

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 de la fuchsine basique, du trypanbleu, Ni^{2+} et à l'activité antibactérienne

Présenté par :

- M^{elle} : HALIMI Abir

Soutenu le : 29/06/2022

Devant le jury composé de :

Présidente	Mme.RAMDANI Amina	Pr Université UMTS
Examineur	Mr. MEDJAHED Baghdad	MCA Université UMTS
Examineur	Mr. AMMAM Abdelkader	MCA Université UMTS
Rapporteur	Mr. KAID M'hamed	Pr Université UMTS

Année universitaire 2021/2022

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



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

N° d'Ordre

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

Synthèse de matériaux et leurs dérivés. Application à la rétention de la fuchsine basique, du trypan bleu, Ni^{2+} et à l'activité antibactérienne

Présenté par :

- M^{elle} : HALIMI Abir

Soutenu le : 29/06/2022

Devant le jury composé de :

Présidente

Mme. RAMDANI Amina

Pr Université UMTS

Examineur

Mr. MEDJAHED Baghdad

MCA Université UMTS

Examineur

Mr. AMMAM Abdelkader

MCA Université UMTS

Rapporteur

Mr. KAID M'hamed

Pr Université UMTS

Année universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie cet ouvrage

A ma chère maman qui m'a soutenue et encouragée durant mes années d'études. Celle qui a consacré sa vie à mon éducation, dont l'amour et la sollicitude ont été à la base de ma résolution, au secret moral, à quoique je dise je ne lui exprimerai pas toute la reconnaissance qu'elle mérite que Dieu la protège et prolonge sa vie. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A mes sœurs *Nadjoua* et *Fatima zahra*, celles qui partagent mes joies et mes peines et qui ont partagée avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail.

A mon cher papa qui ne cesse jamais de me donner l'aide nécessaire que Dieu prolonge sa vie et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

Enfin, que tous ceux, qui de près ou de loin, font vivre le laboratoire et qui m'ont apporté un sourire, une aide, un regard, une attention.

Remerciements

*A*vant tout, je remercie le bon Dieu le tout puissant pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour achever ce travail.

*M*es premiers remerciements s'adressent à monsieur l'encadrant, le professeur **Kaïd M'hammed**, d'avoir encadré ce travail avec beaucoup de compétences, pour son énorme contribution et orientation dans la réalisation de ce mémoire de fin d'études, ainsi de m'avoir guidé pas à pas dans mon travail.

*J'*adresse mes sincères remerciements et ma gratitude aux membres de jury : **Pr Ramdani Amina, Dr Medjahed Baghdad et Dr. Ammam Abdelkader** qui me feront l'honneur de juger ce travail et à tout le corps administratif du Département de chimie de l'université de Dr. Moulay Tahar.

*J*e suis particulièrement, reconnaissante à ma meilleure et seule amie **Wiam** qui m'a toujours soutenue et encouragé.

*J*e remercie également l'équipe du laboratoire de chimie de l'Université de Dr. Moulay Tahar pour son aide.

*M*es remerciements vont également à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation en général.

*J*e tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma famille pour leur patience et leur soutien moral dont ils ont fait preuve à mon égard.

Liste des abréviations

R_L : Facteur de séparation

K_F: Constante d'équilibre de Freundlich

K_d: Coefficient de distribution

TPA: acide taurinylphosphonique

ADN : Acide désoxyribonucléique

ARN : Acide ribonucléique

CEA : Capacité d'échange anionique

Liste des tableaux

Tableau 01 : les degrés de la biodégradabilité de certains types des polluants chimiques.....	07
Tableau 02 : quelques exemples des groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	08
Tableau 03 : les caractéristiques de la fuchsine basique.....	12
Tableau 04 : les caractéristiques du bleu de trypan.....	13
Tableau 05 : les valeurs moyennes des émissions de certains métaux lourds de deux sources différentes.....	14
Tableau 06 : les valeurs limites pour certains métaux dans les effluents liquides industriels.....	15
Tableau 07 : la description générale du nickel.....	17
Tableau 08 : les diverses symétries liées aux variations du rapport molaires et rapport x.....	34
Tableau 09 : exemples d'empilement de certaines phases HDL.....	38
Tableau 10 : poly-types des diverses phases d'HDL.....	39
Tableau 11 : la formule générale, symétrie et paramètres a et c de la maille pour certains HDLs.....	40
Tableau 12 : quelques combinaisons d'HDL à l'état naturelle et par synthèse.....	41
Tableau 13 : la composition d'une bactérie.....	48
Tableau 14 : les caractéristiques d'une cellule bactérienne.....	49
Tableau 15 : quelques métaux antibactériens.....	54
Tableau 16 : Les réactifs utilisés dans l'étude	56
Tableau 17 : Les matériels utilisés dans l'étude	56

Tableau 18 : attribution des bandes de vibrations pour la phase Cu-Fe et ses dérivés.....	57
Tableau 19 : attribution des bandes de vibrations pour la phase Cu-Ni-Fe et ses dérivés.....	63
Tableau 20 : les paramètres thermodynamique de l'adsorption de la fuchsine basique.....	64
Tableau 21 : les paramètres thermodynamique de l'adsorption de bleu de trypan.....	75
Tableau 22 : les paramètres caractéristique du modèle de Langmuir.....	77
Tableau 23 : les paramètres caractéristique du modèle de Langmuir	78
Tableau 24 : les paramètres caractéristique du modèle de Freundlich.....	79
Tableau 25 : les paramètres caractéristique du modèle de Freundlich.....	80
Tableau 26 : paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.....	83
Tableau 27 : paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre	83
Tableau 28 : les paramètres thermodynamique de l'adsorption du nickel...	89
Tableau 29 : les paramètres caractéristique du modèle de Langmuir.....	91
Tableau 30 : les paramètres caractéristique du modèle de Freundlich.....	92
Tableau 31 : paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.....	94
Tableau 32 : les paramètres thermodynamique de l'adsorption du nickel....	99
Tableau 33 : les paramètres caractéristique du modèle de Langmuir.....	101
Tableau 34 : les paramètres caractéristique du modèle de Freundlich	102
Tableau 35 : paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.....	104
Tableau 36 : les paramètres thermodynamique de l'adsorption du nickel...	109
Tableau 37 : les paramètres caractéristique du modèle de Langmuir.....	111

Tableau 38 : les paramètres caractéristique du modèle de Freundlich.....	112
Tableau 39 : Paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.....	113
Tableau 40 : Les résultats de l'application antibactérienne.....	116

Liste des figures

Figure 01 : Carte mondiale de pollution d'air.....	05
Figure 02 : La production des déchets dans le monde.....	06
Figure 03 : Les fleurs de fuchsia.....	11
Figure 04 : La structure chimique de la néo-fuchsine basique.....	12
Figure 05 : La structure chimique de bleu de trypan.....	13
Figure 06 : Nodule de nickel pur.....	16
Figure 07 : Le phénomène d'adsorption.....	19
Figure 08 : La chimisorption.....	20
Figure 09 : La physisorption.....	21
Figure 10 : Isotherme de type S.....	23
Figure 11 : Isotherme de type L.....	23
Figure 12 : Isotherme de type H.....	24
Figure 13 : Isotherme de type C.....	24
Figure 14 : L'hydrocalcite naturelle.....	36
Figure 15 : L'empilement des différentes phases HDL.....	37
Figure 16 : Poly-type 3R.....	37
Figure 17 : Poly-type 2H.....	38
Figure 18 : Poly-type 1H.....	38
Figure 19 : La répartition des atomes, des mailles et des sphères de coordination pour deux rapports molaires différents.....	42
Figure 20 : Dispositif expérimentale de la synthèse d'HDL par Co-précipitation.....	44
Figure 21 : Schéma d'une cellule bactérienne.....	48
Figure 22 : Les différentes formes des bactéries.....	49

Figure 23 :La coloration de Gram.....	50
Figure 24 :Visualisation sous microscope d'une diversité des bactéries..	51
Figure 25 : La représentation de bactérie à gram positif (+) et de bactérie à gram négatif (-).....	51
Figure 26 :Exemple de la division d'une bactérie (X).....	52
Figure 27 : La croissance d'une bactérie X sous microscope sous des conditions physicochimiques constantes	52
Figure 28 :Schéma d'un antibiogramme.....	54
Figure 29 :Solution du xylénol orange $10^{-3} M$	57
Figure 30 :Solution du xylénol orange $10^{-4} M$	58
Figure 31 :La poudre de la phase HDL Cu-Fe-Cl.....	59
Figure 32 :Spectre IR de l'HDL Cu-Fe.....	60
Figure 33 :La poudre de la phase HDL Cu-Ni-Fe-Cl.....	61
Figure 34 :Spectre IR de l'HDL Cu-Ni-Fe.....	61
Figure 35 :Spectres IR de la phase Cu-Fe et ses dérivés.....	62
Figure 36 :Spectres IR de la phase Cu-Ni-Fe et ses dérivés.....	63
Figure 37 :Spectres IR de la phase greffée Cu-Ni-Fe-TPA.....	64
Figure 38 :La courbe d'étalonnage de la fuchsine basique.....	66
Figure 39 :La courbe d'étalonnage de bleu de trypan.....	67
Figure 40 :L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de la fuchsine basique.....	67
Figure 41 :L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de bleu de trypan.....	68
Figure 42 :L'effet de la masse du matériau sur l'adsorption de la fuchsine basique.....	68

Figure 43 :L'effet de la masse du matériau sur l'adsorption de bleu de trypan.....	69
Figure 44 :L'effet de la concentration de la fuchsine basique.....	69
Figure 45 :L'effet de la concentration de bleu de trypan.....	70
Figure 46 :L'effet de pH sur l'adsorption de la fuchsine basique	70
Figure 47 :L'effet de pH sur l'adsorption de bleu de trypan	71
Figure 48 :L'effet d'ajout du (CH_3COONa).....	71
Figure 49 :L'effet d'ajout du (KCl).....	71
Figure 50 :L'effet d'ajout du (CH_3COONa).....	72
Figure 51 :L'effet d'ajout du (KCl).....	72
Figure 52 :L'effet de température sur l'adsorption de la fuchsine basique..	72
Figure 53 :L'effet de température sur l'adsorption de bleu de trypan.....	73
Figure 54 :Courbe d'Eyring de la fuchsine basique.....	74
Figure 55 :Courbe d'Eyring de bleu de trypan.....	74
Figure 56 :Isotherme d'adsorption de la fuchsine basique.....	76
Figure 57 :Isotherme d'adsorption de bleu de trypan.....	76
Figure 58 :Linéarisation d'isotherme de Langmuir de la fuchsine basique..	77
Figure 59 :Linéarisation d'isotherme de Langmuir de bleu de trypan.....	78
Figure 60 :Linéarisation d'isotherme de Freundlich de la fuchsine basique.....	79
Figure 61 :Linéarisation d'isotherme de Freundlich de bleu de trypan.....	80
Figure 62 :Modèle cinétique de pseudo premier-ordre de la fuchsine basique.....	81
Figure 63 :Modèle cinétique de pseudo premier-ordre de bleu de trypan...	81
Figure 64 :Modèle cinétique de pseudo second-ordre de la fuchsine basique.....	82

Figure 65 :Modèle cinétique de pseudo second-ordre de bleu de trypan...	82
Figure 66 :La courbe d'étalonnage d'ion nickel (II).....	84
Figure 67 :L'effet de la vitesse d'agitation.....	85
Figure 68 :L'effet de la masse du matériau.....	86
Figure 69 :L'effet de la concentration du cation.....	86
Figure 70 :L'effet de pH.....	87
Figure 71 :L'effet d'ajout de sel.....	88
Figure 72 :L'effet de température.....	88
Figure 73 :Courbe d'Eyring.....	89
Figure 74 :Isotherme d'adsorption.....	90
Figure 75 :Linéarisation d'isotherme de Langmuir.....	91
Figure 76 :Linéarisation d'isotherme de Freundlich.....	92
Figure 77 :Modèle cinétique de pseudo premier-ordre.....	93
Figure 78 :Modèle cinétique de pseudo second-ordre.....	93
Figure 79 :L'effet de la vitesse d'agitation.....	95
Figure 80 :L'effet de la masse du matériau.....	95
Figure 81 :L'effet de la concentration du cation.....	96
Figure 82 :L'effet de pH.....	97
Figure 83 :L'effet d'ajout de sel	97
Figure 84 :L'effet de température.....	98
Figure 85 :Courbe d'Eyring.....	98
Figure 86 :Isotherme d'adsorption.....	100
Figure 87 :Linéarisation d'isotherme de Langmuir.....	100
Figure 88 :Linéarisation d'isotherme de Freundlich.....	101
Figure 89 :Modèle cinétique de pseudo premier-ordre.....	103

Figure 90 :Modèle cinétique de pseudo second-ordre.....	103
Figure 91 :L'effet de la vitesse d'agitation.....	104
Figure 92 :L'effet de la masse du matériau.....	105
Figure 93 :L'effet de la concentration du cation.....	106
Figure 94 :L'effet de pH.....	106
Figure 95 :L'effet d'ajout de sel.....	107
Figure 96 :L'effet de température.....	108
Figure 97 :Courbe d'Eyring	108
Figure 98 :Isotherme d'adsorption.....	110
Figure 99 :Linéarisation d'isotherme de Langmuir.....	110
Figure 100 :linéarisation d'isotherme de Freundlich.....	111
Figure 101 :Modèle cinétique de pseudo premier-ordre.....	112
Figure 102 :Modèle cinétique de pseudo second-ordre	113

Liste des planches

Planche 01 : Le test antibactérien contre l' <i>Escherichia coli</i>	117
Planche 02 : Le test antibactérien contre <i>Staphylococcus aureus</i>	118
Planche 03 : Le test antibactérien contre <i>Bacillus subtilis</i>	119
Planche 04 : Le test antibactérien contre <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	120

RÉSUMÉ

Ce présent manuscrit se subdivise en trois principales parties. La première partie consiste en la synthèse de deux hydroxydes doubles lamellaires et leurs dérivés selon la méthode de coprécipitation.

Les matériaux CuFe-Cl, CuNiFe-Cl et son matériau hybride (issu du greffage avec l'acide taurinylphosphonique) CuNiFe-TPA ainsi obtenus ont été testés vis-à-vis de la rétention des ions Ni^{2+} .

Sous les conditions suivantes : $[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, $\text{pH} = 6,7$, avec 10 mg de CuFe-Cl et 5 mg pour CuNiFe-Cl et CuNiFe-TPA, les meilleurs rendements d'adsorption du Ni^{2+} sont de 89,25%, 74,64% et 64,32% respectivement. Ce qui nous a permis de mettre en évidence le phénomène de la doldechy et l'effet du chélatant.

Le meilleur rendement de rétention de la fuchsine basique est de 99,62% avec Cu-Ni-Fe-Cl et de 85,08% avec le trypan bleusous les conditions optimales : $[\text{colorant}] = 10^{-4}\text{M}$, 100 mg d'adsorbant pour la fuchsine basique ($\text{pH} = 6$) et 25 mg pour le bleu de trypan ($[\text{colorant}] = 2 \cdot 10^{-5}\text{M}$) et à température ambiante.

Les processus de rétention sont spontanés, exothermiques et de nature physique, sauf pour l'adsorption du Ni^{2+} par le [Cu-Ni-Fe] où le phénomène est endothermique. Les adsorptions suivent l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre.

La troisième partie consiste à tester tous les matériaux comme des inhibiteurs antibactériens, certains ont montré une bonne activité.

Mots clés : HDL, Ni^{2+} , Adsorption, Fuchsine basique, Bleu de trypan, Acide phosphonique, matériau hybride, matériau dérivé, activité antibactérienne

ABSTRACT

This manuscript is divided into three main parts. The first part consists of the synthesis of two lamellar double hydroxides and their derivatives using the coprecipitation method.

The materials CuFe-Cl, CuNiFe-Cl and its hybrid material (resulting from grafting with taurinylphosphonic acid) CuNiFe-TPA thus obtained were tested with respect to the retention of Ni²⁺ ions.

Under the following conditions: [Ni²⁺]=10⁻⁴M, pH=6.7, with 10 mg of CuFe-Cl and 5 mg for CuNiFe-Cl and CuNiFe-TPA, the best Ni²⁺ adsorption yields are 89, 25%, 74.64% and 64.32% respectively. This allowed us to highlight the phenomenon of doldechy and the effect of the chelating agent.

The best retention yield of basic fuchsin is 99.62% with Cu-Ni-Fe-Cl and 85.08% with trypan blue under the optimal conditions: [dye] =10⁻⁴M, 100 mg of adsorbent for basic fuchsin (pH=6) and 25 mg for trypan blue ([dye] =2.10⁻⁵M) and at room temperature.

The retention processes are spontaneous, exothermic and of a physical nature, except for the adsorption of Ni²⁺ by [Cu-Ni-Fe] where the phenomenon is endothermic. The adsorptions follow the L-type isotherm and second-order kinetics.

The third part is to test all the materials as antibacterial inhibitors, some showed good activity.

Keywords:LDH, Ni²⁺, adsorption, Basic Fuchsin, Trypan Blue, phosphonic Acid, hybrid material, derived material, antibacterial activity

ملخص

هذه المخطوطة مقسمة إلى ثلاثة أجزاء رئيسية. يتكون الجزء الأول من تركيب اثنين من الهيدروكسيدات الرقائقية المزدوجة ومشتقاتها باستخدام طريقة الترسيب المشترك.

تم اختبار المواد CuFe-Cl و CuNiFe-Cl والمادة الهجينة الخاصة بها (الناجمة عن التطعيم بحمض CuNiFe-TPA (taurinylphosphonic) التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة فيما يتعلق بالاحتفاظ بأيونات Ni^{2+} . في ظل الظروف التالية: $[Ni^{2+}] = 10^{-4}M$ ، ودرجة الحموضة = 6.7، مع 10 مجم من CuFe-Cl و 5 مجم لـ CuNiFe-Cl و CuNiFe-TPA، فإن أفضل ناتج امتزاز Ni^{2+} هم 89، 25٪، 74.64٪ و 64.32٪ على التوالي. سمح لنا هذا بتسليط الضوء على ظاهرة doldechy وتأثير العامل المخلب.

أفضل عائد احتفاظ للفوكسين الأساسي هو 99.62٪ مع Cu-Ni-Fe-Cl و 85.08٪ مع أزرق تريبيان في ظل الظروف المثلى: [صبغ] = $10^{-4}M$ ، 100 مجم من مادة الامتزاز للفوكسين الأساسي (الرقم الهيدروجيني = 6) و 25 مجم لأزرق التريبيان ([صبغ] = 2.10-5 م) وفي درجة حرارة الغرفة.

عمليات الاستبقاء عفوية، طاردة للحرارة وذات طبيعة فيزيائية، باستثناء امتزاز Ni^{2+} بواسطة [Cu-Ni-Fe] حيث تكون الظاهرة ماصة للحرارة. تتبع الامتزازات متساوي الحرارة من النوع L والحركية من الدرجة الثانية. الجزء الثالث هو اختبار جميع المواد كمتبئات للبكتيريا، أظهر بعضها نشاطاً جيداً.

الكلمات المفتاحية: HDL ، Ni^{2+} ، الامتزاز، للفوكسين الأساسي، أزرق التريبيان، حمض الفوسفونيك، مادة هجينة، مادة مشتقة، نشاط مضاد للجراثيم

Table des matières

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

PARTIE THÉORIQUE

Chapitre I : Les polluants

I. Introduction.....	05
II. La pollution.....	05
III. Les colorants.....	07
IV. Les métaux lourds.....	13
V. Conclusion.....	18

Chapitre II : Adsorption

I. Introduction.....	19
II. Définition.....	19
III. Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	20
IV. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	20
V. Types d'adsorption.....	20
VI. Mécanisme d'adsorption.....	21
VII. Adsorption en phase liquide.....	22
VIII. Thermodynamique.....	29
IX. Cinétique.....	30
X. Facteurs influençant l'adsorption.....	31
XI. Application.....	31
XII. Conclusion.....	32

Chapitre III : Hydroxyde double lamellaire

I. Introduction.....	33
II. Définition.....	33
III. Formule.....	34
IV. Structure.....	35
V. Composition.....	40
VI. Synthèse.....	43
VII. Propriétés.....	46
VIII. Applications.....	47
IX. Conclusion.....	47

Chapitre IV : Applications biologiques

I. Les bactéries.....	48
II. Forme et arrangement.....	49
III. classification.....	50
IV. Applications biologiques.....	53

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre I : Matériels et réactifs	
I. Réactifs	56
II. Matériels	56
III. Préparation d'une solution du xylénol orange.....	57
IV. Préparation d'une solution tampon pH= 5,8.....	58
Chapitre II :Synthèse et caractérisation	
I. Introduction.....	59
II. Synthèse de la phase HDL Cu-Fe-Cl.....	59
III. Synthèse de la phase HDL Cu-Ni-Fe-Cl.....	60
IV. Préparation des dérivés intercalés.....	61
V. Préparation des dérivés calcinés.....	62
VI. Caractérisation.....	62
VII. Greffage par l'Acidetaurinylphosphonique.....	64
Chapitre III :Etude de la rétention des colorants	
I. Introduction.....	66
II. Courbe d'étalonnage.....	66
III. Etude paramétrique de la rétention des colorant par Cu-Ni-Fe.....	67
IV. Etude thermodynamique.....	73
V. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	75
VI. Modèles cinétiques.....	80
Chapitre IV :Etude de la rétention du nickel (II)	
I. Introduction.....	84
II. Courbe d'étalonnage.....	84
III. Etude paramétrique de la rétention du nickel par Cu-Fe.....	85
IV. Etude paramétrique de la rétention du nickel par Cu-Ni-Fe.....	94
V. Etude paramétrique de la rétention du nickel par Cu-Ni-Fe-TPA.....	104
Chapitre V : Applications biologiques	
I. Introduction.....	114
II. Matériel.....	114
III. Méthode.....	115
IV. Résultats.....	115

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

Introduction générale

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît, en totalité ou en partie, comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologiques [1]. En effet, la protection de l'environnement contre la pollution est devenue une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population et une priorité pour les autorités publiques. Les activités industrielles ont générés plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent des quantités importantes de polluants, qui ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques et qui se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel. Parmi ces polluants toxiques, on peut citer : les colorants et les métaux lourds, à titre d'exemple, le nickel, le mercure, le chrome et le cadmium. Plusieurs techniques de dépollution ont été développées [2]. Parmi ces techniques se trouve la technologie d'adsorption qui est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Il existe, plusieurs matériaux solides pour effectuer cette technique en utilisant les argiles par le phénomène d'adsorption. Une grande attention a été portée sur les minéraux argileux anioniques, aussi connus sous le nom Hydroxyde Double Lamellaire (HDL) et ont suscité un intérêt de recherche en raison de leurs propriétés structurales particulièrement uniques qui ont conduit à de nombreuses applications potentielles dans l'industrie [3,4].

L'objet de ce travail est de synthétiser des matériaux HDL, de préparer des dérivés intercalés, calcinés et greffés à partir de ces matériaux, de tester leur efficacité d'éliminer les colorants et les métaux lourds et de tester leur pouvoir antibactérien.

La structure du travail présenté dans ce mémoire est répartie en deux parties :

- La première partie sera consacrée aux aspects bibliographiques sur les adsorbants lamellaires, les polluants et les phénomènes d'adsorption.

- La deuxième partie sera dédiée au protocole de synthèse des matériaux, l'étude paramétrique de la rétention des différents polluants et ses activités antibactériennes.

PARTIE

THÉORIQUE

CHAPITRE I : LES POLLUANTS

CHAPITRE II : ADSORPTION

CHAPITRE III : HYDROXYDE DOUBLE LAMELLAIRE

CHAPITRE IV : APPLICATIONS BIOLOGIQUES

Chapitre I : Les polluants

I. Introduction

Depuis de nombreuses années, avec le développement de la technologie et diverses activités pour les humains, des indicateurs affectant l'équilibre naturel de la planète, commencent à donner des signaux qui affectent l'environnement et de l'eau en particulier [2, 3].

II. La pollution

II.1. Définition

La pollution est la dégradation provoquée par des changements dans l'environnement et la balance des revenus en se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle [2,4].

La pollution se réparties en trois forme :

- La pollution terrestre : connue aussi sous le nom (pollution des sols), elle désigne la dégradation de tous les types de sols et de ses biotopes, elle est la résultante de la dissémination de substances toxiques, ou mêmes radioactives ou d'organismes pathogènes, susceptibles d'entraîner des altérations biologiques, physiques et/ou chimiques importantes sur l'écosystème.
- Lapollution atmosphérique : aussi dite pollution de l'air, elle représente l'altération de la qualité de l'air pouvant être caractérisée par des mesures de polluants chimiques, biologiques ou physiques présents dans l'air, ayant des conséquences préjudiciables sur l'environnement et la santé humaine.

(PM 2.5 en 2016)

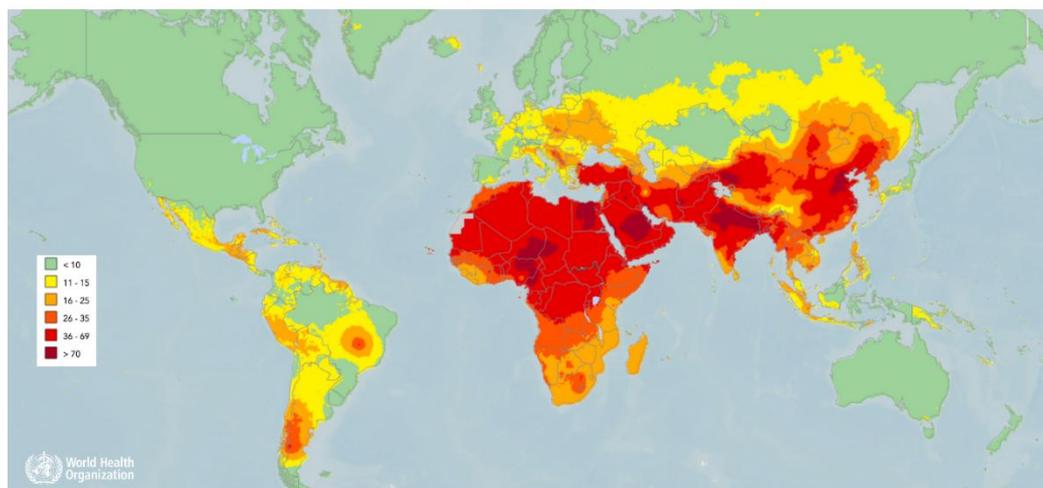


Figure 01 : Carte mondiale de pollution d'air

- La pollution aquatique : aussi nommée pollution de l'eau, elle représente la dégradation de la qualité des eaux en affectant négativement les composants des milieux aquatiques.

L'eau peut se renouveler et nettoyer elle-même naturellement, en permettant à des polluants de se précipiter (par le procès de sédimentation) ou de se décomposer, ou par la dilution des polluants au point où ils ne sont pas présents dans l'intervalle des concentrations dangereuses. Mais, ce processus naturel prend du temps, et c'est difficile quand des quantités excessives de contaminants dangereux sont ajoutées à l'eau. Les humains ont tenté d'utiliser plus et encore plus de matériels qui polluent les sources d'eau des lesquels nous [5,6].

La contamination des milieux aquatiques trouve leur origine dans les industries, sidérurgie, métallurgie, imprimerie et encore miroiterie via le stockage de matières toxiques comme Les ETM (le mercure, le nickel, le cadmium, ...) et les colorants.

Les contaminants de l'eau sont nombreux, on peut citer :

- Les polluants radioactifs
- Les polluants inorganiques
- Les polluants organiques
- Les sédiments
- Les solides en suspension
- La pollution thermique

II.2. Les polluants

Les polluants sont tous les types de rejets intrus organique ou inorganique, entraînés dans l'environnement, soit de source naturelle (émission volcanique, phénomène de sédimentation, ...) soit d'activité humaine (industrie, agriculture, rejets domestique, ...)

Dans la majorité des cas, les polluants chimiques ont un grand degré de toxicité pour l'environnement et même pour la santé des êtres vivants.

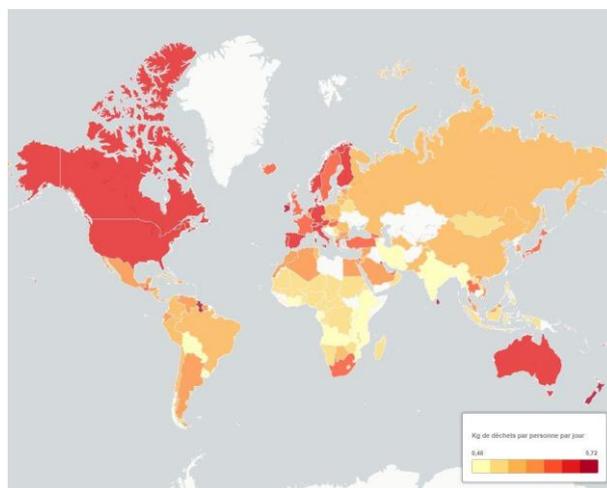


Figure 02 : La production des déchets dans le monde

Le tableau 01 représente certains exemples des degrés de la biodégradabilité d'une variété des polluants chimiques de différents types.

Tableau01 : les degrés de la biodégradabilité de certains types des polluants chimiques.

<i>Degré de biodégradabilité</i>	<i>Contaminant</i>
<i>Très facile</i>	<ul style="list-style-type: none"> ○ <i>Hydrocarbures pétroliers C₆-C₁₅</i> ○ <i>Alcools, phénols et amines</i> ○ <i>Acides, esters et amides</i>
<i>Modérément facile</i>	<i>Hydrocarbures pétroliers C₁₂-C₂₀</i> <i>Esters et hydrocarbures mono-chlorés</i>
<i>Modérément difficile</i>	<ul style="list-style-type: none"> ○ <i>Hydrocarbures pétrolier (<C₂₀)</i> ○ <i>Hydrocarbures poly-chlorés</i>
<i>Très difficile</i>	<i>HAP, PCB et pesticides</i>

Au cours du temps et avec l'augmentation des quantités des rejets émergents dans l'environnement, les recherches ont développés une grande diversité des techniques pour éliminer ces polluants, à titre d'exemple l'ozonation, les séparations membranaires telles que la microfiltration et l'osmose inverse, l'irradiation par UV, les procédés d'oxydation et la plus commune parmi ces techniques est l'élimination des contaminants en utilisant des adsorbants avec le phénomène d'adsorption.

III. Les colorants

III.1. Historique

L'utilisation des colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers [7].

L'industrie des colorants synthétiques, est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Après la découverte de la "mauve", de nouveaux colorants ont commencé à paraître sur le marché [2,8]. Les colorants synthétiques se retrouvent dans tous les domaines : les aliments, les cosmétiques, les textiles, les peintures, les médicaments...

Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [2, 9, 10].

III.2. Définition

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support [11,12]. Il est capable de teindre une substance d'une manière durable. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu.

Les colorants possèdent des groupements qui leur confèrent la couleur, appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation autochromes[2,12-15].

Tableau 02 : Quelques exemples des groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

<i>Groupements chromophores</i>	<i>Groupements auxochromes</i>
<i>Azo (-N=N-)</i>	<i>Amine primaire (-NH₂)</i>
<i>Nitroso (-NO) ou (-N-OH)</i>	<i>Amine secondaire (-NHR)</i>
<i>Carbonyl (=C=O)</i>	<i>Amine tertiaire (-NR₂)</i>
<i>Vinyl (-C=C-)</i>	<i>Hydroxyl (-OH)</i>
<i>Nitro (NO₂) ou (=NO-OH)</i>	<i>Alkoxy (-OR)</i>
<i>Sulfure (>C=S)</i>	<i>Donneurs D'électrons (-Cl, -Br, -F...)</i>

Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible, ça veut dire des rayonnements qui appartiennent dans la gamme 380-750 nm.

Avant d'utiliser un colorant, un certain nombre de critères doivent être vérifiés, citons :

- Résistance à l'abrasion.
- Stabilité photolytique des couleurs.
- Résistance à l'oxydation chimique.
- Résistance aux attaques microbiennes.

III.3. Nature des colorants

Les matières colorantes sont classées dans deux grandes familles, en l'occurrence les colorants naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

III.3.1. Colorants d'origine naturelle

Les colorants naturels ne sont pas nombreux, leur nombre n'a jamais excédé quelques dizaines. Ils sont extraits des :

- Plantes, des arbres ou des lichens
- Insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques
- Micro-organismes
- Matières minérales.
- Matières organiques.

Ils sont obtenus à partir des méthodes faciles comme le chauffage ou le broyage [2,16-18].

III.3.2. Colorants synthétisés

Les colorants synthétisés à partir d'une série de procédés chimiques, généralement par la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des éléments ou des radicaux, le produit de départ représente des molécules comme le benzène[19,20].

Le produit après la substitution, qui s'appelle intermédiaire, sert à la fabrication du colorant final.

III.4. Classification

Il existe deux classes de colorant, classe chimique et classe tinctoriales. Plus fréquemment, ils ont classés ces matières colorantes d'après leur structure chimique ou leur domaine d'application aux divers supports.

III.4.1. Classe chimique

Cette classe est renseignée sur la nature du groupement chromophore, on cite les :

- Colorants azoïques.
- Colorants anthraquinoniques.
- Colorants indigoïdes.
- Colorants xanthènes.
- Phtalocyanines.
- Colorants nitrés et nitrosés.
- Colorants triphénylméthanes.

III.4.2. Classe tinctoriale

Les colorants dans cette classe sont, en général, synthétiques, ils sont définies par les groupes auxochromes et reposent sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture. On peut citer les :

- Colorants acides ou anioniques (solubles dans l'eau).
- Colorants basiques ou cationiques.
- Colorants à complexe métallique.
- Colorants réactifs.

- Colorants développés ou azoïques insolubles (insolubles dans l'eau).
- Colorants au soufre.
- Colorants de cuve.

III.5. Domaine d'application

Les substances colorantes sont présentes tout autour de nous afin de stimuler et de satisfaire nos désirs. Parmi les principaux domaines où les colorants sont largement employés sont [21] :

- L'industrie du textile, de la fourrure et du cuir (colorants textiles à usage vestimentaire, teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ; teinture du bain de filage des fibres chimiques ; teinture du cuir et des fourrures ...).
- L'industrie de matières plastiques (teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques).
- L'industrie du bâtiment (peintures, préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ; colorants pour toutes les techniques de la peinture ; céramiques).
- L'industrie pharmaceutique (colorants et conservateurs).
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie agroalimentaire (additifs alimentaires).
- Les diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles comme l'industrie automobile.
- L'imprimerie (encre, papier).

III.6. Toxicité

Grace à la production des colorants synthétiques à grande échelle et de leur application très répandue, ils sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux [2,22] et de perturbation de tous types des milieux [2,23].

III.6.1. Effet sur la santé

La pénétration des différents colorants dans le corps humain, à cause des procédés de fabrication des aliments et des additifs, peut engendrer des graves maladies, telles que :

- Asthme.
- Éruptions cutanées.
- Allergies.
- Eczéma.
- Irritation du tube digestif
- Des troubles gastriques (diarrhée).
- Diminution de la croissance.

- Augmentation du poids, des reins et du foie.
- Anémie.
- Cancer (danger à long terme).

III.6.2. Effet sur l'environnement

La production des rejets, chargés en substances colorantes à partir des diverses industries, peut affecter la qualité du milieu et menacer la santé des espèces animales, végétales et encore les microorganismes à cause de la faible quantité d'oxygène dans l'eau, les structures complexes, le poids moléculaire et le taux de biodégradabilité de ces polluants.

L'existence de ces colorants dans les milieux aquatiques est considérée très toxique pour les espèces vivantes dans ces eaux. Ces colorants peuvent affecter l'activité photosynthétique dans les eaux et même peuvent causer la diminution de la quantité de lumière pénétrée dans les surfaces aquatiques [12, 24, 25].

Dans notre étude on s'intéresse aux colorants basiques (anioniques) en particulier la fuchsine basique et le trypan bleu.

III.7. Fuchsine basique

III.7.1. Définition

C'est un colorant rouge violacé basique qui a été synthétisé en 1859 par François Emmanuel Verguin sous le nom "magenta", puis les producteurs l'ont nommé "fuchsine" relativement à la couleur des fleurs de fuchsia [26]. Actuellement il existe plusieurs types de fuchsine.



Figure 03 : Les fleurs de fuchsia

III.7.2. Description du colorant

La fuchsine basique est caractérisée par plusieurs propriétés uniques, qui sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 03 : les caractéristiques de la fuchsine basique.

<i>Nom</i>	<i>Fuchsine basique</i>
<i>Formule chimique</i>	$C_{20}H_{20}N_3, HCl$
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	337,86
<i>Point de fusion (°C)</i>	235
<i>Point d'éclair (°C)</i>	200
<i>Solubilité dans l'eau (mg/L)</i>	2650

La structure chimique de la fuchsine basique est comme suit :

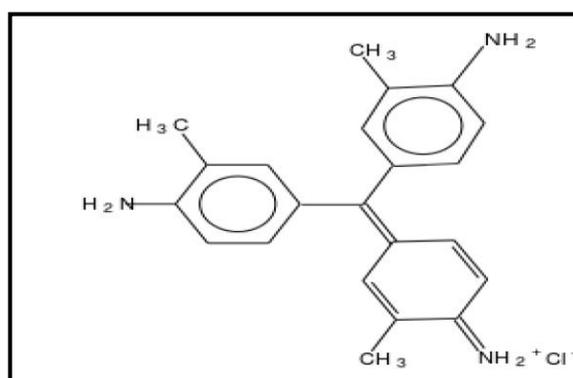


Figure04 : La structure chimique de lanéo-fuchsine basique

III.7.3. Application

La fuchsine basique est utilisée dans plusieurs domaines tels que les tatouages et la radiothérapie externe. Les applications les plus connues de la fuchsine sont la microbiologie et l'histologie, à titre d'exemple la coloration de Gram et les milieux de culture bactériens.

III.8. Bleu de trypan

III.8.1. Définition

Le bleu de trypan ou "Trypan bleu", a été synthétisé en 1904 par Paul Ehrlich, c'est un colorant volumineux anionique du groupe des colorants azoïques de couleur bleu foncé. Il a été ainsi nommé parce qu'il est utilisé contre des parasites dites trypanosomes.

III.8.2. Description du colorant

Les propriétés chimiques et physiques du bleu de trypan sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 04 : les caractéristiques du bleu de trypan.

