

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I

FACULTE DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace-Work-Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC
CHEMISTRY

**CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIES ET GEOSCIENCES**

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE, TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET FORMATION DOCTORALE CHIMIE ET APPLICATIONS
RESEARCH AND POSTGRADUATE TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE
LABORATORY OF APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY

Etude de l'adsorption du β -carotène contenu dans l'huile de palme brute par les argiles activées et imprégnées aux nanoparticules de fer.

THÈSE soutenue en vue de l'obtention du Doctorat/PhD en Chimie Inorganique

Option : Chimie Physique et Théorique

Par :

NGA Josiane Bertille

Matricule : 03T223

D.E.A en Chimie Inorganique

Devant le jury composé de :

Président : UPHIE CHINDJE

Florence Professeur Université

Yaoundé 1

Rapporteurs : NOAH NGAMVENG Professeur Université de Yaoundé 1

AVOM Jérôme Maitre de conférence Université de Yaoundé 1


Membres : NENWA Justin Professeur Université Yaoundé 1

BIKELE MAMA Désiré Professeur Université de Douala

MBEY Jean Aimé Maitre de Conférence Université de Yaoundé 1

ANNEE 2025



UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I Faculté des Sciences Division de la Programmation et du Suivi des Activités Académiques		THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I Faculty of Science Division of Programming and Follow-up of Academic Affairs
LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS	LIST OF PERMANENT TEACHING STAFF	

ANNÉE ACADEMIQUE 2024/2025

(Par Département et par Grade)

DATE D'ACTUALISATION 16 janvier 2025

ADMINISTRATION

1. **DOYEN** : OWONO OWONO Luc Calvin, *Professeur*
2. **VICE-DOYEN / DPSAA** : NDJIGUI Paul-Désiré, *Professeur*
3. **VICE-DOYEN / DSSE** : NYEGUE Maximilienne Ascension, *Professeur*
4. **VICE-DOYEN / DRC** : NOUNDJEU Pierre, *Maître de Conférences*
5. **Chef Division Administrative et Financière** : NDOYE FOE Florentine Marie Chantal, *Maître de Conférences*
6. **Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Scolarité DAARS** : AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

1- DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (44)

N°	NOMS ET PRÉNOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1.	BIGOGA DAIGA Jude	Professeur	En poste
2.	FEKAM BOYOM Fabrice	Professeur	En poste
3.	KANSCI Germain	Professeur	En poste
4.	MBACHAM FON Wilfred	Professeur	En poste
5.	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	NGUEFACK Julienne	Professeur	En poste
7.	NJAYOU Frédéric Nico	Professeur	En poste
8.	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste

9.	ACHU Merci BIH	Maître de Conférences	En poste
10.	BEBEE Fadimatou	Maître de Conférences	En poste
11.	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Chargée de Cours	En poste
12.	FONKOUA Martin	Chargé de Cours	En poste
13.	AKINDEH MBUH NJI	Maître de Conférences	En poste
14.	ATOGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
15.	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
16.	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	<i>Chef DAF / FS</i>
17.	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste
18.	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
19.	DJUIDJE NGOUNOUE Marceline	Maître de Conférences	En poste
20.	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste
21.	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	<i>VD/FS/Univ Ebwa</i>
22.	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
23.	KENGNE NOUEMSI Anne Pascale	Maître de Conférences	En poste
24.	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
25.	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
26.	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
27.	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste
28.	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	<i>Doyen FS / UDs</i>
29.	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
30.	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
31.	Palmer MASUMBE NETONGO	Maître de Conférences	En poste
32.	PECHANGOU NSANGOU Sylvain	Maître de Conférences	En poste
33.	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste

34.	BAKWO BASSOGOG Christian Bernard	Chargé de Cours	En poste
35.	ELLA Fils Armand	Chargé de Cours	En poste
36.	EYENGA Eliane Flore	Chargée de Cours	En poste
37.	FOUPOUPOUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
38.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
39.	MADIESSE KEMGNE Eugenie Aimée	Chargée de Cours	En poste
40.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
41.	MBOUCHE FANMOE Marceline J.	Chargée de Cours	En poste
42.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
43.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste
44.	WOGUIA Alice Louise	Chargée de Cours	En poste

2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (50)

1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	DAARS/FS
2.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En poste
3.	DZEUFLET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En poste
4.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeure	CD et Vice Doyen/FMSB/UIYI
5.	KEKEUNOU Sévior	Professeur	Chef de Département
6.	MEGNEKOU Rosette	Professeure	En poste
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste
8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste
10.	TCHUEM TCHUENTE Louis Albert	Professeur	Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste

12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	Vice Doyen/ Uté Ebwa
13.	ATSAMO Albert Donatien	Maître de Conférences	En poste
14.	BILANDA Danielle Claude	Maître de Conférences	En poste
15.	DJIOGUE Séfirin	Maître de Conférences	En poste
16.	GOUNOUE KAMKUMO Raceline épse FOTSING	Maître de Conférences	En poste
17.	JATSA BOUKENG Hermine épse MEGAPTCHÉ	Maître de Conférences	En Poste
18.	KANDEDA KAVAYE Antoine	Maître de Conférences	En poste
19.	LEKEUFACK FOLEFACK Guy B.	Maître de Conférences	En poste
20.	MAHOB Raymond Joseph	Maître de Conférences	En poste
21.	MBENOUN MASSE Paul Serge	Maître de Conférences	En poste
22.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
23.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
24.	MONY Ruth épse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
25.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
26.	NGUEGUIM TSOFAK Florence	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
28.	TADU Zephyrin	Maître de Conférences	En poste
29.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
30.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste
31.	YEDE	Maître de Conférences	En poste

32.	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA	Chargée de Cours	En poste
33.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
34.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
35.	FEUGANG YOUMSSI François	Chargé de Cours	En poste
36.	FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargée de Cours	En poste
37.	FOSSI TANKOUA Olivia Epse DJEUTCHOUANG SAYANG	Chargée de Cours	En poste
38.	GONWOUO NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste

39.	KOGA MANG Dobara	Chargé de Cours	En poste
40.	LEME BANOCK Lucie	Chargée de Cours	En poste
41.	MAPON NSANGOU Indou	Chargé de Cours	En poste
42.	METCHI DONFACK Mireille Flaure EPSE GHOUMO	Chargée de Cours	En poste
43.	NDENGUE Jean De Matha	Chargé de Cours	En poste
44.	NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste
45.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	<i>Chef Div. Uté Bamenda</i>
46.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
47.	YOUNOUSSA LAME	Chargé de Cours	En poste
48.	ZEMO GAMO Franklin	Assistant	En poste

49.	KODJOM WANCHE Jacguy Joyce	Assistante	En poste
-----	----------------------------	------------	----------

3- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES (BPV) (37)

1.	AMBANG Zachée	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	BIYE Elvire Hortense	Professeure	En poste
3.	DJOCGOUE Pierre François	Professeur	En poste
4.	MBOLO Marie	Professeure	En poste
5.	NDONGO BEKOLO	Professeur	En poste
6.	ZAPFACK Louis	Professeur	En poste

7.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
8.	DJEUANI Astride Carole	Maître de Conférences	En poste
9.	MAHBOU SOMO TOUKAM Gabriel	Maître de Conférences	En poste
10.	MALA Armand William	Maître de Conférences	En poste
11.	MBARGA BINDZI Marie Alain	Maître de Conférences	<i>DDES/MINESUP</i>
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	<i>CT / MINRESI</i>
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA Jean Michel	Maître de Conférences	En poste

17.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	Chargé de Cours	En poste
18.	GONMADGE Christelle	Chargé de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargé de Cours	En poste
20.	MANGA NDJAGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
21.	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Chargée de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargée de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL Annie Claude	Chargée de Cours	<i>En détachement/UNESCO MALI</i>
24.	GODSWILL NTSOMBOH NTSEFONG	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHOU Louis-Paul-Roger	Chargé de Cours	En poste
26.	KONO Léon Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
27.	LIBALAH Moses BAKONCK	Chargé de Cours	En poste
28.	LIKENG-LI-NGUE Benoit C	Chargé de Cours	En poste
29.	TAEDOUNG Evariste Hermann	Chargé de Cours	En poste
30.	TEMEGNE NONO Carine	Chargée de Cours	En poste
31.	BOLIE Hubert	Assistant	En poste
33.	MACHE NKOUANDEU Pasma	Assistante	En poste
34.	MAFFO FOKOU Adèle	Assistante	En poste
35.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste
36.	NTONMEN YPNKEU Amandine Flore	Assistante	En poste
37.	ONANA EBODE Clotaire	Assistant	En poste

4- DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (28)

1.	GHOGOMU Paul MINGO	Professeur	<i>Ministre Chargé de Mission PR</i>
2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	<i>CT MINRESI</i>
4.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	<i>Vice Chancellor/UB</i>
5.	NJOMOU C. épouse DJANGANG	Professeur	En poste
6.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste

7.	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
8.	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
9.	KAMGANG YUBI Georges	Maître de Conférences	En poste
10.	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
11.	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
12.	MBEY Jean Aimé	Maître de Conférences	En poste
13.	NDI Julius NSAMI	Maître de Conférences	<i>Chef de Département</i>
14.	NEBAH Née NDOSIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	<i>Sénatrice/SENAT</i>
15.	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
16.	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
17.	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
18.	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	<i>Chef Service/ ENS Bertoua</i>
19.	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
20.	KOUOTOU DAOUDA	Maître de Conférences	En poste

21.	MAKON Thomas Beauregard	Chargé de Cours	En poste
22.	NCHIMI NONO KATIA	Chargée de Cours	En poste
23.	NJANKWA NJABONG N. Eric	Chargé de Cours	En poste
24.	PATOUOSSA ISSOFA	Chargé de Cours	En poste
25.	SIEWE Jean Mermoz	Chargé de Cours	En Poste
26.	BOYOM TATCHEMO Franck W.	Assistant	En Poste
27.	DANTIO NGUELA Christian Brice	Assistant	En poste
28.	LEKENE NGOUATEU Reine	Assistant	En poste

7.	AMBASSA Pantaléon	Maître de Conférences	En poste
8.	EYONG Kenneth OBEN	Maître de Conférences	En poste

6- DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (33)

1.	Alex de Théodore ATCHADE	Professeur	<i>DEPE/Univ. Bertoua</i>
2.	DONGO Etienne	Professeur	<i>Vice-Doyen/FSE/UYI</i>
3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	<i>Chef de Département UDS</i>
4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	<i>Recteur UBertoua/ Chef de Département</i>
5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste
9.	FOTSO WABO Ghislain	Maître de Conférences	En poste
10.	KAMTO Eutrophe Le Doux	Maître de Conférences	En poste
11.	KENMOGNE Marguerite	Maître de Conférences	En poste
12.	MVOT AKAK CARINE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGOMO Orléans	Maître de <conférences	En poste
14.	NGO MBING Joséphine	Maître de Conférences	<i>Chef de Cellule MINRESI</i>
15.	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conférences	<i>C.E.A/ MINESUP</i>
16.	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conférences	<i>Dir ENS/Uté Bertoua</i>
17.	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
18.	TABOPDA KUATE Turibio	Maître de Conférences	En poste
19.	TAGATSING FOTSING Maurice	Maître de Conférences	En poste
20.	OUAHOUO WACHE Blandine M.	Maître de Conférences	En poste
21.	ZONDEGOUMBA Ernestine	Maître de Conférences	En poste

22.	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
23.	MUNVERA MFIFEN Aristide	Chargé de Cours	En poste
24.	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
25.	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
26.	OUETE NANTCHOUANG Judith Laure	Chargée de Cours	En poste
27.	SIELINO TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
28.	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
29.	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste
30.	TSAMO TONTSA Armelle	Chargée de Cours	En poste
31.	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste

32.	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste
33.	NGUEMDJO CHIMEZE Valery Wilfried	Assistant	En poste

6- DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES (ER) (1)

1.	BODO Bertrand	Professeur	<i>Chef de Département</i>
----	---------------	------------	----------------------------

7- DÉPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (22)

1.	ATSA ETOUNDI Roger	Professeur	<i>Chef de Division des SI/ MINESUP</i>
2.	FOUDA NDJODO Marcel Laurent	Professeur	<i>Inspecteur Général Académique/ MINESUP</i>
3.	NDOUNDAM René	Maître de Conférences	En poste

4.	ABESSOLO ALO'O Gislain	Maître de Conférences	<i>Chef de Cellule MINFOPRA</i>
5.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
6.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste

6.	AMINOU HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</i>
7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargée de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Chargé de Cours	En poste
11.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
12.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
13.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
15.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
16.	MONTHE DJIADEU Valery M.	Chargé de Cours	En poste
17.	NZEKON NZEKO'O Armel Jacques	Chargé de Cours	En poste
18.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges Delort	Chargé de Cours	<i>Directeur Adjoint ENSET Ebolowa</i>
19.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste

20.	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
21.	MAKEMBE. S. Oswald	Assistant	<i>Directeur CUTI</i>
22.	MAXWELL NDOGNKON MANGA	Assistant	En poste
23.	NDOM Francis Rollin	Assistant	En poste
24.	NKONDOCK. MI BAHANACK. N.	Assistant	En poste

8- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (34)

1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	<i>Chef de Département/D. ENSPY</i>
----	-----------------------	------------	-------------------------------------

2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste
4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	<i>Chef de Division/ENSPY</i>
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	En poste
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	<i>VDRC/FS/UYI</i>
7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	<i>Directeur/AIMS Rwanda</i>
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste

10	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINEPAT</i>
11	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12	BITYE MVONDO Esther	Chargé de Cours	En poste
13	CHENDJOU Gilbert	Chargé de Cours	En poste
14	DJIADU NGAHA Michel	Chargé de Cours	En poste
15	DOUANLA YONTA Herman	Chargé de Cours	En poste
16	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
17	KOKOMO AYISSI Eric Brice	Chargé de Cours	En poste (transfert de l'université de Douala)
18	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
19	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
20	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
21	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	<i>Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa</i>
22	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste
23	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste
24	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
25	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
26	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	<i>En stage</i>
27	TENKEU JEUFACK Yannick Léa	Chargé de Cours	En poste
28	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
29	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste

30	EBODE ATANGANA Pie Désiré	Assistant	En poste
31	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste
32	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
33	MAMA ASSANDJE Prosper	Assistant	En poste
34	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
35	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
36	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistant	En poste

9 - DÉPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)

1.	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	KOUITCHEU MABEKU Epsé KOUAM Laure Brigitte	Professeure	En poste
3.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeure	<i>Vice-Doyen / DSSE</i>
4.	RIWOM Sara Honorine	Professeure	En poste
5.	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste

6.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	En poste
7.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
8.	MUNE MUNE Martin Alain	Maître de Conférences	En poste
9.	NJIKI BIKOÏ Jacky	Maître de Conférences	En poste
10.	TCHIKOUA Roger	Maître de Conférences	<i>Chef de Service de la Scolarité</i>

11.	EHETH Jean Samuel	Chargé de Cours	En poste
12.	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
13.	EZO'O MENGO Fabrice Télésfor	Chargé de Cours	En poste
14.	LAMYE Glory MOH	Chargé de Cours	En poste
15.	MEYIN A EBONG Solange	Chargée de Cours	En poste
16.	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargée de Cours	En poste
17.	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
18.	NKOUÉ TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
19.	NGOUE NAM Romial Joël	Chargé de Cours	En poste
20.	NJAPNDOUNKE Bilkissou	Chargé de Cours	En poste
21.	TAMATCHO KWEYANG Blandine Pulchérie	Chargée de Cours	En poste
22.	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargée de Cours	En poste
23.	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste

24.	MAYI Marie Paule Audrey	Assistante	En poste
-----	-------------------------	------------	----------

10. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE (PHY) (45)

1.	BEN- BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste
2.	BIYA MOTTO Frédéric	Professeur	<i>DG/HYDRO Mekin</i>
3.	DJUIDJE KENMOE ép. ALOYEM	Professeur	En poste
4.	EKOBENA FOU DA Henri Paul	Professeur	<i>Vice-Recteur. Uté Ngaoundéré</i>
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
6.	EYEBE FOU DA Jean sire	Professeur	En poste
7.	FEWO Serge Ibraïd	Professeur	En poste
8.	HONA Jacques	Professeur	En poste
9.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
10.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	<i>Chef de Département/Uni. Bertoua</i>
11.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	<i>Chef de Département</i>
12.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
13.	SAIDOU	Professeur	<i>Chef de centre/IRGM/MINRESI</i>
14.	SIEWE SIEWE Martin	Professeur	En poste
15.	SIMO Elie	Professeur	En poste
16.	TABOD Charles TABOD	Professeur	<i>Doyen FS/Univ/Bda</i>
17.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste
18.	WOAFO Paul	Professeur	En poste
19.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste
20.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Professeur	En poste

21.	ENYEGUE A NYAM épse BELINGA	Maître de Conférences	<i>Chef de Division de la formation continue et à distance/ENSPY</i>
22.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	<i>Chef Cell/ MINADER</i>
23.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste
24.	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Maître de Conférences	En poste
25.	MELI'I Joelle Larissa	Maître de Conférences	En poste
26.	MVOGO ALAIN	Maître de Conférences	En poste
27.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste
28.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	<i>DAAC/UYII</i>
29.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférences	<i>En stage depuis février 2023</i>
30.	ABDOURAHIMI	Chargé de Cours	En poste
31.	AYISSI EYEBE Guy François Valérie	Chargé de Cours	En poste
32.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste
33.	DJIOTANG TCHOTCHOU Lucie Angennes	Chargée de Cours	En poste
34.	EDONGUE Hervais	Chargé de Cours	En poste

35.	KAMENI NEMATCHOUA Modeste	Chargé de Cours	En poste
36.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste
37.	NGA ONGODO Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
38.	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	<i>Directeur Unité de production des réactifs/IMPM</i>
39.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste
40.	TOGUEU MOTCHEYO Alain Bertrand	Chargé de Cours	En poste
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste
42.	ETEME Armand Sylvin	Assistant	En poste
43.	NGO MOUELLAS épouse LOTHIN	Assistante	En poste
44.	TCHODIMOU Carole	Assistant	En poste
45.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste

11- DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (ST) (34)

1.	BISSO Dieudonné	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	EKOMANE Emile	Professeur	<i>Chef Div./Uté Ebolowa</i>
3.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
4.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	<i>Vice-Doyen /DPSAA</i>
5.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Professeur	<i>CEA/MINRESI</i>
6.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
7.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
8.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	<i>Chef de Département/Uté. Eb.</i>
9.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	<i>Chef Div. /MINTP</i>
10.	TCHOUANKOUE Jean Pierre	Professeur	En poste

11.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
12.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
13.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	<i>Sec. D'Etat/MINMIDI(ai)</i>
14.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Maitre de Conférences	En poste
15.	MBIDA YEM	Maître de Conférences	En poste
16.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste
17.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste
18.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
19.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
20.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Maître de Conférences	En poste
21.	TCHAKOUNTE Jacqueline épouse NUMBEM	Maître de Conférences	<i>Chef. Cell /MINRESI</i>
22.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Maître de Conférences	En poste
23.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste
24.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	<i>DG/ART</i>

25.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste
26.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Chargé de Cours	En poste
27.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
28.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
29.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
30.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
31.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore, épouse KOUANKAP NONO	Chargée de Cours	En poste
32.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
33.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste

Répartition chiffrée des Enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I

NOMBRE D'ENSEIGNANTS

DÉPARTEMENT	Professeurs	Maîtres de Conférences	Chargés de Cours	Assistants	Total
BCH	08 (01)	25 (15)	11 (05)	00 (00)	44 (21)
BPA	12 (02)	18 (06)	16 (06)	01 (01)	47 (15)
BPV	08 (02)	11 (03)	14 (06)	06 (03)	39 (14)
CI	06 (01)	14 (02)	05 (01)	03 (01)	28 (05)
CO	06 (01)	14 (05)	11 (03)	02 (00)	33 (09)
ER	01 (00)	/	/	/	01 (0)
IN	03 (00)	03 (00)	13 (01)	05 (00)	24 (01)
MAT	01 (00)	08 (00)	20 (01)	07 (01)	36 (02)
MIB	05 (03)	05 (01)	13 (06)	01 (01)	24 (11)
PHY	17 (01)	11 (04)	13 (01)	04 (02)	45 (08)
ST	10 (00)	14 (05)	09 (02)	00 (00)	33 (07)
Total	67 (11)	123 (41)	125 (32)	29 (09)	342 (88)

Soit un total de

357 (94) dont :

- Professeurs **67 (11)**
- Maîtres de Conférences **123 (41)**
- Chargés de Cours **125 (32)**
- Assistants **29 (09)**

() = Nombre de Femmes

94

ENSEIGNANTS SOUS CONTRAT DE COLLABORATION

1.	BELL JOSEPH MARTIN	547019U	17/06/1957	Sakbayeme	M	10/11/1986	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
2.	DJOUFAC WOUMFO EMMANUEL	547069Z	09/01/1957	Ngaoundéré	M	04/05/1990	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
3.	ELIMBI ANOINE.	546958X	30/11/1955		M		RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
4.	FOMENA ABRAHAM	546778X	10/11/1958	Batcham	M	01/12/1986	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
5.	GHOGOMU TIH RAPH	547004-K	23/12/1956	BAMBALANG	M	13/10/1982	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
6.	KAMTCHOUING PIERRES	143299X	13/09/1955	Nkongsamba	M	01/10/1988	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
7.	LAMINSI SAMUEL	143149J	30/12/1953		M		RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
8.	NGADJUI TCHALEU BONAVENTURE	546959-G	15/09/1953	FONTSIGA	M	12/08/1982	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
9.	NGO BILONG ANASTASIE épouse TIH	546164-I	27/12/1955	MBANGA	F	28/07/2000	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	MC
10.	NKENGFAK EPHRAIM AUGUSTIN	546948-F	17/06/1955	YAOUNDE	M	01/09/1983	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION	PR
11.	NDIKONTAR MAURICE KOR	169784G	09/05/1958	Mbaa	M	10/01/1991	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION-EN COURS DE SIGNATURE	PR
12.	NJIOKOU FLOBERT	547321H	11/06/1958	Nkongsamba	M	03/05/1993	RETRAITE - CONTRAT DE COLLABORATION-EN COURS DE SIGNATURE	PR
13.	BENG NEE NINTCHOM PENLAP VERONIQUE	546643B	07/01/1957	Melong I	F	02/10/1992	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION	PR
14.	FOKOU ELIE	546725J	08/06/1957	Fiéla-Bamendjinda	M	01/04/1988	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION EN COURS DE FINALISATION	PR
15.	TCHOUANKEU JEAN CLAUDE	547295-E	06/01/1959	Douala	M	01/12/1989	RETRAITE-CONTRAT DE COLLABORATION EN COURS DE FINALISATION	PR
16.	BOYOMO ONANA						CONTRATS TRAITES LORS DU CONSEIL D'UNIVERSITE DU 12 JUILLET 2024	MC
17.	WANDJI JEAN	162242M	09/06/1958	Bangou	M			UYI
18.	YOUMBI EMMANUEL	547332Z	12/02/1959	Bangou	M	Bangou		PR
19.	NGODO MELINGUI JEAN	500475X	05/09/1958	Endoum		20/10/2005		MC
20.	KOFANE TIMOLEON CREPIN							PR
21.	NGAMENI EMMANUEL	547277-C	24/04/1959	Mbanga	M			PR
22.	BITOM DIEUDONNE	547050X	23/11/1958	Ambam	M			PR

DEDICACE

A mes défunts parents ONANA POO Télésphore et ANABA NGAH Marie.

REMERCIEMENTS

Je remercie :

Le Chef de Département de Chimie Inorganique Professeur NDI NSAMI Julius

D'une façon particulière le Professeur NOAH NGAMVENG Joseph de regretté mémoire, qui m'a donné ce sujet et a conduit mes premiers pas dans cette recherche

Le Professeur AVOM Jérôme pour son encadrement, sa patience, sa rigueur et sa disponibilité

Le Professeur KEDE Charles de l'Université de Douala pour les conseils et pour le suivi minutieux

Le Professeur NDINTEH Derek de l'Université de Johannesburg en Afrique du Sud pour avoir financé certaines analyses

Le Professeur MBEY Jean Aimé pour les explications, sa disponibilité et l'aide apportée pour effectuer certaines analyses

Le Professeur CHEUMANI pour les conseils et l'amélioration des conditions de travail

Le Professeur KENNE Gustave pour les conseils et pour la mise à disposition du matériel de Laboratoire

M. TONGA Limbe du Département de Chimie Organique pour la facilitation des analyses

M. MEWOLI Armel de l'école Nationale Supérieure de Polytechnique de Yaoundé pour m'avoir aidée à effectuer certaines analyses

Tous les membres du jury (Professeur UPHIE, Professeur NENWA, Professeur MBEY, Professeur BIKELE et Professeur AVOM) pour avoir accepté d'examiner le travail

L'équipe du laboratoire de Chimie Macromoléculaire pour l'accueil, l'aide et la disponibilité en particulier M. ASSONFACK LEKANNE Hermann

M. OZELA Claude pour son soutien moral et financier

Mes frères et sœurs pour l'encouragement

Mes enfants ONANA Brice et ANABA Augustin

SOMMAIRE

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iii
RÉSUMÉ.....	iv
ABSTRACT	v
LISTE DES ABREVIATIONS	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES	ix
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
I-1- Huile de palme.....	4
I-2- Argiles	10
I-3- Thé.....	18
I-4- Nanoparticules	20
I-5- Adsorption	26
I-6- Conclusion	38
CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	39
II-1- Matériel	39
II-2- Techniques expérimentales et Méthodes de calcul	40
II-3- Dénomination et indices d'iode des échantillons d'argiles utilisées.....	42
II-4- Méthodes physiques de caractérisation des argiles	47
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	51
III-1- Caractérisation des nanoparticules.....	51
III-2- Caractérisation des argiles	55
III-3- Adsorption du β -carotène.....	69
CONCLUSION GÉNÉRALE	113
REFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	115
ANNEXES	130
TABLE DES MATIERES	139

RÉSUMÉ

Des argiles (MB) et (MF) collectées au Cameroun respectivement à Mbembe dans la région du centre et à MayoFergo dans la région de l'Extrême-Nord ont été activées avec une solution d'acide sulfurique et imprégnées par les nanoparticules de fer. La combinaison des différents paramètres d'activation et la détermination des indices d'iode ont permis de retenir neuf échantillons (quatre de l'argile MB et cinq de l'argile MF). Ces échantillons ont été par la suite caractérisés par les techniques d'analyses telles que la fluorescence X, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infra rouge. La détermination des propriétés physico-chimiques a été effectuée par adsorption du β -carotène contenu dans l'huile de palme. Les analyses, l'étude cinétique, l'étude thermodynamique et l'adsorption du β -carotène ont montré que les argiles utilisées sont des kaolinites avec des changements significatifs après activation et imprégnation par les nanoparticules. Le modèle cinétique pseudo second ordre décrit mieux le processus d'adsorption à 95°C. La diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitant du processus d'adsorption. L'adsorption obéit au modèle de Freundlich et au modèle de Temkin. La surface des échantillons MB et MF est hétérogène avec une adsorption multicouche. Les interactions entre le β -carotène et les surfaces des échantillons MF et MB sont faibles du type de Van Der Waals. Le processus d'adsorption est spontané et endothermique avec croissance du désordre à l'interface solide/liquide.

