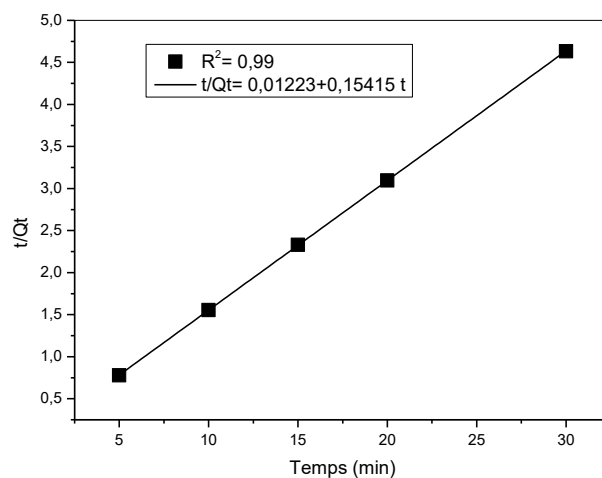


Figure 68. Cinétique de pseudo second-ordre

Le tableau suivant résume les paramètres cinétiques du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.

Paramètres	K_2 (g.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	Q_e (mg/g)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)
Valeur	1,943	6,487	81,763

- Le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de la fuchsine basique.

Chapitre V : Activité biologique

Introduction

Les HDLs synthétisées à été testée sur les phénomènes de croissance au bien d'inhibition des bactéries, les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles. Pour évaluer les activités biologiques potentielles, nous avons testé 4 souches bactériennes sur celles-ci (2 grams positifs et 2 grams négatifs), utilisant la méthode de diffusion en milieu solide.

- Les bactéries gram négatif est : *Escherichia Coli*, *Pseudomonas aeruginosa*.
- Les bactéries gram positif est : *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*.

V.1. Milieux de culture

Pour l'étude de l'activité antibactérienne, le bouillon nutritif et la gélose nutritive le milieu Mueller Hinton a été utilisé comme milieu d'enrichissement pour les déférentes souches bactériennes *Escherichia Coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Pseudomonas aeruginosa*. Ces milieux aident à la dispersion fine des nano poudres.

V.2. Technique de travail

- Le milieu gélosé totalement fondu au bain marie puis refroidi est coulé dans les boites de pétrie à la température du laboratoire pendant 20 minutes ou plus.
- À l'aide d'une pipette pasteur flammée au bec bunsen, la surface de la gélose Mueller-Hinton est mordancée et les bactéries pré-préparées se propagent pour couvrir toute la surface.
- Après la solidification du milieu, on dépose les produits à étudier sous forme de poudre.
- Les boîtes de pétri sont ensuite incubées à 37 °C pendant 18 à 24 heures jusqu'à apparition de zones d'inhibition ou de stimulation dues à la croissance bactérienne, l'inhibition apparaît sous la forme d'un halo sombre clair autour des disques.

V.3. La lecture des résultats

A l'aide d'une règle, nous mesurons les diamètres des zones d'inhibition. Les figures suivantes montrent les photos des boîtes de pétries pour les tests de zone d'inhibition du matériau adsorbant CoFe-SO_4 , CoFe-Acétone , CoFe-Glucose , CoFe calciné à 500°C , MnFe-SO_4 , MnFe-DDPA , MnFe-Acétone , MnFe-Glucose , MnFe-SO_4 calciné à 500°C , MnFe-SO_4 calciné à 100°C contre les taches bactériennes. Les résultats de l'observation sont regroupés ci-dessous :