<i>Nom</i>	<i>Bleu de trypan</i>
<i>Formule chimique</i>	$C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	964,837
<i>Point de fusion (°C)</i>	> 300
<i>Point d'éclair (°C)</i>	Non disponible
<i>Solubilité dans l'eau (g/L)</i>	10

La structure chimique de bleu de trypan est comme suit :

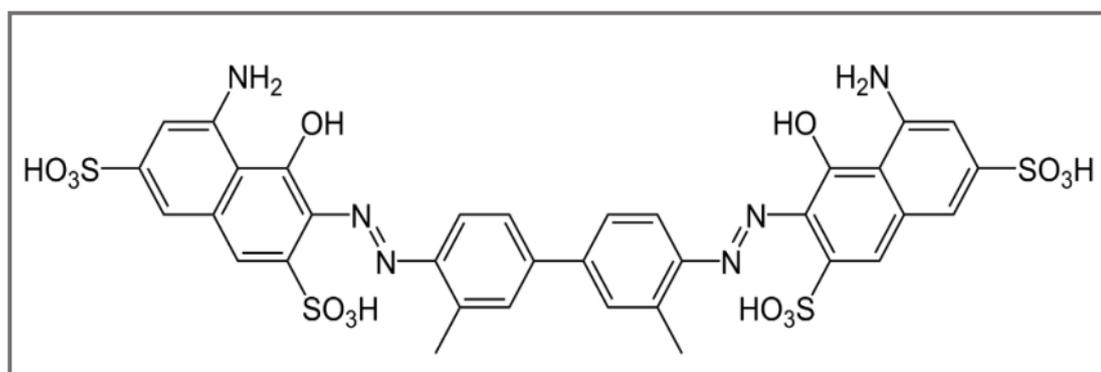


Figure 05 : La structure chimique du bleu de trypan

III.8.3. Application

Le bleu de trypan un excellent colorant microscopique, très important dans le domaine médicale et dans la biologie pour détecter les cellules mortes dans la coloration des tissus.

IV. Les métaux lourds

IV.1. Définition

Les métaux lourds sont des corps simples métalliques naturels dont la masse volumique supérieure à 5g/ml, un numéro atomique qui dépasse celui du Sodium ($Z_{Na} = 11$) et un poids atomique varie entre (63,5 u.a) et (200,6 u.a). En raison de leur existence dans la nature sous forme de traces ils sont aussi nommés éléments traces métalliques (ETM). Ils ont un pouvoir conducteur thermique et électrique important et une bonne réflexion métallique.

Parmi tous les éléments du tableau périodique, 59 éléments sont classés comme étant métaux lourds. Parmi eux, 17 entre eux sont considérés comme très toxiques.

L'antimoine, l'arsenic, le béryllium, le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel, le sélénium, l'argent, le thallium et le zinc sont classés polluants prioritaires.

Les principaux métaux rejetés par l'industrie des traitements de surfaces sont : le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le fer et le chrome [5,27].

IV.2. Source

En générale, les ETM se trouvent dans la croûte terrestre de la terre et sont formés à partie des processus géogéniques. Ils peuvent être d'origine naturel (l'exploitation des gisements, érosion, les prélèvements des eaux sédimentation géochimique de roches, les éruptions volcaniques et l'activité bactérienne) ou d'origine anthropique (Les activités agricoles et industrielles, rejets d'extractions minières, la métallurgie, activités pétrochimiques et l'électrolyse)

Tableau 05 : les valeurs moyennes des émissions de certains métaux lourds de deux sources différentes.

<i>Métal lourd</i>	<i>Valeur moyenne d'émissions (T/an)</i>	
	<i>Origine naturelle</i>	<i>Origine anthropique</i>
<i>Chrome</i>	<i>44.000</i>	<i>30.77</i>
<i>Nickel</i>	<i>30.000</i>	<i>55.642</i>
<i>Cuivre</i>	<i>28.000</i>	<i>38.189</i>
<i>Zinc</i>	<i>45.000</i>	<i>131.866</i>
<i>Plomb</i>	<i>12.000</i>	<i>331.854</i>

IV.3. Toxicité

La dangerosité des métaux lourds dépend essentiellement de trois points importants :

- Leur non biodégradabilité au cours du temps.
- Leur pouvoir d'accumulation dans les organismes vivants et leur imprégnation dans les chaînes trophiques.
- Leur degré de toxicité même sous formes de traces et avec des concentrations très faibles.

Son pouvoir toxique peut aussi dépendre de l'état d'exposition à ces polluants, elle peut être une toxicité aiguë qui représente un pic de pollution par ces effluents, ou bien elle

peut être une exposition continue aux polluants, nommée effet cumulatif, comme les industries et les laboratoires [28,29].

Tableau 06 : Valeurs limites pour certains métaux dans les effluents liquides industriels.

		<i>Métal</i>		
		<i>Cuivre</i>	<i>Cobalt</i>	<i>Nickel</i>
Industrie	<i>Industrie mécanique</i>	0,7	-	0,7
	<i>Industrie des transformations des métaux</i>	1,5	-	2,0
	<i>Verre</i>	0,1	0,1	0,1
	<i>Ciment, plâtre et chaux</i>	0,1	0,1	0,1

IV.4. Contamination

Les éléments traces métalliques ont des propriétés particulièrement uniques, c'est grâce à eux ils ont considérés gravement dangereux même avec des petites proportions dans tous les compartiments environnementaux.

IV.4.1. Effet sur la santé

La pénétration des métaux lourds dans le corps humaine, par consommation ou par exposition, peut causer des maladies néfastes, on cite :

- ❖ La dégénérescence des cellules.
- ❖ Les maladies neurodégénératives (l'Alzheimer et le Parkinson).
- ❖ Les pathologies sévères (la sclérose en plaque), qui peuvent toucher l'intégrité physique et mentale de l'homme.
- ❖ Les maladies du système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires.
- ❖ Les Cancers du poumon, des voies respiratoires et digestives ou même l'insuffisance rénale, dans les cas d'exposition aux polluants avec des fortes doses.

IV.4.2. Effet sur l'environnement

Il est difficile de suivre l'accumulation des métaux lourds dans l'environnement à cause des différentes transformations qu'ils peuvent subir. Les métaux peuvent perturber

les écosystèmes, détériorent les sols et les eaux de surface et ils s'accumulent dans la chaîne alimentaire qui peut causer des maladies graves telles que les cancers[28,29].

IV.5. Le nickel

IV.5.1. Introduction

Puisque Le nickel élémentaire n'existe pas à l'état naturel, pour cela ils ont profités des météorites, dans les anciens temps, qui contiennent des quantités de nickel pour réaliser des objets usuels. Au début de notre ère, ils ont commencés de l'utiliser sous forme de cupronickel pour réaliser la fabrication de pièces de monnaies. Ensuite, il a été aussi confondu avec l'oxyde de cuivre.

Dans les temps passés, le nickel n'a été jamais identifié et isolé, qu'après 1751 par le chimiste suédois Alex Cronstedt. Même après toutes les recherches, c'est la découverte des deux français Garnier et Heurtaux des ressources minières de la nouvelle Calédonie qui a été la cause de la remonte d'utilisation fréquente et de la métallurgie moderne du nickel en 1865.



Figure06 : Nodule de nickel pur

IV.5.2. Description

Le nickel se trouve avec des fortes concentrations dans le noyau de la planète, et il est le 22^{ème} élément le plus courant dans la composition de la croûte terrestre. Le nickel vient essentiellement de deux types de minerais : les minerais sulfurés et oxydés, On le trouve aussi dans un certain nombre de minéraux. Ces minéraux et minerais qui contiennent du nickel même en faible quantité (< 0,5%) sont considérés très répandus.

Il est présenté sous forme d'un métal très brillant de couleur blanche argentée qui possède un éclat poli. C'est un élément métallique dur, malléable et ductile.

Le nickel est associé au fer et il occupe le huitième groupe de transition avec le fer et le cobalt.

Le nickel peut être dégagé à partir de l'activité volcanique, les météorites, les nodules polymétalliques. Les composés de nickel sont utilisés pour le placage au nickel, pour changer la couleur de la céramique, pour fabriquer quelques batteries et comme des substances connues comme les catalyseurs qui augmentent le taux de réactions chimiques[30] et dans l'industrie pétrochimique (l'hydrogénation, la déshydrogénation et la déshydratation).

Tableau 07 : la description générale du nickel.

<i>Symbole</i>	<i>Ni</i>
<i>Masse atomique</i>	58,71
<i>Numéro atomique</i>	28
<i>Configuration</i>	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
<i>Point de fusion (°C)</i>	1453
<i>Point d'ébullition (°C)</i>	2732
<i>Densité relative</i>	8,9
<i>Rayon atomique (Å)</i>	0,69
<i>Isotopes stables</i>	<ul style="list-style-type: none"> • ⁵⁸Ni (68,25%) • ⁶⁰Ni (26,10%) • ⁶¹Ni (1,15%) • ⁶²Ni (3,60%) • ⁶⁴Ni (0,90%)
<i>Isotopes radioactifs</i>	<i>Il existe 7 isotopes radioactifs identifiés pour le nickel</i>

IV.5.3. Propriétés

Le nickel présente des propriétés remarquables qui le rendent beaucoup plus intéressant comparant aux autres éléments métalliques. Telles que :

- Une bonne conductivité thermique.
- Une conductibilité électrique faible.
- Propriétés magnétiques.
- Un bon pouvoir catalytique.
- Un élément inerte.
- Résistance mécanique.

- Résistance à l'oxydation.
- Une excellente ductilité.
- Une grande facilité d'être malléable.
- Son point de curie est à 360 °C.
- Le pouvoir de fixation des gaz.
- Ferromagnétique.
- Ses alliages ont une grande résistivité.
- Sa cristallisation est seulement sous la forme cubique à face centrée.

IV.5.4. Application

Le nickel est utilisé dans différents secteurs, notamment les secteurs industriels, la fabrication des pigments, l'architecture, la chimie (la production de catalyseurs), transport (structures de véhicules), et même dans certains produits destinés au public (les équipements pour la cuisine).

V. Conclusion

Les métaux lourds sont en accumulation, mais même à des niveaux très faibles d'exposition, les métaux lourds sont très dangereux et nocifs qui peut entrainer des effets graves et nocifs sur l'environnement et sur l'homme.

Chapitre II : Adsorption

I. Introduction

Puisque les taux de pollution sont en augmentation et les proportions des polluants sont en accumulation, les recherches s'orientent actuellement vers les procédés à faible coût, bonne efficacité et ont un domaine d'utilisation très vaste, ce qui nous mène vers le procédé d'adsorption [12].

Le terme "Adsorption" a été utilisé pour la première fois, en 1881, par Kayzer pour définir le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme "adsorption" qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir [31].

II. Définition

Tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre eux, ce qui constitue le phénomène de l'adsorption [32].

L'adsorption est un phénomène spontané physique ou chimique de surface soluté-solide par lequel des molécules présentes se fixent sur la surface dès que les molécules gazeuses ou liquides qui sont mises en contact avec la surface d'adsorbant [33,34].

Dans le phénomène d'adsorption, le solide sur lequel les molécules gazeuses ou liquides se fixent est dit "adsorbant" alors que le gaz ou le liquide est dit "adsorbat" [34].

Le détachement des molécules adsorbées est le phénomène inverse de l'adsorption aussi dit la désorption [34].

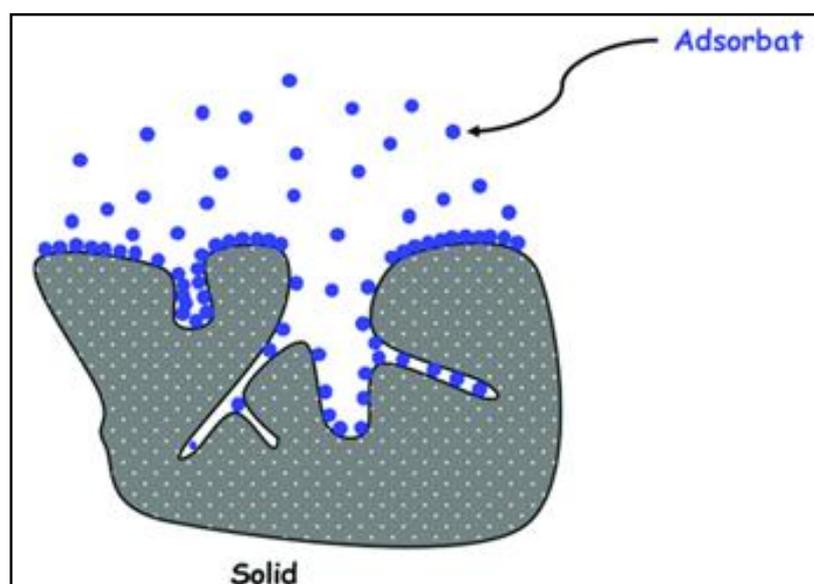


Figure 07 : Le phénomène d'adsorption

III. Facteurs caractérisant l'adsorbat [2]

La capacité de rétention d'un adsorbat est fonction de [35] :

- L'énergie de liaison.
- La structure et la taille des molécules.
- La solubilité.
- La concentration.

IV. Facteurs caractérisant l'adsorbant [2]

L'adsorbant est caractérisé par plusieurs propriétés, les plus importantes sont :

- La surface spécifique.
- La structure de l'adsorbant.
- La polarité.

V. Types d'adsorption

Le procédé d'adsorption se fait selon divers processus plus ou moins intenses, on distingue la chimisorption et la physisorption [34].

V.1. La chimisorption

V.1.1. Définition

La chimisorption, aussi nommée l'adsorption chimique, est un phénomène irréversible qui résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat [36]. Elle se développe à des températures très élevées et met en jeu des enthalpies de transformation importantes [36]. Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre le système (adsorbant-adsorbât) [37].

On est alors en présence d'une formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant [36]. Donc les molécules adsorbées subissent des changements dans leurs structures chimiques [38].

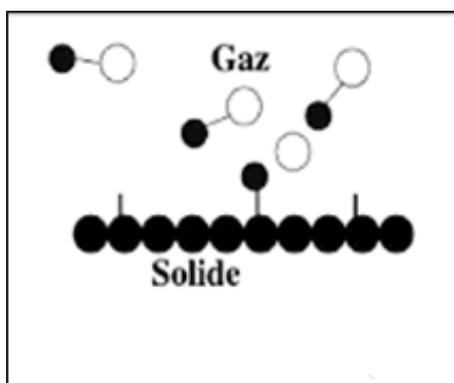


Figure 08: La chimisorption

V.1.2. Caractéristiques

Parmi les caractéristiques de l'adsorption chimique on distingue :

- Difficile.
- Des liaisons chimiques covalentes, ioniques.
- Des énergies de liaison fortes.
- L'irréversibilité.
- Type de couche est mono-moléculaire.
- Une chaleur d'adsorption élevée varie de 100 à 500 KJ/mol.

V.2. La physisorption

V.2.1. Définition

La physisorption ou l'adsorption physique, un procédé physique réversible, rapide et peu spécifique qui résulte des interactions faibles entre les entités gazeuses ou liquides et la surface solide, est limitée par les phénomènes de diffusion [2]. Elle est favorisée par une baisse de température et peut se faire en monocouche ou multicouches [38].

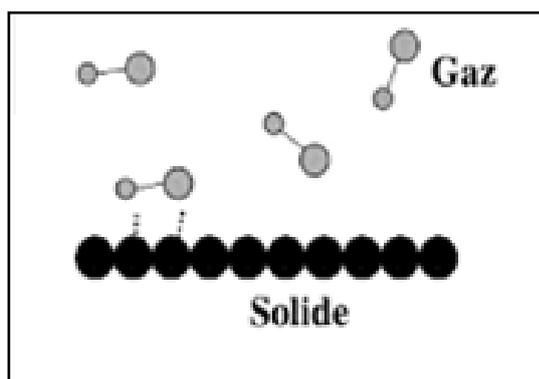


Figure 09: La physisorption

V.2.2. Caractéristiques

Parmi les caractéristiques de l'adsorption physique on distingue :

- Facile et complète.
- Des liaisons de type Van der Waals.
- Des énergies de liaison faibles.
- La réversibilité.
- Type de couche est poly-moléculaire.
- Une chaleur d'adsorption varie de 5 à 40 KJ/mol [38].

VI. Mécanisme d'adsorption

Il s'agit du transfert de la phase gazeuse ou liquide qui contient l'adsorbât vers la surface de la phase solide avec rétention des solutés à la surface du l'adsorbant [39]. Ce mécanisme se déroule principalement en trois étapes [40].

VI.1. Diffusion inter-granulaire[37]

Aussi dite diffusion externe, elle représente le transfert des molécules du soluté du sein de la solution vers l'interface externe des grains adsorbantes. Ce transfert se produit rapidement et dépend des conditions hydrodynamiques d'écoulement du fluide sur un lit d'adsorbant [2, 39,40].

VI.2. Diffusion intra-granulaire

Les molécules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe de l'adsorbant, ensuite vers les sites actifs, ce processus est lent et est influencé par le gradient de la concentration de l'adsorbat [2,37].

VI.3. Interaction d'adsorption

C'est une étape très rapide. Au contact des sites actifs d'adsorption, les molécules du soluté sont fixées et considérées comme immobiles sur la surface intérieure poreuse de l'adsorbant [39,40].

VII. Adsorption en phase liquide[12]

Après plusieurs suppositions et théories, ils ont finalement proposés la relation entre la quantité adsorbée au moment d'équilibre et sa concentration résiduelle, elle est exprimée par l'équation suivante [41] :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (01)$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mole/g).

C_0 : Concentration initiale de la solution (mol/L).

C_e : Concentration à l'équilibre de la solution (mol/L).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

VII.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation des quantités adsorbées de soluté à l'équilibre en fonction des concentrations du même soluté aussi à l'équilibre. Chaque système est défini par son isotherme d'adsorption.

Selon la forme de l'isotherme, le type d'adsorption (mono- moléculaire ou poly-moléculaire), l'orientation des molécules adsorbées et l'existence du palier sur les isothermes[12],ils ont proposés en 1960 principalement quatre types d'isotherme d'adsorption nommés [2,42] :

- ✓ S (Sigmoide).
- ✓ L (Langmuir).
- ✓ H (Haute affinité).

✓ C (Partition constante).

VII.1.1. Modèle d'adsorption de type S

- Graphiquement, il présente pour les concentrations faibles, une concavité tournée vers le haut.
- Les liaisons sont de type Van Der Waals. Dans ce cas les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules.
- Cet arrangement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme par l'intermédiaire c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

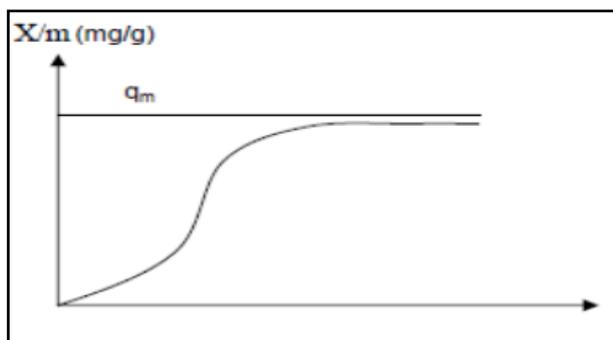


Figure 10 : Isotherme de type S

VII.1.2. Modèle d'adsorption de type L

- La représentation graphique des courbes de type L est une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres.
- Les molécules sont liées par des forces d'attraction faibles. Elles sont adsorbées à plat ce qui minimise leur attraction latérale.
- L'adsorption des molécules isolées dans ce cas est considérée comme forte et leurs interactions latérales sont plus ou moins négligeables.

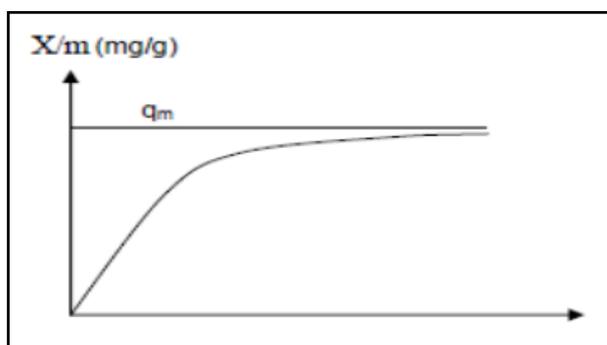


Figure 11 : Isotherme de type L

VII.1.3. Modèle d'adsorption de type H

- Le début de l'isotherme représente presque une droite. Les quantités adsorbées sont très importantes lorsque les concentrations du soluté sont quasiment nulles dans la solution.
- Les interactions présentes entre les molécules adsorbées sont chimiques et très fortes.
- Le type H est observé lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir du soluté.

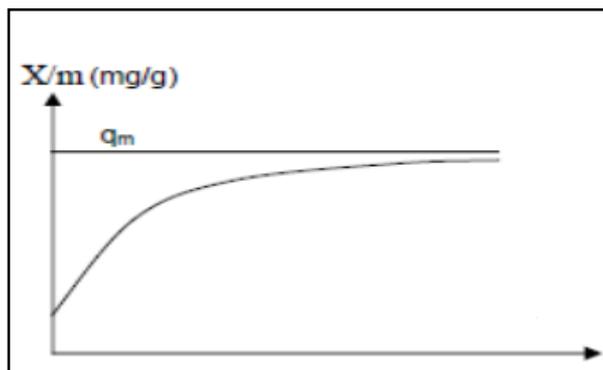


Figure 12 : Isotherme de type H

VII.1.4. Modèle d'adsorption de type C

- Les isothermes de classe C représentent une droite linéaire jusqu'à un palier.
- La partie initiale est verticale ce qui décrit une partition constante du soluté entre la solution et l'adsorbant et montre que le nombre de sites inoccupés reste constant tout au long le processus d'adsorption.
- Le type C est observé quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts par le solvant.

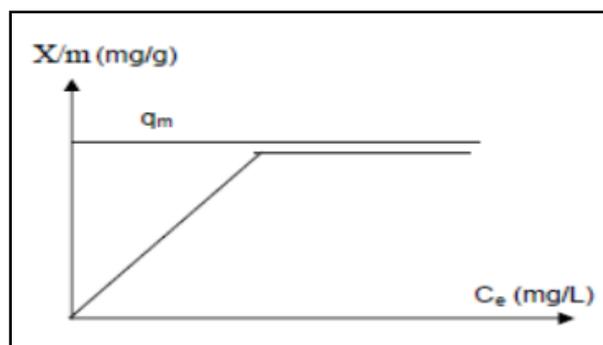


Figure 13 : Isotherme de type C

VII.2. Modélisation d'isothermes d'adsorption

Il y a plusieurs lois théoriques et empiriques pour l'étude de l'adsorption et pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant retenue et la concentration sur laquelle a eu

lieu [43], tels que Langmuir Freundlich, Temkin, Elovitch, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson, Toth [12,44-47] ...etc. Ces modèles nous permettent de déterminer les caractéristiques et les propriétés du système adsorbant-absorbât. Parmi les modèles les plus fréquemment utilisés, on distingue :

VII.2.1. Modèle de Langmuir

En 1918, Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre [37,48]. Sa théorie qui repose sur quatre hypothèses a permis l'étude du phénomène d'adsorption[5]. Langmuir a supposé qu'à la surface d'un solide :

- ✓ L'adsorption se produit en mono couche.
- ✓ L'adsorption se produit sur des sites de fixation possèdent une énergie identique.
- ✓ Il n'existe aucune interaction latérale entre les molécules adsorbées.
- ✓ La réaction est réversible

Le modèle de Langmuir est donné par la relation suivante [12,49] :

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

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

Q_m : Quantité adsorbée maximale par unité de masse de l'adsorbant, aussi dite capacité d'adsorption (mg/g).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

K_L : Constante d'équilibre de Langmuir (L/g).

Les développements de cette équation conduisent à des formes linéaires [12,50]. Il existe cinq formes linéaires de l'isotherme de Langmuir, sont les suivant :

Langmuir I est exprimé par l'équation suivante :

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

- ✓ La pente de l'isotherme Langmuir I nous permet de quelque sorte expliquer le mécanisme qui se déroule. Il y a deux cas selon la valeur de $\left(\frac{1}{K_L Q_m} \right)$ [51,52] :

$\frac{1}{K_L Q_m} < 1$: Fixation des molécules sous forme de plusieurs couches.

$\frac{1}{K_L Q_m} > 1$: La majorité des sites d'adsorption sont occupés par une seule molécule.

Langmuir II est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e \quad (04)$$

Langmuir III est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m - \left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{Q_e}{C_e} \quad (05)$$

Langmuir IV est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = K_L Q_m - K_L Q_e \quad (06)$$

Langmuir V est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_e} = (K_L Q_m) \frac{1}{Q_e} - K_L \quad (07)$$

❖ Parmi les cinq formes Langmuir I et II sont les plus répandus.

R_L est une constante adimensionnelle appelée le facteur de séparation, c'est une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir qui peut être exprimé par [53] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (08)$$

On distingue les cas suivants :

$R_L = 0$: L'adsorption est irréversible.

$0 < R_L < 1$: L'adsorption est favorable.

$R_L = 1$: L'adsorption est linéaire.

$R_L > 1$: L'adsorption est défavorable.

VII.2.2. Modèle de Freundlich

C'est une loi semi-empirique utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption [37,54]. Elle donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides [55]. L'adsorption est supposée se produire sur des surfaces hétérogènes et avec une distribution de chaleur non-uniforme[12].

La loi du modèle de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (09)$$

Avec :

Q_e :Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_e :Concentration à l'équilibre (mg/l).

K_f : Constante d'équilibre qui représente la capacité d'adsorption de l'adsorbant (g/g) [56].

$\frac{1}{n}$: Constante de Freundlich caractéristique de l'affinité adsorbant-adsorbant [56] qui indique si l'adsorption est favorable [12], où :

$\frac{1}{n} < 1$: Adsorbant avec une grande efficacité.

$\frac{1}{n} > 1$: Adsorbant avec une faible efficacité.

La forme linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

✓ En traçant $(\log Q_e)$ en fonction de $(\log C_e)$, on obtient une droite de pente $(\frac{1}{n})$ et d'ordonnée à l'origine $(\log K_f)$.

VII.2.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich 1947 [52,57] tient compte du fait qu'il y a une distribution d'énergie appliquée sur une surface hétérogène [5]. Cette isotherme permet d'une part d'estimer les caractéristiques de porosités apparentes et d'autre part de déterminer l'énergie libre d'adsorption [52,58] la formule empirique du modèle de (D-R) est donnée par l'expression suivante :

$$Q_e = Q_m e^{(-\beta)} \quad (11)$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

Q_m : La quantité adsorbée pour former une monocouche (mg/g).

β : Constante dépend de l'énergie de l'adsorption (mol^2/KJ^2) [5].

ε : Potentiel de Polanyi, qui peut être calculé en utilisant l'équation [5]:

$$\varepsilon = R.T. \ln \left[1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right] \quad (12)$$

La linéarisation de ce modèle s'écrit sous la forme [5]:

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

L'énergie libre d'adsorption E (KJ/mol) qui donne les caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorption [59]. Elle est exprimée comme suit [60-62] :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (14)$$

On distingue les cas suivants :

$E < 8$: Le processus d'adsorption est de nature physique.

$8 < E < 16$: Le processus suit une adsorption par échange d'ions.

$E > 16$: Le processus est dominé par la diffusion intra-particulaire.

VII.2.4. Modèle de Temkin

Temkin a supposé dans cette isotherme qu'un ensemble des molécules de la couche de recouvrement subit une diminution de sa chaleur d'adsorption linéairement liée avec le recouvrement, cela peut être expliqué par la diminution des interactions entre les espèces dans le système adsorbat-adsorbant. L'adsorption dans ce cas est généralement caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface [52]. Le modèle de Temkin est présenté par l'équation suivante [63] :

$$Q_e = \frac{R.T}{b_T} \ln(A_T \cdot C_e) \quad (15)$$

Où :

Q_e :Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

C_e :Concentration résiduelle(mg/L).

A_T :Constante d'équilibre de Temkin(L/mg).

b_T :Variation de l'énergie d'adsorption de Temkin($J. g/mol. mg$).

R :Constante de gaz parfaits($J/ mol. K$).

T :La température absolue (*Kelvin*).

La linéarisation de l'isotherme de Temkin a pour équation :

$$Q_e = \frac{R.T}{b_T} \ln A_T + \frac{R.T}{b_T} \ln C_e \quad (16)$$

- ✓ Le tracé de la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la fonction logarithmique de leurs concentrations résiduelles nous permet de déduire la variation de l'énergie d'adsorption (b_T) et la constante d'équilibre de Temkin(A_T).

VIII. Thermodynamique

La fixation d'un composé chimique adsorbable sur une surface d'un solide adsorbant peut être considérée comme un équilibre entre deux réactions, l'adsorption de ce composé et sa désorption. L'étude thermodynamique reflète de ce processus plusieurs caractères, tels que la spontanéité, le type de réaction et l'ordre entre les composantes du système.

Des paramètres thermodynamiques permettent de déterminer ces caractères tels que l'enthalpie qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface

absorbante, l'entropie qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface et L'énergie de Gibbs [43,64].

L'étude thermodynamique de phénomène d'adsorption peut être effectuée en traçant $\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$, à partir de ce tracé on peut estimer les paramètres thermodynamiques.

L'énergie de Gibbs, aussi appelé énergie libre est composée de deux termes, l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS), l'énergie de Gibbs est exprimée par la relation suivante[43] [64] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (17)$$

Où :

ΔG : L'énergie de Gibbs (KJ/mole).

ΔH : L'enthalpie (KJ/mole).

T : La température (Kelvin).

ΔS :L'entropie(KJ/K).

À moment d'équilibre, on écrit :

$$\Delta G^\circ = -RT\ln(K_d) \quad (18)$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits (J/mole.K).

K_d : Le coefficient de partage ou de distribution, déterminé à partir de l'expression :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (19)$$

À partir de la relation de Gibbs-Helmhotz et la relation de Van'tHoff, on obtient la relation d'Eyring :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (20)$$

La droite $\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$ obtenue permet de connaître la valeur de l'entropie standard qui indique le degré de désordre à l'interface adsorbant-adsorbat, la valeur de l'enthalpie standard qui renseigne sur le caractère exothermique ou endothermique [43, 65,66]. Et on peut également déduire la valeur de l'énergie de Gibbs qui nous renseigne sur la nature spontanée de ce processus.

IX. Cinétique

Le procédé de fixation par adsorption atteint généralement son équilibre rapidement après la diffusion des molécules. Mais, peut se prolonger sur des temps très longs [67,68].

L'intérêt du suivi de la cinétique de réaction au cours de l'adsorption est la détermination des concentrations des substances étudiées dans le système adsorbant-adsorbant en fonction du temps.

IX.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

A l'instant des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption [2], parmi eux, on cite les modèles suivants :

IX.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre

Ce modèle est aussi appelé l'équation de Lagergren [69], il est basé sur deux suppositions suivantes [5]:

- L'adsorption, dans ce cas, est considéré comme réversible.
- La sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre

Ce modèle est régi par l'équation :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (21)$$

L'intégration de cette équation donne [70] :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_1 \cdot t \quad (22)$$

Avec :

Q_e : Capacités d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Q_t : Capacités d'adsorption à l'instant t (mg/g).

t : Temps (min).

k_1 : Constante de vitesse du modèle de la cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Si la représentation graphique de $(\log(Q_e - Q_t))$ en fonction du temps est une droite donc le modèle du pseudo-premier ordre décrit correctement la cinétique d'adsorption.

IX.1.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Egalement nommé l'équation de Ho et Mc Kay. Le formalisme de ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (23)$$

La forme linéaire de l'équation de Ho et Mc Kay est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (24)$$

Où :

Q_e : Capacités d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Q_t : Capacités d'adsorption à l'instant t (mg/g).

t : Temps (min).

k_2 : Constante de vitesse du modèle de la cinétique du pseudo-second ordre ($mg/g.min$).

La validité de ce modèle est confirmée par l'obtention d'une droite de $(\frac{t}{Q_t})$ en fonction du temps [71,72].

X. Facteurs influençant sur l'adsorption[12]

Il existe une variété de paramètres qui peut influencer le processus de la fixation du liquide ou gaz sur l'interface solide, citant les plus importants :

- Température
- Nature de l'adsorbant
- Structure de l'adsorbant
- Polarité
- Natures de l'adsorbat
- Surface spécifique

XI. Application

Les phénomènes d'adsorption sont opérationnels dans les systèmes physiques, biologiques, et chimiques [73,74] et sont utilisés dans une large variété d'activités telles que la catalyse de contact, la décoloration des liquides, le raffinage des produits pétroliers, la purification des eaux et même le séchage et désodorisation des gaz [75].

XII. Conclusion

Ce chapitre récapitule les points essentiels concernant le phénomène de l'adsorption et ces différentes utilisations dans presque tous les domaines. A cause de l'importance de l'adsorption les recherches s'orientent récemment vers ce genre de précédés.

Chapitre III : Hydroxyde double lamellaire

I. Introduction

Les matériaux argileux sont parmi les minéraux les plus connus [76-78]. Le nom d'argile vient du grec (Argos) blanc qui désigne un matériau de couleur blanchâtre, elles ont plusieurs utilisations dans différentes industries à cause de leurs propriétés intéressantes, elles sont parmi les minéraux les plus communs sur la terre.

Il existe deux grands types d'argiles :

- le Kaolin.
- les argiles gonflantes, qui sont appelées ainsi, en raison de leurs contenances en eau structurale, qui varie en fonction de l'état d'hydratation de l'argile [79].

Parmi ces argiles on distingue deux types d'argile gonflante :

- a. les argiles cationiques : sont très répandues dans la nature, telles que les phyllosilicates octaédriques.
- b. les argiles anioniques : existent rarement en nature. Mais elles sont facilement synthétisées au laboratoire, et représentent les mêmes caractéristiques que les argiles cationiques [80].

II. Définition

Argile anionique (matériau model) ou hydrotalcite (matériau naturel), également connue sous le nom d'hydroxyde double lamellaire (HDL), sont au contraire rares et le plus souvent obtenues par synthèse [81,82]. Ces matériaux ont été synthétisés pour la première fois par Feitknecht dans les années 30 [83,84].

Le terme (HDL) est utilisé pour désigner les hydroxydes doubles lamellaires, les composés lamellaires constitués de couches principales chargées positivement dites feuillets, formées par deux types de cations métalliques, contenant généralement des cations divalents et trivalents, et d'anions intercalés dans la structure lamellaire hydratée ou domaine inter-lamellaire. Les anions intercalés sont faiblement liés et sont généralement échangeables.

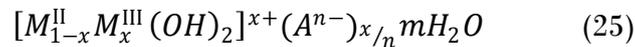
La neutralité électrique globale des HDLs est due à la présence d'espèces anioniques échangeables (A^{n-}) accompagnées par des molécules d'eau (mH_2O) dans l'espace inter-lamellaire [85].

Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [86].

III. Formule

III.1. Formule chimique

Dans la formule générale, on trouve deux entités, le feuillet chargé et l'espace inter-foliaire, la formule est représentée par [87-90], (M) qui est lié directement à la structure du feuillet et (A) qui influence l'espace inter-lamellaire :



Avec :

M^{II}, M^{III} : Représentent respectivement, les cations divalents et trivalents qui forment le feuillet.

A^{n-} : Représente l'anion intercalé de valence n, situé dans l'espace inter lamellaire.

n : La charge de l'anion.

m : Le nombre de molécule d'eau avec $m = 1 - \frac{3}{x}$ [91].

x : La fraction du cation trivalent dans la structure.

III.1.1. Le rapport x

La valeur de l'entité x représente la fraction du cation M^{III} (cation trivalent), et définie selon la relation :

$$x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}} = \frac{x}{(1-x)+x} \quad (26)$$

La valeur $x_{\text{feuille}}t$ est généralement comprise entre (0,2-0,33) [90,92] pour un HDL avec une composition stœchiométrique.

✓ La densité de charge des feuillets est proportionnelle au rapport x.

Le tableau montre les différentes valeurs du rapport molaire et du rapport x (rapport du cation trivalent dans la structure), ainsi que leur influence sur la symétrie, avec a_0 : la distance entre deux atomes adjacents

Tableau 08 : les diverses symétries liées aux variations du rapport molaires et rapport x.

Rapport R	Rapport x	Symétrie	Superstructure
1/1	1/2	Orthorhombique	$a = a_0, b = a_0\sqrt{3}$
2/1	1/3	Hexagonale	$a = a_0\sqrt{3}$
3/1	1/4	Hexagonale	$a = 2a_0$
6/1	1/7	Hexagonale	$a = a_0\sqrt{7}$
8/1	1/9	Hexagonale	$a = 3a_0$

III.1.2. Le rapport R

R est le rapport molaire des différents types de cations divalents et trivalents qui est définie comme :

$$R = \frac{M^{II}}{M^{III}} \quad (27)$$

$$x = \frac{1}{(1+R)} \quad (28)$$

- La valeur du rapport ($R = \frac{M^{II}}{M^{III}}$) varie généralement entre 1 et 5 [93].
- La charge du feuillet, la capacité d'échange anionique ainsi que la surface disponible par unité de charge sont directement liées au rapport molaire R [93].

IV. Structure

Les principaux minéraux argileux de type anionique peuvent être classés en se basant sur les points suivants [94] :

- Composition chimique des feuillets.
- L'espace inter feuillet.
- Ordre d'empilement des feuillets.

Les matériaux lamellaires sont constitués d'un réseau hôte qui correspond à des feuillets minéraux bidimensionnels et d'un espace inter-feuillet, les feuillets peuvent être disposés selon un motif de maille hexagonale ou rhomboédrique.

- 2H : répétition de deux couches avec un empilement hexagonal.
- 3R : répétition de trois couches avec un empilement rhomboédrique.

IV.1. HDL naturelle

La structure de base des hydroxydes doubles lamellaires dérive de celle de type brucitique $Mg(OH)_2$, telle que dans chaque feuillet est formé par une superposition d'octaèdre (une continuité des couches octaèdres empilées le long de l'axe des Zs pour une structure tridimensionnelle), dans chaque octaèdre, 6 ions OH^- entourent le cation Mg^{2+} qui est situé dans le centre de la maille.

Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes selon le type structural CdI_2 et chaque ion hydroxyde est partagé entre trois octaèdres (Wang et al., 2004), ces octaèdres, dites octaèdres hydroxydes, sont légèrement aplatis le long de la direction d'empilement (z) de telle sorte que la symétrie s'apparente davantage à $D3d$ plutôt que Oh .

Cette légère distorsion ne change en rien la symétrie hexagonale de la maille et le groupe d'espace de la brucite est alors $P-3m1$ [95].

L'hydrotalcite naturelle portant la formule chimique $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ [77,81], est le composé modèle de cette famille de matériaux.



Figure 14 : L'hydroxalcite naturelle

IV.2. HDL synthétique

Ces composés découlent d'hydroxydes naturels (l'hydroxalcite de formule chimique $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$) à feuillets neutres : $Mg(OH)_2$ et $Al(OH)_3$ plus des espèces négatives à titre d'exemple les ions carbonates CO_3^{2-} qui se forment facilement dans la nature à partir de CO_2 .

