

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



Faculté des Sciences  
قسم الكيمياء  
Département de Chimie

## Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

---

Elimination d'un polluant inorganique par une argile :  
caractérisation et application à l'activité antibactérienne

---

Présenté par :

- M<sup>lle</sup> : CHADLI Rehab
- M<sup>lle</sup> : KOUDACHE Sekoura

Soutenu le :22/06/2022

Devant le jury composé de :

|                    |                     |          |
|--------------------|---------------------|----------|
| Président de jury: | Mr MEDJAHED Baghdad | MCA UMTS |
| Encadrante :       | Mme RAMDANI amina   | Pr UMTS  |
| Examineur :        | Mr KAID M'hamed     | Pr UMTS  |

Année universitaire 2021/2022



## *Dédicace*

*J'ai l'honneur de dédier mon travail aux plus chères personnes au monde « mes parents », à mes sœurs, à toute ma famille petit et grand, à mes amies Maroua et Halima et à tous mes collègues, A toutes les personnes qui me connaissent*

Je réserve une spéciale *dédicace* à mon binôme : KOUDACHE  
Sekoura

*REHAB*





## *Dédicace*

*Avec l'aide d'Allah, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie : A mon défunt père, j'espère qu'il appréciera cet humble geste en guise de reconnaissance.*

*De la part de ta fille qui ne cessera de prier pour toi. Puisse dieu, le tout puissant l'accueillir dans son vaste paradis.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A mes frères et mes sœurs ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail, ils me chaleureusement supportée et encourage tous au long de mon parcours, et sans oublie mes nièces et mes neveux Sandra, Lina, Yacine, Safia, Iyad, Meryam, Ania et Wassim.*

*Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*A mon binôme Rehab.*



*KOUDACHE Sekoura*

## Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné durant toutes ces années d'études.*

*Recevez ici nos sincères remerciements pour la confiance, les conseils que vous nous avez accordés tout le long de ce travail. Merci pour votre encadrement, votre disponibilité et votre gentillesse*

*Mme RRAMDANI Amina*

*Nous tenons à remercier les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner et juger ce travail :*

*Pr KAID M'hamed et Dr MEDJAHED Baghdad.*

*Nous remercions tous les enseignants du département de "Chimie" de l'Université Dr MOULAY Tahar Saida et tous qui nous ont aidé de près ou loin pendant toutes nos années d'études.*

*Nous réservons un remerciement très chaleureux à Mr KADECHE Abdelkader pour sa disponibilité ainsi que ses conseils. Il a répondu avec simplicité et précision à nos sollicitations et s'est investi fortement.*

*Nous remercions également l'équipe du laboratoire de recherche Chimie (Mme BOUDALI Soumia , Mme HARRACHE Saadia et Mr BENMHAMED), et du laboratoire de Biochimie d'Université de NAAMA et Mr L.MOURAD Directeur de CACQE. Nous remercions enfin tous ceux qui n'ont pas été cités dans ces quelques lignes et qui ont contribué de près ou de loin par leur aide au bon déroulement de ce travail.*

*Rehab El sekkoura*

## Liste des abréviations

**$\Delta S$**  : Entropie

**$\Delta H$**  : Energie Enthalpie

**$\Delta G$**  : Energie libre

**$\lambda_m$**  : Longueur d'onde

**IR** : Spectroscopie infrarouge

**XRF** : Spectrométrie de fluorescence rayon X

**DRX** : Diffraction de rayon X

Bent-B : Argile brute de Maghnia

Bent-Na : Argile sodée de Maghnia

Nont-B : Argile brute de Saida

Nont-Na : Argile sodée de Saida

**TSE** : solution pour faire la dilution

**BCPL** : milieu de culture liquide

**EPEI** : milieu de culture liquide

## Liste des tableaux

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tableau. I.1. :</b> Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (10)  | <b>14</b> |
| <b>Tableau. II.3.:</b> Liste des métaux lourds  | <b>24</b> |
| <b>Tableau. III. 1.</b> Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....   | <b>37</b> |
| <b>Tableau .IV.1.</b> Présente les réactifs et produits utilisés aux différentes étapes de notre étude.....   | <b>51</b> |
| <b>Tableau. V.1 :</b> Composition chimique (%) de l'argile brute de Maghnia Bent-B et de Saida Nont-  | <b>67</b> |
| <b>Tableau .V.2 :</b> les principaux pics de DRX de Bent-B et Nont-b  | <b>69</b> |
| <b>Tableau. V.3.</b> la comparaison des performances de divers adsorbants pour l'étude d'adsorption cation métallique $\text{Cu}^{+2}$ dans différentes conditions expérimentales | <b>74</b> |
| <b>Tableau V.5.:</b> Valeurs thermodynamiques du phénomène d'adsorption du cation $\text{Cu}^{2+}$ par les différents types d'argile  | <b>92</b> |
| <b>Tableau V.7. :</b> Résultat des nombre caractéristique pour chaque matériau  | <b>95</b> |
| <b>Tableau. V.8.</b> Résultat de nombre plus probable pour chaque matériaux   | <b>97</b> |

## Liste des figures

### CHAPITRE I

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure. I.1.</b> Représentation de schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile           | 9  |
| <b>Figure. I.2.</b> Schéma d'un feuillet, couche et d'un plan d'atome  | 10 |
| <b>Figure. I. 3.</b> Structure de minérale argileuse (la Kaolinite)  | 11 |
| <b>Figure. I.4.</b> feuillet Représentation schématique de l'illite  | 12 |
| <b>Figure. I.5.</b> Structure de minérale argileuse (Chlorite et Montmorillonite)                                  | 13 |
| <b>Figure .I.6.</b> Représentation schématique de interstratifié Illite/ Smectite                                  | 14 |
| <b>Figure. I.7. :</b> Les types de structure de la Montmorillonite   | 15 |
| <b>Figure. I.8.</b> influence de la forme de la particule sur la surface spécifique                                | 16 |
| <b>Figure. I.9.</b> phénomène de gonflement d'une particule argileuse  | 17 |
| <b>Figure. I.10</b> Argile gonflante   | 17 |
| <b>Figure. I.11.</b> Site d'adsorption présente à la surface des minéraux argileux présente une charge structurale | 18 |
| <b>Figure. I.12.</b> Représente schématique de la structure d'une montmorillonite                                  | 18 |

### CHAPITRE II

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure. II.1.</b> catastrophe de Minamata | 29 |
|--|----|

### CHAPITRE III

#### Partie I

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure .III-1:</b> Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide | 35 |
| <b>Figure III-2.:</b> schéma illustrant la chimisorption et la physisorption                    | 36 |

**Figure .III.3.:**classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll. (Gile 38 1974)

**Figure. III.4. :** Les diffèrent étapes du mécanisme de l'adsorption 39

Figure. III. 5. : modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich 41

**Figure.III-6. :** modèle d'adsorption de Langmuir en monocouche 42

**Figure. III.7. :** représentation schématique de l'hypothèse des multicouche 43

## Partie II

**Figure.I.** Représentation schématique de la structure des bactéries 44

**Figure. II.** Schéma représentatif de la différence entre les bactéries Gram-positif et Gram négatif 45

## CHAPITRE IV

**Figure. IV.1 :** Principe de la loi de Wulff-Bragg 55

Figure IV.2.: Schéma d'un diffractomètre à compteur 55.

**Figure. IV.3. :** Représentation schématique de principe de FRX 56

**Figure. IV.4. :** Appareil d'analyse de DRX et fluorescence X (XRF) 57

**Figure. IV.5.** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau 59

**Figure. IV. 6.** Protocole expérimentale d'adsorption du méta 60

**Figure. IV.7. :** Courbe de balayage du cuivre 62

**Figure. IV.8 :** Courbe d'étalonnage du cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$  63

## CHAAPITRE V 71-

**Figure. V.1:** Spectres IR de l'argile de Saida brute Nont-B et sodéeNont-Na 71

**Figure.V.2. :** Diffractogrammes des argiles de Maghnia brute Bent-B et sodée Ben Na 72-73



---

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure .V.3.</b> Représentation de la structure de Nontronite  | 73 |
| <b>Figure V.4.:</b> Diffractogrammes des argiles de Saida brute Nont-B et sodée Nont-Na   | 73 |
| <b>Figure V.5. :</b> Adsorption du cuivre par l'argile de Saida brute et sodée  | 75 |
| <b>Figure V.6. :</b> Adsorption du cuivre par l'argile de Maghnia brute et sodée  | 75 |
| <b>Figure.V.7.</b> effet de concentration sur Bent-B et Bent-Na   | 78 |
| <b>Figure.V.8.</b> effet de concentration sur Nont-b et Nont Na   | 78 |
| <b>Figure V.9.:</b> Influence du pH sur l'adsorption du cuivre sur l'argile brute (Bent-B) sodée (Bent –Na)                       | 79 |
| <b>Figure .V.10.</b> Influence du pH sur l'adsorption du cuivre sur l'argile brute (Nont-I et sodée (Nont-Na)                     | 80 |
| <b>Figure. V.11. :</b> La cinétique du pseudo ordre 1 de Bent-b et Bent-Na  | 82 |
| <b>Figure V..12.:</b> La cinétique du pseudo ordre 1 de Nont-b et Nont-Na   | 82 |
| <b>Figure. V.13. :</b> La cinétique du pseudo ordre 2 de Bent-b et Bent-Na  | 83 |
| <b>Figure. V.14. :</b> La cinétique du pseudo ordre 2 de Nont-B et Nont-Na  | 83 |
| <b>Figure V.15. :</b> Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur l'argile brute de Maghnia | 85 |
| <b>Figure V.16. :</b> Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur l'argile sodée de Maghnia | 86 |
| <b>Figure V.17. :</b> Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur l'argile brute de Saida   | 86 |
| <b>Figure V.18.</b> Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur l'argile sodée de Saida     | 87 |
| <b>Figure V.19.:</b> Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur l'argile sodée de Saida  | 87 |

---

du cuivre sur l'argile brute de maghnia

**Figure V.20:** Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur l'argile sodée de Maghnia

**Figure V.21.:** Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur l'argile brute de Saida

**Figure V.22.:** Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur l'argile sodée de Saida

**Figure V.23.:** Ln Kc en fonction de l'inverse de la température du milieu de Nont-B 89  
Nont-Na

**Figure V.24.:** Ln Kc en fonction de l'inverse de la température du milieu de Bent-B 91  
Bent-Na

**Figure V.25.** Test presomptif de dénombrement des CT dans un liquide 94

**Figure V.26.** Présence de dénombrement des CT 96

**Figure V.27.** Test confirmatif pour la présence d'E Coli (la absence d'EColi 99

## Résumé

Le principal objectif de cette étude est d'utiliser les matériaux argileux pour le traitement des effluents contenant des polluants inorganiques, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés applicables aux traitements des eaux usées. Cette étude nous a permis, quelques conclusions quant à l'efficacité de l'adsorption du métal ( $\text{Cu}^{2+}$ ) afin d'optimiser les divers paramètres influençant le processus d'adsorption : temps de contact solide –liquide, concentration initiale de métal, pH de la solution et température. Afin de mieux comprendre le mécanisme de rétention de  $\text{Cu}^{2+}$  qui dépend de la structure, famille minéralogique et la composition chimique et de la morphologie de la phase solide, les supports solides proposés ont été analysés et caractérisés par différentes méthodes telles que IR, DRX et FRX. Les résultats obtenus ont montré que le maximum d'adsorption est atteint à 5 min, pH= 4.5, température ambiante,  $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$  M pour les quatre adsorbants (Nont-B, Nont-Na, Bent-B et Bent-Na). Le processus d'adsorption du cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$  suit bien une cinétique de second pseudo-ordre et l'isotherme de Langmuir. Les grandeurs thermodynamiques confirment que l'adsorption est un processus spontané et exothermique de type physique. Il est utile de réutiliser des matériaux argileux après l'adsorption du métal (Cu II) comme inhibiteur bactérien et les résultats obtenus de l'application biologique semblent être prometteurs dans le domaine biologique.

## Abstract

The main objective of this study is the use of clays for the treatment of effluents containing inorganic pollutants, as part of an approach relating to the search for processes applicable to wastewater treatment. This study allowed us, some conclusions as to the effectiveness of the adsorption of the metal ( $\text{Cu}^{2+}$ ) in order to optimize the various parameters influencing the process of adsorption: solid-liquid contact time, initial concentration of metal, pH of the solution and temperature. In order to better understand the retention mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$  which depends on the structure, mineralogical family and chemical composition and morphology of the solid phase, the proposed solid supports were analyzed and characterized by different methods such as IR, DRX and XRF. . The results obtained showed that the adsorption maximum is reached at 5 min, pH= 4.5, room temperature,  $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$  M for the four adsorbents (Nont-B, Nont-Na, Bent-B and Bent-Na). The adsorption process of the metal cation  $\text{Cu}^{2+}$  clearly follows second-order kinetics and the Langmuir isotherm. The thermodynamic quantities confirm that adsorption is a spontaneous and exothermic process of a physical type. It is useful to reuse clay materials after the adsorption of the metal (Cu II) as a bacterial inhibitor and the results obtained from the biological application seem to be promising in the biological field

## ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو استخدام الطين لمعالجة النفايات السائلة المحتوية على ملوثات غير عضوية ، كجزء من نهج يتعلق بالبحث عن العمليات المطبقة على معالجة مياه الصرف الصحي. أتاحت لنا هذه الدراسة بعض الاستنتاجات حول فعالية امتزاز المعدن ( $\text{Cu}^{2+}$ ) من أجل تحسين المعلمات المختلفة التي تؤثر على عملية الامتزاز: وقت التلامس الصلب والسائل ، والتركيز الأولي للمعدن ، ودرجة الحموضة للمحلول ودرجة الحرارة . من أجل فهم آلية الاحتفاظ بـ  $\text{Cu}^{2+}$  بشكل أفضل والتي تعتمد على التركيب والعائلة المعدنية والتركيب الكيميائي ومورفولوجيا المرحلة الصلبة ، تم تحليل الدعامة الصلبة المقترحة وتميزت بطرق مختلفة مثل IR و DRX و XRF أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أنه تم الوصول إلى الحد الأقصى للامتصاص عند 5 دقائق ، ودرجة الحموضة = 4.5 ، ودرجة حرارة الغرفة ،  $[\text{Cu}^{2+}] = 5 * 10^{-4} \text{ M}$  للممتصات الأربعة (Nont-B و Nont-Na و Bent-B و Bent-). من الواضح أن عملية امتصاص الكاتيون المعدني  $\text{Cu}^{2+}$  تتبع الحركية من الدرجة الثانية وتساوي حرارة Langmuir. تؤكد الكميات الديناميكية الحرارية أن الامتزاز عملية عفوية وطاردة للحرارة من النوع المادي. من المفيد إعادة استخدام مواد الطين بعد امتزاز المعدن (Cu II) كمثبط للبكتيريا ويبدو أن النتائج التي تم الحصول عليها من التطبيق البيولوجي تبدو واعدة في المجال البيولوجي.

# Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction générale.</b>                         | <b>1</b>  |
| <b>Références</b>                                     | <b>5</b>  |
| <b>Partie A étude bibliographique</b>                 |           |
| <b>Chapitre I les argiles</b>                         |           |
| I.1 Introduction                                      | 8         |
| I.2 Définition et structure des minéraux argileux     | 8         |
| 1.2.1 couche tétraédrique 10 1.2.2 couche octaédrique | 11        |
| I.3 Les principales familles structurales             | 11        |
| Famille des minéraux à 7A°                            | 11        |
| Famille des minéraux à 10A°                           | 11        |
| Famille des minéraux à 14A°                           | 12        |
| Minéraux interstratifiés                              | 13        |
| I.4 Propriétés des minéraux argileux                  | 16        |
| I.4.1 La surface spécifique                           | 16        |
| I.4.2 Notions de cations échangeables                 | 17        |
| I.4.3 Hydratation et gonflement                       | 16        |
| I.4.4 Espace interfoliaire                            | 18        |
| I.5 Conclusion  | 19        |
| Références bibliographique                            | 20        |
| <b>Chapitre II Les métaux lourds</b>                  | <b>22</b> |
| II.1.1 Introduction                                   | 23        |
| II.1.2 Définition                                     | 23        |
| II.1.3 Liste des métaux lourds                        | 24        |
| II.1.4 Les principaux métaux lourds                   | 24        |

|   |    |
|---|----|
| II.1.5 Utilisation                                    | 25 |
| II.1.6 Propriétés physico-chimiques des métaux lourds | 25 |
| II .1.7. Les métaux lourds sont ils toxiques ?        | 25 |
|   | 26 |
| II.1.8 Impact des métaux lourds sur l'environnement   | 27 |
| II.1.9 Impact des métaux lourds sur l'homme           | 29 |
| II.2 Le cuivre  |    |
| II.3.Conclusion                                       | 31 |
| Références bibliographique                            | 33 |

## **Chapitre III L'adsorption et l'activité antibactérienne**

### **PARTIE I :L'adsorption**

|  |    |
|--|----|
| III.1.1 Introduction                                 | 35 |
| III.1.2 Définition                                   | 35 |
|  | 37 |
| III.1.3 Les types d'adsorption                       | 37 |
| • Adsorption physique                                | 37 |
| • Adsorption chimique                                |    |
| III.1. 4 classifications des isothermes d'adsorption |    |
| Type S   | 37 |
| Type H   | 38 |
| Type L   | 38 |
| Type C   | 38 |
| III.1.5 description du mécanisme d'adsorption        | 38 |
| <b>III.1.6</b> facture influencent l'adsorption      | 39 |

|   |       |
|---|-------|
| Effet température   | 39    |
| Effet de PH.  | 40    |
| Effet de concentration  | 40    |
| Structure de l'absorbant                                      | 40    |
| La nature de liaison adsorbat/adsorbant                       | 40    |
| III. 1.7 modélisations des isothermes d'adsorption            |       |
| <b>PARTIE II : Activité antibactérienne</b>                   | 44    |
| III.2.1 Introduction  | 44    |
| III.2.2 Définition des Bactéries                              | 45    |
| III.2.3 Classification des bactéries                          | 46    |
| III.2.4. Méthodes d'évaluation de l'activité antibactérienne. | 47    |
| III.2.5 Mode d'action des matériaux                           | 47    |
| III.3 Conclusion  | 48    |
| Références bibliographique                                    |       |
| <b>Partie B- Etude expérimentale</b>                          |       |
| <b>Chapitre IV- Matériels et Méthodes</b>                     | 51    |
| IV .1 Introduction  | 51    |
| IV .2 Produits utilisés                                       | 51-52 |
| IV.3 Matériels utilisés                                       | 52    |
| IV.4 Préparation des adsorbants                               | 52    |
| .1 .Purification de la bentonite brute                        | 52    |
| a) Sédimentation de l'argile                                  | 53    |
| .2. Préparation de l'argile sodée (Mont-Na)                   | 53    |
| IV.4.2.2 Epuration chimique de l'argile                       | 53    |
| 1) Lavage avec HCl  |       |



|  |     |
|--|-----|
| 2) Lavage avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 53  |
| 3) Saturation avec NaCl  | 53  |
| IV.5. Techniques des caractérisations des matériaux et de solution du métal Cu <sup>2+</sup> . | 54. |
| IV.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)  | 54  |
| IV.5.2. Spectrométrie de Fluorescence X (XRF)  | 56  |
| IV.5.3. Spectroscopie infrarouge (IR)  | 57  |
| IV.5.4. Spectrométrie UV-Visible   | 58  |
| IV.6. Protocole expérimentale d'adsorption du métal  | 60  |
| VI.6 A. Préparation des solutions  | 60. |
| VI.6.B. Méthode de dosage par spectrométrie UV-Vis   | 61  |
| .C. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ )              | 61  |
| .D. Vérification de la loi de Beer-Lambert.  | 62. |
| .E. Protocole expérimental d'adsorption du cation métallique Cu <sup>2+</sup>                  | 63  |
| .F. Etude de l'activité antibactérienne  | 64  |
| IV.7. Conclusion.  | 64  |
| Références   | 65  |
| <b>Chapitre V Résultats et discussion</b>  |     |
| V.1. Introduction  | 67  |
| V.2 Caractérisation des argiles brutes et sodées   | 67  |
| V.2.1 .Analyse chimique par Fluorescence X   | 67  |
| V.2. 2 Examen par la spectroscopie Infrarouge (IR)   | 69  |
| V.2.3. Examen par Diffraction Rayon X (DRX)  | 71  |
| V.3 L'étude de l'adsorption du cuivre sur les différents matériaux                             | 74  |
| 1) Le temps d'agitation  | 74  |
| 2) Effet de concentration en adsorbât  | 78  |
| 3) Effet du pH de la solution  | 79  |

|   |         |
|---|---------|
| V.4L'étude cinétique de l'adsorption              | 81      |
| V.4.1 Equation du premier pseudo ordre            | 81      |
| V.4.2 Equation du second pseudo ordre             | 82      |
| V.4.3.Modélisation de l'isotherme d'adsorption    | 84      |
| DETERMINATIONDESPARAMETRESDELANGMUIRET FREUNDLICH | 90      |
| V.4.4 Etude thermodynamique                       | 90      |
| V.5.Etude de l'activité antibactérienne           | 92      |
| V.5.2 Principe général                            | 92      |
| PARTIE I(avant l'adsorption de cuivre)            | 95      |
| .PARTIEII (après adsorption de cuivre).           | 99      |
| CONCLUSION  | 100     |
| Références  | 104-105 |
| <b>Conclusion générale</b>                        |         |

# **Introduction générale**

Depuis plus de cinquante ans, la pollution est l'un des plus graves problèmes auxquels est confronté notre monde moderne. Nous entendons par la pollution, la présence dans l'environnement des grandes quantités de produits chimiques dangereux, généralement créés par l'homme, dont les effets nuisibles peuvent se faire durant de longues périodes sur toute la planète. Cette pollution peut affecter l'eau, l'air et le sol [1].

Le 20<sup>ème</sup> siècle voit de plus apparaître des quantités de substances nouvelles totalement étrangères au milieu naturel dont la dégradation et l'assimilation par la faune et la flore sont inefficace. C'est ainsi que les pollutions apparaissent actuellement d'origine naturelle et d'actions multiples et se révèlent comme un problème majeur de notre temps [2]. Les différentes dégradations résultant de la pollution de l'écosphère compromettent l'équilibre des écosystèmes concernés, le renouvellement des ressources naturelles ainsi que le bien être et la santé de la population humaine. Pour cela, les chercheurs scientifiques de différentes spécialités (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine.....) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibre au niveau des écosystèmes conduisant à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme [2].

Dans le cadre de la chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques [3]. En science du sol, ils peuvent être définis comme "d'éléments trace métalliques" qui représentent des composés minérales présents à très faible concentration. En toxicologie, il convient de dire des métaux à caractère cumulatif (qui sont présents souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants [4]. Les métaux lourds sont répartis naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités anthropiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment par la suite de nouveaux composés métalliques, conduisant les métaux dans l'atmosphère par l'effet de la combustion de produits et leurs actions sur l'environnement mais il faut distinguer la part qui résulte de la pollution d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [4].

Nous citons à titre d'exemple les différentes techniques qui ont été utilisé pour l'élimination de certains polluants métalliques dans les effluents industriels ou domestiques : L'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, l'échange ionique, l'extraction liquide-liquide etc....[3].

L'adsorption est très fréquemment adoptée pour le traitement de l'eau grâce à son efficacité et son faible coût [5]. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants utilisant des matériaux dotés d'un grand pouvoir adsorbant comme les argiles [6]. De par leurs propriétés (élasticité, isolation, adsorption, propriétés catalytiques, gonflement et abondance...) [7], les argiles utilisées dans différents domaines comme l'agriculture, pétrolier, le traitement des eaux, clarification d'huiles végétales, pharmacie, cosmétique [6].

Ces argiles sont composées de minéraux dont la principale composante est la montmorillonite [4]. Elles sont utilisées soit à l'état naturel, soit modifiées par l'insertion des espèces organiques ou inorganiques entre les feuilles appelées argiles pontées. Cette modification leur confère des propriétés très intéressantes notamment l'agrandissement de l'espace interfoliaire et une capacité d'échange ionique très importante (adsorption) [8]. Dans cette optique, notre intérêt se focalise dans ce travail, fondamentalement, à l'élimination d'un polluant inorganique métallique afin de réduire sa toxicité. Ensuite, un essai de réutilisation de ces matériaux après adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  comme inhibiteur bactérien.

Ce mémoire de projet de fin d'études intitulé « élimination d'un polluant inorganique par une argile : caractérisation et application à l'activité antibactérienne », il se présente en deux parties :

- La première partie A étant une synthèse bibliographique renfermant trois chapitres essentiels:
  - Le premier chapitre est consacré à un aperçu sur les argiles.
  - Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique des métaux lourds y compris le cuivre.
  - Le troisième parle des principaux points bibliographiques sur l'adsorption et l'activité antibactérienne.
- La deuxième partie B: partie expérimentale comportant trois chapitres :
  - Le premier chapitre est consacré aux matériels et méthodes : les différents produits et équipements utilisés ainsi que les différentes méthodes d'investigation permettent à la caractérisation physicochimique des matériaux utilisés, la procédure d'adsorption et l'activité antibactérienne.

Le chapitre V est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus sur la caractérisation de nos matériaux argileux (IR, DRX et FRX) et les analyses

spectroscopiques UV-Vis. L'optimisation des paramètres déterminants sont développés (temps de contact, pH, masse d'adsorbant, température et concentration en adsorbât). Des approches cinétiques thermodynamique et isothermes d'équilibre sont faites afin de corroborer les résultats obtenus. Enfin, un essai de réutilisation et valorisation de ces matériaux après adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  comme inhibiteur bactérien afin d'évaluer l'effet de ce matériau hybride sur les bactéries à Gram-positif et à Gram-négatif.

Cela nous permet de mieux aborder en conclusion un bilan de ce travail et quelques perspectives.

### Références

- [1] : Le ; Wafaa ep Sebaa. Contribution à l'étude de l'effet de quelques colorants azoïques alimentaires sur l'activité de la carboxylestérase porcine, These de doctorat, Département de Biologie Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, Substances Naturelles et Analyses (COSNA, Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, 2016.
- [2]: Huang X., Sillanpää M., Gjessing E. T., Peräniemi S., Vogt R. D., Environmental Impact of Mining Activities on the Surface Water Quality in Tibet : Gyama Valley, Sci. Total Environ., p 408 - 4177-4184 (2010).
- [3] Ramdani.A, Taleb.Z, Guendouzi.A, Kadeche.A.  
Herbache.H Mostefai.A, Taleb.S, and Deratani.A, Mechanism study of metal ion adsorption on porous hydroxyapatite: experiments and modeling, Can. J. Chem. Vol. 98,2020.
- [4] :Ozay O, Ekici S, Baran Y, Aktas N., Sahiner N. Removal of Toxic Metal Ions with Magnetic Hydrogels, Water Res., 43: 4403-4411 (2009).
- [5]:Kadeche A , Ramdani A, Adjdir M, Guendouzi A,Taleb S,Kaid M , Deratani A.Preparation, characterization and application of Fe-pillared bentonite to the removal ofCoomassie blue dye from aqueous solutions. Research on Chemical Intermediates 2020;46 :4986–5008.
- [6] : **Ramdani**.A, Kadech.A, Adjdir.M, Taleb.Z, Ikhou.D,Taleb.S, and Deratani .A,**Lead and cadmium removal by adsorption process using hydroxyapatite porous materials"**; Water Practice & Technology, **15** No 1 (2020) :P 130-141.
- [7] "Adsorption" IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). DOI
- [8] Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., & Derriche, Z. (2005). Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. Journal of Hazardous Materials, 119(1-3), 117-124

*Partie A*

*Chapitre I*

*Les argiles*



**Introduction**

L'argile est l'un des matériaux les plus anciens utilisé par l'être humain. Récoltée à même la terre dans des carrières. De part une structure spécifique, ainsi que des propriétés multiples, les argiles répondent à de nombreuses indications. L'argile est déformable, transformable, adhérente, coulante, glissante, fixante et a ainsi de nombreuses capacités parmi lesquelles le transport, la capture, la libération de substances liquides, gazeuses, mais également solides, vivantes, et mortes [1]. Sa richesse minérale et en oligo-éléments en fait un outil dans la santé, de la maison, des constructions, dans l'industrie [2].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifié par [3,4].

