République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique

Département de génie des Procédés et environnement

Faculté de Technologie

Université Yahia Farés Médéa

EN : Génie Des Procédés

Option : Génie des procédés de l'Environnement

Sujet :

Synthèse de Cr_2CT_x et son application dans l'adsorption de bleu de méthylène

Présenté par :

Berdaoui Maissa et Mammar tayeb Nadjet

Encadrer par :

Pr. Krea Mohamed

Melle Benomar Hiba

Devant le jury composé de :

Dr Turkmen Meriem Examinatrice

Dr Zouambia Yamina Examinatrice

Année Universitaire

2020/2021

Remerciement

Tout d’abord, nous tenons à rendre grâce à dieu tout puissant pour nous avoir donné le courage et la détermination nécessaire pour finaliser ce travail et le mener à terme.

En second lieu et puisqu’une seule main ne lie pas un fagot de bois, nous tenons à remercier chaleureusement et affectueusement tous ceux et toutes celles qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de notre projet.

On ne saurait ne pas remercier encore une fois nos parents respectifs qui, par leur amour et leur affection nous ont permis d’arriver là où nous sommes aujourd’hui.

Nous tenons également remercier monsieur Pr krea Mohamed qui a endossé son rôle de promoteur de la meilleure façon qui soit. Nous retiendrons son aide précieuse, ces conseils avisés, ces idées riches mais aussi ses encouragement.et nous remerciement a monsieur Bourasse Omar chef de labo de l’enivrement de l’université de Saad Dahlab 1

Et nous tenons aussi à remercier madame Benomar pour l’aide et les conseils concernant la partie pratique de ce mémoire.

Par ailleurs ; nous rendrons un vibrant hommage à l’ensemble du corps professoral du département de génie des procédés Qui ont contribué activement et vaillamment a notre formation.

Dédicaces spéciales à tous nos camarades de la promotion 2020/2021,

A tous et a toutes celles dont les noms n’apparaissent pas sur cette page ‘qu’ils demeurent convaincus, que nous ne les avons point oubliés et qu’ils soient assurés de notre profonde gratitude.

الملخص

في هذا المشروع، طبقنا امتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء على مادة ألألواح ثنائية ألبعاد ن Cr2CTx MXene المصَّنعة من طور MaxCr2ALC طريق االنحالل االنتقائي لألللمنيوم.

أجرينا التوصيف باستخدام ألألشعة السينية الذي أظهر تخليق نا جحا. بتطبيق ن ماذج حركية) من الدرجة ألاولى والثانية (وامتصاص متساوي الحرارة لونقمير و فراندليش لتحديد تقييم قدرة مادة MXènes

المحضرة على امتصاص صبغة الميثيلين ألزرق

حصلنا على حركيات االمتزاز من الرتبة 1 ومتساوي حرارة االمتزاز الموصوف في نموذج لونقمير

تتأثر قدرة االمتزاز بالرقم الهيدروجيني الذي يجب أن يكون أكبر من الرقم الهيدروجين

مفتاح كلمة: الامتصاص ازرق مثيلين،ماكسين

Résumé

Dans ce projet, nous avons d'appliqué l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le matériau 2D à structure feuillet le MXène Cr2CTx synthétisé à partir d'une phase MAX Cr2AlC par dissolution sélective de l'aluminium. Nous avons effectué la caractérisation en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre qui a montré la réussite de la synthèse. Nous avons appliqué les modèles cinétiques (pseudo-premier et seconds ordre) et isotherme d'absorption (Langmuir et Freundlich) pour la déterminer l'évaluation de la capacité du matériau MXene préparé dans l'adsorption du colorant bleu de méthylène.

Nous avons obtenu une cinétique d'absorption d'ordre 1 et l'isotherme d'absorption décrit par le modèle de Langmuir

La capacité d'adsorption est influencée par le pH qui devrait être supérieur à pH pzc de 7 déterminés par titration potentiométrique.

Mots clés : Adsorption, MXènes, Phase MAX, Cr2CTx, bleu de méthylène.

Abstract

In this project, we have applied the adsorption of methylene blue dye to the 2D sheet material MXènes Cr2CTx synthesized from a MAX phase Cr2AlC by selective etching of aluminum. We performed the characterization using X-ray powder diffraction which showed successful synthesis. We applied kinetic (pseudo-first and second order) and isothermal adsorption (Langmuir and Freundlich) models to determine the assessment of the ability of the prepared MXene material to adsorb Methylene Blue dye. We obtained an adsorption kinetics of first order and the adsorption isotherm described by the Langmuir model. The adsorption capacity is influenced by the pH which should be greater than pH pzc of 7 determined by potentiometric titration.

Keywords: Adsorption, MXènes Cr2CTx, Methylene Blue

Sommaire

Remerciement..... 2

Introduction générale..... 10

Introduction :..... 0

Chapitre 01 : Généralité sur l'adsorption..... 2

I Généralité sur l'adsorption..... 3

I.1 Définition :..... 3

I.2 Types d'adsorption : 3

- Adsorption physique (ou physisorption):.....3
- Adsorption chimique (ou chimisorption):.....3

I.3 Mécanisme d'adsorption:..... 3

I.4 Avantages et inconvénients de l'adsorption..... 4

A. Avantages : 4

B. Inconvénients:..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.5 Adsorbants usuels 5

a. Charbon active 5

b. Zéolites 6

c. Silices 6

d. Bio-Adsorbants 6

I.6 Facteurs influençant l'adsorption : 7

- Propriétés de l'adsorbat : 7
- Facteurs liés à l'adsorption : 7

I.7 Cinétique d'adsorption :..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.7.1 Cinétique de pseudo second ordre .....Erreur ! Signet non défini.

I.8 Modèle de diffusion intra particulaire ..... **Erreur ! Signet non défini.**

I.9 Classification des isothermes d'adsorption 9

I.10 Modélisation des isothermes d'adsorption : 12

- Modèle de Langmuir 12
- Modèle de Freundlich 12

I.11 Colorants industriels : 12

I.11.2 Généralité 12

I.11.2 Aspect toxicologique des colorants 13
✓ Toxicité et impact sur l'environnement 13
✓ Danger environnemental 14
I.11.3 Traitement des effluents colorés : 14
1) Physique 14
2) Chimique 14
3) Biologique 15
I.12 Bleu de Méthylène 15
I.12.1 Définition 15
I.12.2 Utilisation du bleu de méthylène 15
I.12.3 Toxicité du bleu de méthylène 16
Chapitre 02 : Phases Max et MXènes 17
II.1 Historique : 18
II.2 Définition et structure 18
II.3 Synthèses 19
I.4 Propriétés et applications 20
II.4 Matériaux MXènes 20
II.5.1 Propriétés des MXènes 21
1. Propriétés bactéricides des MXènes 22
II.6 Application des MXènes 23
II.7 MXènes dans la séparation membranaire des polluants 23
II.6 MXènes dans la dégradation photocatalytique des polluants 24
II.8 Application des MXènes dans l adsorption 25
III Matérielle et les méthodes 29
III.1 Matériel 29
III.1.1 balance de précision : 29
III.1.2 Système d'agitation : 29
III.2 Produits chimiques 29
III.2.1 Adsorbant 30
III.3 Synthèse de la phase MAX Cr_2AlC_2 : 30
III.4 Préparation de $Cr_2C_2T_x$ 30

III.5 Caractérisation des MXènes : 32
III.5.1 Détermination de pHpzc : 32
III.5.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) : 33
III.5. Spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible : 34
Principe du rayonnement UV : 34
Application au dosage de BM : 34
III.6 Principaux facteurs influençant l'adsorption : 34
III.6.1 Cinétiques d'adsorption de BM sur les MXènes : 34
III.6.2 Isothermes d'adsorption : 35
III.6.3Effet du pH : 36
C h a p i t r e 0 4 : 37
IV Résultats et discussions 38
IV.1 Analyse diffraction rayons X : 38
IV.2 Détermination du point de charge nulle ..... **Erreur ! Signet non défini.**
IV.3 La courbe d'étalonnage : ..... **Erreur ! Signet non défini.**
IV.4 Etude de la cinétique d'adsorption : ..... **Erreur ! Signet non défini.**
IV.4.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre : 41
IV.4.2 Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre ..... Erreur ! Signet non défini.
IV.5 Modélisation des isothermes d'adsorption du BM par le MXènes **Erreur ! Signet non défini.**
IV.6 Etude de l'effet du pH ..... **Erreur ! Signet non défini.**
Annexes 47
Annexe 1 47
Tableau 0-1: Les concentrations des solutions filles 47
Annexe 2 47
Tableau 0-2: Etude de la cinétique d'adsorption premier ordre 47
Tableau 0-3:cinétique d'adsorption pseudo-deuxième ordre 48
Annexe 3 48
Tableau 0-4: Isotherme d'adsorption de Langmuir 48
Tableau 0-5: Isotherme d'adsorption de Freundlich 48

Annexe 4 48
Tableau 0-6: Effet du pH 48

Liste des figures

Figure 1: Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain 4
Figure 2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....10
Figure 3 : Structure du bleu de méthylène. 15
Figure 4: Eléments constituants des phases MAX.....18
Figure 5 : Les trois mailles élémentaires des trois structures (211, 312 et 413 des phases MAX).....19
Figure 6: (A) Particules de Ti_3AlC_2 avant traitement (B) Particules de Ti_3C_2Tx après exfoliation d'Al par traitement HF [51].....21
Figure 7: ii) Images TEM d'E. Coli et de B. subtilise traitées avec 200 µg/ml de $Ti_3C_2T_x$ pendant 4 h à faible (a) et fort grossissement (b). (a) et à fort grossissement (b). La paroi cellulaire s'est dénudée après l'exposition aux nanoplaquettes de Ti_3C_2Tx. (Flèches b, d), les nanoplaquettes de $Ti_3C_2T_x$ sont étroitement adsorbées autour des cellules et pénètrent dans les cellules (flèches a, c). (Flèches à, c). (Réimprimé avec la permission de Ref., Copyright © 2016, American Che micalSociety 23
Figure 8 : Lixiviation de Al de la phase MAX et exfoliation de Cr_2C en Cr_2CT_x 31
Figure 11: Principe de la diffraction des rayons X. 34
Figure 9: Photographies numériques montrant la photo du secoueur utilisé. 36
Figure 12: Analyse DRX de la phase MAX Cr_2AlC et de son MXène Cr_2C 38
Figure 13: Courbe d'étalonnage en fonction de concentration.....Erreur ! Signet non défini.
Figure 14 : Cinétique d'adsorption du BM sur le charbon activé et le MXènes .....Erreur ! Signet non défini.
Figure 15: Cinétique d'adsorption du premier ordre du BM sur le MXènes. 42
Figure 16: Cinétique du pseudo-deuxième ordre relatif à l'adsorption du BM par l'adsorbant MXènes. 42
Figure 17: Modélisation des isothermes d'adsorption sur le MXènes par les modèles Langmuir(A) et Freundlich (B) 43
Figure 18: l'effet de PH sur la capacité d'adsorption de BM par le MXènes 45
Figure 19: Courbes potentiométriques de Cr_2CT_x .....Erreur ! Signet non défini.

Liste des tableaux

Tableau I-1Classification des isothermes d'adsorption. 10
Tableau I-2 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise. 13
Tableau III-1 : Matérielles utilisés dans les expériences d'adsorption .....Erreur ! Signet non défini.
Tableau III-2 : les produit chimique utilise 29
Tableau III-3 Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption de BM. 35
Tableau IV-1 : Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du colorant BM sur le MXènes. 42
Tableau IV-2 : Paramètres d'adsorption du colorant BM sur le MXènes le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.....44
Tableau 0-1: Les concentrations des solutions filles 47
Tableau 0-2: Etude de la cinétique d'adsorption premier ordre 47
Tableau 0-3:cinétique d'adsorption pseudo-deuxième ordre 48
Tableau 0-4: Isotherme d'adsorption de Langmuir 48
Tableau 0-5: Isotherme d'adsorption de Freundlich 48
Tableau 0-6: Effet du pH.....48

Introduction générale

Introduction :

Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement, mais affectent beaucoup les cycles biologiques. Ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer les effets néfastes des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et faciles à mettre en œuvre.

L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux. L'adsorption des molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend excessif le coût de l'opération. De plus, la régénération du charbon actif est une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité. Pour cette raison, de nouveaux matériaux font l'objet de plusieurs recherches ces dernières années en particulier les nanomatériaux.

C'est dans ce contexte que ce travail est mené sur l'étude de la capacité de ces nanomatériaux 2D sous forme de feuillets dans le domaine environnemental pour leurs propriétés d'adsorptions qui constitue un travail de thèse de doctorat au laboratoire Matériaux et Environnement de l'université de Médéa.

Ce travail consiste en une étude expérimentale sur la capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène, pris comme modèle de colorant récalcitrant, sur des matériaux en particulier le matériau MXène Cr_2C obtenu par synthèse à partir de la phase MAX Cr_2AlC dans le laboratoire Etude et recherche de technologie industrielle de l'université de Blida.

Par conséquent, ce travail se subdivise en deux parties la première comporte la partie théorique concernant le phénomène d'adsorption et les adsorbants phases MAX, et MXènes leur structure cristalline et liaison, leurs différents modes de synthèse, leurs propriétés et leurs utilisations.

La deuxième partie présente la partie expérimental concerne la synthèse et la caractérisation du matériau Mxène Cr_2C et la partie résultats ou expérimentales de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène .

Chapitre 01 : Généralité sur l’adsorption

Chapitre 01 : Généralités sur l'adsorption

I Généralité sur l'adsorption

I.1 Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide ; c'est-à-dire entre l'adsorbat (soluté) et l'adsorbant (solide). C'est une opération de séparation des mélanges qui permet l'élimination d'une substance, de la phase initiale dans laquelle elle se trouve, par une autre phase auxiliaire. **[1].** Qualitativement l'adsorption est définie comme le passage d'espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état dissout a l'état adsorbé. Le processus inverse est la désorption **[2].**

I.2 Types d'adsorption :

On peut distinguer deux types d'adsorption :

- **Adsorption physique (ou physisorption):**

Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) **[3].**

- **Adsorption chimique (ou chimisorption):**

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par des températures élevées **[4].**

I.3 Mécanisme d'adsorption :

Le processus d'adsorption se déroule en 3 étapes (Erreur ! Source du renvoi introuvable.) **[5]** :

1- Diffusion externe : Transfert du soluté du sein fluide à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans le lit d'adsorbant

2- Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.

3- Diffusion de surface : Fixation des molécules sur la surface des pores. Ainsi l'étape de L'adsorption proprement dite pourra s'effectue.

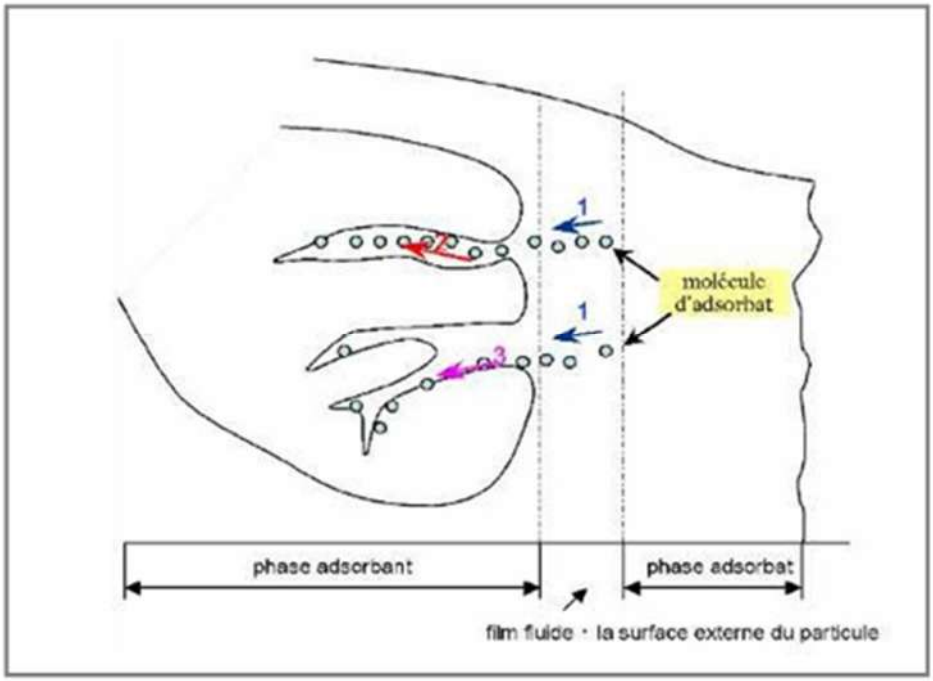


Figure 1: Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain

I.5 Avantages et inconvénients de l'adsorption [6].

A. Avantage :

- Bonne espérance d'efficacité sur une large gamme de substances.
  Complémentaire des traitements classiques préalables.
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle.
- Nombreux types de charbon "technique" disponibles sur le marché.
  Possibilité de régénérer plusieurs fois la même charge de charbon.
- Souplesse de fonctionnement.
- Adaptation facile en finition d'une filière existante (moyennant mise en place d'une protection par filtration pour éviter les colmatages).
- Un des procédés les moins onéreux parmi les procédés équivalents cités dans l'étude. (peu d'équipements et d'instrumentation, simplicité du Principe).
- Possibilités de location d'installations mobiles (ne serait-ce que pour valider la filière. dans un premier temps).

B. Inconvénients :

- Gestion des eaux de lavages (si régénération à l'eau). 2unités en parallèle si la continuité de fonctionnement est nécessaire (1 en régénération, 1 en fonctionnement), ou utilisation de bonbonnes interchangeables.
- Nécessité d'essais préalables en laboratoire (capacités d'adsorption, risques de relargage, capacités d'adsorption le mieux adapté, estimation des coûts de fonctionnement).
- Le coût du charbon augmente avec sa "technicité".
- Non adapté au traitement des effluents chargés (saturation).
- Précautions à prendre au redémarrage après un arrêt prolongé (risques de relargage).
- Performances très variables, fortement dépendantes des autres polluants présents- efficacités supérieures à 50% dans les cas favorables.

I.5 Adsorbants usuels

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques de 100 $m^2\ g^{-1}$, atteignant même quelques milliers de ($m^2\ g^{-1}$). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso-poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants :

a. Charbon active

Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux polluées est le charbon actif (CA ou CAC pour charbon actif commercial). Ces adsorbants sont des matériaux carbonés. Les charbons sont produits à partir de différentes ressources comme le bois (exemple le pin maritime des Landes), les coques de noix de coco, la houille bitumeuse, la tourbe ou le lignite. En fait, toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné. La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix. Les charbons CAP (Charbon Actif en produit) et CAG Charbon Actif granulaire) sont des adsorbants hydrophobes à très

large spectre qui permettent d'éliminer les micropolluants d'origine anthropique comme les pesticides, les dérivés aromatiques et phénoliques, les hydrocarbures dont les chlorés ou les tensioactifs, les minéraux dont les métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Ni, Hg, As, Zn, etc.), ou encore les molécules responsables de la couleur, du goût ou des odeurs. Les charbons interagissent également avec les dérivés soufrés et tous types de solvants **[7-8].**

b. Les zéolites

Elles sont constituées d'un squelette cristallin alumino-silicaté et se présentent sous la forme de poudres, granulées ou extrudées. On les appelle également tamis moléculaires du fait de leur porosité à dispersion nulle et dont le diamètre est de l'ordre de dimensions des molécules. Ces adsorbants sont hydrophiles ou hydrophobes selon les besoins et moins sensibles à la chaleur que les charbons. Ils ont un coût relativement plus intéressant que les charbons et présentent également une excellente sélectivité, mais des capacités d'adsorption limitées en raison notamment de surfaces spécifiques plus faibles que les charbons (~900 m^2 g^{-1}). Les zéolites possèdent d'excellentes propriétés de complexation des composés soufrés et des molécules de colorant **[9].**

c. Les silices

Ils sont des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre 300 et 800 m^2 g^{-1}. Les silices sont utilisées pour complexer les hydrocarbures, dont les halogénés, et les colorants **[10**].

d. Bio-Adsorbants

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans **[11]**.

Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écailles de noix de coco, les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques. En effet, une des

propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber.

1.6 Facteurs influençant l'adsorption [12] :

- **Propriétés de l'adsorbat :**

Le taux d'adsorption augmente lorsqu'on a une diminution de la polarité, de la solubilité ainsi que de la dissociation et lorsqu'on a une augmentation de la concentration de l'adsorbat et de la température puisque : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).

- **Facteurs liés à l'adsorption :**

* La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.
* L'augmentation de la masse moléculaire de l'adsorbant accroit la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores, donc cela va diminuer le nombre de sites possibles de façon conséquente.
* La structure de la molécule influence de l'adsorbant accroit la capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable. De même pour la répartition des charges de façon homogène, par opposition aux molécules dont la charge est concentrée sur un atome.

I.7 Modélisation mathématique de la cinétique d'absorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption conduit à la détermination de la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat et la constante de vitesse peut être déduite à partir du modèle établi par Lagergren **[12].**

$$\frac{dqt}{dt} = k1(q_e - q_t) \qquad \textbf{Equation 1}$$

Où :

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

qt: Quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g).

$k1$: Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

Capacité d'adsorption à l'équilibre

La valeur de qt à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$\boldsymbol{qt = (c_0 - c_t) \times \frac{V}{m}} \qquad \textbf{Equation 2}$$

V : volume de la solution (L) ;

qt : Quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g).

m : masse de l'adsorbant (g) ;

Ct : concentration résiduelle à l'instant t de la solution ($\frac{mg}{L}$)

$C0$: concentration initiale de la solution ($\frac{mg}{L}$)

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbât-adsorbant et entre 0 et qt pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\boldsymbol{ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t} \qquad \textbf{Equation 3}$$

Les valeurs de $k1$et qe peuvent être calculées en portant graphiquement $\ln(q_{e-}\, q_t)$en fontion de t.

I.7.1 Modéle de pseudo second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit **[**13**]**:

$$\boldsymbol{\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2} \quad \textbf{Equation 4}$$

Où :

k_2 Est la constante de vitesse de second ordre$(g.mg^{-1}min^{-1})$.

L'intégration de cette équation entre 0 et t et entre 0 et q_t pour le temps de contact adsorbât-adsorbant et la quantité adsorbée respectivement conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_t^2} + \frac{t}{q_e} \quad \textbf{Equation 5}$$

La droite obtenue en portant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer qe et $k2$.

I.8 Modèle de diffusion intra particulaire :

L'équation de ce modèle est **[**14**] :**

$$q_t = k_{di} t^{1/n} + \theta \quad \textbf{Equation 6}$$

k_{di} : Constante de diffusion intra-particulaire ($mg\ g^{-1} min^{-1}$).

θ : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ;

La représentation de (q_t) en fonction de ($t^{1/2}$) permet de calculer la constante de diffusion k_{di} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.9 Classification des isothermes d'adsorption

La classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse la plus utilisée est celle proposée par Giles et al **[14]**. Cette dernière présente quatre classes nommées par convention S, L, H et C : Figure 2 et Tableau I-1

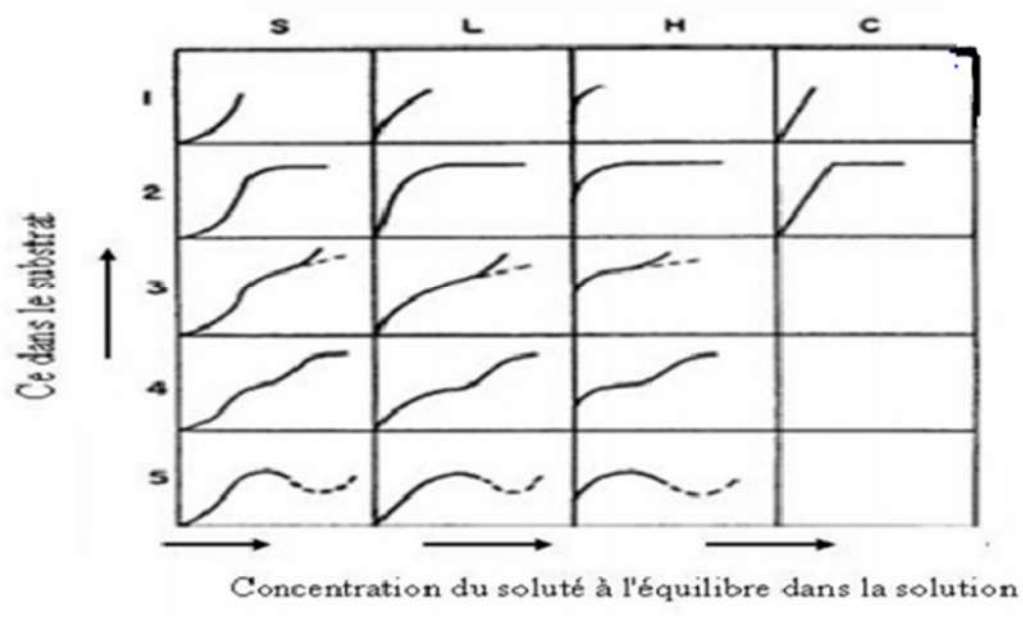
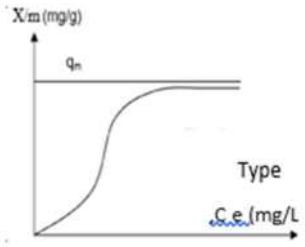


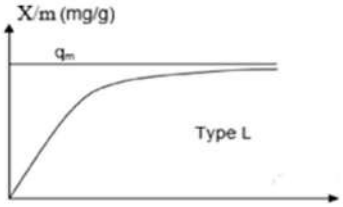
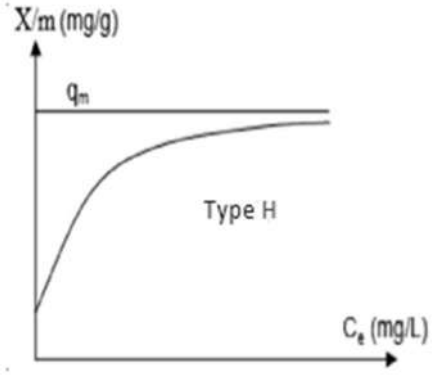
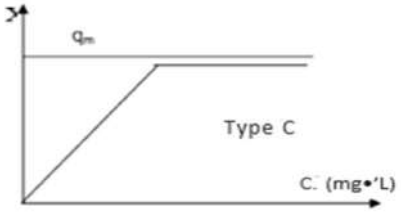
Figure 2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses **[15-16]** :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ce qui implique l'existence d'une compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface de l'adsorbant. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Tableau I-1Classification des isothermes d'adsorption.

classes	Description	Type d isotherme
S (Sigmoïde)	Les courbes de type S, dites sigmoïdale, sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire **[17].** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent	

	par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres **[18].**	
L (Langmuir)	Les courbes de type L, dites de Langmuir, présentent à faible concentration de l'adsorbât, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attractions entre les molécules adsorbées sont faibles. Elles sont souvent observées quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elles peuvent également apparaitre quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible **[18].**	
H (Haute affinité)	Les isothermes de type H, dites de haute affinité, sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro, mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté **[19]**.	
C (Partition Constante)	Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption [**20]**.	