D'une façon générale, La structure des HDLs est constituée d'un empilement de feuillets de type brucite $[(M^{II}, M^{III})(OH)_2]$ formés par association de plusieurs octaèdres $[(M^{II}, M^{III})(OH)_6]$ à arêtes communes de façon coplanaire [96].

Dans les hydroxydes doubles lamellaires, la substitution d'une fraction du métal divalent dans l'hydroxalcite par un métal trivalent, entraînant ainsi une charge positive variable du feuillet qui forme un excès de charge.

La neutralisation de la structure et la compensation de cet excès se fait par la transformation en structure lamellaire dans laquelle les feuillets sont séparés les uns des autres par un espace nommé espace inter-foliaire constituée d'anions compensateurs, l'arrangement de l'espace inter feuillet est complété par les molécules d'eau.

Le seul changement entre les feuillets des structures HDL et de la structure brucite concerne la substitution des cations des deux types

L'insertion des anions et la présence des molécules d'eau entre les feuillets et permettent l'électron neutralité de l'édifice [97].

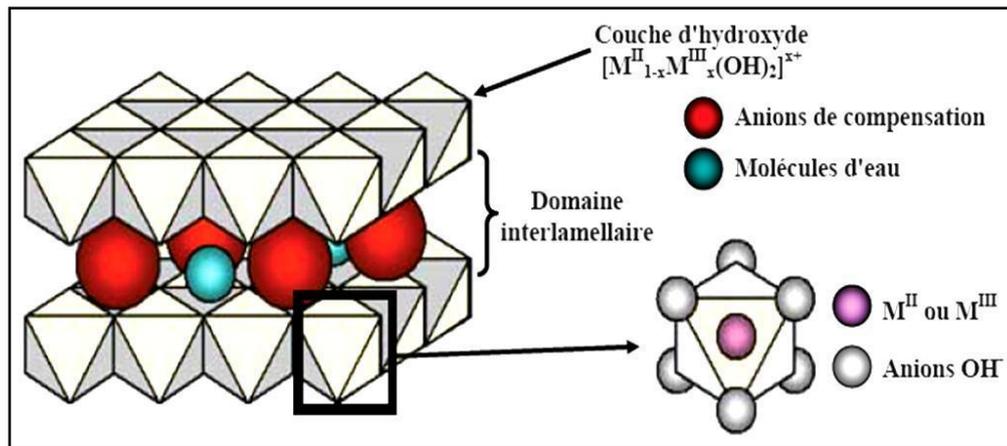


Figure 15 : L'empilement des différentes phases HDL

IV.3. Poly-types d'HDL

IV.3.1. Les poly-types

Il a été montré que la nature de l'anion influence la symétrie de l'espace inter-feuillet et par conséquent, les poly-types possibles.

IV.3.1.1. Poly-type 3R

La maille élémentaire est alors constituée de trois feuillets et le paramètre de maille c est égal trois fois l'espacement basale du feuillet $d = c/3$.

Les phases HDL synthétiques sont des poly-types 3R (répétition de trois couches avec une symétrie rhomboédrique) qui appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m$ [98].

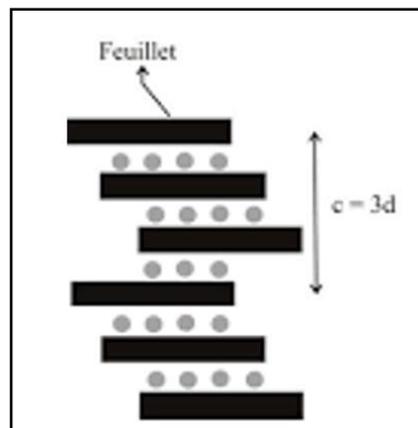


Figure 16 : Poly-type 3R

IV.3.1.2. Poly-type 2H

La maille élémentaire est constituée de deux feuillets et le paramètre de maille c est égale deux fois l'espacement basale du feuillet $d = c/2$

Le poly-type noté 2H appartient au groupe d'espace $P63mmc$ [98].

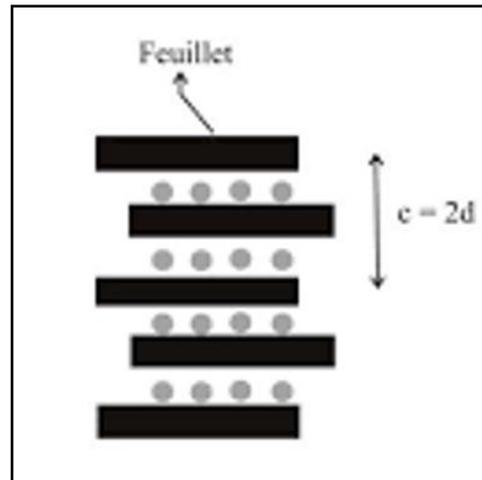


Figure 17 : Poly-type 2H

Le tableau démontre la cristallisation de deux argiles anioniques Pyroaurite et Sjogrenite.

Tableau 09 : exemples d'empilement de certaines phases HDL.

<i>Nom</i>	<i>Formule</i>	<i>Poly-type</i>
<i>Pyroaurite</i>	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]CO_3, 4H_2O$	3R
<i>Sjogrenite</i>	$[Mg_6Fe_2(OH)_{14}]CO_3, 5H_2O$	2H

IV.3.1.3. Poly-type 1H

Une troisième séquence d'empilement décrite dans la littérature [98] noté 1H ou la maille et une répétition d'une seule couche selon une séquence d'empilement hexagonale, ce poly-type est lié à une variété d'hydroxyde double lamellaire hautement hydraté.

À titre d'exemple, il a été aussi reporté un troisième poly-type naturel dans des phases Mg/Al qui contient des anions sulfate (SO_4^{2-}) et des cations sodium (Na^+) [99].

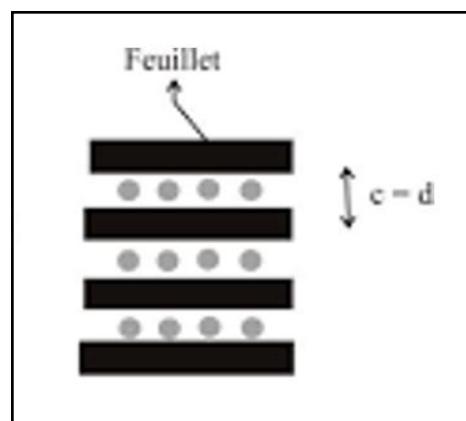


Figure 18 : Poly-type 1H

Remarque :

- Il est possible de moduler le poly-type d'un cristal par des traitements appropriés [100,101].
- Il faut également noter que l'empilement des feuillets s'éloigne également de l'idéalité avec la présence de poly-types [102].

Le tableau montre quelques HDLs et leur séquence d'empilement

Tableau 10 : poly-types des diverses phases d'HDL.

<i>Nomenclature</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Poly-type</i>
<i>Hydrotalcite</i>	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	3R
<i>Manasseite</i>	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	2H
<i>Meixnerite</i>	$[Mg_6Al_2(OH)_{12}][CO_{0,5}, 4H_2O]$	3R
<i>Quintinite</i>	$[Mg_4Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	2H/3R
<i>16.5A Phase</i>	$[Mg_8Al_4(OH)_{24}][(CO_3)(SO_4), 6H_2O]$	1H
<i>18.5A Phase</i>	$[Mg_8Al_4(OH)_{24}][(CO_3)(SO_4), 13H_2O]$	1H
<i>Wermlandite</i>	$[Mg_7(Al_{0,57}Fe_{0,43})_2(OH)_{18}][Ca_{0,6}Mg_{0,4}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$	2H
<i>Pyroaurite</i>	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}][CO_3, 4,5H_2O]$	3R
<i>Reevesite</i>	$[Ni_6Fe_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	3R
<i>Takovite</i>	$[Ni_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	3R

IV.3.2. Paramètres de la maille

D'après la littérature, les hydroxydes doubles lamellaires cristallisent en deux types de système cristallin, rhomboédrique ou hexagonale de paramètres c et a [98].

Ces paramètres correspondent respectivement à la périodicité dans le feuillet et de poly-type de ces feuillets. Ces derniers dépendent de la composition totale et la nature des cations existantes dans le feuillet et de l'anion intercalé dans l'espace inter-lamellaire. Chacun des paramètres influence directement une des deux parties bien distinctes de la structure

IV.3.2.1. Paramètre a

Aussi nommé paramètre cristallin, il est utilisé pour décrire la maille élémentaire ou multiple, le paramètre (a) désigne la distance entre deux cations adjacents qui est directement lié à la distance intermétallique

IV.3.2.2. Paramètre c

Le paramètre cristallin des systèmes réticulaires sont en général différents les uns des autres, puisque il est lié à l'empilement des feuillets et donc à la nature de l'anion intercalé.

Ce paramètre correspond aux anions intercalés dans l'espace inter-lamellaire. Aucune précaution n'ayant été prise pour éviter leur présence au cours de la synthèse

Il est décrit selon le poly-type et du nombre de couches répétées, il peut être :

- Trois fois l'espace basal du feuillet si le poly-type est 3R
- Deux fois l'espace basal du feuillet si le poly-type est 2H
- Egale à l'espace basal du feuillet si le poly-type est 1H

Le tableau montre la formule chimiques de quelques phases HDLs et leurs paramètres cristallins.

Tableau II : la formule générale, symétrie et paramètres a et c de la maille pour certains HDLs.

<i>Nomenclature</i>	<i>Formule</i>	<i>Empilement</i>	<i>a (nm)</i>	<i>c (nm)</i>
<i>Hydrotalcite</i>	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	3R	0,3054	2,281
<i>Manasseite</i>	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	2H	0,310	1,56
<i>Pyroaurite</i>	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}][CO_3, 4,5H_2O]$	3R	0,3109	2,341
<i>Takovite</i>	$[Ni_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	3R	0,3025	2,259

La cohésion de la structure est résultante, des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, d'un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, les anions inter-feuillets et les groupements hydroxyles, qui sont généralement plus fortes que les forces de cohésion entre feuillets [103].

Les deux types de liaisons qui assurent la cohésion de la structure [77, 104,105] :

- Les liaisons covalentes dans les feuillets, qui sont des liaisons fortes
- Les liaisons hydrogènes entre les espèces présentes dans l'espace inter feuillet (entre elles) et avec les hydroxyles des feuillets.

V. Composition

Ces matériaux lamellaires de type argileux anionique possèdent une composition exceptionnellement flexible, qui peut être classée en se basant sur les points suivants [94] :

- Composition chimique des feuillets
- L'espace inter feuillet
- Ordre d'empilement des feuillets.

La variation de la composition du feuillet ou les espèces anioniques de l'espace inter-feuillet produit une large diversité d'HDLs avec des nouvelles propriétés.

V.1. Feuillet

Le but de certain HDLs est la possibilité de modifier et de conférer des propriétés physicochimiques particulières au matériau, ainsi, les possibilités sont diverses.

Une grande variété de métaux divalents et trivalents peut être combinée pour former des feuillets, les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium [106]. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés [107,108].

V.1.1. Nature des cations

La littérature a été toujours abondante concernant les différentes compositions des feuillets de type HDL [109].

Les cations métalliques ayant des rayons ioniques similaires sont facilement associés dans le feuillet [110]

La formule abrégée de la composition du feuillet est : $[M^{II}, M^{III}]$

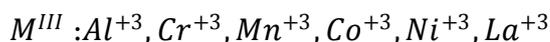
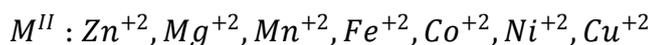


Tableau I2 : Quelques combinaisons d'HDL à l'état naturelle et par synthèse.

<i>Cation métallique divalent</i>	<i>Cation métallique trivalent</i>				
	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Ga</i>
<i>Mg</i>					
<i>Ni</i>					
<i>Zn</i>					
<i>Cu</i>					
<i>Co</i>					
<i>Mn</i>					
<i>Fe</i>					
<i>Ca</i>					



Argile anionique naturelle

Argile anionique synthétique

La liaison ($M^{III} - O - M^{III}$) est hautement défavorable en termes de répulsions électrostatiques, mais inévitable [111,112].

L'augmentation de la concentration des cations trivalents dans le feuillet s'accompagne d'une des-hydroxylation, gardant la charge globale constante, de telle sorte que la quantité d'anion inter-foliaire n'évolue pas [113,114].

V.1.2. la répartition des M^{II} et M^{III}

Généralement, les cations divalents et trivalents dans les feuillets des HDLs sont désordonnés, cette répartition est valable à longue distance pour un rapport $R = 2$

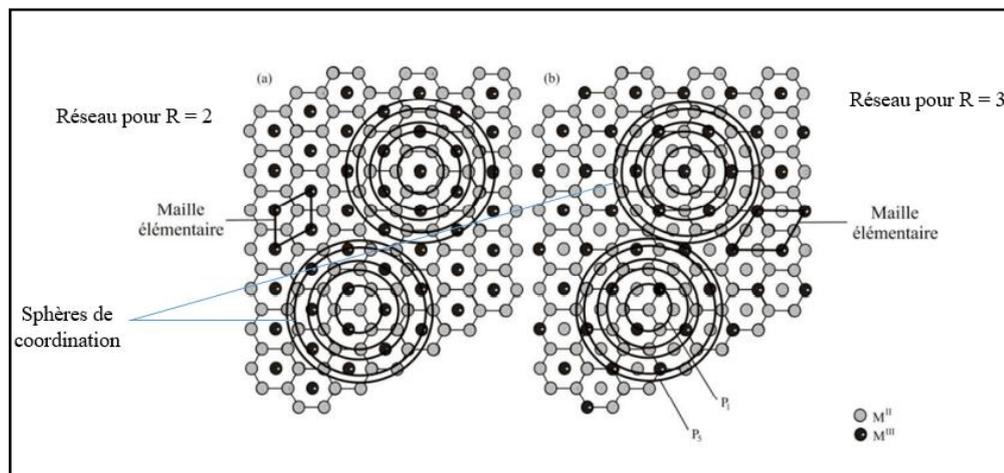


Figure 19 : La répartition des atomes, des mailles et des sphères de coordination pour deux rapports molaires différents [56]

V.2. Espacement inter-feuillet

Cette région est également appelée « espace de Van der Waals ». Une description structurale précise de l'espace inter-foliaire est difficile puisque les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, donc, cet espacement est généralement un milieu fortement désordonné [110, 115,116].

Ce domaine comprend les anions compensateurs et il est défini par la nature des anions qui le constituent. La distance inter-foliaire peut varier d'environ 3 Å à plus de 40 Å.

Il y a plusieurs paramètres qui peuvent influencer l'espacement inter-foliaire, à titre d'exemple :

- la symétrie de l'anion
- son orientation
- sa charge
- la structuration et la quantité d'eau

V.2.1. Nature d'anion

Aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions, mais d'un point de vue plus expérimental, il est primordial que l'espèce soit chargée et stable dans les conditions opératoires.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'intercaler dans ce domaine [117] :

- Anions simples : CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-}
- Halo-complexes : $(NiCl_4)^-$, $(CoCl_4)^-$, $(IrCl_6)^{2-}$
- Cyano-complexes : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$
- Oxo complexes : $[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)_2]^{2-}$, $MoO_2(O_2)C_4H_2O_6]^{4-}$
- Ligands macrocycliques: métallo-porphyrines, métallo-phtalacyanines...
- Oxo-métallates: chromate, vanadate, molybdate...
- hétéro poly-oxo-métallates : $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$

Il peut aussi s'agir d'anions :

- Monovalents
- D'espèces organiques $(-C_6H_5SO_3)^-$, $(CH_3COO)^-$
- De polymères chargés ramifiés ou non, polyacrylate $[-CH_2 - CH(COONa)-]_n$
- Polystyrène sulfonate $[R - SO_2O-]_n$
- De molécules photo-actives (colorants),
- Molécules électro-actives (médiauteurs redox),
- De biomolécules naturelles (ADN, protéines)...

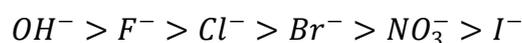
Dans le cas d'espèces organiques ou biomolécules, les matériaux obtenus sont alors des matériaux hybrides organiques/minérales ou bio-minérales

Selon Miyata, la constante d'équilibre de l'échange anionique varie selon l'ordre

Pour les ions divalents :



Et pour les ions monovalents :



Mais cet ordre varie selon la nature du HDL.

VI. Synthèse

Au cours de la découverte des hydroxydes doubles lamellaires, les chercheurs ont développés plusieurs et différentes méthodes pour synthétiser ces matériaux qui aident à moduler la composition et la morphologie de ces mêmes matériaux. Ce genre de matériaux peut être synthétisé par électrochimie, par procédés sol-gel, par mécano-chimie, par irradiation aux micro-ondes ou encore par d'autres méthodes

VI.1. Méthodes de synthèse d'HDL

Il y a deux voies de synthèse pour obtenir les hydroxydes doubles lamellaires, la voie directe qui consiste de la coprécipitation directe des phases HDL et la voie indirecte ce qui est le cas lors de l'échange anionique et la reconstruction.

VI.1.1. Voie directe

VI.1.1.1. La coprécipitation à faible super-saturation

C'est la méthode la plus courante pour synthétiser les hydroxydes doubles lamellaires, il s'agit de faire réagir des espèces basiques avec une solution d'un ensemble de sels en proportions définies maintenant le pH du mélange constant afin de former le matériau sous forme de précipité. Elle consiste à ajouter les réactifs simultanément avec des débits d'écoulement des solutions qui restent très faibles. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [77,82].

Pour cette méthode, il faut bien respecter les conditions de synthèse retenues, ce qui est le contrôle de la gamme de pH (entre 7 et 10), le contrôle thermique du mélange (la température peut varier entre 25°C et 70°C) et la vitesse d'ajout des solutions qui reste faible. Ces conditions de synthèse favorisent des structures mieux cristallisées.

Sans contrôle de pH, il peut se former des impuretés $M^{II}(OH)_2$ et ou $M^{III}(OH)_3$ et par conséquent un HDL probablement avec un rapport molaire indésirable [5,118].

Cette méthode donne des matériaux avec une bonne cristallinité et des particules de petite taille.

La réaction chimique se fait selon l'équation suivante :

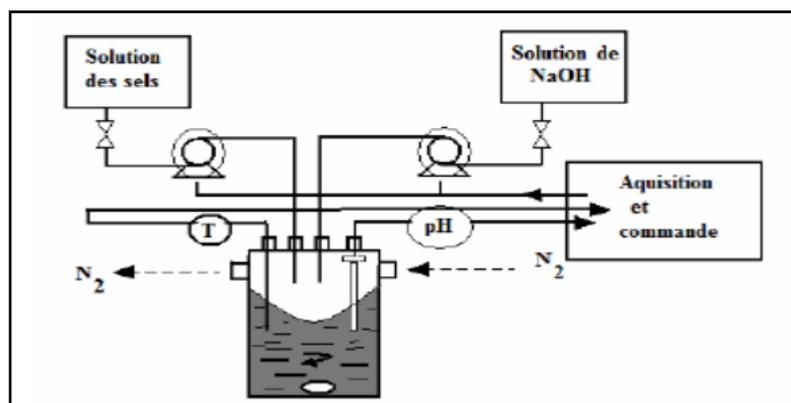
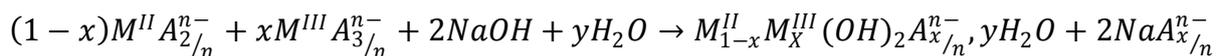


Figure 20 : Dispositif expérimentale de la synthèse d'HDL par Co-précipitation

VI.1.1.2. Coprécipitation a super-saturation élevée

Cette méthode s'effectue par l'ajout progressif d'une solution qui contient des nitrates métalliques aux agents de précipitation, le pH étant maintenu constat. Les matériaux

obtenus par cette voie de synthèse et dans ces conditions on obtient, en général, une pauvre cristallinité par rapport aux ceux obtenus par la coprécipitation à faible super saturation.

Généralement, il est inévitable d'avoir des hydroxy-sels ou des hydroxydes simples. Pour certains matériaux, il est impossible de former des phases HDL dans ces conditions de synthèse.

VI.1.2. Voie indirecte

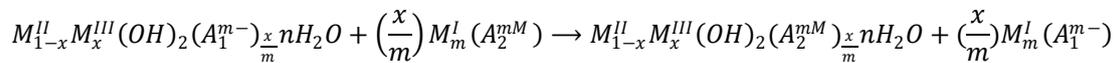
VI.1.2.1. Echange anionique

Dans ce mode de synthèse, on utilise un HDL précurseur et ces propriétés et capacités principales pour former le matériau. Les liaisons dans la structure des feuillettes sont rigides et restent conservées donc l'échange d'anions s'effectue au niveau d'espacement inter-feuillettes puisque les liaisons anions-feuillettes sont faibles. La cristallinité du précurseur est généralement conservée et avec peu de déformations.

L'obtention d'un matériau par échange se réalise en mettant l'HDL précurseur en suspension dans une solution contenant l'anion désiré à intercaler sous agitation tout au long de l'échange.

Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases qui ont une affinité faible.

La réaction de synthèse par échange anionique est réalisée selon l'équation :



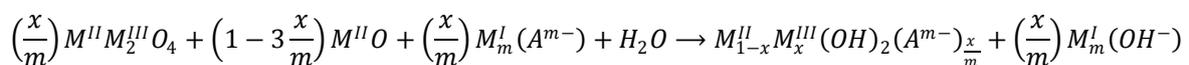
Plus l'anion est chargé et plus son rayon ionique est petit, plus la capacité d'échange est grande. Le choix du solvant peut aider à améliorer la distance inter-foliaire, et par conséquent, faciliter les échanges [119,120].

VI.1.2.2. Reconstruction

Les HDL ont des propriétés de régénération particulièrement intéressantes connues sous le nom l'effet mémoire. Cette méthode est aussi dite reconstruction après calcination

La calcination est un traitement thermique à des hautes températures, cela évacue les espèces inter-foliaires par évaporation et transforment alors la matrice en oxydes mixtes, donc il est nécessaire de connaître la température de calcination retenue. Cette méthode est utilisée quand l'anion est difficile à intercaler par échange anionique.

La réaction chimique se produit selon la réaction :



VI.2. Les facteurs influençant la synthèse

Il y a plusieurs facteurs qui influencent la formation des HDLs, citant :

- La différence entre les rayons ioniques des cations.
- La nature des cations et des anions.
- Le nombre de coordination.
- Le rapport molaire et les proportions des cations et des anions.
- La taille de la sphère de coordination.
- La méthode de synthèse utilisée.
- L'énergie de réticulation.
- L'affinité des anions et des cations avec eux.
- La vitesse d'écoulement des solutions.
- Le pH.
- La température.
- L'agitation.

VII. Propriétés

Les propriétés particulièrement intéressantes des hydroxydes doubles lamellaires sont la cause de leur pouvoir réactionnel, citant :

- Le pouvoir régénérateur ou 'Effet mémoire', cela permet la reconstruction de la structure après un traitement thermique dite calcination.
- Le pouvoir conducteur des HDLs comme étant des échangeurs anioniques
- La capacité d'intercalation d'une grande variété des molécules due à leur obtention d'une structure ouverte (caractère bidimensionnel)
- Le pouvoir d'immobilisation d'une grande quantité des molécules fonctionnelles compatibles avec le feuillet positif
- Une stabilité thermique jusqu'à 450°C, en augmentant la température plus de 450°C on obtient des nouvelles phases dites les oxydes mixtes
- Une grande surface spécifique, qui varie entre 50 – 80 m²/g, alors qu'elle dépasse 200 m²/g après leur calcination [121].
- Un grand pouvoir poreux
- Le caractère basique à cause des groupements $-OH$, $-O-$ et $-O^{2-}$, alors qu'elle peut avoir d'autres caractères après un greffage d'autres molécules
- Une vaste variabilité chimique avec une dispersion homogène

Il faut noter que la méthode et les conditions de synthèse peuvent être des grands facteurs de la détermination des propriétés finales de ces phases HDLs

VIII. Applications

La diversité des hydroxydes doubles lamellaires, leurs propriétés, leur grande variabilité chimique, leur stabilité thermique et leur capacité poreuse ont rendues l'industrie très vite intéressée à leurs domaines d'applications extrêmement variés

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être utilisés comme des adsorbants pour la dépollution et l'élimination des polluants, comme catalyseurs et précurseurs ou support de catalyseurs, comme électrolytes et conducteurs protoniques et comme agents antiacides et anti-pepsiniques, ils sont aussi utilisés comme des matrices d'immobilisation des biomolécules tel que les enzymes, comme précurseurs de matériaux magnétiques, tant que stabilisateurs de PVC et des retardateurs de flammes

IX. Conclusion

Ce chapitre tient compte à la diversité des domaines d'applications des HDLs et leurs propriétés intéressantes, le fait de leur faible coût, facilité de préparation et leur non-toxicité.

Chapitre IV : Applications biologiques

I. Les bactéries

I.1. Définition

Le nom bactérie désigne des micro-organismes unicellulaires appelés procaryotes ayant une petite taille qui varie typiquement entre 1 à 10 μm et entre 10-12 g en poids. Généralement, les bactéries ne vivent pas individuellement en suspension, mais en communautés complexes.

I.2. Composition d'une bactérie

Beaucoup d'espèces bactériennes peuvent être observées avec la composition distinctive suivante :

Tableau I3: la composition d'une bactérie.

<i>Composante</i>	<i>Pourcentage %</i>
<i>Eau</i>	70%
<i>Protéines</i>	55%
<i>Lipides</i>	10%
<i>Lipopolysaccharides</i>	3%
<i>Peptidoglycane</i>	3%
<i>Ribosomes</i>	40%
<i>ARN</i>	20%
<i>ADN</i>	3%

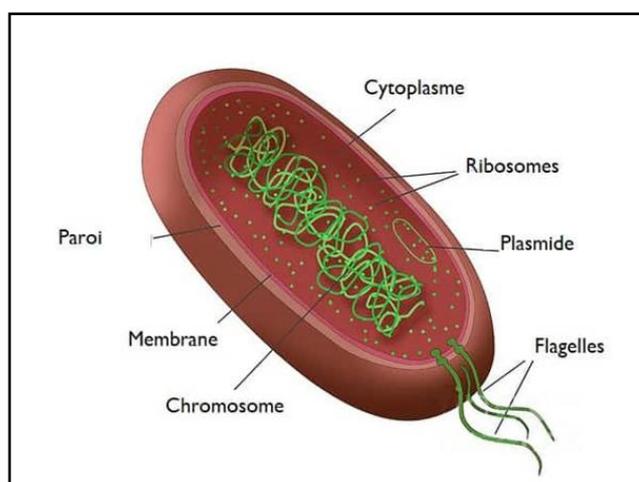


Figure 21: Schéma d'une cellule bactérienne

I.3. Caractéristiques d'une bactérie

Les êtres unicellulaires possèdent des caractéristiques particulièrement intéressantes. Ils sont caractérisés essentiellement par plusieurs caractéristiques qui sont cités dans le tableau 14.

Tableau 14 : les caractéristiques d'une cellule bactérienne.

<i>Caractéristique</i>	<i>Unicellulaire</i>
<i>Noyau avec membrane</i>	<input type="radio"/> <i>Non</i>
<i>Nombre de chromosome</i>	<input type="radio"/> <i>1</i>
<i>Réplication par mitose</i>	<input type="radio"/> <i>Non</i>
<i>Position de l'ADN</i>	<input type="radio"/> <i>Nucléoïde ou plasmide</i>
<i>Organites intracellulaires</i>	<input type="radio"/> <i>Non</i>
<i>Membranes avec stérols</i>	<input type="radio"/> <i>Non</i>
<i>Enveloppes cellulaires</i>	<input type="radio"/> <i>Hétéropolymère glucido-peptidique</i>
<i>Flagelles, cils</i>	<input type="radio"/> <i>Pas de cils</i>

II. Forme et arrangement

Les bactéries sont présentées sous nombreuses formes représentées par Pearson Scott Foresmandans la figure22 et avec une variété d'arrangements :

- Sphériques (coques).
- Allongées ou en bâtonnets (bacilles).
- Des formes plus ou moins spiralées.

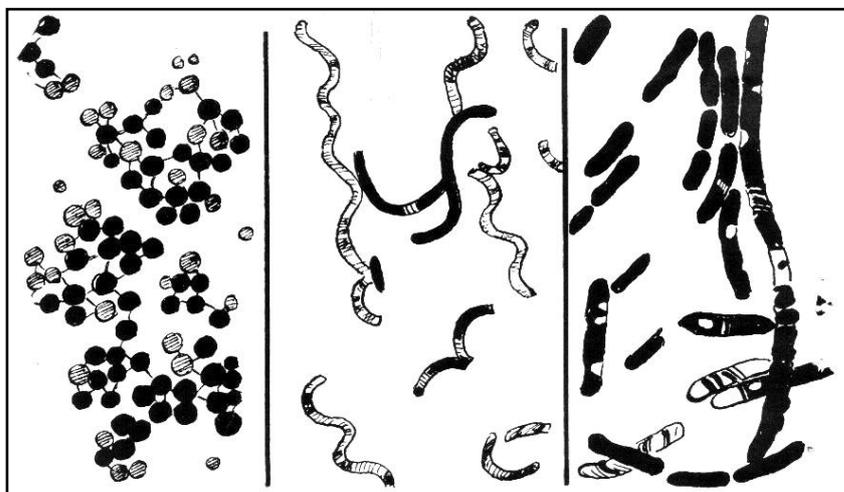


Figure22 : Les différentes formes des bactéries

- Les bactéries sont soit observées isolées soit associées en paires ou en chaînette

III. Classification

La classification des bactéries se fait par un procédé dit coloration de Gram afin de déterminer le type de bactérie, qui est une technique de classification des bactéries découverte par le pharmacien, médecin et bactériologiste, Hans Gram en 1884. Elle permet de distinguer la paroi des bactéries ayant plus ou moins du peptidoglycane.

Ce procédé de coloration est selon quatre différentes étapes :

- Coloration par le violet de gentiane
- Mordançage avec du lugol (solution d'iode iodo-iodurée)
- Décoloration par l'alcool
- Coloration par la fuchsine

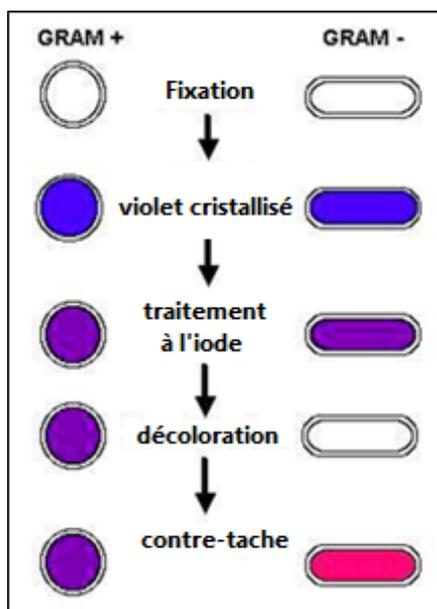


Figure 23: La coloration de Gram

III.1. Les parois

Les parois bactériennes sont des enveloppes rigides qui assurent l'intégrité de la bactérie, elles protègent la forme des cellules des variations de pression osmotique. La partie commune à toutes les parois bactériennes est muréine ou plus communément le peptidoglycane qui représente l'enveloppe la plus interne de la cellule bactérienne.

III.2. Types de bactérie

En se basant sur l'apparition et les parois comme représentées dans la figure...., on distingue deux types de bactéries, les bactéries à gram positif (+) et les bactéries à gram négatif (-)[122].

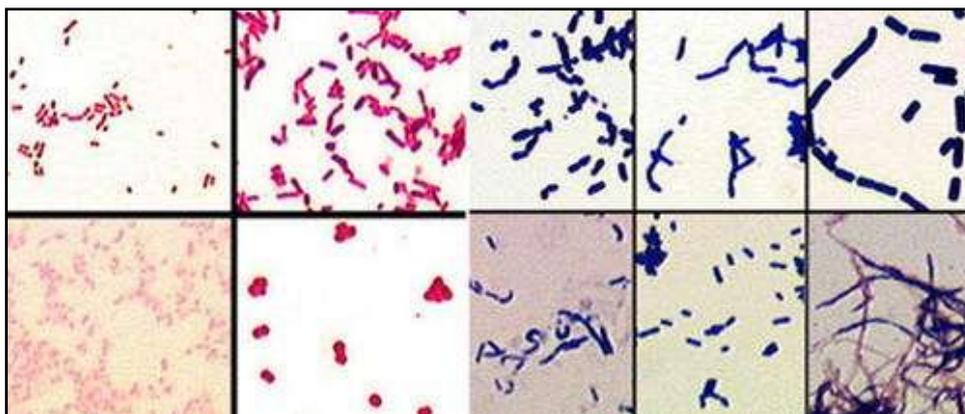


Figure24 : Visualisation sous microscope d'une diversité des bactéries

III.2.1. bactérie à gram positif (+)

Les parois de ce genre de bactéries sont épaisses et uniformes, elles contiennent le peptidoglycane à 90% comme composant essentielle très solide et avec la présence d'acides teichoïques qui sont des polymères de glycérol et de ribitol. Leur fonction est inconnue mais maintiennent la structure de la paroi [123].

Ce type de bactéries apparaît violet sous microscope

- ❖ Il est à noter que la recoloration par la fuchsine ne fonctionne pas sur les bactéries à Gram positif (+)

III.2.2. bactérie à gram négatif (-)

Les parois des bactéries à gram négatif sont plus fines, peu dense et beaucoup plus complexe que celles des bactéries à gram positif. Elles sont aussi pauvre en peptidoglycane, leur composant majeur est le lipide complexe couplé à la glucosamine et à des résidus phosphore [124,125].

Ce type de bactéries apparaît rose sous microscope

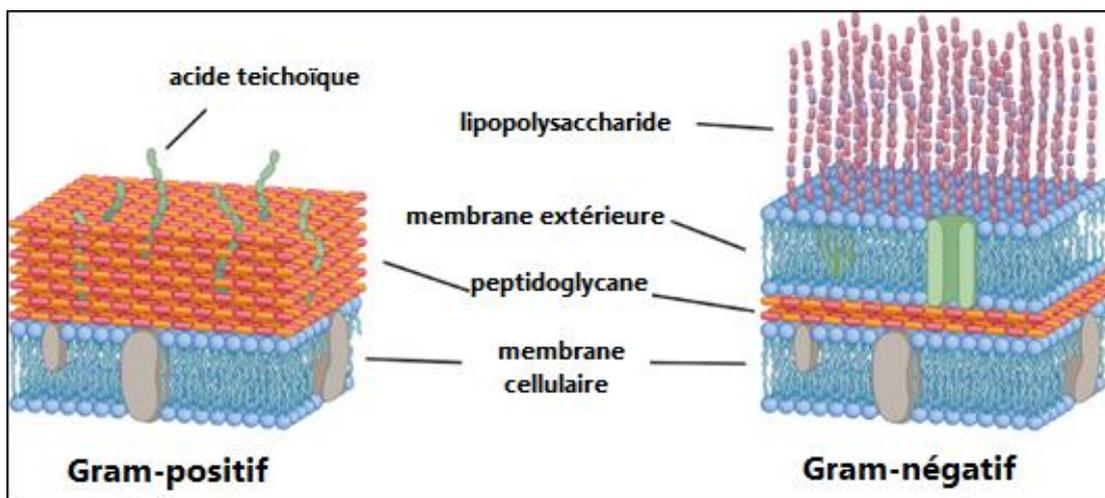


Figure 25 : La représentation de bactérie à gram positif (+) et de bactérie à gram négatif (-)

III.3. Evolution

La croissance d'une cellule bactérienne est définie par l'augmentation de la biomasse sèche. Une culture bactérienne doit trouver les conditions physicochimiques désirés telles que la température, le pH et les aliments couvrant leurs besoins énergétiques pour se développer. Elle recouvre deux parties distinctes, la croissance de la cellule (taille, masse et volume), et le phénomène de population qui désigne la multiplication cellulaire en divisant en des cellules filles jusqu'à épuisement du milieu nutritif

Les bactéries se reproduisent selon deux modes :

- La division simple ou scissiparité.
- La sporulation, la spore représentant la forme de résistance et de dissémination du germe.

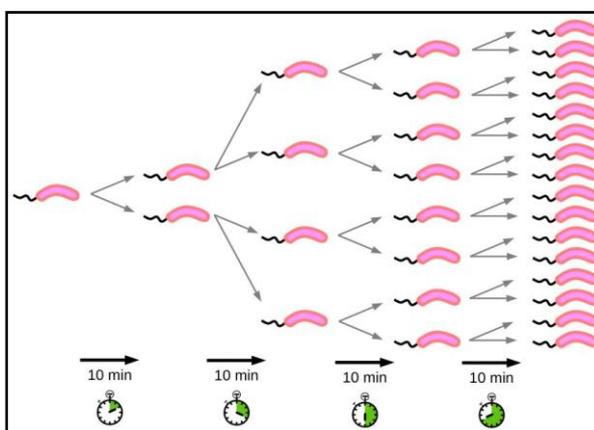


Figure26 : Exemple de la division d'une bactérie (X)

La croissance bactérienne est l'accroissement ordonné de tous les composants de la bactérie. Elle aboutit à l'augmentation du nombre de bactéries.



Figure 27 : La croissance d'une bactérie X sous microscope sous des conditions physicochimiques constantes

III.4. Avantages

- Les pro-biotiques sont vendus sous forme de gélules ou de poudre contenant deux ou trois bactéries, chacune avec une action ciblée : sur les défenses immunitaires, la digestion, ou le stress.
- Les micro-organismes sont aussi naturellement présents dans les aliments tels que les laits fermentés, le fromage ou encore la choucroute.

- Les bactéries pourraient même aider à guérir de certaines maladies, notamment sur l'obésité.

III.5. Pouvoir pathogène

- *Aeromonashydrophila*, qui se trouve essentiellement sur la peau, dans les branchies ou le tube digestif des poissons, cause des sévères gastro-entérites.
- *Clostridium botulinum*, se trouve généralement dans les sols et les milieux aquatiques, dans les cas graves, peut causer la paralysie respiratoire et puis la mort.
- *Clostridium perfringens* aussi trouvé dans les sols, elle provoque la production d'entérotoxine dans le tube digestif humain.
- *Listeria monocytogenes* est d'origine de contamination lors des opérations (abattage, éviscération et filetage), elle est la cause de différentes maladies telles que méningite, encéphalite, septicémie et l'avortement.

IV. Applications biologiques

IV.1. Agent antibactérien

Un antibactérien est utilisé pour la lutte contre des agents de très nombreuses maladies infectieuses ainsi que les bactéries. Il peut s'agir d'un matériau naturel ou un matériau synthétisé et il peut être d'origine végétale, bactérienne, fossile ou bien animale.