- Leur abondance dans la nature.
- L'importance de charges électrique sur ces surfaces.
- L'échange abélites des cations inter foliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

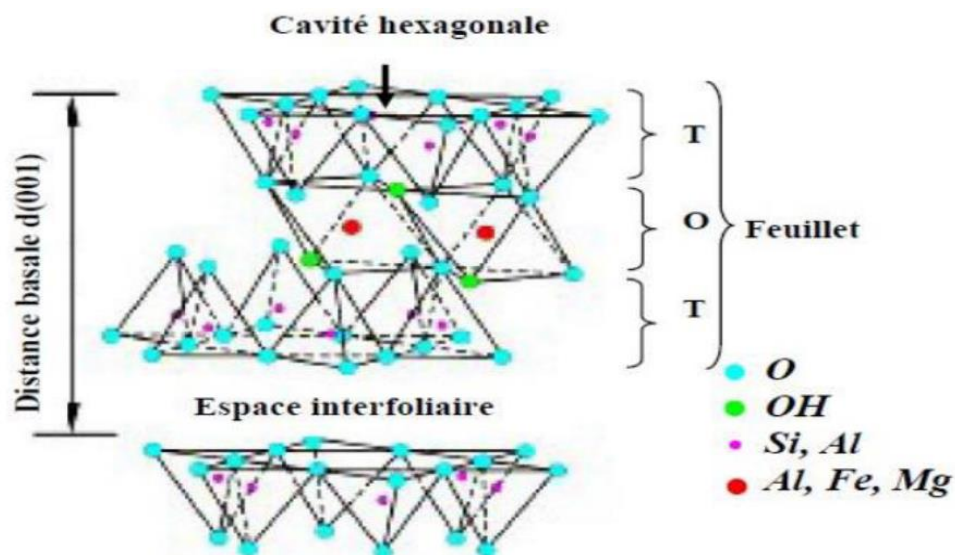
**Définition et structure des minéraux argileux**

Le terme argile vient du mot grec « argilos », dont la racine signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement des feuillets [5].

Les argiles sont des roches constitués d'une variété de minéraux très fines, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie.

Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : Argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [6].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre (2 $\mu$ m).



**Figure I.1 : Représentation de schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile**

En outre, les argiles peuvent retenir les polluants inorganiques et organiques, et possèdent d'excellentes propriétés absorbantes, souvent utilisée en catalyse, dans l'industrie du pétrole [7] et dans la dégradation de composés polluant [8].

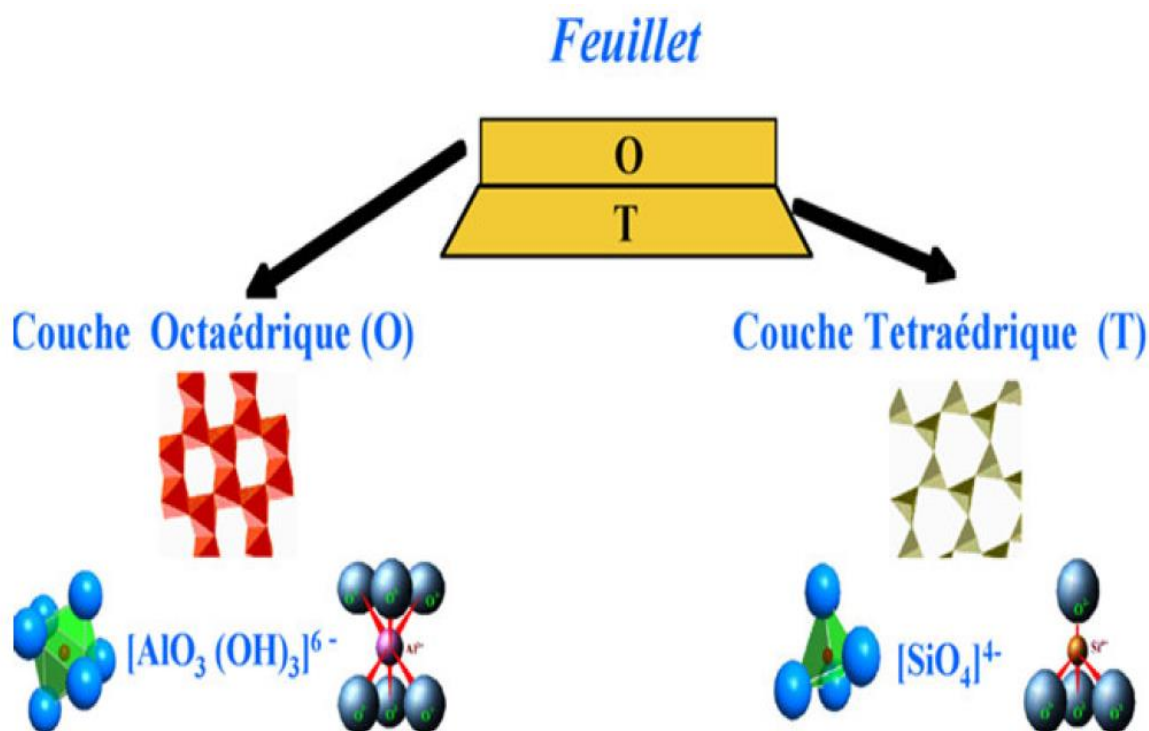
A l'état modifié, l'argile est utilisée dans de nombreux autres processus industriels tel que la fabrication des peintures, l'aménagement des routes en travaux publics.

La particule argileuse est constituée par l'empilement d'un nombre variable des feuilles élémentaires (figure I.2). Les termes plans, couches, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante :

- Les plans sont constitués par atomes ;
- Les couches, tétraédrique ou octaédrique, sont formés par une combinaison de plan (figure I.1) ;
- Les feuillets correspondant à des combinaisons de couche ; la zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaire et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou feuillets inters ;

L'espace interfoliaire peut être vide comme il peut contenir des cations anhydres ou hydratés d'alcalins et d'alcalino-terreux. Ces cations peuvent quitter assez facilement l'espace interfoliaire et être remplacé par d'autres [8].

Ces feuillets sont constitués de deux couches : la couche tétraédrique (notée T ou  $T_e$ ) et la couche octaédrique (notée O ou  $O_c$ ).



**Figure I.2 : Schéma d'un feuillet, couche et d'un plan d'atome**

### I. 3.1. La couche tétraédrique

Les phyllosilicates appartiennent au groupe des silicates, ils sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle ces tétraèdres sont liés à des octaèdres aluminiques ou magnésiens [5].

L'ion central est la Silice ( $Si^{+4}$ ) qui est entouré par 4 ions oxygène ( $O^{-2}$ ) (Figure I.2). Les groupes tétraèdres se de Silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition  $S_i(O)_4$ .

### I.3.2. La couche octaédrique

Elle constitue par enchainement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, conférant ainsi une structure hexagonale compact. Les centres peuvent être occupés par atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg) responsable des couches octaédriques (Figure I.2).

### I.4 Les principales familles structurelle

- **Minéraux à 7 Å :**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique il est qualifié de T:O ou type 1:1 son épaisseur est d'environ 7 Å correspond au groupe de Kaolinite. L'espace interfoliaire de cette minéraux argileux est vide leur cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène.

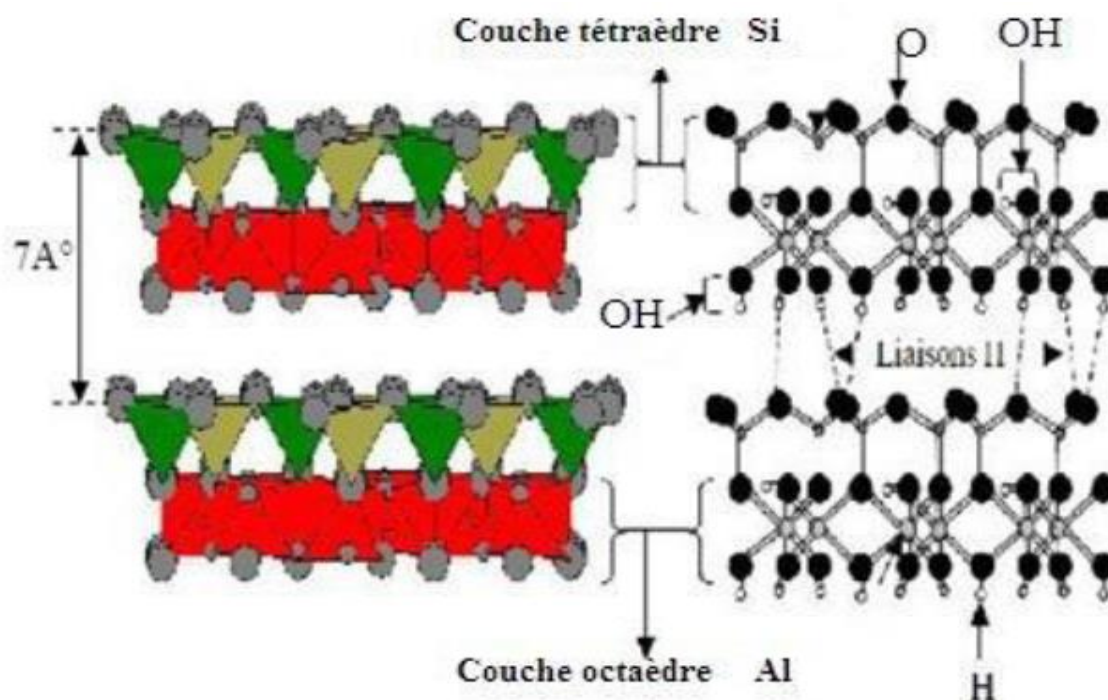
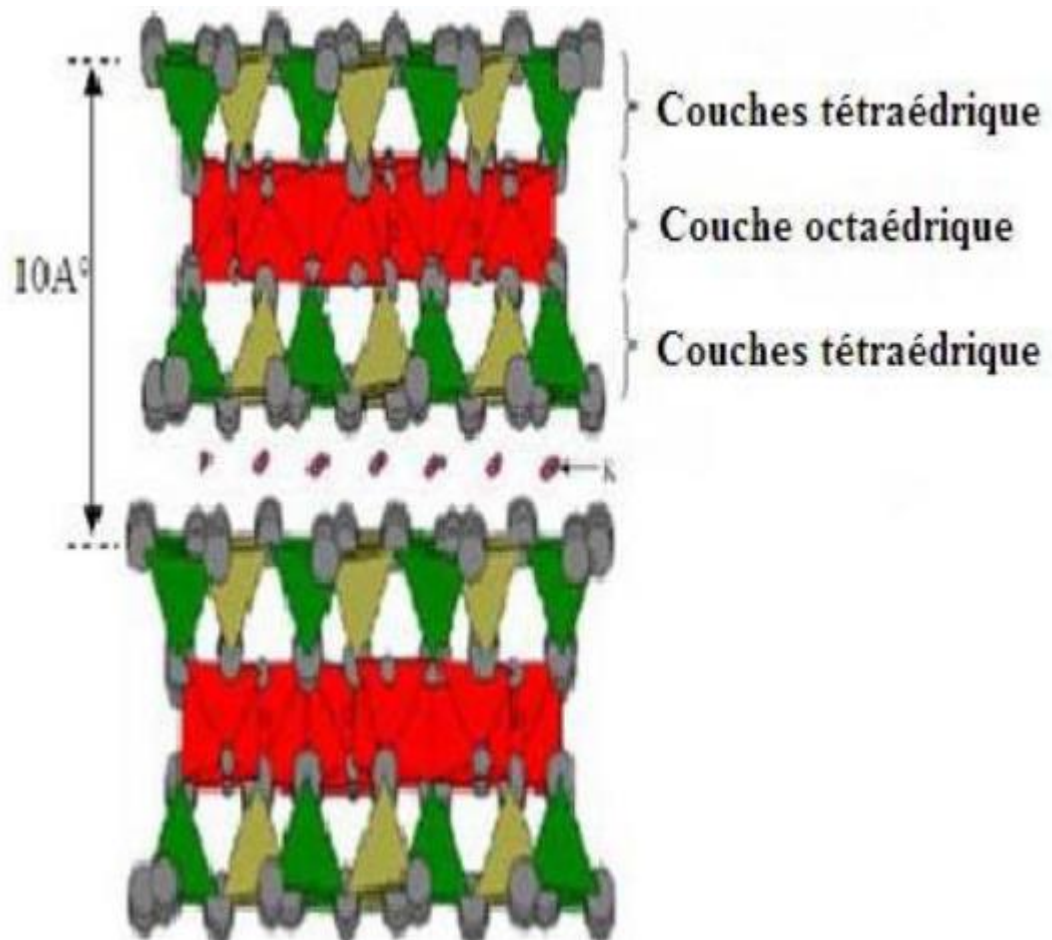


Figure I. 3 : Structure de minérale argileuse (la Kaolinite)

- **Minéraux à 10 Å :**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, il est qualifié de T:O:T ou de type 2 :1. Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques, son épaisseur est d'environ 10Å. Nous

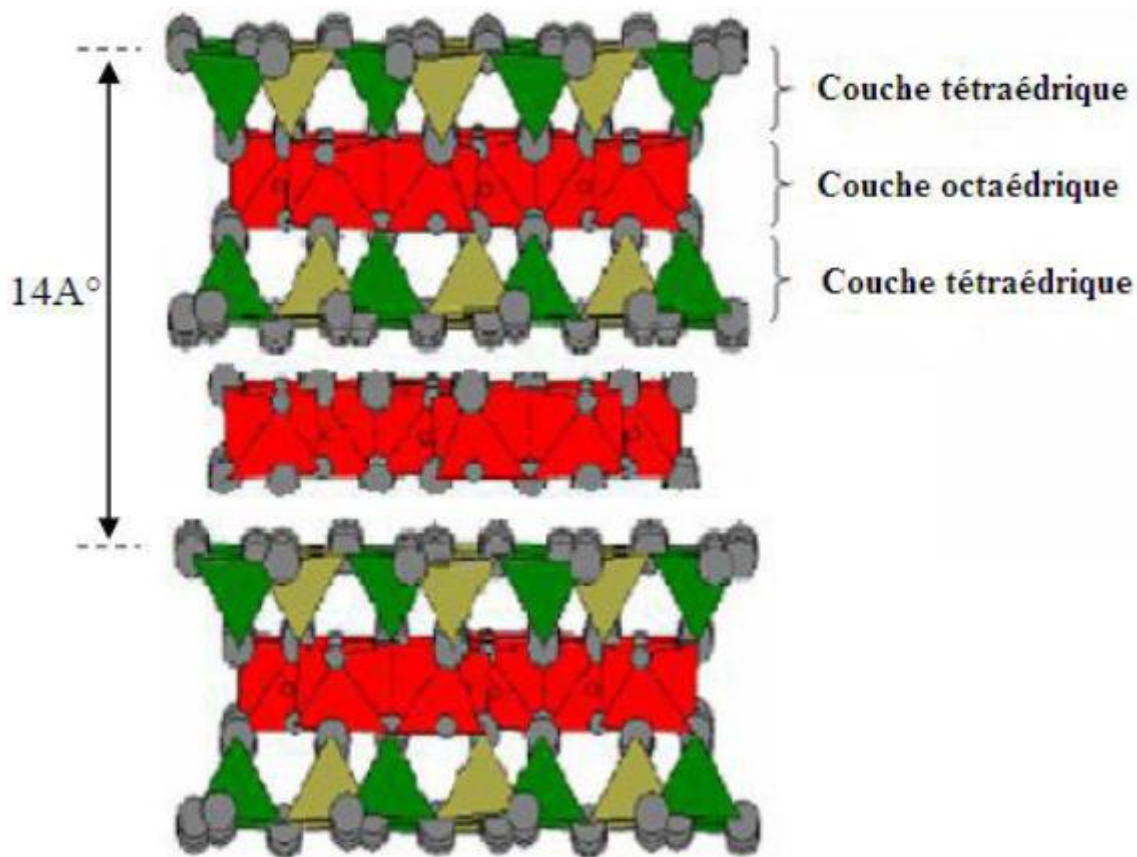
distinguons deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir l'Illite et les Smectites.



**Figure I.4 : feuillet Représentation schématique de l'illite**

- **Minéraux à 14 Å**

Ces minéraux sont constitués de deux couches de deux octaédriques avec deux couches tétraédriques. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1:1. La charge du feuillet est composée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium ou de magnésium. Son épaisseur est d'environ 14 Å, correspond au groupe Chlorite.



**Figure I.5 :Structure de minérale argileuse (Chlorite et Montmorillonite)**

- **Minéraux inter stratifiés :**

L'épaisseur du feuillet est variable .ces minéraux est formé par un mélange d'argile phylliteuses, c'est l'association de deux ou plusieurs feuillets qui résultent de différentes manières régulier ou irrégulier :

- Irrégulière : exemple la Sudoite (Chlorite-Montmorillonite) ;
- Régulière : exemple la Bravaisite (Illite-Montmorillonite) [7] ;

Le tableau (I.2) sous déduire des travaux de McKenzie et coll. (1975) [8] et bridley et coll. (1992) [9].

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux

| Groupe de minéraux Argile                     | Espèce Minérale  | Structure<br>T=couche de tétraèdres<br>O=couche d'octaèdres |
|---|--|---|
| Kaolinite                                     | Kaolinite<br>Halloysite<br>Dickite   | Minéraux à 2 couches<br>T :O T :O                           |
| Smectites<br><br>Illite<br>Vermicule<br>Micas | Montmorillonite<br>Saponite<br>Beidellite<br>Nontronite<br>Illite<br>Vermiculs<br>Muscivite<br>Biotite | Minéraux à 3 couches<br>T:O T:O                             |
| Chlorites                                     | Chlorites  | Minéraux à 4 couches<br>T:O : T:O T:O T:O                   |

et de leurs espèces [10]

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le (tableau I.1), les trois familles les plus importantes sont les Kaolinites, les Illites et les Smectites.

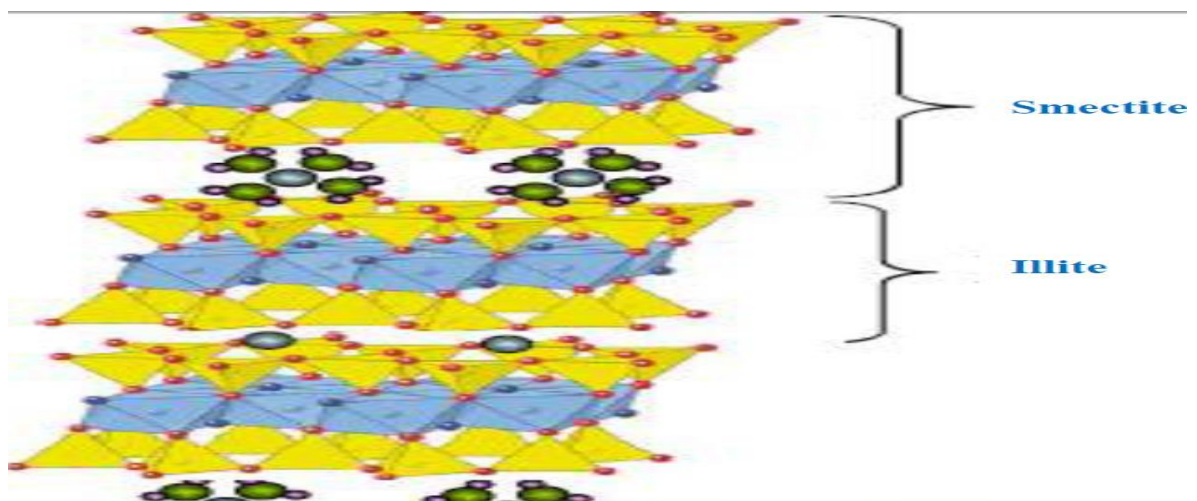
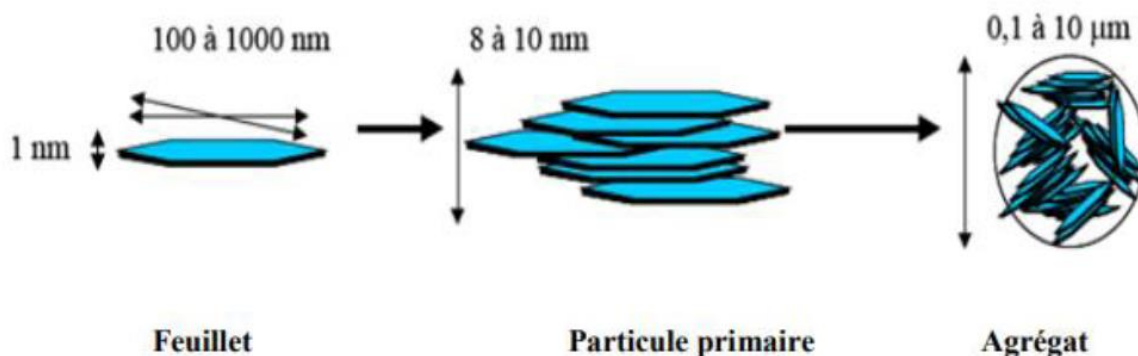


Figure I.6 :Représentation schématique de inter stratifié Illite/ Smectite.

- **Microstructure de la Montmorillonite :**

La Montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité égale à 2.04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique.

Nous avons repris sur la figure I.6 la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle de la Montmorillonite.



**Figure I.7 : Les types de structure de la Montmorillonite**

### 1. L'agrégat

Le terme "agrégat" représente les argiles à l'état poudreux c'est un ensemble de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée "particules de primaires"

### 2. Particule primaire

Elles sont caractéristiques par un empilement de feuillets identique parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet [11].

### 3. Le feuillet

Est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angstrom d'épaisseur.



## I.5. Propriété des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés :

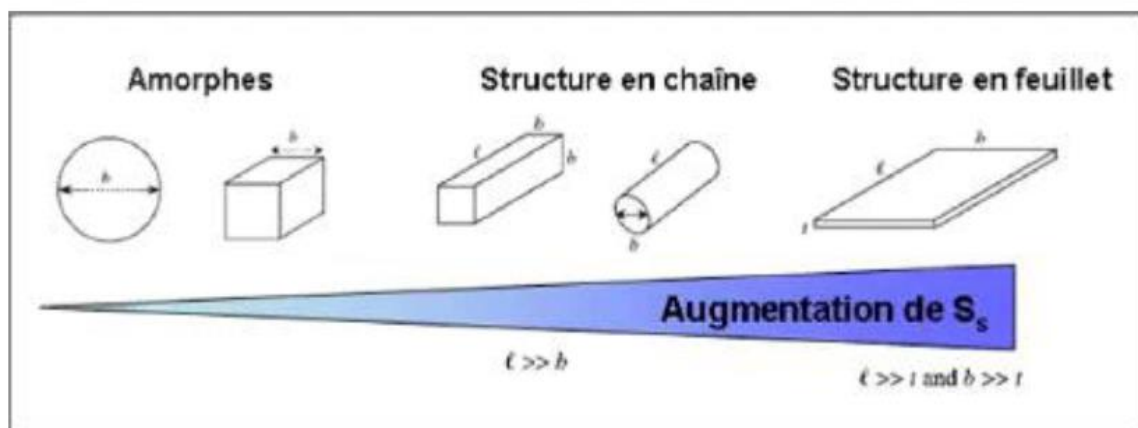
- Formes et surfaces spécifiques.
- Capacités d'adsorption d'eau et de gonflement.
- Capacité d'échanges cations.

### I.5.1 .forme et surface spécifique :

Par-là définition spécifique ( $S_s$ ) appelée aussi "aire massique" représente la surface totale ( $A_s$ ) par unité de masse ( $M$ ) et on l'exprime généralement en  $m^2/g$  [12].

La surface des minéraux argileux est supérieure à celles des minéraux de même taille mais de forme différent [13].

La figure I.7 montre également que la surface spécifique ( $S_s$ ) dépend de la forme de la particule.



**Figure I.8 : Influence de la forme de la particule sur la surface spécifique**

### I.5.2.Hydratation et gonflement

Le gonflement des argiles est du à l'hydratation des surfaces externes et à la pénétration plus ou moins importante des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. est exprime en  $cm^3.g^{-1}$ , toute les argiles possèdent une capacité de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion des molécules d'eau ou organique dans l'espace interfoliaire (figure. I.7). Ce phénomène est appelé gonflement, le degré de gonflement varie d'une famille argileuse à une autre [14].

Toutes les argiles ne sont pas gonflantes, seules celles qui ont une C.E.C, le gonflement dépend donc de la nature de l'argile et de sa capacité d'échange cationique [15].