Mots clés : argile, nanoparticules, adsorption, β -carotène, cinétique d'adsorption, analyse structurale.

ABSTRACT

This thesis is dealing with the evaluation of two clay materials from Cameroon as potential bleaching earth for the removal of β -carotene from palm oil. The clays were collected from Mbembe in the Centre Region and from Mayo Ferngo in the Far North and respectively coated as MB and MF. Both samples were acid activated using sulfuric acid and impregnated with iron nano-particles. The iodine index of the various modified clay was evaluated to access their adsorption capability and nine modified samples (Four from MB and five from MF) were retained for testing toward β -carotene removal. Prior to their used for oil bleaching, the retained samples were characterized using X-ray fluorescence, X-ray diffraction, Scanning electron microscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Adsorption test for β -carotene removal were done in batch mode and the kinetic of the models were examined. The raw material characterization show that kaolinite is the main clay mineral in both samples with main associated minerals being quartz and goethite. The evidence of iron coated was revealed from FTIR, XRD and XRF. The β -carotene removal is optimal at 95 °C and driven by the second order kinetic model. The Freundlich and the Temkin models are the better fitting adsorption models. This indicate that both clays have heterogeneous surface which lead to multilayer adsorption. Also, the adsorption process appear to be spontaneous and endothermic with a growth of disorder at the solid/liquid interface. The endothermic character is related to a physical adsorption driven by weak Van der Wall's interactions between the β -carotene and the clays surface.

Key words: Clay, nanoparticles, adsorption kinetics, β -carotene, structural analysis

LISTE DES ABREVIATIONS

- B_T : Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption
- C : Constante relative à l'effet de la couche limite
- C_0 : Concentration initiale du constituant (mg/L)
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)
- C_t : Concentration à l'instant t (mg/g)
- CEFIC : Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique
- DRX: Diffraction des Rayons X
- FWHM: Full Width at Half Maximum
- FTRI : Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier
- IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
- K_1 : Constante de vitesse du premier ordre
- K_2 : Constante de vitesse du pseudo second
- K : Constante de vitesse intra particulaire
- K_F : Capacité d'adsorption de Freundlich
- K_L : Constante d'équilibre de Langmuir
- K_t : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale
- MB : Mbembe
- MF : MayoFenngo
- n : Coefficient de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption
- Q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre
- Q_{max} : Quantité maximale adsorbée
- UV : Ultra-violet
- R : Constante des gaz parfaits
- R_L : Facteur de séparation
- T : Température
- XRF : Fluorescence X
- IR : Infra Rouge
- MEB : Microscopie Electronique à balayage
- DRX : Diffraction des Rayons X

TOT : Tétraédrique-Octaédrique-Tétraédrique

TEM : Transmission Electron Microscopy

SEM : Scanning electron microscopy

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Capacités d'échanges cationiques des différents types d'argiles.....	17
Tableau II: Surface spécifique de quelques minéraux argileux	17
Tableau III: Composition chimique des constituants du thé vert	19
Tableau IV: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.....	28
Tableau V : Signification du facteur de séparation.....	34
Tableau VI: Etalonnage d'une solution d'huile de palme.....	46
Tableau VII: Comparaison des valeurs de la taille des nanoparticules.....	55
Tableau VIII : Dénomination des échantillons d'argiles MB	43
Tableau IX : Dénomination des échantillons d'argiles MF.....	43
Tableau X : Indice d'iode en mg/g des échantillons MB et MF	44
Tableau XI: Echantillons MB et MF retenus pour l'adsorption du β -carotène.....	44
Tableau XII : Valeurs des CEC des échantillons MB, MF, MBIM, MFIM et des kaolinites	56
Tableau XIII: Bandes d'absorption des argiles MB et MF et celles de la littérature	59
Tableau XIV: Composition chimique des argiles MB et MF brutes	62
Tableau XV: Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF à 75°C et 95°C.....	75
Tableau XVI: Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C	77
Tableau XVII: Facteur de séparation de Langmuir des échantillons MF, MBIM et MFIM	79
Tableau XVIII: Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF à 75°C et 95°C	81
Tableau XIX : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C	84
Tableau XX: Paramètres de Temkin pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF à 75°C et 95°C.....	88
Tableau XXI: Paramètres de Temkin pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C	90
Tableau XXII: Paramètres cinétiques pseudo premier ordre de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF.....	98
Tableau XXIII: Paramètres cinétiques pseudo premier ordre de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM	98
Tableau XXIV : Paramètres cinétiques pseudo second ordre de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF.....	100
Tableau XXV: Paramètres cinétiques pseudo second ordre de l'adsorption du β -carotène par des échantillons MBIM et MFIM	100
Tableau XXVI: Paramètres cinétiques des échantillons de kaolinite de la littérature	102
Tableau XXVII: Paramètres cinétiques de diffusion intra particulaire de l'adsorption du β -carotène par des échantillons MB et MF	104
Tableau XXVIII: Paramètres cinétiques de diffusion intra particulaire de l'adsorption du β -carotène par des échantillons MBIM et MFIM.....	104
Tableau XXIX: Grandeurs thermodynamiques des échantillons MB et MF.....	110
Tableau XXX: Constantes thermodynamiques des échantillons MBIM et MFIM.....	111

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Fruits du palmier à huile	4
Figure 2 : Echantillon d'huile de palme brute	5
Figure 3 : Composition des corps gras	6
Figure 4 : Formule chimique du β -carotène	8
Figure 5 : Réactions d'oxydation du β -carotène	8
Figure 6: Éléments structuraux d'un tétraèdre	11
Figure 7 : Représentation des couches octaédriques	12
Figure 8 : Structure de la kaolinite	15
Figure 9 : structure de l'illite.....	15
Figure 10 : Structure des smectites.....	16
Figure 11 : Les variétés de thé.....	18
Figure 12: structures chimiques des polyphénols.....	20
Figure 13: Différentes formes des nanoparticules.....	21
Figure 14: Représentation des différents types de nanomatériaux	21
Figure 15 : Deux approches d'obtention des nanomatériaux	25
Figure 16: Phénomène d'adsorption.....	27
Figure 17: Types d'isothermes d'adsorption.....	31
Figure 18: Mécanisme de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité.....	36
Figure 19: Argile brute Mbembe (MB) et l'argile brute MayoFerno (MF)	39
Figure 20 : méthode d'activation acide de l'argile brute MB ou MF.....	41
Figure 21: Méthode de décoloration de l'huile de palme brute.....	41
Figure 22: Méthode d'obtention des nanoparticules	41
Figure 23 : Mécanisme d'obtention des nanoparticules	26
Figure 24: Méthode d'imprégnation des nanoparticules dans les argiles.....	42
Figure 25: Courbe d'étalonnage de la solution d'huile de palme.....	46
Figure 26 : Spectre infrarouge des nanoparticules	51
Figure 27: Spectres UV-Visible	52
Figure 28 : Images MEB des nanoparticules.....	53
Figure 29: Diffractogramme RX des nanoparticules de Fe.....	54
Figure 30: Spectre infrarouge de l'argile MB	57
Figure 31: Spectre infrarouge de l'argile MF.....	57
Figure 32: Spectres infrarouges des échantillons MB	59
Figure 33: Spectres infrarouges des échantillons MF	60
Figure 34 : Spectres infrarouges des échantillons MBIM	61
Figure 35: Spectres infrarouges des échantillons MFIM	61
Figure 36: Diffractogramme des rayons X de MB brut	63
Figure 37 : Diffractogramme des rayons X de MF brut	64
Figure 38: Diffractogrammes des rayons X de MB activé à l'acide	64
Figure 39: Diffractogrammes des rayons X de MF activé à l'acide.....	65
Figure 40: Diffractogramme des rayons X des échantillons MBIM	66
Figure 41: Diffractogrammes des rayons X des échantillons MFIM	66
Figure 42: Images MEB des argiles brutes MB (a) et MF (b).....	67
Figure 43: Image MEB de l'échantillon MB493IM.....	68
Figure 44: Images MEB des échantillons MF493 (a) et MF493IM (b)	69
Figure 45: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MB à 75°C	70
Figure 46: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MB à 95°C.....	70

Figure 47: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MF à 75°C	71
Figure 48: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MF à 95°C	71
Figure 49: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM à 75°C	72
Figure 50: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM à 95°C	72
Figure 51: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MFIM à 75°C	73
Figure 52: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MFIM à 95°C	73
Figure 53: Transformées linéaires de Langmuir des échantillons MB (a) 75°C et (b) 95°C	74
Figure 54: Transformées linéaires de Langmuir des échantillons MF (a) 75°C et (b) 95°C.....	75
Figure 55: Transformées linéaires de Langmuir des échantillons MBIM (a) 75°C et (b) 95°C	77
Figure 56: Transformées linéaires de Langmuir des échantillons MFIM (a) 75°C et (b) 95°C	77
Figure 57: Transformées linéaires de Freundlich des échantillons MB : (a) 75°C et (b) 95°C.....	80
Figure 58: Transformées linéaires de Freundlich des échantillons MF : (a) 75°C et (b) 95°C.....	81
Figure 59: Transformées linéaires de Freundlich des échantillons MBIM : (a) 75°C et (b) 95°C.....	83
Figure 60: Transformées linéaires de Freundlich des échantillons MFIM :(a) 75°C et (b) 95°C	84
Figure 61: Mécanisme de fixation du β -carotène sur les sites acides de Bronsted	86
Figure 62: Mécanisme de fixation du β -carotène sur les sites acides de Lewis (Wu et al 2020).....	87
Figure 63: Transformées linéaires de Temkin des échantillons MB : (a) 75°C et (b) 95°C.....	87
Figure 64: Transformées linéaires de Temkin des échantillons MF : (a) 75°C et (b) 95°C	87
Figure 65: Transformées linéaires de Temkin pour les échantillons MBIM : (a) 75°C et (b) 95°C	89
Figure 66: Transformées linéaires de Temkin pour les échantillons MFIM : (a) 75°C et (b) 95°C.....	90
Figure 67: Variation du % de β -carotène adsorbé en fonction de la masse de MB à 75°C (a) et 95°C (b).....	92
Figure 68: Variation du % de β -carotène adsorbé en fonction de la masse de MF à 75°C (a) et 95°C (b)	92
Figure 69: Variation du % de β -carotène adsorbé en fonction de la masse de MBIM à 75°C (a) et 95°C (b) ..	93
Figure 70: Variation du % de β -carotène adsorbé en fonction de la masse de MFIM à 75°C (a) et 95°C (b)...	94
Figure 71: Quantité de β -carotène adsorbée en fonction du temps de contact des échantillons MB et MF.....	95
Figure 72: Quantité β -carotène adsorbée en fonction du temps de contact des échantillons MBIM et MFIM	95
Figure 73: Cinétique d'adsorption pseudo premier ordre du β -carotène sur MB et MF.....	97
Figure 74: Cinétique d'adsorption pseudo premier ordre du β -carotène sur MBIM et MFIM	97
Figure 75: Cinétique d'adsorption pseudo second ordre du β -carotène sur MB et MF	99
Figure 76: Cinétique d'adsorption pseudo second ordre du β -carotène sur MBIM et MFIM.....	99
Figure 77: Cinétique d'adsorption du β -carotène suivant le modèle de diffusion intra particulaire des échantillons MB et MF.....	103
Figure 78: Cinétique d'adsorption du β -carotène suivant le modèle de diffusion intra particulaire des échantillons MBIM et MFIM	103
Figure 79: Quantité de β -carotène adsorbée par les échantillons MB en fonction de la température	106
Figure 80: Quantité de β -carotène adsorbée par les échantillons MF en fonction de la température.	107
Figure 81: Quantité de β -carotène adsorbée par les échantillons MBIM en fonction de la température	107
Figure 82: Quantité de β -carotène adsorbée par les échantillons MFIM en fonction de la température.....	107
Figure 83: Variation de $\ln K_d$ en fonction de la température pour les échantillons MB et MF.....	109
Figure 84: Variation de $\ln K_d$ en fonction de la température pour les échantillons MBIM et MFIM .	109

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'huile de palme joue un rôle important dans la satisfaction des besoins en lipides de nombreuses populations. Elle est la deuxième huile la plus consommée dans le monde après l'huile de soja (USDA 2018), et la plus consommée en Afrique en général et principalement au Cameroun en particulier. Produite à partir des fruits du palmier à huile, elle est utilisée en consommation alimentaire comme huile de fritures et de cuisson. En cosmétique, elle rentre dans la fabrication des savons et des rouges à lèvres. Elle est également utilisée dans la production du biocarburant. Elle est un bon antioxydant et permet de lutter contre les carences en vitamine A, les infections de la peau et des muqueuses.

L'huile de palme est constituée en majeure partie des triglycérides et des composés mineurs. Ces derniers sont constitués de la vitamine E (les tocophérols et les tocotriénols), des phytostérols (sistostérols et stigmastérols), des phospholipides, des glycolipides, du squalène et des caroténoïdes (α , β et γ carotène) dont le plus abondant est le β -carotène (Hambly et al. 2021). Le β -carotène est un pigment de couleur rouge (Kreps et al. 2014) duquel l'huile de palme tient sa couleur (Ribiero et al. 2018). Cette couleur rouge témoigne de sa valeur nutritive qui intervient dans la croissance et dans l'amélioration de la santé des yeux (Mondé et al. 2008).

Il se pose néanmoins un problème de stockage et de conservation à long terme de l'huile de palme. La structure chimique du β -carotène montre qu'il est constitué d'un système de doubles liaisons conjuguées (Hambly et al. 2021). Ce système le rend sensible à l'isomérisation et à l'oxydation par le dioxygène de l'air, la lumière et les hautes températures lors d'une conservation et d'un stockage à long terme (Rutz et al. 2017). Ces réactions favorisent la formation de nouveaux produits tels que les aldéhydes, les cétones et les hydro peroxydes. La présence de ces produits de la réaction d'oxydation entraîne le rancissement de l'huile qui a pour conséquence l'altération du goût, la modification de la couleur et la perte des valeurs nutritionnelles.

Ces huiles doivent de ce fait subir le raffinage. C'est la technique la plus utilisée pour donner aux huiles la qualité correspondant aux usages alimentaires et industriels (Vaisali et al. 2014). Le raffinage se fait en quatre étapes : le dégommeage, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation (Guliyev et al. 2018). Dans le raffinage, l'étape la plus importante est la décoloration. Elle améliore l'apparence, l'arôme, le goût et la stabilité de l'huile (Pranowo et al. 2020). Celle-ci met en œuvre le phénomène d'adsorption qui utilise une grande variété

d'adsorbants tels que : les charbons actifs, les résines, les zéolithes, les bio adsorbants, les minéraux argileux (Zhu et al .2016). Ces derniers sont les plus utilisés dans l'adsorption du β -carotène contenu dans l'huile de palme brute (Igansi et al. 2019).

Les argiles sont des phyllosilicates dont les couches individuelles sont composées de feuillets constitués de deux couches : la couche tétraédrique et la couche octaédrique dans une proportion de 1 :1 ou 2 :1 (Brigatti et al. 2013). Elles sont disponibles, bon marché et respectueuses de l'environnement. Elles présentent une microstructure et des caractéristiques d'adsorption particulière pour les applications industrielles (Zhu et al. 2016). Elles sont constituées des minéraux tels que la kaolinite, l'illite, l'halloysite, la vermiculite, et la montmorillonite. (Aung et al .2015). Les montmorillonites et les smectites ont longtemps été utilisés dans la décoloration des huiles végétales à cause de leur grande capacité d'adsorption. Cependant, des études ont montré que la kaolinite pouvait être utilisée dans la décoloration des huiles végétales par leur abondance, leur moindre coût, leur composition chimique et l'existence à la surface des sites acides de Lewis et des sites acides de Bronsted (Ajemba et al. 2022).

Les nanoparticules de fer ont été récemment utilisées dans le traitement des eaux polluées et des déchets toxiques. Elles présentent un intérêt particulier à cause de leurs propriétés spécifiques telles qu'une surface spécifique élevée et une grande réactivité de surface due à leur petite taille (Ealias et al. 2017). Les méthodes chimiques et physiques ont été utilisées pour la synthèse des nanoparticules. Ces méthodes utilisent les produits toxiques, coûteux et potentiellement dangereux pour l'environnement (Shawann et al. 2011). L'utilisation des plantes représente une alternative aux méthodes chimiques et physiques de production des nanoparticules (Nadagouda et al. 2010). Les nanoparticules ont été synthétisées à partir des extraits de plantes tels que le son de sorgho, les feuilles d'eucalyptus, du thé vert. Ces extraits se sont révélés non toxiques et très respectueux de l'environnement. Cependant ces nanoparticules présentent des inconvénients tels que l'agrégation et l'oxydation. Pour résoudre ce problème, des matériaux de supports tels que la bentonite, la zéolite et la kaolinite ont été utilisés pour disperser les nanoparticules, minimiser leur agrégation et obtenir des nano composites.

L'objectif de la présente étude est de valoriser les argiles camerounaises dans l'adsorption du β -carotène contenu dans l'huile de palme brute. Cette valorisation consiste à améliorer les propriétés adsorbantes de deux argiles (Mbembe) et (MayoFerno) provenant de

deux régions du Cameroun par activation à l'acide sulfurique en utilisant la combinaison des paramètres (concentration de l'acide, la température et le temps de contact), à trouver les paramètres où l'adsorption est maximale (détermination des indices d'iode), à imprégner les échantillons d'argiles activées à l'acide avec les nanoparticules de fer, à montrer l'influence de la présence des nanoparticules dans les argiles activées et effectuer une étude comparative entre l'utilisation des argiles activées d'une part et les argiles activées et imprégnées aux nanoparticules de fer d'autres part.

Ce document comporte trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature. Elle présente les généralités sur les argiles, le thé, les nanoparticules, l'huile de palme et le phénomène d'adsorption.
- Le deuxième chapitre présente les méthodes expérimentales, le principe des méthodes d'analyses utilisées pour la caractérisation (DRX, XRF, MEB, FTIR), le matériel utilisé et les méthodes de calcul exploitées.
- Le troisième chapitre présente la caractérisation des nanoparticules, la caractérisation des argiles utilisées, l'adsorption du β -carotène et ses diverses conséquences. Elle montre également une étude thermodynamique et l'influence des paramètres tels que la masse de l'adsorbant, la température et le temps de contact.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

L'huile de palme se consomme généralement sans traitement préalable après extraction. Cependant, elle subit des altérations chimiques lors de sa conservation à long terme. Ces altérations conduisent à l'obtention d'une huile ne pouvant pas être consommée à l'état brut. Les huiles doivent de ce fait subir un raffinage pour aboutir à un produit plus esthétique ayant des propriétés organoleptiques améliorées. Ce raffinage fait intervenir les argiles dans l'une des étapes. Dans ce chapitre, nous présenterons quelques généralités sur l'huile de palme et sa composition.

I-1- Huile de palme

I-1-1- Le palmier à huile et ses fruits

Le nom du palmier à huile vient du mot grec « *Elaeis guineensis* ». *Elaeis* qui signifie olive, en raison de ses fruits riches en huile (Cirad 2022). *Elaeis guineensis* a été principalement trouvé en Afrique de l'Ouest. Il a été cultivé en Malaisie par les britanniques dans les années 1870 comme plante ornementale avant d'être développé à des fins commerciales au début du 19^e siècle (Ahmad Nizam et al .2021). *Elaeis oleifera* est originaire d'Amérique Centrale et d'Amérique du sud. L'Indonésie est le premier producteur mondial de l'huile de palme (57%), suivie de la Malaisie (27%), de la Thaïlande (4%), de la Colombie (2%), du Nigéria (1%) et des autres (8%) (Index Mundi 2020). Le palmier à huile produit deux huiles : l'huile de palme et l'huile de palmiste.

Le fruit est une drupe charnue d'environ 3cm de long (figure 1). Il est constitué de la pulpe ou mésocarpe, d'un noyau très dur ou coque et d'amande. Les fruits présentent une peau lisse qui protège une pulpe huileuse et fibreuse ou exocarpe. Cette dernière recouvre une coque noire très dure ou endocarpe. La pulpe a une couleur jaune orangée. Elle renferme des lipides qui constituent l'huile de palme.

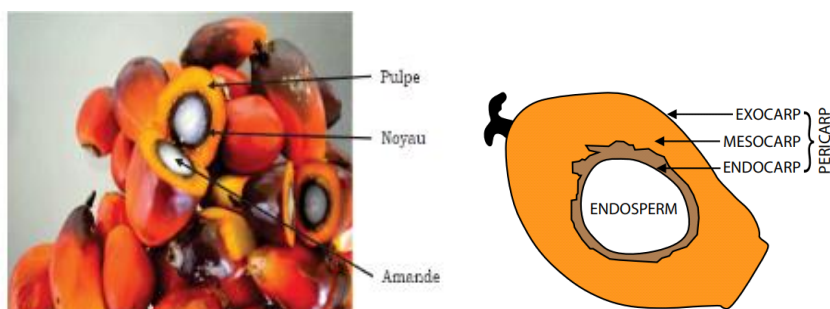


Figure 1: Fruits du palmier à huile (De Berchoux et al .1986)

I-1-2- Extraction et utilisation de l'huile de palme

L'huile de palme est une huile végétale issue de la chair du fruit du palmier à huile (*Elaeis guineensis*). Elle est extraite par pression à chaud de la pulpe des fruits du palmier à huile. L'huile ainsi obtenue est l'huile de palme brute. Elle est de couleur rouge (figure 2) résultant de sa richesse en caroténoïdes. L'huile de palme est l'huile végétale la plus consommée au monde (Purnama et al .2020). Elle est utilisée comme ingrédients traditionnels des cuisines d'Afrique, d'Amérique du Sud et d'Asie. Elle est massivement utilisée dans les pays non producteurs pour la production d'aliments transformés en remplacement des graisses animales (saindoux, beurre...)



Figure 2 : Echantillon d'huile de palme brute

I-1-3- Composition de l'huile de palme

L'huile de palme est composée d'une grande variété de constituants répartis en composants majeurs et en composants mineurs.

I-1-3-1- Composants majeurs

Les composants majeurs sont constitués en grande partie des triglycérides. Ils représentent 95 à 99% (90 à 95% d'acides gras et 3 à 5% de glycérol) (Morin et al. 2012). L'huile de palme est constituée de 50% d'acides gras saturés et de 50% d'acides gras insaturés.

- La famille oléique dans laquelle se trouve l'acide oléique. Cette famille représente les acides gras mono insaturés.

- La famille linoléique est constituée principalement d'acide linoléique (C18 :2 oméga 6). C'est la famille les acides gras polyinsaturés.

- La famille α -linoléique a pour composant principal l'acide α -linoléique (C18 :3 oméga 3). Cet acide est majoritairement présent dans l'huile de colza, de soja, de noix de lin.

- La famille des corps gras riches en acides gras saturés dont les plus abondants sont l'acide laurique (C12 :0), l'acide palmitique (C16 :0) et l'acide stéarique (C18 :0). Ces corps gras sont rencontrés dans l'huile de palme.

I-1-3-2- Composants mineurs

Les principaux constituants mineurs de l'huile de palme sont les caroténoïdes (β -carotène), les tocophérols, les tocotriénols, les stérols, les phospholipides, les triterpènes. Ils sont présents en faible quantité dans l'huile de palme et représentent 1% de ses constituants. Seuls les caroténoïdes vont retenir notre attention.

En effet, l'huile de palme est considérée comme l'une des sources végétales naturelles riches en β -carotène. Ce sont des pigments naturels responsables des couleurs jaune, orange et rouge des variétés des fruits et des végétaux (Namitha et Negi .2010). Ils représentent un groupe étendu de pigments naturels rencontrés dans la nature. Les caroténoïdes jouent un rôle important dans la santé humaine. Une alimentation riche en caroténoïdes diminue les risques de cancers et de maladies cardiovasculaires (Shaoni et al .2012). La figure 3 ci-dessous donne une idée sur la composition chimique des corps gras.