L'agent antibactérien a la capacité de détruire ou neutraliser les bactéries, il agit sous deux types selon deux façons différentes :

- ❖ Antibactérien bactéricide qui tue directement les bactéries
- ❖ Antibactérien bactériostatique qui empêche la multiplication des bactéries

L'efficacité de l'agent antibactérien est influencée par une diversité de facteurs :

- ❖ Le temps de contact.
- ❖ La concentration.
- ❖ Le rapport molaire.
- ❖ Les conditions physico-chimiques du milieu.
- ❖ Le nombre des bactéries.
- ❖ L'état des bactéries.

IV.2. Métaux antibactériens

Certains métaux lourds possèdent des propriétés physico-chimiques d'antibactérien particulièrement remarquables, citons l'argent, le cuivre et le zinc. L'activité

antibactérienne de ces mêmes métaux représente une méthode très efficace et peu coûteuse [126-128].

Tableau15 : Quelques métaux antibactériens.

<i>Métal antibactérien</i>	<i>Matériau</i>
<i>Cu</i>	<i>Montmorillonite</i>
<i>Ag</i>	<i>Palygorskite et Pérovskite</i>
<i>Zn et Ce</i>	<i>Montmorillonite</i>
<i>Cu et Zn</i>	<i>Magadiite</i>

IV.3. Test de sensibilité

Le test de sensibilité aux antibactériens, aussi nommé le test Halo ou l'antibiogramme, est un examen effectué en laboratoire pour tester la sensibilité d'une bactérie vis-à-vis certains nombre d'antibactériens [129,130].

Dans le cadre d'une infection bactérienne, il est nécessaire de réaliser un antibiogramme pour savoir quel sera l'antibactérien le plus adapté.

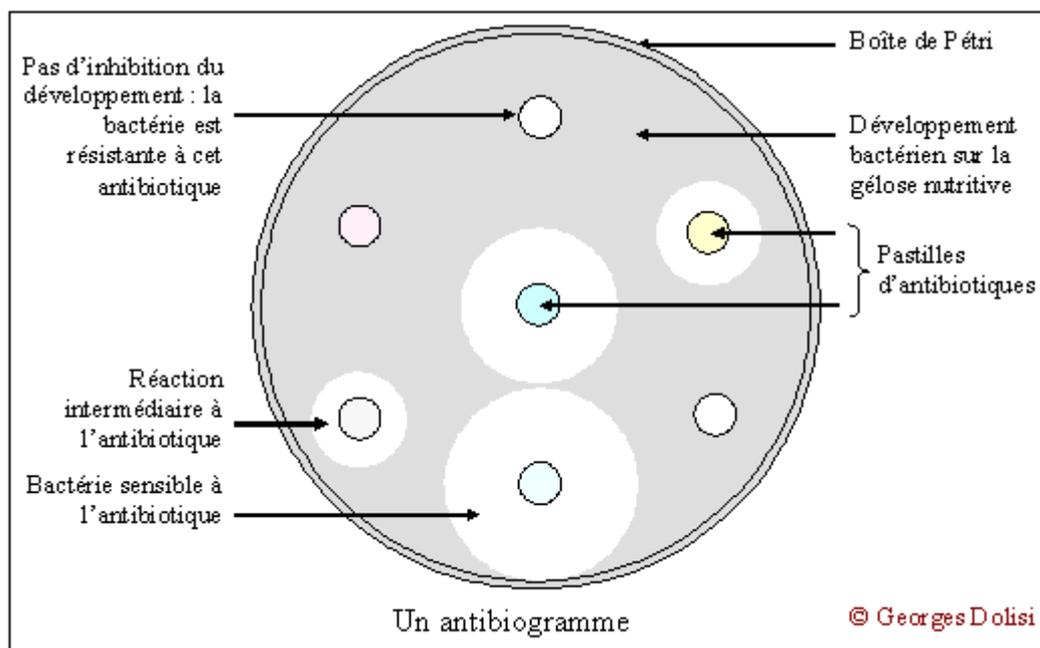


Figure 28 : Schéma d'un antibiogramme

PARTIE

EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I : MATÉRIELS ET RÉACTIFS

CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION

CHAPITRE III : ÉTUDE DE LA RÉTENTION DES COLORANTS

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA RÉTENTION DE NICKEL (II)

CHAPITRE V : APPLICATIONS BIOLOGIQUES

Chapitre I : Matériels et réactifs

I. Réactifs

Les réactifs utilisés au cours de cette étude sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 16 : Les réactifs utilisés dans l'étude.

Réactif	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
Chlorure de cuivre (II) di-hydrate	$CuCl_2, 2H_2O$	170,48	99	Riedel-deHaën
Chlorure de fer (III)	$FeCl_3$	162,20	97	Honeywell
Chlorure de nickel hexa-hydrate	$NiCl_2, 6H_2O$	237,69	98	Biochemchemopharma
Carbonate de sodium anhydre	Na_2CO_3	105,99	99,5	BDH Laboratoryreagents
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	40	97	Biochemchemopharma
Acétone	CH_3COCH_3	58,08	99	Sigma-Aldrich
Glucose	--	180,156	99	Sigma-Aldrich
Nitrate de nickel II hexa-hydrate	$Ni(NO_3)_2, 6H_2O$	290,79	98,5	Sigma-Aldrich
La fuchsine basique	$C_{20}H_{20}N_3 \cdot HCl$	337,86	--	Biochemchemopharma
Bleu de trypan	$C_{34}H_{28}N_6O_{14}S_4$	964,837	--	Biochemchemopharma

II. Matériels

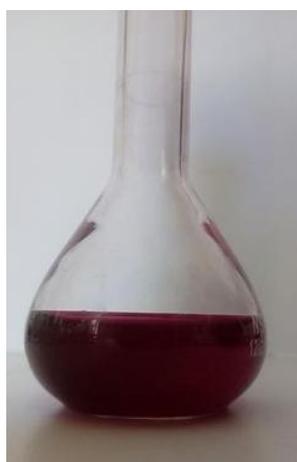
Les matériels utilisés au cours de cette étude sont résumés dans le tableau 17.

Tableau 17 : Les matériels utilisés dans l'étude.

<i>Matériel</i>	<i>Fournisseur</i>
<i>Plaque chauffante et agitatrice</i>	<i>Labtech</i>
<i>Balance analytique</i>	<i>Scaltec</i>
<i>pH mètre</i>	<i>Consort (C863) multi paramètre analyser</i>
<i>Centrifugeuse</i>	<i>Hettich</i>
<i>Spectrophotomètre UV-Visible</i>	<i>Optizen 3220</i>

III. Préparation d'une solution duxylénol orange

Introduire une masse de xylénol orange $m = 0,038 \text{ g}$ dans une fiole jaugée de 50 mL, ajouter une petite quantité d'eau distillée pour la dissolution, ensuite remplir jusqu'à le trait de jauge pour l'obtention d'une solution de concentration 10^{-3} M .

**Figure 29:** Solution du xylénol orange 10^{-3} M

- La solution obtenue avec une concentration 10^{-3} M est dite la solution mère, les solutions filles de différentes concentrations (inférieures à celle de la solution mère) sont préparées par dilution de cette solution mère.



Figure30 : Solution du xylénol orange $10^{-4} M$

IV. Préparation d'une solution tampon pH= 5,8

Une solution tampon à pH= 5,8 est composée d'un volume d'acétate de sodium et d'un volume d'acide acétique en quantités équimolaires.

- Pour préparer 100 ml d'une solution tampon à pH= 5,8, on mélange 95 ml de la solution d'acétate de sodium avec 5 ml de la solution d'acide acétique.

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

I. Introduction

Les études sur la formation des hydroxydes doubles lamellaires à base de fer sont encore plus rares. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à la synthèse de quelques phases à base de fer (III) et à leurs utilisations à la fixation d'une variété des polluants notamment un ion métallique et des colorants.

II. Synthèse de la phase HDL Cu-Fe-Cl

Des solutions mixtes de (Cu^{II}) et (Fe^{III}) ont été préparées par dissolution de quantités appropriées de chlorure de cuivre (II) et de fer (III) dans 200 ml d'eau distillée. Selon la valeur du rapport molaire $\frac{Cu^{2+}}{Fe^{3+}} = 3$ du mélange de départ. De la même manière et séparément des solutions de concentrations 1 et 2 mol/l pour la soude et les carbonates de sodium ont été préparées respectivement, puis mélangées.

A un volume de 200 ml du mélange (Cu^{II} , Fe^{III}) est ajoutée goutte à goutte la solution de ($NaOH + Na_2CO_3$) sous forte agitation jusqu'à la formation d'un précipité et l'obtention d'un pH fixe.

Le produit de synthèse est lavé plusieurs fois avec une solution basique de soude pour éliminer les impuretés qui se forme lors de la réaction de synthèse et ensuite filtré. Enfin le produit final obtenu est ensuite transvasé dans un flacon et placé dans une étuve et séché pendant 24 heures à 70°C et puis séché et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.



Figure 31 : La poudre de la phase HDL Cu-Fe-Cl

II.1. Caractérisation

La figure 32 représente Le spectre infrarouge de l'HDL Cu-Fe

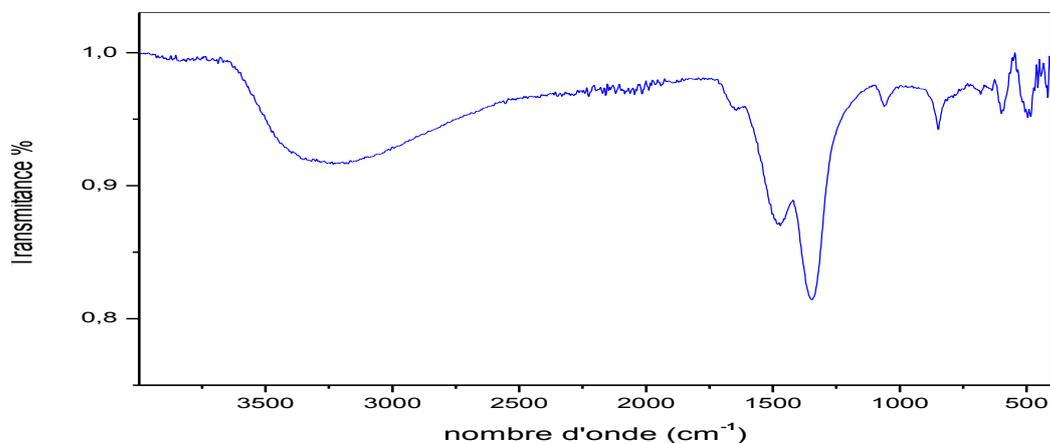


Figure 32 : Spectre IR de l'HDL Cu-Fe

La bande large entre 3100 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} est attribuée à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches. Le pic à 1651 cm^{-1} est due au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées [4] et la bande à 1347 cm^{-1} appartient au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans l'intercalaire des HDL. Des pics d'adsorption dans la plage de 600 à 849 cm^{-1} sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Cu et Fe) [5].

III. Synthèse de la phase HDL Cu-Ni-Fe-Cl

La phase [Cu-Ni-Fe-Cl] est obtenue par la méthode de coprécipitation, dans un réacteur contenant au préalable 50 ml d'eau dé-ionisée mise sous agitation magnétique, on ajoute 200 mL d'une solution de sels métalliques divalents (Cu^{II} , Ni^{II}) et trivalent (Fe^{III}), les solutions de sels sont préparées à partir d'un mélange de proportions adéquates de 80% de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 20% $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 100% FeCl_3 avec un rapport molaire $R = 3$. L'obtention de la phase HDL est faite en fixant le pH du mélange réactionnel entre 9-10, la solution des sels métalliques est mélangée avec une autre solution contenant des agents basiques. Les solutions sont rigoureusement agitées avec une vitesse d'écoulement de réactifs faible lors de leur introduction dans le réacteur. La solution est laissée sous agitation pendant 6 à 7 heures puis au repos quelques jours.

Le surnageant est éliminé et le précipité est récupéré, lavé avec une solution basique de soude et puis séché et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.



Figure 33 : La poudre de la phase HDL Cu-Ni-Fe-Cl

III.1. Caractérisation

La figure 34 représente Le spectre infrarouge de l'HDL Cu-Fe

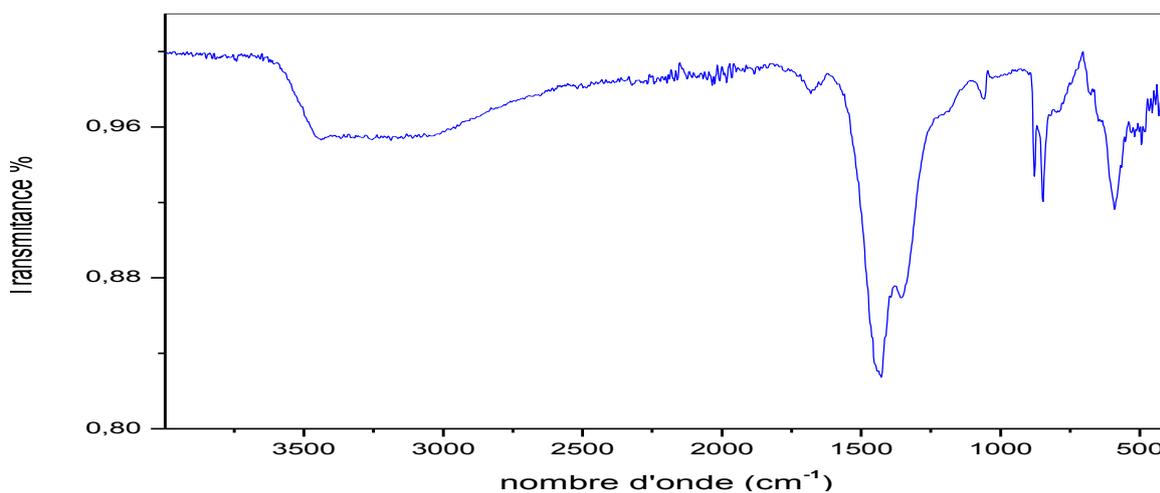


Figure 34 : Spectre IR de l'HDL Cu-Ni-Fe

La bande large entre 3100 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} est attribué à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches. Le pic à 1651 cm^{-1} est due au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées [4] et le la bande à 1347 cm^{-1} appartient au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans l'intercalaire des HDL. Des pics d'adsorption dans la plage de 592 à 849 cm^{-1} sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Cu, Ni et Fe) [5].

IV. Préparation des dérivés intercalés

Le matériau HDL est mélangé avec une quantité d'acétone et mis sous agitation pendant quelques heures. Il faut couvrir la solution pour éviter l'évaporation de l'acétone et la laisser par la suite au repos pendant toute une nuit. La solution est filtrée, séchée et broyer jusqu'à une poudre fine.

On applique les mêmes procédés pour modifier l'HDL par intercalation de glucose.

V. Préparation des dérivés calcinés

La phase HDL obtenue a été calcinée à différentes températures, 100°C et 300°C pour les matériaux HDO et 500°C et 700°C pour les oxydes mixtes. Ils ont été calcinés pendant une heure pour améliorer les propriétés structurales et pour l'augmentation de l'aire spécifique.

VI. Caractérisation

La figure suivante représente les spectres infrarouge de l'HDL Cu-Fe et ses dérivés modifiés par intercalation et par calcination.

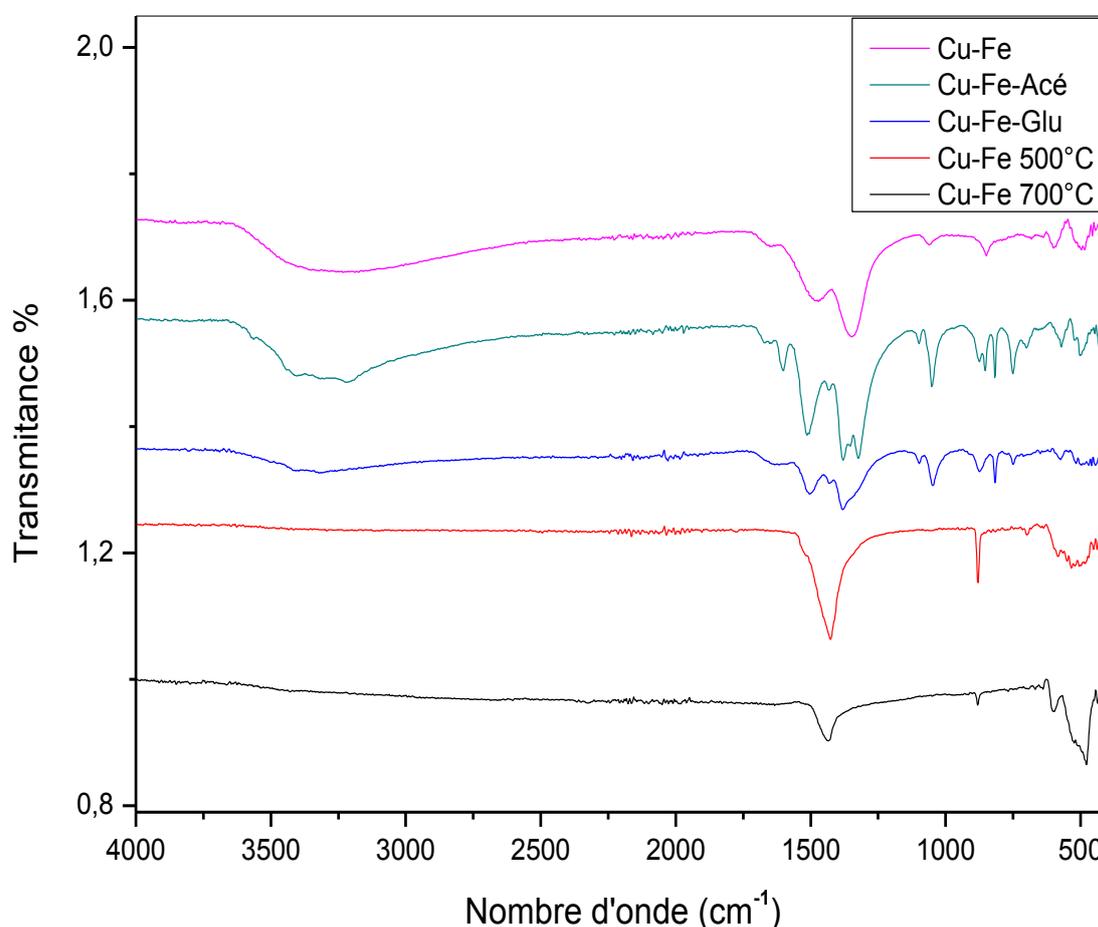


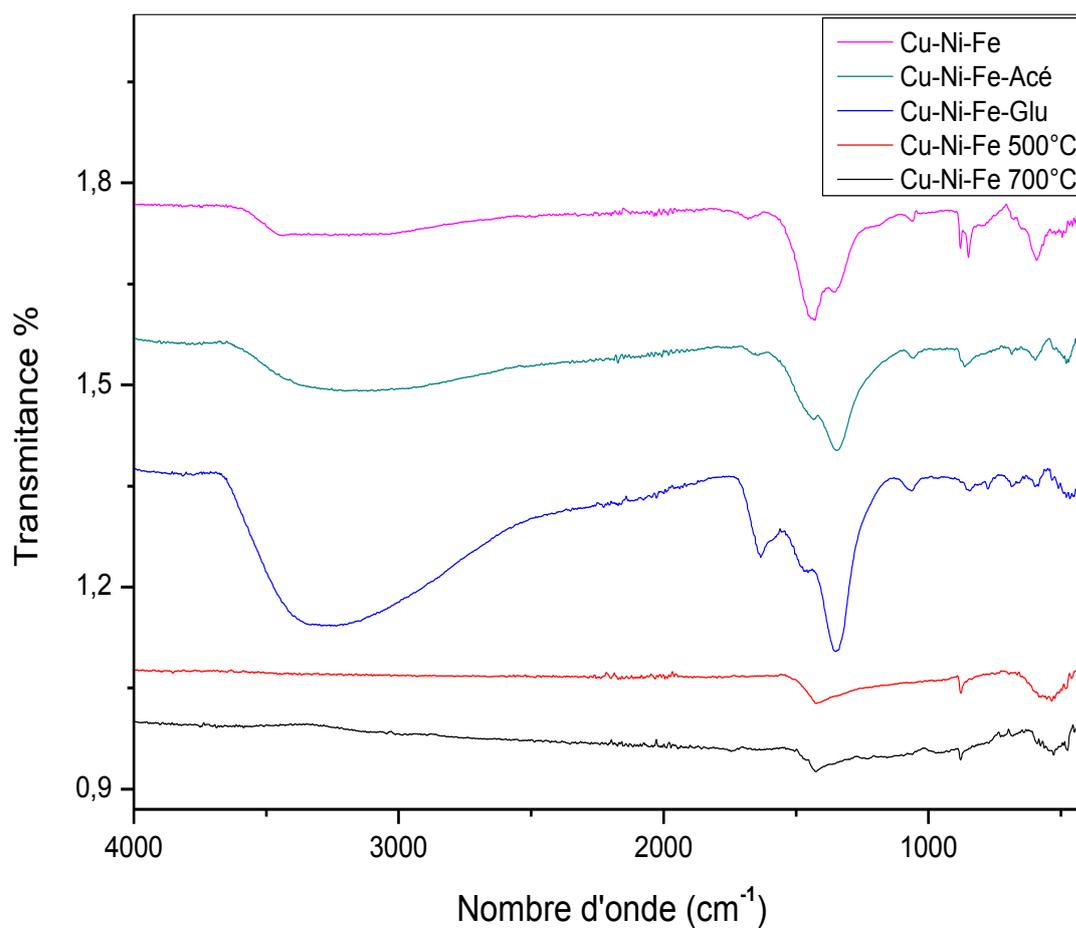
Figure 35 : Spectres IR de la phase Cu-Fe et ses dérivés

Le tableau suivant récapitule les résultats de l'analyse des différents matériaux par infrarouge.

Tableau 18 : attribution des bandes de vibrations pour la phase Cu-Fe et ses dérivés.

Indication infrarouge	Matériau				
	Cu- Fe	Cu-Fe-Acé	Cu-Fe-Glu	Cu-Fe 500°C	Cu-Fe 700°C
Vibration	Domaine				
($\delta \nu$ OH, L)	3233	3218	3321	--	--
(δ H ₂ O)	1347	1380	1381	--	--
(ν M-O) (ν C=O)	849	1592	1634	880	849
(δ O-M-O) (ν M=O)	600	817	817	534	600

La figure 36 représente les spectres infrarouge de l'HDL Cu-Fe et ses dérivés modifiés par intercalation et par calcination.

**Figure 36** : Spectres IR de la phase Cu-Ni-Fe et ses dérivés

Le tableau suivant récapitule les résultats de l'analyse des différents matériaux par infrarouge.

Tableau 19 : Attribution des bandes de vibrations pour la phase Cu-Ni-Fe et ses dérivés.

Indication infrarouge	Matériau				
	Cu-Ni-Fe	Cu-Ni-Fe-Acé	Cu-Ni-Fe-Glu	Cu-Ni-Fe 500°C	Cu-Ni-Fe 700°C
Vibration	Domaine				
(δ v OH, L)	3438	3117	3235	--	--
(δ H ₂ O)	1429	1349	1351	--	--
(ν M-O) (ν C=O)	849	1590	1634	878	879
(δ O-M-O) (ν M=O)	592	596	598	865	528

VII. Greffage par l'Acide taurinylphosphonique

La phase dite HDL-TPA a été obtenue par greffage du l'hydroxyde double lamellaire par un acide nommé acide taurinylphosphonique en utilisant un rapport matériau/acide massique 1/20. Le mélange est mis sous agitation pendant 24 heures puis laissé au repos pendant 2 jours à température ambiante. Le mélange est filtré et puis séché.

VII.1. Caractérisation

La figure suivante représente le spectre infrarouge de l'HDL greffé Cu-Ni-Fe-TPA.

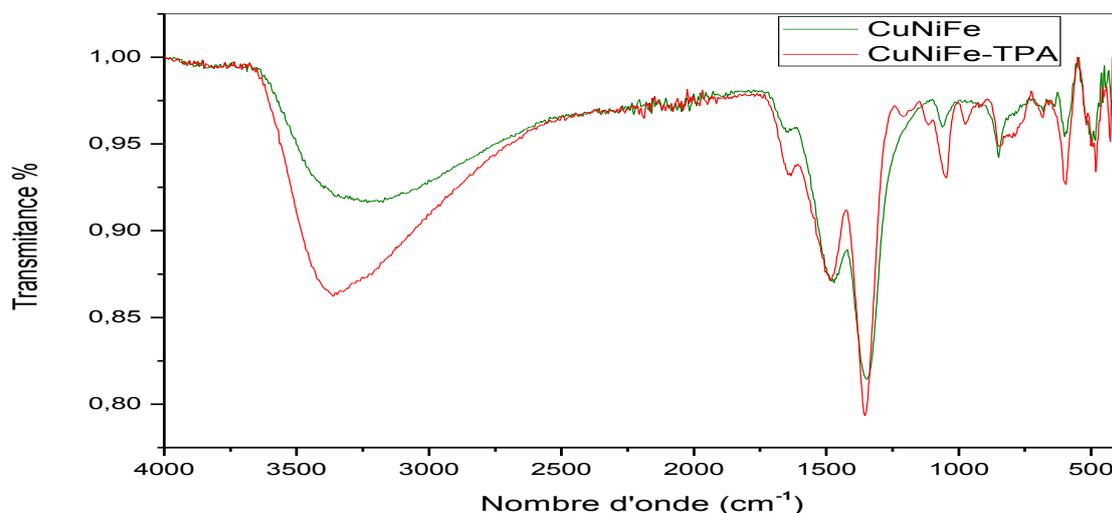


Figure 37 : Spectres IR de la phase greffée Cu-Ni-Fe-TPA

La bande large entre 3662 cm^{-1} est attribuée à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches. Le pic à 1651 cm^{-1} est due au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées [4] et la bande à 1347 cm^{-1} appartient au mode de vibration des ions CO_3^{2-} dans l'intercalaire des HDL. Des pics d'adsorption à 1210 cm^{-1} est attribué à la vibration S-O-M. Les pics situés dans la plage de 592 à 849 cm^{-1} sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Cu, Ni et Fe) [5].

Chapitre III : Etude de la rétention des colorants

I. Introduction

Lors de cette étude, on s'intéresse à l'élimination des colorants anioniques, telles que la fuchsine basique et le bleu de trypan, par la même phase HDL [Cu-Ni-Fe] en utilisant la technique d'extraction liquide-solide, aussi appelée adsorption.

L'étude est réalisée en variant tous les paramètres influençant le phénomène d'adsorption.

II. Courbe d'étalonnage

Pour obtenir une courbe d'étalonnage d'un colorant, on réalise une suite de déliutions de ce même colorant avec des concentrations connues en mesurant leur absorbance. L'intérêt du dosage par étalonnage est choisir une concentration favorable.

La fuchsine basique absorbe dans le domaine UV-Visible avec $\lambda_{max} = 545nm$, et elle a une couleur rouge violacé, sa pigmentation va diminuer avec chaque dilution.

La figure représente la courbe d'étalonnage de la fuchsine basique.

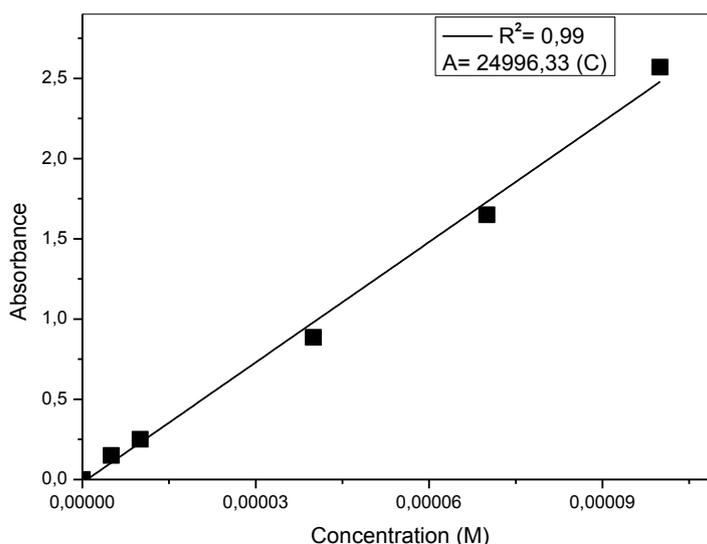


Figure 38: La courbe d'étalonnage de la fuchsine basique

Le bleu de trypan absorbe dans le domaine UV-Visible avec une longueur d'onde $\lambda_{max} = 680nm$, et il a une couleur bleu foncé, sa pigmentation va diminuer avec chaque dilution. La figure ci-dessous représente la courbe d'étalonnage de bleu de trypan.

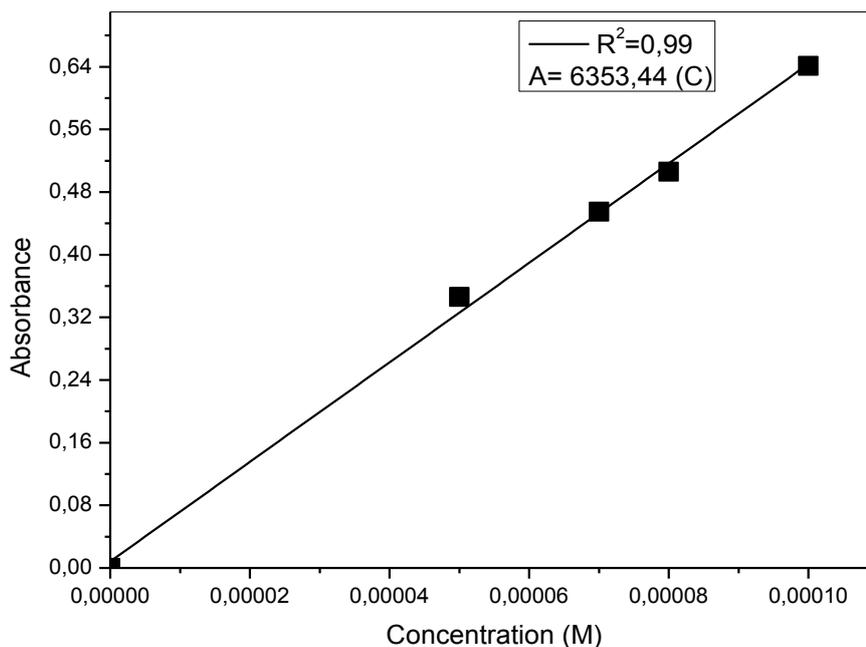


Figure 39: La courbe d'étalonnage de bleu de trypan

- ❖ L'obtention d'une droite indique que la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon.l.C$) est vérifiée.
- ❖ A partir de la courbe d'étalonnage du colorant, la concentration favorisée est $10^{-4}M$, cette concentration va être utilisée au cours de ce processus.

III. Etude de paramétrie la rétention des colorants par Cu-Ni-Fe

III.1. Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de l'effet de tournes est conçue en variant la vitesse d'agitation (faible, moyenne et forte) et le temps d'un mélange de 10 millilitres du colorant et une masse d'HDL. Les figures suivantes montrent les résultats de l'étude de l'effet d'agitation.

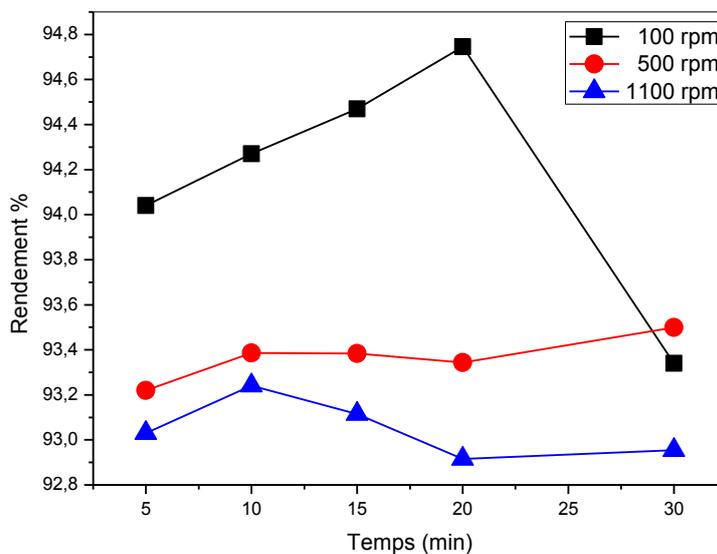
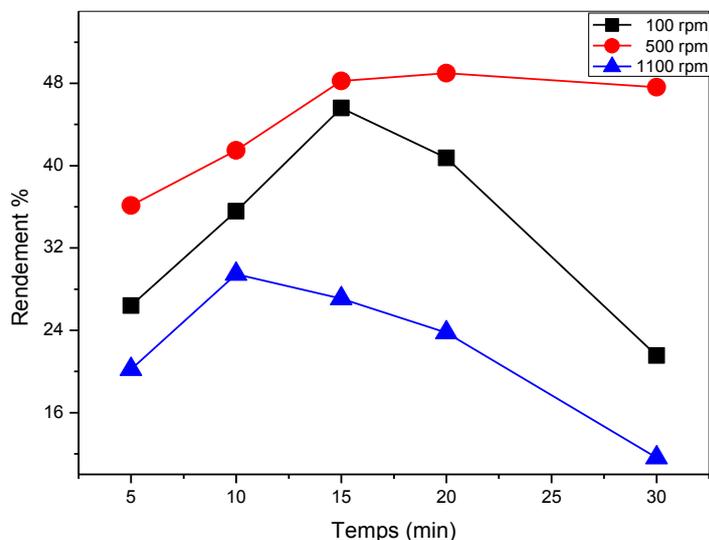


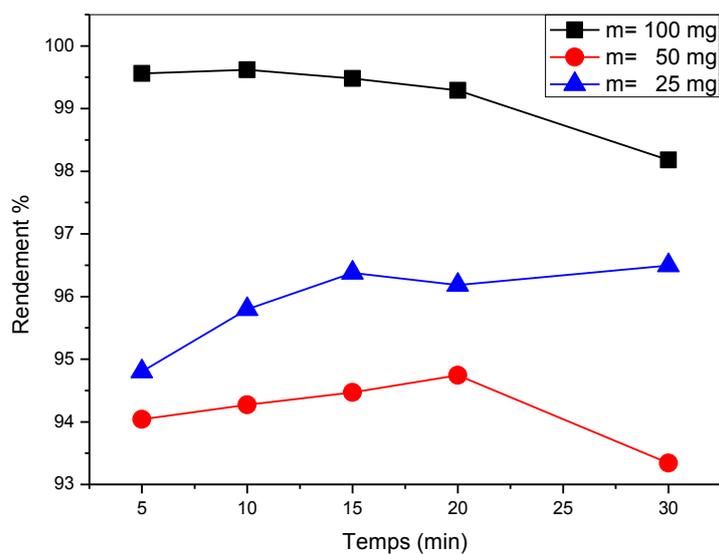
Figure40 : L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de la fuchsine basique**Figure41** : L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de bleu de trypan

- Pour cette étude on utilise uniquement l'agitation qui nous a donné les bons rendements.

III.2. Effet de la quantité d'adsorbant

L'influence de ce paramètre en fonction du temps a été étudiée en variant la masse de la phase d'HDL.

- La figure montre les résultats de l'étude de cet effet.

**Figure42** : L'effet de la masse du matériau sur l'adsorption de la fuchsine basique

- ❖ Les bons résultats ont été obtenus avec une masse d'HDL égale à 100 mg.
- ❖ 99,62% est le meilleur rendement.

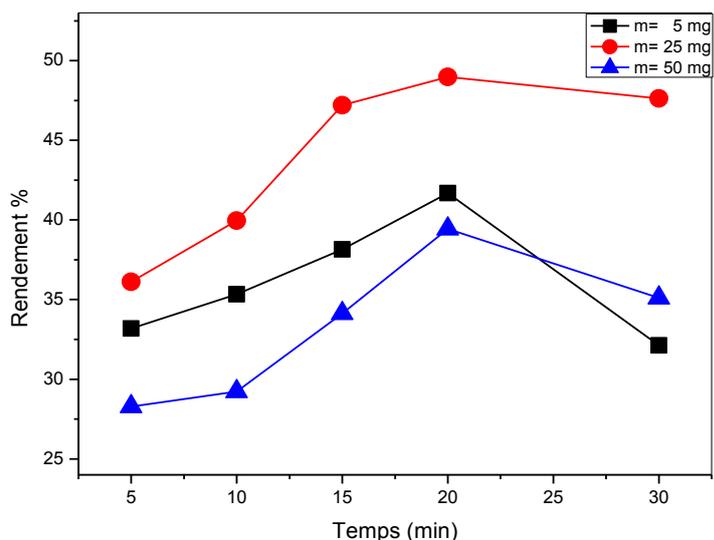


Figure43 : L'effet de la masse du matériau sur l'adsorption de bleu de trypan

- ❖ Les bons résultats ont été obtenus avec une masse d'HDL égale à 25mg. 41,69% a été le meilleur rendement.

III.3. Effet de la concentration

Ce paramètre a été testé par l'étude du même volume des solutions avec différentes concentrations. En variant la durée d'agitation, ces volumes sont mis sous une agitation et une masse d'HDL fixées.

- Les concentrations utilisées sont 10^{-4} , 8.10^{-5} , 5.10^{-5} et 2.10^{-5} .

Les figures ci-dessous illustrent les résultats de l'étude de l'effet de concentration de l'adsorbat sur le phénomène d'adsorption.

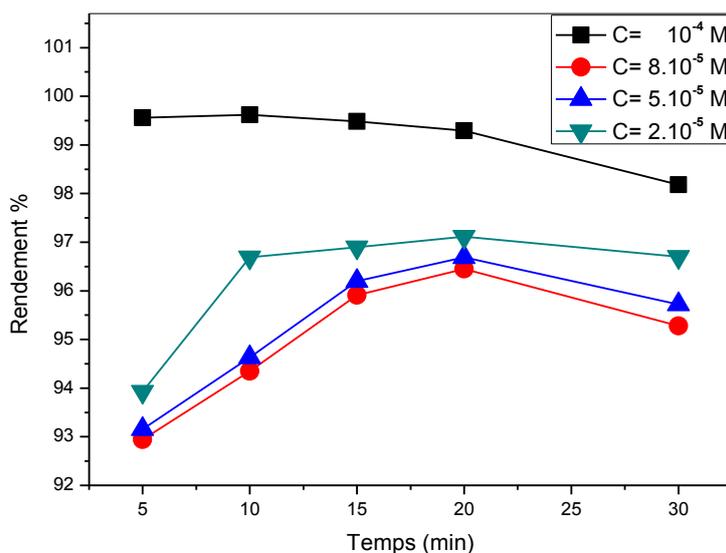


Figure44 : L'effet de la concentration de la fuchsine basique

- ❖ Parmi toutes les concentrations utilisées, la concentration 10^{-4} donne les meilleurs rendements qui varient entre 98,18 et 99,62%.