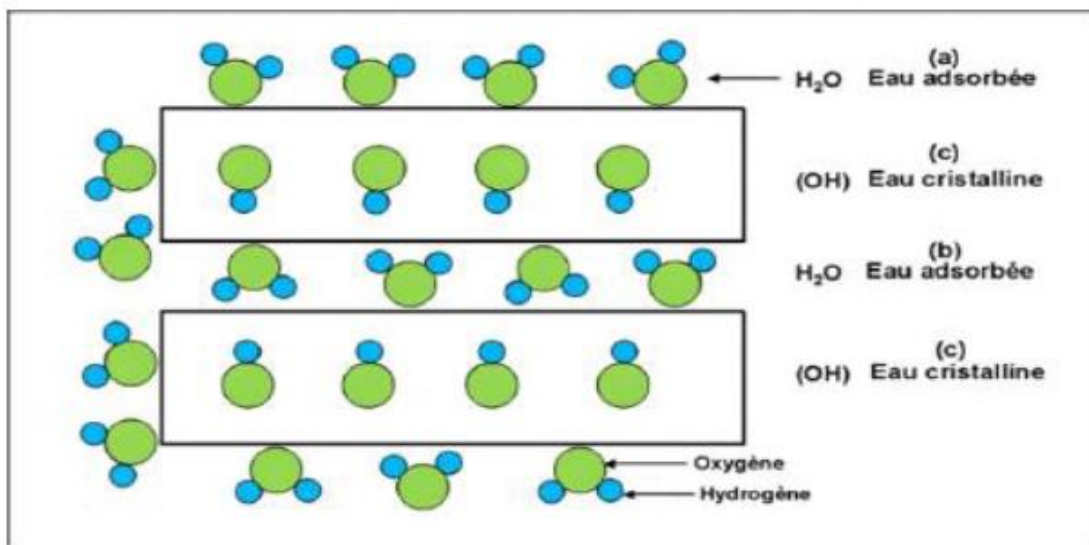


Figure I.9 : phénomène de gonflement d'une particule argileuse [15]

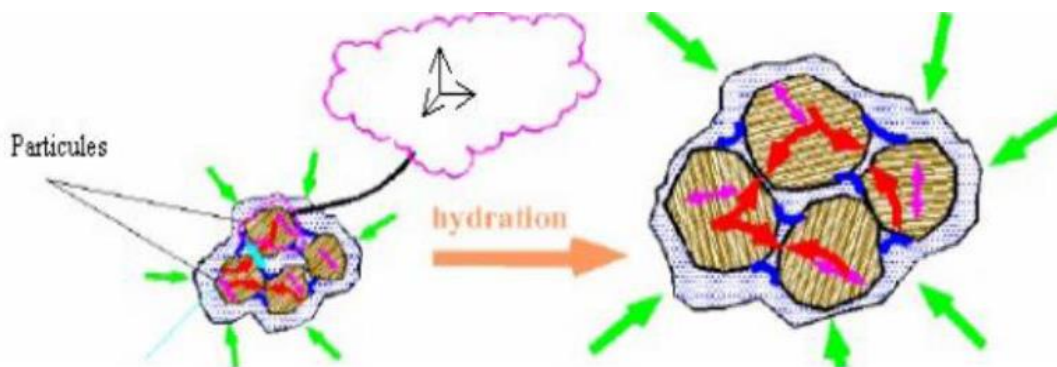


Figure I.10 : Argile gonflante

### I.5.3. Capacité d'échange cationique (C.E.C)

Les atomes de valence ( $n$ ) substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure créent dans le feuillet une charge globale négative la compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , etc.... [16].

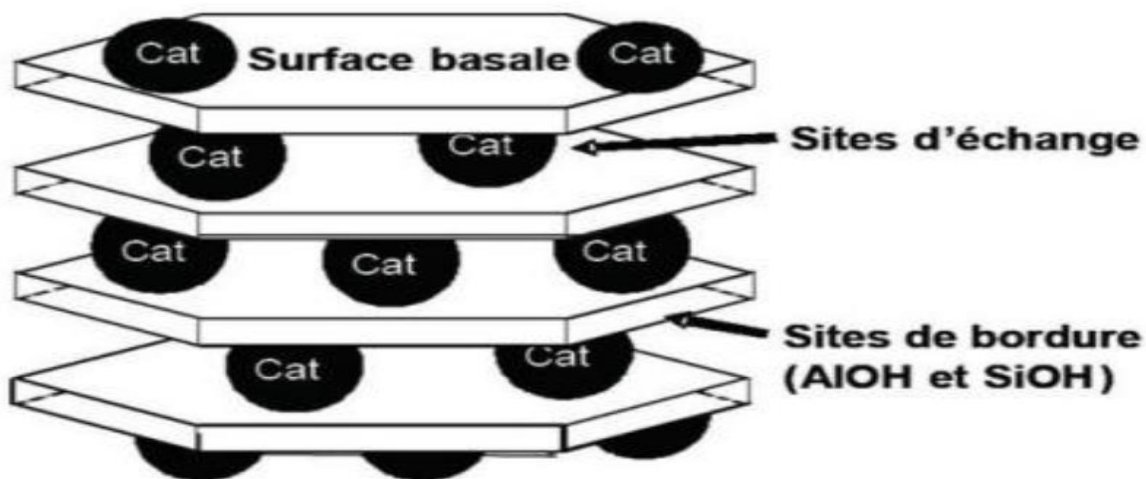


Figure I.11 :Site d’adsorption présente à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.

I.6.Espace interfoliaire

C’est l’espace qui sépare les unités structurales.

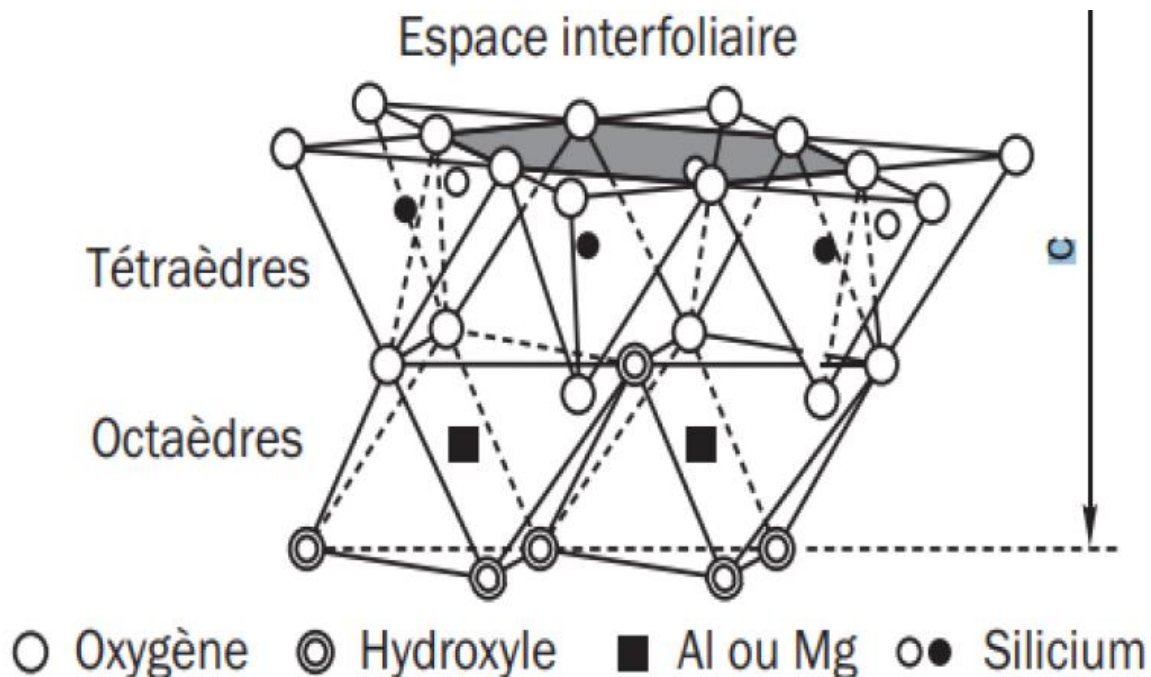


Figure. I.12.Représente schématique de la structure d’une montmorillonite.

**Conclusion**

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les minéraux argileux ainsi que leur type et leurs différentes propriétés.

Dans la suite de notre travail, nous allons donner les résultats d'élimination de cation métallique par des argiles de Saida et Maghnia brute et sodée.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les métaux lourds et les techniques de la dépollution les moins onéreuses et adaptées à ces polluants, notamment l'adsorption.

**Références bibliographiques**

- [1] :S.Caillers.,S.Henin., M.Rautureau.,Minéralogie des argiles,2 tomes, Masson ,Paris, 1982.
- [2] : Millot,g.Geologie des argiles, tome1,masson 1954. [15] s EL guendi,J . lebek et w. Wardyslaw (1996) ,ys choi et j,Cho (1996), color removal dyes from waste water using vermiculite. Environ Technol,17,1169-1180.
- [3] : M-Meckel ,Annuaire des minéraux du canada,123,2003.
- [4] : F.Pedro,les minéraux argileux, constituants et propriétés du sol ,Edition Masson, 552,1994.
- [5] : S.Kouloughi.Etude expérimentale des mélanges Sable bentonite,thèse de doctorat université Mentouri Constantine,2007.
- [7] : A.Mahi,Rècuperation de métaux lourds par l'argile Maghnia modifiée :cas de cuivre et du plomb, mémoire Magister université d'oran , oran.2006.
- [8] : R.C.Mckenzie.,«the classification of soil silicates and oxides. In : Soil components.2 ; inorganic components». J.E.eds.Spring.verlag,New York,berlin heidelberg,p 1-25,1975.
- [9] : G.W. Brindley.,«discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minéraux and related phyllosilicates.»,Clay minerals. 14,p27-34,1996.
- [10] : B.Benguella.,«Valorisation des argiles algerienne :application à l'adsorption des colorants textiles en solution» Thèse de doctorat , Université de Tlemcen,2009.
- [11] : N .Jozja., «Etude de matériaux 'argileuse albanais. Caractérisations" multi-chelle" d'une bentonite magnesienne , thèse de doctorat,ecole doctorale : Science et Technologie, Discipline :Sciences des Matériaux , Université d'Orléans, le 2003 juin 2003.
- [12] : B.Samira. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bain de teinture. Mémoire d' ingénieur d'état (2008,2009), Université de M'Hamed Bouguera,Boumerdes.
- [13] LE PLUART ,L. (2002). Epoxyde/amine/montmorillonite :Rôle des interactions sur la formation (Doctoral dissertation , INSA de,lyon).

[14] : B.Velde .Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clays Minerals , in" Origin and Mineralogy of Clays , Clays and Environment " Ed Springer,(1995) , 8-41p.

[15] : M.Tatiana DIATTA. , "Matière première argileuses du Sénégal :,caractéristique et applications aux produits céramiques de grandes diffusion", thèse de doctorat, Ecole Doctorale Science, Technologie et Ingénieur (ED.STI) & Ecole Doctorale, Science et Ingénieur en Matériaux ,Mècanique, Energétique et Aèronautique (SI-MMEA) le 13 Mai 2016.

[16] :M.Konesshloo .,«caracterisation, estimation et velarisation de gisements d’argiles Kaoliniques de bassin des Charente (en ligne) .Engineering Science(physics). Ehesse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris ,France,p315,2007.Disponible sur : <http://tel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/199226/filename/koneshloo-Thesis.pdf>.

# **Partie A**

## **Chapitre II**

### **Les métaux lourds**

## II. Introduction

Les métaux lourds se trouvent dans tous les compartiments de l'environnement, mais seulement à l'état de traces. Le cuivre et le zinc, par exemple, sont nécessaires pour tous les êtres vivants ou groupes significatifs de créatures. D'autres, comme le nickel pour l'urée, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains composants, ont des activités plus ou moins importantes. Enfin, certains n'ont aucune activité organique (oligo-éléments), mais ils peuvent être nocifs à de fortes concentrations et sous forme chimique bio disponible [1].

### II.2. Définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie....

Au terme de "métaux lourds" qui n'a aucune valeur scientifique ni juridique, on préfère maintenant celui d'éléments traces métalliques (ETM). En effet, les métaux lourds comprenaient aussi des métaux légers (comme l'Aluminium) [2].

Selon le rapport d'information du Sénat "Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé", nous appelons en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (élément qui combine certaines caractéristiques du métal comme l'arsenic par exemple) caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm<sup>3</sup>. Nous retrouvons dans certaines publications anciennes l'appellation de "métal pesant". Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes.

Les métaux lourds sont considérés comme toxiques à cause de leur :

- Non-dégradabilité et donc leur persistance dans les milieux ;
- Leur toxicité à faible concentration ;
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques.



| Bloc s        |    | Bloc d                       |        |    |    |    |    |    |    |    |    | Bloc p |    |    |    |    |    |
|---------------|----|------------------------------|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|--------|----|----|----|----|----|
| H             |    | Métaux lourds de densité > 5 |        |    |    |    |    |    |    |    |    |        |    |    |    |    | He |
| Li            | Be |                              |        |    |    |    |    |    |    |    |    | B      | C  | N  | O  | F  | Ne |
| Na            | Mg |                              |        |    |    |    |    |    |    |    |    | Al     | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| K             | Ca | Sc                           | Ti     | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga     | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb            | Sr | Y                            | Zr     | Nb | Mo | Te | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In     | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| Cs            | Ba | La                           | Hf     | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl     | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr            | Ra | Ac                           | Bloc f |    |    |    |    |    |    |    |    |        |    |    |    |    |    |
| Lanthanides   |    | Ce                           | Pr     | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er     | Tm | Yb | Lu |    |    |
| Transuraniens |    | Th                           | Pa     | U  | Np | Pu | Am | Cm | Cf | Bk | Es | Fm     | Md | No | Lr |    |    |

Figure II.1 : tableau de matière des métaux lourds [3].

### II.3. Liste des métaux lourds

Si les métaux lourds sont au nombre de 41, les éléments traces métalliques suivants sont les plus contrôlés :

- Arsenic,
- Cadmium,
- Chrome,
- Cuivre,
- Mercure,
- Nickel,
- Plomb,
- Zinc.

### II.4. Les principaux métaux lourds

Nous distinguons deux types de métaux : les métaux essentiels, également appelés oligoéléments, et les métaux non essentiels, également appelés métaux toxiques [4].

- **Métaux essentiels**

Il existe un total de dix éléments considérés comme essentiels pour les organismes vivants. Il s'agit des métaux suivants : Fer, Cuivre, Zinc, Cobalt, Manganèse, Chrome, Molybdène, Vanadium, Sélénium, Nickel et Etain [4].

- **Métaux non essentiels**

Ces métaux n'ont aucune utilité biologique et sont ingérés en grande quantité, jouant un rôle toxique (plomb, cadmium, mercure). Il s'agit d'éléments non réguliers [4].

Lorsque le seuil limite d'un métal est dépassé, tous les métaux essentiels et non essentiels deviennent relativement toxiques.

### **II.5. Utilisation :**

Tous les métaux lourds sont présents naturellement à l'état de traces dans l'environnement. Cependant, pour nombre d'entre eux, l'activité humaine a fortement augmenté leur présence. Ils sont notamment utilisés dans de nombreux matériaux quotidiens, purs ou sous forme d'alliage. Nous pouvons ainsi les employer dans les aciers inoxydables, les matériaux du bâtiment, les munitions, les matériaux médicaux, la bijouterie...

La combustion de matières fossiles solides ou liquides (charbon, pétrole) peut également contribuer au rejet de métaux dans l'environnement, via les cendres, vapeurs et fumées.

### **II.6. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds**

Les métaux lourds ont les mêmes maisons corporelles que les différents métaux (conductivité thermique et électrique élevée). Ils sont fortement électropositifs et produisent des cations d'acier à charge variable par perte d'électrons. Ces cations métalliques, qui ont chacun une densité de coût excessive et un caractère électrophile, ont la viabilité d'être utiles.

### **II .7. Les métaux lourds sont ils toxiques ?**

Le Fer est un élément trace métallique ou métal lourd et il est pourtant ajouté dans les céréales des petits déjeuners pour enfants, car c'est également un nutriment essentiel pour notre organisme. Alors pourquoi certains métaux lourds sont ils bénéfiques et d'autres moins ?

En fait tout dépend de leur nature, leurs caractéristiques, leur forme chimique, leur concentration et les éléments avec lesquels ils sont présents.

Certains métaux lourds agissent à plus ou moins long terme également, comme le méthylmercure (notamment présent dans le poisson) qui s'accumule progressivement dans notre cerveau.

Les métaux sont classés comme suit, par ordre de toxicité [5]:

Hg > Cr > Ti > Mo > Cu > Ni > Pb > Zn

En raison de la toxicité des métaux lourds, les pays ont imposé des limites à leurs émissions. Par conséquent, il est essentiel de mesurer correctement ces aspects afin de garantir que les critères sont respectés. Dans le cas contraire, des méthodes de lutte contre la pollution doivent être utilisées pour les éradiquer [6].

Au final, tous les métaux lourds ne sont pas forcément toxiques, certains sont même vitaux comme le Fer.

## **II.8. Impact des métaux lourds sur l'environnement**

### **II.8.1. Contamination de l'eau**

Il est difficile de prévoir comment les métaux vont évoluer dans l'environnement car ils peuvent subir diverses transformations (oxydation, réduction, complexations, etc.) et leur comportement est fortement influencé par leur environnement. En fait, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est influencée par un certain nombre de facteurs, notamment :

- La forme chimique initiale du métal ;
- La perméabilité du sol et du sous-sol ;
- La porosité du sol ;
- Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques
- L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'intégrer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes ;
- Le potentiel redox du sol ;
- La composition minéralogique du sol : (complexations des métaux par les éléments humiques).

Le sol est le support de nombreuses activités humaines (industrialisation, urbanisation, agriculture), et son importance dans les préoccupations environnementales n'a été reconnue que récemment : il fonctionne comme un réacteur, un récepteur, un accumulateur et un filtre de polluants [7].

L'augmentation des flux de métaux est due à deux formes de pollution anthropique : la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels) et la pollution liée aux activités agricoles.

Les paramètres physico-chimiques de la majorité des sols cultivés (milieu oxydant, pH élevé, forte teneur en argile) sont favorables à la fixation des métaux lourds dans les couches supérieures du sol, liées à la fraction fine. Il en résulte un risque important de surentraînement par ruissellement, notamment si l'orage est réalisé sur une surface humide et boueuse. En général, les sols argilo-limoneux stabilisent les métaux. En général, les sols argilo-limoneux fixent les métaux par adsorption, ce qui n'est pas le cas des sols sablonneux [8]. Le pH joue également un rôle ; lors du chaulage, le pH augmente et diminue la mobilité des métaux lourds [9].

### **II.8.2 Contamination de l'air :**

Les sources fixes sont les principales sources de métaux dans l'air. De nombreux éléments se retrouvent à l'état de traces dans les particules de l'air en raison de la combustion à haute température, de la fusion métallurgique, des incinérateurs municipaux et des voitures, entre autres. La taille des particules, leur concentration et leur composition, qui sont les paramètres les plus efficaces, déterminent les conséquences biologiques, physiques et chimiques de ces particules. La taille des particules est le paramètre le plus efficace sur l'environnement, suivi par la concentration et la composition. De nombreux éléments, tels que le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre et d'autres, sont présents dans l'air ambiant, et leurs concentrations sont d'autant plus élevées que les particules sont fines [10].

### **II.9. Impact des métaux lourds sur l'homme**

Les polluants peuvent pénétrer dans le corps humain par la peau ou par l'alimentation (diffusion par gradient de concentration vers la circulation sanguine, ou par inhalation).

Ceux dont le diamètre est supérieurs à 20 m sédimentent, mais ceux dont le diamètre est compris entre 10 et 20 m ont une influence sur le nasopharynx. Ceux dont le diamètre est compris entre 1 et 5 m se déposent dans la trachée, tandis que ceux dont le diamètre est inférieur à 1 m atteignent les bronchioles et la circulation sanguine, dépend de leur espèce chimique, de leur concentration, de leur biodisponibilité et de leur passage dans les chaînes alimentaires. Certains éléments n'ont aucun rôle dans le maintien de l'homéostasie de l'organisme et sont directement toxiques, comme le mercure, le plomb ou le cadmium, d'autres sont indispensables (appelés oligo-éléments) comme le sélénium ou le fer. Enfin, certains sont neutres et considérés comme biocompatibles avec l'organisme, et sont ainsi utilisés en médecine, comme le titane et l'or par exemple[11].

Les métaux lourds se stockent principalement dans les os, le foie, les reins et le cerveau "Chez l'homme, ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires. Certains, comme le cadmium, l'arsenic, le nickel et le chrome sont cancérigènes" explique le ministère de l'Ecologie. Une exposition à de fortes doses de métaux lourds est donc impliquée dans de nombreuses pathologies sévères comme la sclérose en plaque, les maladies neuroaux-dégénératives (maladie d'Alzheimer et de Parkinson), les cancers du poumon, des voies respiratoires et digestives ou encore l'insuffisance rénale. Ils pourraient même jouer un rôle dans le déclenchement de troubles psychologiques et neurologiques comme l'autisme [12].

Les symptômes d'une intoxication aux métaux lourds peuvent varier selon le ou les composé(s) impliqué(s) et selon les personnes, ce qui rend son diagnostic complexe. Les signaux les plus fréquents sont une fatigue chronique, des maux de tête, des douleurs au niveau du dos, des troubles psychiques (irritabilité, dépression, colère, instabilité émotionnelle...), des troubles digestifs (diarrhées, nausées, vomissements) ou encore des troubles du sommeil [13].

**II.9.1. la catastrophe de minamata**

Cette catastrophe environnementale et sanitaire illustre la dangerosité des concentrations excessives d'éléments traces métalliques dans les écosystèmes. Au Japon, entre les années 1930 et 1960, une usine de plastique a rejeté d'importantes quantités de produits contenant du mercure dans la baie de Minamata. Les habitants de la région, se nourrissant de poissons locaux, ont alors souffert de la maladie dite de Minamata dont les effets se manifestent par des difformités physiques et des maladies mentales. Plus d'un millier de personnes en sont mortes et aujourd'hui encore, plus de 3000 personnes en souffrent [14].



**Figure II.1 : catastrophe de Minamata**

**II Le Cuivre :****Carte d identité du Cuivre**

**Symbole :** Cu

**Couleur :** rougeâtre

**Date de la découverte :** La date de la découverte du cuivre est assez vague mais les premiers objets sont apparus en 5000 av J.C. Entre 2300 et 1800 av J-C, le cuivre est extrait dans l'île de Chypre d'où son nom (du latin, cyprium Aes qui signifie bronze de Chypre).

**Propriétés** : c'est un métal malléable et ductile, ayant une bonne conductivité thermique et électrique (le meilleur après l'argent).

**Comportement à l'air** : à l'air humide et chargé en dioxyde de carbone, le Cuivre se recouvre de patines verdâtres appelées « vert-de-gris ».

**Densité** : 8,93, c'est-à-dire que sa masse volumique est de 8,93 g/cm<sup>3</sup>

**Température de fusion** : 1083°C

**Prix à la tonne (septembre 2008)** : environ 5000 € Production annuelle en tonne : environ 16 millions de tonnes

**Principales utilisations** : le Cuivre est très utilisé dans l'industrie électrique (câbles) et thermique (tuyaux). Il sert aussi à la fabrication d'ustensiles de cuisine (chaudrons, casseroles).



**Nom du minéral** : le Cuivre n'existe plus dans la nature à l'état natif comme dans l'Antiquité. Il se présente dans des minerais sous forme de sels contenant 30 à 90% de Cuivre, le minéral sulfuré (chalcopryrite) et le minéral carbonaté (azurite bleu et malachite vert) Azurite Chalcopryrite Cuivre natif.

Azurite



Chalcopryrite



Cuivre natif



**Région(s) du monde où on le trouve principalement** : Nous le trouvons dans de nombreux pays d'Afrique (République Démocratique du Congo, Zambie, Namibie), en

Amérique du Sud (Chili, Pérou), en Océanie (Nouvelle-Guinée, Philippines) et en Europe (Pologne).

**Principaux alliages :** le laiton (alliage de Cuivre et de Zinc) et le bronze (alliage de Cuivre et d'Étain).

**Un métier lié à ce métal :** plombier : c'est un artisan qui installe, entretient et répare les canalisations et les appareils de distribution d'eau et de gaz. Pour faire ce métier, il y a plusieurs niveaux d'études possibles : - CAP installateur sanitaire - BEP techniques des installations sanitaires et thermiques - BP équipements sanitaires - BTS fluides énergies environnement option génie sanitaire et thermique.

**Toxicologie :** Le Cuivre est un oligo-élément pour l'Homme, mais en 1988, Holland et White ont montré expérimentalement, *in vitro*, qu'il provoque chez le rat une immobilisation non réversible du sperme (*in vitro*, après inhalation provoquée d'un aérosol de Chlorure de Cuivre). Des changements histomorphologiques, et dans la mobilité du sperme sont observés corrélativement à une modification du poids des testicules et des taux d'hormones sexuelles après 4 mois d'exposition à 19,6 mg/m<sup>3</sup> de cuivre (Gabuchyan, 1987). Les auteurs remarquent que cette toxicité pourrait expliquer l'efficacité contraceptive des stérilets en Cuivre. Pour en savoir plus, voir le rapport INERIS sur le Cuivre. À des concentrations extrêmement élevées, le Cuivre peut entraîner la nécrose du foie.

### **Conclusion**

Ce chapitre présente une étude bibliographique plus détaillée sur les métaux lourds est plus particulièrement le Cuivre Cu et. Il sera nécessaire de chercher des méthodes et techniques alternatives et moins coûteuses afin d'éliminer ces métaux et réduire leur toxicité.



**Références bibliographiques**

[1]: Recherches google. Les effets des métaux lourds sur l'environnement. <http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf>. 14 décembre (2021).

[2]: **J.Berthelin ,Paul-Henri, Bourrelrier**. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, (1998).

[3]: **E. Fourest**, Etude des mécanismes de bio sorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).

[4]: **F.Ramade**,. Mc Graw hill, p 452, (1982).

[5]: **C. TIFFREAU**, Sorption du mercure II à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat de l'université Louis pasteur, Strasbourg, Juin (1996).

[6]: M. Gérard Miquel et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).

[7] : **ROBERT N, JUSTE C**. Enjeux environnementaux et industriels- Dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In : spéciation des métaux dans le sol, les cahiers du club Crin, Paris, p 15-37. (1999).

[8]: **A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS**. Trace elements in soils and plants. London (UK) CRC Press, 2nd Ed. (1992).

[9]: **G. CHAPMAN**. Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, In toxic materials in the aquatic environment. Oregon State University, WRI, Corvallis, OR, (1978).

[10]: **Gunnar, F. Nodberg. Bruce, A. Nodberf F,W. Friberg L.** Handbook on the toxicology of metals. 3eme édition. Académie Press,1024 p. ISBN: 978-0123694133. **25 juin (2007).**

[11] :**M. Di Benedetto.**, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne **(1997).**

[12]: Etude de transfert des ETM Vers le Sol et les Plantes, virginie Maisonneuve, Mireille Vignoles, INRA, **(2002).**

[13]:**R. MOREL.** Les sols cultivés. Lavoisier, Paris **(1996).**

[14]: **Nestel, P. Davidsson, L.** Anémie carence en fer et anémie ferriprive. Etat Unis d'Amérique, **(2003).**

# **Partie A**

## **Chapitre III**

### **L'adsorption et l'activité antibactérienne**

**Partie I**

**III.1-Introduction**

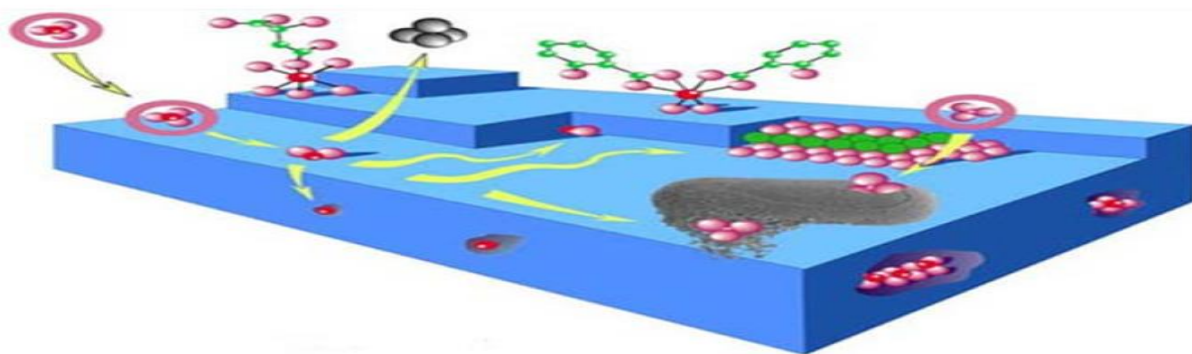
Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par le physicien Allemand Heinrich Keyser en 1881 pour faire la distinction entre la condensation du gaz à la surface et une absorption du gaz [1].