Chapitre 01 : Généralités sur l'adsorption

I.10 Modélisation des isothermes d'adsorption :

- **Modèle de Langmuir**

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant **[**21].

La forme linéaire du modèle de langmuir est Se présente sous la forme :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times \mathrm{qm}} \times \frac{1}{Ce} \quad \textbf{Equation 7}$$

Avec

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

qm : est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg/g),

k : constante de Langmuir (l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant)

Ce : concentration à l'équilibre (mg/L)

- **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par 1'équation ci-dessous **[22-23].**

$$qe = Kf . Ce^{1/n} \quad \textbf{Mettre 1/n sous forme d'exposant}$$

Avec

Kf et n sont les constantes de Freundlich liées à la capacité et l'intensité de l'adsorption de l'adsorbat, leur détermination se fait à l'aide de la transformation suivante :

$$Log\ q_e = lnKf + \frac{1}{n} lnC_e \quad \textbf{Equation 8}$$

La constante *n :* est généralement inférieur à 1 et l'adsorption est d'autant plus forte quand n est faible.

I.11 Colorants industriels :

I.11.2 Généralité

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et

d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation **[24].** Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le (

Tableau I-2).

Tableau I-2 : Longueur d'onde absorbée et la couleur transmise.

λ longueur d 'onde absorbée (Å)	Couleur observée (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300(jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	bleu

I.11.2 Aspect toxicologique des colorants

- ✓ **Toxicité et impact sur l'environnement**

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes / an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection **[25-26].** Ces rejets, comprenant des composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et traces de métaux, sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile, voire quasiment impossible, l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes

environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

- ✓ **Danger environnemental**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau.

L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales **[27]**. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture **[28].**

De ce fait, plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude du problème des effets des colorants déversés dans le milieu naturel.

I.11.3 Traitement des effluents colorés :

Les rejets organiques pratiqués au cours des différentes étapes de teinture sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée **[29].** Les différentes méthodes de traitement peuvent être classées en méthodes physiques, chimiques et biologiques **[30]** :

1) Physique

-Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (différent adsorbant),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

2) Chimique

- Dégradation (oxygène, ozone, oxydants tel que Na
-

- OCl, H2O2),
- Réduction (Na2S2O4),
- Résine échangeuse d'ions.

3) Biologique

- Traitement aérobique,
- Traitement anaérobique

I.12 Bleu de Méthylène

I.12.1 Définition

Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies **[31],** et est un colorant cationique, il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydrate, dihydraté, trihydraté et pentahytraté, le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. (Figure 3 : Structure du bleu de méthylène.**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**)

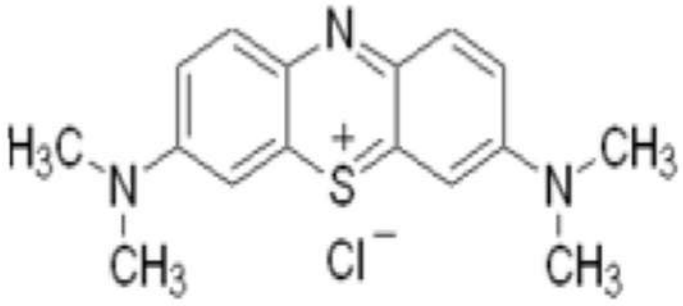


Figure 3 : Structure du bleu de méthylène.

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2 (HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$ **[32].**

I.12.2 Utilisation du bleu de méthylène

Le bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que: la chimie, la

Médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé **[33]** :

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.

- Accélère la réduction des méthémoglobines.
- Antiseptique, un antirhumatismal.
- Coloration du coton, bois, soie et papier.
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- Photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique.

I.12.3 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aiguë à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

.

Chapitre 02 : Phases Max et MXènes

II.1 Historique :

Dans les années 1960-1970 le groupe de M.HANS Noyotnya découvre une nouvelle famille de matériaux, des carbures et nitrures ternaires, dénommées phase H **[34].** Cependant elles n'attiraient pas l'attention de la communauté scientifique de cette époque. C'est jusqu'à l'an 1997, ou M. W. Barsoum et son groupe de recherche **[35]**, à l'université de Drexel, 28 Etats unis, ont pu synthétiser par HP, Hot Pressing (Pressage à chaud) la phase MAX Ti_3SiC_2 en forme massive. La caractérisation de cette phase a révélé un ensemble de propriétés intéressantes qui a attiré l'attention de la communauté scientifique. Jusqu' aujourd'hui environ 5000 articles se trouvent dans la littérature seulement pour la phase Ti_3SiC_2.

II.2 Définition et structure

Les phases MAX tiennent leur nom de leur composition chimique $M_{n+1}AX_n$ ou M est un métal de transition des groupes IIIB a VIB (Ti, Cr, Zr, Nb, Hf,…..), A est un élément des groupes IIIA a VIA (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn…….) et X soit l'azote (N) ou le carbone (C) comme il peut être une combinaison des deux. La Figure 4 situe les principaux éléments constituant les phases MAX synthétisées jusque-là.

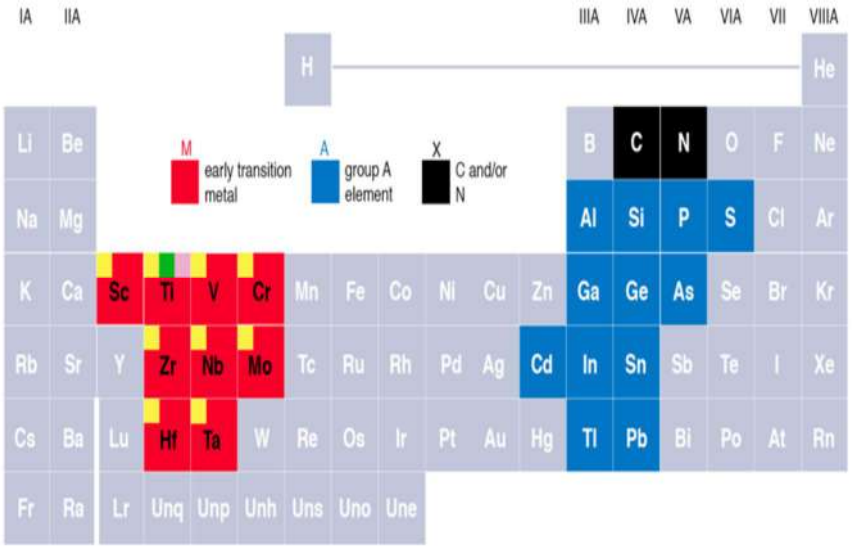


Figure 4: Eléments constituants des phases MAX

Pour les principales phases connues et étudiées, l'indice n varie de 1a 3. Les phases ainsi formées sont de types :

- M_2AX pour n=1 ou bien 211
- M_3AX_2 pour n=2 ou bien 312

- M_4AX_3pour n= 3ou bien 413.

Durant les dernières années, d'autres phases de type MAX, de structures plus Complexes sont synthétisées et l'indice n prend des valeurs de 1 à 6 **[36].**

Les phases MAX présentent une structure lamellaire a maille hexagonale dont le groupe d'espace est P63/mmc.

Leur maille élémentaire est schématisée sur la Figure 5 pour les phases de type 211, 312 et 413. La structure cristalline des phases MAX peut être décrite simplement par de empilements d'octaèdres M_6X sépares par des plans d'atomes A. Dans les octaèdres de M_6X, l'élément X occupe les sites octaédriques. La Figure 5 montre que les trois structures sont différentes par le nombre de couches d'octaèdres (formes chacun de 2 plans d'atomes rouges M) séparant les couches A (atomes bleus, A). Dans la structure 211, entre deux plans successifs de A, on compte un octaèdre (c'est-a-dire 2 plans de M contenant 1 plan de X) tandis que pour la structure 312, le nombre d'octaèdres est de 2 (c'est-a-dire 3 plans de M contenant 2 plans de X) entre deux plans A. Pour la structure 413, le nombre d'octaèdres est de 3 (c'est-a-dire 4 plans de M contenant 3 plans de X) entre deux plans A.

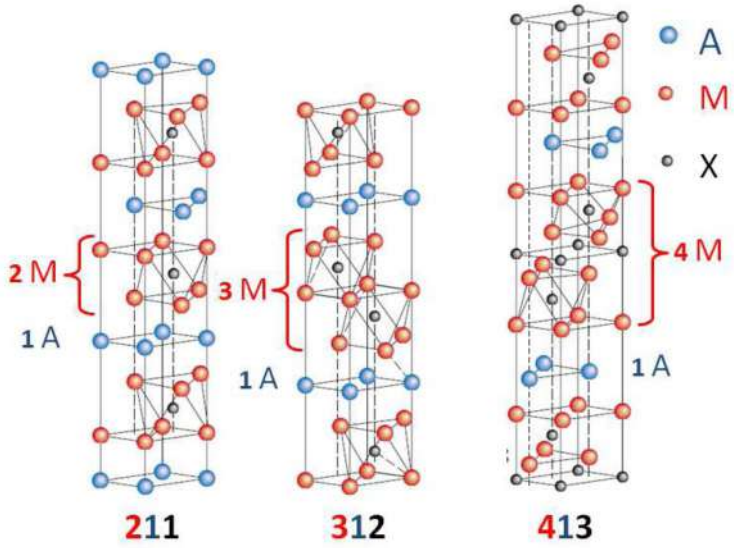


Figure 5 : Les trois mailles élémentaires des trois structures (211, 312 et 413 des phases MAX).

II.3 Synthèses

Les techniques de synthèse des phases MAX peuvent être regroupées en deux grandes familles principales :

1. Synthèse d'échantillons massifs polycristallins ou monocristallins.

2. Synthèse de films minces.

Les échantillons massifs de phases MAX sont principalement obtenus à partir de la métallurgie des poudres en employant plusieurs méthodes : (1) le frittage par plasma (Spark Plasma Sintering SPS) **[37],** la compression isostatique à chaud (hot isostatic pressing HIP), le frittage sans pression (Pressureless Sintering PS) **[38],** ou le coulage barbotine (Slip Casting SC) [39]. Les films minces quant à eux, peuvent être fabriqués par dépôts physiques (PVD Physical Vapor Deposition) **[40-41],** chimiques (CVD Chemical Vapor Deposition) **[42-43],** en phase vapeur ou bien encore grâce à des réactions de synthèse à l'état solide (Solide-state réaction synthèses) **[44-45].**

II.4 Propriétés et applications

Généralement, les phases MAX se distinguent par leur dualité métal-céramique ce qui leur permet de combiner à la fois quelques-unes des meilleures propriétés des matériaux métalliques et céramiques. Leur comportement métallique est nettement différent des matériaux binaires associés (MX) non lamellaires.

II.5 Matériaux MXènes

Les MXènes sont synthétisés par exfoliation de l'élément A de la phase MAX.

La première synthèse a été menée en 2011 par Naguib et al. **[46]**. Au cours de cette synthèse, une poudre de phase MAX Ti_3AlC_2 a été immergée dans de l'acide fluorhydrique concentré (HF) afin d'éliminer l'aluminium. La suspension finale a ensuite été lavée à l'eau ultra-pure via plusieurs cycles de centrifugation jusqu'à ce que le pH du surnageant soit autour de 6. La poudre finale a été filtrée et séchée.

Le MXènes $Ti_3C_2T_x$ synthétisé est sous forme d'empilement de plusieurs couches appelées « multicouches ». L'élimination de l'aluminium s'explique par les forces de liaisons anisotropes en jeu dans les phases MAX.

En effet, les liaisons M-A sont plus faibles que les liaisons M-X expliquant pourquoi l'aluminium (A de la phase MAX) peut être facilement éliminé, conduisant à la formation de feuillets $M_{n+1}X_n$ liés entre-deux par des liaisons faibles de type hydrogène et/ou Van der Waals. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** reporte des images MEB obtenues avec la phase MAX Ti_3AlC_2 et le MXènes correspondant, à savoir $Ti_3C_2T_x$. Le caractère 2D de ce matériau peut être clairement observé.

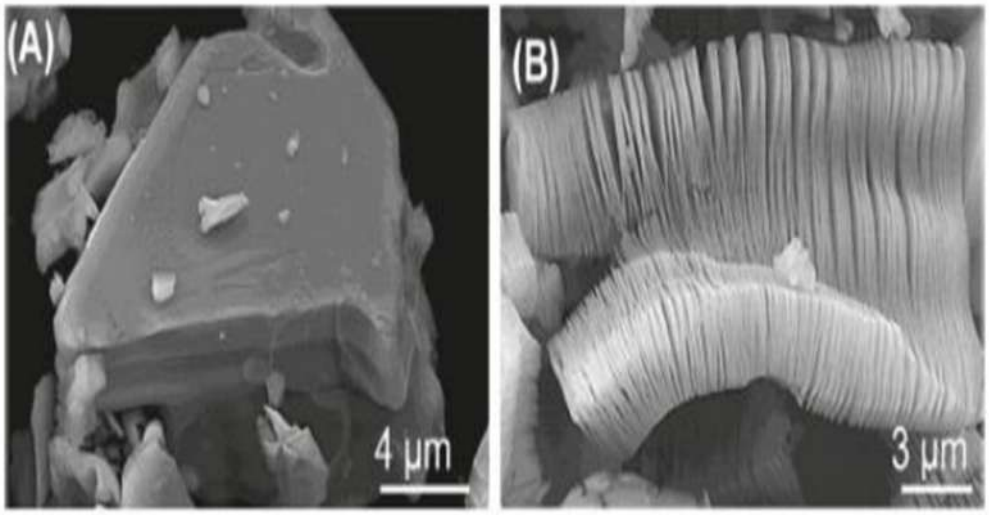


Figure 6: (A) Particules de Ti_3AlC_2 avant traitement (B) Particules de Ti_3C_2Tx après exfoliation d'Al par traitement HF [51].