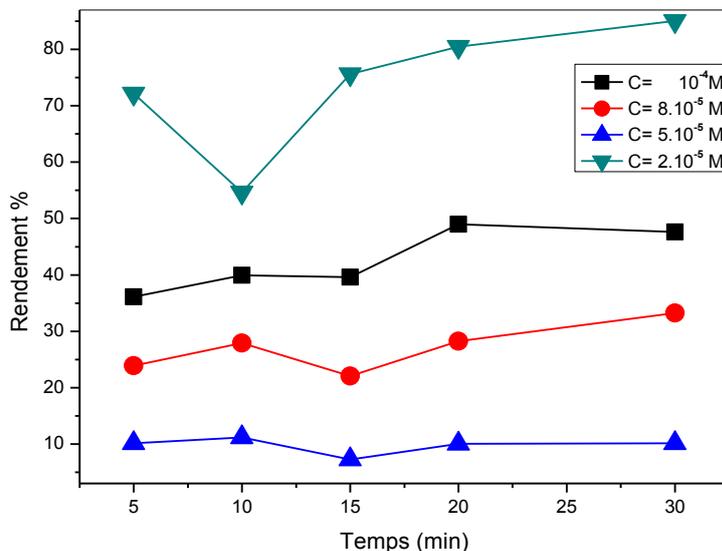


Figure45 : L'effet de la concentration de bleu de trypan

- ❖ La solution de concentration $2 \cdot 10^{-5} M$ donne les meilleurs rendements, parmi toutes les concentrations utilisées, peut-être à cause de l'absence de l'encombrement stérique des molécules dans une solution peu concentrée.
- ❖ Cette concentration présente des rendements entre 54% et 86%.

III.4. Effet de pH

Cette étude est faite par l'ajout de quelques gouttes d'acide afin d'ajuster le pH à des valeurs de pH inférieures à celle du colorant utilisé.

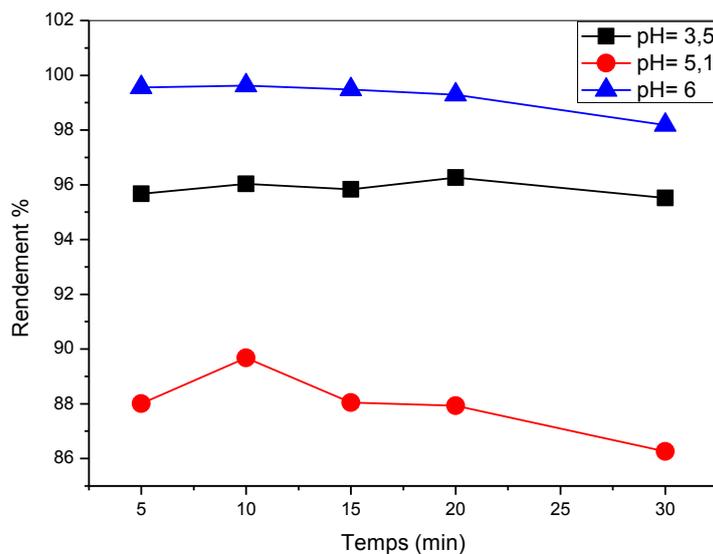


Figure46 : L'effet de pH sur l'adsorption de la fuchsine basique

- ❖ Les résultats montrent que les bons rendements sont obtenus quand il y a aucun ajout d'acide.

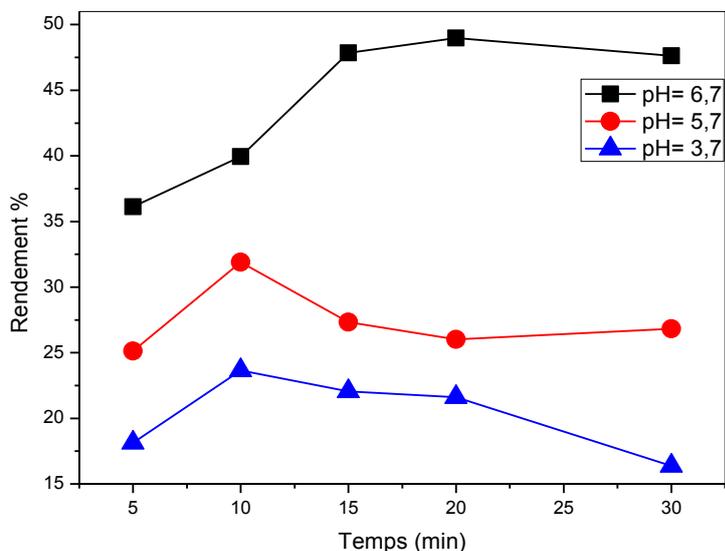


Figure 47 : L'effet de pH sur l'adsorption de bleu de trypan

- ❖ Le rendement diminue en augmentant la quantité d'acide.
- ❖ Les résultats montrent que l'adsorbant fonctionne mieux sans ajout d'acide.

III.5. Effet de sels

L'élimination du colorant en présence de sels est faite par l'ajout de différentes quantités d'une variété de sels.

- Les sels utilisés sont le chlorure de potassium (KCl) et l'acétate du sodium (CH_3COONa).

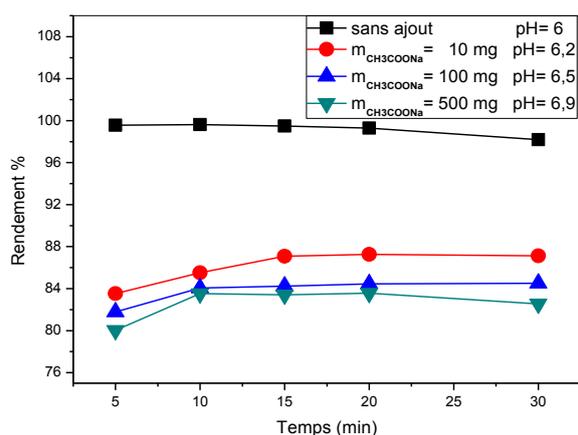


Figure 48: L'effet d'ajout du (CH_3COONa)

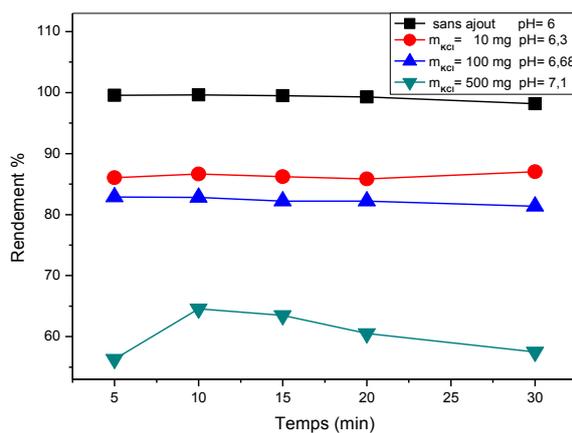


Figure 49 : L'effet d'ajout du (KCl)

- ❖ Les graphiques montrent que l'extraction de la fuchsine basique est favorable et efficace sans ajout des sels.
- ❖ Le rendement chute en augmentant la quantité de chlorure de potassium.

- ❖ L'ajout du chlorure de potassium diminue le rendement plus que l'ajout d'acétate de sodium.

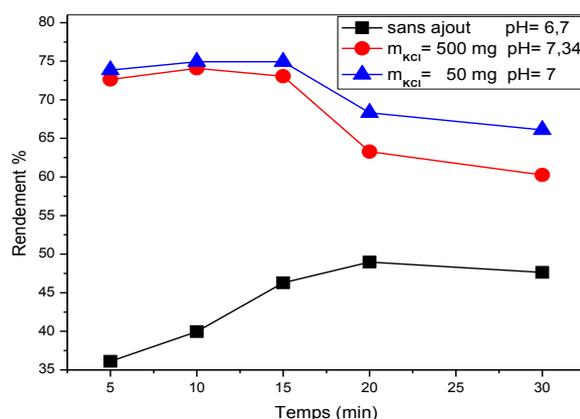
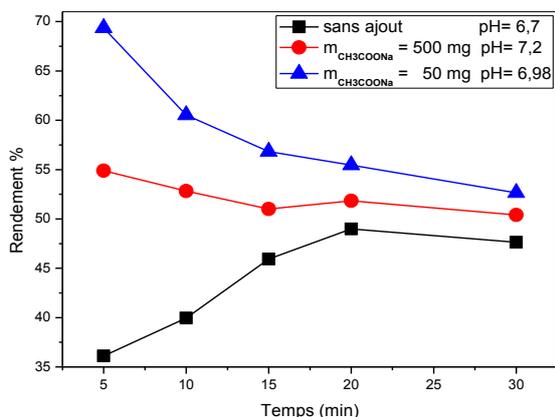


Figure 50 : L'effet d'ajout du (CH_3COONa) **Figure 51:** L'effet d'ajout du (KCl)

- ❖ Les graphiques montrent que l'extraction de bleu de trypan est favorable et efficace avec la présence des sels.
- ❖ Le rendement augmente en augmentant la quantité de chlorure de potassium.
- ❖ L'ajout du chlorure de potassium augmente le rendement plus que l'ajout d'acétate de sodium.

III.6. Effet de la température

L'étude de l'adsorption du colorant à différentes températures est réalisée par la variation de température du mélange en fixant la masse d'adsorbant, la concentration du colorant à $10^{-4}M$ et la vitesse d'agitation.

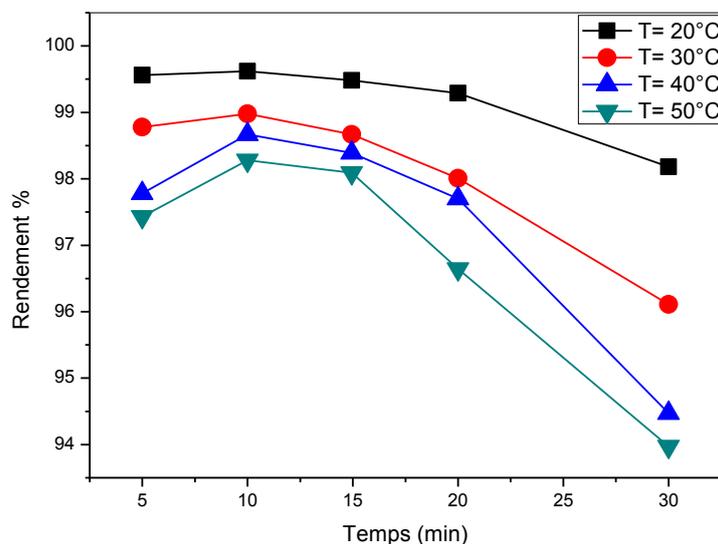


Figure 52: L'effet de température sur l'adsorption de la fuchsine basique

- ❖ D'après les graphiques, plus la solution est chaude moins la phase d'HDL adsorbe le colorant. Donc le rendement d'adsorption chute en augmentant la température du mélange.

- ❖ L'effet de température montre qu'on est en présence d'un phénomène exothermique, ce qui est typique pour le phénomène d'adsorption.

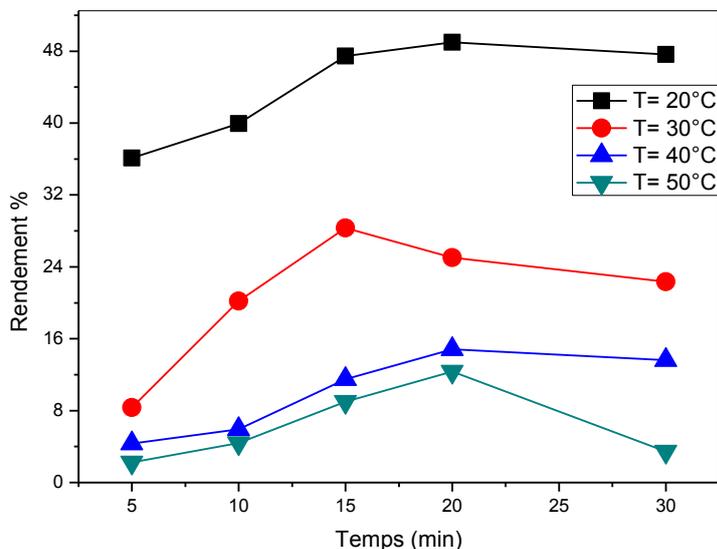


Figure 53: L'effet de température sur l'adsorption de bleu de trypan

- ❖ Graphiquement, la température du milieu étudié et son rendement d'adsorption du colorant sont inversement liés.
- ❖ Les meilleurs rendements sont obtenus à une température ambiante.
- ❖ L'effet de température nous indique que ce phénomène est de nature exothermique.

IV. Etude thermodynamique

IV.1. Courbe d'Eyring

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

- Le tracé peut se traduire sous la forme linéaire $\ln K_{Ads} = f\left(\frac{1}{T}\right)$

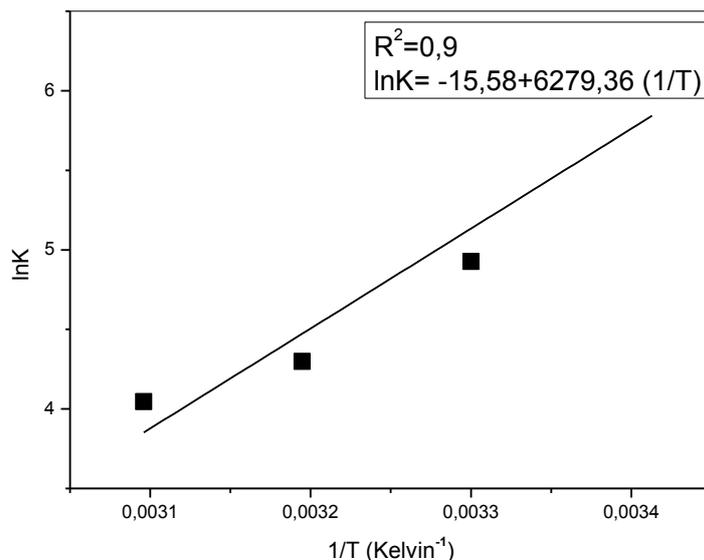


Figure 54 : Courbe d'Eyring de la fuchsine basique

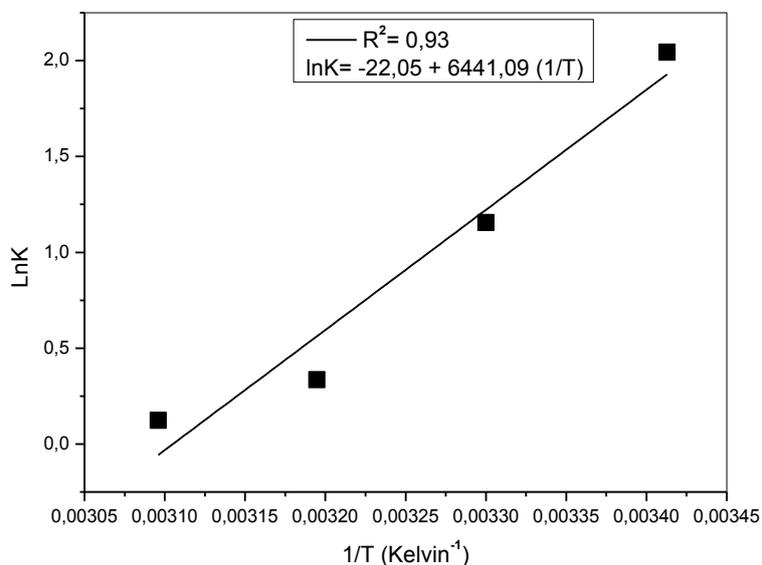


Figure55 : Courbe d'Eyring de bleu de trypan

- Les tracés sont des droites, donc la loi d'Eyring est vérifiée pour les colorants et les températures utilisées.

IV.2. Paramètres thermodynamiques

Les tableaux ci-dessous représentent les valeurs de l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre. On a :

- L'enthalpie indique si la réaction est exothermique ou endothermique.
- L'entropie désigne l'ordre entre les phases présentes.
- L'énergie de Gibbs indique la spontanéité de la réaction.

Tableau 20: les paramètres thermodynamique de l'adsorption de la fuchsine basique.

T (Kelvin°)	R^2	ΔH° (kj/mol)	ΔS° (kj/K°)	ΔG° (kj/mol)
293	0,9	-52,18	-0,13	-14,68
303				-12,40
313				-11,18
323				-10,85

Tableau21 : les paramètres thermodynamique de l'adsorption de bleu de trypan.

T (Kelvin°)	R^2	ΔH° (kj/mol)	ΔS° (kj/K°)	ΔG° (kj/mol)
293	0,93	-52,06	-0,17	-4,97
303				-2,97
313				-0,87
323				-0,33

Pour les deux colorants on a :

- ❖ $\Delta H < 0$ KJ/mol cela montre que le phénomène présent est exothermique.
- ❖ $\Delta H < 50$ KJ/mol cela montre que cette adsorption est une physisorption.
- ❖ $\Delta S < 0$ KJ/K° cela montre qu'il y a un ordre entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- ❖ $\Delta G < 0$ KJ/mol cela montre ce phénomène d'adsorption se fait spontanément.

V. Modélisation des isothermes d'adsorption

V.1. Isotherme d'adsorption

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

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

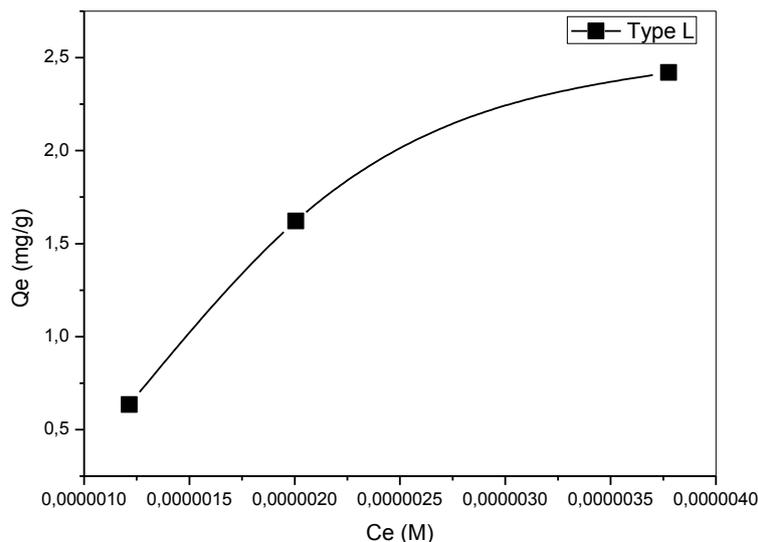


Figure 56 : Isotherme d'adsorption de la fuchsine basique

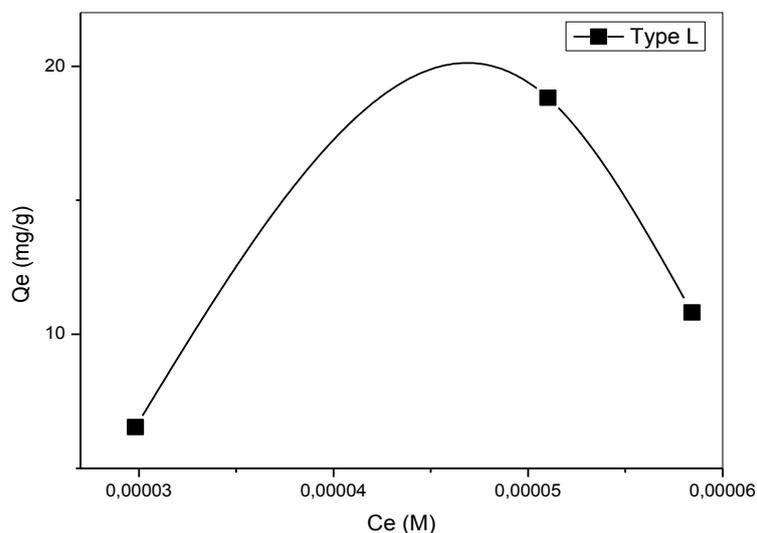


Figure 57: Isotherme d'adsorption de bleu de trypan

- ❖ Les courbes appartiennent aux courbes de type L (Langmuir).
- ❖ A partir des tracés on distingue l'adsorbant est de type L ; dans le cas des, l'adsorption du solvant généralement est très faible les molécules du colorant sont adsorbées à plat.

V.1.1. Linéarisation du modèle de Langmuir

Les représentations graphiques des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir sont présentées par les figures suivantes.

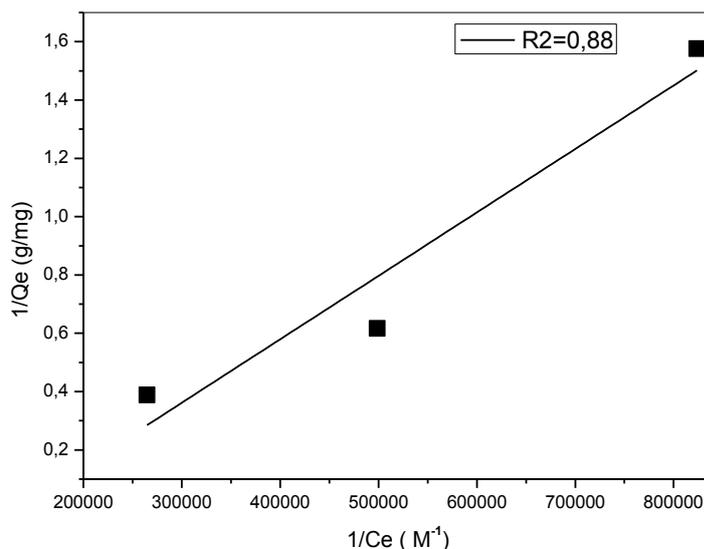


Figure 58 : Linéarisation d'isotherme de Langmuir de la fuchsine basique

Le tableau suivant résume les paramètres déduits à partir de la linéarisation de l'isotherme de Langmuir.

Tableau 22: Paramètres caractéristique du modèle de Langmuir.

<i>Modèle</i>	<i>Langmuir I</i>
R^2	0,88
$\frac{1}{K_L Q_m}$	$2,176 \cdot 10^{-6}$
$Q_{max} \text{ (mg/g)}$	3,43
K_L	133974,1603
R_L	0,069

D'après les résultats obtenus, on a :

- $0 < R_L < 1$: La constante caractéristique de Langmuir indique la fixation de la fuchsine basique par l'HDL utilisé est favorable.

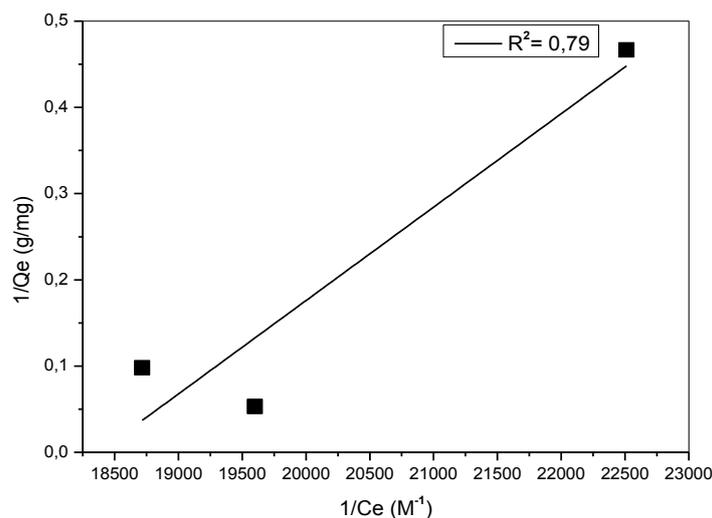


Figure 59 : Linéarisation d'isotherme de Langmuir de bleu de trypan

- Le tableau suivant résume les paramètres déduits à partir de la linéarisation de l'isotherme de Langmuir.

Tableau23 : Paramètres caractéristique du modèle de Langmuir.

<i>Modèle</i>	<i>Langmuir I</i>
R^2	0,79
$\frac{1}{K_L Q_m}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
$Q_{max} \text{ (mg/g)}$	0,5
$K_L \text{ (L/mg)}$	18459
R_L	0,35

D'après les résultats obtenus, on a :

- $0 < R_L < 1$: La constante caractéristique de Langmuir indique la fixation de bleu de trypan par l'HDL utilisé est favorable.

V.1.2. Isotherme de Freundlich

Les résultats de l'ajustement linéaire des données expérimentales suivant le modèle de Freundlich étudié sont présentés dans les figures ci-dessous

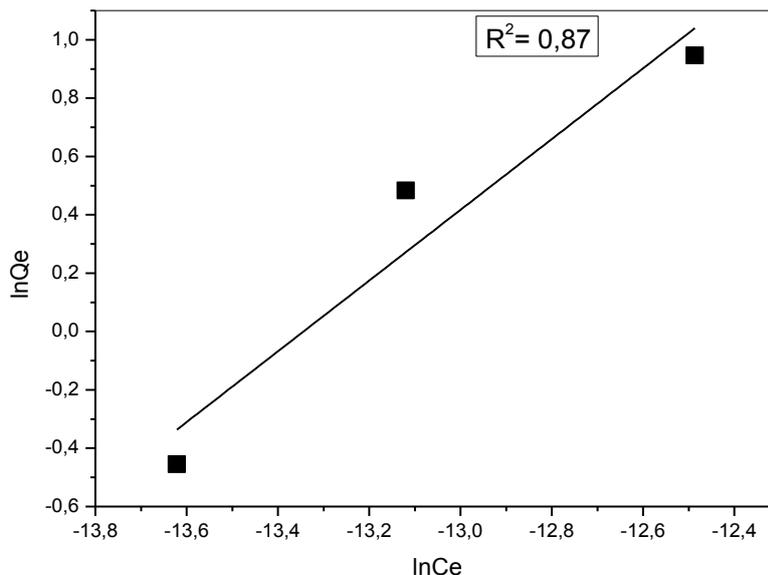


Figure60 : Linéarisation d'isotherme de Freundlich de la fuchsine basique

Nous consignons les différents paramètres de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich dans le tableau.

Tableau24 : Paramètres caractéristique du modèle de Freundlich.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
R^2	0,87
$\frac{1}{n}$	0,48
K_f	10657,66

Les paramètres déduits nous permet de caractérisé l'efficacité de l'adsorption et même adsorbant:

$\frac{1}{n} < 1$: La valeur de la pente supérieure à 1 indique que notre adsorbant est efficace.

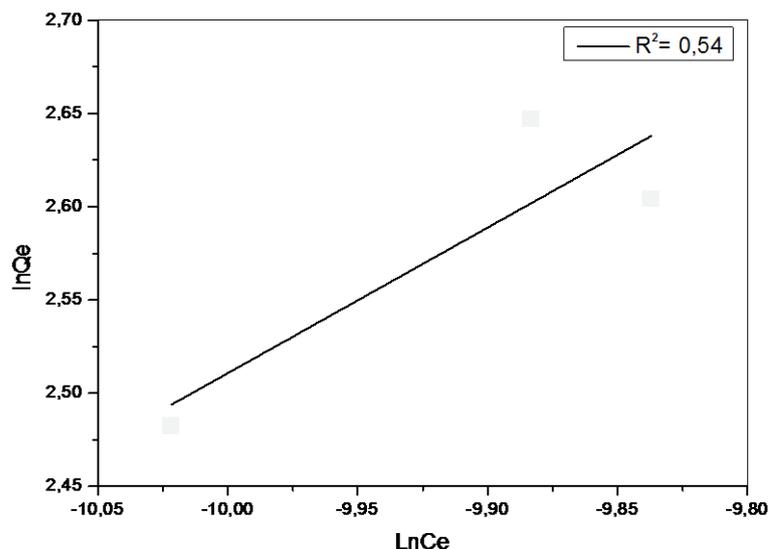


Figure61 : Linéarisation d'isotherme de Freundlich de bleu de trypan

Nous consignons les différents paramètres de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich dans le tableau.

Tableau 25: Paramètres caractéristique du modèle de Freundlich.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
R^2	0,54
$\frac{1}{n}$	0,8
K_f	30456

$\frac{1}{n} < 1$: La valeur de la pente supérieure à 1 indique que notre adsorbant est efficace.

V.1.3. Résultats

Les deux modèles sont validés pour les deux colorants à cause d'obtention des droites.

- ✓ Les deux modèles Langmuir et Freundlich décrivent l'adsorption de la fuchsine basique.
- ✓ Le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption de bleu de trypan que le modèle de Freundlich.

VI. Modèles cinétiques

A l'instant des équilibres des processus d'adsorption, la détermination des concentrations résiduelles des solutions présentes permet l'étude cinétique de la fixation du polluant par notre adsorbant en fonction du temps. Il existe plusieurs modèles cinétiques.

VI.1. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

L'étude cinétique de l'adsorption selon le modèle de pseudo premier-ordre est effectuée en traçant la fonction logarithmique de la différence entre les quantités adsorbées Q_e et Q_t à l'équilibre et à un instant t respectivement, en fonction du temps.

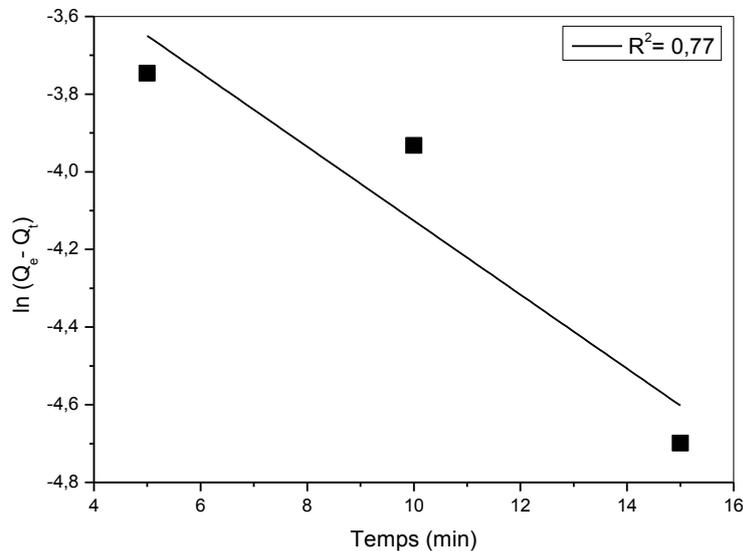


Figure62: Modèle cinétique de pseudo premier-ordre de la fuchsine basique

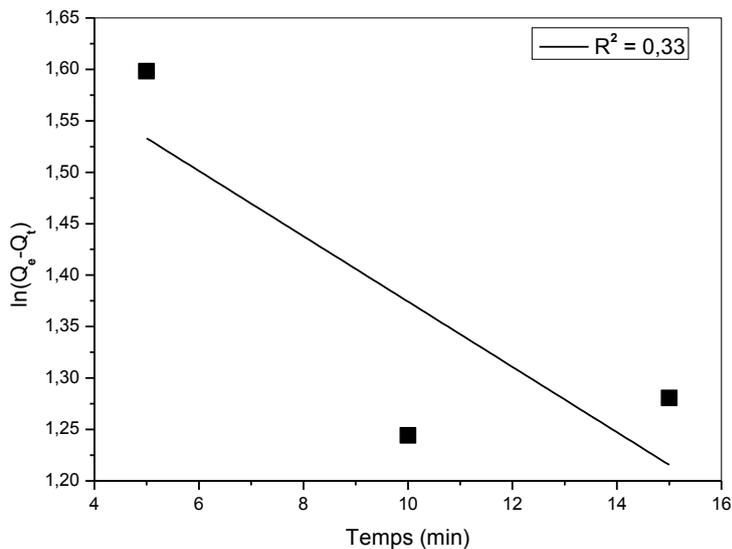


Figure63 : Modèle cinétique de pseudo premier-ordre de bleu de trypan

- ❖ Les droites linéaires indiquent la validité du modèle cinétique de pseudo premier-ordre pour les deux colorants.

VI.2. Modèle cinétique de pseudo second-ordre

La vérification de ce modèle est réalisée en traçant les rapports des quantités adsorbées à l'équilibre en fonction du temps ($\frac{t}{Q_t} = f(t)$).

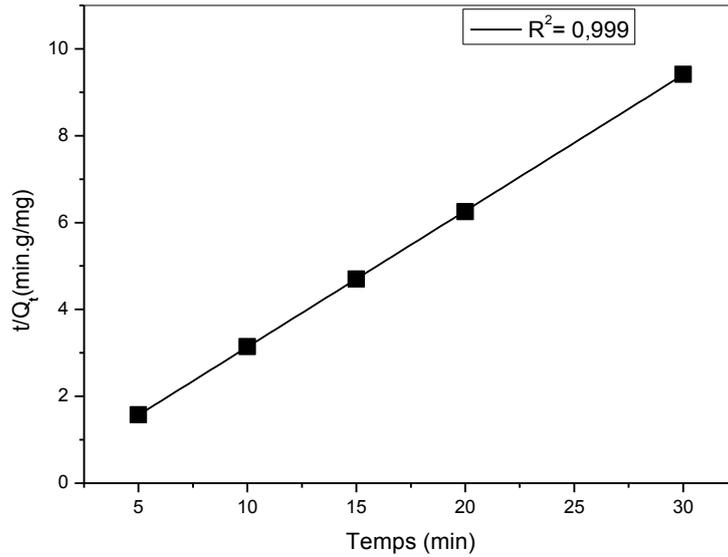


Figure64 : Modèle cinétique de pseudo second-ordre de la fuchsine basique

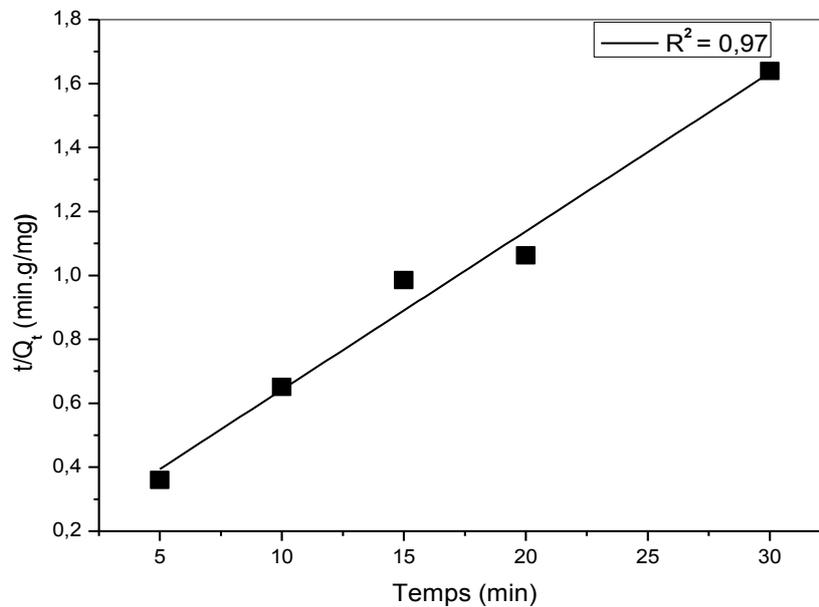


Figure65 : Modèle cinétique de pseudo second-ordre de bleu de trypan

- Le modèle cinétique de pseudo second-ordre décrit bien l'adsorption des deux colorants.
- L'obtention d'une droite indique la vérification du modèle cinétique de pseudo second-ordre

Les tableaux ci-dessous résument les paramètres cinétiques des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre déduits des représentations graphiques de chaque modèle.

Tableau 26 : Paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre de la fuchsine basique.

<i>Modele</i>	<i>Paramètre</i>	<i>valeur</i>
<i>Modèle cinétique de pseudo-premier ordre</i>	R^2	0,77
	$Q_e (mg/g)$	0,042
	$K_1 (min^{-1})$	0,09525
<i>Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre</i>	R^2	0,999
	$Q_e (mg/g)$	3,19
	$K_1 (g/mg.min)$	27,45

Tableau 27 : Paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre de bleu de trypan.

<i>Modèle</i>	<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
<i>Modèle cinétique de pseudo-premier ordre</i>	R^2	0,33
	$Q_e (mg/g)$	5,4
	$K_1 (min^{-1})$	0,03
<i>Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre</i>	R^2	0,97
	$Q_e (mg/g)$	20,2
	$K_2 (g/mg.min)$	0,02

VI.3. Résultats

Les deux modèles cinétiques sont validés car on a obtenu des droites linéaires. La cinétique de l'adsorption des deux colorants par la phase HDL Cu-Ni-Fe est selon le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre.

Chapitre IV : Etude de la rétention du nickel (II)

I. Introduction

Lors de cette étude, on s'intéresse à l'élimination d'un cation métallique nommé le nickel (II) par des différentes phases d'hydroxydes doubles lamellaires, en utilisant la technique d'extraction liquide-solide, aussi appelée adsorption.

L'étude est réalisée en variant tous les paramètres influençant le phénomène d'adsorption.

II. Courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement d'une courbe d'étalonnage d'ion nickel en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique. À partir d'une solution mère de concentration $10^{-2}M$, on prépare une série de solutions couvrant l'intervalle des concentrations de $10^{-3}M$ jusqu'à $5.10^{-5}M$. Ainsi, une série de solutions du complexant, appelé le xylénol orange, couvrant le même intervalle des concentrations.

Le mélange de solutions à analyser est constitué de :

- 1ml de la solution de nickel.
- 2ml de tampon pH=5,8.
- 1ml de la solution du xylénol orange.

Les solutions de cation et de complexant mélangés doivent être de même concentration.

✓ Ces mélanges sont dosés par spectroscopie UV/VIS à $\lambda = 585nm$.

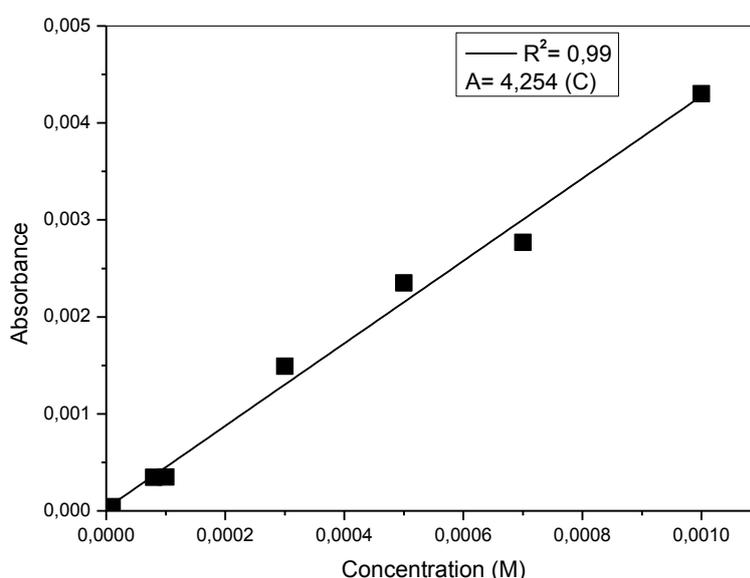


Figure 66 : La courbe d'étalonnage d'ion nickel (II)

- ❖ La droite linéaire obtenue montre que la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon.l.C$) est vérifiée.