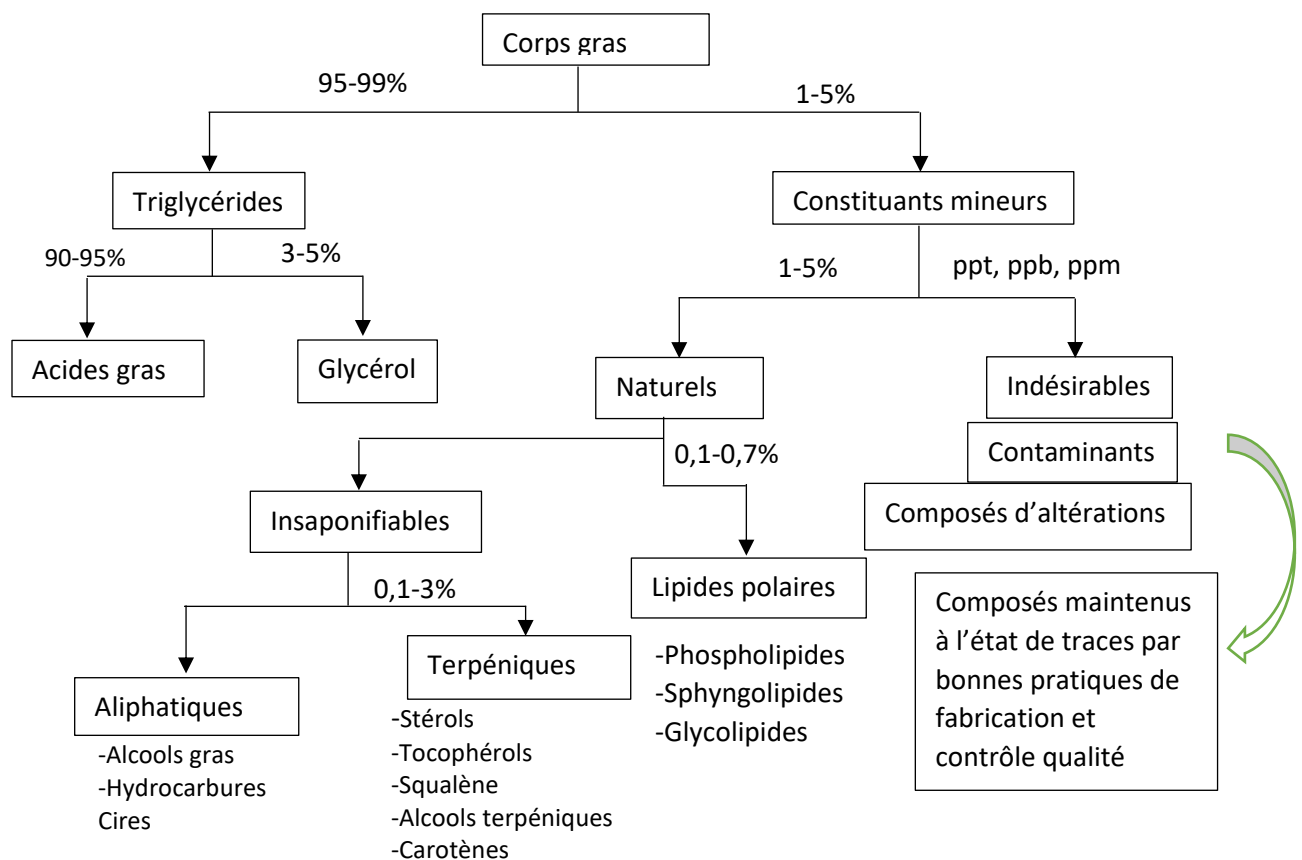


Figure 3 : Composition des corps gras (Morin et al .2012).

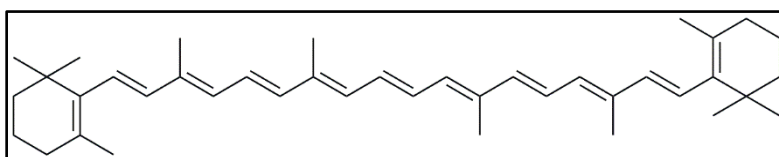
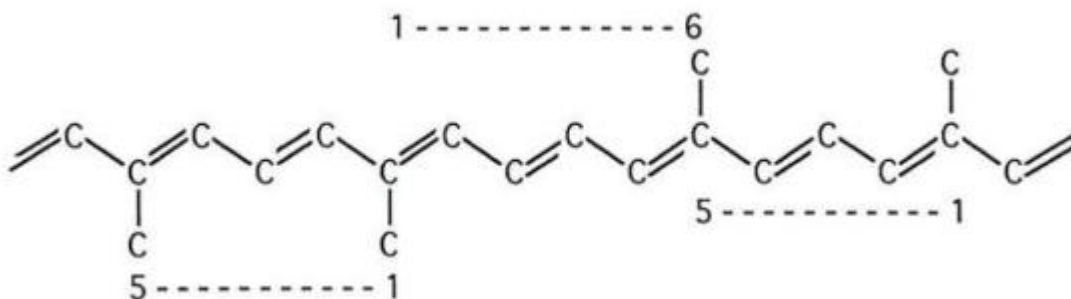
a- Les caroténoïdes

Actuellement 600 caroténoïdes ont été isolés à partir des sources naturelles (Gonnet et al .2010). Suivant leur structure chimique, ils sont classés en caroténoïdes primaires et en caroténoïdes secondaires. Les caroténoïdes primaires sont constitués d'une chaîne hydrocarbonée. Ils jouent un rôle vital dans la photosynthèse (Amorim-Carrilho et al .2014) et sont constitués de lycopène, α -carotène et β -carotène. Les caroténoïdes secondaires contiennent l'oxygène dans leur structure et sont constitués des xanthophylles telles que luteine, β -cryptoxanthine, asthaxanthine et zeaxanthine.

Parmi ces caroténoïdes, les trois principaux sont le β -carotène, la lutéine et le lycopène. Le plus abondant est le β -carotène (Ribiero et al .2018). Il constitue 80% des apports en pigments. Le β -carotène est un précurseur de la vitamine A. Cette vitamine participe à plusieurs fonctions dans l'organisme : immunité contre diverses infections, intégrité structurale et fonctionnelles des muqueuses et de la peau, synthèse des protéines et stimulation de la croissance et de la reproduction (Kayembe Tshilumba et al. 2021). En plus d'être le précurseur de la vitamine A, de nombreuses études montrent une activité de β -carotène pour la lutte contre les cancers et les maladies cardiovasculaires (Sharoni et al .2012).

b- Structure du β -carotène

Le β -carotène est une molécule constituée de carbone et d'hydrogène ayant pour formule brute $C_{40}H_{56}$. Son squelette carboné est constitué de huit unités isopréniques (figure 4) reliées de telle sorte qu'au centre de la chaîne deux groupements méthyles se trouvent en position 1-6 tandis que les autres groupements méthyles se placent en position 1-5 par rapport aux précédents.



. **Figure 4** : Formule chimique du β -carotène (Silva 2013)

I-1-4- Oxydation de l'huile de palme

L'oxydation des huiles végétales est un problème majeur affectant le secteur alimentaire et cosmétique (Kurtulbas et al. 2021). Cette altération chimique est à l'origine de nombreuses détériorations sensorielles et nutritionnelles des huiles (Santoso et al. 2020). L'oxydation d'une huile végétale est une réaction chimique entre le dioxygène présent dans l'air et les acides gras qui composent l'huile (Rutz et al. 2017). Cette réaction a lieu au niveau des insaturations de la chaîne carbonée. Lors de la réaction d'oxydation, le dioxygène présent dans l'air interagit avec la double liaison du β -carotène. Il se forme un radical peroxyde. Il y a rupture du radical peroxyde qui va ensuite se transformer en d'autres molécules comme l'hydro peroxyde, les cétones et les aldéhydes (figure 5). Ces produits de réaction sont responsables du rancissement des huiles. Le rancissement est une altération en fonction du temps des caractéristiques organoleptiques pouvant aller jusqu'à l'apparition d'un goût et d'une odeur désagréables.

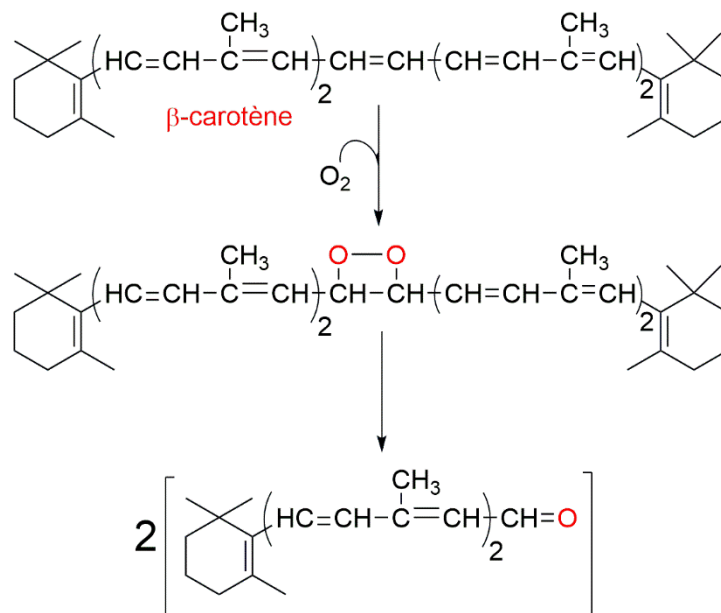


Figure 5 : Réactions d'oxydation du β -carotène (Sriwichai 2016)

I-1-4-1- Quelques types d'oxydation des huiles végétales

On dénombre plusieurs types d'oxydation des huiles végétales : l'auto-oxydation, la photo-oxydation et l'oxydation enzymatique :

- L'auto-oxydation est une réaction spontanée et inévitable une fois que les acides gras sont extraits des cellules végétales. Cette réaction a lieu en présence du dioxygène.

- La photo-oxydation est une réaction qui se produit lors de l'exposition des huiles à la lumière. Les doubles liaisons C=C sont déstabilisées par les rayonnements UV et réagissent encore plus facilement avec le dioxygène.

- L'oxydation enzymatique est une réaction d'oxydation des lipides par certains enzymes (lipoxydase, lipo-oxygénase).

I-1-4-2- Conséquences de l'oxydation

L'oxydation de l'huile a des conséquences sur les propriétés sensorielles et nutritionnelles. Lorsque le dioxygène réagit avec un acide gras, la double liaison C=C est rompue pour se transformer en liaison simple. Les acides gras insaturés se transforment en acide gras saturés. Les arômes, l'odeur, la texture, la couleur de l'huile changent. La consommation des huiles oxydées peut avoir des effets toxiques sur la santé. Les molécules produites lors de la réaction d'oxydation entraînent l'apparition des cancers, de troubles neurologiques ou cardiaques.

I-1-5- Raffinage des huiles végétales

I-1-5-1- Définition

Le raffinage est une opération qui consiste à éliminer certains composants des huiles dans le but de maintenir ou d'améliorer les qualités organoleptiques (odeur, goût et couleur) et nutritionnelles en leur procurant une stabilité. Pour cela, plusieurs étapes sont mises en œuvre pour éliminer les composés indésirables tels que les gommes, les cires, les acides gras libres, les pigments, les traces métalliques et les composés odorants volatils (Morin et al .2012).

I-1-5-2- Etapes du raffinage

Les étapes du raffinage sont : le dégommeage, la neutralisation, la décoloration et la désodorisation (Igansi et al .2019).

a- Dégommeage

C'est une opération qui consiste à éliminer les mucilages contenus dans l'huile brute. Les mucilages sont les phospholipides, les protéines et d'autres impuretés présentes dans l'huile brute (Kreps et al .2014). L'utilisation de l'eau chaude ou d'acide phosphorique

provoque la précipitation des phospholipides avec formation des mucilages. La séparation s'effectue par décantation ou centrifugation.

b- Neutralisation

Elle permet d'éliminer les acides gras libres contenus dans l'huile (Marrachi et al. 2015). Les acides gras libres sont responsables du mauvais goût et nuisent à la conservation. L'élimination peut être faite par voie chimique (utilisation de la soude) ou par voie physique (distillation).

c- Décoloration

La décoloration permet d'éliminer les pigments colorés de l'huile (les chlorophylles et les caroténoïdes) (Nwabanne et al. 2018, Santoso et al .2020). Elle fait intervenir un phénomène physique appelé adsorption sur le charbon actif, les silices ou les argiles. A la fin de l'opération, l'adsorbant est séparé de l'huile par filtration.

d- Désodorisation

La désodorisation est une opération qui consiste à éliminer les substances odorantes (essentiellement les composés volatils) dans l'huile décolorée. Elle se fait par entraînement à la vapeur des composés volatils indésirables (composés soufrés) et des traces des produits volatils (Silva et al .2014). Cette opération s'effectue à des températures élevées de 200-220°C à l'abri de l'air et sous vide poussé.

I-2- Argiles

Les minéraux argileux sont des constituants majeurs des sols. Leur formation s'effectue à partir de l'altération physique, chimique et biologique des minéraux composant la roche (Tong et al .2000). Les argiles peuvent être utilisées dans plusieurs domaines grâce à diverses propriétés physico-chimiques telles que : la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau, le gonflement et la faible perméabilité. Les domaines d'application des argiles sont : l'industrie pétrolière, l'industrie du papier, la céramique, le bâtiment, l'agriculture, l'industrie pharmaceutique et cosmétique et l'industrie alimentaire.

I-2-1- Définition

Les argiles sont des silicates d'aluminium en feuillets plus ou moins hydratés formés de fines particules de l'ordre du micromètre (Bhattacharyya et al .2008). Le mot argile désigne l'ensemble des particules dont la taille est inférieure à 2 micromètres (Barton et al .2002).

I-2-2- Structure des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par une structure en feuillets. Ces feuillets sont constitués de deux couches : la couche tétraédrique et la couche octaédrique. La présence des cations à l'intérieur des cavités assure la stabilité du feuillet. Le silicium occupe le centre du tétraèdre et l'aluminium, le magnésium ou le fer celui de l'octaèdre (Madejova 2003). Le silicium et l'aluminium entourés d'oxygène et de groupements hydroxyles forment le réseau cristallin de base. L'association de tétraèdres ou d'octaèdres forme une couche. La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire. Les feuillets élémentaires obtenus sont séparés par un espace appelé espace inter foliaire. L'ensemble d'un feuillet et d'un espace interfoliaire forme une unité structurale. Ces unités s'agencent entre elles pour former les particules argileuses.

I-2-2-1- Couche tétraédrique

La couche tétraédrique est formée d'un cation Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} qui constituent les sommets du tétraèdre. Chaque tétraèdre partage trois atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est le Si^{4+} mais de fréquentes substitutions ont lieu avec Al^{3+} et plus rarement avec le Fe^{3+} . Chaque tétraèdre partage trois atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents en formant un réseau hexagonal (figure 6). Ce dernier est la base de la formation de la couche. Le bilan de charges positives et négatives présentes dans cette structure n'est pas neutre. L'électro neutralité de la couche est obtenue par la liaison avec une couche chargée positivement, par la présence des ions compensateurs à la surface de la couche, ou par ajout d'un proton H^+ sur certains O^{2-} . Les couches tétraédriques sont formées par la superposition des plans d'oxygène délimitant les cavités de formes tétraédriques. La présence des cations à l'intérieur des cavités assure la stabilité du feuillet. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de $4,63\text{\AA}$.

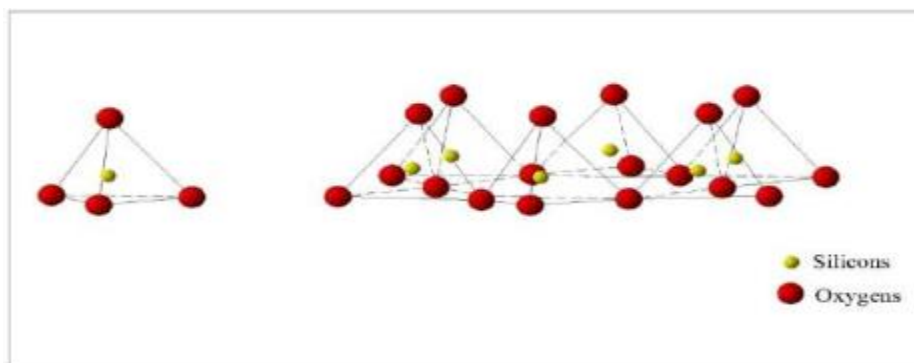


Figure 6: Éléments structuraux d'un tétraèdre (Murray et al 2006)

I-2-2-2- Couche octaédrique

La couche octaédrique est formée de cations Al^{3+} et/ou Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} (Brigatti et al. 2013). Ce dernier est entouré de six groupements hydroxyles OH^- . Ces octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs et forment une couche plane. Le bilan des charges présentes dans le feuillet est de +3 pour le cation Al^{3+} et -1 pour le groupe hydroxyle. Chaque OH^- est partagé par trois cations (figure 7). L'électro neutralité est atteinte lorsque deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un cation Al^{3+} . Lorsque tous les sites octaédriques sont occupés par les cations bivalents, chaque anion est partagé entre trois octaèdres voisins, la couche est dite trioctaédrique. Si les sites sont occupés par les cations trivalents, deux sites sur trois sont occupés. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins. La couche est dite dioctaédrique. L'épaisseur de la couche octaédrique est de 5,05Å.

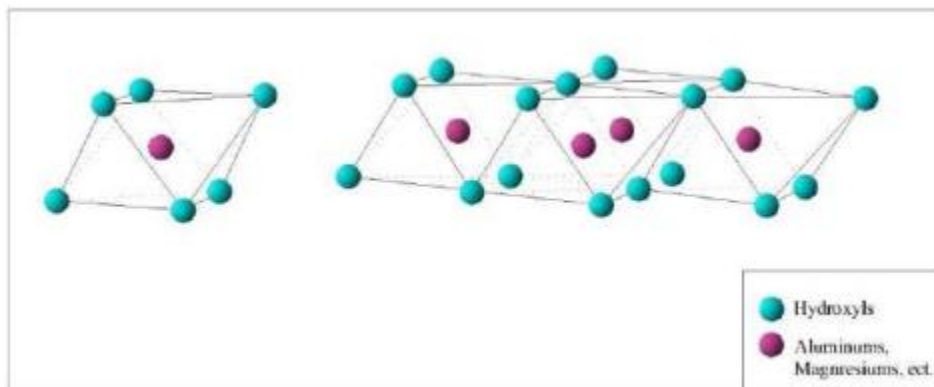


Figure 7 : Représentation des couches octaédriques

I-2-3- Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux repose sur un ensemble de critères regroupant le nombre de couches mises en commun dans le feuillet élémentaire, le mode d'empilement et la chimie des feuillets. Selon le type et la charge du feuillet, le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres les minéraux argileux sont regroupés en trois grandes familles structurales telles que :

- Les minéraux phylliteux
- Les minéraux fibreux
- Les minéraux interstratifiés

Les minéraux phylliteux sont les plus répandues. Ce sont des phyllosilicates formés par l'empilement de feuillet. Chaque feuillet (7, 10 et 14Å) est constitué de plusieurs couches. Les minéraux fibreux et interstratifiés sont les minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés avec des espaces interfoliaires différents.

I-2-3-1- Minéraux phylliteux

Selon le déficit de charge du feuillet et le taux d'occupation de la couche octaédrique, on distingue trois principaux types d'argiles phyllosilicates (Quiroga-Macias et al 2018) :

- Les minéraux de type 1 :1
- Les minéraux de type 2 :1
- Les minéraux de type 2 :1 :1

a- Minéraux de type 1 : 1

Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Ils présentent une taille de 7\AA . Ce type de structure correspond au groupe de la kaolinite et à d'autres matériaux de la même famille telle que la dickite, la nacrite et l'hallowysite. La kaolinite est l'un des minéraux le plus abondant. Elle est constituée de feuillets composés d'une alternance de couche tétraédrique siliceuse et de couche octaédrique alumineuse et de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Les feuillets sont difficilement séparables grâce à la forte attraction qui résulte des liaisons hydrogènes établies entre les hydrogènes des groupes hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique. Les substitutions isomorphiques sont faibles d'où l'absence du déficit de charges. La capacité d'échange cationique est faible car elle provient du caractère amphotère des groupes de surfaces. Elle possède un point isoélectrique situé entre pH_2 et pH_3 . Les argiles riches en ces minéraux sont valorisées en céramique et dans la fabrication de la porcelaine.

b- Minéraux de type 2 : 1

Ils sont constitués de deux feuillets tétraédriques entourant une couche octaédrique. Il est qualifié de TOT (trétraédrique-octaédrique-tétraédrique) ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10\AA . Ce type de structure correspond aux groupes de vermiculite, smectite et l'illite. Cette famille intègre plusieurs groupes structuraux qui se distinguent par l'absence ou la présence d'une couche interfoliaire (illite) et par le caractère variable de ou non de l'épaisseur du feuillet

c- Minéraux de type 2 :1 :1

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Ces trois couches sont liées entre elles par les atomes d'oxygène. Ce type de structure correspond au groupe des smectites, des illites des vermiculites. Le feuillet de cette famille structurale se caractérise par la présence d'une couche octaédrique interfoliaire qui assure la neutralisation électrique du feuillet comme c'est le cas du chlorite.

I-2-3-2- Minéraux fibreux

Ces minéraux appartiennent à deux principales familles :

- La famille des palygorskites
- La famille des sépiolites

Ils possèdent le caractère commun d'être constitués par des couches d'atomes d'oxygène hexagonales continues et séparées alternativement par deux couches d'oxygènes à assemblage compact dont l'empilement forme des octaèdres.

I-2-3-3-Minéraux interstratifiés

Une des caractéristiques des minéraux argileux est leur aptitude à l'inter stratification qui consiste dans l'empilement de feuillets de compositions différents (deux composants ou plus) au sein du même cristal. L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles.

I-2-4- Principaux minéraux argileux

Les principaux minéraux argileux sont la kaolinite, les smectites et les chlorites

On distingue :

I-2-4-1- Kaolinite

La kaolinite le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates. Sa formule théorique est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La kaolinite est un exemple de minéral phyllosilicate de type 1:1. Deux feuillets forment une couche d'épaisseur 7Å. La liaison entre deux feuillets adjacents est assurée par des liaisons hydrogènes (figure 8). Ces liaisons s'établissent entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique. Elles entraînent un rapprochement des feuillets adjacents empêchant toute pénétration de la molécule d'eau, des molécules organiques.

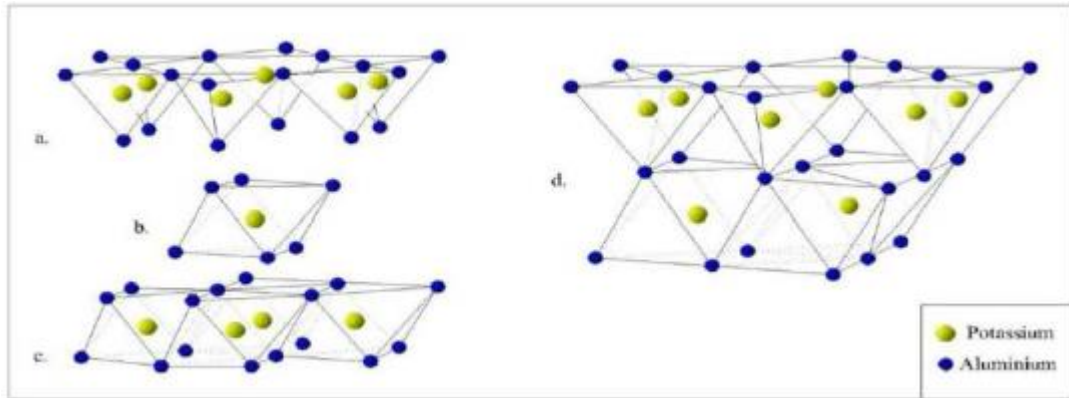


Figure 8 : Structure de la kaolinite (Bhattacharyya et al 2008)

I-2-4-2- Illite

La formule théorique de l'illite est $(K,H_2O)_2Si_8(Al, Fe, Mg)_{4,6}O_{20}(OH)_4$. L'illite est constituée d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques de silicium (figure 9). L'ion Al^{3+} de la couche octaédrique est remplacé par les ions Mg^{2+} et Fe^{2+} . Cette substitution crée un déficit de charge important. Le déficit de charge est compensé par des ions K^+ qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets. Ces liaisons empêchent le gonflement de l'illite en présence de l'eau. Les ions K^+ sont difficilement échangeables. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10Å.

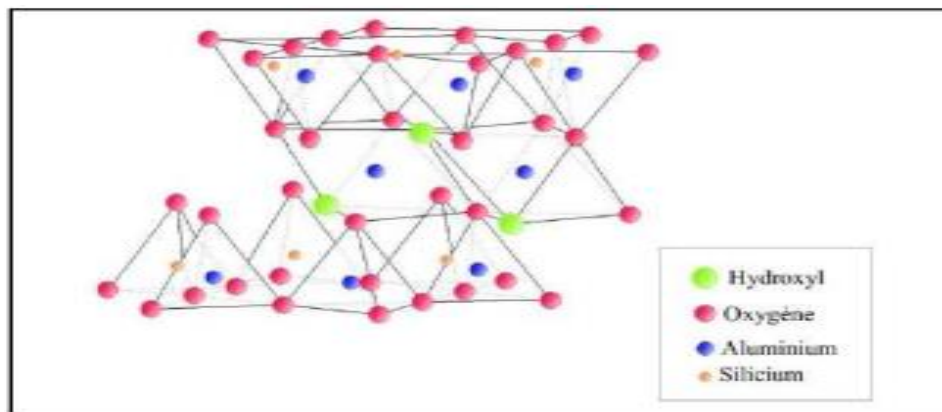


Figure 9 : structure de l'illite

I-2-4-3- Smectites

La formule théorique des smectites est $2Al_2O_3, 8SiO_2, 2H_2O, nH_2O$. Le feuillet élémentaire des smectites est caractérisé par l'agencement de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique (figure 10). La montmorillonite, l'hectorine, la beidellite et la saponite sont les minéraux les plus importants des smectites. Ce type de minéraux est caractérisé par la présence d'une charge négative à la surface. Cette charge négative est compensée par des cations dits compensateurs qui vont se placer dans l'espace inter foliaire.

L'attraction électrostatique entre les feuillets est faible. Ceci permet à l'argile d'absorber les molécules d'eau dans leur espace inter foliaire. Les smectites sont des argiles gonflantes.