Le procédé d'adsorption, une technologie plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tel que les industries pétrolières, pétrochimique et chimique, les applications environnementales et pharmaceutiques [2].

**III-2-définition**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique inter-facial peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par force d'interaction faible de type Van der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [3].

L'adsorption des cations l'interface liquide-solide s'effectue en particulier avec la compétition des diverses forces attractives entre les sites du solide adsorbant (s) et le cation en solution (liquide/adsorbant) [4].



**Figure III.1: Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide [2]**

### III.3. Les type d'adsorption

Nous distinguons deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées. Adsorption physique et chimique [5].

#### III.3.1 l'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption ou adsorption de Van Der Waals (khan.1980) , est un phénomène réversible résulte d'une interaction physique électrostatique entre l'adsorbât et l'adsorbant ayant une structure ionique.

Dans la physisorption les liaisons molécule- surface sont faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 kg/mol. La physisorption se caractérise essentiellement par la formation de multicouche. Le tableau 1 résume quelques critères entre l'adsorption chimique et physique

#### III.3.2 l'adsorption chimique

L'adsorption de type chimique appelé aussi adsorption activée ou chimisorption : c'est une interaction chimique dont les énergies de liaisons mises en jeu sont de l'ordre de 40 kg/mole et plus entre des composés ionisables et les groupements fonctionnels présents en surface des adsorbants.

L'énergie de liaisons est beaucoup plus forte dans le cas de l'adsorption physique et le processus qui se produit à des hautes températures. L'adsorption chimique est très souvent irréversible et lente. Dans ce cas la désorption est très difficile qui représente la présence de forte interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant [6]. Elle est caractérisée par la formation d'une seule couche à la surface de l'adsorbant et tous les sites d'adsorption sont identiques.

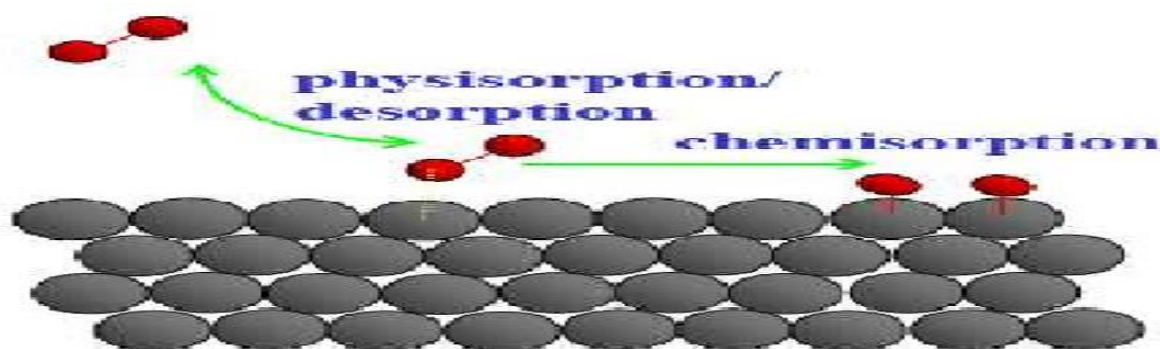


Figure III.2 ::Schéma illustrant la chemisorption et la physisorption

**Tableau III. 1 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique**

| Propriétés               | Adsorption physique   | Adsorption chimique                                       |
|--------------------------|---|---|
| Type de liaisons         | Liaisons de Van der Waals   | Liaisons chimique   |
| Température de processus | Relativement faible comparé à la température d'ébullition De l'adsorbat | Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbant |
| chaleur d'adsorption     | 5 k cal/mol environ   | >10k cal/mol environ                                      |
| Désorption               | Facile  | Difficile   |
| Couches formées          | Multicouche monocouche  | Formation monocouche                                      |
| Cinétique                | Rapide, indépendant de la température réversible                        | Très lent, irréversible                                   |
| Energie mise en jour     | Faible  | Elevée  |

#### III. 4. Classifications des isothermes d'adsorption :

Gilles et Coll. (1974) ont proposés quatre forme principales d'isothermes généralement observées( limousin et al ,2007). sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre les plus importantes sont suivantes (Naib, 2006) :

-la forme de l'isotherme

-le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire)

##### Type S:

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire.

##### Type H :

Ce type d'isotherme indique une haute affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

#### Type L:

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécule bi-fonctionnelle dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche

#### Type C:

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

**S:** sigmoïde, **L:** Langmuir, **H:** haute affinité, **C:** partition constante

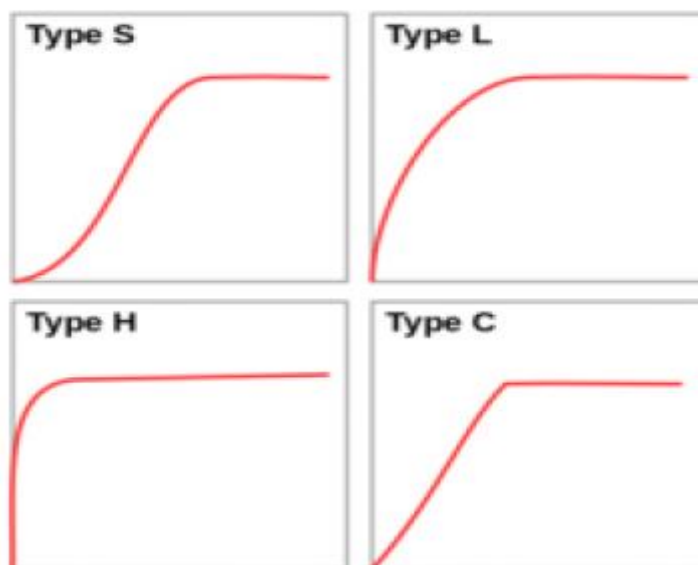


Figure III.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

#### III.5. description du mécanisme d'adsorption :

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes.

1-Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3- Transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs

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

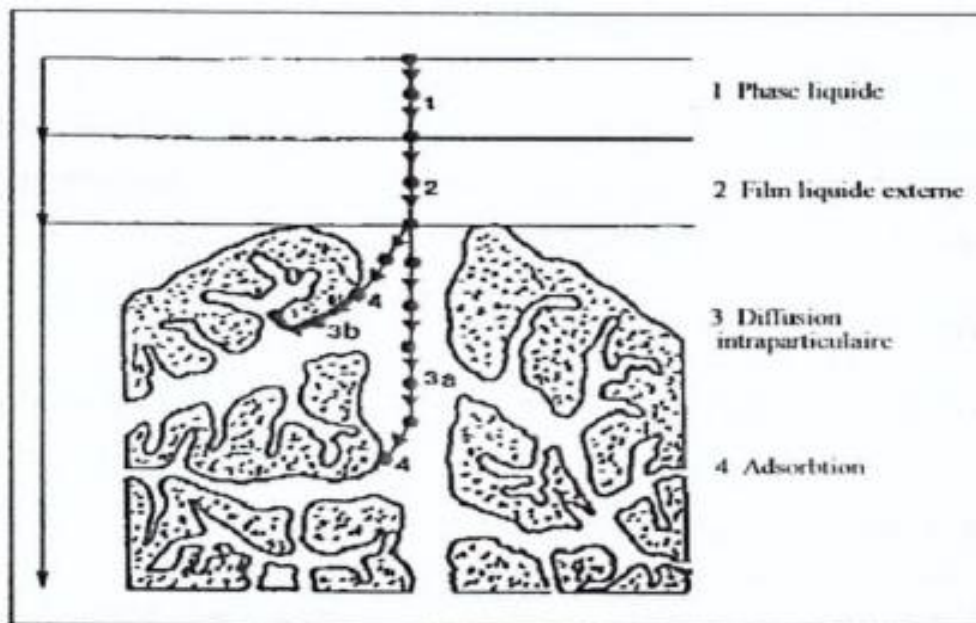


Figure. III.4. : Les différentes étapes du mécanisme de l'adsorption [8]

### III.6. facteurs influencent l'adsorption

#### Température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température.

#### pH:

Les meilleurs résultats d'adsorption sont obtenus aux pH relativement neutres, cette propriété s'applique particulièrement lors de l'adsorption de substances acides ou moléculaires. La majorité des études montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal ou proche de  $pK_a$  [9,10].

#### Effet de la concentration :

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration sur la même substance.



**Structure de l'absorbant :**

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules, en effet la taille est petite plus la surface de contact sera grande, ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention.

**La nature de la liaison adsorbant-adsorbant :**

C'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction  $G$  entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.

**III. 7. Modélisation des isothermes d'adsorption:**

Pour l'étude de l'adsorption on trouve plusieurs lois ont été proposées, ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

**III.7.1- Isotherme d'adsorption de Freundlich:**

En 1926 Freundlich établit une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption gazeuse. Qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents).

Liquide/solide en remplaçant la pression partielle par la concentration, terme par lequel s'exprime l'activité d'un soluté en solution diluée. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (1) son équation s'écrit:

$$Q_e = K C_e^{1/n} \quad (1)$$

La forme logarithmique de cette équation (1) s'écrit :

$$\ln Q_e = \ln K + 1/n \ln C_e \quad [11] \quad (2)$$

$q_e$  : quantité adsorbée par un gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$C_e$  : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L) ;

$k$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich associées respectivement à la capacité d'adsorption (L/g) et à l'affinité de l'adsorption.

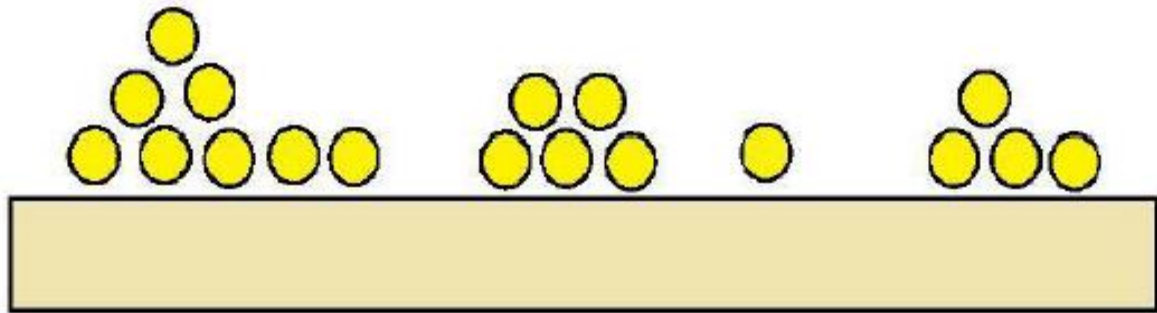


Figure III. 5 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich

### III.7.2. Isothermes de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour l'adsorption s'adapte très bien représentation d'isothermes de type I en phase aqueux mono moléculaire (formation d'une monocouche).

En 1918 Irving Langmuir proposée les hypothèses ci-dessous

- L'adsorption se fait en monocouche ;
  - Il n'y a pas interaction entre les molécules adsorbées ;
  - Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- L'équation de Langmuir est par la relation [12] :

$$Q_e = Q_m \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3)$$

$q_e$  : La quantité adsorbée a l'équilibre (mg/g)

$q_m$  : La quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$C_e$  : La concentration a l'équilibré (mg/L)

$b$  : Constante

- Par passage aux inverses selon la représentation de Stemm et Morgan [13]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b + q_m} * \frac{1}{c_e} \quad (4)$$

\*selon la représentation de weber

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b * q_m} + \frac{1}{q_m} * C_e \quad (5)$$

- Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux, en coordonnée  $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$  ou  $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$  une droite dont
- La pente et l'ordonnée à l'Origène nous permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$

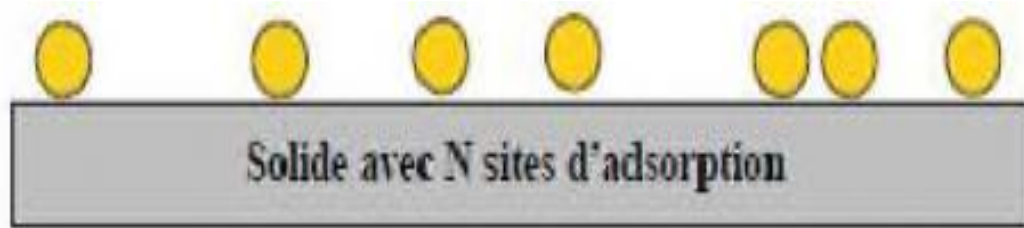


Figure III.6 : Modèle d'adsorption de Langmuir en monocouche

### III.7.3. Isotherme B.E.T (Brunaur, Emmet et Taller)

Ce modèle repose sur la formation de multicouche des molécules qui se posent les unes sur les autres pour donner une zone inter-faciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules absorbées, représentées sur la figure.III. .7 [14].

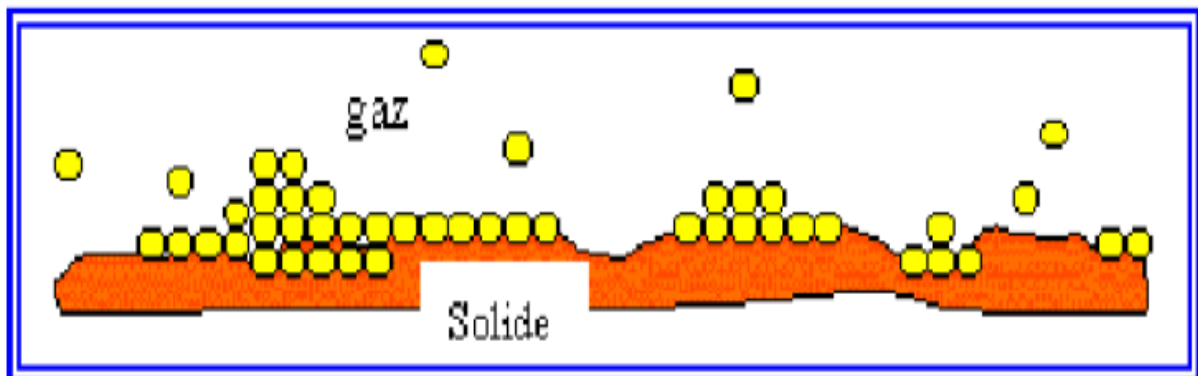


Figure III.7 : Représentation Schématique de l'hypothèse des Multicouche [14]

L'isotherme de (BET) proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous

\*Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant ;

\*Chaque site est indépendant des sites voisins ;

\* L'énergie d'adsorption relie la première couche de molécules alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes .

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivant :

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{v \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = c - \frac{1}{Vn_c} * \frac{P}{P_0} + \frac{1}{Vn_c} = A \frac{p}{p_0} + B \quad (6)$$

V : c'est le volume adsorbé à la pression d'équilibré P ;

$V_{ni}$  : est le volume adsorbé de la première monocouche ;

P : est la pression de valeur saturante du gaz à la température de l'expérience

## PARTIE II

### Activité antibactérienne

#### Introduction

L'activité antibactérienne est la capacité d'une substance à tuer ou à neutraliser des bactéries [15]

Il existe dans plusieurs spécialisations telles que médicale et pharmaceutique, physique (rayonnements) et chimique [16]

Plusieurs agents antibactériens contenant des substances inorganiques des atomes ou des ions métalliques tels que l'Agent, de Cuivre qui ont été évolués.

Les agents antibactériens inorganiques possèdent de nombreuses propriétés, telles qu'une antibiose à large spectre, des effets durables et une meilleure résistance à la chaleur.

#### II.1 Définition des Bactéries :

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires classés parmi les procaryotes, car ils ne possèdent pas de membrane nucléaire. Elles sont divisées en bactéries proprement dites (bacteria) et bactéries primitives (Archaea), toutes les bactéries rencontrées en pathologie appartiennent aux bacteria.

Les bactéries ont généralement d'une taille inférieure à 500 microns visible seulement par le microscope. (figure. I) et d'un diamètre à 1  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons les voir au microscope optique, elle peut vivre sans oxygène (anaérobie) ou seulement en présence d'oxygène (aérobie). Elles sont constituées de 70% d'eau, 55% des protéines, 10% de lipides, 3% de lipopolysaccharide, 3% de peptidoglycane, 40% de ribosome et 3% d'ADN.

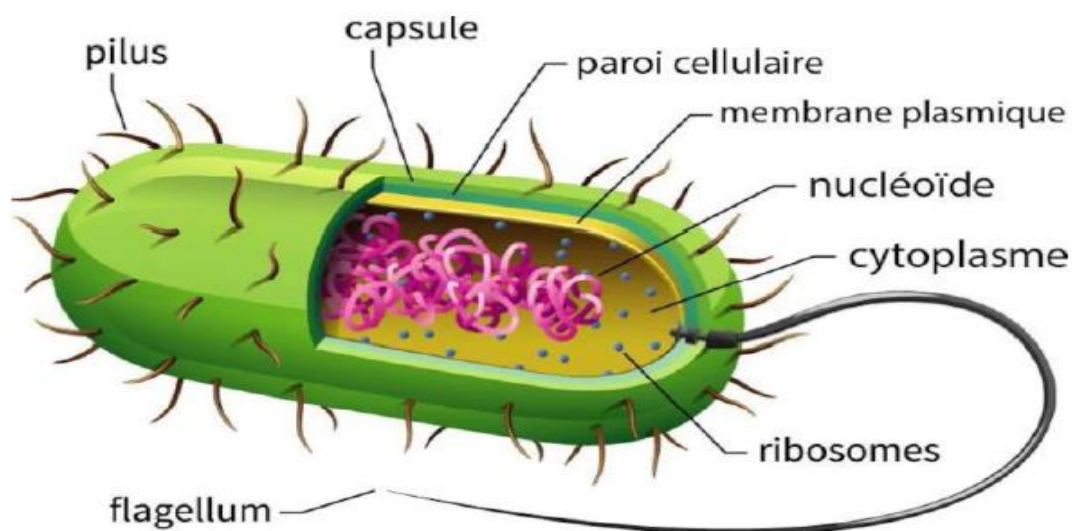


Figure I : Représentation Schématique de la Structure des Bactéries

## II.2 Classification des bactéries

Les bactéries sont classées en deux parties, les bactéries à gram positive (*Bacillus subtilis* et *Staphylococcus aureus*) et les bactéries à gram négative (*Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa*).

Cette classification est basée Selon un processus chimique appelé coloration de gram.

Les bactéries subissent à ce processus prennent des colorations différentes, bleu pour les bactéries gram positif et rouge pour les bactéries gram négatif (figure II).

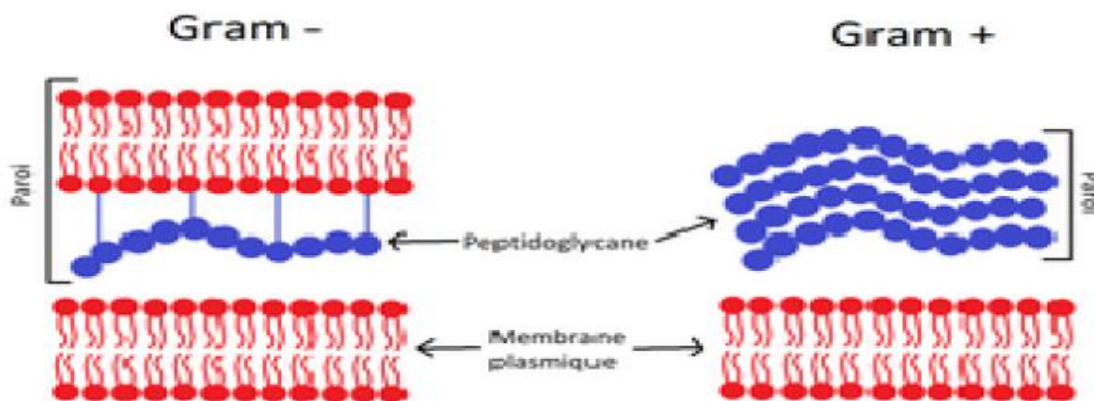


Figure II : Schéma représentatif de la différence entre les bactéries Gram-positif et Gram négatif.

## II.3. Méthodes d'évaluation de l'activité antibactérienne

### 1. Méthode de diffusion en milieu solide (milieu gélosé)

Dans cette méthode, le dépôt du matériau se fait soit sur la surface ou dans des puits, ou par utilisation des disques de papiers qui imprègnent dans une solution contenant le matériau. Après un certain temps, le matériau se diffuse dans le milieu de culture gélosé et il va se produire. En effet, une compétition s'installe entre le matériau et les bactéries. Quand la concentration de l'antibactérien devient très diluée, il ne peut plus inhiber la croissance de la bactérie testée, la zone d'inhibition est démarquée. Le diamètre de cette zone d'inhibition est corrélée avec la concentration minimale inhibitrice (CMI) pour la combinaison particulière bactérie/antibactérien, la zone d'inhibition correspond inversement à la CMI de l'essai (Pibiri, 2005)[ 17].

[17]. ventilation au moyen d'huiles essentielles. Thèse de doctorat : Faculté Environnement Naturel, Architectural et Construit, EPFL (Suisse). 161p. Pibiri P., 2005.- Assainissement microbiologique de l'air et de systèmes de

## **2. Méthode de dilution en milieu liquide**

### **2.A. par dilution en gélosé)**

D'après les auteurs le Minor et coll., vandepitte et coll., Berahou et coll. [18] [19] [20], cette méthode donne de bons résultats.

Elle incorpore les matériaux dans le milieu nutritif liquéfié. Après la solidification de ce milieu, les bactéries sont déposées sur toute la surface de gélosé.

### **2.B. Dilution en bouillon**

La dilution en bouillon est une technique dans laquelle une suspension bactérienne (à une concentration optimale ou appropriée prédéterminée) est testée contre des concentrations variables d'un agent antibactérien dans un milieu liquide. La méthode de dilution en bouillon peut être effectuée dans des tubes contenant un volume minimum de 2 ml (macro dilution) ou dans de plus petits volumes à l'aide de plaques de microfiltration (micro dilution).

## **3. Fermentation sur tube [21]**

C'est une technique indirecte de dénombrement (semi quantitative). Cette méthode se base sur des tables statistiques qui donnent le nombre le plus probable de germes dans un milieu tenant compte du nombre de tubes positifs obtenus dans l'expérience, utilisant plusieurs tubes par dilution (2,3, 4 ou 5) et comparant les résultats à une table de statistique : la table de Mac Grady. Selon la table de Mac Grady, à chaque nombre caractéristique correspond un nombre plus probable de germes par le volumeensemencé de la dilution considérée.

Les étapes de cette méthode sont détaillées au suivant à partir d'une documentation de L'ADE :

### **Dénombrement des indicateurs de contamination fécale [22].**

La recherche et le dénombrement des CF et des SF ont été effectués selon la méthode de dénombrement en milieu liquide par détermination du nombre le plus probable (NPP). Les résultats de dénombrement sont déterminés à partir de la table de Mac Grady [23].

### **Recherche et dénombrement des coliformes totaux et fécaux [24]**

La colimétrie consiste à déceler et dénombrer les germes coliformes dont les CF, Elle se réalise en deux étapes :

- La recherche présomptive des coliformes sur milieu Bouillon lactose au pourpre de bromocrésol (BCPL).
- La recherche confirmative des CF sur milieu Schubert.

**Mode d'action des matériaux :**

Plusieurs facteurs expérimentaux peuvent influencer sur l'application antibactérienne, par exemple le temps de contact entre l'agent antibactérien-bactérie, nombre des bactéries et les propriétés physico-chimiques de milieu nutritif.

L'élaboration des matériaux ayant des propriétés antibactériennes et antimicrobiennes attire beaucoup d'intérêts dans ces dernières années car plusieurs maladies sont causées par des virus, des bactéries, des microbes...etc.

Parmi ces matériaux, les argiles sont également identifiées comme des matériaux fonctionnels c'est-à-dire qu'on peut intercaler ou incorporer des espèces antibactériennes dans leur espace inter feuillet ce qui résulte des composites antibactériens.

**Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons présenté deux parties. La première comprend la définition du phénomène d'adsorption, son mécanisme et ses types. La deuxième partie présente une étude bibliographique plus détaillée sur les bactéries et l'effet antibactérien.

Le principe de notre étude a pour l'objectif à valoriser de l'argile utilisée comme agents adsorbants du cation métallique Cu (II) et par la suite comme un inhibiteur antibactérien.



**Références bibliographique**

- [1] : antonio R.cestari, Eunief.S , vieira,lantaanderson A.de Oliveira et al .the removal of cu(II) and c<sub>o</sub> (II) from aqueous solution using Ross-linked chatoyant- Evaluation by the factorial design methodologu- journal of bazardons Mate rials,143 (1-2) (2007) 8-6.
- [2] : Gherardi, B ; organisation miltièchelle et stabilité colloïdale de suspension d'argile organophile thèse université d'Orléans (1998).
- [3] : Iphonse nduwayezu, adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements, université du Québec A Montréal,2010.
- [4] : Nadia Boukhalfa, synthèses et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires a différents rapports molaires et de montmorillonite organophile : Elimination. Du diclofènac, Magister en génie chimie, Université Ferhat Abbas-Setif-1 UFAS (Algerie), p25, 2014.
- [5] : thomas thiebault. L'adsorption des produits pharmaceutiques par interaction organominérales : processus et applications environnementales, thèse ; université d'Orléans, 2015.
- [6] : Mourad Ferhat, Mémoire magister : Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculent minéral et biologique. Université Mouloud Mammeri Tizi ouzou, p29, 2012.
- [7] : ILphonse nduwayezu ,adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements, Université Du A Montréal, 2010.
- [8] : Abdulhadi Aljawish, fonctionnalisation enzymatique du chitosane par décomposés phénolique : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux bio polymère, L'université De lorraine, p37, 2013.
- [10] : Kirchhoff S.W. Brown D.S. Scott T.A.J. Water Research.
- [11] : M.Daoud ,O.Benturki, Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement .Adsorption d'un colorant de textile, Université des Sciences

et de la Technologie Houari Boumediene, USTHB, Revue des Energies Rrnouvelables SIENR"14 Ghardaia(2014) , p155-162.

[12] :Boulaajoul Soumia ,Etude cinétique de l'adsorption statique du 4- Nitrophénol sur charbon actif commercial (NC60),Université Kasdi Merbeh Ouargla ,p3,2013.

[13] :M.Daoud,O. Benturki ,Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, USTHB ,Revue des Energies Renouvelables, SIENR'14Ghardaia(2014),p155-162.

[14] : Gautham P.JEPPU et T.Prabhakar CLEMENT,A mdified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating PH –dependent adsorption effets. Journal of contaminantHydrology, 129(2012)46-53.

[15]: G.Mishra,B.Dash,S.Pandey,D.SETHI?AppliedClay Science 165(2018) 214-222.

[16]: J.Vandepitte,K.Engbaek,P.Piot,C.C.Heuck,W.H.Organization,Bactériologie clinique:Technique de base pour le laboratoire,Genève: Organisation mondiale de la Santé,1994.

[17]: A.Berahou,A.Auhmani,N.Fdil,A.Benharref,M.Jana,C.Gadhi,Journal of ethno pharmacology 112 (2007) 426-429.