- ❖ A partir de la courbe d'étalonnage du colorant, la concentration favorisée est $10^{-4}M$, cette concentration va être utilisée au cours de ce processus.

III. Etude paramétrique de la rétention du nickel par CuFe

III.1. Effet de la vitesse d'agitation

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

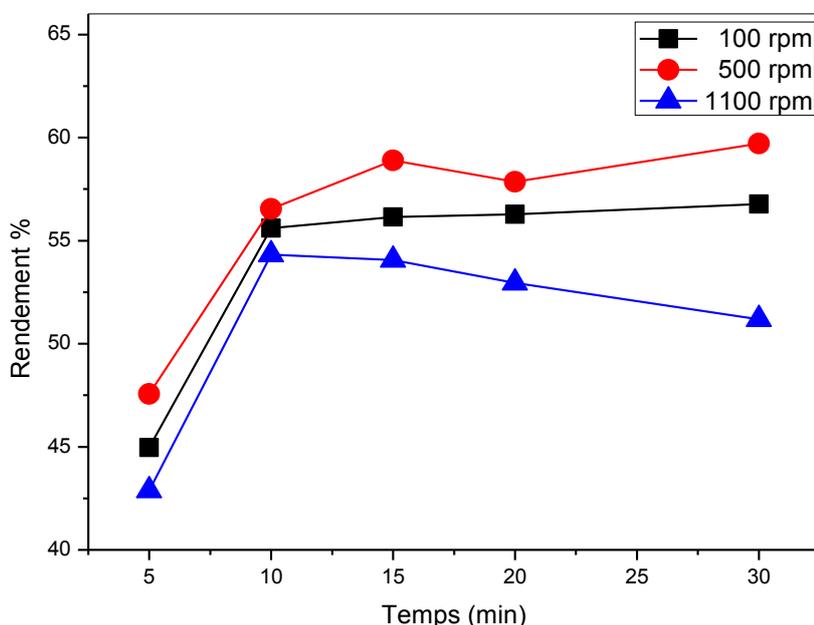


Figure 67: L'effet de la vitesse d'agitation

- ❖ D'après la représentation graphique des résultats obtenus, on trouve que notre adsorbant a des excellentes performances quand la vitesse d'agitation est moyenne.
- ❖ Lors de cette étude, la vitesse d'agitation moyenne est fixée pour tous les effets.

III.2. Effet de la quantité d'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant sur la fixation du polluant a été étudiée dans l'intervalle 10-50 milligrammes. La figure traduit les résultats de l'effet de masse du notre support adsorbant sur la rétention d'ion nickel.

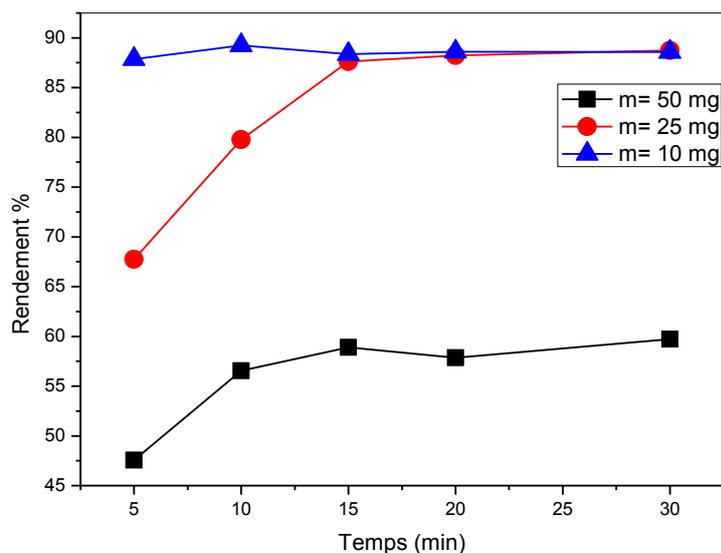


Figure68 : L'effet de la masse du matériau

- ❖ On constate d'après la figure que la diminution de la quantité de l'adsorbant entraîne une amélioration considérable du taux d'élimination des ions nickel (II).
- ❖ Ainsi, Il est remarquable qu'une masse de 10 milligrammes d'HDL est capable de fixer jusqu'à 90%.

III.3. Effet de la concentration

Pour bien choisir entre une variété de concentrations, on a été obligé de testé en fonction du temps plusieurs concentrations $10^{-4}M$, $8 \times 10^{-5}M$, $5 \times 10^{-5}M$ et $2 \times 10^{-5}M$, en ajoutant une masse d'HDL prise égale à 10 mg. Les suspensions sont mélangées sous une agitation moyenne.

La figue illustre les résultats de l'étude de l'effet de concentration de l'adsorbat sur le phénomène d'adsorption.

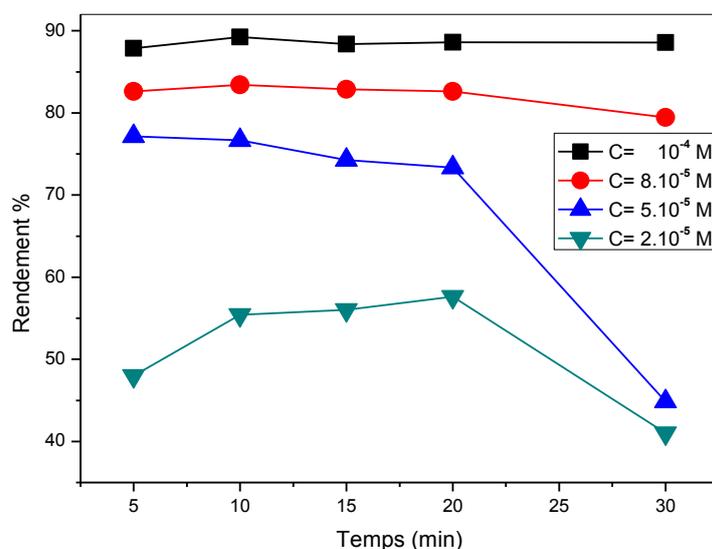


Figure69 : L'effet de la concentration du cation

- ❖ D'après cette représentation, on observe aux conditions opératoires qu'avec l'augmentation de la concentration des ions nickel en solution, les rendements d'adsorption augmentent. La concentration $10^{-4}M$ donne les meilleurs résultats.

III.4. Effet de pH

Cette étude est faite par l'ajout de quelques gouttes d'acide afin d'ajuster le pH à des valeurs de pH inférieures à celle du colorant utilisé. Puisque le pH du colorant est égal à $pH=6,68$, donc cet effet a été testé pour deux pH différents ($pH=3,6$ et $4,16$) inférieur à celui du cation.

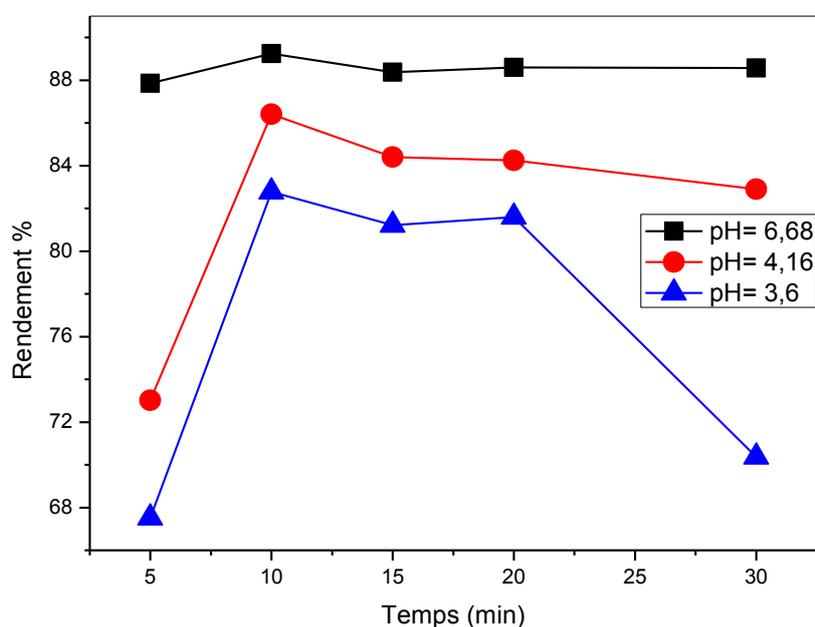


Figure 70: L'effet de pH

- ❖ En effet, d'après la figure, on remarque que le taux d'élimination des ions nickel est meilleur pour un pH égal à celui du polluant.

III.5. Effet de sel

L'élimination des ions nickel en présence de sels est faite par l'ajout de différentes quantités d'un sel.

- Le sel utilisé est le nitrate de sodium ($NaNO_3$).
- Les masses des sels ajoutées sont 10 mg, 100 mg et 500 mg.

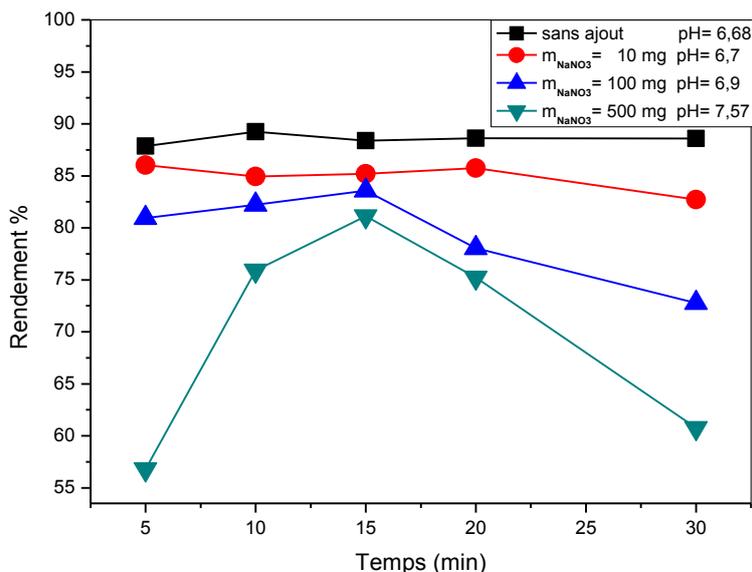


Figure 71: L'effet d'ajout de sel

- ❖ Dans les conditions de pH basiques, on trouve que les taux de fixation du nickel (II) subit une diminution en augmentant la quantité de sel ajouté. Ceci est probablement dû à la compétition entre Na^+ et $\text{Ni}(\text{II})$

III.6. Effet de la température

L'effet de la température sur la fixation des ions nickel sur notre matériau adsorbant est étudié à des températures comprises entre 20 et 50°C, en fixant la masse, la concentration de l'adsorbat et la vitesse de l'agitation selon les résultats déjà mentionnées.

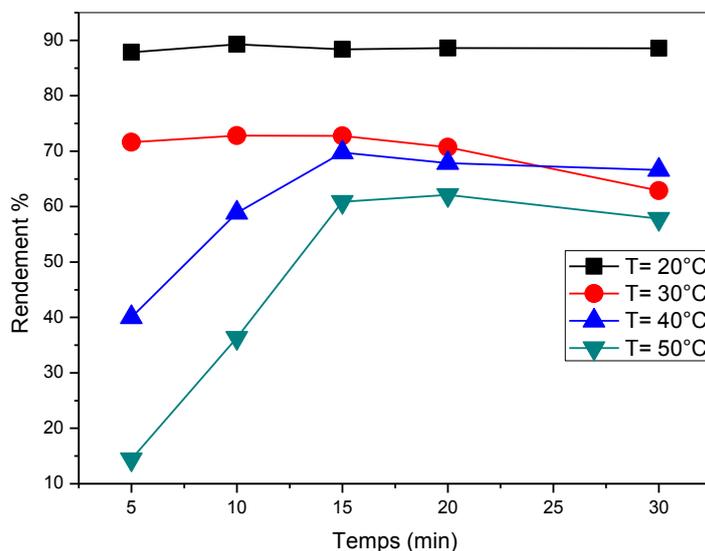


Figure 72 : L'effet de température

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

- ❖ Ces constatations nous amènent à penser que le phénomène d'adsorption des ions nickel par notre HDL est de nature exothermique.

III.7. Etude thermodynamique

III.7.1. Courbe d'Eyring

L'évolution de $(\log k)$ en fonction des $(1/T)$ est présentée sur la figure.

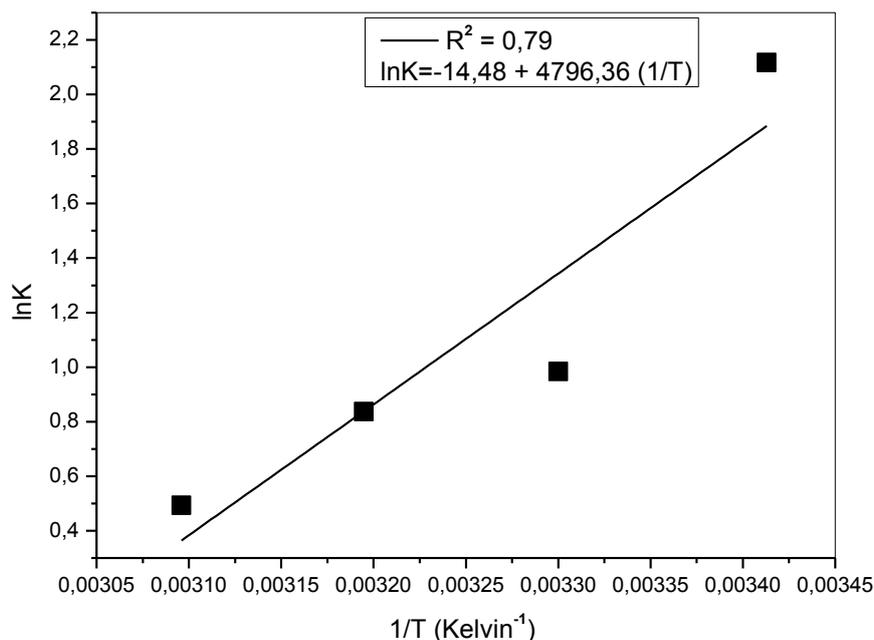


Figure 73 : Courbe d'Eyring

III.7.2. Paramètres thermodynamiques

Dans le **tableau 28** sont regroupés Les valeurs de l'enthalpie, l'entropie et l'énergie Gibbs.

Tableau 28: les paramètres thermodynamique de l'adsorption du nickel.

$T (K)$	R^2	$\Delta H^\circ (kj/mol)$	$\Delta S^\circ (kj/K^\circ)$	$\Delta G^\circ (kj/mol)$
293	0,79	-39,86	-0,12	-5,15
303				-2,47
313				-2,17
323				-1,32

D'après les résultats présentés dans le tableau :

- ❖ $\Delta H < 0 \text{ KJ/mol}$ cela montre que le phénomène présent est exothermique. Comme il a été déjà prévu dans la discussion précédente concernant l'étude de l'effet de température.
- ❖ $\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$ cela montre que le processus d'adsorption dans ces cas est régi par un phénomène physique, dans lequel les molécules adsorbées sont liées par des forces faibles telles que Van der Waals.
- ❖ $\Delta S < 0 \text{ KJ/K}^\circ$ cela montre qu'il y a un ordre entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- ❖ $\Delta G < 0 \text{ KJ/mol}$ cela montre que le processus de fixation des ions nickel sur ce matériau est spontané et l'affinité entre adsorbat-adsorbant est forte.

III.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

III.8.1. Isotherme d'adsorption

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

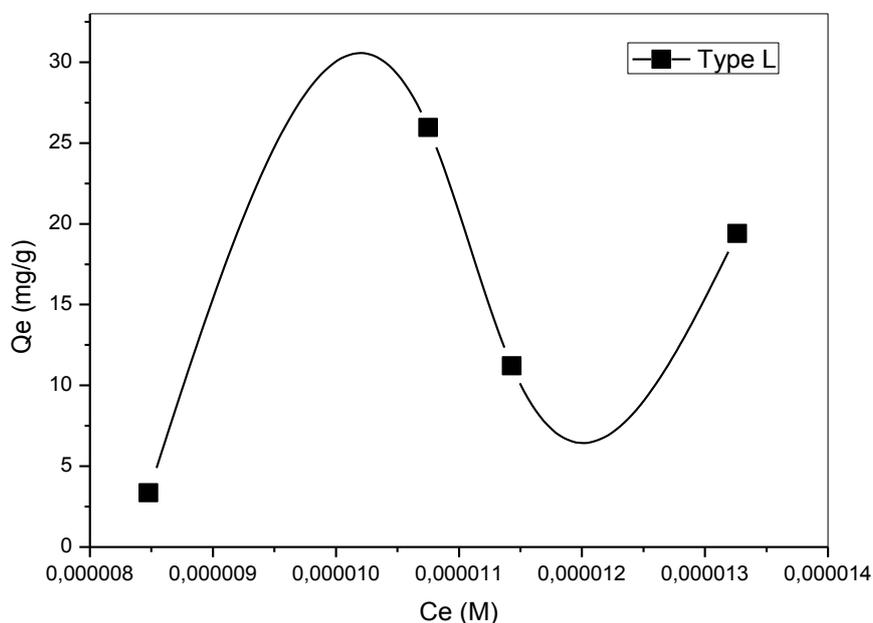


Figure 74: Isotherme d'adsorption

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

III.8.1.1. Linéarisation du modèle de Langmuir

Les résultats de ce modèle sont présentés sur la figure

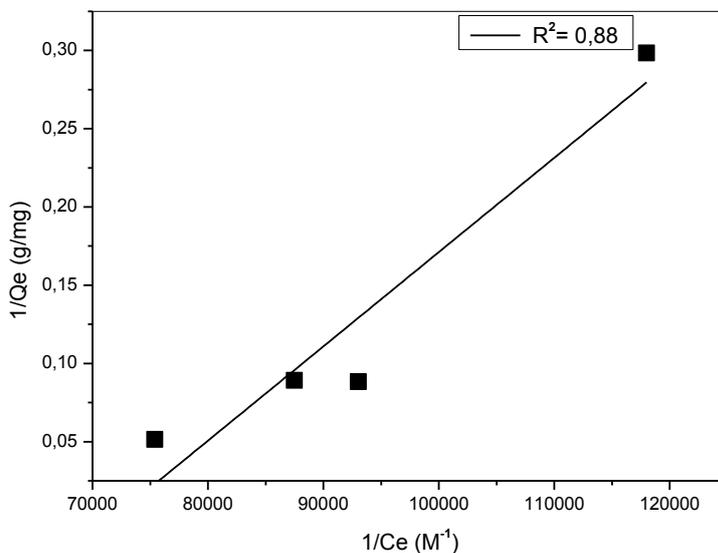


Figure74 : Linéarisation d'isotherme de Langmuir

Dans le **tableau 29** sont regroupés les valeurs de la quantité adsorbée maximale (Q_{max}), les constantes caractéristique de l'isotherme et les coefficients de régression (R^2).

Tableau29 : les paramètres caractéristique du modèle de Langmuir.

<i>Modèle</i>	<i>Langmuir I</i>
R^2	0,88
$\frac{1}{K_L Q_m}$	$6,02699 \cdot 10^{-6}$
$Q_{max} \text{ (mg/g)}$	2,317
$K_L \text{ (L/mg)}$	71609,97058
R_L	0,12

D'après les résultats obtenus, on a :

- $0 < R_L < 1$: La constante caractéristique de Langmuir indique la fixation des ions nickel par l'HDL utilisé est favorable.

III.8.1.2. Isotherme de Freundlich

La courbe ($\ln Q_e = \ln C_e$) obtenue pour l'adsorption des ions nickel sur les particules de l'hydroxyde double lamellaire est représentée par la figure suivante.

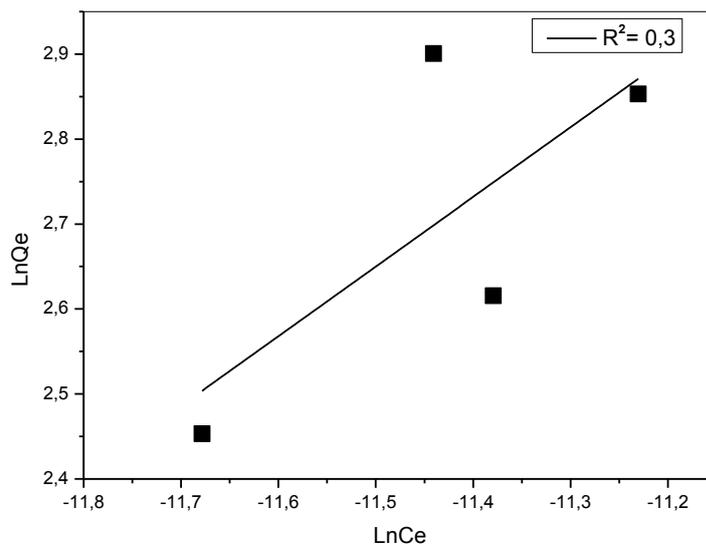


Figure75 : Linéarisation d'isotherme de Freundlich

Nous consignons les différents paramètres de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich dans le tableau suivant.

Tableau30 : les paramètres caractéristique du modèle de Freundlich.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
R^2	0,3
$\frac{1}{n}$	0,82025
K_f	176793,913

D'après les résultats présentés dans le tableau :

$\frac{1}{n} < 1$: La valeur de la pente supérieure à 1 indique que notre adsorbant est efficace.

III.8.1.3. Résultats

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

III.9. Modèles cinétiques

Afin d'étudier les différents mécanismes de diffusion impliqués pendant l'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été testés.

III.9.1. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

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

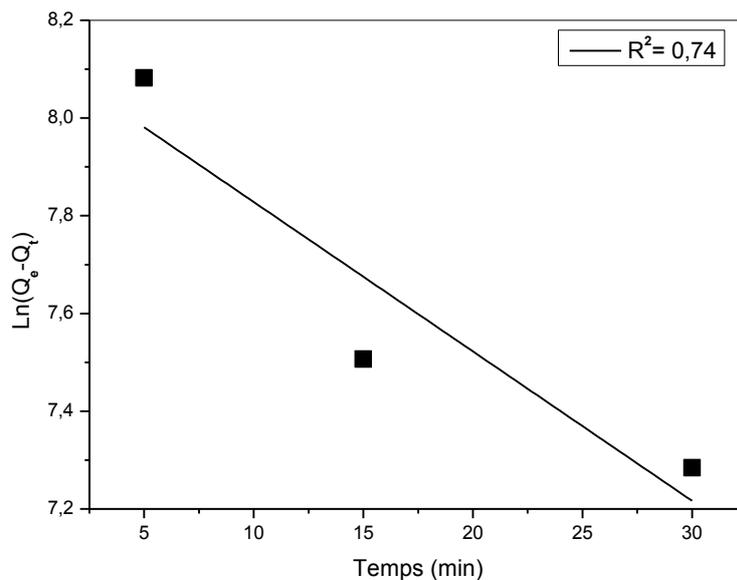


Figure 76: Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

- ❖ La droite linéaire indique la validité du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.

III.9.2. Modèle cinétique de pseudo second-ordre

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

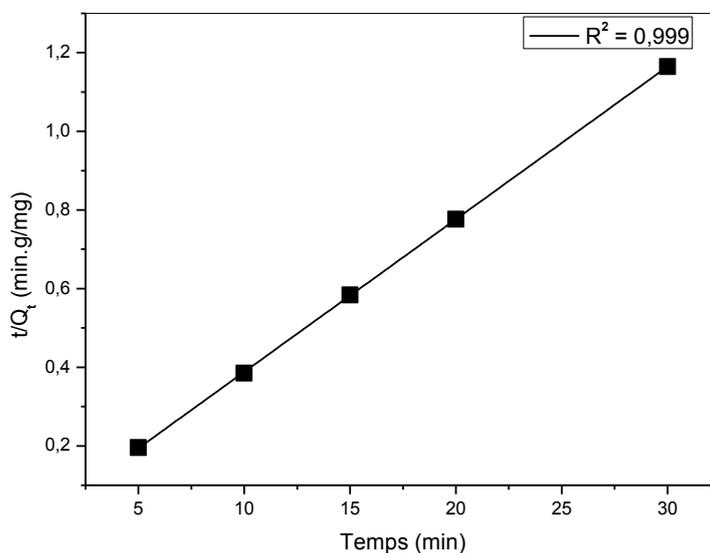


Figure77 : Modèle cinétique de pseudo second-ordre

- Le modèle cinétique de pseudo second-ordre décrit bien l'adsorption.

Tableau 31: paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.

	<i>Paramètre</i>	<i>valeur</i>
<i>Modèle cinétique de pseudo-premier ordre</i>	R^2	0,74
	$Q_e (mg/g)$	3407,72
	$K_1 (min^{-1})$	0,03
<i>Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre</i>	R^2	0,999
	$Q_e (mg/g)$	25,76
	$K_2 (g/mg.min)$	25,38

III.9.3. Résultats

Les deux modèles cinétiques sont valides car on a obtenu des droites linéaires. La linéarité des courbes des deux modèles cinétiques testés montre que le modèle de la cinétique de pseudo-second ordre concorde le mieux avec les données expérimentales.

IV. Etude paramétrique de la rétention du nickel par Cu-Ni-Fe

IV.1. Effet de la vitesse d'agitation

La figure 79 représente graphiquement les résultats de l'influence de cet effet.

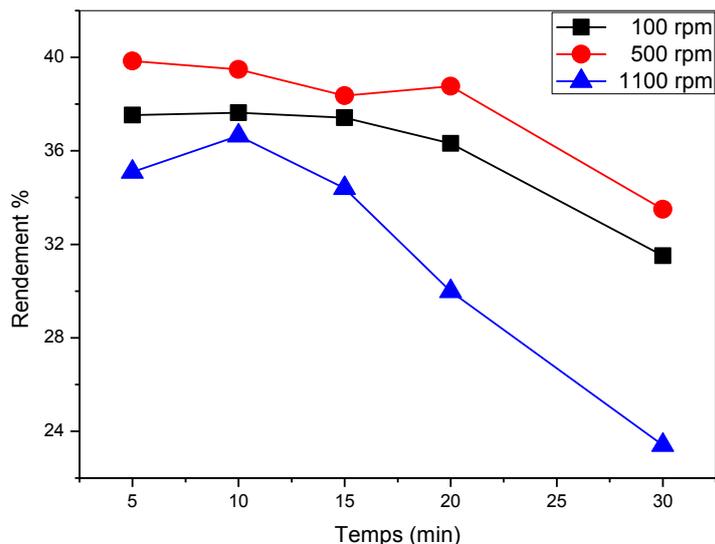


Figure 79: L'effet de la vitesse d'agitation

- ❖ D'après la représentation graphique des résultats obtenus, on trouve que notre adsorbant a des excellentes performances quand la vitesse d'agitation est moyenne.
- ❖ Lors de cette étude, la vitesse d'agitation moyenne est fixée pour tous les effets.

IV.2. Effet de la quantité d'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant sur la fixation du polluant a été étudiée dans l'intervalle 2-50 milligrammes. La figure traduit les résultats de l'effet de masse du notre support adsorbant sur la rétention d'ion nickel.

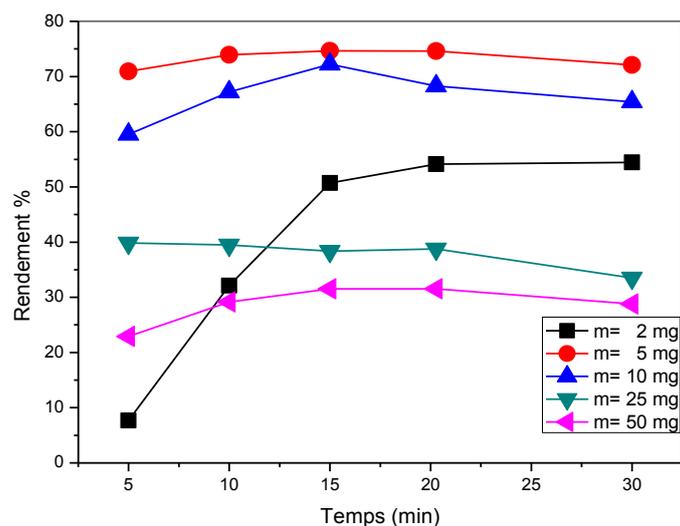


Figure80 : L'effet de la masse du matériau

- ❖ On constate d'après la figure que la diminution de la quantité de l'adsorbant entraîne une amélioration considérable du taux d'élimination des ions nickel jusqu'à un certain point.
- ❖ Ainsi, Il est remarquable qu'une masse de 5 milligrammes d'HDL est capable de fixer jusqu'à 75%.

IV.3. Effet de la concentration

La figure illustre les résultats de l'étude de l'effet de concentration de l'adsorbat sur le phénomène d'adsorption.

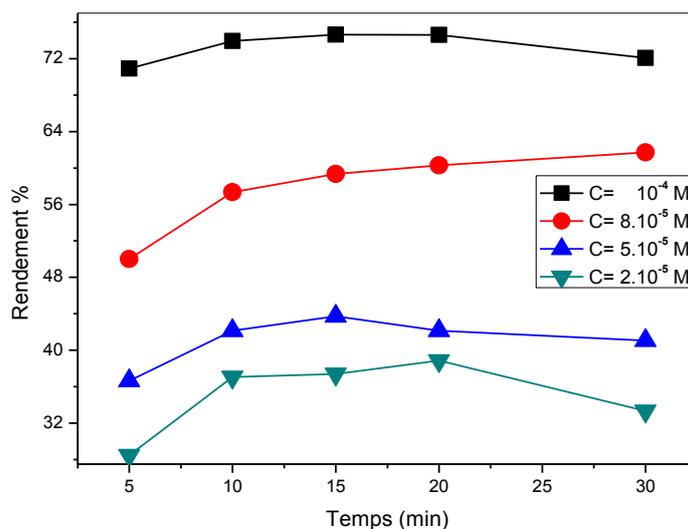


Figure 81: L'effet de la concentration du cation

- ❖ D'après cette représentation, on observe aux conditions opératoires qu'avec l'augmentation de la concentration des ions nickel en solution, les rendements d'adsorption augmentent. La concentration $10^{-4} M$ donne les meilleurs résultats.

IV.4. Effet de pH

Cette étude est faite par l'ajout de quelques gouttes d'acide afin d'ajuster le pH à des valeurs de pH inférieures à celle du colorant utilisé. Puisque le pH du colorant est égal à $pH=5,5$, donc cet effet a été testé pour deux pH différents ($pH=4$ et 5) inférieur à celui du cation.

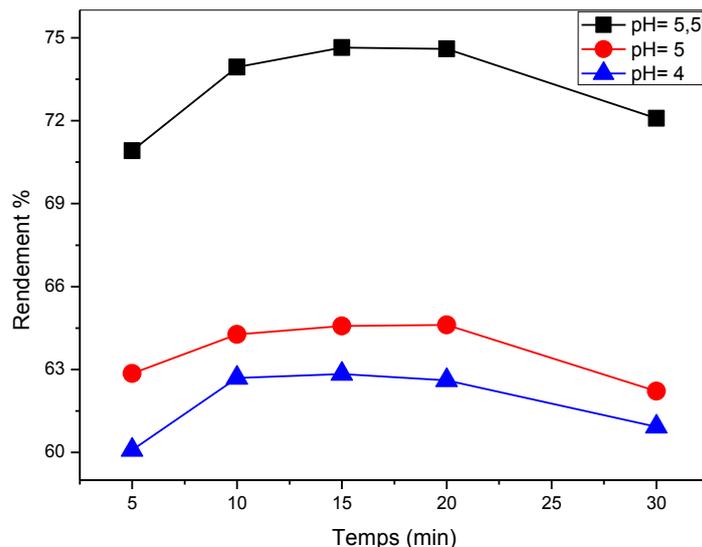


Figure 82 : L'effet de pH

- ❖ En effet, d'après la figure, on remarque que le taux d'élimination des ions nickel est meilleur pour un pH égal à celui du polluant.

IV.5. Effet de sel

L'élimination des ions nickel en présence de sels est faite par l'ajout de différentes quantités d'un sel $NaNO_3$).

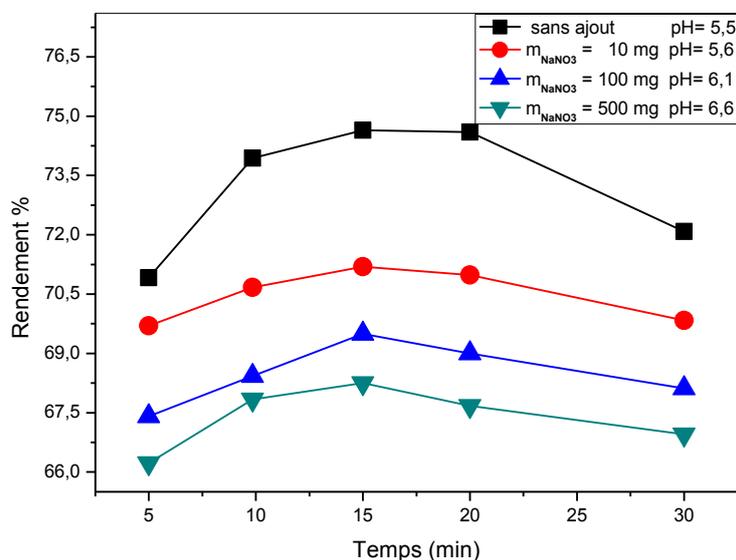


Figure 83: L'effet d'ajout de sel

- ❖ Dans les conditions de pH basiques, on trouve que les taux de fixation du nickel (II) subit une diminution en augmentant la quantité de sel ajouté.

IV.6. Effet de la température

L'effet de la température sur la fixation des ions nickel sur notre matériau adsorbant est étudié à des températures comprises entre 20 et 50°C, en fixant la masse, la concentration de l'adsorbat et la vitesse de l'agitation selon les résultats déjà mentionnés.

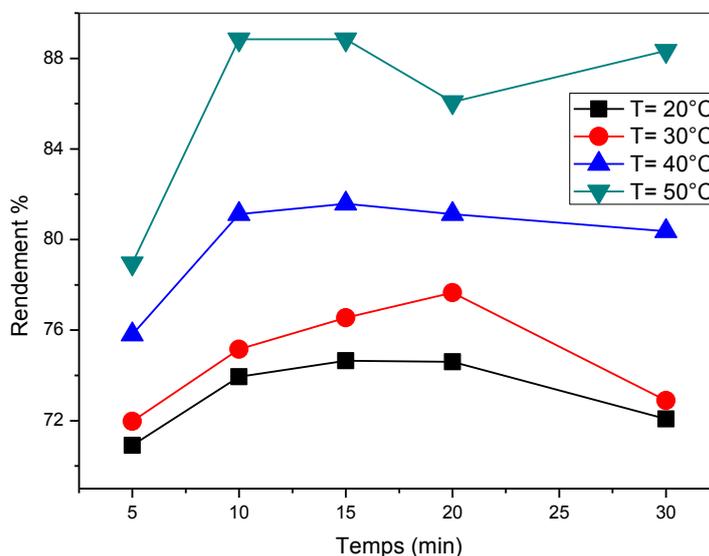


Figure 84: L'effet de température

- ❖ Selon la représentation graphique de l'effet de température sur le phénomène d'adsorption. On remarque que l'augmentation de la température améliore les taux de fixation de l'adsorbat par l'HDL.
- ❖ Ces constatations nous amènent à penser que le phénomène d'adsorption des ions nickel par notre HDL est de nature endothermique.

IV.7. Etude thermodynamique

IV.7.1. Courbe d'Eyring

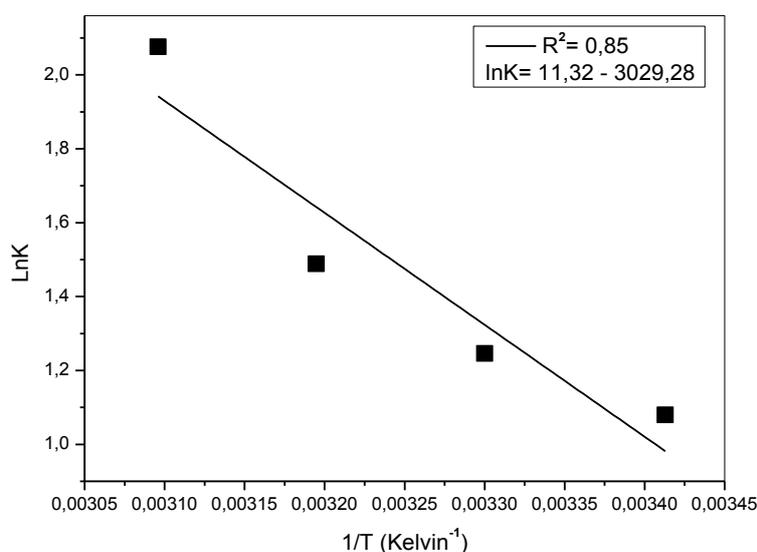


Figure 85 : Courbe d'Eyring

IV.7.2. Paramètres thermodynamiques

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

Tableau 32: les paramètres thermodynamique de l'adsorption du nickel.

$T (K)$	R^2	$\Delta H^\circ (kj/mol)$	$\Delta S^\circ (kj/K^\circ)$	$\Delta G^\circ (kj/mol)$
293	0,85	25,17	0,09	-2,63
303				-3,14
313				-3,87
323				-5,57

D'après les résultats présentés dans le Tableau :

- ❖ $\Delta H < 0 KJ/mol$ cela montre que le phénomène présent est endothermique.
- ❖ $\Delta H < 50 KJ/mol$ cela montre que le processus d'adsorption dans ces cas est régi par un phénomène physique.
- ❖ $\Delta S > 0 KJ/K^\circ$ cela montre qu'il y n'a pas un ordre entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- ❖ $\Delta G < 0 KJ/mol$ cela montre que le processus de fixation des ions nickel sur ce matériau est spontané et l'affinité entre adsorbat-adsorbant est forte.