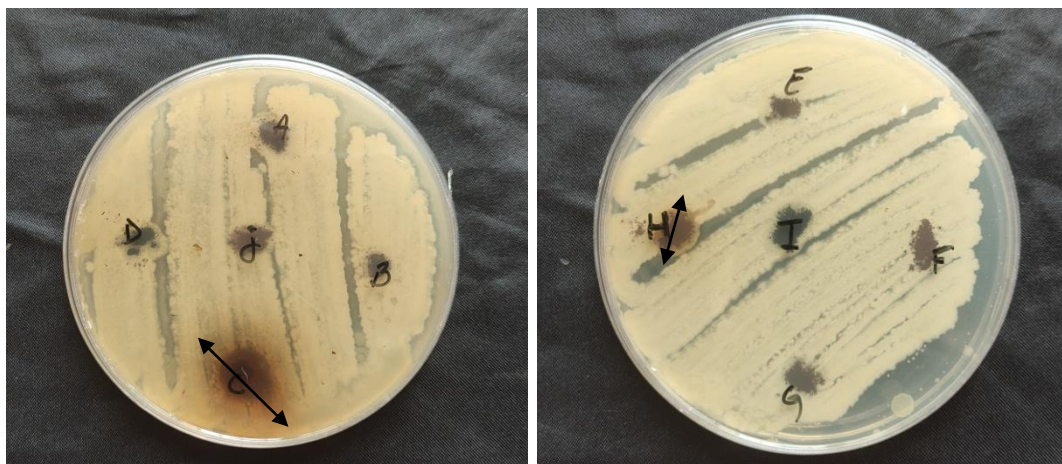


Figure 69. Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Escherichia.Coli*

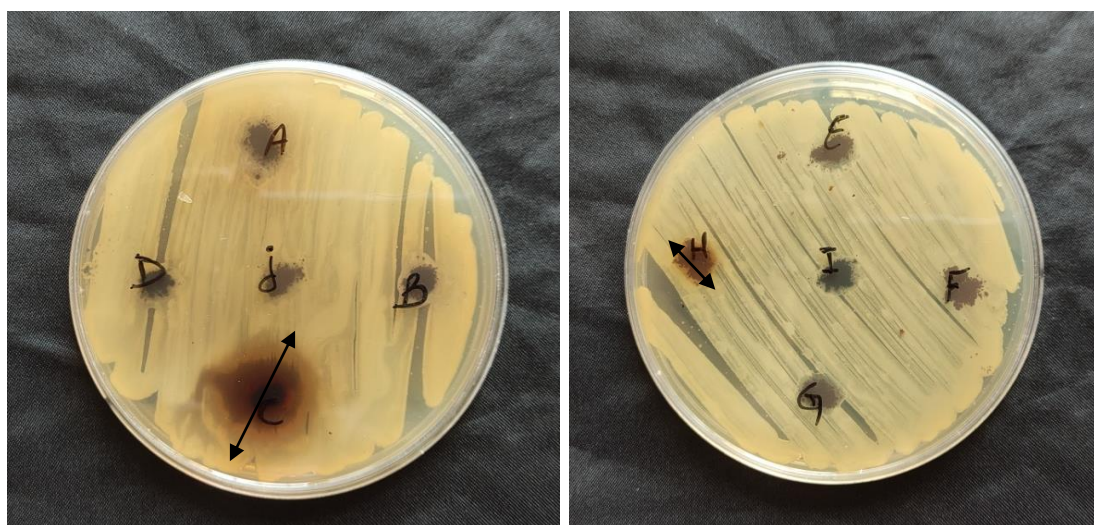


Figure 70. Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Pseudomonas aeruginosa*

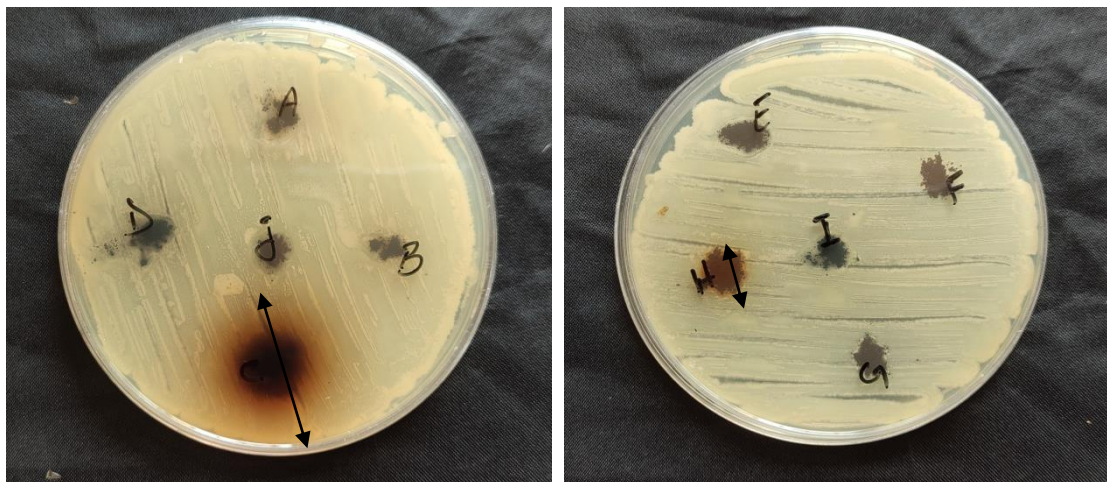


Figure 71. Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Bacillus subtilis*