Depuis la synthèse des MXènes à partir de la voie HF, d'autres milieux exfoliants ont été étudiés afin notamment de pallier l'utilisation du HF aqueux, connu pour sa dangerosité. Non seulement, ces nouveaux milieux permettent de s'affranchir de l'utilisation de HF, mais dans certains cas, ils modifient aussi la nature des groupements terminaux, les propriétés structurales, macrostructurales et électroniques des MXènes formés.

Parmi ces milieux, il est possible de citer ceux permettant la formation de HF in-situ tels que LiF/HCl **[55],** NH_4HF_2 **[47]**, CoF_x/HCl **[48]** ou encore FeF_3/HCl **[58].**

L'objectif de cette partie est donc de présenter les principales propriétés des MXènes enivrementales étudiées à ce jour.

II.5.1 Propriétés des MXènes

Un grand nombre des propriétés des MXènes ont été étudiées, comme par exemple les propriétés électroniques **[49]**, diélectriques **[50-51],** magnétiques **[52]**, élastiques **[53],** thermoélectriques **[54]** ou optiques **[55].**

1. Propriétés bactéricides des MXènes

La compréhension des caractéristiques antibactériennes est un critère de réussite important pour l'application efficace du MXènes dans l'assainissement de l'environnement et le traitement de l'eau. L'activité antibactérienne des paillettes de Ti_3C_2Tx MXènes en solution colloïdale contre E. coli et B. Il a été conclu que le Ti_3C_2Tx peut être utilisé efficacement pour inhiber. L'activité antibactérienne du Ti_3C_2Tx MXènes a été comparée à celle de GO, pour les deux souches bactériennes. Le Ti_3C_2Tx MXènes a montré une activité bactéricide plus élevée que le GO (oxyde graphène). Bactérienne (a, b)), et les dispersions de Ti_3C_2Tx ont révélé une activité antibactérienne beaucoup plus forte que celle de GO. Contrairement au Ti_3C_2, Ti_2C MXènes n'a pas montré d'effets significatifs contre les bactéries gram-positives **[56].** Dans une étude séparée dans une autre étude, des feuilles de Ti_2C et Ti_3C_2 ont été synthétisées à partir de leurs précurseurs Ti_2AlC et de Ti_3AlC_2 MAX, respectivement, par gravure HF, et leurs bioactivités.

Ont été comparés contre des bactéries gram-négatives (E. coli) et gram-positives (Bacillus sp, S.aureus, et Sarcina) **[57].** Etant donné la composition chimique similaire du Ti_2C et du Ti_3C_2, il n'était pas clair si et comment la différence de stœchiométrie influencerait leur bioactivité.. La microscopie électronique à transmission (MET) a révélé que la distance entre les couches de Ti_2C était supérieure de 0,53 Å à celle de Ti_3C_2.un effet minime sur la croissance des souches gram-positives Bacillus sp. S. aureus et Sarcine et aucun effet bactéricide n'a été observé contre les bactéries E. coli. D'autre part, le Ti_3C_2

En conclusion, les changements dans la structure du MXènes à l'échelle atomique peuvent avoir joué un rôle clé dans l'évolution de la structure du MXènes

La membrane $Ti_3C_2T_x$ vieillie a montré une inhibition de la croissance des deux bactéries de plus de 99 %, bien plus élevée que celle de la membrane MXènes fraîche. Bactéries, bien plus élevée que celle des membranes fraîches recouvertes de MXènes, ce qui montre que l'oxydation partielle de la membrane$Ti_3C_2T_x$ est bénéfique pour augmenter les propriétés antibactériennes globales **[58].**

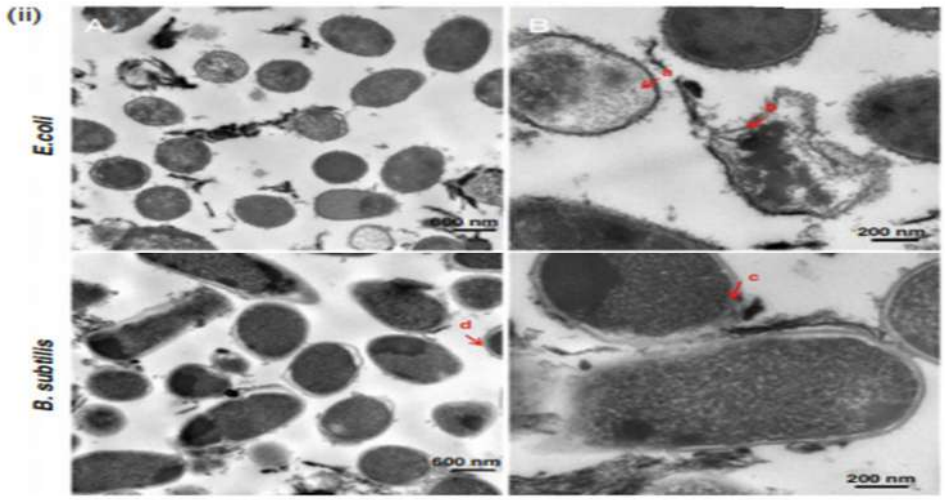


Figure 7 adsorbée autour des cellules et pénètrent dans les cellules (flèches a, c). (fleches à , c) [59]

II.6 Application des MXènes

L'adsorption environnementale et la dégradation catalytique. Les progrès réalisés sur diverses applications des matériaux à base de MXènes ont été examinés ; alors que seuls quelques un d'entre eux couvraient la remédiassions environnementale, la modification de surface de MXènes n'a jamais été mise en évidence. Dans cette section nous soulignons les avancées et réalisations récentes dans la modification de surface et les applications environnementales (telles que l'adsorption environnementale et la dégradation catalytique) des matériaux à base de MXènes. Les études actuelles sur la biocompatibilité et la toxicité des MXènes et des matières apparentées sont résumées dans les sections suivantes. Les défis et les orientations futures des applications environnementales des matériaux à base de MXènes sont également discutés et mis en évidence.

II.7 MXènes dans la séparation membranaire des polluants

La technologie de séparation par membrane est une voie pratique pour le dessalement et le traitement des eaux usées. Les membranes de dessalement et de traitement de l'eau idéale doivent avoir un flux élevé, une sélectivité élevée, une stabilité et une résistance à l'encrassement et aux produits chimiques de type chlore **[60].**

La membrane doit également être suffisamment mince avec une stabilité mécanique suffisante pour maximiser la perméabilité à l'eau avec un taux de rejet de sel constant. À

l'heure actuelle, les nanomatériaux de carbone 2D, tels que le graphène et l'oxyde de graphène (OG), sont des matériaux prometteurs dotés d'une capacité de tamisage moléculaire et ionique. Bien qu'adapté à de nombreuses applications, le flux des membranes OG est relativement faible en raison de l'espacement inter couche réduit sous pression. Ici, MXènes, avec la chimie de surface réglable et l'espacement entre les couches gérable, s'est avéré très pratique.

La membrane de traitement de l'eau à base de MXènes a été signalée pour la première fois par Ren et al. **[61].** La membrane a été produite à l'aide d'une méthode de filtration assistée par vide, où des nanofeuilles 2D $Ti_3C_2T_x$ MXènes ont été assemblées en une membrane autoportante. Contrairement au graphène ou au OG, le fort hydrophile du $Ti_3C_2T_x$ permet la présence d'intercalaire H_2O, ce qui favorise un flux d'eau ultrarapide. La membrane produite était non perméable aux cations avec des rayons d'hydratation plus grands que l'espacement intercouche MXènes ((comme Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+} et Al^{3+}) et les cations colorants méthylthioninium $^+$ (BM^+).

La membrane micrométrique proposée pourrait atteindre 37, 4 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1} de flux d'eau avec différentes capacités de tamisage en fonction du rayon d'hydratation et de la charge des ions cibles. Ding et al **[62].** Ont rapporté l'utilisation d'une membrane poreuse en MXènes, préparée par filtration sous vide avec des nanoparticules de $Fe(OH)_3$.

La membrane MXènes obtenue supportée sur un substrat d'oxyde d'aluminium anodique a montré une excellente perméabilité à l'eau de plus de 1000 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1} avec un taux de rejet de plus de 90 % pour les molécules de tailles supérieures à 2,5 nm. La performance de la membrane à base de MXènes était supérieure à d'autres membranes avec un taux de rejet similaire.

II.8 MXènes dans la dégradation photocatalytique des polluants

La dégradation photocatalytique des polluants organiques est une technologie prometteuse d'assainissement de l'environnement de sa pollution. À ce jour, plusieurs semi-conducteurs photoactifs, tels que Toi_2 **[63],** gC_3N_4 **[64],** et CdS **[65],** ont montré une activité prometteuse vers la photodégradation de divers polluants organiques. Bien qu'efficace, la recombinaison rapide du porteur de charge photoexcité dans ces photocatalyseurs à semi-conducteur unique limite leur application pratique.

Les MXènes peuvent servir de substrats uniques pour assembler des Co-catalyseurs avancés afin d'atténuer efficacement la recombinaison des porteurs de charge tout en

améliorant la dispersibilité et la capacité d'adsorption des photocatalyseurs. Mashtalir et al**[66]**. ont rapporté la première utilisation de MXènes pour la dégradation des colorants BM et BA 80 sous lumière ultraviolette (UV). En l'absence de lumière, les MXènes pouvaient adsorber 18 % de BM et aucun BA 80 jusqu'à 20 h, tandis que sous 5 h d'irradiation, 62 et 81 % de dégradation étaient respectivement atteints. La photo-activité, dans ce cas, était la conséquence directe du TiO_2 produit après oxydation superficielle partielle du $Ti_3C_2T_x$ MXènes.

II.9 Applications des MXènes dans l adsorption

II.9.1 Adsorption chimique des colorants

L'adsorption est la voie la plus prometteuse en raison de son faible coût et de son applicabilité préparative. La surface spécifique élevée, la surface chargée négativement, la structure en couches, les hauts hydrophiles ont reconnu les MXènes comme matériaux adsorbants idéaux pour éliminer les colorants.

En 2014 ; le groupe de Mashtalir signalés pour la première fois l adsorption des colorants, Ils sont utilisés le MXènes $Ti_3C_2T_x$ pour l'adsorption du BM **[67].**

Le rapport décrit les propriétés d'adsorption du ML-$Ti_2C_2T_x$ MXènes contre un colorant cationique et anionique, c'est-à-dire le BM et le bleu acide 80 (BA80), respectivement. Les résultats ont révélé que MB peut être lié de façon irréversible à $Ti_3C_2T_x$ (avec une capacité d'adsorption de ~ 39 mg g^{-1}), tandis que BA80 a montré une capacité d'adsorption négligeable vis-à-vis du MXènes. L'adsorption préférentielle du colorant cationique sur le colorant anionique a été attribuée aux interactions électrostatiques entre le colorant chargé positivement et la surface MXènes chargée négativement. Le comportement d'adsorption des colorants sur les MXènes traités aux alcalis a ensuite été étudié par **Wei et al. [68].**

Le MXènes vierge a été d'abord traité avec $ClCH_2COOH$ pour former un matériau MXènes modifié par un carboxyle (MXènes-COOH). Ensuite, le MXènes-COOH a été soumis au polythène polyamide (PEI) et au poly (acide acrylique) (PAA) par étapes pour créer un revêtement polymère bicouche autour du MXènes-COOH via un processus d'auto-assemblage sous interactions électrostatiques. Dans une autre étude**, Peng et al [69]**.

Le h-Ti_3C_{2a} atteint une capacité d'adsorption de BM élevée de 189 mg g^{-1}, tandis que le h-Nb_2C a montré une adsorption relativement plus faible vers BM et aucune capacité

d'adsorption vers l'orange de méthylène (OM). Cela pourrait s'expliquer par la masse atomique de Nb plus grande (92, 9) par rapport au Ti (47,8). **Cia et al. [70].**

En 2020 june et al, utilisé le MXènes comme un sonocatalyseur pour évaluer sa faisabilité pour le traitement de colorants organiques (c'est-à-dire les fibres de verre) sonocatalyseur afin d'évaluer sa faisabilité pour le traitement des colorants organiques (c'est-à-dire la charge positive du bleu de méthylène (BM) et la charge négative de l'acide), charge positive du bleu de méthylène (BM) et charge négative du bleu acide 80 (BA). Des conditions expérimentales spécifiques ont été menées par une série de facteurs tels que la fréquence des US, le pH de la solution, la température de la solution et l'existence d'un système hydroélectrique. Solution, la température de la solution et l'existence d'un promoteur ou d'un piégeur de radicaux hydroxyles. L'efficacité améliorée du traitement (ou les effets synergiques) avec le MXènes ont été calculés en utilisant des constantes cinétiques de pseudo-premier ordre. En particulier les eaux usées colorées contenants synthétiques pourraient causer le grave problème environnemental **Jun et Al [71].**

La méthode la plus efficace pour l'élimination des synthétiques des eaux usées a été l'adsorption, car elle est peu coûteuse, a une cinétique rapide, une opération simple et des sous-produits moins toxiques. Ces nanomatériaux sont généralement fabriqués par gravure chimique, où l'élimination de la couche « A » de la phase « MAX » est réalisée par gravure chimique. Sur la base de sur ces propriétés physico-chimiques, les publications récentes sur les nanomatériaux à base de MXènes utilisés comme adsorbants efficaces dans la l'élimination de colorants synthétiques, de métaux lourds et de radionucléides. D'adsorption en raison de leur capacité à avoir une cinétique plus rapide avec une plus faible quantité d'adsorbant, ce qui les rend plus rentables. A notre connaissance, il n'y a pas d'études systématiques sur l'élimination des colorants synthétiques.