IV.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

IV.8.1. Isotherme d'adsorption

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

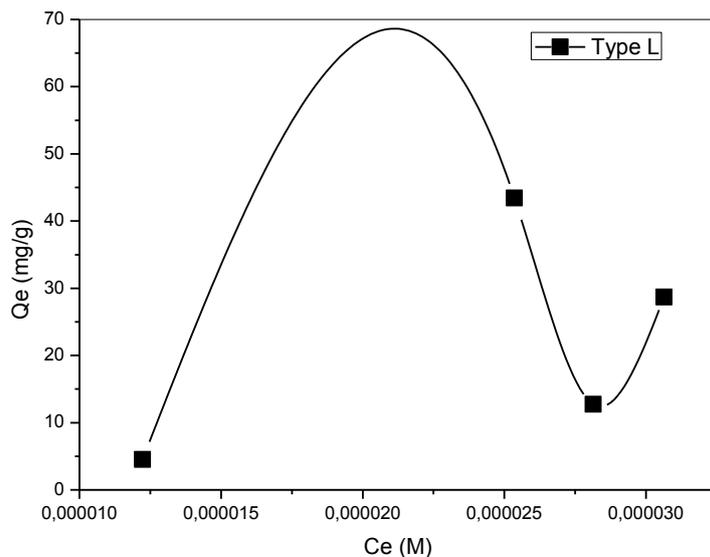


Figure 86: Isotherme d'adsorption

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

IV.8.1.1. Linéarisation du modèle de Langmuir

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

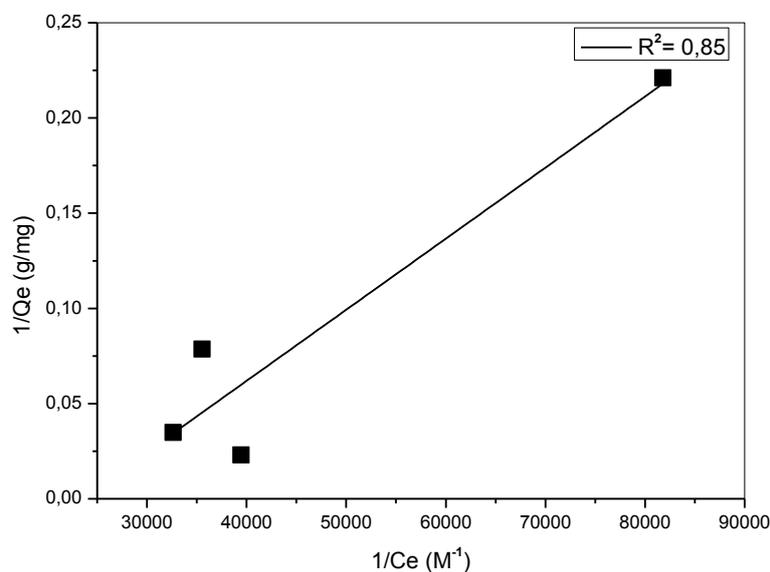


Figure 87 : Linéarisation d'isotherme de Langmuir

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

Tableau33 : les paramètres caractéristique du modèle de Langmuir.

<i>Modèle</i>	<i>Langmuir I</i>
R^2	0,85
$\frac{1}{K_L Q_m}$	$3,73279 \cdot 10^{-6}$
Q_{max} (mg/g)	11,44
K_L (L/mg)	23405,21853
R_L	0,3

D'après les résultats obtenus, on a :

- $0 < R_L < 1$: La constante caractéristique de Langmuir indique la fixation des ions nickel par l'HDL utilisé est favorable.

IV.8.1.2. Isotherme de Freundlich

La courbe ($\ln Q_e = \ln C_e$) obtenue pour l'adsorption des ions nickel sur les particules de l'hydroxyde double lamellaire est représentée par la figure suivante.

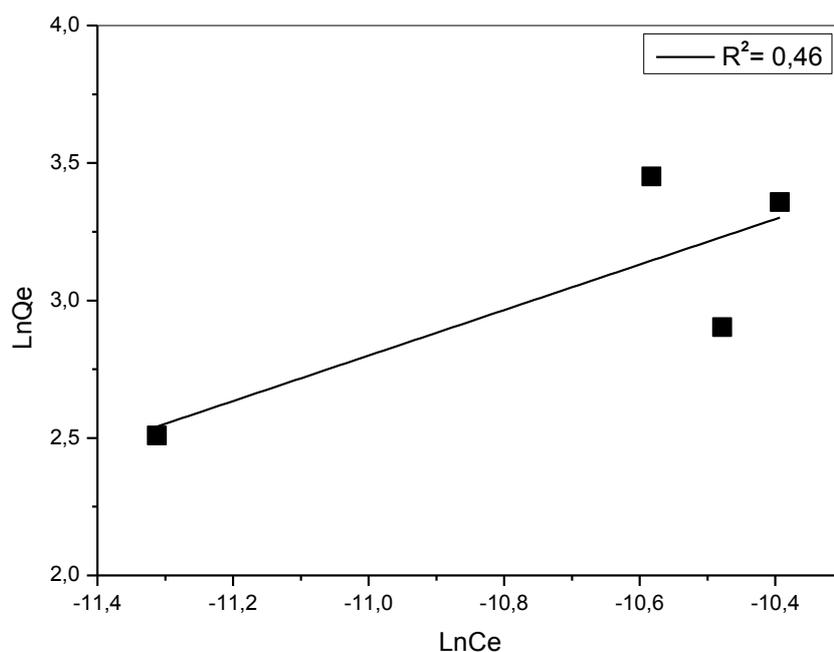


Figure 88: Linéarisation d'isotherme de Freundlich

Nous consignons les différents paramètres de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich dans le tableau suivant.

Tableau34 : les paramètres caractéristique du modèle de Freundlich.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
R^2	0,46
$\frac{1}{n}$	0,83
K_f	147576,2101

D'après les résultats présentés dans le tableau :

$\frac{1}{n} < 1$: La valeur de la pente supérieure à 1 indique que notre adsorbant est efficace.

IV.8.1.3. Résultats

Au vu des résultats récoltés de l'application de l'équation des deux isothermes, il parait que d'après les valeurs de (R^2) Langmuir décrit l'adsorption mieux que Freundlich.

IV.9. Modèles cinétiques

Afin d'étudier les différents mécanismes de diffusion impliqués pendant l'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été testés.

IV.9.1. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

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

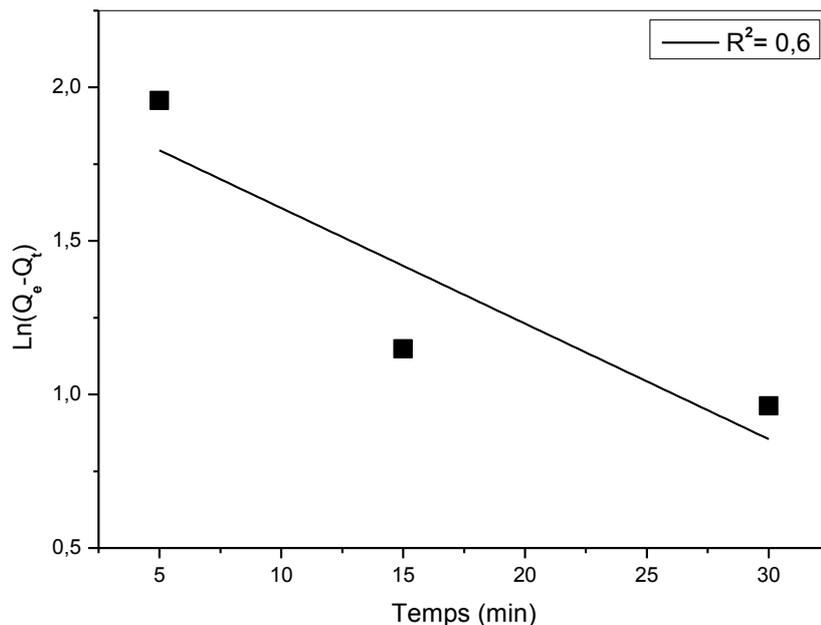


Figure 89: Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

IV.9.2. Modèle cinétique de pseudo second-ordre

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

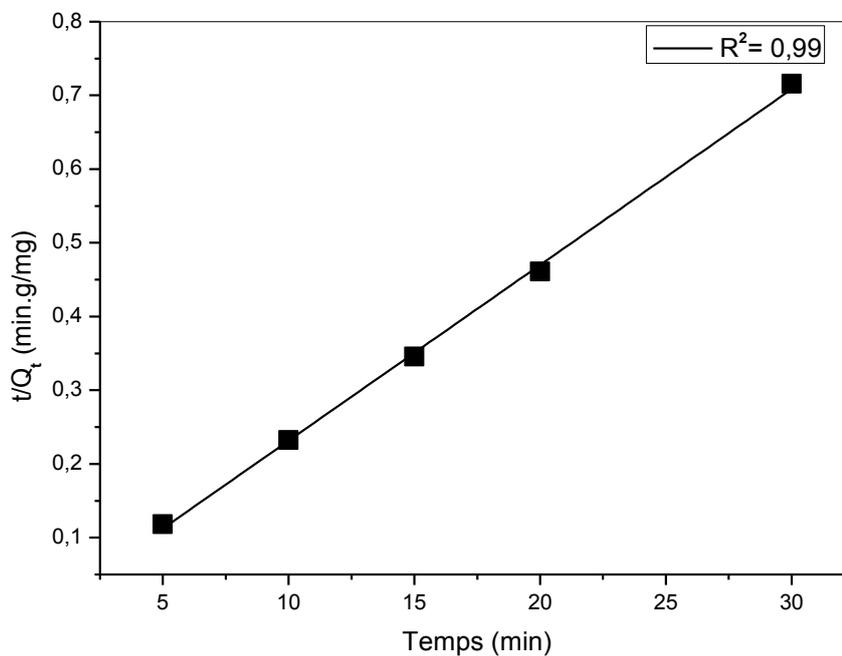


Figure 99: Modèle cinétique de pseudo second-ordre

- Le modèle cinétique de pseudo second-ordre décrit bien l'adsorption.

Le tableau ci-dessous résume les paramètres cinétiques des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.

Tableau 35: paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.

	<i>Paramètre</i>	<i>valeur</i>
<i>Modèle cinétique de pseudo-premier ordre</i>	R^2	0,6
	$Q_e (mg/g)$	7,26
	$K_1 (min^{-1})$	0,0376
<i>Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre</i>	R^2	0,99
	$Q_e (mg/g)$	41,95
	$K_2 (g/mg.min)$	0,084

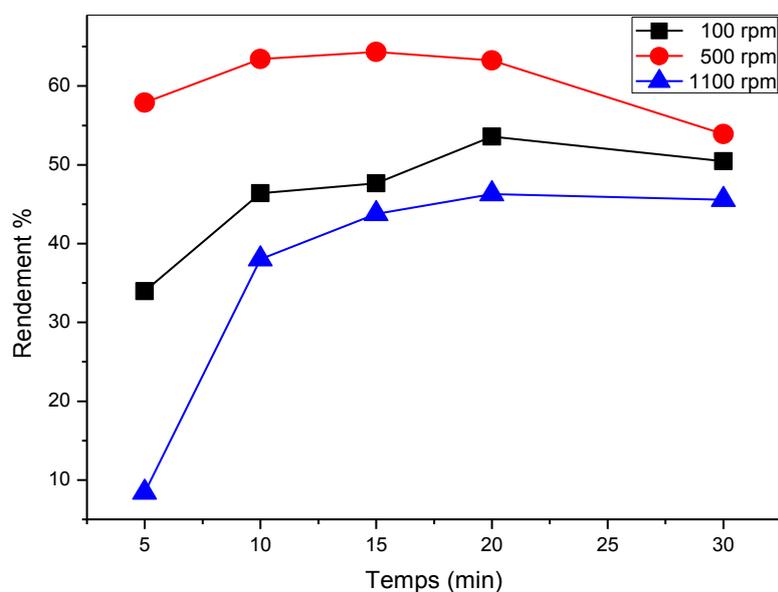
IV.9.3. Résultats

La linéarité des courbes des deux modèles cinétiques testés montre que le modèle de la cinétique de pseudo-second ordre concorde le mieux avec les données expérimentales.

V. Etude paramétrique de la rétention du nickel par CuNiFe-TPA

II.1. Effet de la vitesse d'agitation

La figure représente graphiquement les résultats de l'influence de cet effet.

**Figure 91 :** L'effet de la vitesse d'agitation

- ❖ D'après la représentation graphique des résultats obtenus, on trouve que notre adsorbant a des excellentes performances quand la vitesse d'agitation est moyenne.
- ❖ Lors de cette étude, la vitesse d'agitation moyenne est fixée pour tous les effets.

III.2. Effet de la quantité d'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant sur la fixation du polluant a été étudiée dans l'intervalle 5-50 milligrammes. La figure traduit les résultats de l'effet de masse du notre support adsorbant sur la rétention d'ion nickel.

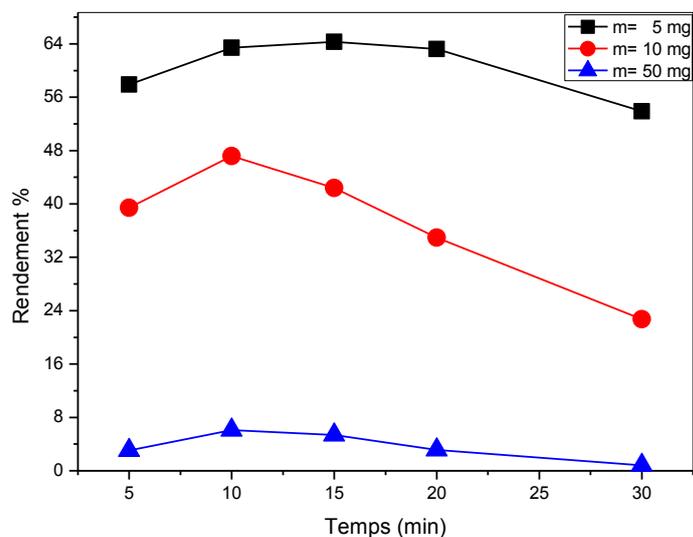


Figure 92 : L'effet de la masse du matériau

- ❖ Il est remarquable qu'une masse de 5 milligrammes d'HDL est capable de fixer jusqu'à 65%.

II.3. Effet de la concentration

La figure illustre les résultats de l'étude de l'effet de concentration de l'adsorbat sur le phénomène d'adsorption.

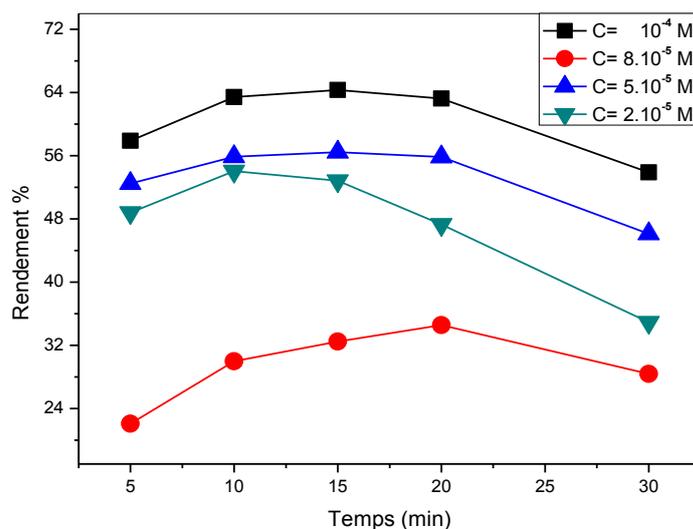


Figure 93 : L'effet de la concentration du cation

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

II.4. Effet de pH

Cette étude est faite par l'ajout de quelques gouttes d'acide afin d'ajuster le pH à des valeurs de pH inférieures à celle du colorant utilisé. Puisque le pH du colorant est égal à $pH=6,2$, donc cet effet a été testé pour deux pH différents ($pH=4,2$ et $5,2$) inférieur à celui du cation.

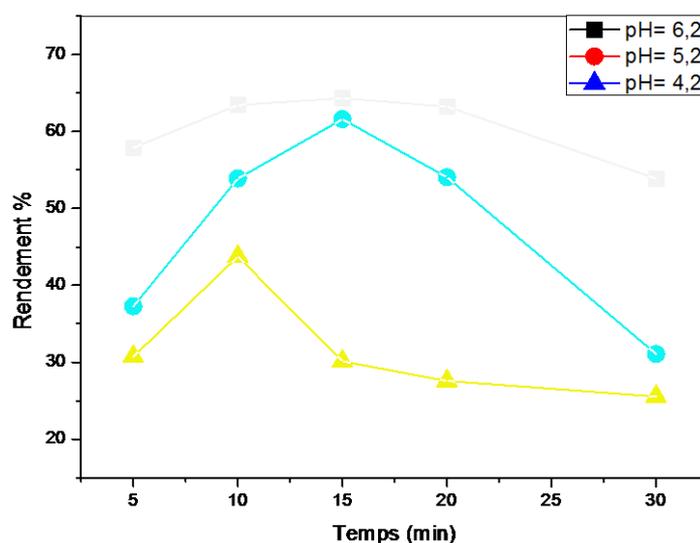


Figure 94 : L'effet de pH

- ❖ En effet, d'après la figure, on remarque que le taux d'élimination des ions nickel est meilleur pour un pH égal à celui du polluant. Ceci est dû à la compétition entre H^+ et $Ni(II)$

II.5. Effet d'ajout de sel

L'élimination des ions nickel en présence de sels est faite par l'ajout de différentes quantités d'un sel ($NaNO_3$)..

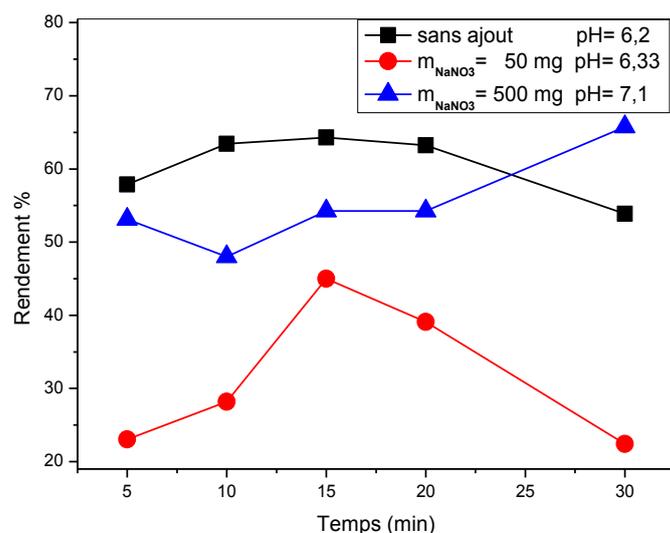


Figure 95 : L'effet d'ajout de sel

- ❖ Dans les conditions de pH basiques, on trouve que les taux de fixation du nickel subit une diminution en augmentant la quantité de sel ajouté.

II.6. Effet de la température

L'effet de la température sur la fixation des ions nickel sur notre matériau adsorbant est étudié à des températures comprises entre 20 et 50°C, en fixant la masse, la concentration de l'adsorbat et la vitesse de l'agitation selon les résultats déjà mentionnés.

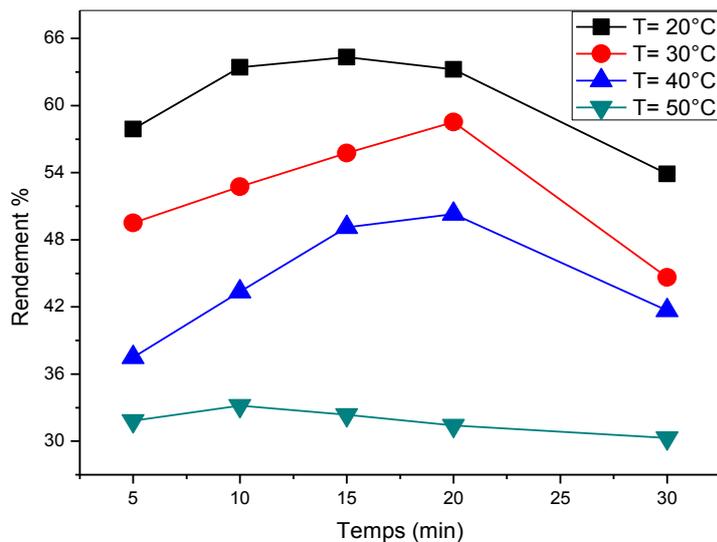


Figure 96 : L'effet de température

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

III. Etude thermodynamique

III.1. Courbe d'Eyring

- L'évolution de $(\log k)$ en fonction des $(1/T)$ est présentée sur la figure.

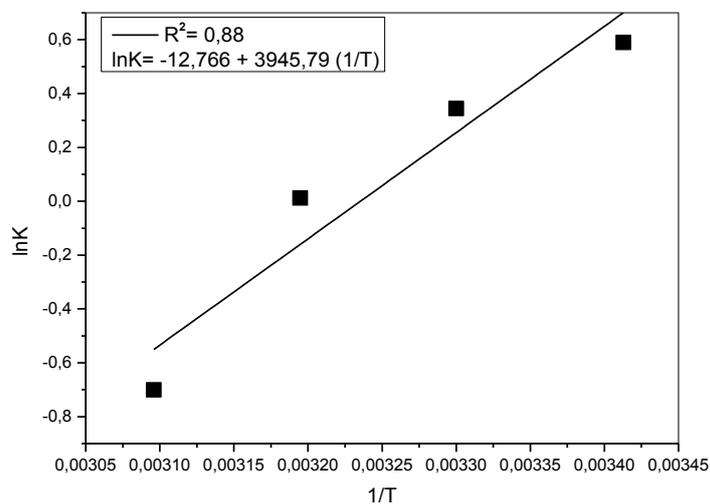


Figure 97 : Courbe d'Eyring

III.2. Paramètres thermodynamiques

Dans le tableau 36 sont regroupés les valeurs de l'enthalpie, l'entropie et l'énergie Gibbs. On a :

Tableau 36: Paramètres thermodynamique de l'adsorption du nickel.

$T (K)$	R^2	$\Delta H^\circ (kj/mol)$	$\Delta S^\circ (kj/K^\circ)$	$\Delta G^\circ (kj/mol)$
293	0,88	-32,79	-0,1	-0,013
303				-0,011
313				-0,008
323				-0,002

D'après les résultats présentés dans le tableau :

- ❖ $\Delta H < 0 \text{ KJ/mol}$ cela montre que le phénomène présent est exothermique.
- ❖ $\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$ cela montre que le processus d'adsorption dans ces cas est régi par un phénomène physique.
- ❖ $\Delta S < 0 \text{ KJ/K}^\circ$ cela montre qu'il y a un ordre entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- ❖ $\Delta G < 0 \text{ KJ/mol}$ cela montre que le processus de fixation des ions nickel sur ce matériau est spontané et l'affinité entre adsorbat-adsorbant est forte.

IV. Modélisation des isothermes d'adsorption

IV.1. Isotherme d'adsorption

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

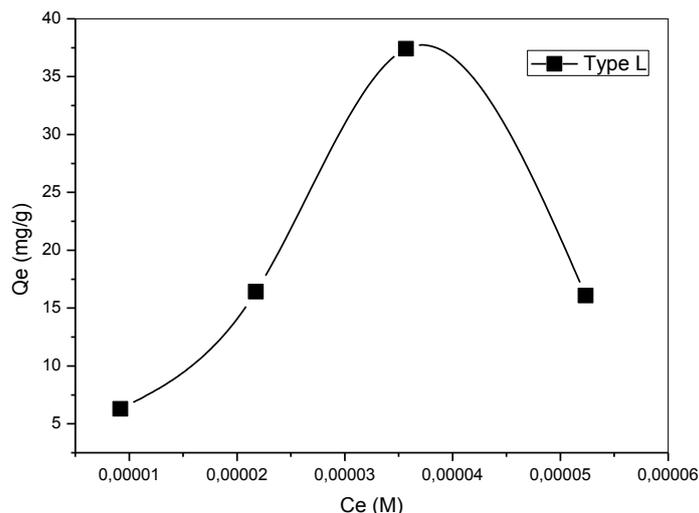


Figure 98 : Isotherme d'adsorption

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

IV.1.1. Linéarisation du modèle de Langmuir

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

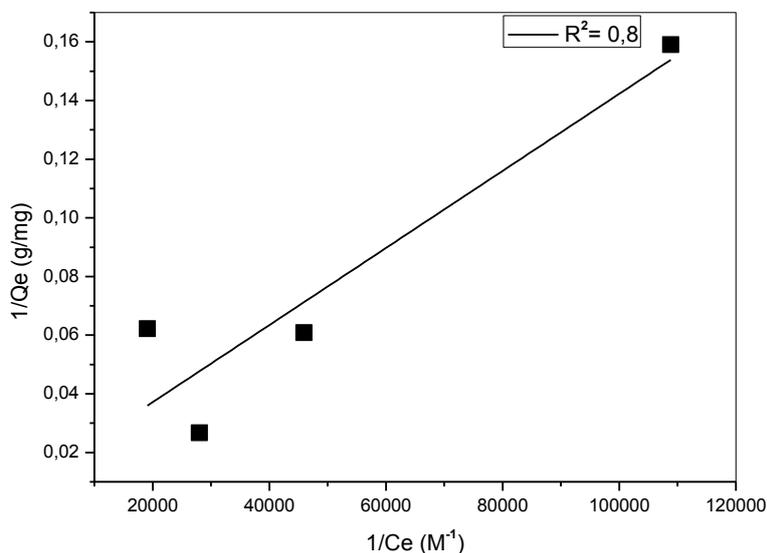


Figure 99 : Linéarisation d'isotherme de Langmuir

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

Tableau 37 : Paramètres caractéristique du modèle de Langmuir.

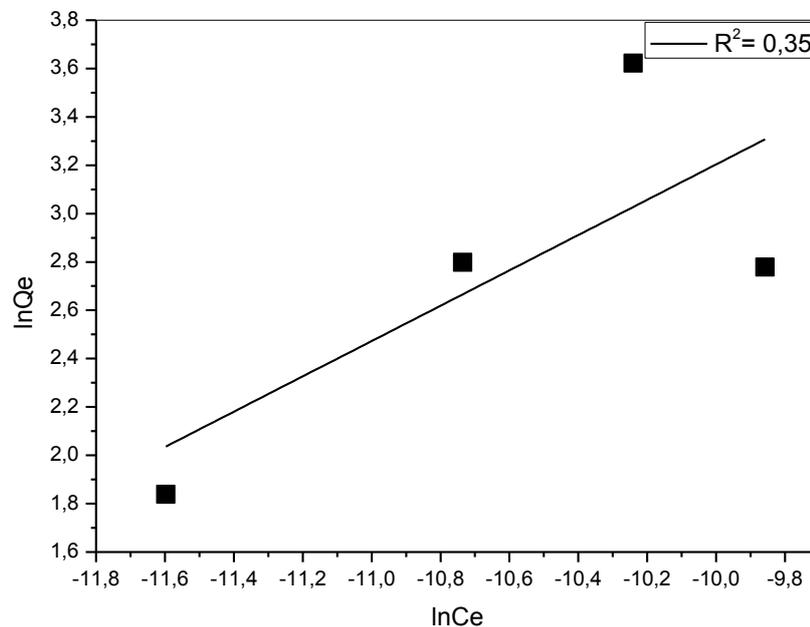
<i>Modèle</i>	<i>Langmuir I</i>
R^2	0,8
$\frac{1}{K_L Q_m}$	$6,23982 \cdot 10^{-7}$
$Q_{max} (mg/g)$	27,75
$K_L (L/mg)$	57751,72367
R_L	0,15

D'après les résultats obtenus, on a :

- $0 < R_L < 1$: La constante caractéristique de Langmuir indique la fixation des ions nickel par l'HDL utilisé est favorable.

IV.1.2. Isotherme de Freundlich

La courbe ($\ln Q_e = Ln C_e$) obtenue pour l'adsorption des ions nickel sur les particules de l'hydroxyde double lamellaire est représentée par la figure suivante.

**Figure 100** : linéarisation d'isotherme de Freundlich

Nous consignons les différents paramètres de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich dans le tableau suivant.

Tableau 38 : les paramètres caractéristique du modèle de Freundlich.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
R^2	0,35
$\frac{1}{n}$	0,7307
K_f	36680,47954

D'après les résultats présentés dans le tableau :

$\frac{1}{n} < 1$: La valeur de la pente supérieure à 1 indique que notre adsorbant est efficace.

IV.1.3. Résultats

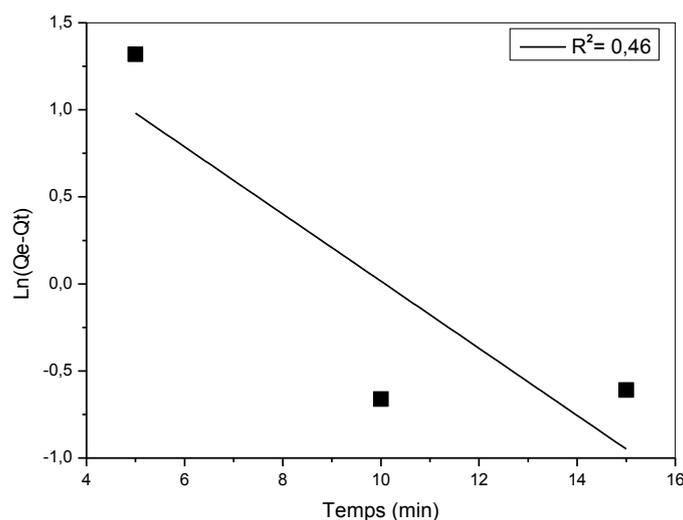
Au vu des résultats récoltés de l'application de l'équation des deux isothermes, il paraît que d'après les valeurs de (R^2) Langmuir décrit l'adsorption mieux que Freundlich.

V. Modèles cinétiques

Afin d'étudier les différents mécanismes de diffusion impliqués pendant l'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été testés.

VI.1. Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

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

**Figure 101** : Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

VI.2. Modèle cinétique de pseudo second-ordre

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

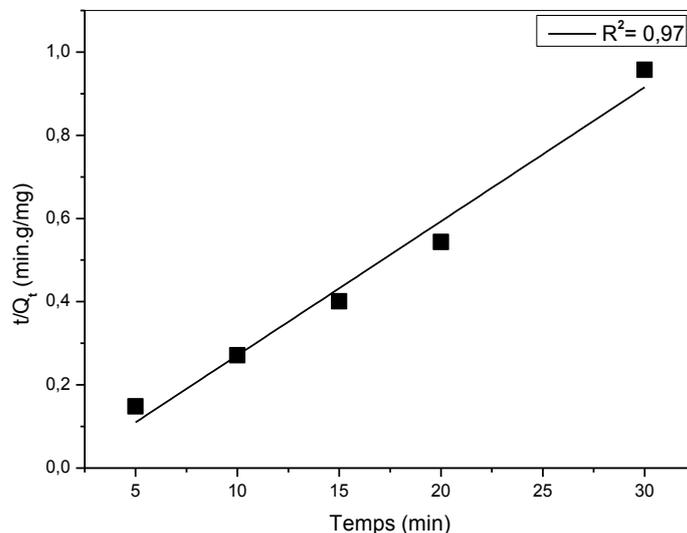


Figure 102: Modèle cinétique de pseudo second-ordre

- Le modèle cinétique de pseudo second-ordre décrit bien l'adsorption.

Le tableau suivant résume les paramètres cinétiques des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.

Tableau 39 : Paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.

	<i>Paramètre</i>	<i>valeur</i>
<i>Modèle cinétique de pseudo-premier ordre</i>	R^2	0,46
	$Q_e (mg/g)$	6,99
	$K_1 (min^{-1})$	0,1928
<i>Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre</i>	R^2	0,97
	$Q_e (mg/g)$	31,05
	$K_2 (g/mg.min)$	0,02

La cinétique de pseudo-second ordre concorde le mieux avec les données expérimentales

Chapitre V : Applications biologiques

I. Introduction

Les agents antibactériens agissent sur les bactéries au niveau moléculaire en perturbant certaines de leurs fonctions essentielles. L'intérêt de cette étude biologique est de tester l'effet antibactérien des différents matériaux synthétisés et leurs dérivés sur une variété de bactéries de Gram positif et de Gram négatif.

II. Matériel

II.1. Matériaux

Les matériaux utilisés dans le test antibactérien sont des phases HDLs synthétisées et leurs dérivés intercalés, calcinés et greffés préparés au niveau de laboratoire. Les HDLs utilisés sont Cu-Fe et Cu-Ni-Fe.

II.2. Bactéries

II.2.1. *Escherichia coli*

II.2.1.a. Définition

E. coli est un bacille, Gram négatif, elle est potentiellement pathogène pour l'homme. Elle est considérée comme un hôte normal c'est-à-dire commensal, de la microflore digestive de l'homme et de la plupart des animaux à sang chaud.

II.2.2. *Staphylococcus aureus*

II.2.2.a. Définition

C'est une coque à Gram positif, cette bactérie est commensale de la peau et des muqueuses dont la niche principale est la fosse nasale sites peuvent également être colonisés par *S. aureus* tels que le pharynx, l'intestin, la peau et les aisselles.

II.2.3. *Bacillus subtilis*

II.2.3.a. Définition

Bacillus subtilis est une bactérie catalyse-positif que l'on trouve habituellement dans le sol, mais c'est surtout une espèce ubiquitaire. Elle n'est pas considérée comme pathogène pour l'homme, mais elle peut contaminer des aliments et peut exceptionnellement provoquer une intoxication alimentaire.

II.2.4. *Pseudomonas aeruginosa*

II.2.4.a. Définition

P. aeruginosa est un bacille fin à Gram négatif, c'est une bactérie ubiquitaire. On la trouve dans les milieux humides, l'eau, le sol et à la surface des végétaux. Elle peut coloniser les muqueuses digestives et la peau de l'homme et des animaux, où cette bactérie vit en commensalité.

II.3. Milieu de culture

Lors de cette étude biologique antibactérienne, le bouillon nutritif et la gélose nutritive utilisés sont le milieu Mueller Hinton. Ce milieu de culture est parmi les milieux non sélectifs et qui comportent des ions favorisant une bonne diffusion des nano-poudres [131].

III. Méthode

La méthode utilisée est dite le test antibactérien. C'est un test de sensibilité d'un germe à un ou plusieurs matériaux par la technique de diffusion sur milieux gélosés.

III.1. Souches bactériennes

Les souches utilisées ont été conservées dans la gélose nutritive. Les quatre espèces bactériennes à tester sont considérées représentatives des germes les plus courants de contamination bactérienne qui possèdent aussi différentes résistances qui donnent une grille d'appréciation finale significative de l'efficacité des nano-poudres [131]. Les souches bactériennes sont repiquées dans des boîtes sur la gélose nutritive, ces boîtes sont incubées à 37°C pendant 18 à 24 heures. Ensuite deux à trois colonies de chaque culture sont inoculées dans le bouillon nutritif. Les suspensions bactériennes sont placées dans l'étuve à 37°C pendant 18 à 24 heures [131].

III.2. Préparation de la boîte de pétri

Le milieu gélosé totalement fondu au bain marie puis refroidi est coulé dans les boîtes de pétri. Ensuite laisser les boîtes refroidir pour solidifier le milieu.

Après la solidification du milieu on fait l'ensemencement en surface et puis on dépose les produits à étudier sous forme de poudre. Les boîtes de pétri sont incubées à 37°C jusqu'à l'apparition des halos autour des dépôts des produits dites des zones d'inhibition [131].

III.3. Lecture de l'antibiogramme

Pour évaluer le pouvoir antibactérien d'un matériau, on interprète les zones d'inhibition de ce matériau contre les différentes souches bactériennes utilisées. Ce pouvoir antibactérien se montre sous forme d'halos clairs autour des matériaux dont la force est fonction des diamètres de ces halos.

On distingue quatre cas :

- ✓ *Diamètre = 0 mm* : Non actif.
- ✓ $0\text{ mm} < \text{Diamètre} < 15\text{ mm}$: Un pouvoir antibactérien pauvre.
- ✓ $15\text{ mm} < \text{Diamètre}$: Un bon pouvoir antibactérien.

IV. Résultats

Les résultats du test antibactérien contre les quatre souches bactériennes sont regroupés dans le tableau 40.

Tableau 40 : Les résultats de l'application antibactérienne.

Matériau		Bactérie			
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>P. aeruginosa</i>
Code	Nom	Diamètre (mm)			
1	CuFe	15	18	10	14
2	CuFe-Acé	15	17	10	12
3	CuFe-Glu	13	13	09	10
4	CuFe 100°C	13	18	11	16
A	CuFe 500°C	20	09	13	09
D	CuFe 700°C	NA	09	NA	10
G	CuFe-TPA	17	12	18	13
H	CuNiFe	20	13	19	13
I	CuNiFe-Acé	15	10	20	08
J	CuNiFe-Glu	12	11	19	13
K	CuNiFe 100°C	18	16	24	13
Q	CuNiFe 500°C	11	10	11	10
T	CuNiFe 700°C	13	16	15	14
W	CuNiFe-TPA	NA	14	11	19

- HDLs

- ✓ Le CuFe présente un bon pouvoir antibactérien contre *E. coli* et *S. aureus*, mais un pouvoir antibactérien pauvre contre *B. subtilis* et *P. aeruginosa*.
- ✓ Le CuNiFe présente un bon pouvoir antibactérien contre *E. coli* et *B. subtilis*, mais un pouvoir antibactérien pauvre contre *S. aureus* et *P. aeruginosa*.

- HDLs modifiés par intercalation
- ✓ CuFe-Acé présente un bon pouvoir antibactérien contre *E. coli* et *S. aureus*, mais un pouvoir antibactérien pauvre contre *B. subtilis* et *P. aeruginosa*.
- ✓ CuFe-Glu présente une faible activité antibactérienne contre les quatre souches bactériennes.
- ✓ CuNiFe-Acé présente un bon pouvoir antibactérien contre *E. coli* et *B. subtilis*, mais un pouvoir antibactérien pauvre contre *S. aureus* et *P. aeruginosa*.
- ✓ CuNiFe-Glu présente un bon pouvoir antibactérien contre *S. aureus* mais une faible activité antibactérienne a été observée contre *E. coli*, *B. subtilis* et *P. aeruginosa*.
- HDLs calcinés
- ✓ CuFe calciné à 100°C présente un bon pouvoir antibactérien contre *S. aureus* et *P. aeruginosa*, mais un pouvoir antibactérien pauvre contre *E. coli* et *B. subtilis*.
- ✓ CuNiFe calciné à 100°C présente un bon pouvoir antibactérien contre *E. coli*, *S. aureus* et *B. subtilis*, mais un pouvoir antibactérien faible contre la bactérie *P. aeruginosa*.
- Oxydes mixtes
- ✓ CuFe 500°C présente une bonne activité antibactérienne que contre la bactérie *E. coli*.
- ✓ CuFe 700°C présente une activité antibactérienne faible contre *S. aureus* et *P. aeruginosa*. Aucune activité antibactérienne n'est observée contre *E. coli* et *B. subtilis*.
- ✓ CuNiFe 500°C présente une faible activité antibactérienne contre les quatre souches bactériennes.
- ✓ CuNiFe 700°C présente une bonne activité antibactérienne contre *S. aureus* et *B. subtilis*, mais une activité antibactérienne faible contre *E. coli* et *P. aeruginosa*.
- HDL greffé
- ✓ CuFe-TPA présente un bon pouvoir antibactérien contre *E. coli* et *B. subtilis*, mais un pouvoir antibactérien pauvre contre *S. aureus* et *P. aeruginosa*.
- ✓ CuNiFe-TPA présente un bon pouvoir antibactérien contre *P. aeruginosa* et un pouvoir antibactérien pauvre contre *S. aureus* et *B. subtilis*, par contre il a été non actif contre la bactérie *E. coli* et aucune zone d'inhibition ou de stimulation n'est présente autour le dépôt.