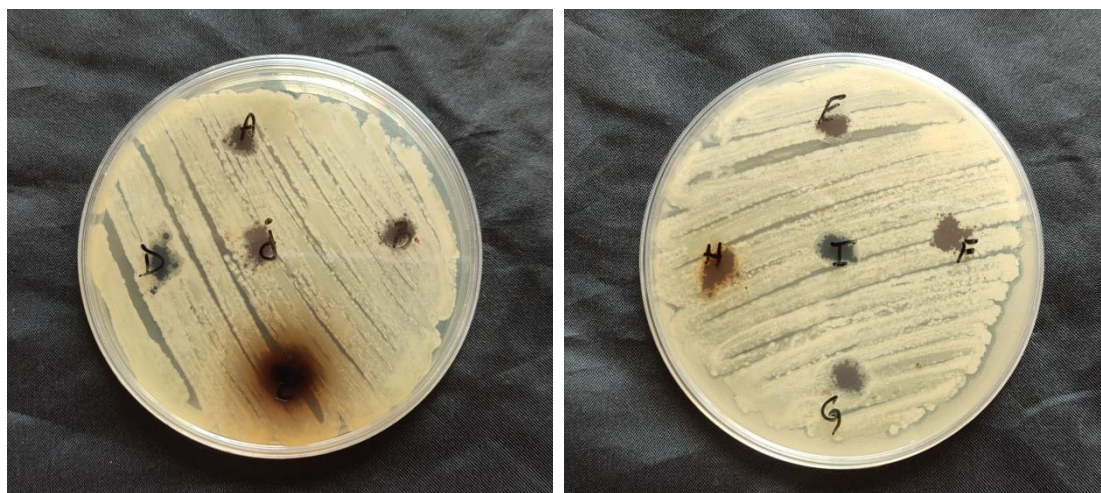


Figure 72. Tests de zone d'inhibition des matériaux adsorbants contre *Staphylococcus aureus*

Le **Tableau 16** montre les résultats de l'évaluation de l'activité antibactérienne des différents matériaux adsorbants évaluée par la méthode de diffusion en milieu gélosé et exprimée par la mesure des diamètres des zones d'inhibitions figures (69, 70, 71, 22).

- ✓ Diamètre > 15 mm : Une bonne activité antibactérienne (il y a un pouvoir).
- ✓ Diamètre < 15 mm : Une faible activité antibactérienne (n'a pas un pouvoir).
- ✓ NA : Non actif.

Tableau 16. Résultats des tests antibactériens des matériaux adsorbants
contre les taches bactériennes

Code	Matériaux	Gram positif		Gram négatif	
		Bacillus subtilis	Staphylococcus aureus	Escherichia coli	Pseudomonas aeruginosa
A	CoFe-SO ₄	NA	5 mm	NA	15 mm
B	CoFe-Acétone	NA	NA	NA	10 mm
C	CoFe-Glucose	25 mm	20 mm	15 mm	25 mm
D	CoFe-SO ₄ calciné a 500°C	14 mm	15 mm	NA	10 mm
E	MnFe- SO ₄	12 mm	NA	NA	9 mm
F	MnFe-DDPA	NA	NA	NA	NA
G	MnFe-Acétone	NA	14 mm	NA	10 mm
H	MnFe-Glucose	13 mm	13 mm	10 mm	6 mm
I	MnFe- SO ₄ calciné a 500°C	10 mm	10 mm	NA	NA
J	MnFe- SO ₄ calciné a 100°C	10 mm	NA	NA	10 mm

Conclusion générale

L'objet de ce travail était la synthèse de deux HDLs par la méthode coprécipitation à pH constant et caractérisés par IR, on a greffé l'un des deux à l'acide diaminododécylphosphonique et enfin les appliqués à l'adsorption des ions Cu^{2+} , de la colorante fuchsine basique ainsi qu'en activité antibactérienne. Les résultats obtenus sont : les rendements de rétention de Cu^{2+} par MnFe-SO_4 et MnFe-DDPA par atteignent 98% et les paramètres optimaux sont: 25 mg avec MnFe-SO_4 et 12,5 mg avec MnFe-DDPA , une concentration de 10^{-4} M de Cu^{2+} , $T=20^\circ\text{C}$ et une faible agitation. le rendement de l'élimination de la fuchsine basique par CoFe-SO_4 atteint 97% et les paramètres optimaux sont : 50 mg d'HDL, une concentration de 10^{-4} M de la fuchsine à $T=20^\circ\text{C}$ et une faible agitation.