[18]: N.Alzoreky,K.Nakahara,Internationl journal of food microbiology 80 (2003) 223-230.

[19]: L.Le Minor, M.Véron,Bactériologie médicale,Flammarion medicine- sciences,1989.

[20] 23 APHA, AWWA et WEF, Santé Canada, 2012

[21] Dr. KHERRAZ-CHEMLAL Djazia, Pollution marine et continentale et impacts pour les L3 HBMC, dénombrement microbien, université Oran1.

[22] Jean Rodier, l'analyse de l'eau, 9e édition, 17/06/2009, Dunod.

[23] ABOUELOUAFAMA.M, EL HALOUANI.H, KHARBOUA.M et BERRICHI.A,  
Caractérisation physico-chimique et bactériologique des eaux usées brutes de la ville  
d'Oujda: canal principal et Oued Bounaïm, Actes Éditions, Rabat, 2002, Vol. 22 (3): 143-  
150

[23] : B. Saifullah, M.Véron, Bactériologie médicale ,Flammarion médecine-  
science,1989.

## **Partie B**

### **Chapitre IV**

#### **Matériels et méthodes**

### I. Introduction

Sont présentés dans ce chapitre, la description de l'ensemble des réactifs, méthodes de caractérisation et aussi les protocoles expérimentaux.

Initialement, nous présenterons des protocoles expérimentaux utilisés pour préparer nos adsorbants (deux types d'argiles sodées et deux types d'argile sédimentées de Saida et de Maghnia). Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de notre métal sur nos matériaux, nous avons les caractérisé en utilisant les méthodes suivantes : de la fluorescence X, et de la spectrométrie infrarouge. Enfin, nous fournirons le protocole expérimental qui définit les différents paramètres influençant le processus d'adsorption.

### II. Produits utilisés

**Le Tableau IV.1 : Présente les réactifs et produits utilisés aux différentes étapes de notre étude**

| Réactifs            | Formules brutes  | Images  |
|---------------------|--|---|
| Acide chloridrique  | HCl  | Riedel_de hean                                  |
| Chlorure de sodium  | NaCl   | Sigma_Aldrich                                   |
| Eau oxygéné         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                    | Biochem   |
| Nitrate d'argent    | AgNO <sub>3</sub>  | Riedel_de hean                                  |
| Xylénol             | C <sub>13</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub> S | Aldrich   |
| Hydroxyde de sodium | Nacl   | Riedel_de hean,Riedel_de hean AG_D_3016Seelze 1 |

### III. Matériels utilisé

Nous avons utilisé

- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, micropipette, tubes à essai, verres frités, éprouvettes graduée, flacons...
- Papier filtre
- Mortier
- Thermomètre
- Buchner

**Appareillage**

- Une balance analytique type (DENVER INSTRUMENT = 62 g, d=0,1mg)
- Spectrophotomètre UV-Visible type (GENESYS 20)
- Plaque chauffante magnétique.
- Étuve type (MEMMERT 50C°-250C°)
- pH mètre.
- Distillateur.
- Centrifugeuse
- 

**IV.4. Préparation des adsorbants**

Ce travail est réalisé au niveau de laboratoire de chimie minérale d'université **Dr Moulay Taher de Saida**

**1 Purification des argiles brutes**

Les expériences de ce travail portent sur la bentonite des sédiments de Roussel Hammam Boughrara (Maghnia situé à l'Ouest d'Algérie), et l'argile de la région de Ben Addouane (Saida).

Le traitement préliminaire des argiles naturelles consiste, non seulement, à les débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,..) mais aussi de la matière organique. Ce procédé est réalisé selon l'étape suivante :

**a) Sédimentation de l'argile (traitement pour éliminer les grosses particules solides)**

L'échantillon brut de Maghnia et Saida (Bent-B et Nont-B), qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée. Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivante : dispersion d'une masse de 250g d'argile brute naturelle dans un volume de 4 L d'eau distillée sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation durant 24 h (l'argile de Maghnia) et sous agitation magnétique pendant 3h à température ambiante et décantation pendant 20 min (argile de Saida), la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuvé à 65°C. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké.

## 2 Préparation de l'argile sodée

### 2.1. Epuration chimique de l'argile

#### 1) Lavage avec HCl (traitement pour la destruction des carbonates)

Pour éliminer les carbonates nous passons aux étapes suivantes :

- 50 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) est émergées dans 250 ml de HCl 0.1 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures.
- L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent  $\text{AgNO}_3$ .

#### 2) Lavage avec $\text{H}_2\text{O}_2$ (traitement pour éliminer les impuretés organiques)

Pour éliminer les matières organiques nous passons aux étapes suivantes :

- l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de concentration 0,1 M et mis sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min).
- Après chaque opération, le culot argileux est filtré puis lavé jusqu'à élimination totale des Chlorures (test de nitrates d'argent).

#### 3) Saturation avec NaCl (traitement d'échange cationique)

La saturation par du sodium est effectuée pour assurer une homogénéisation de l'argile. Ceci se fait par échange avec une solution de NaCl (1N). L'opération est répétée jusqu'à ce que le surnageant ne contienne plus de chlorures (test au  $\text{AgNO}_3$ ). L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée. Les deux argiles sodées de Saida et de Maghnia sont notées Bent-Na et Nont-Na respectivement.

## VI.5. Techniques des caractérisations des matériaux et de solution du métal Cu<sup>2+</sup>

### IV.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette est très utilisée pour identifier la minéralogie des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques.

Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux) [2].

#### a. Principe de la méthode :

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires {h,k,l}. Les distances inter réticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å- 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin.

Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X [2].

Les rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle  $\theta$  [3,4] :

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta$$

$\theta$  : angle de diffraction

$n$  : un nombre entier appelé «ordre de diffraction»

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

$d_{hkl}$ : La distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller (hkl) diffractant.



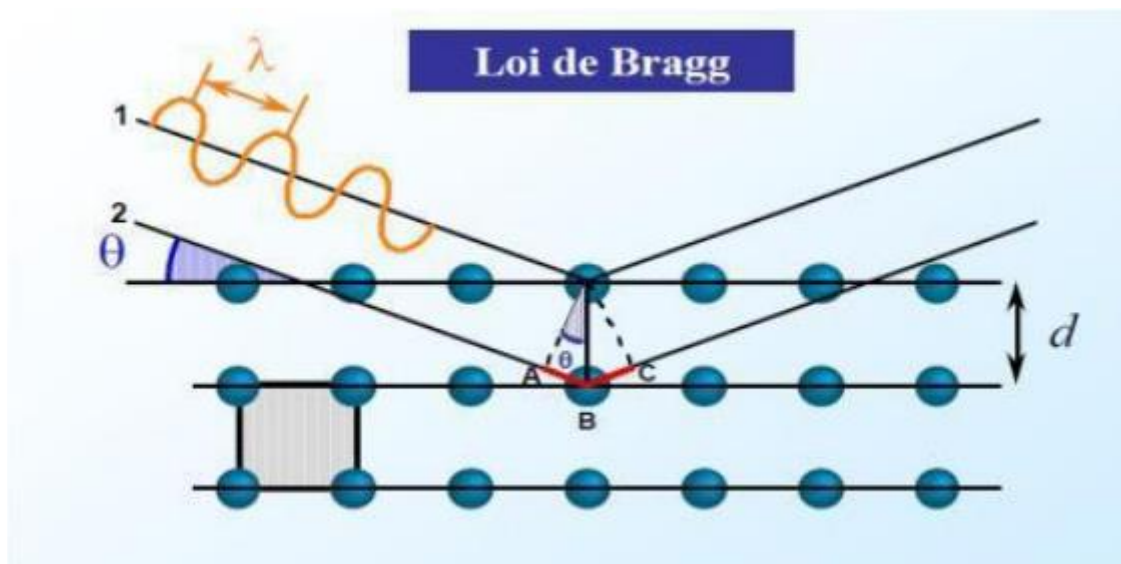


Figure IV.1 : Principe de la loi de Wolff-Bragg [2].

### b. Conditions expérimentales

L'étude des différents échantillons d'argile de Maghnia et Saida (brut ; sodée et pontée) a été réalisée au Centre de Recherche et de Technologie de l'Energie avec un diffractomètre

X'PERT Pro Philips Analytical fonctionnant à la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,5418$ ) sous une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA.

La durée d'exposition est de 10 min ou 30 min. Après traitement, nous avons obtenu des diffractogrammes qui ont été traités par le logiciel X'Pert High Score Plus.

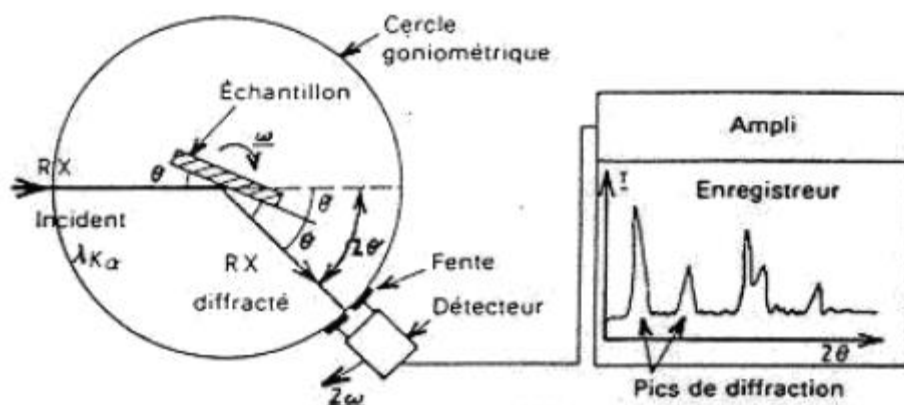


Figure IV.2 : Schéma d'un diffractomètre à compteur [5].

### VI.5.2.Spectrométrie de Fluorescence X (XRF)

#### 1. Définition

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres...sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans de gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles.

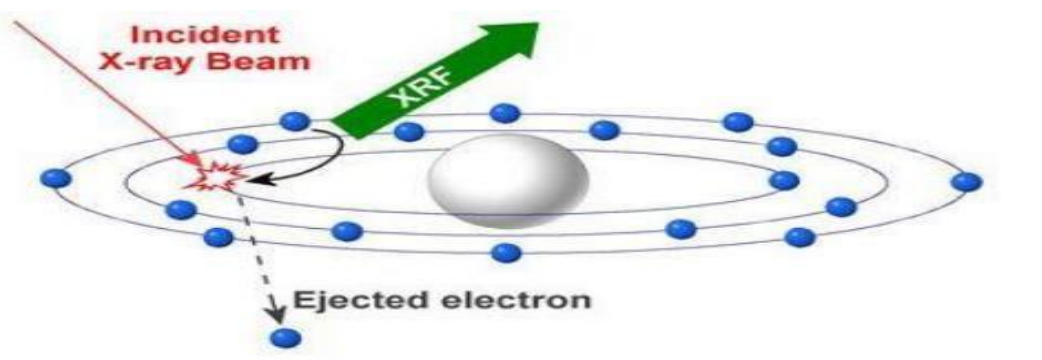


Figure IV.3 : Représentation schématique de principe de FRX.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire:

- ✓ Identifier les éléments chimiques présents constituant l'échantillon.
- ✓ Quantifier les éléments présents. La concentration en composés est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en éléments et des formules chimiques.



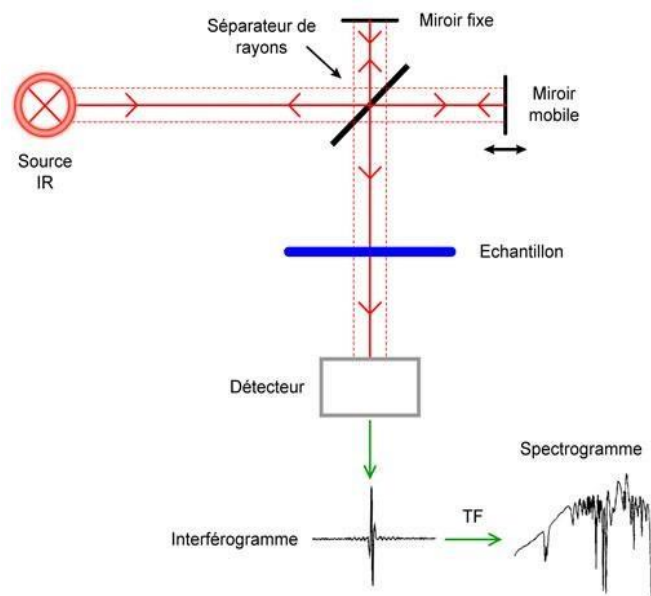
**Figure. IV.4:** Appareil d'analyse de DRX et fluorescence (XRF)

### VI.5.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique [62].

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques [63].



#### VI.5.4. Spectrométrie UV-Visible

##### 1. Définition

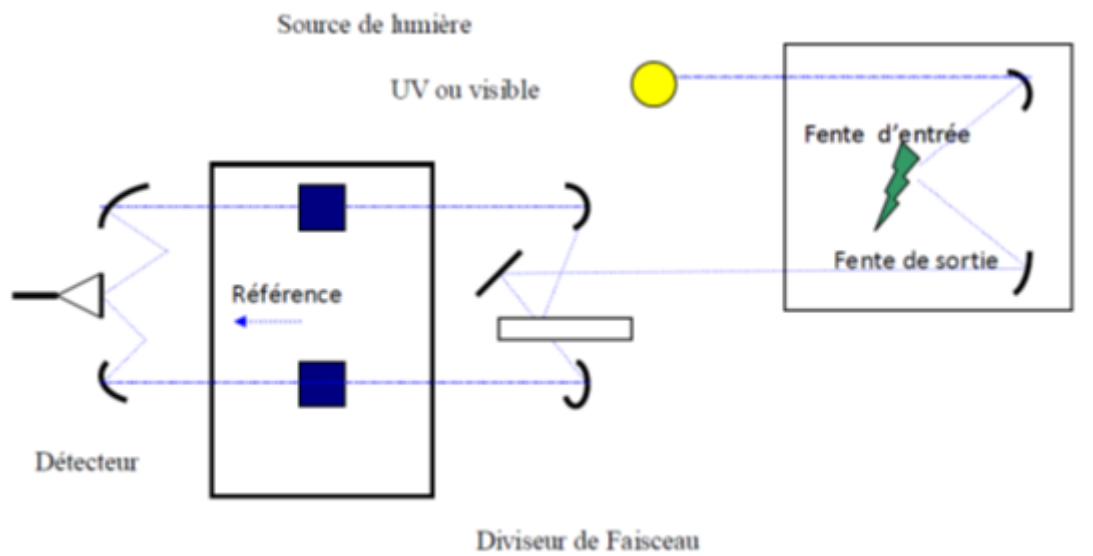
La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique basée sur l'étude de la variation d'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre **200** et **800 nm**, afin de pouvoir déterminer les concentrations de substances absorbantes [9].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [98], qui ressemblent à des courbes de variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier a la capacité d'absorber les photons UV ou visibles. Elle est caractérisée par la longueur d'onde la plus absorbée ( $\lambda_{\max}$ ), et la plus importante pour absorber les photons à cette longueur d'onde ( $\xi_{\max}$ ) [10].

##### 2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible :

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'onde. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure IV.5). Les

molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [11].



**Figure IV.5 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [11].**

Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde comprises entre 190 nm et 800 nm. Lorsque les molécules absorbent des photons UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmente. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire des transitions électroniques [101].

### 3. Applications du spectromètre UV-visible :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode facile à mettre en œuvre. Elle est utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative [101].

- **Analyse qualitative (identification des substances) :**

La méthode détecte les groupes fonctionnels du chromophore mais ne permet pas l'identification certaine des molécules. Elle doit toujours être complétée par d'autres méthodes spectrales (IR, RMN, spectrométrie de masse) ou chimiques.

- **Analyse quantitative :**

Les mesures UV/Visible sont basées sur la loi de Béer et Lambert, qui relie, dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

**VI.6. La loi de B er-Lambert**

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement utilisé en analyse quantitative. La loi de B er-Lambert est une loi additive qui s'applique à différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [97]. La loi de B er-Lambert est utilisée pour établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration de l'espèce. De l'échantillon et la concentration de l'espèce absorbante.

Cette relation s'écrit :  $A = \epsilon LC$  (12)

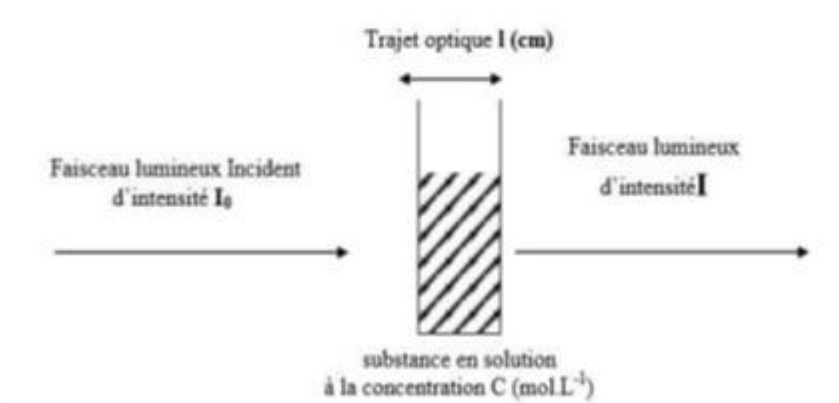
**A** : absorbance

**$\epsilon$**  : Coefficient d'extinction (L/ mol.cm).

**C** : Concentration (mol/L)

**L** : Epaisseur de la cuve (cm).

La loi de B er-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont réunies : lumière monochromatique, solutions très diluées et absence de réflexion, de diffusion ou de fluorescence du faisceau incident [100].



**Figure IV.6 :** Principe de B er-Lambert

**Figure IV. 6 :**Protocole expérimentale d'adsorption du métal

**IV.7. A. Préparation des solutions****• Préparation d'une solution mère aqueuse de Cuivre  $10^{-2}$  M**

Nous introduisons 0,187 g de Nitrate de Cuivre hydraté ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) pour préparer des solutions filles du  $\text{Cu}^{2+}$  en milieu nitraté. Nous dissolvons ces quantités dans 100 ml d'eau distillée.

**• La solution mère de Xylénol orange  $10^{-3}$  M**

Nous dissolvons une masse de 0,038 g dans 50 ml d'eau distillée pour obtenir une solution mère de concentration  $10^{-3}$  M. La préparation faut être exécutée dans un tube ou flacons en plastique couvert de la lumière.

**• Préparation de solution Tampon  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$** 

Nous préparons une solution tampon par l'adition du mélange de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0.1M)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0.1 M), puis nous complétons avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge d'une fiole de 250 ml à pH=5.8 afin de faire stabiliser le complexe avec le cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$ . Pour cela nous avons pris un volume de 95 mL du sel ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) et un volume de 5 ml d'acide ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

**IV.7.B. Méthode de dosage par spectrométrie UV-Vis**

Le protocole de dosage du  $\text{Cu}^{2+}$  en utilisant Xylénol Orange (XO) comme agent complexant est le suivant:

- Volume de la solution de  $\text{Cu}^{2+}$  est de 1 ml ;
- Volume de la solution de XO est 1 ml ;
- Volume de la solution tampon, de pH = 5,8 à est de 2 ml ;
- La mesure de l'absorbance est faite à  $\lambda_{\text{max}} = 572 \text{ nm}$ .

**A. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ )**

La longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ) a été déterminée par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de  $5 \cdot 10^{-4}$  M de Cuivre. La longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) a été obtenue par balayage des entre 400 et 800 nm. Elle est obtenue à 572 nm.

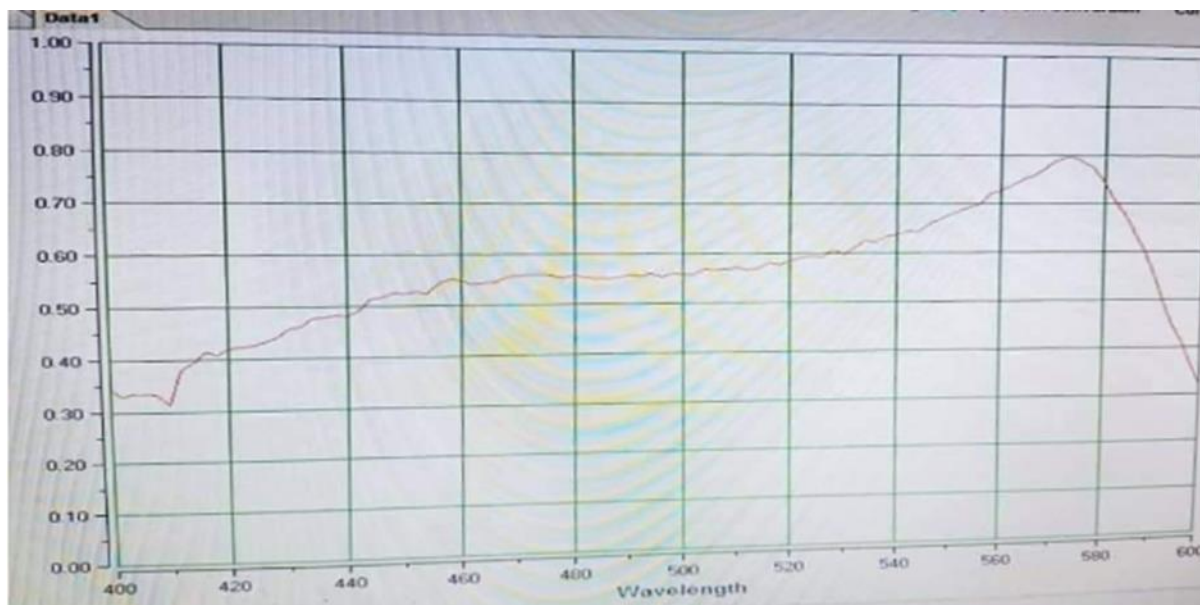
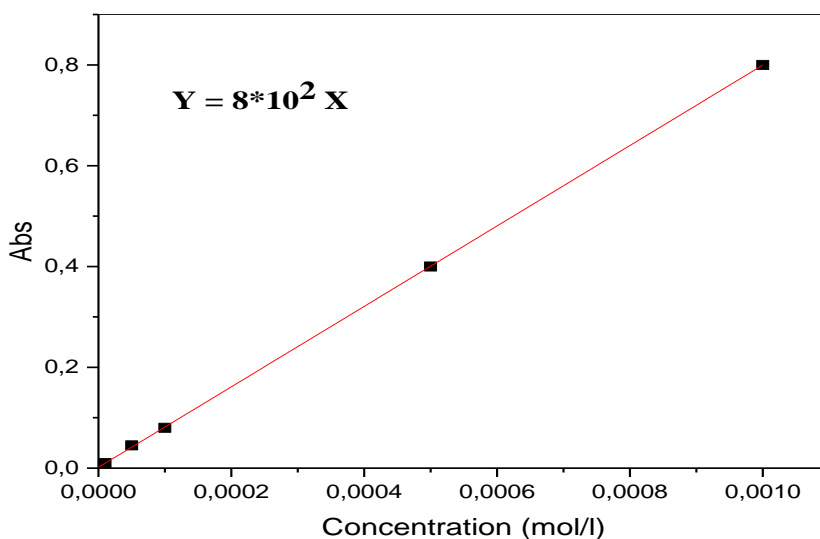


Figure IV.7 : Courbe de balayage du cuivre

### B . Vérification de a loi de B er-Lambert

Les courbes d'étalonage ont été effectuées à l'aide des absorbances de plusieurs solutions à des concentrations connues ( $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-6}$  M) en utilisant les indicateurs colorés comme agent complexant, pour former des complexes avec l'ion métallique  $\text{Cu}^{+2}$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante:





**Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage du cation métallique Cu<sup>2+</sup>**

Cette courbe nous permet de déterminer les concentrations de la phase aqueuse du Cu<sup>2+</sup> appartenant à la droite d'étalonnage à  $5 \times 10^{-4}$  M. Cette droite obéit à la loi de Bér-Lambert ( $Y = a \cdot X$ ) puisque le coefficient de corrélation  $R^2 = 0,999$ .

### C . Protocol expérimental d'adsorption du cation métallique Cu<sup>2+</sup>

Afin de déterminer le temps d'équilibre de l'interaction entre le cation métallique et les différents adsorbants de deux types argiles de Maghnia et Saida (brute et sodée), nous avons introduit 0.05 g d'adsorbant dans 10 ml d'une solution de cation métallique Cu<sup>2+</sup> à 93,68 mg/L. Plusieurs paramètres sont déterminés et optimisés (temps de contact, masse d'adsorbant, pH, température et concentration initiale en Cu<sup>2+</sup>). Les tests d'adsorption ont été suivis dans une gamme du temps de contact 0 à 120 minutes, masse d'adsorbants (0,01 à 0,2 g), pH (1,5-4,5), température (20-50 °C) et concentrations initiales en adsorbat ( $5 \cdot 10^{-3}$  à  $10^{-6}$  M). En plus, la vitesse d'agitation est estimée à 400 tours/min pour toutes les expériences.

#### D. Calcul du rendement (R%) et la quantité adsorbée

Le calcul du rendement (R%) d'élimination en utilisant l'équation suivante :

$$R\% = \left( \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) 100$$

La quantité du métal fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_t = (C_0 - C_{eq}) \frac{V}{m}$$

$q_t$  : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant (mg/g);

$C_0$  : les concentrations initiale (mg/L);

$C_{eq}$ : Concentration à l'équilibre en mg;

$V$  : le volume de la solution (L);

$m$  : la masse de l'adsorbant (g).

### E. Etude de l'activité antibactérienne

Après avoir un aperçu sur l'adsorption du cation métallique par la les deux types d'argiles brute et sodée (Bent-B, Bent-Na, Nont-B et Nont-Na), nous avons valorisé et réutilisé ces matériaux pour l'activité antibactérienne comme agent inhibiteur. Les argiles utilisées après adsorption du  $Cu^{2+}$  sont broyées puis séchées à 70 °C et notée AF-BB.

Prenant 6 tubes contenant 10 ml d'échantillon, ajoutant dans chaque tube 1 g l'un des matériaux argileux suivants respectivement : et faisant une agitation durant un temps bien défini. Laisant décanter, après faisant la dilution décimale :

#### Dénombrement des coliformes fécaux (Test présumptif)

- Dans un tube ajoutant 5 ml de filtrat, noté S 0 faisant l'homogénéisation par Vortex.
- Prenant 1 ml de la solution S 0 et versant dans un autre tube contenant 9 ml de TSE, noté S1, faisant l'homogénéisation par Vortex.
- Prenant 1 ml de la solution S 1 et versant dans un autre tube contenant 9 ml de TSE, noté S2 faisant l'homogénéisation par Vortex.
- Répétant l'opération de dilution pour les 5 tubes restants.
- Prenant un prélèvement de  $S_0$  et l'ajoutant dans un tube de Durham contenant BCPL (milieu de culture) noté tube 1, Faisant l'homogénéisation avec vaporisation du gaz éventuellement présent dans la cloche de Durham, répétant l'opération pour 2 autres tubes de Durham et pour les deux autres dilutions. Répétant la même opération pour les 5 tubes restants puis les incuber dans une étuve réglée à température 37°C pendant 24 à 48 h.