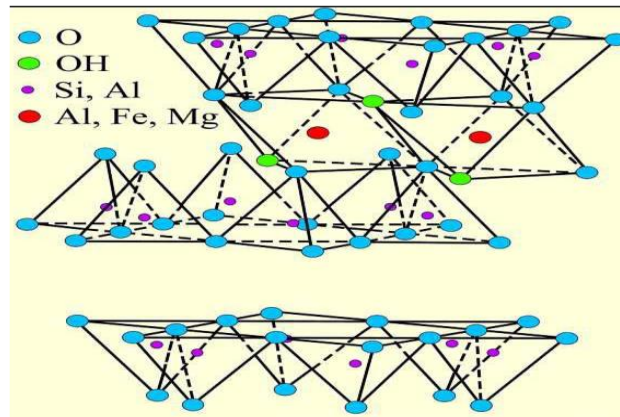


Figure 10 : Structure des smectites

I-2-4-4- Chlorites

La formule théorique des chlorites est $Mg_5(Al,Fe)(OH)_8(Ai,Si)_4O_{10}$. Le chlorite est un minéral phylliteux de couleur verte. Il est riche en Fer ferreux. L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur. Il est plutôt occupé par un feuillet d'hydroxyde chargé positivement. Cette couche a une composition mixte ferromagnésienne. Elle assure à l'édifice cristallin une très grande stabilité.

I-2-5- Propriétés des argiles

Les propriétés des argiles sont dues à leur petite taille, à la surface spécifique importante, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules.

I-2-5-1- Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) d'une argile est la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle permet de connaître le pouvoir fixateur des argiles vis-à-vis des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique est une caractéristique importante. Elle mesure le nombre total de sites disponibles pour l'échange des cations (Chambre d'agriculture de la drome – Tech et Bio 2015). La charge négative de 100g d'argile est compensée par les cations monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). Ces cations sont susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs. La capacité d'échange cationique est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Elle concerne à la fois les cations de l'espace inter foliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. La CEC est fonction du type d'argile (Tableau I).

Tableau I : Capacités d'échanges cationiques des différents types d'argiles (Morel 1996)

Minéral	La capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

I-2-5-2- Surface spécifique

La surface spécifique, paramètre très important pour la caractérisation des argiles, représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. La surface totale des argiles comprend une surface externe accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en m^2/g d'argile. Une argile est d'autant plus réactive que sa surface spécifique est élevée. Les propriétés des argiles dépendent de leur surface interne et externe. La technique la plus utilisée pour la mesure de la surface spécifique est basée sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Elle permet de mesurer la quantité de diazote nécessaire pour avoir une monocouche de gaz sur la surface. Cette technique consiste en l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connu à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative. La courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption

Tableau II: Surface spécifique de quelques minéraux argileux

Minéral	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)
Kaolinite	0	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectite	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	-	100-175	100-175

I-2-5-3- Charge de surface

Les minéraux argileux se caractérisent par la présence de charges dans leur surface. Il existe deux types de charges :

Une charge structurale liée aux substitutions ioniques de Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraédrique et de Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaédrique.

Une charge de surface variable suivant le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anioniques.

I-3- Thé

I-3-1 Origine du Thé

Le théier est un petit arbuste à feuilles persistantes de couleur vert foncé appartenant au genre Théa. Son nom scientifique est *Camellia sinensis* de la famille des Théacées (Beecher et al 2003). Il est cultivé pour ses feuilles qui servent à préparer par infusion une boisson odorante et stimulante (Dufrenoy 1976). Le thé est d'origine chinoise. Il a été connu depuis l'antiquité. Aujourd'hui, il est cultivé dans plusieurs pays tel le Japon, la Corée, la France, l'Angleterre et l'Inde. Après la cueillette, les feuilles de théier (*Camellia sinensis*) sont flétries, roulées pour extraire les sucs puis chauffées afin de neutraliser l'enzyme responsable de l'oxydation. Elles subissent enfin un séchage final.

I-3-2- Types de thé

Les thés se différencient à partir de leur couleur. Celle-ci dépend du mode de traitement des feuilles de thé. Ces différentes couleurs correspondent à des procédés de séchage et de fermentation. On distingue plusieurs types de thé : le thé blanc, vert, jaune, bleu-vert, noir et sombre (figure 11)



Figure 11 : Les variétés de thé

Le thé vert qui retient notre attention est réputé pour ses nombreux bienfaits et ses vertus médicinales. La feuille du thé vert ne subit pas d'oxydation. Elle est chauffée de façon à arrêter le processus d'oxydation naturelle. Le thé vert contient de la caféine et de nombreuses substances anti oxydantes de la famille des catéchines, la principale étant

épigallocatechine gallate (EGCG). Une feuille de thé vert déshydraté contient 0,5 à 10% de caféine et 15 à 30% de catéchine parmi lesquelles 50 à 75% d'EGCG varie d'un thé à l'autre. Le thé vert est bénéfique contre les maladies cardio-vasculaires et les problèmes de fertilité. On lui attribue aussi un rôle anti-inflammatoire et des vertus immunitaires.

I-3-3-Composition chimique du thé

Les feuilles du thé contiennent les métabolites secondaires et les composés organiques. Ils permettent de lutter contre les microbes pathogènes tels que les bactéries, les champignons et les virus. Les principaux constituants de la feuille de thé sont :

- Les polyphénols qui regroupent des familles chimiques telles que les flavonoïdes (les catéchines ou flavanols ou flavonols), les acides-phénols et les tanins ;
- Les bases puriques dont la caféine (composant majeur), la théophylline et la théobromine (concentration inférieure) ;
- Les acides aminés dont l'élément principal est la théanine ;
- Les vitamines à savoir l'acide nicotinique, l'acide ascorbique, vitamine B
- Les composés minéraux tels que le fluor, potassium, Aluminium (Tableau III).

Tableau III: Composition chimique des constituants du thé vert (Truskewycz et al .2016)

Constituants	Exemples de constituants	Pourcentages
Catéchines	Gallocatechine, catéchine, épicatechine, épicatechine gallate, épigallocatechine gallate	32-45,4%
Flavonoïdes	Flavanol	7-14%
Méthylxanthines	Caféine	7-9%
Depsides	Théogalline	3-4%
Acides organiques	Acide gallique, acide ascorbique, acide quinique	7-9,5%
Amino acides	Acide aspartique, acide glutamique, alanine, théanine, thréonine, phénylalanine, thryptophane, lysine, méthionine, isoleucine, leucine, valine	8-12%
Glucides	Sucres réducteurs, lignine, pectine	10-15%
Minéraux	Ca, Mg, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Se, Na, P, Co, Sr, Ni, K, F et Al	6-8%
Eléments volatils	1-Penten-3-ol, 1- α -Terpineol, hexanal, acide benzoïque	0,02%

Les catéchines peuvent exister sous la forme de deux isomères : trans-catéchine et cis-épicatéchine (Rusak et al .2007). Les catéchines présentes dans le thé vert sont communément appelés polyphénols. Le terme polyphénol désigne l'ensemble des composés phénoliques des végétaux. C'est une famille des molécules complexes que les plantes produisent naturellement pour se défendre contre diverses agressions provenant des bactéries, des champignons, des virus et des insectes (Friedman et al .2005). Les composés antioxydants contenus dans le thé protègent l'organisme contre les cancers, le cholestérol, les maladies cérébrales et le diabète (Michels et al .2005). Les polyphénols sont des molécules qui présentent plusieurs fonctions phénols avec ou non d'autres fonctions comme acides carboxyliques dans leur structure. La grande diversité de structure est présentée par quelques molécules de la figure 12.

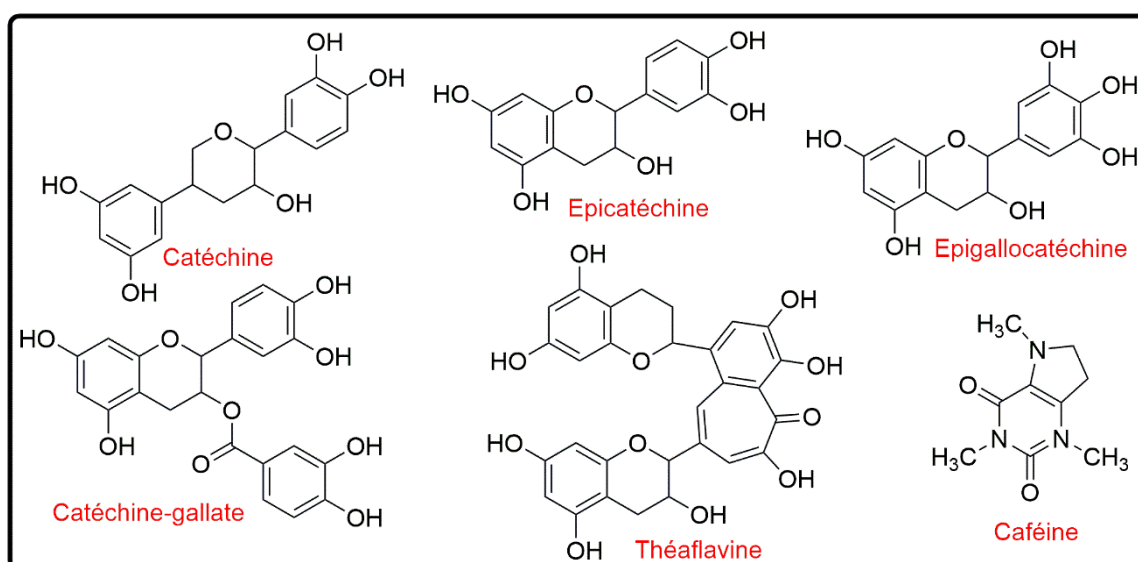


Figure 12: structures chimiques des polyphénols (Friedman et al .2005)

I-4- Nanoparticules

I-4-1- Définition

Un nanomatériau est un matériau dont les particules constitutives présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant de 1 à 100 nm (Thakkar et al.2010, Ahmadi et al .2021, Salem et al. 2022). Ce sont des particules de petites tailles. Cette réduction de taille s'accompagne des nouvelles propriétés et de comportements nouveaux tels qu'une grande surface spécifique et une réactivité de surface (Fahmy et al .2018). Des matériaux peuvent changer de couleur, devenir solubles ou former spontanément des structures ordonnées

I- 4-2- Formes des nanomatériaux

On distingue plusieurs catégories de nanomatériaux :

I-4-2-1- Nanofibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets

Ils se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométriques et la troisième dimension est significativement supérieure. Exemple : nanotube de carbone, nano fibre de polyester.

I-4-2-2- Nanofeuillets, nanoplaquettes

Ce sont les nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures. Exemple nano feuillet d'argile, nano plaquette de sélénure.

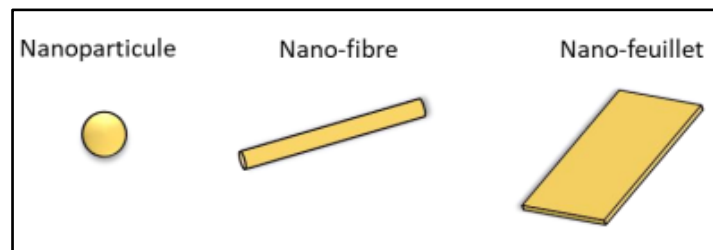


Figure 13: Différentes formes des nanoparticules

I-4-2-3- Matériaux nanostructurés

Ce sont des composés organisés à l'échelle nanométrique. Parmi ces matériaux on peut avoir, les agrégats et les agglomérats, les nanocomposites et les matériaux nanoporeux.

Un agrégat est un ensemble de particules fortement liées ou fusionnées, quasiment impossibles à casser. Un agglomérat est une association de particules ou d'agrégats qui adhèrent ensemble du fait de liaisons physiques faibles.

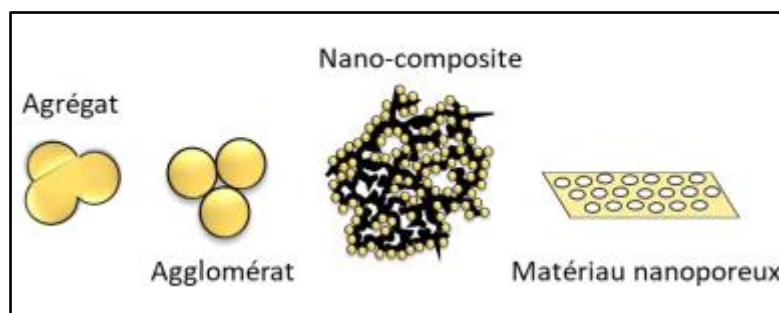


Figure 14: Représentation des différents types de nanomatériaux

I-4-3- Types des nanoparticules

Selon la morphologie, la taille et les caractéristiques chimiques et physiques, les nanoparticules peuvent être classées en plusieurs groupes.

I-4-3-1- Nanoparticules à base de carbone

Les fullerènes et les nanotubes de carbones représentent les deux majeures classes des nanoparticules à base de carbone.

- Les fullerènes peuvent être en C_{60} ou C_{70} . Les fullerènes sont constitués de nanomatériaux sous forme de cage creuse. Les fullerènes sont constitués d'unités de carbone sous une forme pentagonale et hexagonale sont les molécules de carbones sphériques. Cette structure sphérique a un diamètre de 8,2nm pour les monocouches et de 4 à 36nm pour les fullerènes multicouches (Patel et al .2019). Les fullerènes sont les nanomatériaux ayant la forme du carbone allotropique.

- Le graphène est un carbone allotrope. L'épaisseur de sa couche est approximativement de 1nm (Bandyopadhyay et al .2020). Il s'agit d'un réseau hexagonal de réseau d'atomes de carbone en nid d'abeille ayant une surface plane à deux dimensions.

- Les nanotubes de carbones ont une structure allongée tubulaire ayant un diamètre de 1 à 2nm Leur structure ressemble à une feuille de graphite roulant sur elle-même.

I-4-3-2- Nanoparticules à base de métaux

Les nanoparticules à base de métaux sont synthétisées à partir des métaux de tailles nanométriques en utilisant des méthodes constructives ou destructives. Presque tous les métaux peuvent être utilisés pour la synthèse des nanoparticules (Salavati-Niasari et al .2008). Mais les métaux tels que l'aluminium, le cadmium, le cobalt, le cuivre, l'or, le fer, l'argent, le plomb et le zinc sont communément utilisés pour la synthèse des nanoparticules à base de métaux (Ijaz et al .2020). Les nanoparticules présentent des propriétés distinctes en raison de leur petite taille (10-100nm), des propriétés de surface telles que la charge de surface, la taille des pores, la densité de taille de surface, la structure cristalline et amorphe, les formes (sphériques, en bâtonnet, hexagonale)

I-4-3-3- Nanoparticules d'oxyde métallique

Le but de la synthèse des nanoparticules d'oxyde métalliques est de modifier la propriété de leurs nanoparticules métalliques respectives telles que les nanoparticules de fer

sont oxydés en nanoparticules d'oxyde de fer. La réactivité des nanoparticules d'oxydes de fer a augmenté par rapport aux nanoparticules de fer.

I-4-3-4- Nanoparticules de céramiques

Les nanoparticules de céramiques sont également appelées solides non métalliques. Elles sont synthétisées par chauffage ou refroidissement successif. Elles peuvent être de forme polycristalline, amorphe, poreuse, densifiée, ou creuse (Sigmund et al .2006).

I-4-4- Méthode de synthèse

Les nanomatériaux peuvent être obtenus suivant deux approches différentes : la méthode ascendante (bottom up) et la méthode descendante (top down) (Devatha et al .2016). Diverses méthodes chimiques et physiques sont appliquées pour obtenir les nanoparticules.

I-4-4-1- Méthode de synthèse ascendante (Bottom up)

Elle est connue sous le nom de méthode constructive. Dans cette méthode, les nanoparticules sont formées à partir de substances relativement plus simples. Dans cette approche, les atomes et les molécules sont assemblés pour former les nanoparticules de taille et de forme requises par des paramètres. L'assemblage ou le positionnement des atomes et des molécules s'effectue de manière précise et contrôlé permettant ainsi l'élaboration d'un matériau fonctionnel dont la structure est complètement maîtrisée. Le matériau obtenu possède les propriétés nouvelles. Comme méthode ascendante nous avons : le dépôt chimique en phase vapeur, le sol-gel, la pyrolyse et la synthèse biologique.

a- Dépôt chimique en phase vapeur

C'est la méthode dans laquelle un film mince de réactif gazeux est déposé sur le substrat. Le film mince déposé est réalisé dans une chambre de réaction. Une réaction chimique se produit en combinant le gaz en contact avec le substrat chauffé et le film mince du produit formé sur la surface du substrat à la suite de cette réaction (Bhaviripudi et al .2007). Ce film mince est récupéré et utilisé. Les nanoparticules dures, résistantes, uniformes et très pures sont les avantages de la méthode.

b- Filage

Les nanoparticules sont synthétisées en utilisant le réacteur à disque rotatif qui consiste à un disque rotatif ou le paramètre physique peut être contrôlé comme la température. Afin d'éviter une réaction chimique et d'éliminer l'oxygène, le réacteur est rempli d'azote ou de gaz inerte.

c- Méthode sol- gel (Chen et al 2001, Ijaz et al .2020)

Elle est une combinaison de deux mots sol et gel. Le sol est un colloïde formé de particule solide en suspension dans un liquide continu. Le gel est une macromolécule solide qui est dissoute dans un solvant. C'est la méthode dans laquelle une solution chimique appropriée agit comme précurseurs Cette méthode consiste à préparer une solution homogène de précurseurs métalliques. Le processus sol gel se fait en quatre étapes : l'hydrolyse, la polycondensation, le séchage et la décomposition thermique. Un traitement thermique des oxydes métalliques obtenus permet d'obtenir l'oxyde voulu et la formation du crystal. Ces oxydes métalliques sont sous forme de poudre. Les conditions et la nature de substances utilisées conditionnent les résultats voulus. Cette voie se caractérise par sa simplicité, sa rapidité et sa facilité dans tous les types de revêtements en dépit du cout élevé des précurseurs alcoxydes et la manipulation d'une quantité importante de solvant.

d- Synthèse biologique ou synthèse verte

La synthèse biologique implique la synthèse des nanoparticules en utilisant les extraits de plantes et des microorganismes tels que les bactéries et les champignons. La phytonanotechnologie a montré un nouveau domaine pour la synthèse des nanoparticules qui est écologique, simple et rentable. Les nanoparticules sont synthétisées en utilisant différentes parties des plantes telles que la racine, le fruit, la tige, la graine et la feuille. Elles sont utilisées sous formes d'extrait de plantes. Ces extraits de plantes sont considérés comme antioxydant et peuvent agir à la fois comme agent réducteur et agent stabilisant (Malik et al .2014). La synthèse verte présente de multiples avantages par rapport aux méthodes physiques ou classiques. Cette méthode est rentable, ne pollue pas l'environnement et ne nécessite pas l'utilisation des réactifs chimiques toxiques. La biosynthèse des nanoparticules est une sorte d'approche ascendante ou la réaction principale est la réduction/oxydation. Les extraits de plantes possèdent les propriétés antioxydantes et réductrices. Ils sont généralement responsables de la réduction des composés métalliques en nanoparticules (Gottimukkala 2017).

I-4-4-2- Méthode de synthèse descendante (Top down)

Dans cette synthèse, la méthode destructive est utilisée. La plus grosse molécule se décompose en une plus petite molécule puis ces plus petites molécules se transforment en nanoparticules Dans cette approche, le mécanisme inverse est utilisé. Les atomes et les molécules sont éliminés pour permettre l'obtention des nanoparticules désirées. Les structures

sont graduellement sous dimensionnées ou fractionnées jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques.

a- Méthode de décomposition thermique

C'est un processus endothermique dans lequel la décomposition chimique est produite par la chaleur. La liaison chimique dans le composé est rompue par cette chaleur (Niasari et al 2008). La température de décomposition peut être définie comme la température spécifique à laquelle l'élément est chimiquement décomposé. Les nanoparticules sont la conséquence de la décomposition.

b- Méthode de broyage à billes

C'est une méthode peu coûteuse pour produire les nanoparticules en vrac. Le broyage à billes est la méthode mécanique la plus simple. Par attrition, le broyage à billes produit les nanoparticules.

c- Ablation au laser (Orleans 2003)

La synthèse par ablation laser en solution est une technique simple de synthèse de nanoparticules à partir des différents solvants. L'irradiation de différents métaux submergés en solution par faisceau laser condense un plasma pour produire les nanoparticules. Les nanoparticules stables sont synthétisées à l'aide des techniques d'ablation laser

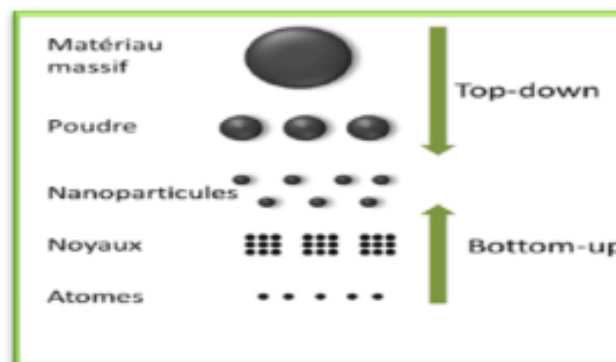


Figure 15 : Deux approches d'obtention des nanomatériaux (Wei 2011))

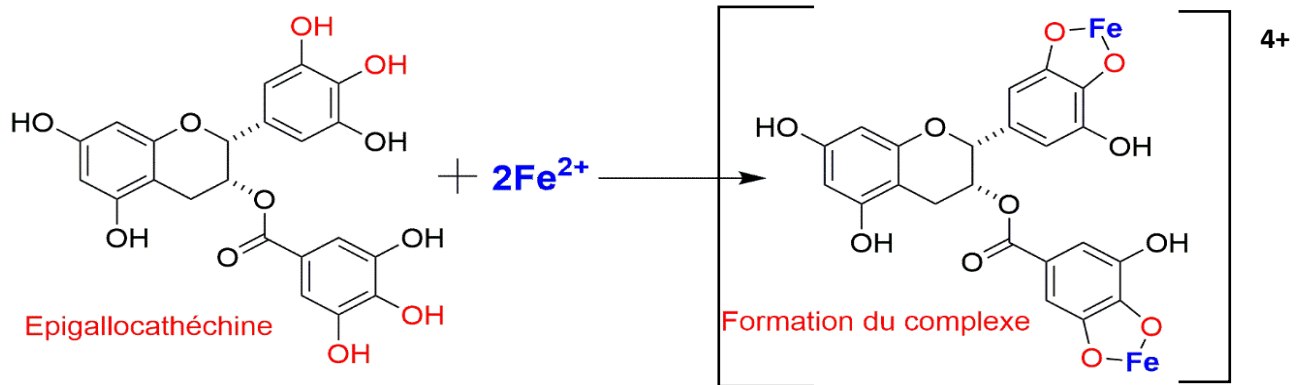
I-4-5- Mécanisme de réduction du thé en nanoparticules (Gottimukkala KSV 2017)

Le thé vert est utilisé comme agent réducteur pour la synthèse des nanoparticules parce qu'il contient une quantité élevée de polyphénols. Les polyphénols sont constitués des flavonoïdes et des catéchines. Parmi les catéchines, le plus actif est l'epigallocatechinegallate.

Il possède un potentiel standard élevé (0.57V) qui réduit le Fe^{3+} en Fe^0 . Le potentiel standard du fer est faible (-0,036V). Le mécanisme de réduction s'effectue en deux étapes :

- Première étape

Le mélange de thé et de sulfate de fer donne un complexe. Les liaisons OH en position ortho sont brisées et forment une liaison partielle avec le métal fer.



- Deuxième étape

La réduction des ions métalliques en nanoparticules s'effectue avec rupture de la liaison partielle et transfert d'électrons. Le composé s'oxyde en ortho quinone

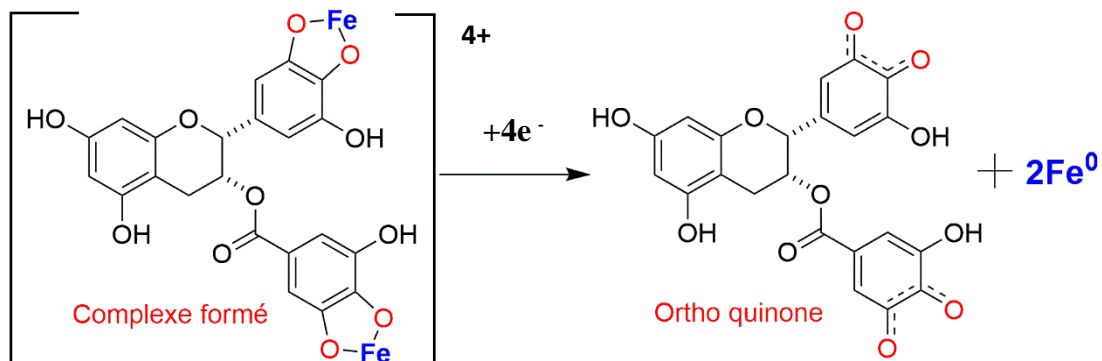


Figure 16 : Mécanisme d'obtention des nanoparticules

I-5- Adsorption

I-5-1- Définition

L'adsorption est un phénomène de surface provoquant la fixation des molécules de liquides ou de gaz sur des surfaces solides. Les molécules adsorbées sont appelées adsorbat tandis que l'adsorbant est la surface solide. L'adsorbat se fixe sur les sites appelés sites actifs. Cette technique de séparation permet d'éliminer les polluants et d'autres composés indésirables (Ademayo et al .2017). Les principaux adsorbants que l'on trouve sur le marché

sont : les charbons actifs à base de bois ou de noix de coco, les zéolithes, le gel de silice, les argiles.

I-5-2- Nature de l'adsorption

La fixation d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse sur une surface solide fait intervenir des interactions (figure 16). Elles peuvent être plus ou moins fortes en incluant des énergies très variables. L'étude de ces interactions permet de mesurer la quantité de molécules disparues dans la phase liquide ou gazeuse et d'identifier le phénomène mis en jeu.