1. Adsorption des métaux lourds

Les ions de métaux lourds sont les polluants environnementaux les plus dangereux en raison de leur nature non dégradable et persistante. Les toxicités à long terme des ions de métaux lourds sont efficaces même à de faibles concentrations, ce qui en fait des polluants à haut risque qui nécessitent une attention immédiate.

Les techniques actuellement utilisées qui sont considérées comme efficaces pour éliminer ces ions métalliques comprennent la précipitation chimique, la filtration, l'adsorption et l'électrodialyse **[72].**

Les MXènes et leurs dérivés avec des fonctionnalités de surface abondantes et de grandes surfaces sont considérés comme des adsorbants potentiels pour les cations de métaux lourds. Plusieurs rapports indiquent que les MXènes ont une forte adsorption vis-à-vis de divers ions de métaux lourds. **Peng et al[73].**

Ont développé un $Ti_3C_2T_x$ fonctionnel 2D-Matériau MXènes par une méthode d'exfoliation et d'alcalinisation-intercalation pour l'adsorption des ions Pb. Le MXènes obtenu présentait un comportement préférentiel de sorption de Pb (II) en présence de cations concurrents tels que Ca (II)/Mg (II) à des concentrations élevées. Les données cinétiques ont confirmé que l'équilibre de sorption a été atteint en une courte durée de 120 s. Le MXènes pourrait atteindre une absorption efficace de Pb (II) avec une capacité de sorption de 4 500 kg d'eau.

La modélisation expérimentale et informatique a confirmé que le comportement de sorption repose principalement sur les groupes -OH et les sites Cr activés dans le MXènes, ce qui a facilité l'échange d'ions Pb (II).

Chapitre 03 : Matériels et méthodes

III matériel et méthodes

III.1 Matériel

III.1.1 Balance de précision :

Est une balance adaptée au travail en laboratoire. et plus de la fonction de base de pesage, la balance de précision est équipée de la fonction de comptage de pièces, qui permet de déterminer,

III.1.2 Système d'agitation :

Sur la plupart d'entre eux, un moteur électrique dont la vitesse est régulée électroniquement entraîne un disque ou un cylindre magnétique qui à son tour entraîne un barreau aimanté aussi appelé « turbulent ». La vitesse de rotation varie généralement de 60 à 1200 tours/minute. De marque IKAMAG REO.

Le colorant considéré dans cette étude est le bleu de méthylène (BM) (colorant cationique) de nom en nomenclature systématique 3,7-bis-phenazathionium, pris comme polluant modèle est utilisé sans aucune purification préalable. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités du colorant dans de l'eau distillée.

III.2 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans ce travail sont mentionnés ci-dessous dans le Tableau III-1 suivant :

Tableau III-2 : les produits chimiques ,réactifs , solvants

Les produits
-Eau distillée
-Solution d'acide chlorhydrique HCl,
D'hydroxyde de sodium NaOH
- chlorure ferrique (FeCl3)
-Aluminiums (Al)
- Bromure de potassium (kBr)
- Bleu Méthylène BM
- d'acide tartrique.

III.2.1 Adsorbant

Dans ce travail l'adsorbant $Cr_2C_2T_x$ a été préparé partir de la Phase MAX Cr_2AlC_2 aussi préparé au niveau du laboratoire de pavillon 19 départements mécaniques par frittage sous pression à haute température.

III.3 Synthèse de la phase MAX Cr_2AlC_2 :

Mode opératoire :

Les échantillons de Cr_2AlC ont été préparés par frittage sous pression des poudres d'Al (taille de particule : - 44 micromètre, pureté de 99,5 %), de Cr (taille de particule : -44 micromètre, pureté de 99,5 %) et de C (taille de particule : -44 micromètre, pureté de 99 %) avec un rapport molaire de {Cr =2, Al=1, C=1}. Les poudres de départ ont été mélangées pendant 24 h, puis pressées à froid dans un moule en acier inoxydable à 20 MPa pour former des compacts d'un diamètre de 20 mm et d'une hauteur d'environ 5 mm. Les compacts ont été placés dans un creuset en aluminée et ont été chauffés dans un four sous vide pendant 1h à **1300°. [74]**

III.4 Préparation de $Cr_2C_2T_x$

Le MXènes $Cr_2C_2T_x$ a été préparé par dissolution sélective d'Al à partir de la phase MAX par lixiviation chimique.

III.4.1 Lixiviation d'Al par FeCl3/Acide tartrique :

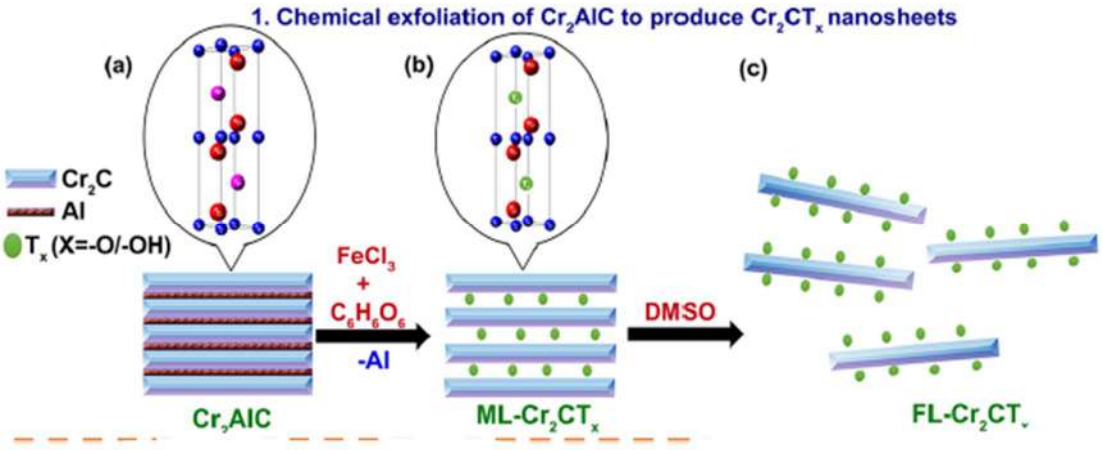
Dans ce travail nous avons suivi la méthode de Bhuvaneswari Soundiraraju **[74].**

1 g de Cr_2AlC a été immergé dans une solution de chlorure ferrique (FeCl3) préparée avec 1,15 g de $FeCl_3$ dans 10 ml d'eau déminéralisée suivi d'une sonication pendant 5 min.

De l'acide tartrique dissous dans 10 ml d'eau désionisée a ensuite été ajouté au mélange suivi d'une sonication pendant 3 h. La réaction a été effectuée dans l'obscurité.

Au bout de 3h, le mélange est centrifugé 5 min à 3500 tr/min et le surnageant est éliminé. Le sédiment a ensuite été prélavé avec de l'acide tartrique (5 ml de solution d'acide tartrique à 4 %) suivi d'une centrifugation, et le surnageant a été jeté.

Ce processus d'addition d'acide tartrique et de centrifugation a été répété quatre fois, suivi d'un lavage à l'eau désionisée jusqu'à ce que le surnageant atteigne un pH neutre. Le sédiment ainsi obtenu après lavage à l'eau a été filtré sous vide et séché sous vide à 70°C pendant 0,5 h pour obtenir plusieurs couches -Cr_2CTx. [75]



a) Illustration du précurseur de phase Cr_2AlC MAX et représentation d'une maille élémentaire de Cr_2AlC,
b) Exfoliation de Cr_2AlC en plusieurs couches-Cr_2CT_x et représentation d'une cellule unitaire,
c) Délaminage de plusieurs couches-Cr_2CT_x pour produire une seule couche-Cr2CTx

Figure 8 : Lixiviation de Al de la phase MAX et exfoliation de Cr_2C en Cr_2CT_x

III.5 Caractérisation des MXènes :

III.5.1 Détermination de pHpzc :

Les propriétés acido-basiques des MXènes ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1992). [76]

Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique HNO_3 (0,01 M) et d'hydroxyde de sodium NaOH (0,01 M).

La solution à titrer (100 ml d'eau distillée contenant 0.5g de MXène) est dosé ensuite par HNO_3 ou NaOH. Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre (Hanna HI pH-211).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface. Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acidobasiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères [4, 5] :

$$[S - OH_2^+] \Leftrightarrow SOH + H^+ \qquad \textbf{Équation 9}$$

$$SOH \Leftrightarrow SO^- + H^+ \qquad \textbf{Équation 10}$$

Avec :

$$KA1 = [H^+].[SOH]/[S - OH_2^+] \qquad \textbf{Équation 11}$$
$$KA2 = [H^+].[SO^-]/[S - OH] \qquad \textbf{Équation 12}$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[S]tot = [S - OH_2^+] + [S - OH] + [S - O^-] \qquad \textbf{Équation 13}$$

Il est alors possible de déterminer le pHpzc qui est le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle.

$$pHpzc = {}^1/_2\,(pka1 + pka2) \qquad \textbf{Équation 14}$$

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q_S :

$$Q_S = \frac{(C_a - C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \qquad \textbf{Équation 15}$$

Où les paramètres suivants représentent :

QS : Charge de surface en $mol.g^{-1}$.

Ca : Concentration d'acide ajoutée en $mol.L^{-1}$.

Cb : Concentration de base ajoutée en $mol.L^{-1}$.

m : Prise d'essai en g.

Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q_S = \frac{(C_a + [OH^-] - [H^+])}{m} \qquad \textbf{Équation 16}$$

$$Q_S = \frac{(-C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \qquad \textbf{Équation 17}$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH.

III.5.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X des poudres a été élaborée a CRTI Cheraga.

Principe

La base de la méthode de DRX est l'interaction de la matière avec un rayonnement X de longueur d'onde (λ=200nm), cette longueur d'onde est la distance interatomique de l'échantillon. Les atomes réémettent une partie du faisceau incident dans des directions de l'espace spécifiques de la structure de l'échantillon, si ce dernier est un cristal ordonne **[**P.Gravereau, 2012**].** Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de ***Bragg*** qu'on peut ensuite associer chaque pic a un plan atomique imaginaire.

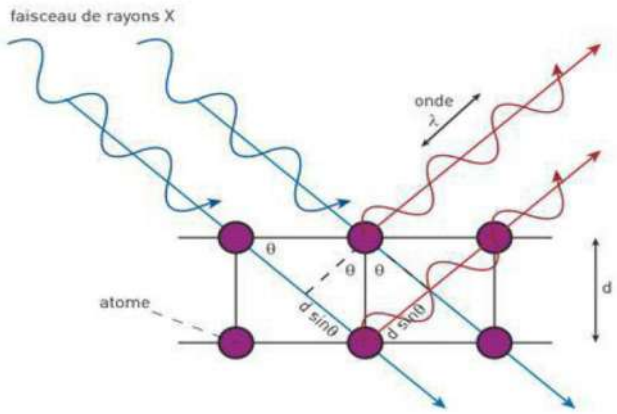


Figure 9: Principe de la diffraction des rayons X.

III.5. Spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible :

Les tests d'adsorption de colorant sur le MXènes Cr_2CTx ont été menés sur le BM pris comme modèle de colorant cationique. Le dosage de BM dans les solutions aqueuses avant et après l'adsorption est facilement réalisable avec l'analyse par UV.

Principe du rayonnement UV :

Le rayonnement ultraviolet est un rayonnement invisible qui émet dans la gamme de longueur d'onde de 100 à 400 nanomètres (nm). Un nanomètre représente un milliardième de mètre. Il a une longueur d'onde plus courte que la lumière visible et contient plus d'énergie.

Application au dosage de BM :

Le BM est dosé par spectrophotomètre UV visible (SHIMADZU-1700) à la longueur d'onde appropriée λ= 400 nm situé au niveau du laboratoire de laboratoire technique d'analyse université Saad Dahlab 1.

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont doses au fur et à mesure de leur prélèvement.

Nous avons établi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution de BM.

III.6 Principaux facteurs influençant l'adsorption :

III.6.1 Cinétiques d'adsorption de BM sur les MXènes :

En systèmes discontinus, les cinétiques d'adsorption permettent, non seulement, d'évaluer les temps de pseudo-équilibre, mais aussi, les capacités de rétention de BM par les MXènes.

Cette étude cinétique est effectuée de la manière suivante :

Dans une série de flacons (capacité : 200 ml) en verre sombres fermés sont introduites des masses identiques (m = 0.1g) de MXène auxquelles sont ajoutés séparément des volumes identiques (V = 50 ml) de la solution de BM de concentration initiale (C0).

Le pH du milieu de tous les échantillons est contrôlé durant toute la durée de l'opération.

L'ensemble (Echantillons/Table oscillante Ikalabortechnik KS 501) est soumis à des agitations de 225 cpm (coups par minute) à la température ambiante (20 ± 2 °C).