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

L'isotherme d'adsorption dans tous les études est de types L et suit le modèle de Langmuir avec la cinétique du pseudo second ordre.

Les matériaux synthétisés (CoFe-SO_4 , CoFe-Acétone , CoFe-Glucose , CoFe-SO_4 calciné à 500°C , MnFe-SO_4 , MnFe-Acétone , MnFe-Glucose , MnFe-DDPA , MnFe-SO_4 calciné à 100°C et 500°C) ont été testés en activité antibactérienne contre 4 bactéries (*Escherichia Coli*, *Staphylococcus*, *Bacillus* et *Pseudomonas*). Les résultats obtenus ont montré une bonne activité, ce qui peut conduire à les utiliser comme agents antibactériens sauf le MnFe-DDPA qui est non actif.

Perspectives :

Ce travail peut être suivi par :

- La préparation d'autres HDL et leurs matériaux dérivés
- Des tests de rétention d'autres effluents
- Des tests d'inhibition d'autres souches bactériennes

Références

1. Capon, M., V. Courilleau-Haverlant, and C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs* 1993: Cultures et techniques.
2. Villemin, D., et al., *Green synthesis of poly (aminomethylenephosphonic) acids*. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2010. **185**(12): p. 2511-2519.
3. Mimanne, G., et al., *Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien (Study of the Adsorption of Heavy Metals (Pb and Cd) in Aqueous Solution on Activated Carbon and Sodium Montmorillonite from Western Algeria)*. J. Mater. Environ. Sci, 2014. **5**(4): p. 1298-1307.
4. Mohan, D. and K.P. Singh, *Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste*. Water research, 2002. **36**(9): p. 2304-2318.
5. Chebira, N.A.S., *Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales*. 2008.
6. Huynh, T.M.D., *Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique*, 2009, Paris Est.
7. Bliefert, C. and R. Perraud, *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets* 2007: De Boeck Supérieur.
8. Fourest, E., *Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés*, 1993, Grenoble 1.
9. Krupka, K.M., et al., *Understanding variation in partition coefficient, K_d, values*. Volume II: Review of Geochemistry and Available K_d Values, for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H), and Uranium. EPA, 1999. **341**: p. 341.
10. Aksas, H., *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels*, 2013, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara.
11. Brignon, J., L. Malherbe, and S. Soleille, *Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau-Fiches de données technico-économiques*. Rapport final No. INERIS DRC_MECO_2004_59520). INERIS, Verneuil en Halatte, 2005.
12. Delmas-Gadras, C., *Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier*, 2000, Pau.
13. Catianis, I., et al., *Water quality assessment using physical-chemical parameters of the Danube River (deltaic area) including Razim and Golovita Lakes, Romania*. 2018.
14. Flemming, C. and J. Trevors, *Copper toxicity and chemistry in the environment: a review*. Water, air, and soil pollution, 1989. **44**(1): p. 143-158.
15. de van der Waals, R., *Position dans le tableau périodique*. Transport. **5**(40): p. 3089.
16. AMAMA, M. and A. HABCHI, *Détermination des paramètres d'extraction liquide-liquide de cuivre et nickel par diphényle-thiocarbazone*, 2015.