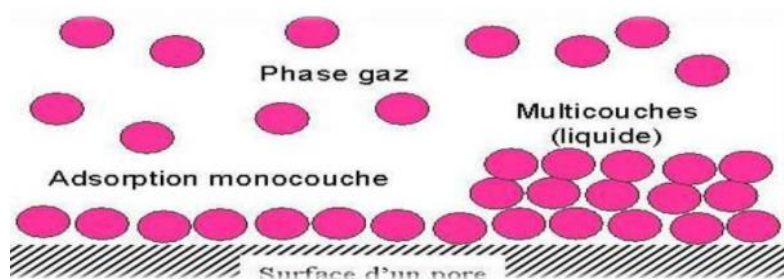


Figure 16: Phénomène d'adsorption (Bechki 2019)

I-5-3- Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption (Tableau IV).

I-5-3-1- Adsorption physique

La fixation des molécules d'adsorbat sur l'adsorbant se fait grâce aux forces de Van Der Waals, aux liaisons hydrogènes ou aux forces électrostatiques (Bergmann et Machado 2015). Ce sont des liaisons de faible énergie dont la valeur est en général inférieure à 40KJ/mol. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire. La physisorption est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. Elle peut permettre une superposition de plusieurs couches d'adsorbat car il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption. L'adsorption physique est réversible et la désorption peut être totale (Boualla et al .2011). On observe à la fois une adsorption et une désorption. La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption. La première couche est due aux interactions adsorbant/adsorbat tandis que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Le processus étant spontané, l'énergie d'activation est absente.

I-5-3-2- Adsorption chimique

Elle résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbé et l'adsorbant. Il s'agit d'un transfert d'électrons. Elle entraîne la formation des liaisons covalentes ou des liaisons ioniques entre les molécules adsorbées et les sites (Crini et Badot .2008). Ces interactions sont spécifiques et irréversibles. Elles s'accompagnent d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. La valeur des forces d'interaction mises en jeu est de 80 à 400 KJ/mol. L'adsorption est monocouche.

Tableau IV: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Liaisons	fortes	faibles
Caractère de la surface	Homogène	Hétérogène
Chaleur d'adsorption	80 à 400KJ/mol	Inférieure à 40KJ/mol
Vitesse d'adsorption	Lente	Rapide
Désorption	Difficile	facile
Température du processus	élevée	Relativement basse
Formation des couches	monocouche	multicouche
Energie d'activation	oui	non
Réversibilité	Irréversible	Réversible
Spécificité	Processus spécifique	Processus non spécifique

I-5-4- Facteurs influençant l'adsorption

Les facteurs influençant l'adsorption sont : la température, le pH, la surface spécifique, la porosité, la nature de l'adsorbant, la nature de l'adsorbé.

I-5-4-1- Température

L'influence de la température permet de connaître le type de réaction produit à la surface de l'adsorbant. Le processus d'adsorption s'accompagne toujours d'un dégagement de chaleur. L'augmentation de la température favorise le processus de chimisorption alors que la diminution de la température favorise la physisorption.

I-5-4-2- Potentiel d'hydrogène (pH)

Le potentiel d'hydrogène (pH) est un paramètre très important dans l'adsorption des anions et des cations. Il contrôle le processus d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions. Il influence les charges de l'adsorbant et de l'adsorbat. Un pH acide permet l'adsorption des anions alors que le milieu basique favorise l'adsorption des cations.

I-5-4-3- Surface spécifique de l'adsorbant

La surface spécifique ou aire massique est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules produit aux atomes et aux molécules. Elle est exprimée en m^2/g . La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbat. Cette surface est différente de la surface spécifique totale du matériau. Le principe physique universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption des gaz à basses températures. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites forces de Van Der Waals à la surface de la poudre ou du solide. Ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur les molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser. Elles se manifestent toujours à basses températures, quelle que soit la nature du corps en présence.

I-5-5- Types d'adsorbants

Les adsorbants utilisés dans le phénomène d'adsorption peuvent être soit de nature organique, soit de nature minérale. Ils ont de grande surface spécifique et peuvent être utilisés tel quel ou après un traitement d'activation afin d'augmenter leur surface spécifique. Les adsorbants les plus utilisés sont : les gels de silice, les alumines activées, les zéolithes, les charbons actifs, les argiles.

I-5-5-1- Charbons actifs

Les charbons actifs sont obtenus à partir de la décomposition thermique ou chimique de matériaux carbonés suivie d'un processus d'activation. Les matières les plus utilisées sont le bois, la noix de coco.....etc. L'activation peut être réalisée par voie thermique seule ou par voie chimique jumelée à la voie thermique. La voie thermique permet de chauffer le matériau carboné à très haute température (400-500°C) et en l'absence d'air. Les matières volatiles sont éliminées avec formation des petits pores. La voie chimique consiste à un traitement préalable par un produit chimique suivi par chauffage à haute température.

I-5-5-2- Gels de silice

Le gel de silice est un hydroxyde de silicium de formule $\text{Si}(\text{OH})_4$. C'est un polymère préparé à partir de silicate de sodium. Les grains de gel de silice sont poreux. La taille des pores dépend de la méthode de préparation utilisée. Cette structure est responsable de la faible densité des grains et de leur grande surface spécifique. L'intérieur de chaque grain de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène (c'est un silicate). En surface, les groupes silanol (Si-OH) subsistent et sont responsables de la très forte polarité du gel de silice.

I-5-5-3- Alumines activées

Cet adsorbant est une forme poreuse d'oxyde d'aluminium de formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. La surface de ce solide est encore plus polaire que celle du gel de silice. Cela est dû au caractère amphotère de l'aluminium. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes avec une surface spécifique élevée de l'ordre de $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

I-5-5-4- Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux de structure cristalline synthétique. Cette structure est constituée d'un assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 par le partage des atomes d'oxygènes. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de tailles moléculaires formés par des fenêtres dans lesquelles les molécules étrangères peuvent se loger. Ils se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés.

I-5-5-5- Argiles

L'argile est une matière rocheuse naturelle à base de silicate ou d'aluminosilicate hydratés de structure lamellaire, provenant en général de l'altération physique, chimique et biologique de la roche mère. L'argile est constituée de 50% de silicate d'alumine plus ou moins hydraté avec la présence de quelques minéraux associés comme les oxydes et hydroxydes de fer, les carbonates, le quartz. Les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines tels que la fabrication des matériaux de construction, la cosmétique, le traitement des eaux, le stockage des déchets. Ceci grâce à diverses propriétés comme la grande surface spécifique, le gonflement, la capacité d'absorption.

I-5-6- Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la relation graphique entre la concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la phase fluide et la quantité adsorbée à la surface de l'adsorbant

à température constante. Ils permettent de caractériser les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'allure des courbes obtenues permet d'avoir les informations sur le mécanisme d'adsorption (monocouche ou multicouche) et permet de distinguer plusieurs types d'isothermes. Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour décrire le phénomène d'adsorption. Ils se présentent sous forme de courbe. Ces courbes décrivent le phénomène de rétention (adsorption monocouche ou multicouche) ou de mobilité d'une substance de la phase liquide vers la phase solide à température et à pH constants (Yousef et al 2011). Une telle présentation donne la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) en fonction de la quantité de soluté en solution (C_e).

I-5-6-1- Types d'isothermes d'adsorption

La forme de l'isotherme dépend du couple adsorbat/adsorbant utilisé. Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), on distingue cinq types d'isothermes d'adsorption appelés respectivement type I, type II, type III, type IV et type V (figure 17).

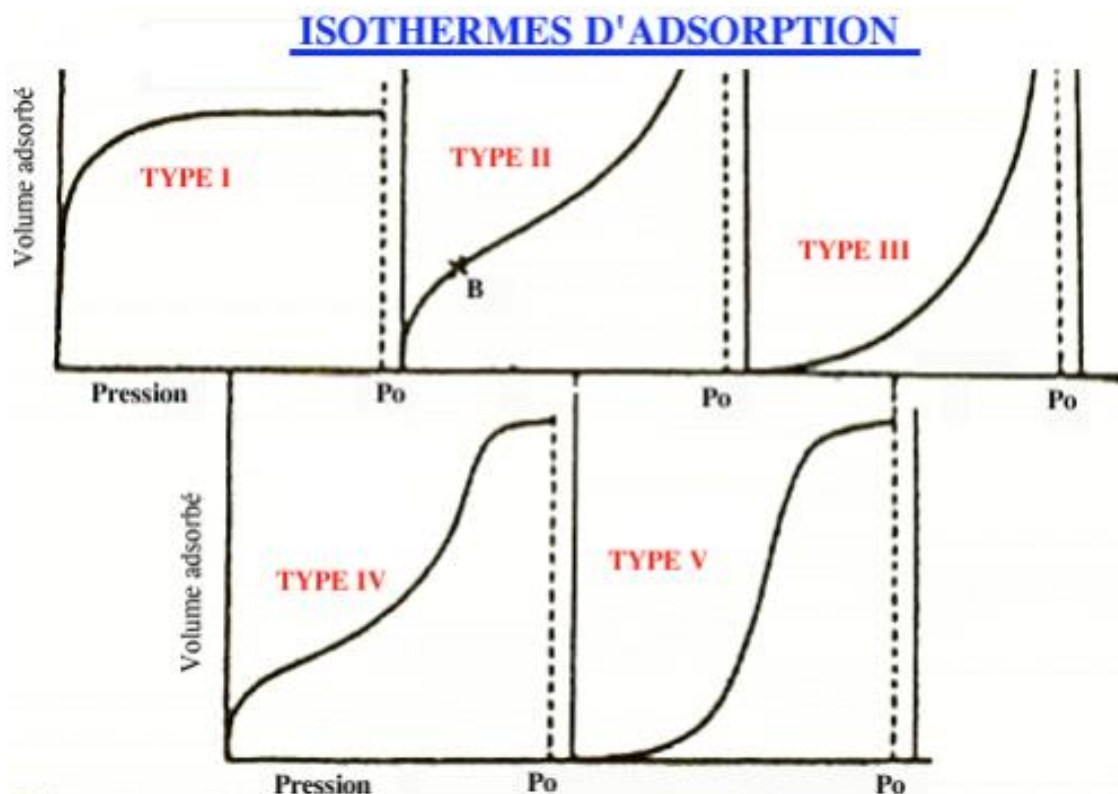


Figure 17: Types d'isothermes d'adsorption (Giles et al 1960)

- Isotherme de type I

Le type I présente un plateau horizontal jusqu'à saturation. Ce plateau indique une faible formation de multicouche. Il est caractéristique d'une adsorption monocouche et d'un adsorbant microporeux (diamètres des pores inférieurs à 2 nm). L'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant est forte (chimisorption). Lorsque les micropores sont saturés, l'adsorption se poursuit dans les mésopores et les macropores. La quantité maximale adsorbée est limitée par le volume microporeux.

- **Isothermes de type II**

Il est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important (diamètres des pores supérieurs à 50 nm). L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire.

- **Isotherme de type III**

Il est caractéristique d'une adsorption multicouche sans phase intermédiaire monocouche. Il correspond à des solides poreux ou macroporeux ayant une capacité d'adsorption faible et une surface non polaire en présence d'une substance polaire.

- **Isotherme de type IV**

Il est caractéristique des adsorbants possédant une proportion significative de mésopores avec condensation capillaire dans les pores. Ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses. L'adsorption est monocouche et multicouche. Elle s'effectue uniquement sur les surfaces externes aux pores.

- **Isotherme de type V**

L'adsorption est exclusivement multicouche. Il y a remplissage de mésopores et condensations capillaires dans les pores. Les interactions entre adsorbant et adsorbant sont très faibles.

I-5-6-2- Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreuses équations mathématiques peuvent être utilisées pour décrire le phénomène d'adsorption. Nous en retiendrons 3 (trois) : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Temkin.

a- Modèle de Langmuir

a-1) Hypothèse

Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse que l'adsorption est monocouche sur un adsorbant homogène avec un nombre de sites d'adsorption limités (Pashai Gatabi et al 2016). Il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et il existe une affinité entre les sites de la surface et les solutés. On peut alors déterminer la capacité d'adsorption maximale liée à la couverture et la constante d'équilibre de Langmuir. Il existe une affinité entre les sites et les solutés. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergie d'interactions avec le taux de recouvrement.

a-2) Equation

La quantité adsorbée à l'équilibre est déterminée par l'équation :

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

Où

Q_e : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg.g⁻¹)

Q_{max} : quantité maximale adsorbable (mg.g⁻¹)

K_L : constante d'équilibre de Langmuir

C_e : concentration en phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹)

La valeur de la constante de Langmuir K_L donne l'information sur l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette constante dépend de la température. Plus la valeur de K_L est élevée, plus l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant est forte.

La transformée linéaire de Langmuir donnée par l'équation ci-dessous

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} C_e. \quad (2)$$

Permet de déduire les valeurs de Q_{max} et K_L à partir respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$.

Le type d'isotherme de Langmuir peut être exprimé par une constante appelée facteur de séparation noté R_L (Tableau V). Il a été défini par (Weber et al 1974) et repris par (Ozcan en 2006) et est donné par la relation

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Où C_0 représente la concentration initiale de l'adsorbant en (mg/L)

R_L : facteur de séparation

Tableau V : Signification du facteur de séparation

Valeur de R_L	Type d'adsorption
$R_L > 1$	Processus d'adsorption défavorable
$R_L = 1$	Processus d'adsorption linéaire
$0 < R_L < 1$	Processus d'adsorption favorable
$R_L = 0$	Processus d'adsorption irréversible

b- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique. Il établit une relation entre la quantité adsorbée et la quantité restant en phase liquide. Il est utilisé dans le cas d'une adsorption multicouche sur les surfaces ayant des sites hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). L'isotherme est exprimé par l'équation (4)

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Où

K_F : la capacité d'adsorption de Freundlich ;

n : coefficient de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

C_e : concentration en phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1})

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

La transformée linéaire de Freundlich donnée par l'équation (5)

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

permet la détermination des valeurs de n et K_F respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation $\log Q_e = f(\log C_e)$

c- Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte de l'effet de la chaleur d'adsorption lors des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant. La chaleur de l'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue en raison de la diminution des interactions adsorbant/adsorbant (Kavitha et al 2007). Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b_t} \ln (K_t C_e) \quad (6)$$

Où :

K_t (L. g⁻¹) la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

b_t : la constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption

R : la constante des gaz parfaits

T : la température

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre

C_e : concentration

En posant $B = \frac{RT}{b_t}$, l'équation (7) devient $Q_e = B \ln(K_t C_e)$ (7)

Que l'on peut aussi écrire sous la forme :

$$Q_e = B(\ln K_t + \ln C_e) = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (8)$$

Les valeurs de B et de K_t peuvent alors être déduites respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation $Q_e = f(\ln C_e)$

I-5-7- Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet d'étudier le phénomène d'adsorption d'un composé sur un adsorbant en fonction du temps. Elle permet aussi d'avoir les informations sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide ou gazeuse à la phase solide.

I-5-7-1- Mécanisme d'adsorption

Les adsorbants peuvent être divisés en deux groupes : les adsorbants homogènes et les adsorbants hétérogènes.

- Les adsorbants homogènes présentent une structure poreuse homogène sur toute l'échelle d'un grain
- Les adsorbants hétérogènes possèdent une double porosité (micro et macropores) issues de l'agglomération de cristaux ou de microparticules.

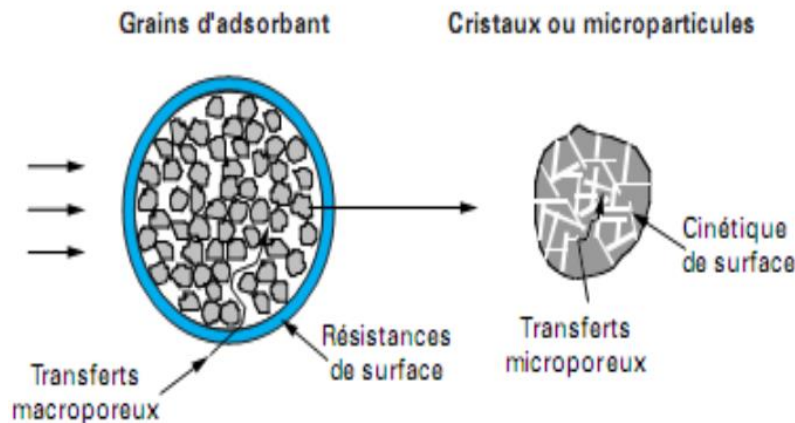


Figure 18: Mécanisme de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité (Chawki Djelloul, 2014)

La cinétique d'adsorption sur les adsorbants à double porosité s'effectue de la manière suivante :

- Le transport externe s'effectue par déplacement du soluté de la phase liquide ou gazeuse jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe du solide ;
- Le transport interne le long des macropores et des mésopores est une diffusion à l'intérieur de la partie poreuse de l'adsorbant ;
- L'adsorption dans les micropores. Cette étape est lente et déterminante.

I-5-7-2- Modèles de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. Trois modèles cinétiques peuvent être utilisés : le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

a- Modèle cinétique pseudo premier ordre

L'équation proposée par Lagergren (Ho et Mckay 1998) est :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

où :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

K_1 : constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}). Après intégration, l'équation devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (10)$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 sont obtenues respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite d'équation $\log(q_e - q_t) = f(t)$

b- Modèle cinétique pseudo second ordre

Le modèle cinétique pseudo second ordre est exprimé par l'équation

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Yang et Duri 2005}) \quad (11)$$

où :

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

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

K_2 : constante de vitesse du pseudo second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Après intégration, l'équation devient :

$$\left(\frac{t}{q}\right) = \left(\frac{t}{q_e}\right) + \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) \quad (12) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{1}{q}\right) = \left(\frac{1}{q_e}\right) + \left(\frac{1}{K_2 q_e^2 t}\right)$$

(13)

La constante K_2 est déterminée à partir de la pente $\frac{1}{K_2 q_e^2}$ et de l'ordonnée à l'origine de la droite $1/q = f(1/t)$.

I-5-7-3- Modèle de diffusion intra particulaire

Le mécanisme d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide peut être décomposé en plusieurs étapes élémentaires successives. L'adsorption d'un soluté nécessite (i) la migration du soluté de la phase liquide (transport externe) vers la surface solide (ii), la diffusion du soluté à travers les espaces interparticulaires (transport interne) et puis (iii) le transfert du soluté vers les sites adsorbants entraîne la diffusion particulaire dans les micro et les macropores enfin (iv) la réaction chimique de surface entre le soluté et les fonctions chimiques de surface de l'adsorbant. (Sami Guiza et al 2013) La diffusion intra particulaire est exprimée par l'équation

$$Q_t = K t^{1/2} + C \quad (14)$$

Avec K : constante de vitesse intra particulaire

C : la constante relative à l'effet de la couche limite

Les valeurs de K et C sont déterminées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de $Q_t = f(t^{1/2})$.

I-5-8- Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) peuvent être déterminés par les formules :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (15) \quad \text{or} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (16)$$

$$\text{On en déduit} \quad \ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (17) \quad \text{où}$$

K_d : Constante d'équilibre

R : Constante des gaz parfaits

T : température

Le phénomène d'adsorption suivi par un processus thermique peut être exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption et la physisorption.

I-6- Conclusion

La revue de la littérature nous a permis d'avoir les connaissances générales sur la composition de l'huile de palme, les problèmes rencontrés lors de la conservation de celle-ci, les argiles, le thé et les nanoparticules. . Il apparait que le raffinage chimique est une méthode qui permet de résoudre ce problème. Il fait intervenir le phénomène d'adsorption qui utilise les argiles. Nous avons pu établir les méthodes d'activation acide des argiles, de préparation et d'imprégnation des nanoparticules. Tous ces traitements permettront d'améliorer les propriétés adsorbantes des argiles pour mieux éliminer le β -carotène contenu dans l'huile de palme brute.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons les méthodes d'obtention des argiles activées et des nanoparticules ainsi que les principes des techniques de caractérisation de celles-ci.

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les produits chimiques et les matériaux argileux utilisés, puis suivra la présentation des méthodes expérimentales telles que l'activation par l'acide sulfurique, la préparation des nanoparticules et leur imprégnation à la surface des argiles et la méthode de décoloration de l'huile de palme brute. Nous allons enfin décrire les techniques de caractérisation des argiles et des nanoparticules telles que la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence X (XRF), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

II-1- Matériel

Deux argiles ont été utilisées dans cette étude : l'argile Mbembe (MB) et l'argile MayoFerno (MF).

L'argile Mbembe a été prélevée dans le village Mbembe, situé dans l'arrondissement de Bot Makak, département du Nyong et Kelle. Elle a une couleur rouille (figure 19).

L'argile MayoFerno a été prélevée dans le fleuve MayoFerno qui coule dans la ville de Maroua située dans l'arrondissement de la Vina, département du Diamaré. Elle a une couleur grise (figure 19).

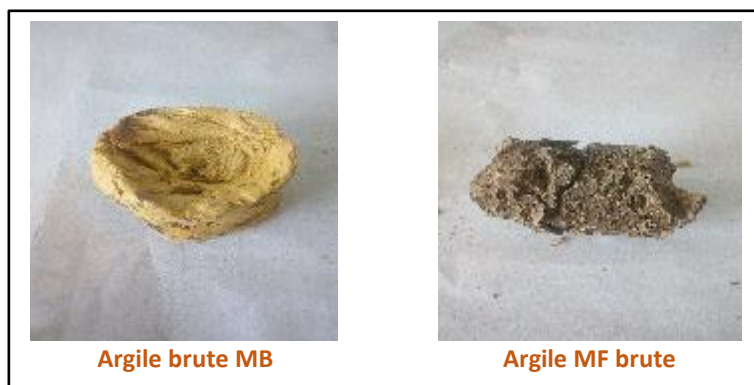


Figure 19: Argile brute Mbembe (MB) et l'argile brute MayoFerno (MF)

L'huile de palme provient de la SOCAPALM (Société Camerounaise de Palmeraies).

Les produits chimiques utilisés sont l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide citrique ($C_6H_8O_7$), le bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$), le diiode (I_2), le sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$), le potassium iodure (KI), le fer II de sulfate ($FeSO_4$) dont la pureté est de 99%.

II-2- Techniques expérimentales et Méthodes de calcul

II-2-1- Echantillonnage des argiles

L'échantillon d'argile brute provient du milieu naturel. Après le choix du site et le prélèvement, l'argile est mise dans les sacs et amenée au laboratoire. Son nettoyage est nécessaire car elle contient les impuretés telles que les débris d'animaux et végétaux, les particules grossières, le sable, les cailloux, les feuilles mortes et d'autres déchets. L'argile contenant les impuretés est plongée dans une bassine d'eau et laissée au repos. Le mélange obtenu est remué. Le contact entre l'argile et l'eau s'effectue pendant 24h pour permettre une dispersion totale de l'échantillon et une sédimentation des déchets. Après sédimentation, l'argile est lavée et tamisée pour une bonne séparation. La fraction argileuse obtenue est séchée à l'étuve pendant 24h à 105°C pour obtenir une poudre.

II-2-2- Mesure du pH des argiles

5g d'argile était introduite dans 50mL d'eau distillée. Le mélange obtenu était agité puis filtré. Les valeurs obtenues par mesure du pH du filtrat sont les suivantes : argile MB pH = 7,60 et argile MF pH = 8,30. A partir de ces valeurs, nous constatons que les deux argiles utilisées ont un caractère basique.

II-2-3- Activation acide des argiles

L'activation acide est une opération qui consiste à traiter l'argile avec une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4). Cette opération permet d'améliorer les propriétés adsorbantes des argiles. Les paramètres d'activation sont la concentration de l'acide, la température et le temps de contact. Le protocole est le suivant : à 100ml d'acide sulfurique de concentration connue (1N, 2N, 3N, 4N et 5N) sont ajoutés 25g d'argile préalablement introduites dans un erlen meyer. L'ajout de la solution d'acide sulfurique se fait de façon modérée sous agitation vigoureuse pour éviter la destruction des minéraux argileux. Cette agitation est effectuée à une température et un temps de contact donnés. Le mélange obtenu est refroidi puis filtré sous vide avec un papier filtre. Le résidu solide est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée chaude pour éliminer l'excès d'acide puis séché à l'étuve à 105°C pendant 24h.

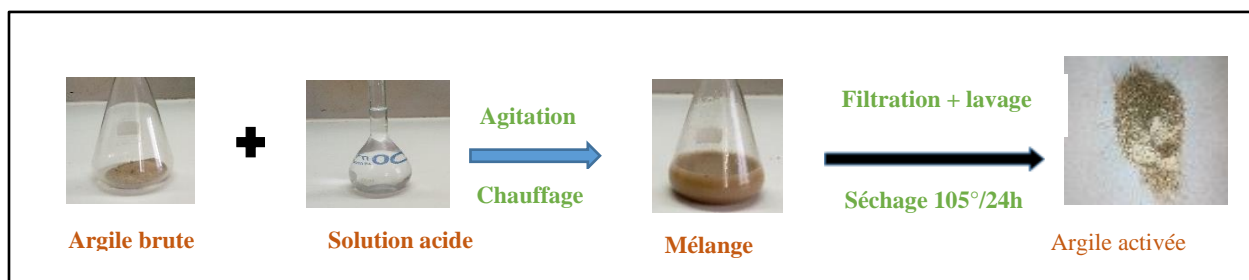


Figure 20 : méthode d'activation acide de l'argile brute MB ou MF

II-2-4- Décoloration de l'huile de palme brute

50 g d'huile sont placés dans un erlen meyer de 100 ml et chauffés à 90°C. Ensuite 0,045g d'acide citrique et 1,5 g de l'adsorbant sélectionné sont ajoutés. Le mélange obtenu est maintenu à 90°C pendant 30 min.