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps allant de 5 min à 24 heures de contact. Les solutions de BM ainsi obtenues après séparation des mélanges (MXène/solution BM) sont analysées directement par spectrophotomètre UV Visible à la longueur d'onde appropriée.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau III-3 suivant : [71]

Tableau III-3 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude des cinétiques d'adsorption de BM.

Paramètres	Conditions
C_0 ($mg.L^{-1}$)	8
T (°C)	20±2
V (ml)	50
$m_{MXène}$ (g)	0.1
λ_{max} (nm)	311

III.6.2 Isothermes d'adsorption :

Les tests expérimentaux d'adsorption de BM ont été effectués sur les MXènes.

Le protocole adopté est le suivant :

Des masses de MXène variant de 0.01 à 0.1 g sont mélangées avec des mêmes volumes de la solution de BM (V = 50 ml ; C0 = 8 $mg.L^{-1}$) dans des flacons sombres et fermés à bouchons. Ceux-ci sont placés sur un agitateur à oscillations horizontales (Ikalabortechnik KS 501) fonctionnant avec une vitesse d'agitation 225 cpm pendant un temps de contact allant jusqu'à une durée de 24 heures.

Après 24 h d'agitation, les différentes suspensions utilisées ont été soumises à des séparations (solide/liquide) par filtration sur membrane de porosité 0,2 µm.

Les filtrats des différentes solutions utilisées sont analysés dans les mêmes conditions par spectrophotométrie UV-Visible à la même longueur d'onde λ_{max} = 311 nm.

III.6.3Effet du pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que celle de l'adsorbat.

La technique de traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, toute étude relative à l'optimisation de la capacité d'adsorption doit prendre en considération le comportement de l'adsorbat en fonction du pH.

Dans la présente étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de BM sur le MXène.

L'étude a été effectuée pour une concentration initiale de 8 $mg.l^{-1}$ et avec un temps de contact ou pseudo-équilibre optimisé de 24 h.

L'acidification et la basification du milieu a été réalisée en y additionnant soient quelques gouttes d'acide nitrique (0,1 M) soient quelques gouttes d'hydroxyde de sodium (0,1 M).

Pour cette présente étude, nous avons réalisés la modélisation de nos résultats expérimentaux par des régressions non linéaires à l'aide de logiciel Pro ORIGIN (version 8)



Figure 10: Photographies numériques montrant la photo du secoueur utilisé.

Chapitre 04 :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV Résultats et discussions

Nous présentons dans ce chapitre les différents résultats obtenus lors de cette étude.

IV.1 Analyse diffraction rayons X :

La phase Cr_2AlC et Cr_2CT_X : Les résultats de l'analyse de DRX ont montré que la phase Cr_2AlC a été obtenu avec une grande pureté, une trace de Cr_7C_3 était présente sous forme d'impureté, ce qui est inévitable dans la méthode de frittage sans pression utilisée pour la synthèse de la phase MAX (Cr_2AlC). Une fois la phase MAX est synthétisée, on procède à l'élimination de l'élément A (Al).

Afin de confirmer l'élimination complète de l'aluminium une analyse DRX a été réalisée sur un échantillon de MXene les résultats ont montré qu'il y a un décalage de la position du pic du plan de base (001) vers un angle inférieur de 2θ. Le résultat qu'observe une apparition des pics dans le plan (002) ce qui explique le remplacement de l'élément « A » par une terminaison de surface après l'attaque chimique.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par :

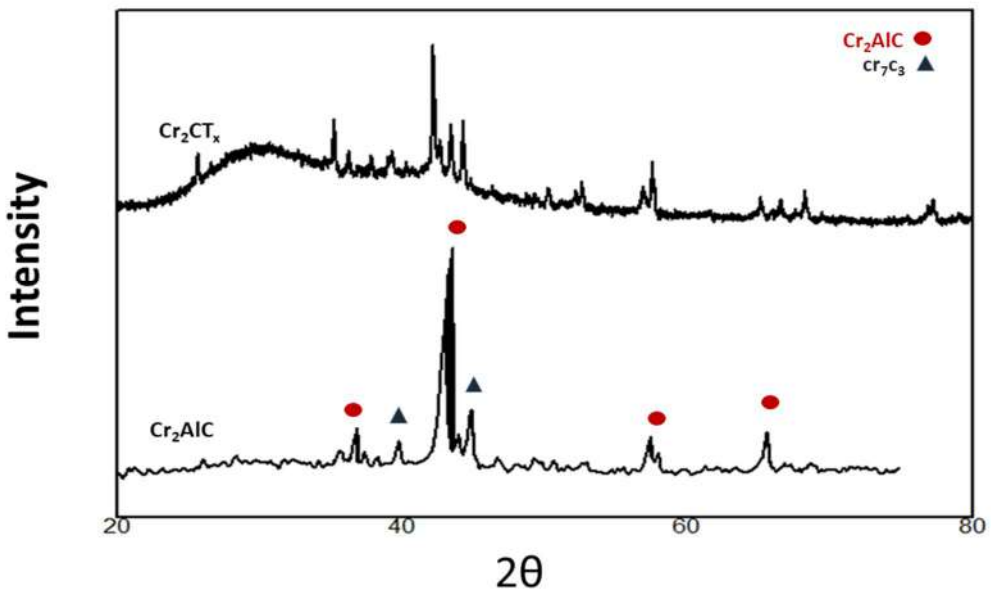


Figure 11 : Analyse DRX de la phase MAX Cr_2AlC et de son MXène Cr_2C

IV.2 La courbe d'étalonnage :

Avant d'entamer notre travail, nous avons déterminé en premier lieu la droite d'étalonnage donnant la densité optique en fonction de la concentration déterminer du colorant BM. (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**)

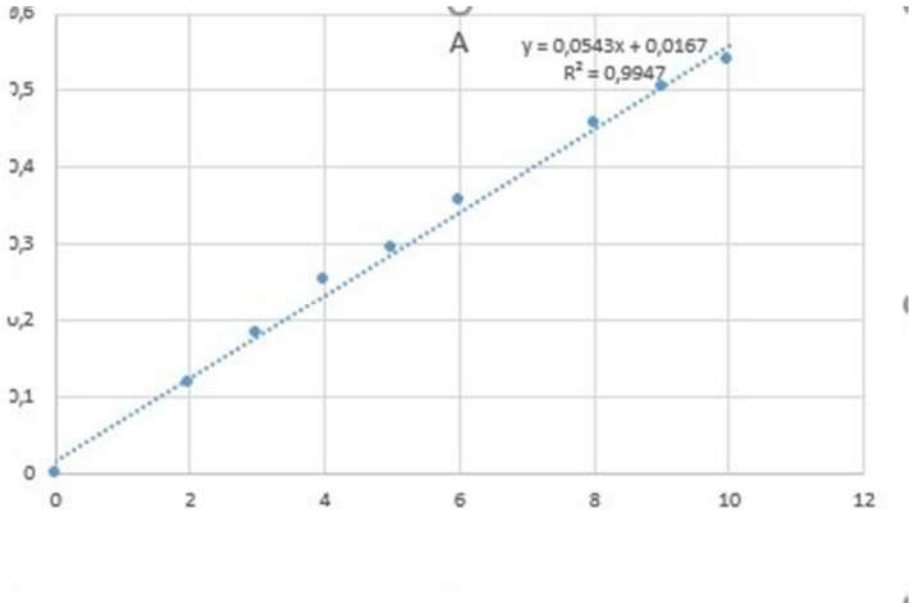


Figure 12 : Courbe d'étalonnage en fonction de concentration

IV.3 Determinination du point de charge nulle :

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le Solide existe avec un potentiel électrique neutre. Dans notre cas, le pHpzc permet de déterminer le comportements acide et /ou basique de la surface de notre adsorbant MXène. Le principe de cette méthode consiste d'abord à tracer la courbe q=f(pH), ensuite à déterminer le point d'interaction entre cette courbe et l'axe des abscisses ou la quantité Q (mol/g) est nulle (Q=0).

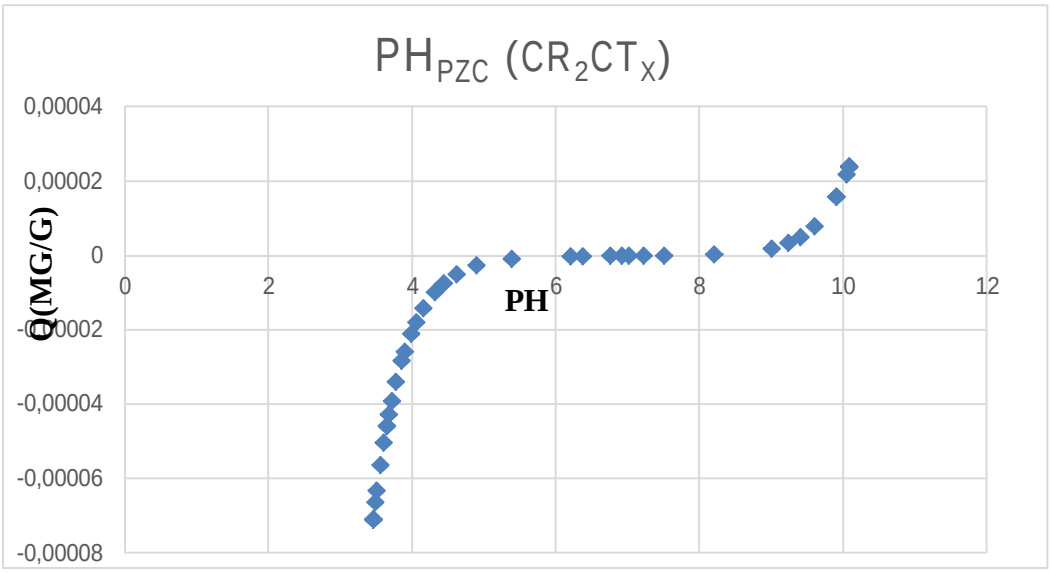


Figure 13 : courbes potentiométriques de Cr_2CT_x

L'examen de cette courbe potentiométrique de Cr_2CT_x Figure 13 montre que l'évolution de la charge de surface de L'adsorbant en fonction du pH donne des valeurs de pHpzc entre 6 et 8 (pHpzc ≈ 7). Ceci signifie que les charges de surface sont positives au-dessous de cette valeur et négatives lorsque le pH est supérieur à cette valeur.

IV.4 Etude de la cinétique d'adsorption :

La Erreur ! Source du renvoi introuvable. représente la Cinétique de l'adsorption de BM (colorant cationique) sur le charbon activé et le MXènes. Cr2c.

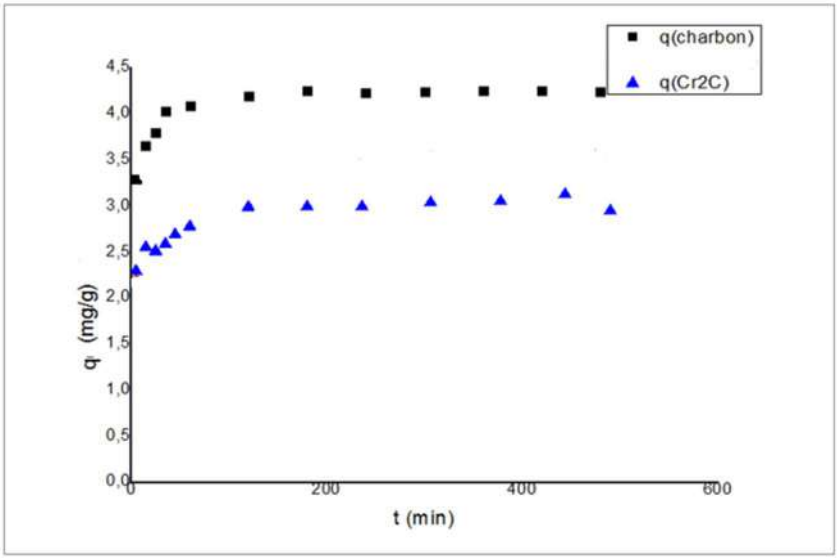


Figure 14 : Cinétique d'adsorption du BM sur le charbon activé et le MXènes

Nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout 2h d'adsorption de MB sur le charbon actif, et l'équilibre d'adsorption sur le MXènes est atteint après 2h.

IV.4.1 Modèle de pseudo deuxième ordre :

L'application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de BM par le MXènes à différentes concentrations initiales de BM est représentée dans la Figure . Nous remarquons que la courbe de cinétique d'adsorption du 1er possède une allure d'une droite.

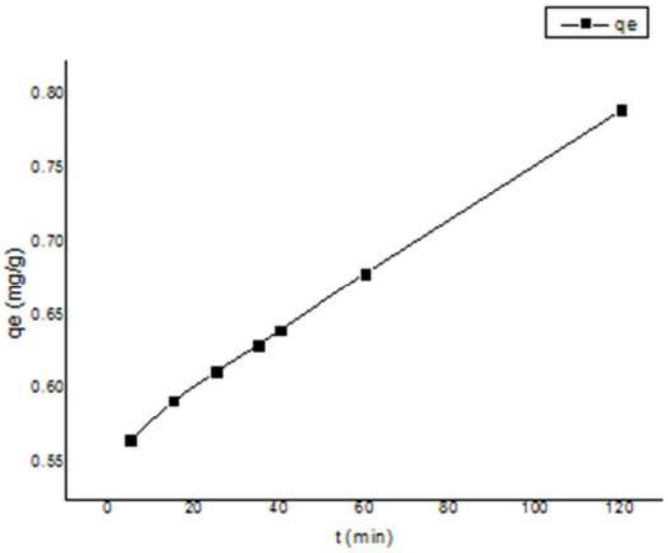


Figure 15 : Cinétique d'adsorption du premier ordre du BM sur le MXènes.