17. Emsley, R., et al., *The factor structure for the Positive and Negative Syndrome Scale (PANSS) in recent-onset psychosis*. Schizophrenia research, 2003. **61**(1): p. 47-57.
18. Blais, J., S. Dufresne, and G. Mercier, *État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 1999. **12**(4): p. 687-711.
19. Heslop, R. and P. Robinson, *The nitration and hydroxylation of phenetole, phenyl n-propyl ether, and acetophenone by pernitrous acid*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1954: p. 1271-1273.
20. Sarkar, A., et al., *Molecular biomarkers: their significance and application in marine pollution monitoring*. Ecotoxicology, 2006. **15**(4): p. 333-340.
21. Christie, R., *Colour chemistry*2014: Royal society of chemistry.
22. Chastrette, M., *La découverte de la fuchsine*. l'actualité chimique, 2009(333): p. 48.
23. Welham, A., *The theory of dyeing (and the secret of life)*. 2000.
24. Houas, A., et al., *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **31**(2): p. 145-157.
25. Zollinger, H., *Color Chemistry: Synthesis. Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 1991. **2**.
26. Zhenwang, L., C. ZhenLu, and L. Jianyan. *The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism*. in *15th World Conference on Non-Destructive Testing*. 2000.
27. Clarke, E. and R. Anliker, *Organic dyes and pigments*, in *Anthropogenic compounds*1980, Springer. p. 181-215.
28. Nomura, R., et al., *Removal of phosphate in water to layered double hydroxide*. International Journal of Modern Physics B, 2003. **17**(08n09): p. 1458-1463.
29. Guivarch, E., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*, 2004, Université de Marne-la-Vallée.
30. Viel, C., *Colorants naturels et teintures du XVIIe siècle à la naissance des colorants de synthèse*. Revue d'histoire de la pharmacie, 2005. **93**(347): p. 327-348.
31. Mansour, H., et al., *Les colorants 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, 2011. **24**(3): p. 209-238.
32. Bauer, C., P. Jacques, and A. Kalt, *Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. **140**(1): p. 87-92.
33. Gouarir, B., *Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux*. 2017.
34. Saidi, F.Z., *Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée*. Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, 2013.

35. LARBI, F., *Contribution à la décoloration des résiduaire textiles par des argiles naturelles*, 2008, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.
36. Kornbrust, D. and T. Barfknecht, *Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture DNA repair assays*. Environmental mutagenesis, 1985. **7**(1): p. 101-120.
37. BOUAZZA, F., *Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées*. Mémoire de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2012: p. 9-11.
38. Giordano-Labadie, F., *ACTUALITÉS DANS LE TRAITEMENT*. Progrès en dermatologie. Bruxelles 2001, 2001. **7**: p. 115.
39. Solozhenko, E., N. Soboleva, and V. Goncharuk, *Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation*. Water research, 1995. **29**(9): p. 2206-2210.
40. Errais, E., *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques*, 2011, Strasbourg.
41. Djelloul, C., *Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles*, 2014, Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra.
42. Vanhulle, S., *L'écriture réflexive, une inlassable transformation sociale de soi*. Repères, 2004(30): p. 13-29.
43. Christie, R., *Environmental aspects of textile dyeing*2007: Elsevier.
44. Benaissa, A., *Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle*. Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen-Algérie, 2012.
45. Bringmann, G. and R. Kuhn, *The toxic effects of waste water on aquatic bacteria, algae, and small crustaceans*. Gesundheitsingenieur, 1959. **80**: p. 115.
46. Komarneni, S., N. Kozai, and R. Roy, *Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy*. Journal of Materials Chemistry, 1998. **8**(6): p. 1329-1331.
47. Dussault, L., *Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone*, 2005, Université de Pau et des Pays de l'Adour.
48. Frondel, C., *Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjogrenite groups*. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 1941. **26**(5): p. 295-315.
49. Manasse, E. *Atti Soc Toscana Sc Nat. in Proc. Verb.* 1915.
50. Treadewell, W. and E. Bernasconi, *Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium-und Magnesiumion nebeneinander*. Helvetica Chimica Acta, 1930. **13**(4): p. 500-509.
51. Feitknecht, W. and M. Gerber, *Double hydroxides and basic double salts. II Mixed precipitates from calcium-aluminium salts solutions. III Magnesium-aluminium double hydroxides*. Helvetica Chimica Acta, 1942. **25**: p. 106-137.
52. Feitknecht, W., *The structure of the basic salts of bivalent metals*. Helv. Chim. Acta, 1933. **16**: p. 427-54.