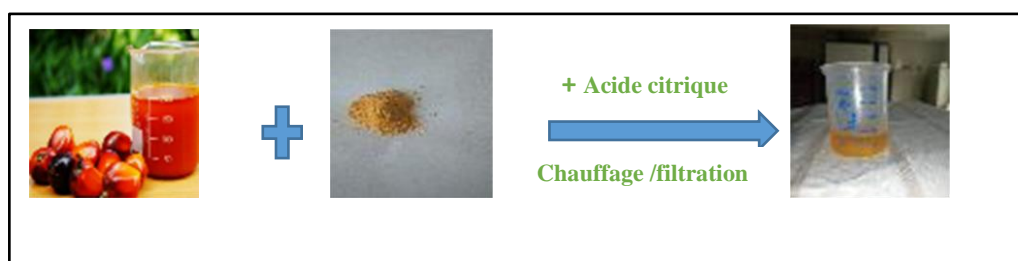


Figure 21: Méthode de décoloration de l'huile de palme brute

II-2-5- Méthode d'obtention des nanoparticules de fer

La réaction entre les sels de fer et le thé vert a permis d'obtenir une solution noire. A 200mL d'eau distillée portée à ébullition, on ajoute 4g de thé vert. Après 1h d'infusion, la suspension est filtrée sous vide, au filtrat obtenu on ajoute une solution de FeSO_4 (0.1M). Un changement de couleur est immédiatement observé (jaune brun au noir).

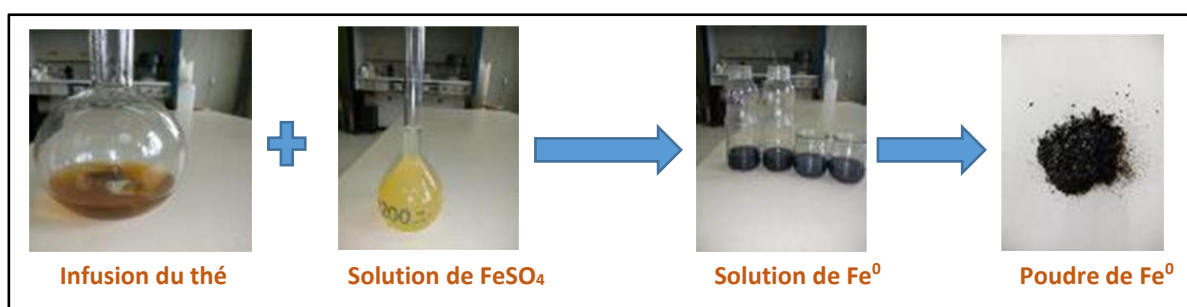


Figure 22: Méthode d'obtention des nanoparticules

II-2-6- Méthode d'imprégnation par les nanoparticules

Une quantité d'argile est ajoutée à la solution noire des nanoparticules. Le mélange obtenu est agité pendant 1h puis séché à l'étuve pendant 24h.

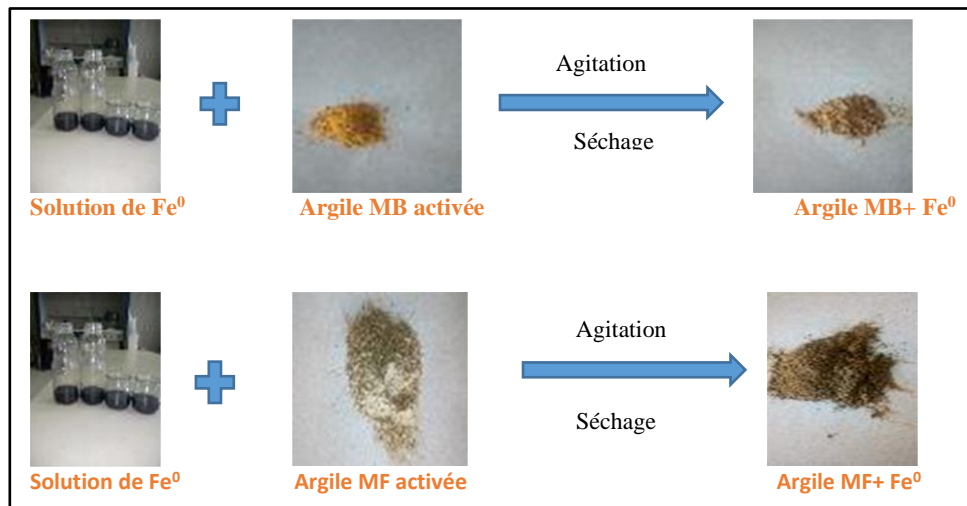


Figure 23: Méthode d'imprégnation des nanoparticules dans les argiles

II-3- Dénomination et indices d'iode des échantillons d'argiles utilisées

II-3-1-Dénomination des échantillons d'argiles utilisés

Celle-ci est basée sur le code général qui est de la forme A X Y Z où

A désigne l'origine de l'argile (MB pour Mbembe et MF pour l'argile de MayoFérngö)

X : la concentration de H₂SO₄ exprimé en normalité

Y : la température d'activation (3 pour 30°C, 6 pour 60°C et 9 pour 90°C)

Z : la durée de l'activation en minute (3 pour 30minutes et 6 pour 60minutes)

Pour un échantillon imprégné aux nanoparticules, l'indice IM est ajouté

Ceci nous conduit aux deux tableaux suivants :

Tableau VI : Dénomination des échantillons d'argiles MB

Dénomination	Concentration de H ₂ SO ₄ en N	Température d'activation en °C	Durée d'activation en min	Observations
MB	argile brute			
MB 533	5	30	30	Echantillons activés à H ₂ SO ₄
MB 493	4	90	30	
MB 466	4	60	60	
MB 2A6	2	ambiante	60	
MB 533 IM	5	30	30	échantillons imprégnés aux nanoparticules
MB 493 IM	4	90	30	
MB 466 IM	4	60	60	
MB 2A6 IM	2	ambiante	60	

Tableau VII : Dénomination des échantillons d'argiles MF

Dénomination	Concentration de H ₂ SO ₄ en N	Température d'activation en °C	Durée d'activation en min	Observations
MF	argile brute			
MF 136	1	30	60	Echantillons activés à H ₂ SO ₄
MF 236	2	30	60	
MF 336	3	30	60	
MF 436	4	30	60	
MF 493	4	90	30	
MF 136 IM	1	30	60	échantillons imprégnés aux nanoparticules
MF 236 IM	2	30	60	
MF 336 IM	3	30	60	
MF 436 IM	4	30	60	
MF 493 IM	4	90	30	

II-3-2-Indices d'iode des échantillons utilisés

L'adsorption en solution, de par sa mise en œuvre relativement facile, est une méthode courante de détermination du pouvoir adsorbant des argiles. Elle permet non seulement de déterminer la capacité d'adsorption mais aussi, dans certains cas, le calcul de la surface spécifique et la détermination de la porosité.

Compte tenu du domaine des concentrations utilisées, le pouvoir adsorbant des argiles par adsorption de l'iode a été évalué par mesure de l'indice d'iode à la température ambiante. La détermination des indices d'iode présente un double objectif : elle permet d'une part

l'étude du rôle joué par l'activation sur l'augmentation du diamètre des pores, d'autre part c'est un test de contrôle de l'efficacité des argiles dans les applications en phase aqueuse

Par application de la méthode CEFIC et de la relation (14) les résultats obtenus sont ceux du tableau X

Tableau VIII : Indice d'iode en mg/g des échantillons MB et MF

Echantillon	Indice d'iode (mg/g)	Echantillon	Indice d'iode (mg/g)
MB5A6	59,49	MF493	90,42
MB 593	58,69	MF496	61,86
MB 533	85,66	MF436	90,42
MB493	90,42	MF336	85,7
MB466	85,66	MF396	57,11
MB393	66,62	MF393	47,59
MB336	61,86	MF236	85,86
MB2A3	52,35	MF266	42,83
MB2A6	71,38	MF296	52,34
MB1A3	66,62	MF136	80,90
MB196	55,52	MF166	38,07
MB163	66,62	MF196	68,32

Pour la suite des travaux, seuls les échantillons ayant un indice d'iode supérieur à 70mg/g ont été retenus. Le tableau XI présente ces échantillons

Tableau IX: Echantillons MB et MF retenus pour l'adsorption du β -carotène

Dénomination	Valeur	Dénomination	Valeur
MB533	85,66	MF493	90,42
MB493	90,42	MF436	90,42
MB466	85,66	MF336	85,70
MB2A6	71,38	MF236	85,86
		MF136	80,90

II-3-3- Méthode de détermination de la capacité d'échange cationique

La mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) a été effectuée par déplacement de cations échangeables par la méthode de l'ion cobalt hexammonium. La méthode consiste à introduire 0.5g d'argile dans 10 ml d'une solution de CoSO_4 de concentration 0.25M. Après 30min de contact, le mélange est centrifugé. L'argile obtenue est lavée avec 10ml d'eau

distillée. Le surnageant est analysé par colorimétrie à 510nm. La quantité de Co fixée par 100g d'argile est égale à la CEC (Boukeroui et al 2000).

Calcul de la CEC

$$Q_{\text{init}} = Q_{\text{rest}} + Q_{\text{ads}} \quad \text{d'où} \quad Q_{\text{ads}} = Q_{\text{init}} - Q_{\text{rest}} \quad (18)$$

Avec : Q_{init} : quantité initiale ; Q_{ads} : quantité adsorbée ; Q_{rest} : quantité restante

II-3-4- Méthode de détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode est la quantité en mg d'iode adsorbée par gramme d'adsorbant dans une solution aqueuse de diiode.

0,2g d'argile préalablement séchée à l'étuve pendant 24h à 105°C ont été introduites dans un bécher de 100ml. 20 ml de la solution d'iode à 0,02N ont été ajoutés. Le mélange obtenu a été filtré dosé avec une solution de thiosulfate de sodium à 0,1N avec l'amidon comme indicateur coloré.

La quantité adsorbée est obtenue à partir de la formule :

$$Q_I = \frac{C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}}}{m_{ads}} * M * V_{ads} \quad (19)$$

C_0 : la concentration initiale de la solution d'iode (0,02N).

C_n : la concentration de thiosulfate de sodium (0,1N)

V_n : volume de thiosulfate de sodium

V_{I_2} : volume de diiode dosé (10ml)

M_I : Masse molaire de I_2 (254g/mol)

V_{ads} : le volume d'adsorption (20ml)

m : masse de l'adsorbant (0,2g)

La relation (19) devient alors $Q_I = 2,54 V_n$

II-3-5- Détermination de Ce et de Qe

II-3-5-1-Courbe d'étalonnage d'une solution d'huile de palme

Le dosage par étalonnage repose sur l'utilisation des solutions (appelées solutions étalons) qui contiennent l'espèce chimique à doser à différentes concentrations connues. Elles sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de concentration connue. Ce dosage permet de déterminer la concentration d'une solution à partir de la mesure de l'absorbance des solutions de concentrations connues. Le tableau VI présente la gamme de concentration choisie pour notre étude et les valeurs des absorbances obtenues par utilisation du

spectromètre à la longueur d'onde $\lambda = 446\text{nm}$ (longueur d'onde d'adsorption maximale du β -carotène).

Tableau X: Etalonnage d'une solution d'huile de palme

Concentration (mg/L) (x)	0	199,98	399,96	595,93	799,94	993,21
Absorbance (y)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Le tracé de l'absorbance (y) en fonction de la concentration (x) a conduit à l'obtention de la droite d'équation $y = 0,0005x$ (20)

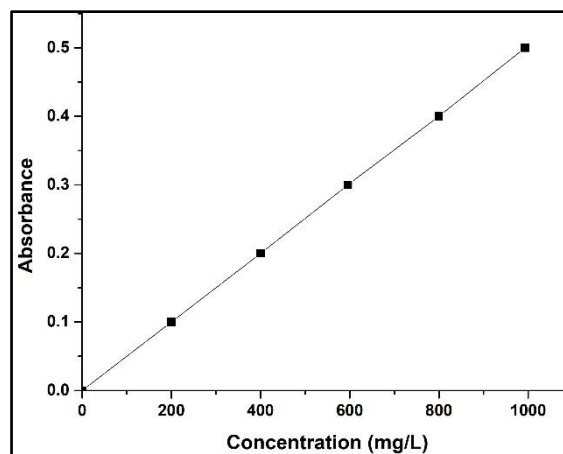


Figure 24: Courbe d'étalonnage de la solution d'huile de palme

II-3-5-2- Obtention de C_e

Par mesure de l'absorbance d'une solution donnée et à l'aide de la courbe d'étalonnage, on déduit la valeur de C_e

II-3-5-3- Obtention de Q_e

Q_e est donnée par l'équation :

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m_{ads}} V \quad (21)$$

Où

C_0 : concentration initiale de la solution

C_e : concentration à l'équilibre

m : masse de l'adsorbant

V : volume de l'huile utilisée

II-4- Méthodes physiques de caractérisation des argiles

La caractérisation permet de connaître les propriétés structurales et texturales des échantillons d'argiles. Elle permet d'avoir également les informations sur le mécanisme d'adsorption à la surface de l'argile.

Les échantillons retenus sur la base de leur indice d'iode ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), par diffraction des rayons X (DRX), par fluorescence X (XRF) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

II-4-1- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Elle est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge (nombre d'ondes 400 à 4000 cm^{-1}) correspondant au domaine d'énergie vibrationnel des molécules. Ces états dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que : la symétrie de la molécule et les constantes de force interatomiques. Le spectre obtenu donne des informations grâce à la vibration caractéristique des liaisons chimiques.

- Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser. La lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme qui est l'élément essentiel du monochromateur. Un détecteur transforme le rayonnement en un signal électrique. Il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Un spectre IR est généré. Il exprime l'absorbance (ou bien l'inverse la transmittance) en fonction de la fréquence du rayonnement incident. Ce spectre est dépendant de molécules constituant l'échantillon.

- Préparation des échantillons

Le protocole varie suivant l'état physique de l'échantillon. Les principaux réactifs utilisés sont les pastilles à base de KBr et deux lames

-Echantillon solide

L'échantillon solide à analyser est broyé avec du bromure de potassium (KBr) qui est transparent dans l'IR et pressé sous forme de pastille ou préparé en fine lame et placé entre deux fenêtres KBr tandis que les liquides sont mesurés directement ou dilués avec un solvant transparent dans l'IR

Pour les solides cristallisés, si on ne les dissout pas, on peut les mettre en suspension dans un liquide visqueux, dont les bandes sont aussi peu gênantes que possible, comme l'huile

de vaseline. Un autre moyen d'étude, consiste à évaporer une goutte de solution concentrée sur une lame d'halogénure optiquement plane. Mais le plus habituellement, on utilise la technique de pastillage. Une petite quantité de substance est triturée avec du bromure de potassium (ou chlorure alcalin) pur et sec. Le mélange homogène est ensuite comprimé sous une forte pression et sous vide, pour former une lame) face parallèles. Cette lame ou pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

-Echantillon liquide et gazeux

L'échantillon liquide est peu visqueux et volatil. Il peut être introduit dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée ou entre deux lames de KBr.

Pour les échantillons gazeux, les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides.

II-4-2- La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire les images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons - matière. Fondé sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930,

Principe

La microscopie électronique à balayage consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser. Cet échantillon émet des particules qui sont analysées par différents détecteurs. Ces détecteurs permettent de reconstruire une image de la surface. Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. Il en résulte une interaction qui génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend de la nature de l'échantillon. Il est ainsi possible d'obtenir une cartographie de la zone de l'échantillon balayé. L'image de l'échantillon apparaît sur l'écran phosphorescent du tube cathodique.

- Préparation de l'échantillon

L'échantillon à analyser doit être propre, plat et conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Les échantillons isolants doivent en plus être métallisés c'est-à-dire recouverts d'une fine couche

de carbone ou d'or. Une fois nettoyé, rendu conducteur, l'échantillon est prêt à être monté sur le porte-objet et placé dans la chambre d'observation.

II-4-3- La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement atomique d'une structure cristallisée et donc d'identifier la nature des phases présentes dans un échantillon. Les métaux couramment utilisés pour l'anode sont le cuivre qui produit les rayons X de longueur d'onde $\lambda=1.54$ nm, le molybdène $\lambda=0,0709$ nm, le chrome $\lambda = 0,23$ nm et le cobalt $\lambda = 0,18$ nm. Le cuivre est utilisé pour l'analyse des poudres.

- Principe

Les faisceaux de rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon à analyser dans lequel ils sont déviés par les atomes. L'interaction entre le faisceau et la matière donne une émission d'un rayonnement de même longueur d'onde. Ce phénomène de diffusion conduit à des ondes d'amplitudes très faibles. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. Ce signal est collecté par le détecteur et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position des pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur du cristal. Le processus de diffraction des rayons X est interprété par la loi de Bragg. Il consiste à déterminer Les directions selon lesquelles les interférences sont constructives. Les pics de diffraction peuvent être déterminés très simplement par la formule suivante dite :

$$\text{Loi de Bragg : } 2d\sin\theta = n\lambda \quad (22)$$

Avec

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde des rayons X

d : distance réticulaire c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques

θ : angle de diffraction

Le diffractogramme du faisceau diffracté est obtenu à partir de l'angle de diffraction 2θ ou de la distance réticulaire. Les phases présentes sont identifiées par comparaison de son diffractogramme avec des diffractogrammes de phases connues.

- Préparation des échantillons

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre à l'aide d'une pâte à modeler. L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les trois dimensions et ainsi faire varier l'angle θ

II-4-4- La fluorescence X

L'analyse par fluorescence X est une méthode de caractérisation permettant de déterminer la composition chimique d'un échantillon.

La fluorescence est une émission lumineuse provoquée par l'excitation des électrons d'une molécule ou d'un atome, généralement par absorption d'un photon immédiatement suivie d'une émission spontanée. La matière utilisée est bombardée par un faisceau de rayons X. Des électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors éjectés. Il s'agit de la phase d'absorption du rayonnement primaire. Les atomes de la matière ainsi ionisés par leur électron manquant se trouvent en état instable. Les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable. Les électrons des couches plus externes comblent les couches internes insaturées. Il s'agit de la phase d'émission. (Faisceau de rayons X secondaire émis). Cette relaxation électronique libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour chaque atome et pour chaque transition de chaque atome. Ces photons peuvent être détectés par un compteur qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie. Du flux de photons reçus, l'analyseur peut aussi déduire en temps réel la concentration correspondante. Lorsque les photons sont traités séquentiellement, il s'agit d'une analyse dispersive en énergie.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente dans un premier temps, la caractérisation des nanoparticules et celle des différents adsorbants obtenus et dans un deuxième temps les résultats obtenus lors de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF activés à l'acide et imprégnés aux nanoparticules de fer.

III-1-Caractérisation des nanoparticules

La caractérisation des nanoparticules permet de déterminer leur taille, leur morphologie, leur cristallinité et leur composition. A cet effet, Les techniques utilisées pour la caractérisation de la poudre noire sont: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie ultraviolette visible (UV-Visible), la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX),

III-1-1- Analyse par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans la poudre noire (Kiefer et al.2015). Les fonctions susceptibles d'être rencontrées sont celles caractérisant la caféine, les catéchines et les polyphénols. (Joudeh et al .2022).

Le spectre infra rouge a été obtenu à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Fourier Transform 1720-x, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} . La figure 26 présente le spectre infrarouge de la poudre noire (l'imprégnant)

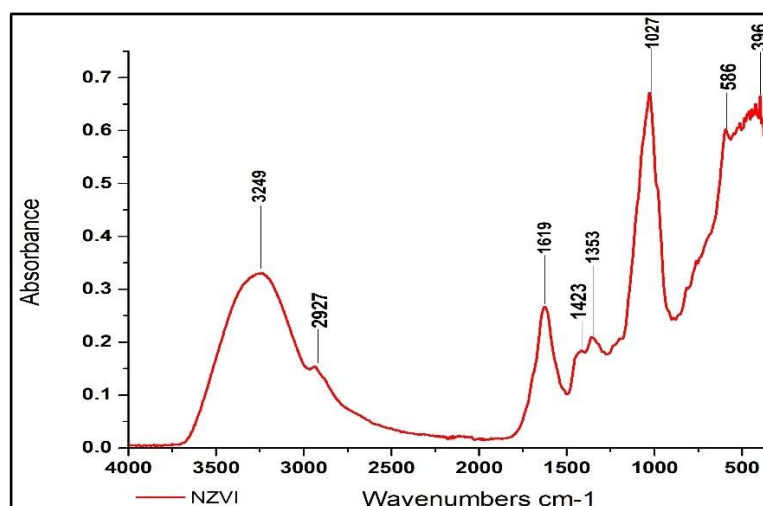


Figure 25 : Spectre infrarouge des nanoparticules

Ce spectre se situe dans l'intervalle 400cm^{-1} à 4000cm^{-1} . Il présente une large bande intense à 3249cm^{-1} . Cette bande correspond aux vibrations d'étirement du groupe O-H de FeOOH , (Iqbal et al .2009 ;Zhu et al .2018). La bande intense à 1619cm^{-1} correspond aux

vibrations d'élongation du OH de l'eau absorbée. La bande à 2927 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement symétrique des liaisons C-H du phénol. Les bandes intenses à 1027 cm^{-1} et 1325 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement du groupe C-O des composés polyphénoliques (Gottimukkala KSV 2017). La bande à 1423 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformations du groupe -OH du phénol (bande caractéristique) (Shahwan 2011). Les bandes à 396 cm^{-1} et 586 cm^{-1} correspondent au groupe Fe-O de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 (Devatha et al .2016). La présence de ces bandes montre qu'une partie de Fe^0 a été oxydée (Zhu et al .2018). Au vu des bandes d'adsorption observées précédemment, la poudre noire pourrait contenir le fer zéro (Fe^0)

III-1-2- Analyse par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à la nature des liaisons présentes au sein d'un échantillon. La figure 27 présente les spectres UV de la solution de fer II, de la solution de thé et de la solution contenant des nanoparticules de fer.

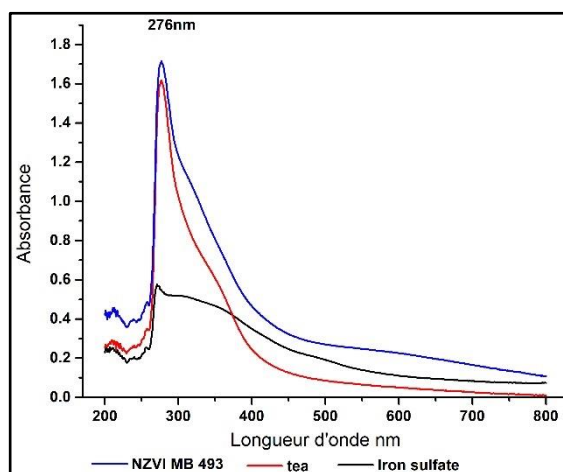


Figure 26: Spectres UV-Visible

Les trois spectres obtenus se situent dans l'intervalle 200 à 800nm.

Le spectre de la solution de thé présente une valeur d'absorption maximale à $\lambda=276\text{nm}$. Cette absorption maximale explique la présence des polyphénols. Ces derniers agissent comme agent réducteur dans le processus de synthèse des nanoparticules de fer (Huang et al 2014). Le spectre de la solution noire présente également une absorption maximale à $\lambda = 276\text{nm}$. Ces deux valeurs identiques d'absorption maximale pourraient expliquer la formation du fer zéro (Fe^0) (Eslami et al 2018).

III-1-3- Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet de voir la morphologie des nanoparticules obtenues. La figure 28 présente les images obtenues par microscopie électronique à balayage de la poudre noire.

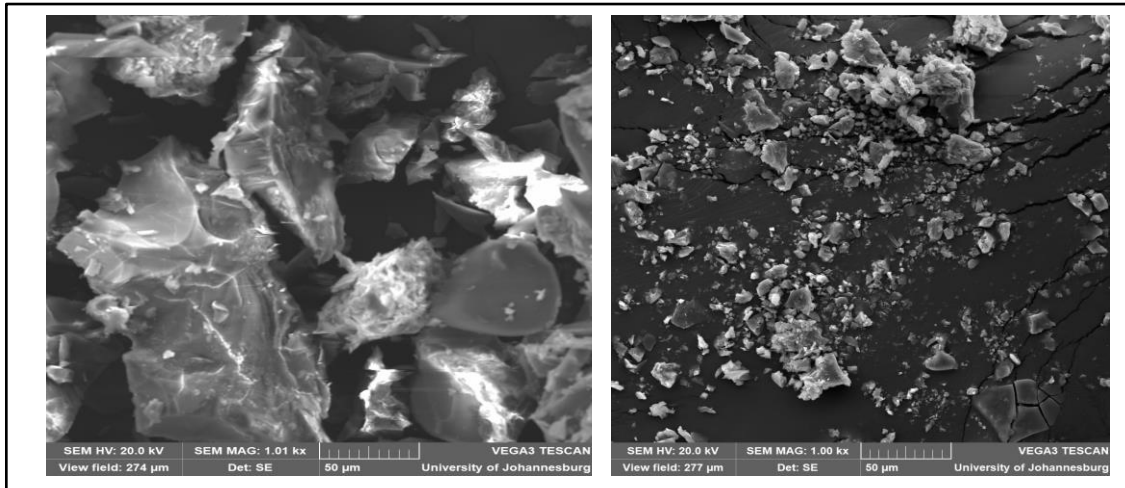


Figure 27 : Images MEB des nanoparticules

La détermination de la morphologie des particules présentes dans la solution noire pourrait être une méthode de vérification de la synthèse des nanoparticules (Alkindi et al .2021). Ces images présentent des formes sphériques (Sokolov et al .2015) et rectangulaires irrégulières (Alkindi et al .2021). Les formes rectangulaires irrégulières pourraient être dues à la présence des polyphénols à la surface des nanoparticules. Les formes sphériques irrégulières pourraient être dues au pourcentage de polyphénols et de caféine présente dans l'extrait de thé utilisé (Machado et al .2015).

III-1-3-1- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons x permet de connaître la minéralogie des nanoparticules. La figure 29 présente le diffractogramme des rayons X des nanoparticules de fer obtenus à partir du thé.