**Références bibliographique**

- [2] **Graziella.M, (1998/1999).** Etude physique de céramiques glaçures à décor de lustre métallique. D.E.S.S. Méthodes Physiques appliquées à l'archéologie et Muséographie – Univ. Bdx III.
- [3] **Schmitt. M., (2000)** Thèse de Doctorat, Chimie des Biomatériaux, Faculté de Chirurgie Dentaire, University de Nantes.
- [4] **V. C. Farmer.,** The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, Monograph 4, London, p 331-363, 1974.

# **Partie B**

## **Chapitre V**

### **Résultats et discussions**

**V.1.Introduction**

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus seront présentés et discutés. Nous commençons en premier lieu par la caractérisation de nos matériaux (Bent-B, Bent-Na, Nont-B et Nont-Na) utilisant plusieurs méthodes d'analyse telles que DRX, FRX et IR.

En plus, comme mentionné auparavant, le protocole expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du cuivre comme polluant inorganique sur les argiles à l'état brut ou après traitement chimique (Bent-B, Bent-Na, Nont-B et Nont-Na).

Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption du matériau utilisé (temps de contact, asse d'adsorbant, pH, température et enfin la concentration initiale en adsorbât). Les isothermes des modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques, des isothermes d'équilibre et puis thermodynamiques sont également présentées.

Dana la dernière partie de ce chapitre, un essai de réutilisation et valorisation de ces matériaux après adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  comme inhibiteur bactérien afin d'évaluer l'effet de ces matériaux hybrides sur les bactéries à Gram-positif et à Gram-négatif.

**V.2 Caractérisation des argiles brutes et sodées****V.2.1 Analyse chimique par Fluorescence X :**

Le tableau V.1 regroupe la comparaison des compositions chimiques des deux types d'argile brute (Bent-B, Nont-B).

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs prédominants dans nos échantillons. La valeur du rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est égale à 4.2866 et 4.6065 dans l'argile brute Maghnia (Bent-B) et l'argile brute Saida (Nont-B) respectivement. Cela s'explique que nos matériau sont une argile de type Montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1). En outre, nous remarquons la présence d'une quantité importante de la silice libre dans chaque échantillon. Les teneurs en oxydes de Potassium, de Sodium et de Manganèse semblent peu variables : environ 1.003–2,9 % pour les deux types d'argile. La teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est supérieure à 7 % pour l'argile de Saida. L'oxyde d'Aluminium varie entre 11.7 et 13.5 pour l'argile de Maghnia et Saida respectivement.

La silice ( $\text{SiO}_2$ ) dans les deux types d'argile est prédominante suivie par l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en troisièmes position. Les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont presque identiques dans l'argile de Saïda et de Maghnia dont leurs variation est entre 2 et 5 qui reste appartenir au Smectictete.

**Tableau V.1 : Composition chimique (%) de l'argile brute de Maghnia Bent-B et de Saida Nont-B**

| composés                             | Bent-B | Nont-b |
|--------------------------------------|--------|--------|
| $\text{Na}_2\text{O}$                | 2.88   | 0.549  |
| $\text{MgO}$                         | 2.677  | 2.139  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$              | 11.742 | 13.519 |
| $\text{SiO}_2$                       | 50.334 | 62.276 |
| $\text{SO}_3$                        | 0.363  | 0.138  |
| $\text{Cl}$                          | 0.256  | 0.011  |
| $\text{K}_2\text{O}$                 | 1.003  | 2.518  |
| $\text{CaO}$                         | 0.157  | 3.077  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$              | 3.243  | 7.321  |
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 4.2866 | 4.6065 |

### V.2.3 Examen par la spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres d'absorption IR des argiles brutes, sodées sont illustrés dans les figures V.1 et V.2. Les principales bandes caractéristiques sont [2,6]:

#### A. Groupement OH :

Les spectres montrent quatre bandes d'absorption entre 3200 et 3750  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'entre 1600 et 1700 $\text{cm}^{-1}$ .

- Les bandes d'absorption situées dans l'intervalle  $3200-3750\text{ cm}^{-1}$ , avec un pic intense (pour l'argile de Maghnia) à  $3630$  et  $3657\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la Montmorillonite, correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

- La bande d'absorption qui s'étale entre  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$  (plus intense dans l'argile de Maghnia) est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution et plus les vibrations de liaison de l'eau physico-adsorbée.

### **B. Liaison Si-O :**

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

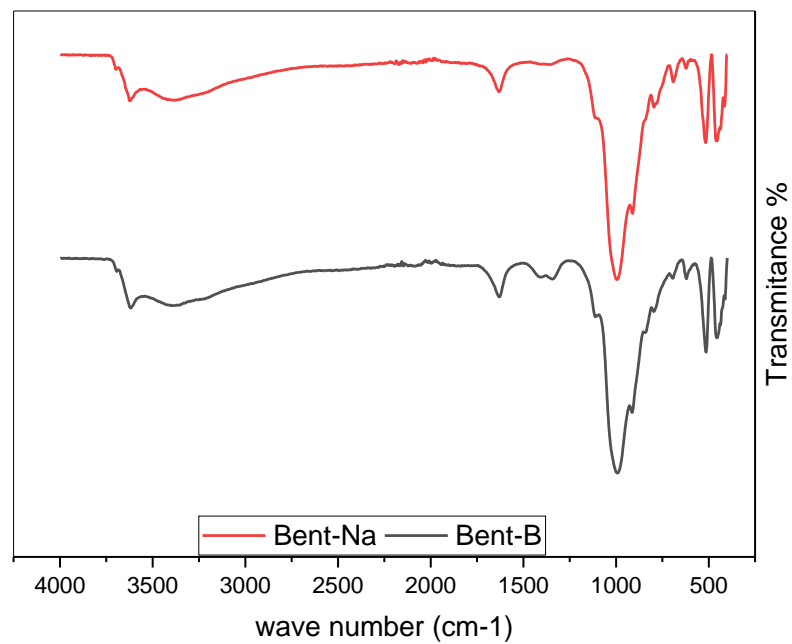
-La bande intense située entre  $900-1200\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1040\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans les argiles sodées (Bent-Na et Nont-Na) ; elle est située vers  $1030\text{ cm}^{-1}$  entre  $1115$  et  $1020\text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes situées à  $400$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe.

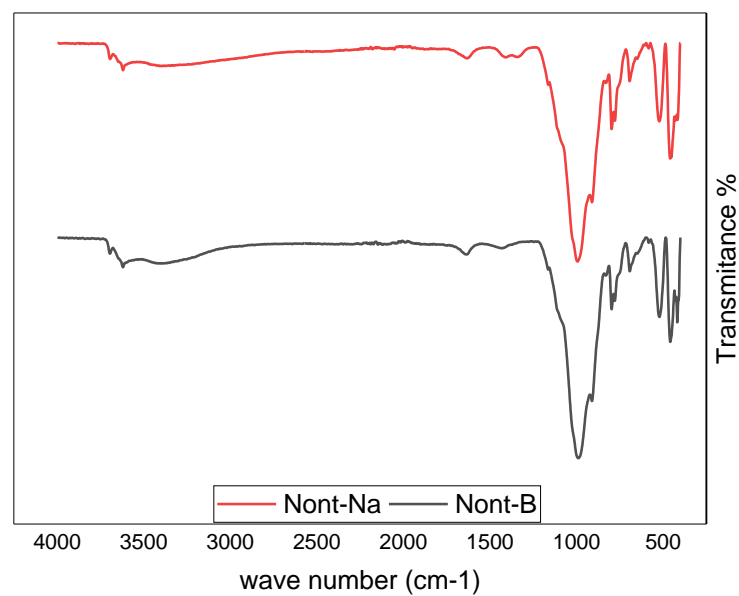
### **C. Liaisons M-OH (M= Al, Mg, Fe)**

Des bandes caractéristiques des vibrations de déformation Al-OH apparaissent entre  $775$  et  $800\text{ cm}^{-1}$ . Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de  $797$ ,  $778$  et  $695\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de Si-O) sont localisées respectivement à  $515$ ,  $396$  et  $372\text{ cm}^{-1}$ .

La comparaison des spectres IR des argiles brutes, sodées (Figure V.1 et V.2) montre la disparition de certaines bandes d'absorption de l'argile purifiée principalement celle située à  $1460\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des carbonates en tant qu'impuretés. Un léger affinement de la bande de déformation localisée vers  $1062\text{ cm}^{-1}$  est observé, aussi, montrant la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  à savoir : l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle suite à purification de l'argile. Nous constatons en outre une diminution de l'intensité du pic à  $3630\text{ cm}^{-1}$  et les bandes d'élongation du massif situé entre  $3382.39\text{ cm}^{-1}$  et  $3401.51\text{ cm}^{-1}$  ainsi que les bandes de vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution. En plus, nous remarquons que les vibrations de liaison de l'eau adsorbée sont plus intenses dans le cas de l'argile de Maghnia que celle de Saida; c'est-à-dire cette argile contient une quantité d'eau plus marquée que celle de Saida car elle est hydratée.



**Figure V.1 :** Spectres IR de l'argile de Maghnia brute Bent-B et sodée Bent-Na



**Figure V.2:** Spectres IR de l'argile de Saida brute Nont-B et sodée Nont-Na

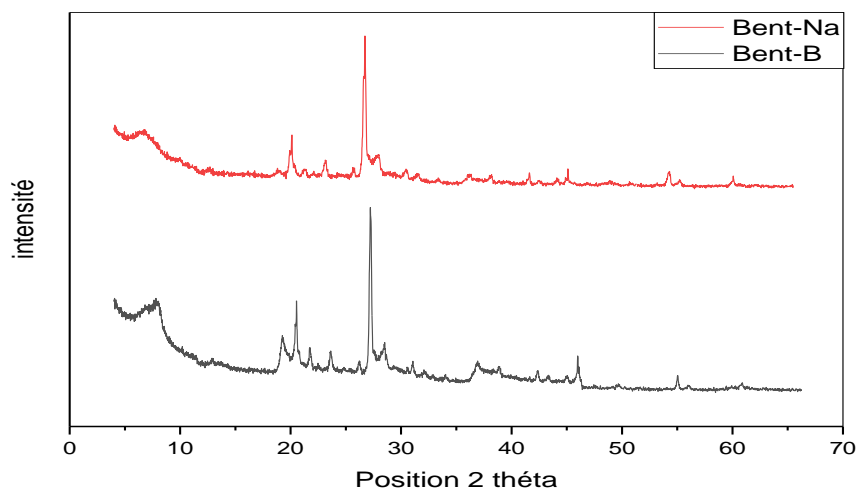
#### V.2.4 Examen par Diffraction Rayon X (DRX) :



Les diffractogrammes des argiles de Maghnia et de Saida brute et sodée (Bent-B, Nont-B, Bent-Na et Nont-Na) sont illustrées dans les figures V.3 et V.4.

#### A-Argile de Maghnia (Bent-B et Bent-Na):

L'examen de ces diffractogrammes (Figure. V.3) confirme la bonne purification de l'argile de Maghnia puisqu'on remarque que les impuretés tels que le Quartz 3,49 Å, la Calcite 3,29 Å et la Cristobalite 3,88 Å sont éliminées en grande partie lors de la purification. En outre, nous observons qu'il y a une augmentation de la distance basale pour l'argile purifiée et sodée  $d_{001}$  de 11,25 à 13,05 Å. Cette augmentation est due à la bonne homoionisation de notre argile et par la suite à l'échange de cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^{+}$  par les ions  $\text{Na}^{+}$  qui sont plus petits [1].



**Figure V.3 :** Diffraction grammes des argiles de Maghnia brute Bent-B et sodée Bent-Na

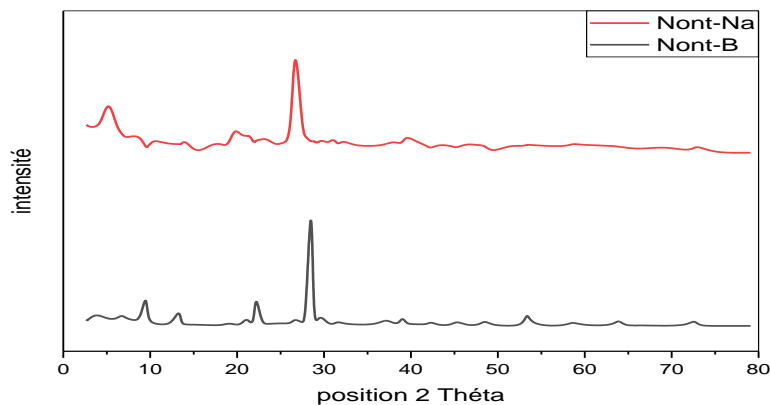
**Tableau .V.2:** les principaux pics de DRX de Bent-B et Nont-B

| 2 $\theta$                            | Attribution       |
|---------------------------------------|-------------------|
| 7,25 Å                                | Montmorillonite   |
| 7, 20, 21, 22, 24, 25, 30, 36 et 40 Å | <u>Nontronite</u> |
| 10 Å                                  | Illite            |

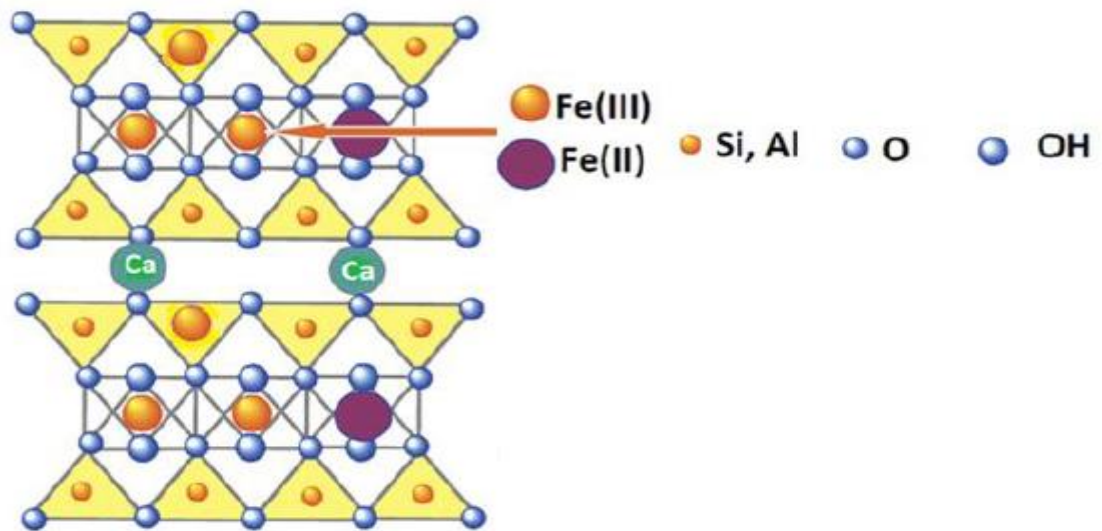
|        |           |
|--------|-----------|
| 14 Å   | Kaolinite |
| 27 Å   | Quartz    |
| 31 Å   | Calcite   |
| 32,5 Å | Dolomite  |

### B-Argile de Saida (Nont-B et Nont-Na) :

Cette argile est une Smectite de type Montmorillonite di octaédrique notée « Saï dite » dans laquelle il ya une substitution complète du Fer dans la position octaédrique (Sharma et coll., 1962) [1]. Goodman et coll., 1976 [2] ont montré une faible substitution de Si et Al dans les sites tétraédriques par des ions  $Fe^{3+}$  (Figure V. 4). Une étude a été faite par Rozenson and Heller- Kallai, 1977 [3] a proposé que le  $Fe^{3+}$  dans les couches octaédriques sous la formule  $FeO_4(OH)_2$  présentent deux arrangements cis- et trans- des groupements OH. Au contraire, il est noté que la substitution de Fe II/III se fait uniquement dans les sites octaédriques dans le cas de la Montmorillonite.



**Figure V.4 :** Diffraction grammes des argiles de Saida brute Nont-B Nont-Na et sodée



**Figure V.5 :** Représentation de la structure de Nontronite

Les figures (V.4 et V.5) représentent les spectres de diffraction des rayons X de deux types argiles de Saïda et de l'argile de Maghnia. Les principales phases minéralogiques qui existent dans les argiles de Saïda sont identiques à ceux trouvés dans l'argile de Maghnia comme le Quartz, l'Illite et la Cristobalite, une seule différence qui est l'existence de la phase Nontronite dans l'argile de Saïda à la place de la Montmorillonite dans l'argile de Maghnia.

### V.3. L'étude de l'adsorption du cuivre sur les différents matériaux

Pour retenir le métal par adsorption sur les quatre types d'argile brute et sodée (Bent-B, Bent-Na, Nont-B et Nont-Na), nous avons suivi l'étude expérimentale suivante :

Certains paramètres physico-chimiques de l'adsorption ont été étudiés et optimisés tels que :

- Le temps de contact;
- la concentration initiale en vert malachite;
- la température ;
- le pH

En modifiant un paramètre à la fois, en maintenant les autres constants ;

- L'étude thermodynamique
- La détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption;
- La détermination de la cinétique d'adsorption.
-

### V.3.1 Le temps d'agitation :

Il est nécessaire de connaître l'équilibre temporel pour créer des modèles d'adsorption cinétiques [36]. Ce paramètre est étudié si le métal est retenu par les argiles à l'état brut et sodé.

Les cinétique des réactions sont suivies à (25C°) pour un temps variable de 5 min à 120min et une masse constante d'argile brute, et sodée (m=0.05g) en solution de concentration initiale  $C=5.10^{-4}$  M du métal. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures V.6 et V.7.

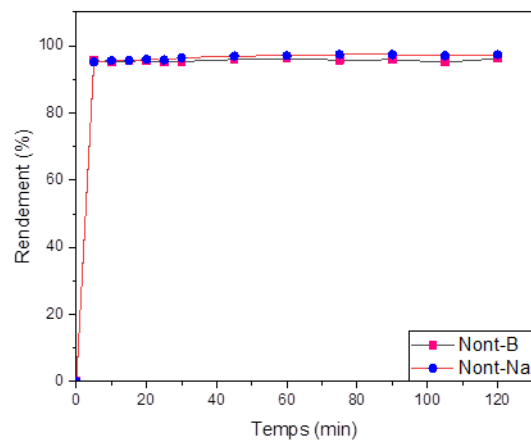
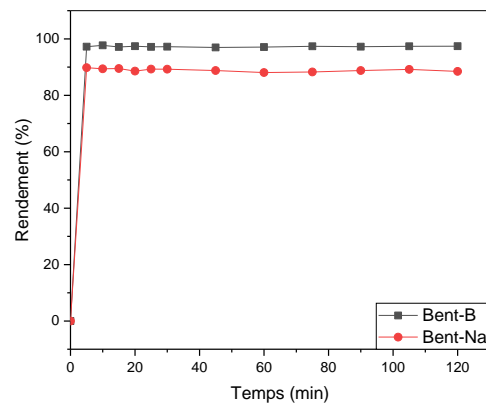


Figure V.6 : Adsorption du cuivre par l'argile de Saida brute et sodée



**Figure V.7 : Adsorption du cuivre par l'argile de Maghnia brute et sodée**

L'analyse des courbes montre que le taux d'adsorption du métal par les quatre types d'argile augmente rapidement avec le temps d'agitation dès les premières minutes puis se stabilise afin d'atteindre l'équilibre. La cinétique d'adsorption rapide enregistrée dans les premières minutes s'explique par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface du matériau au début du processus d'adsorption [1]. Les courbes montrent en outre que le maximum d'adsorption est atteint avec le rendement d'adsorption 97.72%, 97.42 et 96.21% et 89.78%. Le temps de contact optimal pour l'adsorption est de 5 min pour tous les types d'argile. Le tableau V.3 regroupe une comparaison de la capacité maximale d'adsorption ( $q_e$ ) du cation métallique ( $\text{Cu}^{2+}$ ) sur divers adsorbants en solution aqueuse sous différents paramètres optimaux. Dans l'ensemble, nous observons que la l'argile est principalement très abondante et moins coûteuse, avec de différentes propriétés d'adsorption, une surface élevée et une capacité d'échange ionique élevée qui peuvent éliminer avec succès ce cation et réduire sa toxicité. En effet, ces argiles sont des matériaux pratiques et semblent être une solution prometteuse pour l'élimination des cations métalliques des eaux usées.

**Tableau V.3 : La comparaison des performances de divers adsorbants pour l'étude d'adsorption cation métallique Cu<sup>+2</sup> dans différentes conditions expérimentales :**

| Adsorbants                    | q <sub>m</sub><br>(mg/g) | Temps<br>d'équilibre<br>(h) | Dosage<br>d'adsorbant (g/L) | température | pH  | Références           |
|-------------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------|-----|----------------------|
| Phosphate calciné             | 96.58                    | 1                           | 1                           | 303         | 5   | 29                   |
| Charbon de bois d'os de vache | 35.44                    | 0.5                         | 0.3                         | 298         | 5.1 | 30                   |
| Résine de polissage           | 32.2                     | ----                        | 20                          | 298         | 3   | 31                   |
| Zéolite naturelle             | 2.43                     | 0.166                       | 10                          | 298         | 4   | 32                   |
| Coques d'arachide             | 29.8                     | 2                           | 1                           | 293         | 5-6 | 33                   |
| Cendres volantes              | 37.38                    | 2                           | 0.2                         | 298         | 6-7 | 34                   |
| Cosse de riz                  | 24.49                    | 2                           | 0.2                         | 298         | 6-7 | 34                   |
| Limon de barrage (argile)     | 0.96                     | 4                           | 10                          | 295         | 5-6 | 35                   |
| C-Hap commerciale             | 49.498                   | 0.5                         | 1                           | 298         | 5   | 36                   |
| N-Hap Synthétique             | 58.169                   | 0.5                         | 1                           | 298         | 5   | 36                   |
| Nont-B                        | 89.78                    | 0.083                       | 0.05                        | 328         | 4.5 | Cette présente étude |
| Bent-B                        | 23.48                    | 0.166                       | 0.05                        | 293         | 4.5 | Cette présente étude |
| Nont-Na                       | 23.34                    | 1.5                         | 0.05                        | 328         | 3.5 | Cette présente étude |
| Bent-Na                       | 328                      | 0.083                       | 0.05                        | 328         | 4.5 | Cette présente Etude |

### V.3.2. Effet de concentration en adsorbât:

Dans le but d'étudier l'effet de concentration en adsorbât sur la rétention du  $\text{Cu}^{2+}$  par les argiles, nous avons mené l'expérience à différentes concentrations  $10^{-6}$   $5.10^{-6}$   $10^{-5}$   $5.10^{-5}$   $10^{-4}$  et  $5.10^{-4}$  M à température ambiante fixée pendant un temps de contact d'une 10 min. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous sur les figures V.8 et V.9.

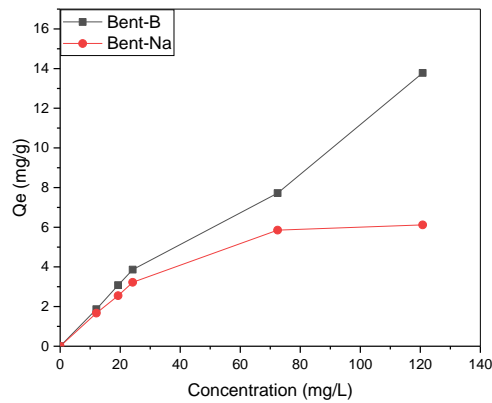


Figure V.8 : Effet de concentration sur Bent-B et Bent-Na

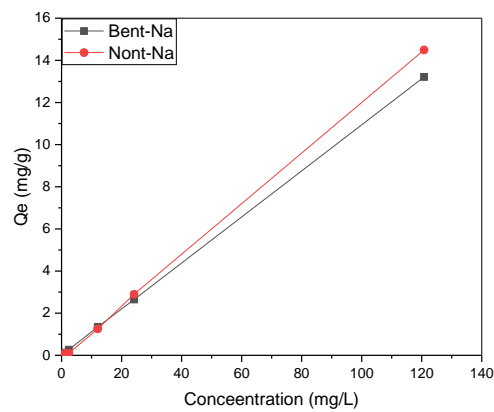


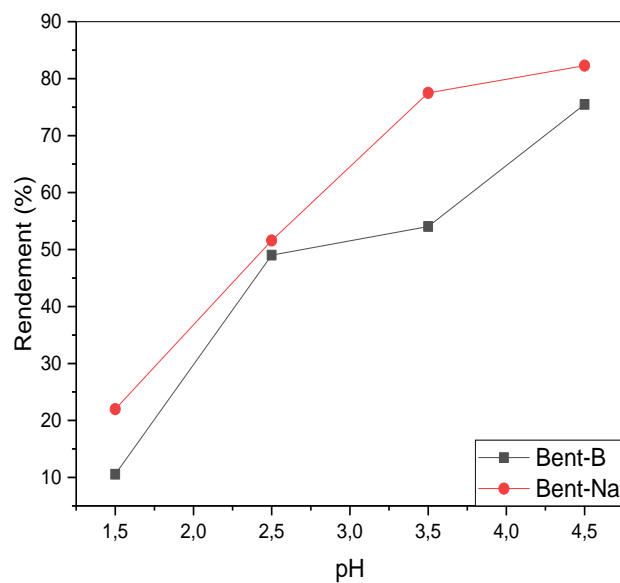
Figure V.9 : Effet de concentration sur Nont-b et Nont Na

Les courbes permettent de déduire que la vitesse d'adsorption croît avec la concentration en adsorbât  $C_i$ .

### V.3.3. Effet du pH de la solution

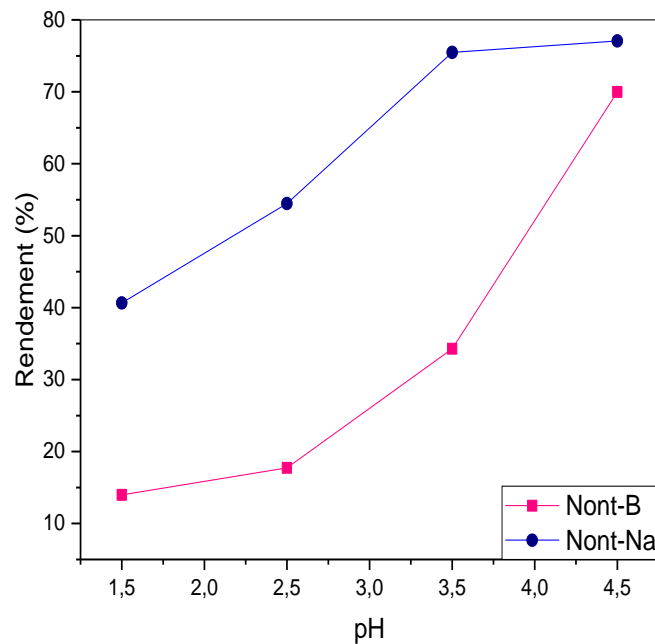
Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [4].