IV.4.2 Modèle de pseudo second ordre

L'application du modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre est représentée sur la Figure .

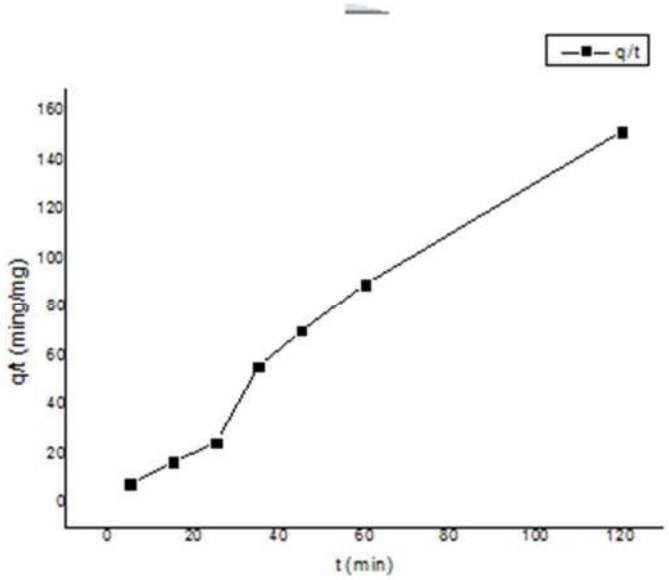


Figure 16 : Cinétique de pseudo-second ordre relatif à l'adsorption du BM par l'adsorbant MXènes.

Nous avons rassemblé les paramètres de l'application des deux modèles dans le Tableau IV-1

Tableau IV-1 : Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du colorant BM sur le MXènes.

premier order	pseudo-deuxième order
Y=0.0019x+0.562 $K_{1=}$0.0019 min -1 q=0.562 mg/g R_1^2=0.9985	Y=1.02971x+3.0713 $K_{2=}$1.2971 (L/mg .mn) q=3.0713 mg/g R_2^2=0.9731

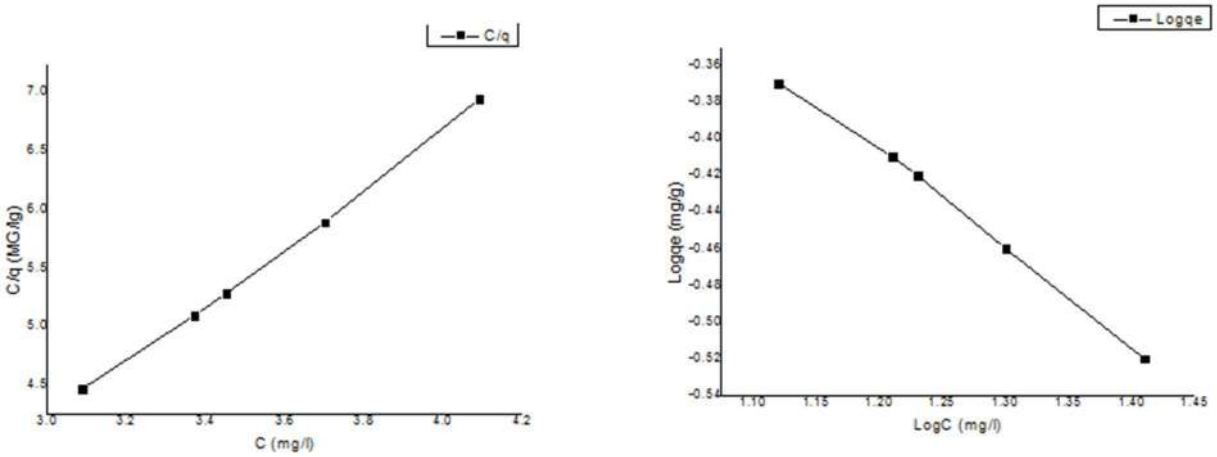
Nous remarquons que l'adsorption du BM par MXènes augmente en fonction du temps jusqu'à 120 min puis nous constatons un palier d'adsorption qui montre que l'équilibre est atteint au bout de 40%.

La Erreur ! Source du renvoi introuvable. donne les résultats de l'application du modèle cinétique de premier ordre relatif à l'adsorption du colorant BM sur le MXènes. Les valeurs calculées des quantités adsorbées q_e, les constantes de pseudo premier ordre K_1 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le **Tableau** IV-1. Au vu de ces résultats, il apparait que les valeurs de R^2 sont élevées et sont toutes de l'ordre de 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-deuxième ordre. Les résultats de modélisation montrent clairement une légère différence entre les valeurs expérimentales des quantités adsorbée et les valeurs théoriques obtenus par le modèle pseudo premier ordre, ceci confirme encore que la cinétique d''adsorption de bleue de méthylène est de second ordre.

IV.5 Modélisation des isothermes du BM par le MXénes

Dans la littérature de nombreux modèles d'isothermes sont disponibles. Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les modèles les plus fréquemment utilisés pour décrire les données expérimentales d'isotherme d'adsorption, en raison de leur simplicité.

Les résultats de la modèle linéaire des isothermes d'adsorption sont représentés en termes de valeurs liées aux paramètres caractéristiques de chaque modèle et Nous les présents dans le tableau de ci-dessous. Annexe 3



A. Modèle de Langmuir B. modèle de Freundlich

Figure 17 : Modélisation des isothermes d'adsorption sur le MXènes par les modèles Langmuir(A) et Freundlich (B)

Les paramètres calculés des deux modèles sont regroupés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Paramètres d'adsorption du colorant BM sur le MXènes le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Modèle de Langmuir A	Modèle de Freundlich B
Y= 2.04815x-3.25 K_l= 2.48 q_l= -3.25 mg/g 4 R^2=0.997	Y= 0.052x+0.2209 K_f= 0.052 q= 0.2209 mg/g R^2= 0.996

La Figure 17 : Modélisation des isothermes d'adsorption sur le MXènes par les modèles Langmuir(A) et Freundlich (B)représentent les différents résultats des isothermes qui sont donnés Tableau IV-2 sous forme de courbes exprimant la quantité adsorbée de BM en fonction de sa concentration dans la solution.

A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés Tableau IV-2 et la Figure on observe que les modèles linéaires représentent bien les isothermes du BM sur le MXènes avec un R =0.99 et en particulier le modèle de Langmuir.

Nous confirmons que le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes d'adsorption du BM sue le MXènes.

IV.6 Etude de l'effet du pH :

La Figure présente l'effet du pH initial de la solution sur la capacité d'adsorption de BM par le MXènes.

A partir de le Figure nous observons une augmentation de la quantité adsorbée du BM lorsque le pH de la solution Augmente.

L'effet de ce facteur sur l'évolution de la capacité d'adsorption a été analysé sur une gamme de pH allant de 3 à 10 y compris le pH normal (pH= 6,8) de la solution colorée de bleu de

méthylène. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.1 g de la poudre de Cr_2C à 100 ml de la solution du bleu de méthylène

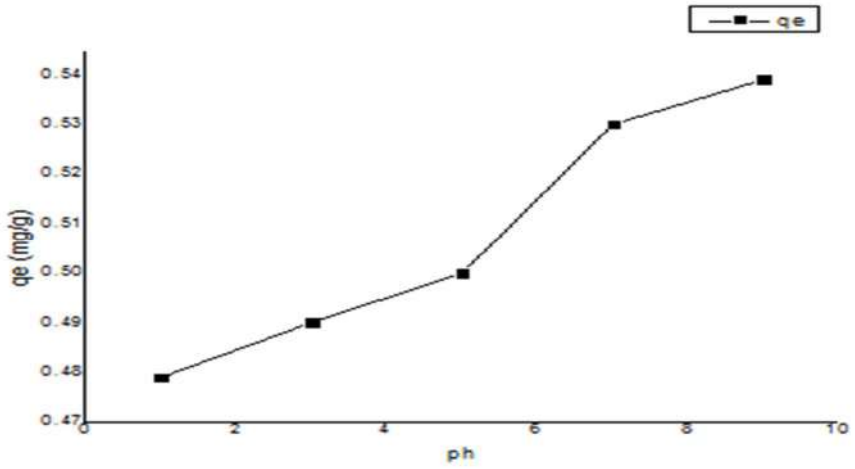


Figure 17 : l'effet de pH sur la capacité d'adsorption de BM par le MXènes

- Dans le domaine **pH <5** la capacité d'**adsorption** dans le caractère acide est faible. Car en milieu acide, il y a des interactions électrostatiques attractives entre la surface positive du MXènes et les cations organiques de BM, ce qui augmente davantage l'adsorption de BM en milieu acide est dû aussi au phénomène de compétition d'adsorption entre les cations organiques B+ et les protons $H_3O^{+,}$ présents dans la solution. Avec l'accroissement du pH, il y a réduction de la répulsion des charges et donc augmentation du pourcentage d'adsorption et de la capacité d'adsorption du MXènes .
- Dans le domaine **pH >5** la capacité de l'adsorption dans le caractère basique est élevée.
- La quantité adsorbée dans le domaine des pH étudié s'explique par le fait que lorsque le pH est inférieur au pHpzc (pHpzc = 7), la surface des MXenes est chargée négativement et les molécules de MB en solution sont chargées positivement. Des interactions électrostatiques entre les charges différentes car la surface de MXene devient de plus en plus positive lorsque la solution devient de plus en plus basique

Conclusion

Dans ce projet nous nous sommes intéressés à l'étude de la revalorisation du matériau bidimensionnel à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux.

L adsorption du BM sur le MXènes a été très rapide. A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes : L'équilibre d'adsorption sur le MXène est atteint après 2h.

La modélisation mathématique des résultats nous a permis de conclure que : la cinétique d'adsorption est contrôlée par le modèle du pseudo second

ordre.

Les isothermes d'adsorption sur le MXène préparé sont de "type S". L'application des formes linéaires des différentes équations des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est applicable par rapport aux autres modèles étudiés. Le taux d'élimination et la quantité de BM par le MXènes augmente avec le pH de la solution. L'évolution de la charge de surface des adsorbants en fonction du pH donne des valeurs entre 6 et 8 (pHpzc=7).

T(min)	qe(mg/g)	T/qe(ming/mg)

Annexes

Annexe 1

Le tableau suivant représente les concentrations des solutions filles obtenues à partir de la solution mère de BM.

La lecture des absorbances a été faite grâce au spectrophotomètre UV-visible et les résultats sont représenté dans le tableau suivant :

Tableau 0-1: les résultats de uv

N° solution	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Absorbance	0.202	0.268	0.342	0.402	0.454	0.579	0.589	0.716	0.724

Annexe 2

Tableau 0-2: Etude de la cinétique d'adsorption premier ordre

T(min)	C(mg/l)	qe(mg/g)
5	4.334	0.566
15	4.077	0.592
25	3.873	0.612
35	3.783	0.63
40	3.470	0.64
60	3.171	0.679
120	2.29	0.79

5	0.566	7.93
15	0.592	16.89
25	0.612	24.59
35	0.63	55.75
45	0.64	70.31
60	0.67	89.75
120	0.79	151.89.

Tableau 0-3:cinétique d'adsorption pseudo-deuxième ordre

Annexe 3

Tableau 0-4: Isotherme d'adsorption de Langmuir

Ce(mg/l)	qe(mg/g)	Ce/qe(mg/lg)
3.088	0.691	4.469
3.37	0.662	5.093
3.455	0.654	5.282
3.70	0.629	5.891
4.09	0.590	6.945

Tableau 0-5: Isotherme d'adsorption de Freundlich

Ce(mg/l)	qe(mg/g)	Ln qe	lnCe
3.088	0.691	-0.37	1.12
3.37	0.662	-0.41	1.21
3.455	0.654	-0.42	1.23
3.70	0.629	-0.46	1.30
4.09	0.590	-0.52	1.41

Annexe 4

Tableau 0-6: Effet du pH

pH	C(mg/g)	qe(mg/g
1	5.166	0.483
3	5.058	0.491
5	4.91	0.509
7	4.83	0.516
9	4.801	0.519

Références

[**1**] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, «Fundamentals**».**

[**2**] Laurette S. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et Nglycosylation Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, (2004).

[3]Colombani-Bosinco S. 1997 « Elimination du chrome hexavalent par adsorption etadsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux ». Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour.

[4] Naib.N. (2006), ètude du procèdè d'adsorption du phénol sur charbon actif à base degrignon d'olive, modélisation par les plans d'expériences, mémoire de magister ; université M'Hamed bougara, boumerdes

[5]Bendiaf.H, Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisee par la maghemite. Master Science Séparative et Environnement UABBT. p. 12

[6] Ettlili Nabil procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dyoxide de carbone en post- combustion) mémoire doctorat –- Ecole Nationale Supérieure des Industrie Chimique – Mars 2008

[7] Dąbrowski. A, P. Podkościelny, Z. Hubicki, Barczak.M. « Adsorption de phénol par activité carbones », a critical revie. Chemosphere 58,1049-1070.(2005)

[8] T.N.T. Phan, M. Bacquet, Morcellet.M, 2000. « le removal de organique pollutants d'eau using nevelle silicasupported beta-cyclodextrin et la sorption capacités vis-à-vis des composés organiques », Journal of Inclusion Phenomena. Macrocyclique chimique 38,345-359.(2000)

[9]Banat.M, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant. « Décoloration microbienne des effluents contenant des colorants textiles », une revue. Technologie des bioressources 58, 217-227. (1996)

[10] Babel.S, Kurniawan.T.R. « Adsorbants à faible coût pour l'absorption de métaux lourds à partir d'eau contaminée », une revue. Journal des matières dangereuses 97, 219-243. (2003)

[11] Crini.G, Badot.P.M. « Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées», Ed : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 353 p. (2007)

[12] Mouaziz.S , Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bisimidazolium. Application à l'adsorption du bleu Telon, master, universite abobekr belkaidtlemcen, 2012.