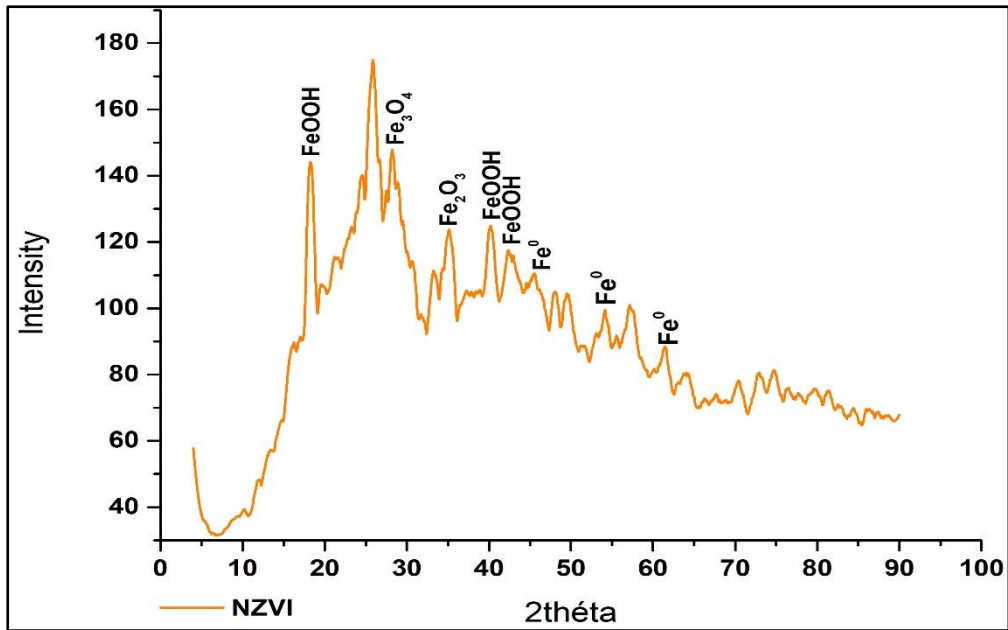


Figure 28: Diffractogramme RX des nanoparticules de Fe

L'observation de la figure 29 montre l'apparition des pics à 2θ égal à: $18,38^\circ$, 26° , $28,25^\circ$, $35,24^\circ$, $40,40^\circ$, $45,6^\circ$, $47,83^\circ$, $49,74^\circ$, $54,2^\circ$, $57,22^\circ$, $61,47^\circ$, $63,95^\circ$.

Le pic intense à $18,38^\circ$ correspond au pic de polyphénol/caffeine (Huang et al .2014).

Les pics à 26° , $47,83^\circ$, $49,74^\circ$ correspondent aux pics de FeOOH (Hoag et al .2009).

Les pics à $28,27^\circ$ et $35,24$ correspondent respectivement à FeO de Fe₂O₃ et de Fe₃O₄ (Zhang et al .2011). La présence de ce pic montre que l'échantillon s'est oxydé pendant la synthèse et la conservation avant l'analyse DRX.

Les pics à $45,6^\circ$, $54,2^\circ$, $63,95^\circ$ pourraient être les pics caractéristique de l'obtention des nanoparticules (Ahmad et al .2019 ; Sravanthi et al .2019).

III-1-3-2- Détermination de la taille des nanoparticules

La taille des nanoparticules obtenues lors de notre étude a été déterminée par calcul en utilisant la formule de Debye SCHERRER (Sigh et al. 2011). Cette formule est utilisée en diffractogramme des rayons X (Su et al .2017). Elle relie la largeur des pics de diffraction à la taille des cristallites. Si D est la taille de la cristallite (son diamètre si on l'estime sphérique), β la largeur intégrale d'un pic, λ la longueur d'onde de l'onde incidente ($\lambda = 1,541\text{\AA}$), FWHM la moitié de la position du pic sur le diffractogramme et k le facteur de correction ($k = 0,89$),

alors la formule de Scherrer s'écrit $D = \frac{\lambda k}{\beta \cos\theta}$

(23)

La taille des nanoparticules trouvée est de 50nm L'analyse des nanoparticules de fer a montré que la taille de celles –ci pourrait être comprise entre 45 et 60nm. Pour Sokolov et al .2015, la taille moyenne est de 50nm.

III-1-3-3-Comparaison de la taille des nanoparticules de Fe

Le tableau VII présente la valeur de la taille des nanoparticules trouvée lors de notre étude et celles trouvées dans la littérature.

Tableau XI: Comparaison des valeurs de la taille des nanoparticules

Sources	Tailles	Formes	Références
Extrait de thé	50nm	Rectangles irréguliers	Alkindi et al 2021
Extrait de thé	40-60nm	Sphères	Solimanazadeh et al 2017
Extrait de thé	50nm	Rectangles irréguliers	Notre étude

III-2- Caractérisation des argiles

III-2-1- Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) est un processus interfacial au cours duquel les cations de la couche octaédrique (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) des argiles sont remplacés par d'autres cations. Dans le cas de l'activation acide, ces ions sont remplacés par les ions H^+ . Ce processus augmente généralement la surface spécifique et l'acidité de surface de l'argile (Bhattacharyya et al 2008). Il s'agit donc d'une caractéristique importante car elle permet de connaître le nombre total de sites disponibles pour l'échange des cations.

Le tableau XII ci-dessous, contient les valeurs des CEC obtenues lors de l'adsorption du β -carotène par les argiles non imprégnées et imprégnées aux nanoparticules de fer.

Tableau XII : Valeurs des CEC des échantillons MB, MF, MBIM, MFIM et des kaolinites

MB	MB AB	MB 2A6	MB 466	MB 493	MB 533	
	13	19	19	20	15	
MF	MF AB	MF 136	MF 236	MF 336	MF 436	MF 493
	19	20	14	21	19	20
MB IM	MB AB	MB 2A6 IM	MB 466 IM	MB 493 IM	MB 533 IM	
	13	18	2	20	11	
MF IM	MF AB	MF 136 IM	MF 236 IM	MF 336 IM	MF 436 IM	MF 493 IM
	19	17	16	16	16	16
KAOLINITES BRUTES	IBUSA	KARAWORO	MBEMBE	MAYOFERNGO		
	81	91	13	19		
KAOLINITES ACTIVEES	IBUSA	KARAWORO	MBEMBE	MAYOFERNGO		
	68	54	20	21		

L'observation du tableau montre que les valeurs des CEC des échantillons MB, MF, MBIM et MFIM sont faibles. Elles ne dépassent pas 21meq/100g. Ce qui justifie la présence des minéraux non gonflants tels que la kaolinite et l'illite. Pour une même argile, les valeurs de CEC varient très peu. La présence des nanoparticules n'influencent pas la CEC des échantillons étudiés.

III-2-2- Caractérisation des argiles par les méthodes physiques

Les méthodes d'analyses utilisées sont la spectroscopie IR, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la fluorescence X.

III-2-2-1- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer les groupements fonctionnels présents à la surface des argiles. Elle permet d'observer le changement des états vibrationnels et rotationnels d'une liaison moléculaire : vibrations d'allongement (stretching) et vibrations de déformations (bending). A chaque vibration correspond une bande sur le spectre.

a- Cas des échantillons MB et MF bruts

Les spectres obtenus sont ceux des figures 30 et 31.

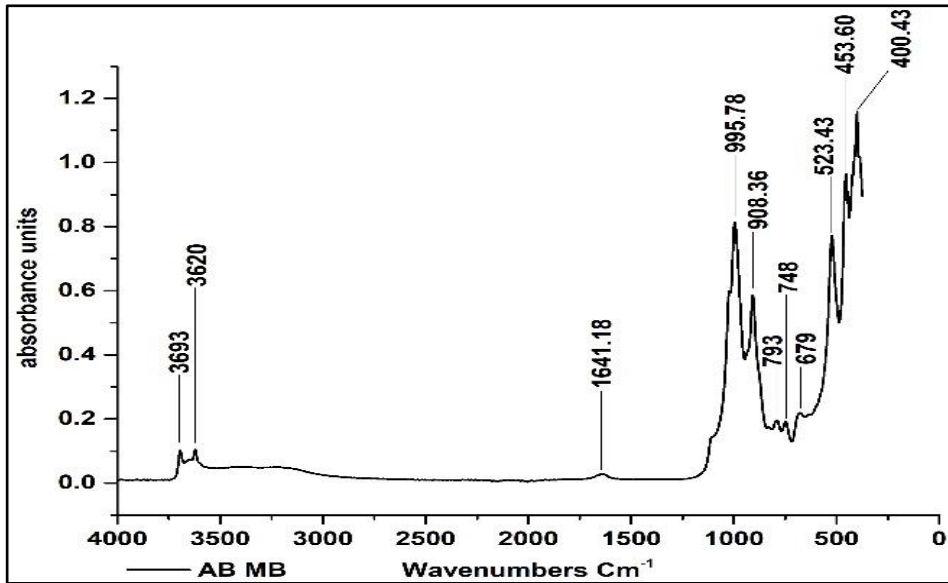


Figure 29: Spectre infrarouge de l'argile MB

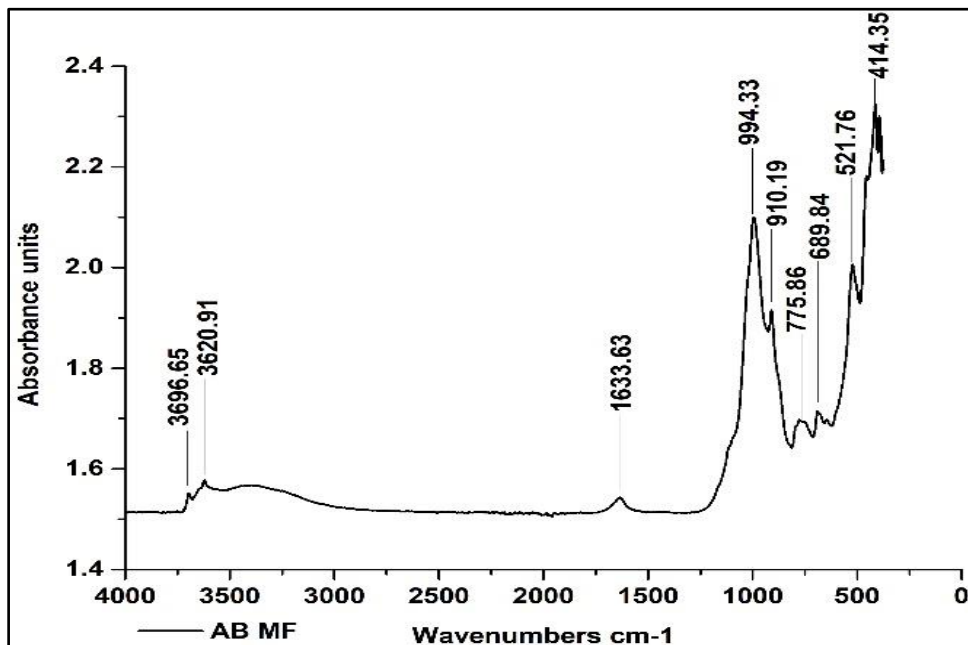


Figure 30: Spectre infrarouge de l'argile MF

Ils présentent deux bandes d'absorptions à 3693 et 3620 cm^{-1} pour MB et à 3696 et 3621 cm^{-1} pour MF. Ces bandes d'absorptions sont des bandes caractéristiques des kaolinites (Belvert et al .2002 ; Gao et al .2016 ; Zewdie et al .2021).

La bande d'absorption à 3620 cm^{-1} correspondrait aux groupements OH internes situés entre les feuillets octaédriques et les feuillets tétraédriques. Ce groupement OH est orienté vers le

site octaédrique vacant (Nzeugang et al .2018). Par contre la bande d'absorption à 3694 cm^{-1} correspondrait aux vibrations d'élongation du groupe OH libre externe de la couche octaédrique (Aung et al .2015).

Les bandes à $1641,18\text{ cm}^{-1}$ pour MB et $1633,63\text{ cm}^{-1}$ pour MF correspondent aux vibrations de déformation du groupement hydroxyde O-H de la molécule de H_2O adsorbée.

Les bandes d'absorptions intenses à 996 cm^{-1} pour MB et à 994 cm^{-1} pour MF caractérisent les vibrations d'élongation de Si-O-Si de la couche tétraédrique d'une kaolinite (Aung et al .2015, Dewi et al .2018). L'intensité et la grosseur de cette bande d'absorption renseignent sur la quantité de SiO_2 présente dans l'argile (Zewdie et al .2021). Cette bande est large pour MF. Cela pourrait être dû à la présence élevée de SiO_2 (59,37%) dans l'argile MF, d'où la confirmation de l'analyse par Fluorescence X.

La présence du doublet à 793 cm^{-1} et 748 cm^{-1} pour l'argile MB et à 776 cm^{-1} et 690 cm^{-1} indique la présence du quartz dans ces échantillons (Komadel et al .2006, Annan et al .2021). Ces bandes sont plus intenses pour l'argile MF. L'argile MF pourrait contenir une quantité élevée de quartz. L'analyse par fluorescence X présente un pourcentage élevé de SiO_2 (59,37%) pour MF.

Les bandes situées à 908 cm^{-1} pour l'argile MB et à 910 cm^{-1} pour l'argile MF sont attribuées aux bandes de vibrations d'Al-OH-Al. L'intensité de ces bandes correspondrait à la quantité d' Al_2O_3 contenue dans l'argile (Chen et al .2017). Cette bande d'adsorption est plus intense pour l'argile MB. Elle indique l'élimination d' Al^{3+} (Motlagh et al .2011).

Les bandes à $523,43\text{ cm}^{-1}$ pour MB et à $521,76\text{ cm}^{-1}$ pour MF correspondent aux vibrations d'élongation de Si-O-Al (Al de la couche octaédrique) (Neji et al 2009). Ces bandes pourraient être attribuées également aux vibrations d'élongations de Si-O-Fe pour l'argile ayant une quantité considérable de Fe_2O_3 (Missota et al .2021). C'est le cas de l'argile MB.

La bande à $453,60\text{ cm}^{-1}$ pour MB et $414,35\text{ cm}^{-1}$ pour MF correspondent aux vibrations de déformations de Si-O-Si qui marquent la formation de la silice amorphe.

-Comparaison entre les bandes d'absorption des argiles MB et MF et celles trouvées dans la littérature.(Tableau XIII)

Tableau XIII: Bandes d'absorption de certaines argiles en cm^{-1}

MB	MF	Kaolinite de Mongolie (Gao 2016)	Kaolin d'Ethiopie (Aragaw 2020)	Bandes d'absorption
3693	3696	3697	3695	OH de la couche octaédrique
3620	3620	3620	3620	OH interne
1641	1633	1095	1635	OH de la molécule d'eau
995	994	1023	1112	Vibration élongation Si-O
908	910	916	1023	OH du groupe AlAlOH
793	775	-	776	Doublet représentant la présence du quartz
748			721	
679	689	685	634	
523	521	560	574	Si-O-Al
453	414	471	469	Si-O-Si

Les bandes d'absorption des argiles MB et MF présentent les mêmes valeurs que celles des argiles de la littérature. Cette comparaison permet de conclure que les argiles MB et MF sont des kaolinites.

b- Cas des échantillons MB et MF

Les résultats obtenus sont ceux des figures 32 et 33.

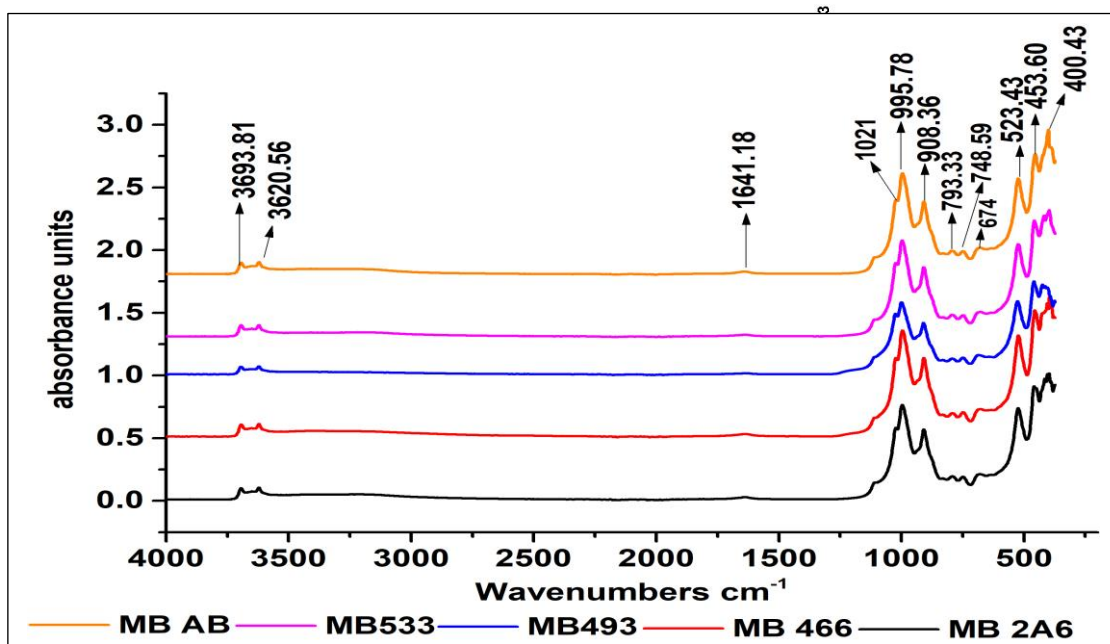


Figure 31: Spectres infrarouges des échantillons MB

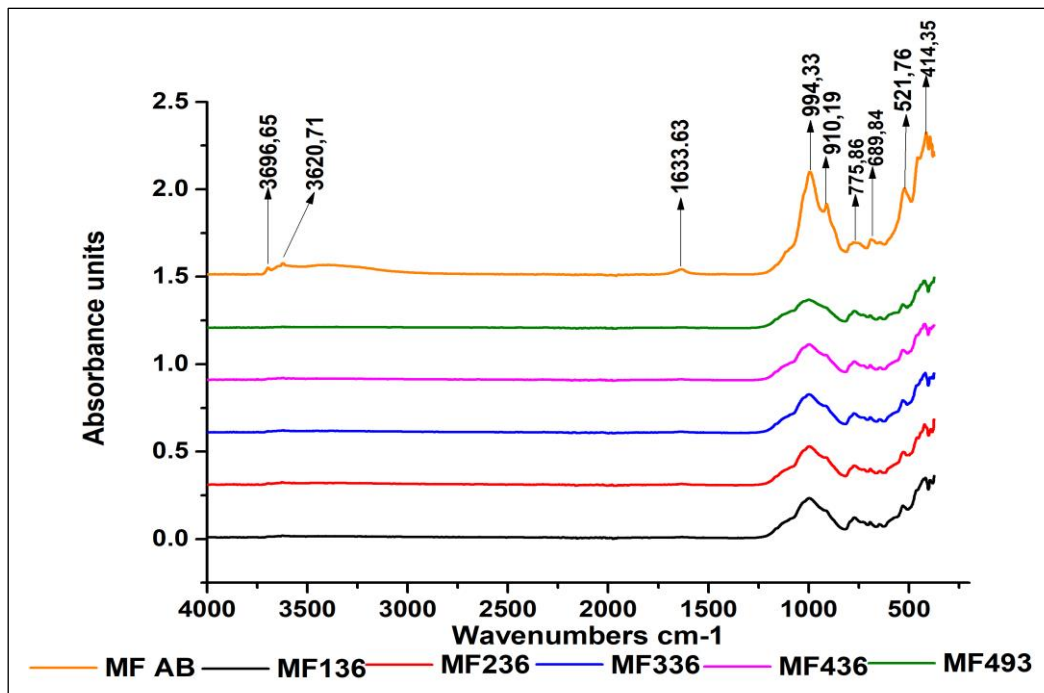


Figure 32: Spectres infrarouges des échantillons MF

L'activation acide a entraîné :

Une diminution des intensités des bandes d'absorptions de tous les échantillons MB et MF. Cette diminution est très accentuée pour les échantillons MF. Elle montre qu'il y'a eu élimination des ions de la couche octaédrique en entraînant l'élimination de l'eau et la formation de la silice amorphe. La structure de l'argile a été modifiée. Cette modification pourrait être due à la pénétration du proton H^+ dans la couche. Elle entraîne l'attaque des groupes OH de la structure. Il en résulte une déhydroxylation liée à l'élimination progressive d' Al^{3+} de la couche octaédrique. (Aung et al .2015).

Les bandes d'absorption à 3620cm^{-1} , 3696cm^{-1} , 910cm^{-1} disparaissent pour MF. Cette disparition des bandes d'adsorptions est assimilable à l'attaque, à la dissolution de la couche octaédrique avec élimination des ions Al^{3+} (Soumaya Bouguerra Neji et al .2009 ; Panda et al .2010) et à un important lessivage des cations (Amari et al .2018). La libération des ions Al^{3+} entraîne la formation d' $Al-OH$ (Bhattachariyya et al .2008).

L'augmentation de la largeur des bandes à 995cm^{-1} pour MB et à 996cm^{-1} pour MF et la diminution de l'intensité de la bande d'absorption à 422cm^{-1} correspondent à la formation de la silice amorphe (Suraj et al .1998).

La réduction de l'intensité de la bande d'adsorption à 994cm^{-1} est due au changement des cations de la couche tétraédrique (Aung et al .2015).

L'intensité de la bande à 1641cm^{-1} diminue également

La diminution de la bande à 915 cm^{-1} indique l'élimination d'Al de la structure de l'argile
 La diminution de l'intensité de la bande d'adsorption à 521 cm^{-1} montre que la couche tétraédrique est également attaquée (Worasith et al. 2011). L'attaque de la couche tétraédrique est également confirmée par l'augmentation des bandes d'absorptions à 773 cm^{-1} et 693 cm^{-1} caractéristiques du quartz. Cela traduit la rupture des liaisons tétraédriques pour conduire à la formation de la silice amorphe (Soumaya Bouguerra Neji et al .2009).

c- Cas des échantillons MBIM et MFIM

Les résultats obtenus sont ceux des figures 34 et 35

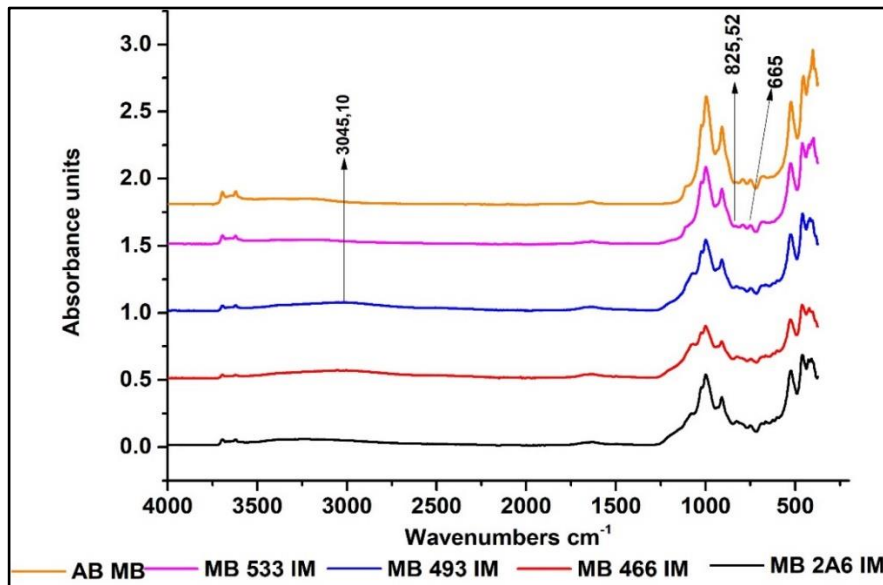


Figure 33 : Spectres infrarouges des échantillons MBIM

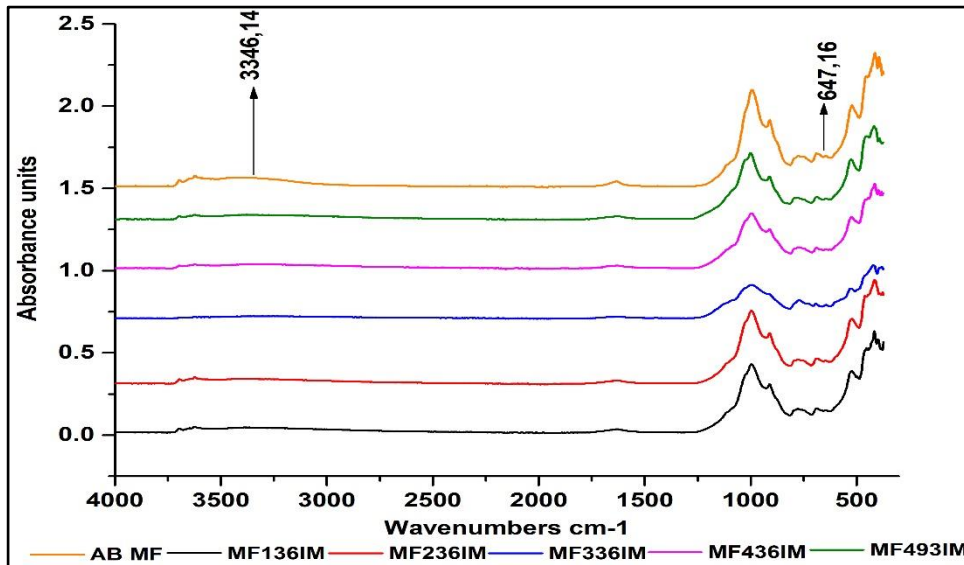


Figure 34: Spectres infrarouges des échantillons MFIM

La présence des nanoparticules de fer dans les échantillons a entraîné la réduction considérable des intensités des bandes d'absorption pour MB et l'augmentation des intensités de celles-ci pour MF. Cette réduction des intensités des bandes d'absorption montre que la présence des nanoparticules de fer a entraîné la modification de la structure des échantillons MB

L'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 3045 cm^{-1} , 825 cm^{-1} et à 665 cm^{-1} pour MB et à 3346 cm^{-1} et à 647 cm^{-1} pour MF montre qu'il y'a eu imprégnation des nanoparticules.

La bande qui apparait à 825 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformations de Fe-O-Fe (Chen et al .2009).

La faible bande d'absorption à 665 cm^{-1} pour MB et à 647 cm^{-1} pour MF correspondent aux vibrations de déformation de Fe-O (Kaze et al .2018). L'apparition de ces nouvelles bandes d'adsorption indique la présence des nanoparticules de fer dans nos échantillons.