Les variations des % d'élimination du métal en fonction du pH du milieu de 1.5 à 4.5 sur les figures V.10 et V.11. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCl (0.1M); et la soude NaOH (0.1M) a été utilisée pour avoir pH basique. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figure .V.10



**Figure V.10: Influence du pH sur l'adsorption du cuivre sur l'argile brute (Bent-B) et sodée (Bent -Na)**





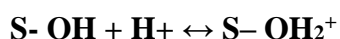
**Figure .V.11 :** Influence du pH sur l'adsorption du cuivre sur l'argile brute (Nont-B) et sodée (Nont-Na)

D'après les résultats, nous avons remarqué que

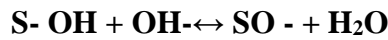
- Le maximum d'adsorption est atteint à pH 4.5 pour les quatre adsorbants (Nont-b, Nont-Na, Bent-b et Bent-Na).
- L'adsorption est particulièrement favorisée à pH Acide.
- L'influence du pH est plus marquante légèrement pour l'argile Bent-Na.
- De plus, à pH élevé, l'adsorption n'est pas favorable, ce qui est dû au fait que l'hydroxyde d'ions métalliques insolubles commence à se précipiter dans la solution [36].

Il est connu dans la littérature que les minéraux adsorbants se caractérisent par les propriétés des charges à leurs surfaces grâce de leur groupements fonctionnels Si-OH et Al-OH, en bordure de leurs surfaces. Il s'agit donc d'une charge de surface variable selon le pH du milieu, elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou des sites à l'adsorption de surfactants [2,3].

A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique :  $H^+$  se lie davantage par rapport à  $OH^-$ , une charge positive se développe, l'espèce de type  $[S(OH)_2]^+$  est prédominante, les anions en solution seront donc plus attiré vers cette surface.



A pH élevé, une capacité d'échange cationique se développe : les OH<sup>-</sup> se lient davantage et une charge négative se développe, ce seront plutôt les espèces de type SO<sup>-</sup> qui domineront la surface et les cations en solution seront à leur tour attirés par la surface.



### V.3.8 L'étude cinétique de l'adsorption

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention du cuivre, l'adsorption a été étudiée pour quatre types de supports (Nont-B, Nont-Na, Bent-B et Bent-Na).

Deux modèles cinétiques les plus courants ont été examinés pour les données expérimentales obtenues: pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre.

#### V.4.8.1 Equation du premier pseudo ordre :

L'équation du premier pseudo ordre a été utilisée pour décrire des réactions d'adsorption, en utilisant l'équation de Lagergren.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (V.1)$$

La cinétique du premier pseudo ordre dépend de la concentration qui peut être évaluée après intégration de l'équation et l'application des conditions aux limites : (t=0, q<sub>t</sub>=0) et (t=t, q=q<sub>t</sub>).

La forme intégrée de l'équation (V.1) devient

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (V.2)$$

Le tracé graphique de  $\log(q_e - q) = f(t)$  donne une droite linéaire et l'ordonnée à l'origine nous permet de déduire  $q_e$ .

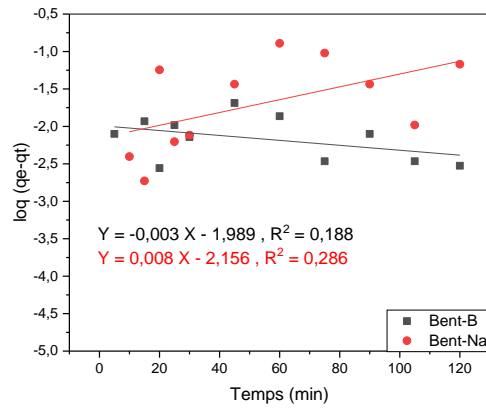


Figure V.12 : La cinétique du pseudo ordre 1 de Bent-B et Bent-Na

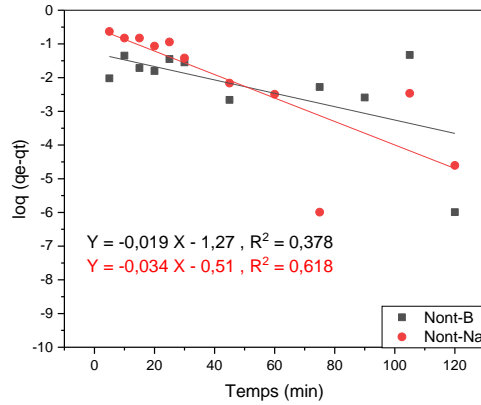


Figure V.13: La cinétique du pseudo ordre 1 de Nont-B et Nont-Na

**V.4.8.2 Equation du second pseudo ordre :**

La vitesse d'adsorption est une réaction du second pseudo ordre, l'équation de HO et MEKAY est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K^2(qe - qt)^2 \quad (V.3)$$

La forme intégrée de l'équation

$$\frac{1}{qe - qt} = \left(\frac{1}{qe}\right) + Kt \quad (V.4)$$

La linéarisation de l'équation (V.4) est :

$$\frac{t}{qe} = \left(\frac{1}{k} qe^2\right) + \left(\frac{t}{qe}\right)t \quad (V.5)$$

Les résultats expérimentaux ont été analysés en utilisant l'équation du deuxième ordre (V.5). En traçant le graphe  $t/qt = f(t)$ , les figures V.14 et V.15 montrent une variation linéaire pour l'adsorption du métal sur les argiles.

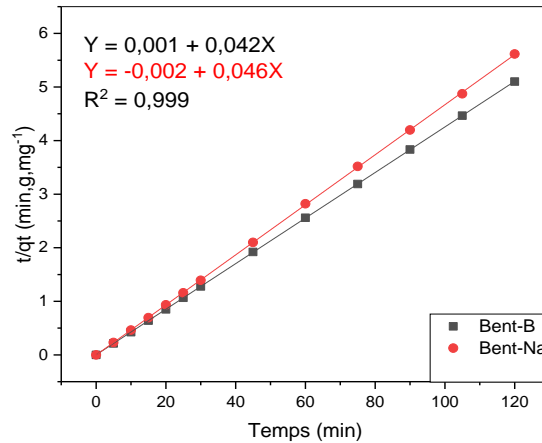


Figure V.14 :  
pseudo ordre 2 de  
Na

La cinétique du  
Bent-B et Bent-

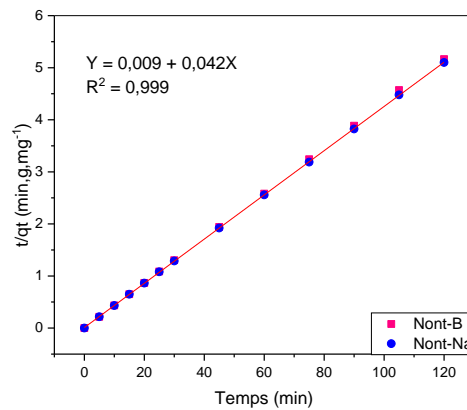


Figure V.15 : La cinétique du pseudo ordre 2 de Nont-B et Nont-Na

Tableau V.4 : Les valeurs cinétiques du pseudo-ordre 1 et pseudo ordre 2 :

| Premier pseudo ordre |       |       | Deuxième pseudo ordre |       |       |
|----------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
| $q_e$<br>(mg/g)      | $K_1$ | $R^2$ | $q_e$<br>(mg/g)       | $K_2$ | $R^2$ |

|         |        |       |       |        |        |      |
|---------|--------|-------|-------|--------|--------|------|
| Bent-B  | 0.1368 | 0.003 | 0.188 | 23.809 | 1.7640 | 0.99 |
| Bent-Na | 0.115  | 0.008 | 0.286 | 21.739 | -1.075 | 0.99 |
| Nont-B  | 0.280  | 0.019 | 0.378 | 23.809 | 0.196  | 0.99 |
| Nont-Na | 0.6    | 0.034 | 0.618 | 23.809 | 0.196  | 0.99 |

L

a linéarisation des équations cinétiques donnent des coefficients de corrélation plus élevés dans le cas des cinétiques du second ordre (voir le tableau), qui confirment que l'adsorption de cuivre sur les adsorbants (Nont-B, Nont-Na, Bent-B et Bent-Na) suit bien une cinétique du pseudo second ordre.

#### V.4.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de cuivre sur les différents types d'argiles sont évaluées par les tracés graphiques des relations  $1/q_e = f(1/C_e)$  et  $\log q_e = \log C_e$

##### Détermination des paramètres de Langmuir et Freundlich:

Les résultats expérimentaux ont été analysés selon le modèle de Langmuir et ce lui de Freundlich.

##### Modèle de Langmuir:

La linéarité de la courbe  $1/q_e = f(1/C_e)$  (figures V.16-V.19) montre que le phénomène est bien régi par une isotherme de type Langmuir ce qui permet de déduire la capacité maximale d'adsorption  $q_m$  et le coefficient  $K_L$ .

L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut être décrite par la relation suivante [36]:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{KL \cdot q_m} \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (V.6)$$

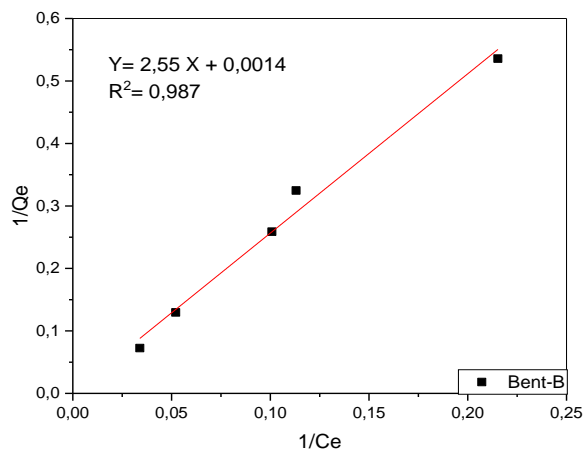


Figure V.16 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur l'argile brute de Maghnia

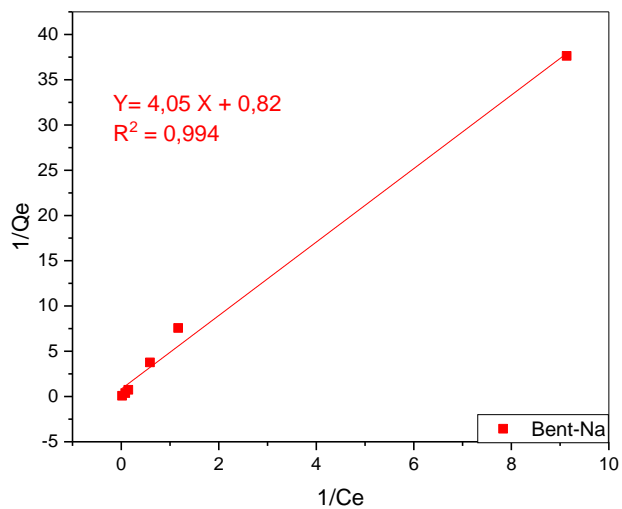
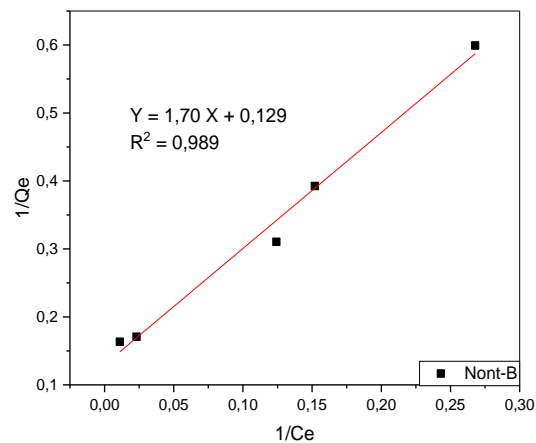
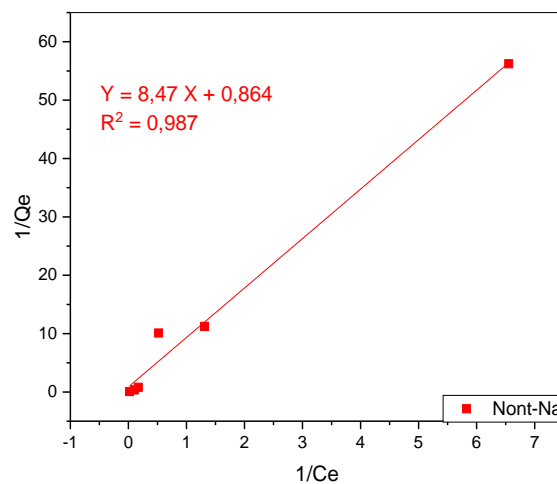


Figure V.17 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur l'argile sodée de Maghnia



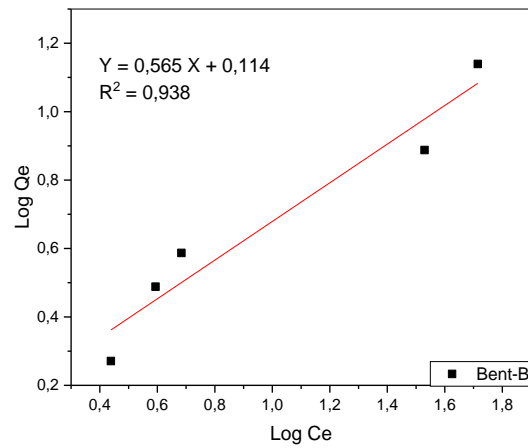
**Figure V.18 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur l'argile brute de Saïda**



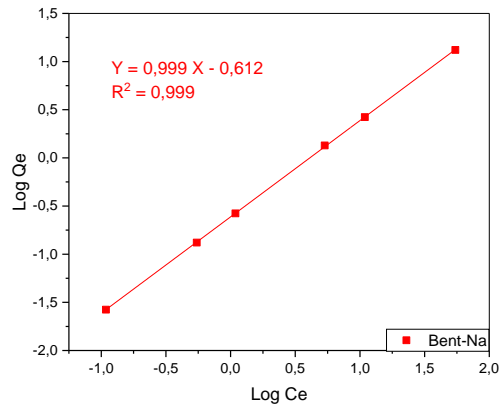
**Figure V.19 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur l'argile sodée de Saïda**

### MODELE DE FREUNDLICH

Les courbes typiques de l'équation  $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$  sont données sur les figures (V.20-V.23) pour les quatre argiles.

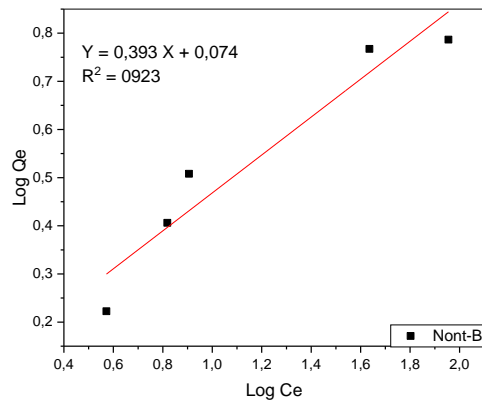


**Figure V.20 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur l'argile brute de Maghnia**

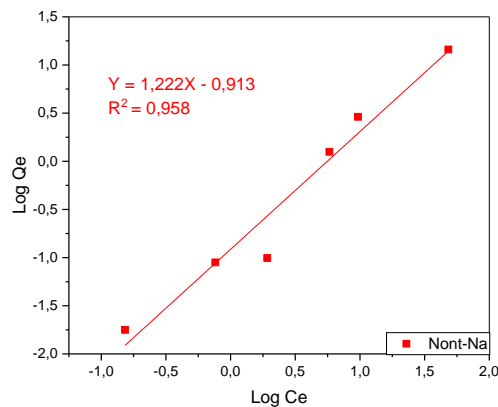


**Figure V.21: Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur l'argile sodé de Maghnia**





**Figure V.22: Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur l'argile brute de Saida**



**Figure V.23: Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur l'argile sodée de Saida**

Dans l'équation de Freundlich,  $1/n$  représente la pente de la droite. Lorsque ce rapport  $1/n$  est égal à l'unité, cela signifie qu'il y a une répartition constante de soluté entre l'adsorbant et la phase liquide. Le coefficient d'adsorption  $K_f$  traduit le pouvoir adsorbant d'un adsorbant pour un adsorbant donné.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich peut être décrite par la relation suivante [37].

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (\text{V.7})$$

A partir des équations de ces droites, nous avons déterminé les valeurs des constantes  $q_m$  et  $K_L$  (modèle de Langmuir) et  $K_f$  et  $1/n$  (modèle de Freundlich), les valeurs sont regroupées dans le tableau V.4.

**Tableau V.5 : Les valeurs des constantes des modèles de Langmuir et Freundlich**

|         | Langmuir        |                |       | Freundlich |       |       |
|---------|-----------------|----------------|-------|------------|-------|-------|
|         | $q_m$<br>(mg/g) | $K_L$<br>(L/g) | $R^2$ | N          | $K_F$ | $R^2$ |
| Bent-B  | 29.411          | 0.005          | 0.987 | 1.76       | 1.12  | 0.938 |
| Bent-Na | 1.219           | 0.204          | 0.994 | 1.001      | 0.542 | 0.999 |
| Nont-B  | 7.751           | 0.075          | 0.989 | 2.54       | 1.076 | 0.923 |
| Nont-Na | 1.157           | 0.102          | 0.987 | 0.818      | 0.401 | 0.958 |

En se basant sur les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption de deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption du cuivre sur les argiles ce qui permet de calculer la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ , les constantes d'équilibre d'adsorption  $K_L$  et  $K_f$  et le coefficient de l'équation de Freundlich (tableau V.4).

#### V.4.6 Etude thermodynamique :

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$ , l'entropie  $\Delta S^\circ$  et l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$ ), pour l'adsorption du cation  $Cu^{2+}$  par les argiles en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (V.8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (V.9)$$

$$\ln kc = \frac{\Delta s^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{V.10})$$

$$kc = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{V.11})$$

Les paramètres thermodynamiques: chaleurs d'adsorption  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  sont déterminées graphiquement en portant  $\ln Kc$  en fonction de l'inverse de la température du milieu.

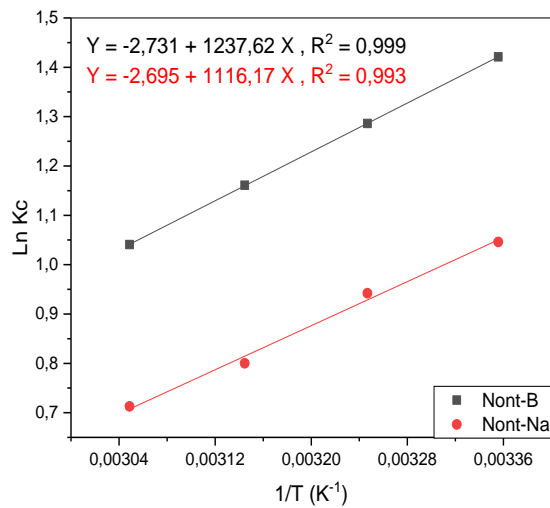


Figure V.24:  $\ln Kc$  en fonction de l'inverse de la température du milieu de Nont-B et Nont-Na

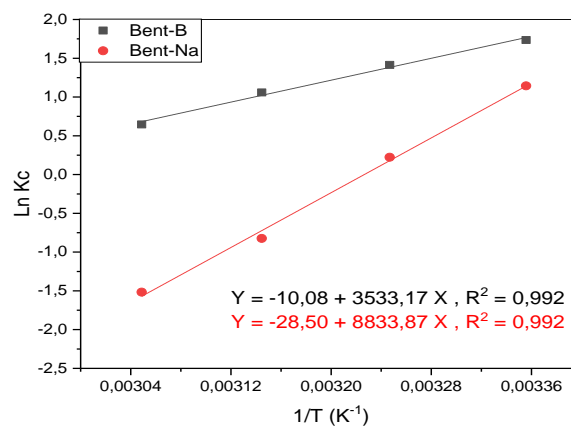


Figure V.25:  $\ln Kc$  en fonction de l'inverse de la température du milieu de Bent-B et Bent-Na

Nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  sont résumées dans le Tableau V.6.

**Tableau V.6: Valeurs thermodynamiques du phénomène d'adsorption du cation  $\text{Cu}^{2+}$  par les différents types d'argile**

| T              | $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$<br>(KJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (KJ/mol) | $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (KJ/mol) |        |        |        |
|----------------|---|---------------------------|--|--------|--------|--------|
|                |   |                           | 298K                                   | 308    | 318    | 328    |
| <b>Nont-B</b>  | -10.58                                    | -0.022                    | -3.842                                 | -3.622 | -3.397 | -3.17  |
| <b>Nont-Na</b> | -9.28                                     | -0.022                    | -2.63                                  | -2.406 | -2.183 | -1.961 |
| <b>Bent-B</b>  | -29.36                                    | -0.085                    | -3.920                                 | -3.057 | -2.203 | -1.349 |
| <b>Bent-Na</b> | -73.40                                    | -0.236                    | -2.849                                 | -0.479 | 1.9    | 3.9986 |

D'après le tableau V.5 : la valeur négative de  $\Delta H^\circ$  confirme que la réaction d'élimination du cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$  par les quatre argiles suit un processus exothermique de type physique puisque les valeurs  $\Delta H^\circ_{\text{ads}} < 40$  KJ. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ ) montrent que le processus d'adsorption est spontané et favorable. Les valeurs de l'entropie indiquent que l'ordre de distribution des espèces du cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution. Le rapprochement des espèces à travers la phase solide (argile), crée donc une distribution plus organisée.

#### V.4. Etude de l'activité antibactérienne

##### V.4.1. Introduction :

Dénombrer les bactéries c'est-à-dire donner le nombre de bactéries par unité de volume très souvent de par ml de cultures analysés.

Alors le but de générer de numérotation et de déterminer la concentration bactéries contenues dans une préparation initiale.

#### IV.2 Principe général

La seule manière de savoir si micro-organisme est présent ou non dans l'inoculum par les techniques en milieu liquide sera de le mettre en évidence par un de ses caractères (par exemple :( trouble et production de gaz).

Un tube stérile estensemencé par un volume d'inoculum (produit pur ou dilution).

La technique d'analyse bactériologique utilisée dans cette étude c'est la fermentation sur tube. Elle est une méthode semi quantitative et basée sur des tables statistiques qui donnent le NPP de germes dans un milieu de culture liquide tenant compte du nombre de tube positifs obtenus dans l'expérience, utilisant 3 tube par dilution et comparant les résultats a une table statistique : la table de Mac Grady.

**IV.2 Les matériels et produits utilisés :**

- **Pipettes stériles** de 1 mL.
- Tube de 9 ml de diluant.
- **Un vortex** : pour faire l'homogénéisation.
- **TSE** : solution pour faire la dilution.
- **BCPL** : milieu de culture liquide.
- **EPEI** : milieu de culture liquide.
- **Argile** : (**Nont-B, Bent-B, Bent-Na, Nont-Na**).
- **Un agitateur magnétique** : pour agite les produits.

**I .PARTIE** (avant l'adsorption de cuivre)**IV.3 Analyse primaire :****IV.3.1 Dénombrement des coliformes fécaux (Test présomptif)****IV.3.1.1 La dilution décimale.**

-Dans un tube contenant 9 mL de TSE ajoutant 1 gr d'échantillon (Argile) à analyser, noté  $S_1$  faisant l'homogénéisation par Vortex.

-Prenant 1mL de la solution  $S_1$  et versant dans un autre tube contenant 9ml de TSE, noté  $S_2$  faisant l'homogénéisation par Vortex.

-Prenant 1mL de la solution  $S_2$  et versant dans un autre tube contenant 9mL de TSE, noté  $S_3$  faisant l'homogénéisation par Vortex.

-Prenant un prélèvement de 1 mL de  $S_1$  et l'ajoutant dans un tube de Durham contenant BCPL (milieu de culture) noté tube 1, faisant la même opération avec deux autres tubes notés successivement 1,2 et 3 Faisant l'homogénéisation avec le chasement du gaz éventuellement présent dans la cloche de Durham puis l'incubation dans une étuve réglée à température  $37^{\circ}\text{C}$  pendant 24 à 48 h.



**Figure V.26:Test présomptif de dénombrement des CT dans un liquide.**

Après 24h nous remarquons que:

Tout les Argile (Nont-Na, Bent-Na, Nont-B, Bent-B) que nous faisons test présomptif (TSE)

- Leur couleur propre ne change pas.
- Pas dégagement de gaz.

Cela témoigne d'un résultat négatif qui tient de la présence et croissance de bactéries. Ces argiles ne représentent pas l'activité antibactérienne.

**Tableau. V.5 :** nous a montré dans le table de Mac Grady (table. IV.1) , le NPP correspondant à (000) donc le NPP et  $< 0.3$  ufc/ul.

$$[N]= 0.3*10^2 =30.$$

Les résultats de l'adsorption des argiles par cuivre par le test BCPL ont démontré résultat positif pour les Argile Maghnia Bent –Na et celle de Saida Nont-B du à l'action de cuivre.

On compte pour chaque tube dilution le nombre de tube + (montrant des réactions positives), et les ordonner dans le tableau pour déterminer par la suite le NPP ( nombre le plus portable ),qui va nous permettre grâce à la table Mac Grady.de savoir de nombre des cellules ( micro organismes) /1 g (échantillon).

La règle de calcule du N (cellules/g) =  $NPP /v^*d$

Avec :

- Nombre de cellules détectant du tableau de Mac Grady à partir des résultats obtenus ;
- $V^*$  : volume pris pour faire le test c'est 1 mL ;
- La dilution prise c'est la plus faible dilution parmi les dilutions faites c'est  $10^{-2}$ .

**Tableau V.7: Résultat des nombre caractéristique pour chaque matériau**

| Dilution               | $10^0$ |       |        | $10^{-1}$ |       |        | $10^{-2}$ |       |       |
|------------------------|--------|-------|--------|-----------|-------|--------|-----------|-------|-------|
|                        | Tube1  | Tube2 | Tube 3 | Tube 1    | Tube2 | Tube 3 | Tube1     | Tube2 | Tube3 |
| <b>Saida Nont-B</b>    | -      | -     | -      | -         | -     | -      | -         | -     | -     |
|                        | 0      | 0     | 0      | 0         | 0     | 0      |           |       |       |
| <b>a Maghni Bent-B</b> | -      | -     | -      | -         | -     |        | -         | -     | -     |
|                        | 0      |       |        | 0         |       |        | 0         |       |       |
| <b>Saida Nont-Na</b>   | -      | -     | -      | -         | -     | -      | -         | -     | -     |
|                        | 0      | 0     | 0      | 0         | 0     |        | 0         | 0     | 0     |

|                             |   |   |   |   |   |   |   |   |   |
|-----------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| <b>Maghni<br/>a Bent-Na</b> | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
|                             | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |   | 0 | 0 | 0 |

Avec :

Le – signifie l'absence des coliformes totaux.

Le + signifie qu'il y'a changement de couleur et dégagement gazeux.

## 2. PARTIE (après adsorption de Cuivre).

Après 24 h en remarque que :

- La couleur propre devient jaune ( changement de ph de milieu 'basique devient acide').
- Dégagement gazeux indique la formation d'acide lactique (la cloche de Duham élève).
- Une trouble microbienne.