[13] Elabed.A, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Mémoire de Master, Université d'Agdal, Maroc, 2007

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

[15] Giles.C.H, Smith.D, A général traitment et classification de soluté adsorption. Journal of Colloïde et Interface Science 47 (1974) 755-765.

[16]Dabrowski.A, Podkoscielny.P, Hubicki.Z, Barczak.M, adsorption des composés phénoliques par le charbon actif : une revue critique. Chemosphère 58 (2005) 1049-1058.

[17] Mead.J.A, Une comparaison des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin pour décrire les propriétés d'adsorption du phosphate du sol, Australian Journal de Soil Research, 19, pp 333-342, 1981.

[18] Akou.N, Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillage de la cote de Bejaia, Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, 2010

[19] Hanna.K, Belaid.DJ, Adsorption du Chrome VI par les microsphères à base de polyether sulfone modifiées par l'Aliquat-336, Mémoire de Master, Université de Bejaia Algérie, 2017.

[20] Chila. L, Yahiaoui. K, Etude d'une électrode à pâte de carbone modifiée par des oxydes (CuO, NiO et CuNiO) : Application comme capteur pour la détermination de l'acide urique. Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2016.

[21] Zarrouki.M, Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France, 1990.

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

[23] Lulu Zhao, Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbantsd'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dansun gel d'alginate, université Limoges, 2016.

[24] DANIEL FUES. Encyclopédie Universalise. (2003) Les colorants.

[25] Cooper P., Color de l'effluent de la teinturerie, la société de Teinteurs et colleurs, (1995).

[26] CIRC, Organisation Mondiale De La Sante Agence Internationale De Recherche sur le cancer (1982).

[27] M.N. Ahmed, Ram R.N. Env. Polluât, (1992) : Ahmed MN, Ram RN **(1992) Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent. Environ Pollut 77:79–86**

[28] RODRÍGUEZ-REINOSO F. 1998. Le Role Des Materiaux Ateriaux Carbone Dans La Catalyse Hetrogene thèse ou article ou méoire

[29] Zawlotski. Guivarch. E. (2004) «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton». Application à la minéralisation des colorants synthétiques». Thèse de Doctorat, Université de Marne-La Vallée.

[30] BARCLAY .S. BUCKLEY C. (2000) « Guide de minimisation des déchets pour l'industrie textile ;un pas vers une production plus propre ».le groupe de recherche sur la polluttion,commission de recherche sur l'eau.

[31]Chaheb.N, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Master, Université Biskra 2016.

[32] Kizot.A, Etude De La Décoloration Du Bleu De Méthylène En Milieu Aqueux, Mémoire Master,Universite Annaba 2018.

[33] CREPY M.N (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle Hôpital Cochin.

[34] NOWOTNY, V. (1971) Structur chemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit denelementen C, SI, GE, SN. PROG. SOLID STATE CHEM. 5.

[35] JEITSCHKO.W, "Die Kristallstructur von MoAlB," Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, vol. 97, no. 5, pp. 1472–1476, 1966.

[36]BARSOUM.M.W, M.ALI, T.EL-RAGHY, T raitment et caracterisation de Ti_2ALC, Ti_2ALN et $Ti_2ALC0.5N0.5$

[37] Gao, N. F., Li, J. T., Zhang, D. et Miyamoto, Y. (2002) Synthèse rapide de Ti3SiC2 dense par frittage par plasma d'étincelle. J. Eur. Céram. Soc. 22, 2365-2370.

[38] Mingxing, A., Hongxiang, Z., Yang, Z., Zhaoyun, T., Zhenying, H., Zhili, Z. and Shibo, L. (2006) Synthese de Ti3AlC2 Poudres utilisant du Sn comme additif. Confiture. Céram. Soc. 89, 1114-1117.

[39] Sun, Z., Li, M., Hu, L., Lu, X. and Zhou, Y. (2009) Chimie de surface, comportement de dispersion et coulée par glissement des suspensions Ti3AlC2. Confiture. Céram. Soc. 92, 1695-1702.

[40] Walter, C., Sigumonrong, D. P., El-Raghy, T. et Schneider, J. M. (2006) rs un dépôt de grande surface de Cr_2AlC sur l'acier. Films solides minces 515, 389-393.

[41] Wilhelmsson, O., Eklund, P., Högberg, H., Hultman, L. and Jansson, U. (2008) Caractérisation structurale, électrique et mécanique de couches minces V–Ge–C pulvérisées par magnétron. Acta Mater . 56, 2563–2569

[42] Goto, T. and Hirai, T. (1987)) Déposé chimiquement en phase vapeur Ti3SiC2. Mater. Res. Bull. 22, 1195–1201.

[43] Nickl, J. J., Schweitzer, K. K. aet Luxenberg, P. (1972) Gasphasenabscheidung im system Ti Si C. J. Common Met. 26, 335–353.

[44] Tsukimoto. S., Nitta, K., Sakai, T., Moriyama, M. and Murakami, M. (2004) Corrélation entre les propriétés électriques et les microstructures interfaciales des contacts ohmiques à base de TiAl avec le 4H-SiC de type p. J. Electron. Mater. 33, 460-466.

[45] Veisz, B. et Pécz, B. (2004) Contacts Al–Ti dépendant de la polarité sur 6H–SiC. Appl. Le surf. Sci. 233, 360-365.cts to 6H–SiC. Appl. Surf. Sci. 233, 360–365.

[46] Cai, X., Luo, Y., Liu, B. et Cheng, H.-M. (2018) Dispersions de matériaux 2D et leurs applications. Chem. Soc. Rév. 47, 6224-6266..

[47].Halim, J., Lukatskaya, M. R., Cook, K. M., Lu, J., Smith, C. R., Näslund, L.-Å., May, S. J., Hultman, L., Gogotsi, Y., Eklund, P., et al. (2014) Films minces épitaxiaux de carbure de titane bidimensionnel conducteur transparent. Chem. Mater. 26, 2374-2381.

[48]Cockreham, C. B., Zhang, X., Li, H., Hammond-Pereira, E., Sun, J., Saunders, S. R., Wang, Y., Xu, H. et Wu, D. (2019nhibition de la formation d'impuretés AlF3•3H2O dans la synthèse de Ti3C2Tx MXènes dans un environnement de gravure unique CoFx/HCl. ACS Appl Energy Mater 2, 8145–8152.).

[49] Magnuson.M, Mattesin.Mi, Wilhelmsson.O, Emmerlich.J, Palmquist.J.P, Ahuja.S.L, Hultman.L, Eriksson.R, et Jansson.U. Liaison chimique dans T I_4SIC_3etude par la spectroscopie d'émission de rayons x mous et théorie des premier. PHYS. TOUR. B 74, 205102 NOV (2006)

[50] E.H. Kisi, J.A.A. Crossley, S. Myhra, et M.W. Barsoum. Structure Et Chimie Crustale De Ti3SIC2. Journal De Physique Et Chimie Des Solides 59(9), 1437 – 1443 (1998)

[51] Myhra.S, Crossley.J.A.A, et Barsoum.M.W. ; Cristal-Chimie des phase carbure /nitrate chouches T i_3ALC_2 ET Ti_4ALN_3 Caractérisation par XPS. Journal de physique et chimie des solides 62(4), 811 – 817 (2001).

[52] Medvedeva.N.i, Novikov.D.L, Ivanovsky.A.L, Kuznetsov.M.V, et Freeman.A.L Propriérites Électriques des solutions solides a base De TI_3SIC_2. Phys. Tour. B 58, 16042–16050 DEC (1998).

[53]Hug G, Eklund.P, et Orchowski.A. Dépendance de l'orientation des spectres de perte d'énergie électronique et des fonctions d'électroniques De T i_3SiC_2 et Ti_3ALC_2. Ultramicroscopie 110(8), 1054 – 1058 (2010).

[54] Bugnet.M, Jaouen.M, Mauchamp.V, T. Enquête expérimentale et Premiers Principes de l'anisotropie de la structure électronique du Cr_2ALC. Phys. Tour. B 90, 195116 NOV (2014).

[55] Mauchamp.V, Bugnet.M, Chartier.P, Cabioc'h.T, M. Jaouen, Vinson.J, Jorissen.K, et . REHR.J.J. Interjeu entre les effets de plusieurs Corps et les transferts de charge dans l'excitation Cr_2ALC Bulk Plasmon. Phys. Tour. B 86, 125109 SEP (2012).

[56] Jastrz¸ebska, A., Karwowska, E., Basiak, D., Zawada, A., Ziemkowska, W., Wojciechowski, T., et al. (2017). Activité biologique et propriétés de biosorption du Ti2C étudiées par potentiel zêta et SEM. Journal international des sciences électrochimiques, 12, 2159-2172

[57] Jastrz¸ebska, A. M., Karwowska, E., Wojciechowski, T., Ziemkowska.W, Rozmysłowska, A., Chlubny, L., et al. (2019). La structure atomique des MXènes Ti_2C et Ti3C2 est responsable de leur activité antibactérienne envers les bactéries E. coli. Journal de Matériels Engineering et Performance, 28 (3), 1272-1277

[58]] Rasool, K., Mahmoud, K. A., Johnson, D. J., Helal, M., Berdiyorov, G. R., & Gogotsi, Y. (2017Membrane antibactérienne efficace à base de nanofeuillets bidimensionnels Ti3C2Tx (MXene). Rapports scientifiques, 7 (1), 1598.

[59] Rasool, k, Helal, M ; Ali., Ren, C, E, Gogotsi,Y., & Mahmoud , K ,A (2016) Antibactérien

[60] Babu.B, B. Akkinepally, J. Shim, K. Yoo, Ceram. Int. 45, 15178 (2019)

[61] SN Jumble, KP Ghoderao, RB Kale, Rés. Chem. Intermédié. 45 , 1381 (2018)

[62] Gao.Y, L. Wang, A. Zhou, Z. Li, J. Chen, H. Bala, Q. Hu, X. Cao, Mater. Lett. 150 , 62 (2015)

[63] PS Goh, AF Ismail, Dessalement 434 , 60 (2018)

[64] CE Ren, KB Hatzell, M. Alhabeb, Z. Ling, KA Mahmoud, Y. Gogotsi, J. Phys. Chem. Lett. 6 , 4026 (2015)

[65] Ding.L, Y. Wei, Y. Wang, H. Chen, J. Caro, H. Wang, Angew Chem. Int. Éd. 56 , 1825 (2017)

[66] KM Kang, DW Kim, CE Ren, KM Cho, SJ Kim, JH Choi, YT Nam, Y. Gogotsi, HT Jung, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 , 44687 (2017)

[67]Shi.C, M. Beidaghi, M. Naguib, O. Marshaler, Y. Gogotsi, et S.J.L. Billinge. Structeur De Nanocristallin T i3C2 MXènes Utilisant La Fonction de distribution de Paires Atomique. PHYS. Tour. LETT. 112, 125501 MAR (2014).

[68] Harris.J.K, Bugnet.M, Naguib.M, Barsoum.M.W, et Goward.J.R. Mesure diecte des Groupes de terminison de surface et leur conectivite dans Le 2D MXènes V_2CT_X Par pectroscopie RMN. La revue de Chimie Phisique 119(24), 13713–13720 (2015]).

[69] Peng C, Wei P, Chen X, Zhang Y, Zhu F, Cao Y, Wang H, Yu H, Peng F. Ceram. Int. 2018 ; 44 :18886. doi:10.1016/j.ceramint.2018.07.124. [CrossRef] [Google Scholar]

[70] CF Carolin, PS Kumar, A. Saravanan, GJ Joshiba, M. Naushad, J. Environ. Chem. Ing. 5 , 2782 (2017

[71] Byung-Moon Jun a, Sewoon Kim a, Hojung Rho b, Chang Min Park c, *, Yeomin Yoon a, **Adsorption de colorants Ti3C2Tx MXene assistée par ultrasons : performances d'élimination etanalyses de mécanismes via la diffusion dynamique de la lumière Chemosphere2020

[72] Peng.Q, Guo.J, Q. Zhang, J. Xiang, B. Liu, A. Zhou, R. Liu, Y. Tian, J. Am. Chem. Soc. 136 , 4113 (2014)

[73] Peng C, Wei P, Chen X, Zhang Y, Zhu F, Cao Y, Wang H, Yu H, Peng F. Céram. Int. 2018; 44 :18886.

[74] Soundiraraju, Bhuvaneswari, Raghavan, Rajeev, and George, Benny Kattikkanal. Chromium Carbide Nanosheets Prepared by Selective Etching of Aluminum from Cr2AlC for Hydrazine Detection. ACS Applied Nano Materials. ACS Applied Nano Materials 3(11), 11007-11016. 25-11-2020.

[75] Naguib, M. ; Kurtoglu, M. ; Presseur, V. ; Lu, J.; Niu, J.; Héon, M. ;Hultman, L.; Gogotsi, Y. ; Barsoum, M. W. BidimensionnelNanocristaux produits par exfoliation de Ti3AlC2. Av. Mater. 2011,23, 4248−4253.

[76] Kummert, R. and Stumm, W., “The surface complexation of organic acids on hydrous γalumina”, J. Colloid Interface Sci, V. 75, (1980), 373 – 385.