53. Besson, H., S. Caillère, and S. Hénin, *Conditions de formation de divers hydrocarbonates voisins de l'hydrotalcite*. Bulletin du Groupe français des argiles, 1974. **26**(1): p. 79-90.
54. Hooper, P. and L. Atkins, *The preparation of fused samples in X-ray fluorescence analysis*. Mineralogical Magazine, 1969. **37**(287): p. 409-413.
55. Taylor, R., *The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis*. Clay Minerals, 1984. **19**(4): p. 591-603.
56. Miyata, S. and T. Kumura, *Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties*. Chemistry Letters, 1973. **2**(8): p. 843-848.
57. Hourri, B., et al., *Removal of chromate ions from water by anionicc clays*. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1999. **96**(3): p. 455-463.
58. Miyata, S. and A. Okada, *Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and their Physico-Chemical Properties—The Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$ and $Mg^{2+}-Al^{3+}-CrO_4^{2-}$* . Clays and Clay Minerals, 1977. **25**(1): p. 14-18.
59. Cavani, F., F. Trifiro, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*. Catalysis today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
60. Aider, N., *Etude des matériaux mésoporeux appliqués à la réaction de Knoevenagel*, 2015, Université Mouloud Mammeri.
61. Vaysse, C., *Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés*, 2001, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
62. Taylor, R. and R. McKenzie, *The influence of aluminum on iron oxides. VI. The formation of Fe (II)-Al (III) hydroxy-chlorides, -sulfates, and -carbonates as new members of the pyroaurite group and their significance in soils*. Clays and Clay Minerals, 1980. **28**(3): p. 179-187.
63. Thevenot, F., R. Szymanski, and P. Chaumette, *Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds*. Clays and Clay Minerals, 1989. **37**(5): p. 396-402.
64. Roto, R. and G. Villemure, *Mass transport in thin films of $[Fe(CN)_6]^{4-}$ exchanged Ni-Al layered double hydroxide monitored with an electrochemical quartz crystal microbalance*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006. **588**(1): p. 140-146.
65. Ke, X., S.A. Bernal, and J.L. Provis, *Uptake of chloride and carbonate by Mg-Al and Ca-Al layered double hydroxides in simulated pore solutions of alkali-activated slag cement*. Cement and Concrete Research, 2017. **100**: p. 1-13.
66. Allmann, R., *The crystal structure of pyroaurite*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1968. **24**(7): p. 972-977.
67. Taylor, H., *Crystal structures of some double hydroxide minerals*. Mineralogical Magazine, 1973. **39**(304): p. 377-389.
68. De Roy, A., *Synthèse et caractérisation de composés de type hydrotalcite: mesure de la conductivité ionique*, 1990.
69. Van der Pol, A., et al., *Ordering of intercalated water and carbonate anions in hydrotalcite. An NMR study*. The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(15): p. 4050-4054.

70. Meyn, M., K. Beneke, and G. Lagaly, *Anion-exchange reactions of layered double hydroxides*. Inorganic Chemistry, 1990. **29**(26): p. 5201-5207.
71. Li, C., et al., *Incorporation of rare-earth ions in Mg–Al layered double hydroxides: Intercalation with an [Eu (EDTA)]⁻ chelate*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(12): p. 4569-4575.
72. Rives, V. and M.a.A. Ulibarri, *Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates*. Coordination chemistry reviews, 1999. **181**(1): p. 61-120.
73. Serna, C.J., J.L. White, and S.L. Hem, *Hydrolysis of aluminum-tri-(sec-butoxide) in ionic and nonionic media*. Clays and Clay Minerals, 1977. **25**(6): p. 384-391.
74. Segni, R., *Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite [Ca₂M (OH)₆]+[X_n 1/n. xH₂O]-avec M= Al, Fe, et Sc et X= SO₄, CrO₄, V₂O₇ et SiO₃*, 2005, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
75. Perrin, L., *Faisabilité de la valorisation des BHPM comme piègeur de polluant (CrVI) et validation comme MTD*, 2009, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
76. Bellotto, M., et al., *A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry*. The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(20): p. 8527-8534.
77. Frost, R.L., H.J. Spratt, and S.J. Palmer, *Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **72**(5): p. 984-988.
78. Miyata, S., *The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties—I: The Systems Mg²⁺-Al³⁺-NO₃⁻, Mg²⁺-Al³⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ and Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻*. Clays and Clay Minerals, 1975. **23**(5): p. 369-375.
79. Reichle, W.T., *Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)*. Solid State Ionics, 1986. **22**(1): p. 135-141.
80. Rives, V., *Layered double hydroxides: present and future* 2001: Nova Publishers.
81. Miyata, S., *Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds*. Clays and Clay Minerals, 1983. **31**(4): p. 305-311.
82. Djebbi, M.A., *Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie: évaluation des applications médicales et environnementales*, 2017, Université de Lyon; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie).
83. De Roy, A., *Lamellar double hydroxides*. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1998. **311**(1): p. 173-193.
84. Carlino, S., *The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods*. Solid State Ionics, 1997. **98**(1-2): p. 73-84.
85. Barrer, R.M., *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves* 1978.
86. You, Y., H. Zhao, and G.F. Vance, *Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide*. Applied Clay Science, 2002. **21**(5-6): p. 217-226.