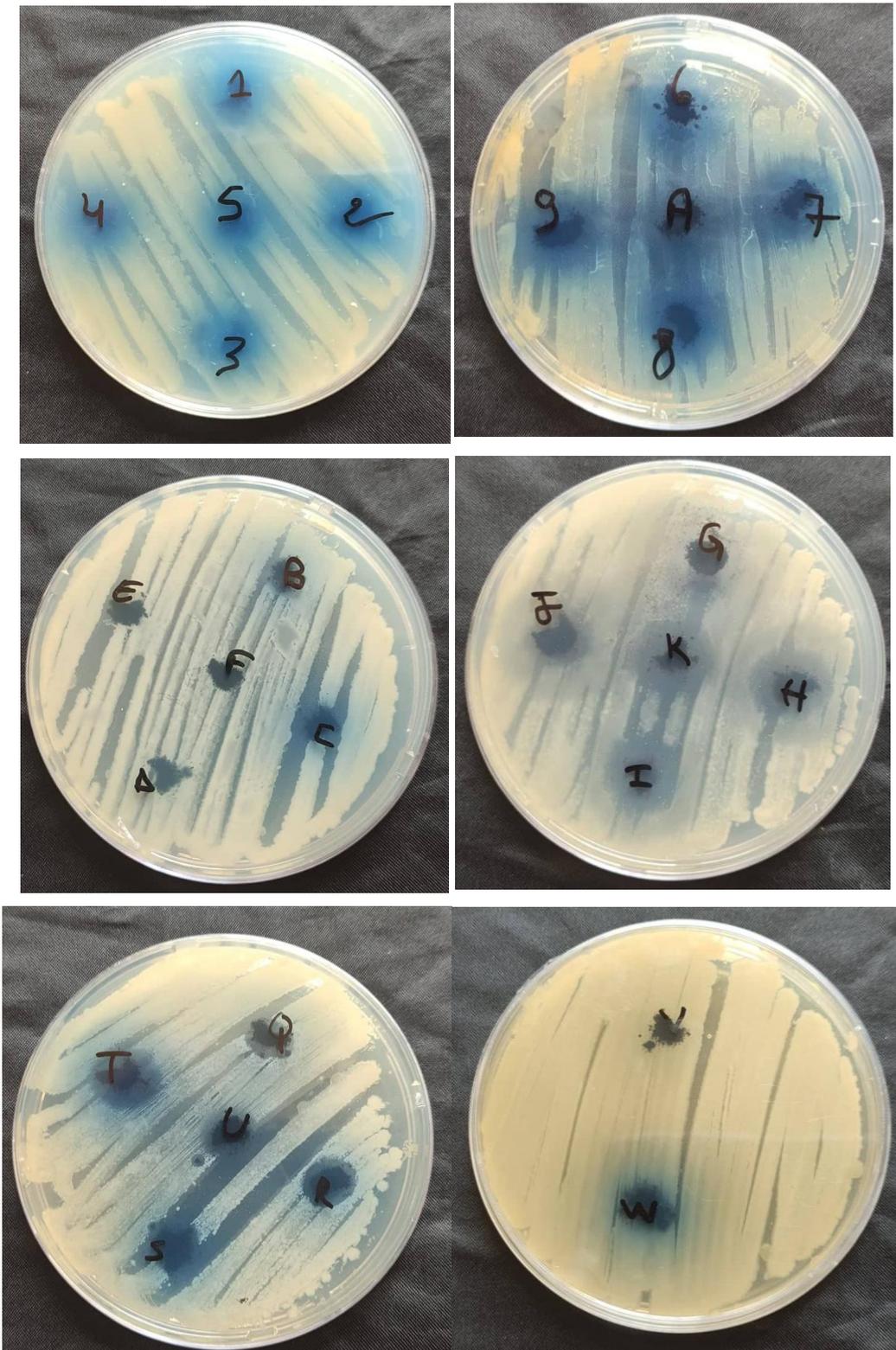


Planche 01 : Le test antibactérien contre l'*Escherichia coli*

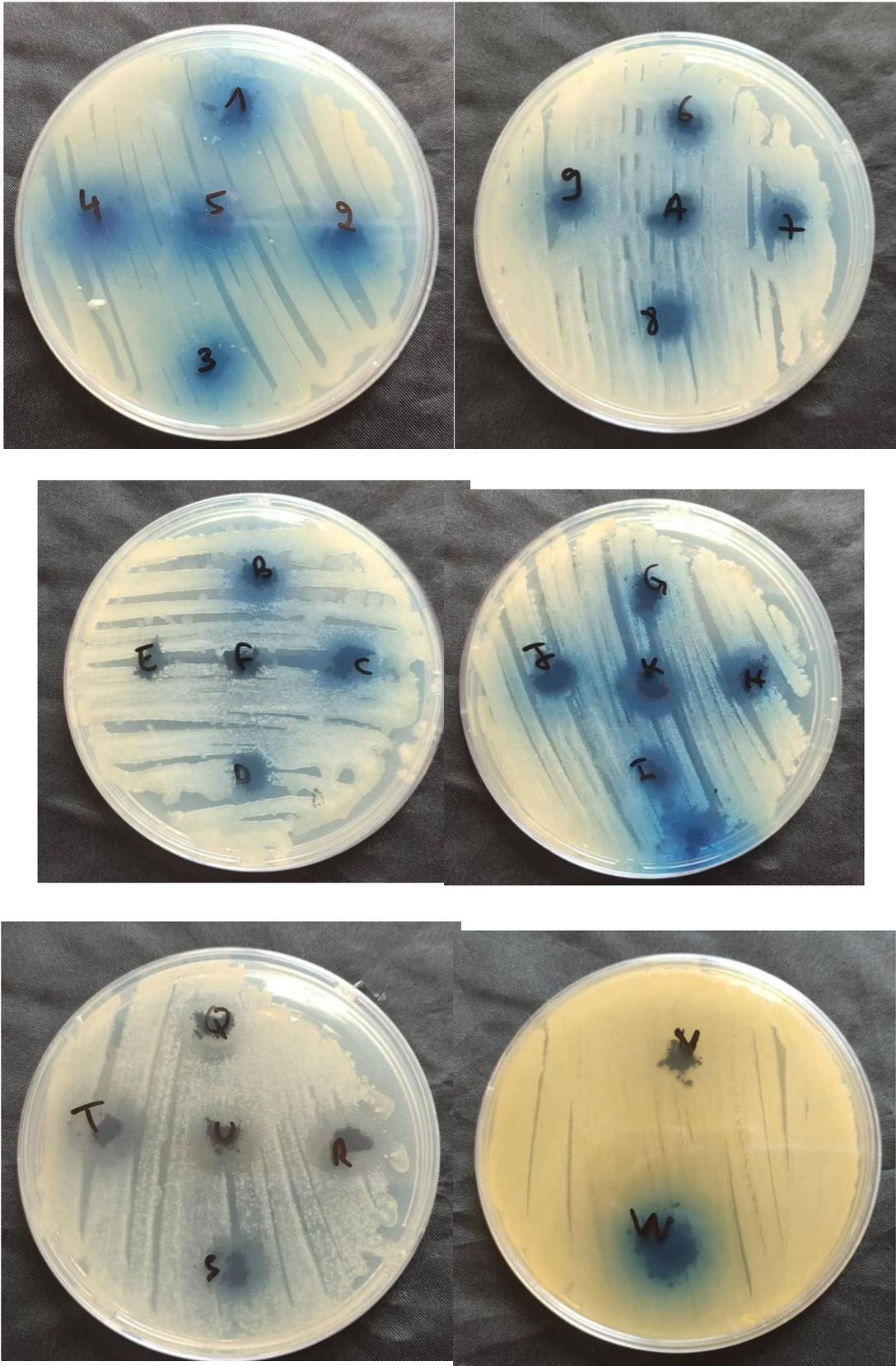


Planche 02 : Le test antibactérien contre *Staphylococcus aureus*

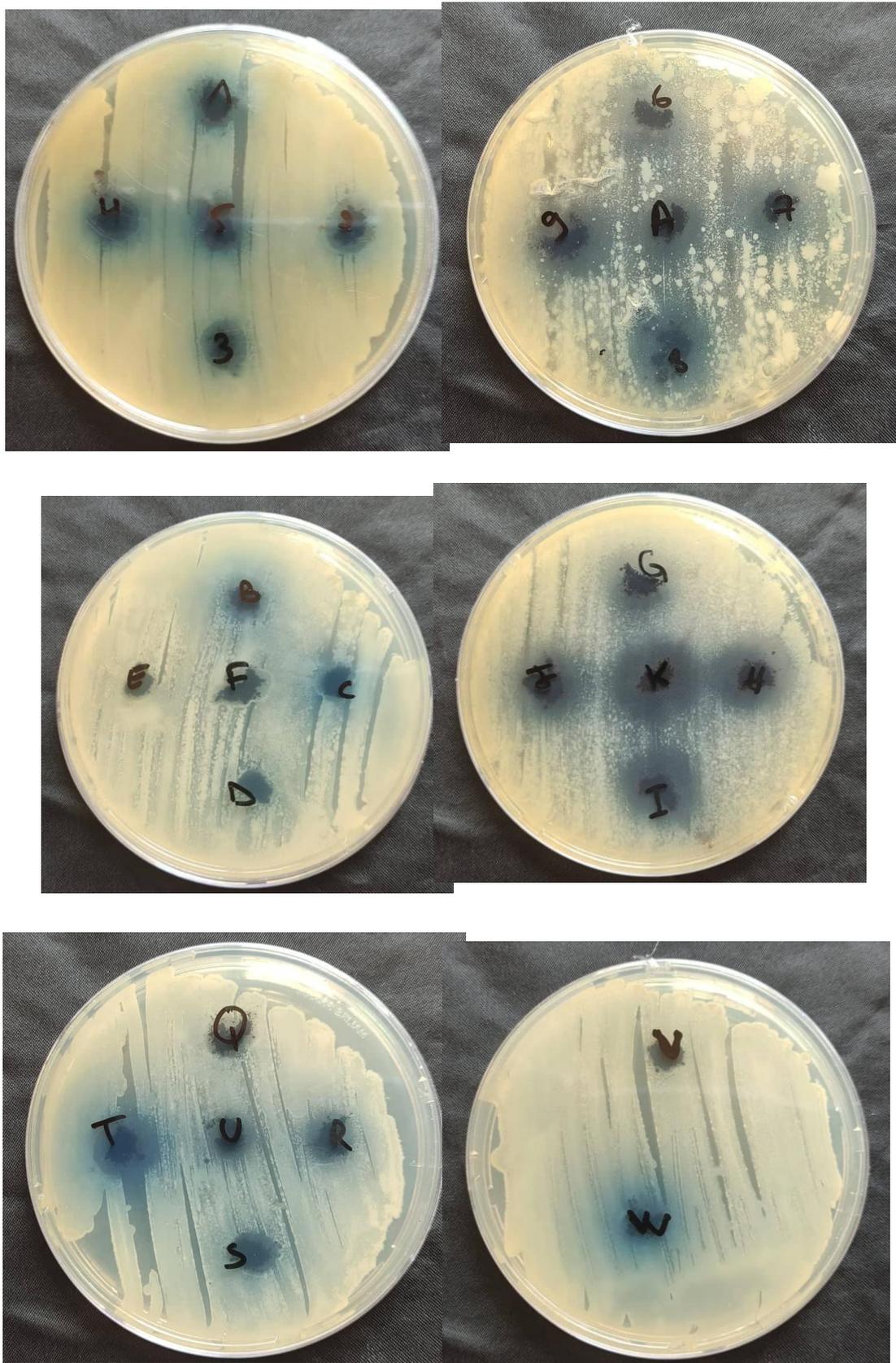


Planche 03 : Le test antibactérien contre *Bacillus subtilis*

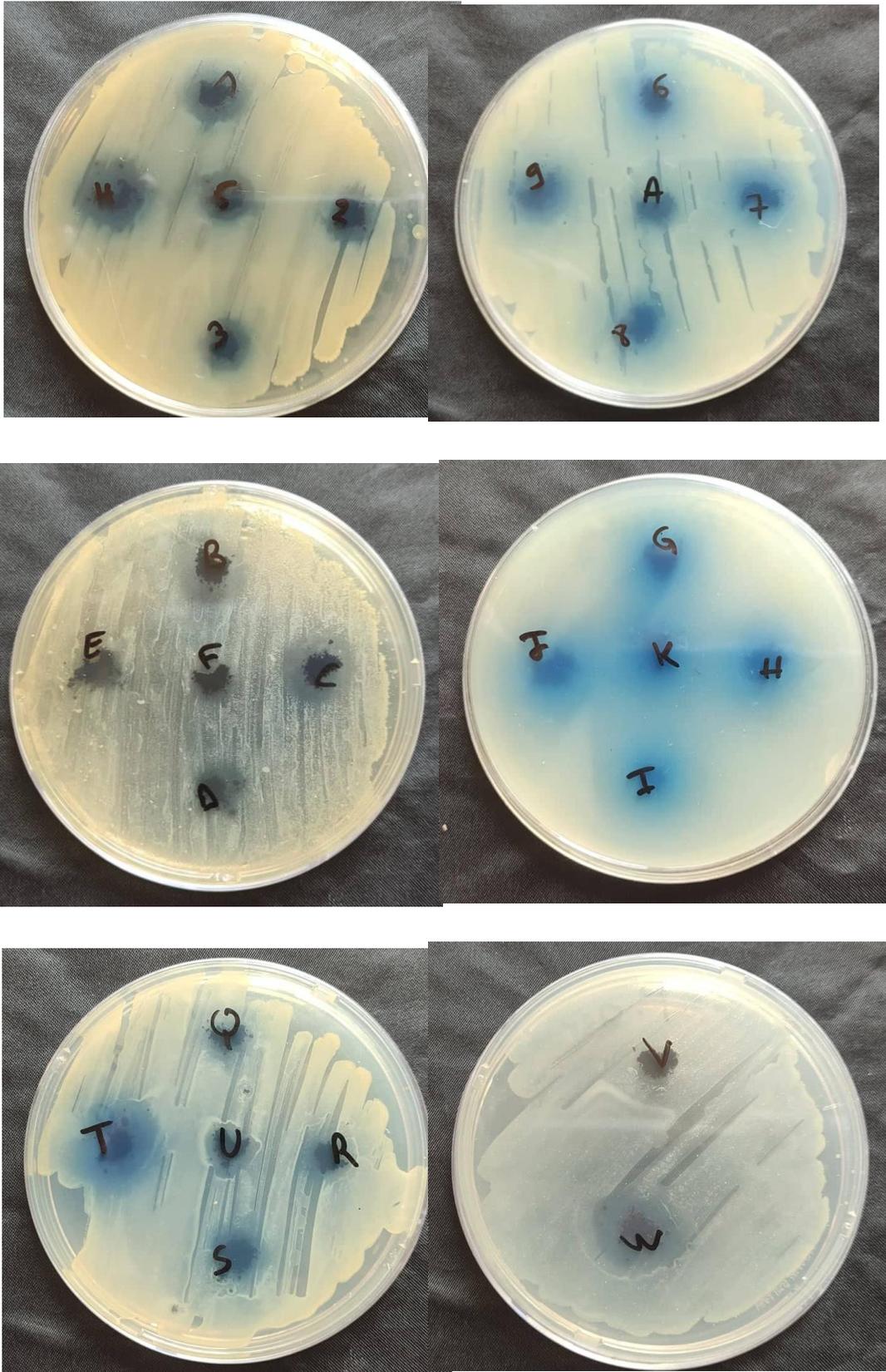


Planche 04 : Le test antibactérien contre *Pseudomonas aeruginosa*

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

D'un point de vue général, le travail présenté dans ce mémoire avait pour objectif la recherche et l'application des hydroxydes doubles lamellaires dans la rétention des différents polluants, particulièrement les colorants et les ions des métaux lourds.

Dans la première partie expérimentale de ce travail, nous avons pu synthétiser des matériaux adsorbants par méthode de préparation des hydroxydes doubles lamellaires dite la coprécipitation à base de Cu-Fe et Cu-Ni-Fe.

Nous avons ainsi élaboré de nouveaux composés lamellaires dérivés des HDLs par greffage de l'Acide taurinylphosphonique (TPA), par intercalation d'acétone et de glucose et aussi par la méthode de reconstruction en faisant varier la température de calcination de 100°C jusqu'à 700°C.

Les échantillons des phases HDLs non modifiés et modifiés obtenus ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge, qui montre la présence de toutes les bandes d'absorption caractéristiques des hydroxydes doubles lamellaires dans les échantillons synthétisés.

Afin de déduire les meilleures conditions opératoire, nous avons étudiées l'effet d'une variété de paramètres. Les résultats montrent que les meilleures conditions sont :

- ✓ Pour la fixation de la fuchsine basique par la phase Cu-Ni-Fe, le meilleur rendement (99,62%) est obtenu à faible agitation avec 100 mg d'HDL à une concentration 10^{-4} M de colorant à une température ambiante, sans ajustement du pH de milieu et sans ajout de sels,
- ✓ Pour la fixation de bleu de trypan par la phase Cu-Ni-Fe, le meilleur rendement (48,98%) est obtenu à une agitation moyenne avec 5mg d'HDL à une concentration 2×10^{-5} M de colorant à une température ambiante et sans ajustement du pH de milieu. L'ajout de sels entraine une amélioration dans les taux de fixation de bleu de trypan (68,3%).
- ✓ Pour la fixation du nickel (II) par la phase Cu-Fe, le meilleur rendement (89,25%) est obtenu à agitation moyenne avec 10 mg d'HDL à une concentration 10^{-4} M de colorant à une température ambiante, sans ajustement du pH de milieu et sans ajout de sels.
- ✓ le meilleur rendement de la rétention du nickel (II) par la phase Cu-Ni-Fe soit (74,64%), est obtenu sous agitation moyenne avec 5 mg d'HDL à une concentration 10^{-4} M de colorant et sans ajustement du pH de milieu et sans ajout de sels. Dans ce cas d'adsorption, l'augmentation de la température augmente les rendements d'adsorption du cation.
- ✓ Pour la fixation du nickel par la phase Cu-Ni-Fe-TPA, (64,31) est obtenu sous agitation moyenne avec 5 mg d'HDL à une concentration 10^{-4} M de colorant à une température ambiante, sans ajustement du pH de milieu et sans ajout de sels.

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

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

Certains matériaux synthétisés ont montré de bonne activité antibactérienne

Perspectives

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

- Synthétise d'autres HDL, HDO, MMO
- Synthétise des matériaux composites à base d'HDL
- Test de rétention utilisant les différents matériaux
- Application de ces matériaux comme antibactériens et antimicrobiens
- Approfondir l'application des HDLs et ses dérivés

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Encyclopédie Larousse., 2009. La formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques

[2] حابي, et al. "Etude bibliographique sur la synthèse d'un composite a base HDL-Charbon et leur application dans l'adsorption de micropolluants." (2021).

[3] Boughazala M. B., Zaghdhi O. "Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires modifiées : Application à l'élimination des cations Cu +2". Mastre Académie Génie Chimique. Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued (2017).

[4] Arslan, I. et Balcioglu, A.I. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: A comparative study. Dyes and pigments, 43, 95-108. (1999).

[5] بوغزاله, et al. "Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires modifiées: Application à l'élimination des cations Cu." (2017).

[6] www.terra-daily.com/reports/Canada_will_not_buy_pollution_rights_99.htm Pollution de l'eau terra daily. October 2006 http://binational.net/solec/english/sogl2007highlights_en.pdf Canada will not buy .pollution rights. I. United States Environmental Protection Agency and Environment Canada, 2007. State of the Great Lakes 2007 Highlights.

[7] P. Arnauld, Cours de chimie organique, 15^{ème} Ed. Dunod, 1990.

[8] Jaussaud, P. "Histoire des colorants naturels". P:3. (1993).

[9] Mansour, H.B, Boughzala, O, Dridi, D, Barillier, D, Chekir-Ghedira, L, Mosrati, R, Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Erudit Vol. 24, n° 3. P: 238. (2010).

[10] A. Welham, J. Soc. Dyerscolour. 116 (2000) 140.

[11] BARKA, N., QOURZAL, S., ASSABBANE, A., NOUNAH, A., AIT-ICHOU, Y. Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite. Journal of Environmental Sciences, 2008, Volume 20, Numéro 10, 1268-1272.

[12] Djezzar, Habiba, and Kamel Encadreur Rida. Synthèse et caractérisation d'hydroxyde double lamellaire (ZnAl-HDL) et application à l'élimination des colorants anioniques. Diss. Université de Jijel, 2019.

[13] Lamri Naidja : Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri de Constantine (2010).

[14] HALIMI, H, AYAD, M. Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse. Mémoire de Master : Génie des Procédés de l'Environnement. Algérie : Université Mohammed Seddik Benyahia (Jijel), 2018, 67.

[15] FLANDRIN-BLETTY M. Technologie et Chimie des Textiles. Toulouse : Edition Cépaduès, 1976

[16] C. Ouahes, Chimie Organique, Ed. O.P.U, 1988.

[17] M.A. Weaver, L.Shuttleworth, Dyes and Pigments, 3 (1982) 81.

[18] Mme BENAÏSSA Akila " Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif " de Doctorat en Chimie Industrielle Université Mentouri Constantine(2011).

[19] P. Grecias, Chimie Organique. Cours et exercices d'application. Ed. Tec & doc, 1997.

[20] M. Capon, C. Valette, V. Courilleau-Haverlant, Chimie des couleurs et des odeurs, Ed.Cultures et techniques, 1993.

[21] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).

[22]Knittel D. and SchollmeyerE.Prevention of waterpollution in dyeing processes of synthetic textiles, Eur. Water Pollut. Control., 6, 6-10. (1996).

[23]Karkmaz M., Puzenat E., Guillard J. and Herrmann M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, Applied Catalysis B: Environmental, 51, 183-194. (2004).

[24] BOUAFIA, S. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat : Sciences et Techniques de l'Environnement. Université Paris-estetSaadDahlab, 2010, 154.

[25] YAGUB M. T., SEN T. K., AFROZE SH., ANG H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, Advances in colloid and Interface Science, 2014, Volume 209, 172-184.

[26] A. W. Hofman, « Chimie organique. Recherches sur les matières colorantes dérivées de l'aniline », Comptes rendus hebdomadaire des séances de l'Académie des sciences, Paris, t. 54, 439-428 .p ,1862 reinvaj

[27] L .GALSOMIES, Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses ; ADEME édition (1999).

[28]http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml.

[29] Fiche toxicologique IRERIS:<http://www.ineris.fr>.

[30] J.-M. BRIGNON A. GOUZY, S. SOLEILLE, J.-M. BRIGNON: NICKEL ET PRINCIPAUX COMPOSES I N E R I S - Données technico-économiques sur les subs tances chimiques en France 2006 p4

[31] Nora SEDIRA "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Mémoire de magister en chimie physique et analytique de l'Environnement Université Mohamed chérif massadia Souk-Ahras. (2013).

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

[33] Montgomery. Y. J. M, Consulting engineers, INS: Water treatment principals and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.

[34] HanenGuedidi Ben Slama. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Chimie - Université de Grenoble et l'Université de Tunis El Manar, (2015).

[35] BOUAICHE, FOUZIA. Étude comparative de la capacité adsorbante de charbon actif commercial TE 80 et issus de noyaux de datte. Cas des quelques paramètres de pollution dans les eaux usées de rejet STEP de Sidi khouiled Ouargla. Thèse de doctorat.(2016).

[36] Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994).

[37] Nawal Drici. Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Matériaux. Université Sorbonne Paris Cité, 2015.

[38] N.Gherbi 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université de Constantine.(2008).

[39] Subirade, I, Fernandez, Y, Periquet, A, Mitjavilla, S. Catechin protection of 3T3 Swissfibroblasts in culture underoxidative stress. Biol. Trace Elem. Res, 47: 313-319. 1995.

[40] Weiguang, Y, Joan, F, Casimir, C.A. Study of anticancer activities of muscadinegrapephenolicsin vitro. J. Agric. Food Chem., 53: 8804–8812.(2005).

[41] BELAIB F. Etude de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur la capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels. Thèse de doctorat : génie des procédés. Algérie : Université Mentouri de Constantine, 2006.

[42] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).

[43] BOUKHAMKHEM, A. Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par

adsorption et catalyse hétérogène. Thèse de Doctorat : Génie des Matériaux. Algérie : Université Mohammed SeddikBenyahia (Jijel), 2018, 186.

[44] M. J. Temkin, V. Pyzhev, ActaPhysiochim. URSS 12 (1940) 217-220.

[45] M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, Zh. Fiz. Khim, 21(1947)1373.

[46] O. Redliche, D. L. Peterson. J. Phys. Chem 63(1959)1024-1206

[47] J. Toth, III, ActaChim. Hung.32(1962)39.

[48] Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221-2295.

[49] EL HAMIDI A. Etude de l'interaction du cuivre 2 avec phosphate de calcium dihydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Application à la dépollution des eaux. Thèse de Doctorat : Matériaux et Environnement, Université Mohammed 6, 2013.

[50] BEKKOUCHE, S. Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur $\text{TiO}_2 \text{ P25}$. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons. Thèse de Doctorat : Chimie Industrielle. Algérie : Université Mentouri de Constantine, 2012, 202.

[51] - R. F. V. VILLAMIL, P. CORIO, S. M. L. AGHOSTINHO, J. C. RUBIN, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole. Journal of Electroanalyticalchemistry, Vol. 472, 2 (1999) 112 - 119.

[52]Gbamele, Kouassi Serge, et al. "Contribution à l'étude de quatre charbons activés à partir des coques de noix de coco." *Afrique Science* 12.5 (2016): 229-245.

[53] ALMEIDA C.A.P., DEBACHER N.A., DOWNS A.J., COTTET L., MELLO C.A.D. Removal of methylene blue from coloureddeffluents by adsorption on montomorillonite clay, Journal of Colloid and Interface Science, 2009, Volume 332, 46-53.

[54]Freundlich H. M. F, Z. Phys. Chem., 57 (1906) 385-470

[55] OUBAGARANADIN John U. K., MURTHY Z. V. P., RAO P. S. Applicability of Three-parameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon. Indian Chemical Engineer, 2007, Volume 49, 196-204.

[56]Djebbi, Mohamed Amine. *Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales*. Diss. Université de Lyon ; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie), 2017.

[57] - A. ÖZCAN, E. MINE ÖNCÜ, A. SAFA ÖZCAN, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 277, 1 (2006) 90 -97.

[58] - JNR. M. HORSFALL, I. SPIFF AYEBBAEMI, Equilibrium Sorption Study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{+} in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*TelfairiaOccidentalis* HOOK f) waste biomass. ActaChim. Slov, Vol. 52, 2 (2005) 174 -181.

[59] BRACHEMI-MEFTAH, Nadia Badra, and Chafika HEBBAR. "Elimination du cuivre en solution par adsorption sur argile de la ville de maghnia de l'ouest algerien." *Journal of Water and Environmental Sciences* 1.2 (2017): 190-197.

[60] NIMIBOFA, A. Seimokumo Samuel Angaye¹, Donbebe Wankasi^{1, 2}, Ezekiel Dixon Dikio^{1,2} Synthesis, Characterization and Application of Mg/Al Layered Double Hydroxide for the Degradation of Congo Red in Aqueous Solution *Open Journal of Physical Chemistry*, 2015, 5, 56-70 Published Online August 2015 in SciRes. <http://www.scirp.org/journal/ojpc> <http://dx.doi.org/10.4236/ojpc.2015.53007>.

[61] IGWE, J.C. ABIA, A.A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob, *Ecl. Quím.SãoPaulo*,32(1):2007,P33-42.

[62] DADA, A.O^{1*}, OLALEKAN, A.P², OLATUNYA, A.M³., DADA, O⁴, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich, Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSRJAC)*,ISSN:2278-5736.Volume3,Issue1(Nov.–Dec.2012),P38-45.

[63] - A. DKAIVITH, M. C. NAMASIVAYA, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *BioresourceTechnology*, Vol. 98, 1 (2007) 14 -21.

[64] MARDINI F. AL. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat : chimie et microbiologie de l'eau. France: Université de Poitiers, 2006.

[65] RANGABHASHIYAM S., ANU N., NANDAGPAL M.S.G., SELVARAJU N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, Volume 2, 398-414. [33] ZHENG H., LIU D., ZHENG Y., LIANG S., LIU Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Volume 167, 141-147.

[66] WENG C.H., LIN Y.T., TZANG T.W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Volume 170, 417-424.

[67] Weber, W. G., Smith, E.H., Simulation and models for adsorption process, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1040-1050.(1987).

[68] Daines, C, BOZKAYA. B., Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires, Veolia Environnement Centre de Recherche sur l'Eau, Anjou Recherche. (2008).

[69] S. Y. QUEK, D. A. J. WASE, C. F. FORSTER, The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water S. A.*, Vol. 24, 3 (1998) 251 -256.

[70] C. H. WENG, C. PHUANG, Adsorption characteristics of Zn(II) from dilute aqueous solution by fly ash. *Colloid. Surf. A.*, Vol. 247, 1-3 (2004) 137 -143.

[71] Miyata, S., Anionic- exchange properties of hydrotalcite -like compound, *Clays Clay Miner*, 31, (1983), p: 305- 311.

[72] Kuma, K., palpawsky , B. Gedilin., & Arrhenius, G, Mixed- valence hydroxides as bio- organic host minerals ; 9th International conference on origins of life, Praga, (1989), p: 573.

[73] F. L. Selko, *Technologies d'adsorption*, Marcel Dekker, New York, 1985

[74] M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam, 1990

[75] KOLLER, Emilian. *Génie chimique*. Dunodp. 399, 400, 408, 409. , (2010).

[76]D. L. Bish, « Anion-exchange in takovite: application to otherhydroxide minerais, *Bulletin de Minéralogie* », p. 170-175, 1980.

[77] A. De Roy,Forano,ElMalki,Besse,Ocelli,Robson C,K,J. P,M. L. ,H. E., « Van Nostrand Reinhold, New-York, pp », p. 108-169, 1992.

[78] J. Wang,Kalinichev,Kirkpatrick,Hou A. G,A. G,X, « *Chemistry Materials* », p. 145-150.

[79] S. ADOUCHES, *Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux ; Thèse de doctorat ; Université mouloud mammeri de Tizi-Ouzou P 09-10 ; 2013.*

[80]S.Caillere, S. Henin, M. Rautreau, *Minéralogie des argiles*, tome 1Masson.Paris(1982).

[81] H. Rouse, *Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand)*, 1999.

[82] C. Vaysse, *Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques- Université Bordeaux I*, 2001.

[83] W. Feitkneht, « *Thé structure ofbasic salts of bivalent metals, HelveticaChimicaActa* », p. 427-454, 1933.

[84] W. Feitkneht,Gebe M., « *Helvetica ChimicaActa* », p. 106-137.

[85] S. Miyata, A. Okada, *Synthesis of hydrotalcite like compounds and their physicochemicals properties the systems Mg+2 -Al3+ - SO2 -4 and Mg+2 -Al3+ - CrO-2 4..clays . Clay Miner 25 P14-18(1977) .*

[86]M.Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10 1007-1011.(2000)

[87] GOMRI, F. *Etude des interfaces solide-liquide : Application à l'adsorption des micropolluants. Thèse de Doctorat : Génie Chimique. Algérie : Université de Ferhat Abbas (Sétif)*, 2017, 159.

[88] FENG Y., LI D., WANG Y., EVANS D. G., DUAN X. Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxides. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, Volume 91, Issue 4, 789-794.

[89] DU L., QU B., MENG Y., ZHUB Q. Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly (propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation. *Composites Science and Technology*. 2006, Volume 66, 913-918.

[90] PRASANNA S.V., KAMATH P.V., SHIVAKUMARA C. Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions, *Materials Research Bulletin*, 2007, Volume 42, 1028-1039.

[91] H. Y. Zhu, Adsorption of metal cations by anions clay hydrotalcite. *War withtownsend. Individual Inquiry* (2001).

[92] NEJATI K., KEYPOUR H., NEZHADA P.D. KH., REZVANI Z., ASADPOURZEYNALI K. Preparation and characterization of cetirizine intercalated layered double hydroxide and chitosan nanocomposites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, Volume 53, 168-175.

[93] ARAB L. Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques : synthèse et caractérisation. Thèse magister. Algérie :UniversitéFerhatAbass (Sétif), 2005.

[94]AllmannR.Magnesiumaluminum carbonates hydroxide tetrahydrate: A discussion *American Mineralogist*, 53, pp 1057-1059. (1968).

[95] Greaves, C. and M.A. Thomas, Refinement of the structure of deuterated nickel hydroxide, Ni(OD)₂, by powder neutron diffraction and evidence for structural disorder in samples with high surface area. *ActaCrystallographica Section B*, 1986. 42(1): p. 51-55.

[96] E. L. Crepaldi, J. B. Valim, Layered double hydroxidessynthesis, structure, propertiesand application. *Quimica.Nova*. 21(1998) 300-311.

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

[98]Djebbi, Mohamed Amine. *Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie: évaluation des applications médicales et environnementales*. Diss. Université de Lyon; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie), 2017.

[99]Drits, V.A., et al., New members of the hydrotalcite-manasseite group. *Clays and Clay Minerals*, 1987. 35: p. 401-417.

[100] Newman, S.P., et al., Synthesis of the 3R2 polytype of a hydrotalcite-like mineral. *Journal of Materials Chemistry*, 2002. 12(2): p. 153-155.

[101] Budhysutanto, W.N., et al., Stability and transformation kinetics of 3R1 and 3R2 polytypes of Mg-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 2010. 48(1-2): p. 208-213.

[102] Bookin, A.S., V.I. Cherkashin, and V.A. Drits, Polytype diversity of the hydrotalcitelike minerals II. Determination of the polytypes of experimentally studied varieties. *Clays and Clay Minerals*, 1993. 41(5): p. 558-564.

[103] H. T. Zhao, G. F. Vance, Selectivity and molecular serving effects of organic compounds on the intercalation of β -cyclodextrin and layered double hydroxide. *Clays Clay*.

[104] A. Scheinost, D. L. Sparks, « *Journal of Colloid and Interface Science* », 223, p. 167-178.

[105] N. Iyi, K. Kurashima, T. Fujita, « *Chemistry Materials* », 14, p. 583-589, 2002.

[106] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Applied Clay Science* 21 (2002) 217– 226.

[107] T. Chafia, Etude de l'élimination du 2, 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles, Mémoire de magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF universiteferhatabbas – setif, 2010, P14-16.

[108] A.M. Fogg, A. Freij, & G.M. Parkinson, Chemical structure and properties of plasma polymerized maleic anhydride films'. *Chem. Mater.* 14 (2002) 232.

[109] R. SEGNT; Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de Matériaux de type hydrocalumite $[Ca_2M(OH)_6] + [X_n 1/n.XH_2O]$ - avec $M=Al, Fe$ et $X=SO_4, CrO_4, V_2O_7$ et SiO_3 : thèse de Doctorat, Université BLAISE PASCALE (2005).

[110] Khan, A.I. and D. O'Hare, Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2002. 12(11): p. 3191-3198.

[111] Bellotto, M., et al., A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry *Journal of Physical Chemistry* 1996. 100(20): p. 8527-8534.

[112] Vucelic, M., W. Jones, and G.D. Moggridge, Cation ordering in synthetic layered double hydroxides *Clays and Clay Minerals*, 1997. 45(6): p. 803-813.

[113] Aissa, R., et al., Formation and crystallographical structure of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts synthesised by coprecipitation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006. 67(5-6): p. 1016-1019.

[114] Mullet, M., Y. Guillemin, and C. Ruby, Oxidation and deprotonation of synthetic FeII-FeIII (oxy)hydroxycarbonate Green Rust: An X-ray photoelectron study. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008. 181(1): p. 81-89.

[115] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 1043.

[116] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P Besse., *Mat. Res. Bull.* 33 (1998) 1835

[117] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, Ion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5201-5207.

[118] Q. Taoa, Y. Zhanga, X. Zhanga, P. Yuan, Hongping He, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 708–715.

[119] Hayashi, A. and H. Nakayama, Intercalation reaction of carbonate MgAl-layered double hydroxide using alcohol as solvent. *Chemistry Letters*, 2011. 40: p. 276-278.

[120] Hansen, H.C.B. and R.M. Taylor, The use of glycerol intercalates in the exchange of CO₃²⁻ with SO₄²⁻, NO₃⁻ or Cl⁻ in pyroaurite-type compounds. *Clay Minerals*, 1991. 26: p. 311-327.

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

[122] Gram, H.C, Ueber die isolirte Färbung der Schizomyceten in Schnitt- und Trockenpräparaten. *Fortschritte der Medizin*; 2, 185-189, 1884.

[123] Le minor. L et Veron. M, bactériologie médicale. Médecine-science Flammarion, p : 10-51, 1982.

[124] Boukhatem F. Activité antibactérienne de l'huile essentielle de deux épices : *Syzygium Aromaticum* et *Illicium Verum*. Mémoire de master. Université de Mostaganem. 2017.

[125] Russell, A. D, Plasmids and bacterial resistance to biocides. *Journal Applied Microbiology*, 83, 155, 1997.

[126] J. F. Martucci and R. A. Ruseckaite, "Antibacterial activity of gelatin/copper (II)- exchanged montmorillonite films," *Food Hydrocoll.*, vol. 64, no. 1i, pp. 70–77, 2017. »

[127] G. Tong, M. Yulong, G. Peng, and X. Zirong, "Antibacterial effects of the Cu (II)- exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K88 and *Salmonella choleraesuis*," *Vet. Microbiol.*, vol. 105, no. 2, pp. 113–122, 2005 ».

[128] L. Jinyan et al., "Preparation of copper-containing bioactive glass/eggshell membrane nanocomposites for improving angiogenesis, antibacterial activity and wound healing," *Acta Biomater.*, vol. 36, pp. 254–266, 2016 ».

[129] Guo Tong, Ma Yulong, Guo Peng, Xu Zirong. *Veterinary Microbiology* 105 (1005) 113-122.

[130] Hu. C.H, Xu Z.R, Xia. M.S. *Veterinary Microbiology* 109 (2005) 83-88

[131] Ramzi, C. H. A. N. T. I. "Contribution à l'étude de l'effet des nanomatériaux sur les bactéries