**Résultat** :donc l'échantillon contient de coliformes totaux( CT).

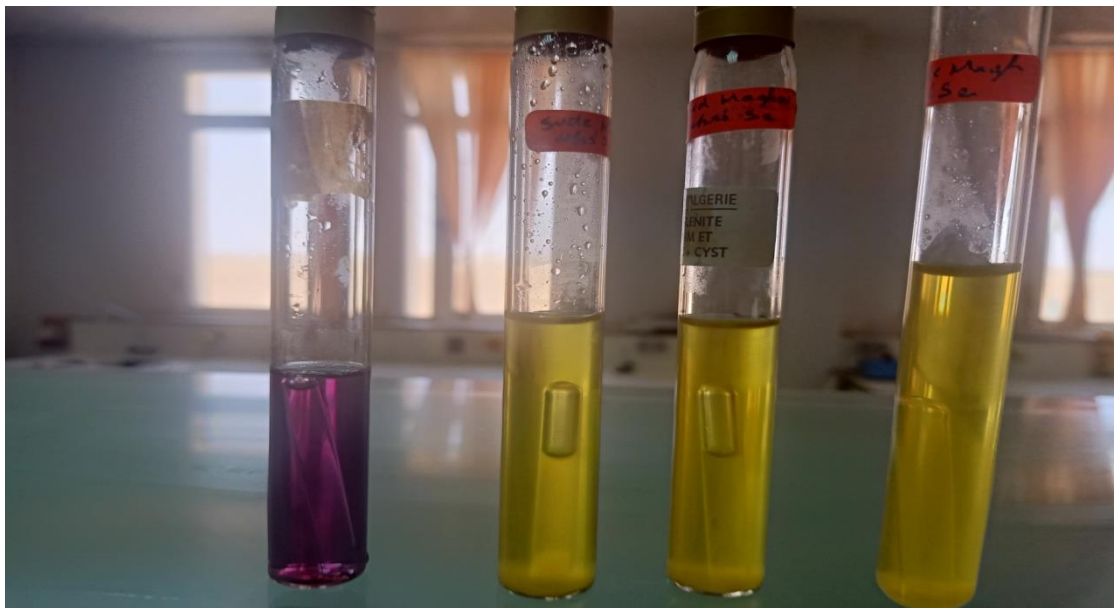


Figure V.27 :Présence de dénombrement des CT



Tableau V.8 : Résultat des nombre caractéristique pour chaque matériau

| Dilution               | 10 <sup>0</sup> |       |        | 10 <sup>-1</sup> |       |        | 10 <sup>-2</sup> |       |       |
|------------------------|-----------------|-------|--------|------------------|-------|--------|------------------|-------|-------|
|                        | Tube1           | Tube2 | Tube 3 | Tube 1           | Tube2 | Tube 3 | Tube1            | Tube2 | Tube3 |
| <b>Saida Nont-B</b>    | +               | +     | +      | +                | +     | +      | +                | +     | +     |
|                        | 1               | 1     | 1      | 1                | 1     | 1      | 1                | 1     | 1     |
|                        | 3               |       |        | 3                |       |        | 3                |       |       |
| <b>MaghniaBent-B</b>   | -               | -     | -      | -                | -     | -      | -                | -     | -     |
|                        | 0               |       |        | 0                |       |        | 0                |       |       |
| <b>Saida Nont-Na</b>   | +               | -     | -      | +                | +     | -      | +                | -     | -     |
|                        | 1               | 0     | 0      | 1                | 1     |        | 1                | 0     | 0     |
|                        | 1               |       |        | 2                |       |        | 1                |       |       |
| <b>Maghnia Bent-Na</b> | -               | -     | -      | -                | -     | -      | -                | -     | -     |
|                        | 0               | 0     | 0      | 0                | 0     |        | 0                | 0     | 0     |

Tableau V.9 : Résultats de nombre plus probable pour chaque matériau.

|                        | Nombre de cellules | N(cellule/g) |
|------------------------|--------------------|--------------|
| <b>Saida Nont-B</b>    | >100               | >10000       |
| <b>Maghnia Bent-B</b>  | <0.3               | <30          |
| <b>Saida Nont-Na</b>   | 1.5                | 150          |
| <b>Maghnia Bent-Na</b> | <0.3               |              |

Nos échantillons sont exemptes des coliforme totaux de ce fait ils sont de bonnes luttés et qui peuvent être utilisé dans le domaine cosmétologique. Les coliforme totaux sont

moins nocives que coliforme fécaux notamment *Escherichia coli* qui est considérée comme un niveau de contamination fécale, entraînant différentes maladies l'étal. Pour mieux comprendre plus nous détaillons le calcul N (cellules).

Nous comptons pour chaque tube de dilution le nombre de tube + (montrant des réactions positives), et les ordonner dans le tableau pour déterminer par la suite le NPP (nombre le plus portable), qui va nous permettre grâce à la table Mac Grady de savoir de nombre des cellules (micro organismes) /1 g (échantillon).

#### **IV.4 Dénombrement des coliforme fécaux (test confirmatif : test de Mac Kenzie)**

A partir des tubes BCPL Positif, faisant un repiquage à l'aide d'une anse à la fois :

Dans un autre tube de BCPL muni d'une cloche et un tube d'EPEI, chassant le gaz éventuellement présent dans la cloche de Durham, et bien mélanger le milieu et l'inoculum.

Faisant l'incubation à 44 C° Durant 24 h.

- La couleur propre devient jaune.
- Dégagement gazeux indique la formation d'acide lactique.
- La cloche de Durham élevée.
- Une trouble microbienne.

**Test d'E Coli :** Ajoutant 2 a 3 gouttes de kovacs dans les tubes d'EPEI.

En remarquant l'absence d'un anneau rouge qui inclut l'absence de bactérie *Escherichia*.

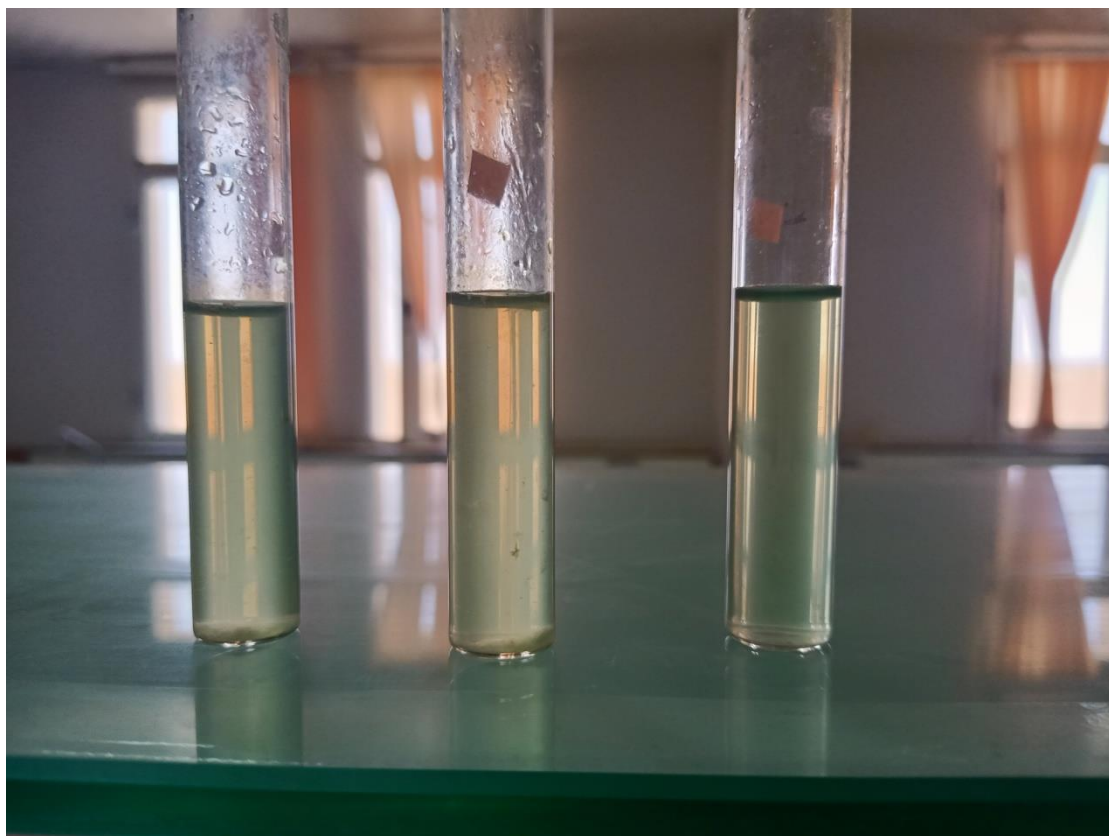


Figure V.28. :Test confirmait pour la présence d'E Coli (l'absence d'EColi)

### **Conclusion**

L'élimination du Cuivre par les matériaux argileux brut (Bent-B) et Nont-B et sodé (Nont-Na), et Bent-Na a été étudiée en solution aqueuse. L'influence de certains paramètres a été déterminée et discutée.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

- Les courbes montrent en outre que le maximum d'adsorption est atteint avec le rendement d'adsorption 97.72%, 97.42 et 96.21% et 89.78%. Le temps de contact optimal pour l'adsorption est de 5 min pour tous les types d'argile.
- Le maximum d'adsorption est atteint à pH 4.5 pour les quatre adsorbants (Nont-b, Nont-Na, Bent-b et Bent-Na).
- L'adsorption est particulièrement favorisée à pH Acide.
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2.
- L'isotherme d'adsorption de Cuivre sur différents types d'argiles suit parfaitement le modèle de Langmuir.
- Les grandeurs thermodynamiques confirment que l'adsorption est un processus spontané et exothermique de type physique.
- Il est utile de réutiliser des matériaux argileux après l'adsorption du métal (Cu II) comme inhibiteur bactérien. D'une manière générale, Les résultats obtenus de l'application biologique semblent être prometteuses dans le domaine antimicrobien.

## Références

- [1] ZEHHAFF, A., & Taleb, S. (2012). Etude De L'adsorption Et De L'electroadsorption Des Metaux Toxiques Dans Les Eaux De Surface Sur Différents Adsorbants (Doctoral Dissertation).
- [ 2 ] Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20511-20519.
- [3] P. Salerno., M. B. Asenjo., S. Mendioroz, (2001), Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta*, 379, 101-109.
- [4] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [5] Mailot G., *Geologie des argiles : Altérations, Sédimentologie, géochimie*, Masson et Cie, p.35 Paris, 1964.
- [6] Ma, Y. L., Xu, Z. R., Guo, T., & You, P. (2004). Adsorption of methylene blue on Cu (II)-exchanged montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 283-288.
- [7] Sherma, G.D., Ikawa, H., Uehara, C., Okazaki, E., 1962. Types of Occurrence of Nontronite and Nontronite-like. *Pacific Science XVI*, 57.
- [8] Goodman, B., Russell, J., Fraser, A., Woodhams, F., 1976. A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals* 24, 53-59.
- [9] Rozenon, I., Heller-Kallai, L., 1977. Mossbauer spectra of dioctahedral smectites. *Clays and Clay Minerals* 25, 94-101.
- ( 29) Awad, A. *Assiut J. Agric. Sci.* **2017**, 48 (2), 23.  
doi:10.21608/ajas.2017.3905.

( 30) Moreno, J. C.; Gomez, R.; Giraldo, L. *Materials* **2010**, *3*, 452.  
doi:10.3390/ma3010452.

( 31) Aboul-Magd, A.-A. S.; Al-Husain, S. A.-R.; Al-Zahrani, S. A. *Arab J. Chem.* **2016**,  
*9*, S1. doi:10.1016/j.arabjc.2011.04.002.

(ref 32) Holub, M.; Balintova, M. *Pollack Periodica* **2014**, *9*, 141.  
doi:10.1556/Pollack.9.2014.2.14.

( 33) Aklil, A.; Mouflih, M.; Sebti, S. *J. Hazard. Mater.* **2004**, *112*, 183.  
doi:10.1016/j.jhazmat.2004.05.018.

( 34) Hegazi, H. A. *HBRC J.* **2013**, *9*, 276. doi:10.1016/j.hbrcj.2013.08.004.

( 35) Ouadjenia-Marouf, F.; Marouf, R.; Schott, J.; Yahiaoui, A. *Arab J. Chem.*  
**2013**,*6*, 401. doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.018.

(36) Amina Ramdani, Zoubida Taleb, Abdelkrim Guendouzi, Abdelkader  
Kadeche, Hayat

Herbache, Asmaa Mostefai, Safia Taleb, and Andre Deratani, Mechanism study  
of metal ionadsorption on porous hydroxyapatite: experiments and modeling,  
*Can. J. Chem.* Vol. 98,



# Conclusion et perspectives





## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est l'utilisation des argiles pour l'élimination de D'un polluant inorganique le cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  en milieu aqueux. Cette étude s'inscrit dans une démarche relative à la recherche de procédés applicables aux traitements des eaux.

L'efficacité de ce matériau sera appliquée soit dans l'adsorption des métaux lourds des eaux usées, soit en biologie comme des inhibiteurs de bactéries.

Avant toute utilisation, l'argile a subi plusieurs étapes de traitement, notamment la préparation et la caractérisation (DRX, FRX, et IR).

L'influence de certains paramètres tels que le temps de réaction, le pH de la solution, la température et la concentration initiale en métal a été étudiée.

Cette étude montre que la bentonite utilisée de type la Montmorillonite (Maghnite) et de type de la Nontronite (Saidite) peuvent éliminer ce métal en solution aqueuse.

. Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- Le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact (adsorbant/adsorbat). Les courbes montrent en outre que le maximum d'adsorption est atteint avec le rendement d'adsorption 97.72%, 97.42 et 96.21% et 89.78%. Le temps de contact optimal pour l'adsorption est de 5 min pour tous les types d'argile.
- Le taux d'adsorption dépend fortement du pH. Le maximum d'adsorption est atteint à pH 4.5 pour les quatre adsorbants (Nont-b, Nont-Na, Bent-b et Bent-Na).
- L'application du modèle cinétique a montré que le processus d'adsorption du cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$  sur les quatre matériaux argileux suit bien une cinétique de second pseudo-ordre.
- La modélisation de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les résultats d'adsorption du cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Les grandeurs thermodynamiques confirment que l'adsorption est un processus spontané et exothermique de type physique.
- Il est utile de réutiliser des matériaux argileux après l'adsorption du métal (Cu II) comme inhibiteur bactérien. D'une manière générale, Les résultats obtenus de l'application biologique semblent être prometteuses dans le domaine biologique.
- En conclusion, l'utilisation des matériaux argileux s'avèrent être une alternative économique à faible coût afin de l'utiliser dans différentes applications comme agent

adsorbant pour dépolluer des eaux usées des effluents industriels et agent inhibiteur bactérien dans l'application biologique.

# Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques

- [1] Wafaa LEMERINI ep. SEBAA, Contribution à l'étude de l'effet de quelques colorants azoïques alimentaires sur l'activité de la carboxylestérase porcine, These de doctorat, Département de Biologie Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, Substances. Naturelles et Analyses (COSNA, Université AboubekrBelkaid de Tlemcen, 2016.
  - [2] Huang X., Sillanpää M., Gjessing E. T., Peräniemi S., Vogt R. D., Environmental Impact of Mining Activities on the Surface Water Quality in Tibet : Gyama Valley, Sci. Total Environ., 408: 4177-4184 (2010)
- [3] Amina Ramdani, Zoubida Taleb, Abdelkrim Guendouzi, Abdelkader Kadeche, Hayat Herbache, Asmaa Mostefai, Safia Taleb, and Andre Deratani, Mechanism study of metal ion adsorption on porous hydroxyapatite: experiments and modeling, Can. J. Chem. Vol. 98, 2020.
- [4] Ozay O., Ekici S., Baran Y., Aktas N., Sahiner N., Removal of Toxic Metal Ions with Magnetic Hydrogels, Water Res., 43: 4403-4411 (2009).
- [5] Kadeche A , Ramdani A, Adjdir M, Guendouzi A, Taleb S, Kaid M , Deratani A. Preparation, characterization and application of Fe-pillared bentonite to the removal of Coomassie blue dye from aqueous solutions. Research on Chemical Intermediates 2020;
- 46 :4986-5008.
- [6] **Amina Ramdani**, Abdelkader Kadeche, Mehdi Adjdir, Zoubida Taleb, Djamila Ikhrou, Safia Taleb and André Deratani **Lead and cadmium removal by adsorption process using hydroxyapatite porous materials**"; Water Practice & Technology, **15** No 1 (2020) : 130-141.
- [7] "Adsorption" IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). DOI
  - [8] Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., & Derriche, Z. (2005). Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. Journal of Hazardous Materials, 119(1-3), 117-124.
  - [1] :S.Caillers, Henin Minéologie des argiles, massonetcie 1963.
  - [2] : Millot, G. géologie des argiles, tome 1, masson 1954 [15] S elguendi, J ,lebek et w. Wardyslaw (1996) ,ys choi et J,cho (1996) colon removal dyes from waste water using vermiculite. Environ technologie, 17, 1169-1180.
  - [3] : M-Meckel ,Annuaire des minéraux du canada, 123, 2003.
  - [4] : F.Pedro, les minéraux argileux, constituants et propriétés du sol ,Edition Masson, 552, 1994.

- [5]: S.Kouloughi.Etude expérimentale des mélanges Sable bentonite,thèse de doctorat université Mentouri Constantine,2007.
  - [7]: A.Mahi,Rècuperation de métaux lourds par l'argile Maghnia modifiée :cas de cuivre et du plomb, mémoire Magister université d'oran , oran.2006.
  - [8]: R.C.Mckenzie,«the classification of soil silicates and oxides In ; soil components.2 ; inorganic components». J.E.eds.Spring.verlag,New York,berlin heidelberg,p 1-25,1975.
  - [9]: G.W Brindles,«discussion and recommandation concerning the nomenclature of clay minéraux and related phyllosilicates».
  - [10]: B.Benguella.«valorisation des argiles algerienne, application l'adsorption des colorants textiles en solution» thèse de doctorat université de Tlemcen,2009.
  - [11]: N ,Jozja, Etude de matériaux 'argileuse albanais, caractérisations «multichelle» d'une bentonite magnésienne,Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur permeabilité,thèse de doctorat, l'université d'Orléans,2003.
  - [12]: B.Samira utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bain de teinture» ingénieur d'état (2008,2009 universite de M'Hamed Bouguera,Boumerdes.
  - [13]: le pluart,L.52002. Nano compositites,epoxy,anine, montmorillonite ; rôle Dy interaction sur la formation ,morphologie aux différents niveaux, d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux ( doctoral dissertation,lyon,INSA).
  - [14]: B/Velde,origin and mineralogy of clays and environnement, Springer,p8-41 ,1995.
  - [15]: M.tatiana DIATTA. Cc matière première argileuses du Sénégal ,caractéristique et application aux produits céramiques de grandes diffusion, thèse de doctorat, Ecole doctorat Science technologie et ingénieur (ED.STT) et école doctorale, Science et ingénieur en matériaux 13 Mai 2016.
  - [16]:M.Konesshloo«caracterisation, estimation et velarisation de gisements d'argiles Kaoliniques de dassin des charente (enligne) .Engineering Science(physics) these école Nationale supérieure des nines de paris ,France,p315,2007.
  - [1]François HERNOTL'argile, son utilisation à l'officine, thèse pour le diplôme docteur en pharmacie, université d'Angers 2016
- [1]: Recherches google. Les effets des métaux lourds sur l'environnement. <http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf>.14 décembre (2021).
- [2]: **J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURRELIER**. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, (1998).
- [3]: **E. Fourest**, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).
- [4]: **F.Ramade**, ed. McGraw hill, page 452, (1982).

[5]: **C. TIFFREAU**, Sorption du mercure II à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg, Juin (1996).

[6]: M. Gérard Miquel et al, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).

[7] : **ROBERT N, JUSTE C.** Enjeux environnementaux et industriels- Dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In : spéciation des métaux dans le sol, les cahiers du club Crin, Paris, p 15-37. (1999).

[8]: **A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS.** Trace elements in soils and plants. London (UK) CRC Press, 2nd Ed. (1992).

[9]: **G. CHAPMAN.** Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, In toxic materials in the aquatic environment. Oregon State University, WRI, Corvallis, OR, (1978).

[10]: **Gunnar, F. Nodberg. Bruce, A. Nodberg F,W. Friberg L.** Handbook on the toxicologie of metals. 3eme edition. Academic Press,1024 p. ISBN: 978- 0123694133. **25 juin (2007).**

[11] :**M. Di Benedetto.**, Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne (1997).

[12]: Etude de transfert des ETM Vers le Sol et les Plantes, virginie Maisonneuve, Mireille Vignoles, INRA, (2002).

[13]:**R. MOREL.** Les sols cultivés. Lavoisier, Paris (1996).

[14]: **Nestel, P. Davidsson, L.** Anémie carence en fer et anémie ferriprive. Etat Unis d'Amérique, (2003).

- [1] : antonio R.cestari, EunieF.S , vieira,lantaanderson A.de Oliveira et al .the removal of cu(II) and c<sub>o</sub> (II) from aqueous solution using ross-linked chitosan- Evaluation by the factorial design methodologu- journal of bazardons Mate rials,143 (1-2) (2007) 8-6.
- [2] : Gherardi B ; organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspension d'argile organophile thèse université d'Orléans (1998).
- [3] : Iphonse nduwayezu, adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements, université du Québec A Montréal,2010.
- [4] : Nadia Boukhalfa, synthèses et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires a différents rapports molaires et de montmorillonite organophile : Elimination.

- [5] : thomas thiebault. L'adsorption des produits pharmaceutiques par interaction organon-minérales : processus et applications environnementales, thèse ;université d'Orléans,2015.
- [6] : Mourad Ferhat, Mémoire magister : co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculent minéral et biologie universite mouloud Mammeri Tizi ouzou,p29,2012.
- [7] : Iphonse nduwayezu ,adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements, université du Quebec A Montréal,2010.
- [8] : Abdulhadi Aljawish,fonctionnalisation enzymatique du chitosane par décomposés phénolique ; évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux bio polymère, L'université Delorraine,p37,20123.
- [10] : Kirchhoff S.W.Brown D.S.Scott T.A.J.Water Research.
- [11] :Gao J.O.Mauhn J.....spitzauer P.J. water Research.
- [12] : Bougdah Nabil, étude l'adsorption de micropolluant organique sur la bentonite , université 20 Aout 55,Skikda,2007.
- [13] :M.Daoud,O ,Benturki ,Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, USTHB ,Revue des énergies Renouvelables, SIENR'14Ghardaia(2014),p155,162.
- [14] : Boulaajoul Somia,Etude cinétique de l'ADSORPTION STATISTIQUE DU 4-Nitrophenol sur charbon actif commercial (NC60) universite Kasdi Merbah ouragla.p3,2013.
- [15] : Moulay-Rachid Babaa, contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multi porois ,université Henri Poincarè-,Nancy-I 07 Décembre, p 11,2004.
- [16] :M.Keddou, Mémoire magister :Elaboration, Caractérisation et application de membranes polymères à bases de chitosane. Université m'hamed Bouguera Boumerdes,p 14,2008.
- [17] Jnr.M.H & Spiff A.I (2005).Equilibrium sorption study of Al<sub>3+</sub>,Co<sub>2+</sub>and Ag<sub>+</sub> in aqueous solutons by fluted pumpkin ( Tefairia occidentalis HOOK f) waste biomass .Acta chim slov, 52,174-181
- [23] 23 APHA, AWWA et WEF, Santé Canada, 2012
- [24] Dr. KHERRAZ-CHEMLAL Djazia, Pollution marine et continentale et impacts pour les L3 HBMC, dénombrement microbien, université Oran1.
- [25] Jean Rodier, l'analyse de l'eau, 9e édition, 17/06/2009, Dunod.
- [26] ABOUELOUAFAMA.M, EL HALOUANI.H, KHARBOUA.M et BERRICHI.A, Caractérisation physico-chimique et bactériologique des eaux usées brutes de la ville d'Oujda: canal principal et Oued Bounaïm, Actes Éditions, Rabat, 2002, Vol. 22 (3): 143-150

[2] **MARC Graziella, (1998/1999).** Etude physique de céramiques glaçurées à décor de lustre métallique. D.E.S.S. Méthodes Physiques appliquées à l'archéologie et Muséographie – Univ. Bdx III.

- [3] **Schmitt M.**, (2000) Thèse de Doctorat, Chimie des Biomatériaux, Faculté de Chirurgie Dentaire, Université de Nantes.
- [4] **V. C. Farmer.**, *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, Monograph 4, London, p 331-363, 1974.
- 1] **ZEHAAF, A., & Taleb, S.** (2012). Etude De L'adsorption Et De L'electroadsorption Des  
Metaux Toxiques Dans Les Eaux De Surface Sur Differents Adsorbants (Doctoral  
Dissertation).
- 2] Pontie, M., Buisson, H., Diawara, C. K., & Essis-Tome, H. (2003). Studies of halide  
ions  
mass transfer in nanofiltration—application to selective defluorination of brackish drinking  
water. *Desalination*, 157(1-3), 127-134  
(2016). Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent.  
*Desalination and Water Treatment*, 57(43), 20511-20519.
- [3] **P. Salerno., M. B. Asenjo., S. Mendioroz,** (2001), Influence of preparation method on  
thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta*, 379, 101-109.
- [4] **Barka, N.** (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un  
phosphate  
naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Université Ibn Zohr Faculté  
des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [5] **Mailot G.**, *Geologie des argiles : Altérations, Sédimentologie, géochimie*, Masson et  
Cie, p.35 Paris, 1964.
- [6] Ma, Y. L., Xu, Z. R., Guo, T., & You, P. (2004). Adsorption of methylene blue on Cu  
(II)-exchanged montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 283-288.
- [7] Sherma, G.D., Ikawa, H., Uehara, C., Okazaki, E., 1962. Types of Occurrence of  
Nontronite and Nontronite-like. *Pacific Science XVI*, 57.
- [8] Goodman, B., Russell, J., Fraser, A., Woodhams, F., 1976. A Mössbauer and IR  
spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals* 24, 53-59.
- [9] Rozenson, I., Heller-Kallai, L., 1977. Mossbauer spectra of dioctahedral smectites.  
*Clays and Clay Minerals* 25, 94-101.
- ( 29) Awad, A. *Assiut J. Agric. Sci.* **2017**, 48 (2), 23. doi:10.21608/ajas.2017.3905.
- ( 30) Moreno, J. C.; Gomez, R.; Giraldo, L. *Materials* **2010**, 3, 452. doi:10.3390/  
ma3010452.
- ( 31) Aboul-Magd, A.-A. S.; Al-Husain, S. A.-R.; Al-Zahrani, S. A. *Arab J. Chem.* **2016**,  
9, S1. doi:10.1016/j.arabjc.2011.04.002.



- (ref 32) Holub, M.; Balintova, M. *Pollack Periodica* **2014**, 9, 141. doi:10.1556/Pollack.9.2014.2.14.
- ( 33) Aklil, A.; Mouflih, M.; Sebti, S. *J. Hazard. Mater.* **2004**, 112, 183. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.05.018.
- ( 34) Hegazi, H. A. *HBRC J.* **2013**, 9, 276. doi:10.1016/j.hbrcj.2013.08.004.
- ( 35) Ouadjenia-Marouf, F.; Marouf, R.; Schott, J.; Yahiaoui, A. *Arab J. Chem.* **2013**, 6, 401. doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.018.
- (36) Amina Ramdani, Zoubida Taleb, Abdelkrim Guendouzi, Abdelkader Kadeche, Hayat Herbache, Asmaa Mostefai, Safia Taleb, and Andre Deratani, Mechanism study of metal ionadsorption on porous hydroxyapatite: experiments and modeling, *Can. J. Chem.* Vol. 98,