87. Weber Jr, W.J. and B.M. Van Vliet, *Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: overview and experimental comparisons*. Journal-American Water Works Association, 1981. **73**(8): p. 420-426.
88. Mohanty, K., D. Das, and M. Biswas, *Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation*. Chemical Engineering Journal, 2005. **115**(1-2): p. 121-131.
89. Verwilghen, C., *Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères*, 2006, Toulouse 3.
90. Ruthven, D.M., *Principles of adsorption and adsorption processes* 1984: John Wiley & Sons.
91. Ortega, D.R., *Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux: Application au traitement des biogaz*, 2009, Université de Nantes.
92. Meunier, F. and L.-M. Sun, *Adsorption aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines base documentaire: TIB318DUO (ref. article: j2730), 2003.
93. Limousin, G., et al., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. Applied geochemistry, 2007. **22**(2): p. 249-275.
94. Giles, C., et al., 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), 1960: p. 3973-3993.
95. Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. Journal of colloid and interface science, 1974. **47**(3): p. 755-765.
96. Yaacoubi, A., M. Mazet, and O. Dusart, *Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif: cas du dodécyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols*. Water research, 1991. **25**(8): p. 929-937.
97. Roy, A.d., et al., *Anionic clays: trends in pillaring chemistry*, in *Expanded Clays and other microporous solids* 1992, Springer. p. 108-169.
98. Sedira, N., *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes*, 2013, University of Souk Ahras.
99. Miller, C.T., et al., *Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: challenges and approaches*. Advances in Water Resources, 1998. **21**(2): p. 77-120.
100. Lafrance, P., et al., *Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de l'isotherme de Langmuir*. Water research, 1986. **20**(1): p. 123-129.
101. Freundlich, H., *Über die Adsorption in Lösungen (pp. 385–470)*. Leipzig, Germany: Engelmann, 1906.
102. Yuh-Shan, H., *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*. Scientometrics, 2004. **59**(1): p. 171-177.
103. Ho, Y.-S. and G. McKay, *Sorption of dye from aqueous solution by peat*. Chemical Engineering Journal, 1998. **70**(2): p. 115-124.

104. Yamada, Z., et al., *Preparation and properties of antibacterial clay interlayer compound*. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1991. **17**(1): p. 29-34.
105. Shi, Q., et al., *Preparation and characterization of antibacterial Zn²⁺-exchanged montmorillonites*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2010. **25**(5): p. 725-729.
106. Hu, C., Z. Xu, and M. Xia, *Antibacterial effect of Cu²⁺-exchanged montmorillonite on Aeromonas hydrophila and discussion on its mechanism*. Veterinary Microbiology, 2005. **109**(1-2): p. 83-88.
107. Gram, C., *Ueber die isolirte Färbung der Schizomyceten in Schnitt-und Trockenpräparaten*. Fortschritte der Medicin, 1884. **2**: p. 185-189.
108. Kahlouche-Riachi, F., *evaluation chimique et activite antibacterienne de quelques plantes medicinales d'Algerie*. 2014.
109. Isenberg, H.D., *Essential procedures for clinical microbiology* 1998: ASM press Washington, DC.
110. Martin, K.J. and T. Pinnavaia, *Layered double hydroxides as supported anionic reagents. Halide-ion reactivity in zinc chromium hexahydroxide halide hydrates [Zn₂Cr(OH)₆X_n.nH₂O](X= Cl, I)*. Journal of the American Chemical Society, 1986. **108**(3): p. 541-542.
111. Zhou, J., et al., *Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **192**(3): p. 1114-1121.
112. Delgado, R.R., et al., *Influence of MII/MIII ratio in surface-charging behavior of Zn–Al layered double hydroxides*. Applied Clay Science, 2008. **40**(1-4): p. 27-37.