La large bande à 3045 cm^{-1} pour MB et à 3346 cm^{-1} pour MF caractérise la présence de la vibration d'étirement du groupe –OH suggérant la formation de FeOOH confirmant la présence de Fe^0 dans l'échantillon (Singh et al .2011, Ahmad et al .2019).

III-2-2-2- Analyse par fluorescence X

Cette technique d'analyse permet de déterminer la composition chimique des argiles brutes MB et MF, composition donnée en pourcentage massique des oxydes présents dans ces argiles. Les résultats obtenus sont ceux du tableau XIV ci-dessous :

Tableau XIV: Composition chimique des argiles MB et MF brutes

		Argile MB											
Formule		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Au ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	MoO ₃	V ₂ O ₅	CuO	U ₃ O ₈
%masse		3,09	57,91	32,54	1,73	-	2,37	1,04	0,30	-	0,057	0,021	0,009
		Argile MF											
Formule		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Au ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	MoO ₃	V ₂ O ₅	CuO	U ₃ O ₈
%masse		59,37	10,69	17,11	3,90	10,69	5,19	2,62	0,16	0,24	0,052	0,014	0,008

Selon le tableau XIV, les oxydes les plus abondants dans les deux argiles sont SiO₂, Fe₂O₃ et Al₂O₃. D'après Lahcen Daoudi et al .2014, Halim et al .2018, la présence des oxydes SiO₂ et Al₂O₃ dans l'argile est associée à la présence de la kaolinite et du quartz alors que d'après .Chin et al .2017, la présence de K₂O dans les deux argiles MB et MF indique la présence de l'illite.. Comme le montre la DRX. L'argile MB présente une coloration rougeâtre. Cette couleur est associée à sa quantité élevée en Fe₂O₃ (Quiroga-Macias et al .2018).

D'autre part, le calcul du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ donne une idée sur la quantité de kaolinite présente dans l'argile (Chin et al .2017). Par contre le calcul du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ renseigne sur le type d'aluminosilicate rencontré dans le matériau brut et sur la teneur en quartz. Selon (Munoz et al .2017), lorsque ce rapport est supérieur à 3,5, l'argile est constituée d'illite et elle est riche en quartz. Ce rapport étant de 5,55 pour l'argile MF, celle-ci contiendrait une quantité élevée de quartz.

III-2-2-3- Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la composition minéralogique des deux argiles utilisées.

a- Cas des échantillons bruts

Les diffractogrammes obtenus sont ceux des figures 36 et 37

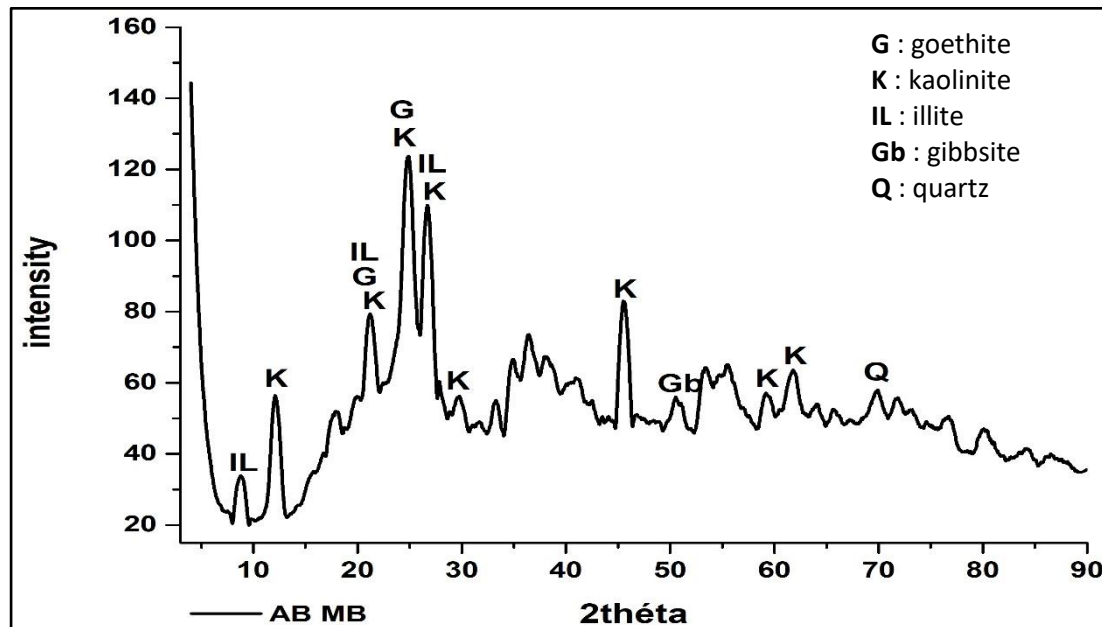


Figure 35: Diffractogramme RX de MB brut

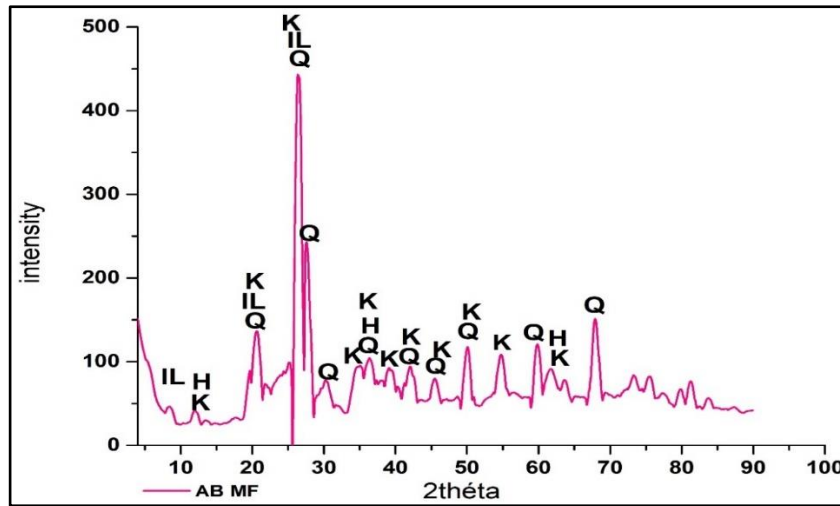


Figure 36 : Diffractogramme RX de MF brut

On y observe les pics de l'argile MB pour 2θ égal à $11,88^\circ$, $21,37^\circ$, $24,70^\circ$, $26,72^\circ$, $29,56^\circ$, $45,85^\circ$, $59,21^\circ$ et $61,88^\circ$ et les pics de l'argile MF pour 2θ égale à 12° , 20° , 26° , 34° , 36° , 39° , 42° , 45° , 50° , 54° , 61° . La présence des pics à 2θ égal à $11,88^\circ$ et $24,70^\circ$ pour MB et à 2θ égale à 12° et 26° pour MF est due, aux erreurs d'expériences près à la kaolinite (Panda et al .2010, Zewdie et al .2021 et Wang et al .2022). Ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus par la fluorescence X.

D'autre part, pour MB, la présence des pics à 2θ égal à $8,70^\circ$, $21,37^\circ$ et $29,56^\circ$ est liée à la présence de l'illite (IL). Ceux à 2θ égale à $21,37^\circ$ et $24,70^\circ$ marquent la présence de la goethite (G).Le pic faible à $70,06^\circ$ correspond au quartz (Q) tous ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par fluorescence X. Par contre pour MF, Les pics liés au quartz sont pratiquement superposés à ceux de la kaolinite.

b- Cas des échantillons MB et MF activés

Les diffractogrammes obtenus sont ceux des figures 38 et 39

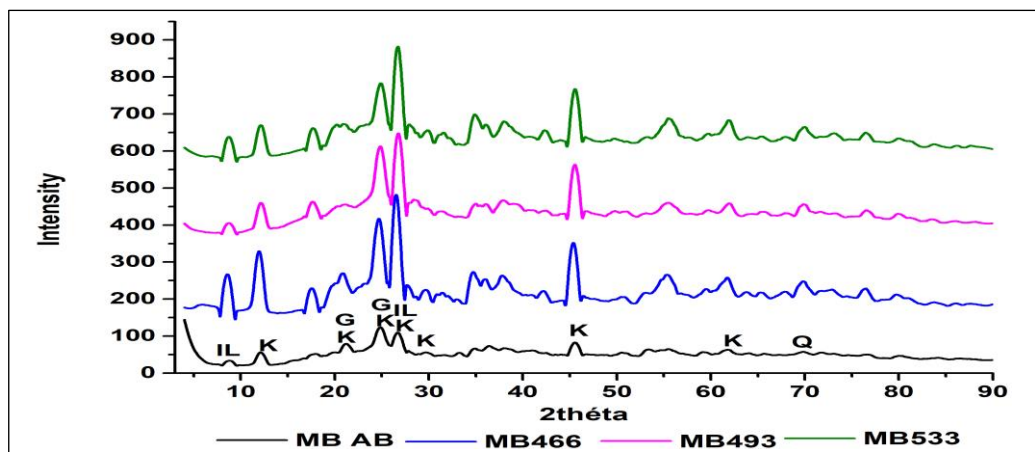


Figure 37: Diffractogrammes RX des échantillons MB

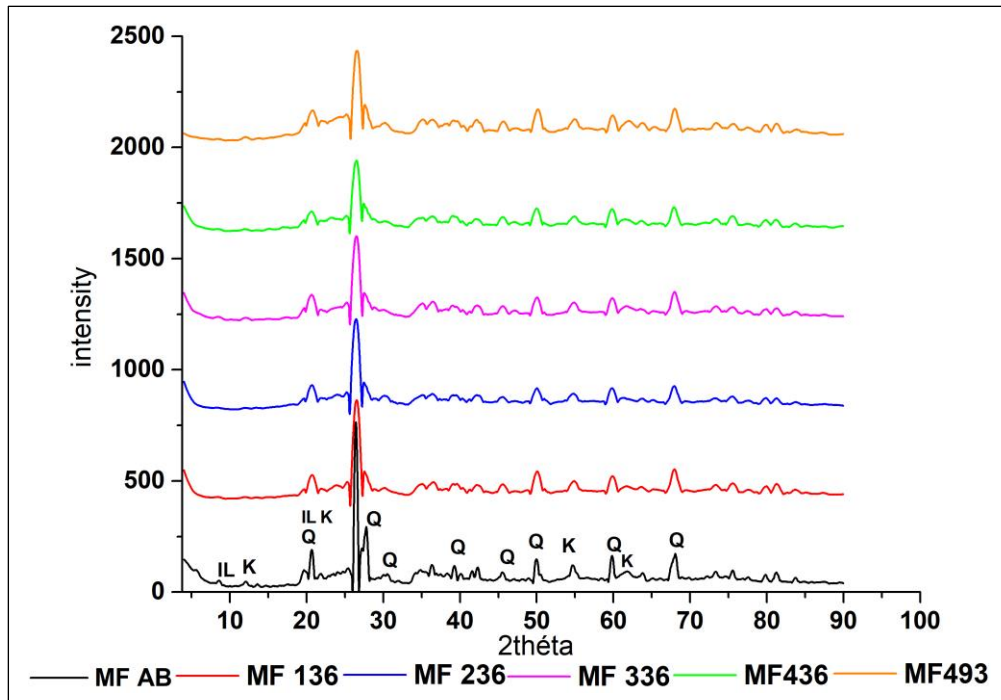


Figure 38: Diffractogrammes RX des échantillons MF

Pour MB. L'observation de ces diffractogrammes montre une augmentation de l'intensité des pics initialement présents dans l'échantillon brut et une apparition de nouveaux pics à 18° et 55°. Cette augmentation serait liée à l'élimination des dépôts d'impuretés à la surface des échantillons (Bhattacharyya et al .2013) et la production d'une phase amorphe (Motlagh et al .2011). La structure de cet argile n'a pas été détruite lors de l'activation acide (Komadel et al .2006, Amari et al. 2018).

Pour MF, L'observation de ces diffractogrammes montre une diminution de l'intensité du pic à 2θ égale à 26° diminution qui serait due au désordre structurel provoqué par le traitement acide qui affecte la cristallinité de l'argile (Panda et al .2010),

L'augmentation de la largeur des pics à 22°, 50°, 55° et 68° initialement présents dans l'échantillon brute. Ceci serait dû à la production de la silice amorphe

La disparition des pics à 2θ égale à 8° et 12° montre qu'il y'a eu la décomposition partielle de l'espace interfoliaire.

c- Cas des échantillons MBIM et MFIM

Les diffractogrammes obtenus sont ceux des figures 40 et 41.

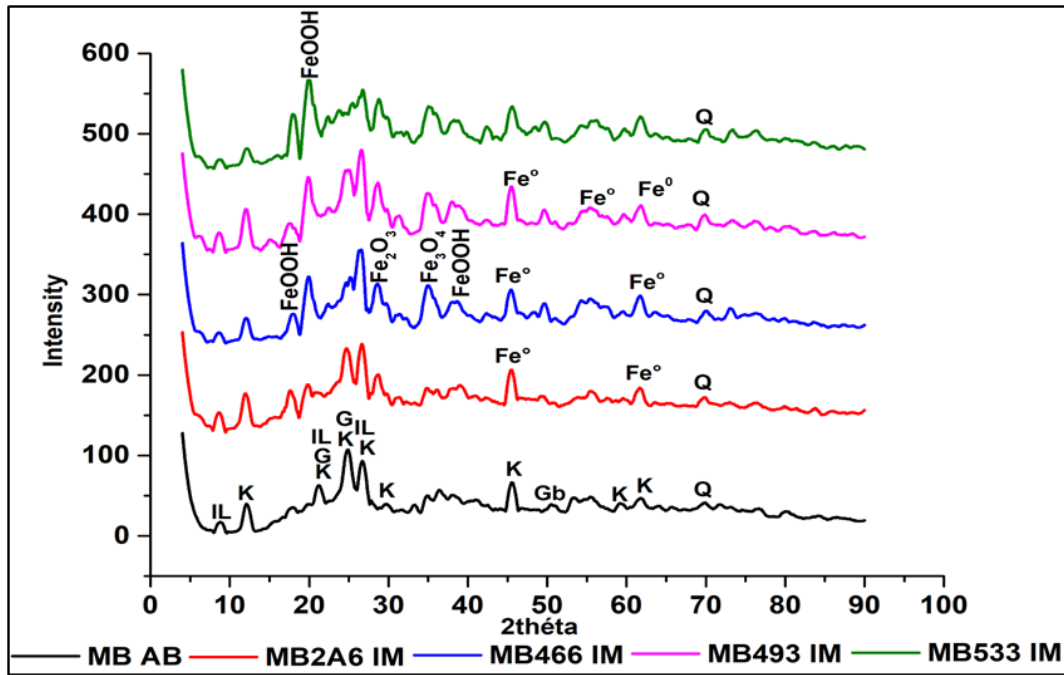


Figure 39: Diffractogrammes RX des échantillons MBIM

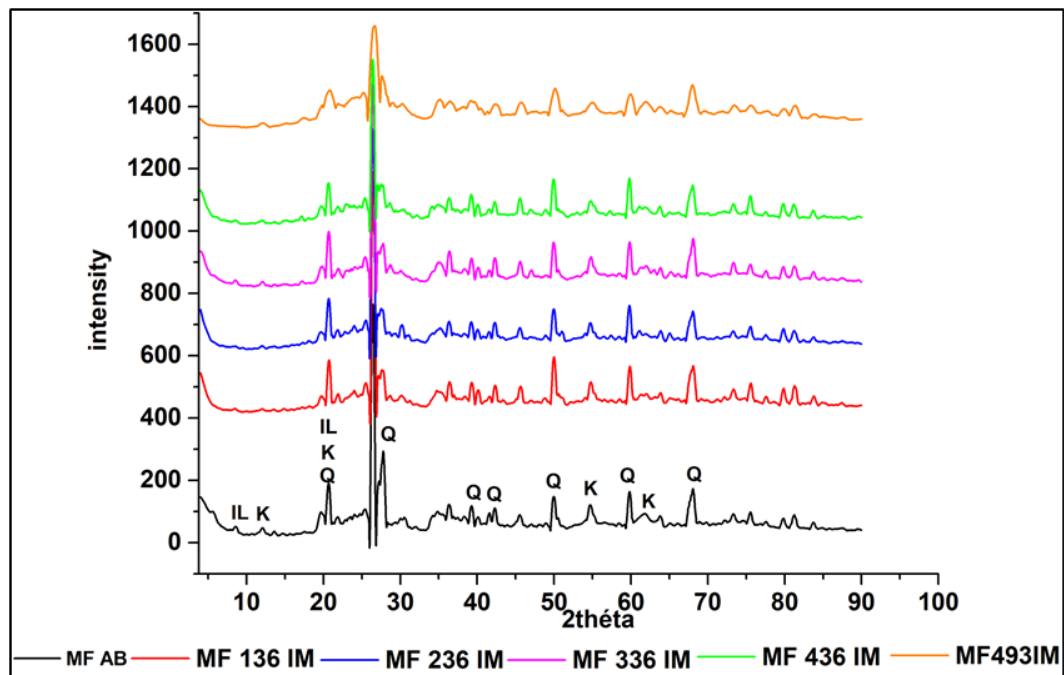


Figure 40: Diffractogrammes RX des échantillons MFIM

Pour MB, les diffractogrammes de la figure 40 montrent l'apparition de nouveaux pics à 17,83°, 19,87°, 35,45°, 35,68° et 38,57°.

Le pic à 17,83° est attribué au polyphénol de l'extrait du thé.

Les pics à 19,87° et à 38,57° correspondent à FeOOH (Huang et al 2014 ;Shahwan et al .2015).

Les pics à $35,45^\circ$ et $35,68^\circ$ correspondent respectivement à Fe-O de à Fe_2O_3 et Fe_3O_4 (Chen et al .2013)

Les pics à 45° (Weng et al .2013) et à 63° (Ahmad et al .2019) confirment la présence de Fe° dans les échantillons MB. Les intensités de ces pics augmentent. Ces pics confirment la présence des nanoparticules à la surface des échantillons MBIM

La présence des oxydes de fer tels que Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et $FeOOH$ sur le diffractogramme montre qu'une partie de Fe° s'est oxydée (Greenle et al .2012).

Pour MF, L'observation des différents diffractogrammes de la figure 41 montre qu'il n'y a pas eu apparition de nouveaux pics. Il y a plutôt eu disparition du pic à 28° et diminution de l'intensité des pics à 50° , 55° , 60° et 68° .

La disparition et l'augmentation de l'intensité des pics montrent qu'il y a eu l'imprégnation des nanoparticules de fer dans l'espace interfoliaire des échantillons MB et MF.

III-2-2-4- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage permet d'observer la morphologie externe de certains des échantillons d'argiles utilisés.

a- Cas des argiles brutes.

La morphologie des argiles brutes est présentée par les figures 42 (a) et 42 (b) respectivement.

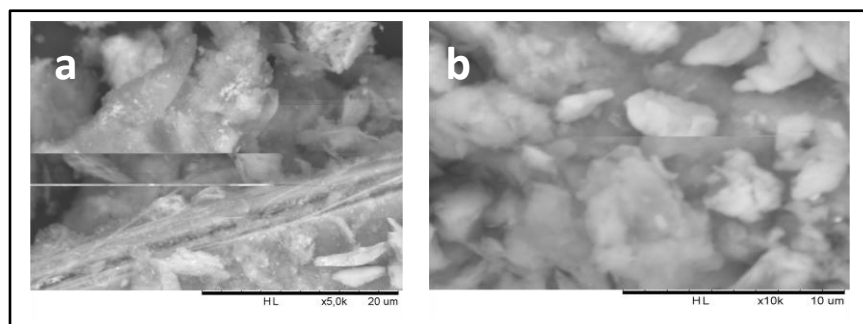


Figure 41: Images MEB des argiles brutes MB (a) et MF (b)

Sur ces images, nous notons la présence d'un ensemble de boules de formes sphériques irrégulières de tailles différentes.

b- Cas de l'échantillon MB493 imprégné

L'image de la figure 43 présente la morphologie de l'échantillon MB493IM après activation acide et imprégnation aux nanoparticules de fer.

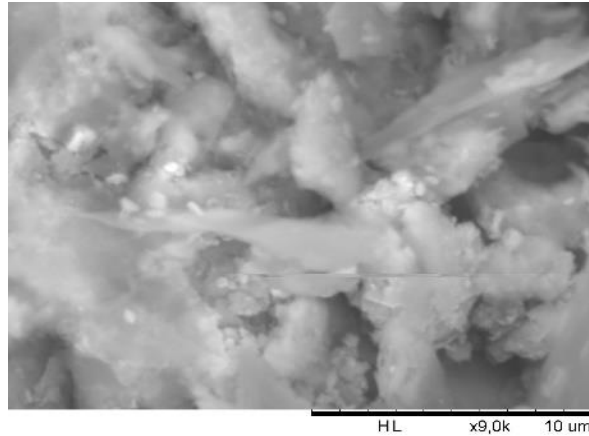


Figure 42: Image MEB de l'échantillon MB493IM

L'image de la figure 43 permet de constater qu'il y a eu les modifications sur la morphologie de l'argile brut (figure 42 a) :

-diminution de la grosseur des boules sphériques

-apparition à la surface des boules des minuscules grains blancs semblables aux grains de riz que l'on pourrait assimiler aux nanoparticules de fer.

Ce type de comportement a été observé par (Chen et al .2013) sur une kaolinite provenant de chine.

c- Cas des échantillons MF493 et MF493IM

Les images de la figure 44, (b) et (c) présentent respectivement la morphologie de l'argile MF activée à l'acide et MF imprégnée aux nanoparticules de fer.

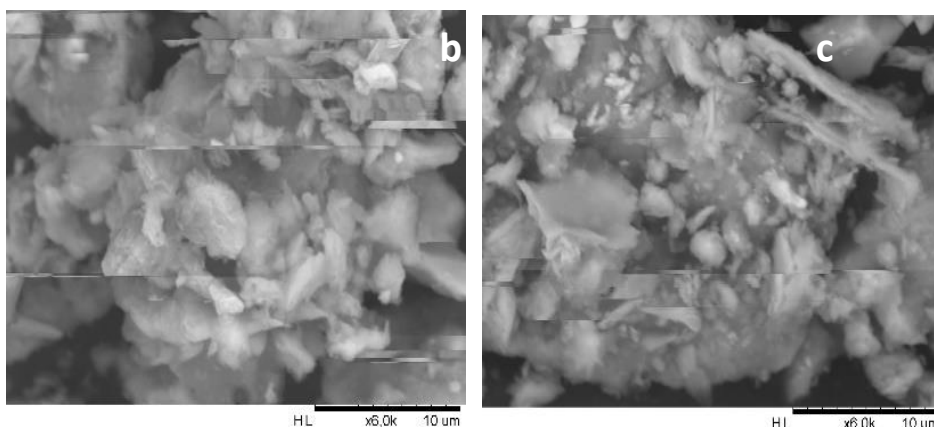


Figure 43: Images MEB des échantillons MF493 (b) et MF493IM (c)

Les images obtenues sont celle de 44 (b) et 44 (c) respectivement.

Dans la figure 44 (b), on constate une réduction considérable de la grosseur des boules sphériques irrégulières après l'activation acide. L'image de la figure 44 (c) conduit aux memes conclusions que celle obtenues pour MB493IM.

Nous pouvons conclure que quelque soit l'échantillon d'argile utilisé, l'activation acide entraine la diminution de la grosseur des particules observées. Cette diminution montre la décomposition de l'espace interfoliaire. La présence à la surface des échantillons des deux argiles de minuscules grains blancs semblables aux grains de riz marque la présence des nanoparticules de fer dans l'espace interfoliaire des échantillons utilisés (Chen et al. 2013).

III-3- Adsorption du β -carotène

III-3-1-Les isothermes d'adsorption du β -carotène

Les isothermes d'adsorption donnent une représentation de l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbat et les sites actifs à la surface de l'adsorbant (Arshadi et al. 2014). Ils permettent d'étudier les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ils montrent aussi la variation de la quantité de soluté adsorbé sur les solides en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat à une température donnée.

III-3-1-1- Cas des échantillons MB et MF

a- Cas des échantillons MB

Les isothermes d'adsorptions obtenues sont ceux des figures 45 et 46 à 75°C et 95°C.

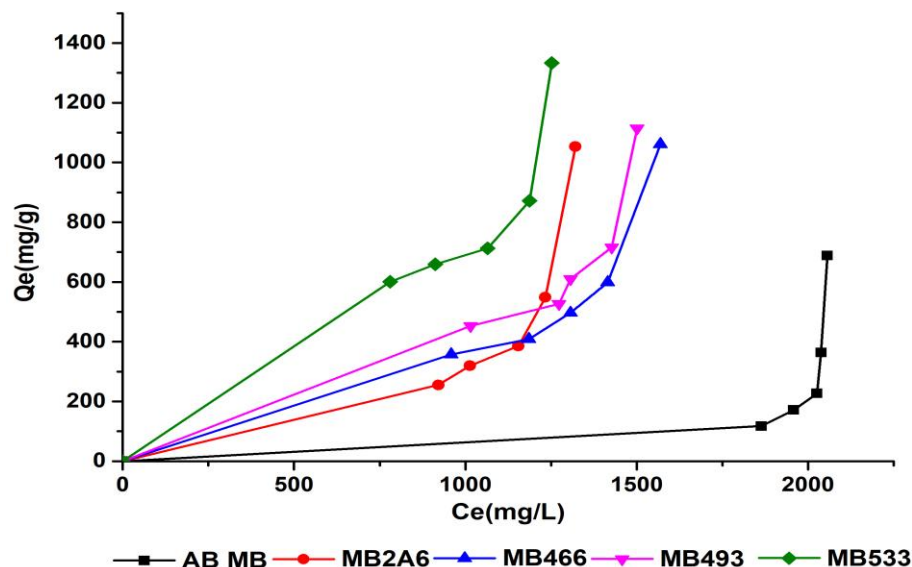


Figure 44: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MB à 75°C

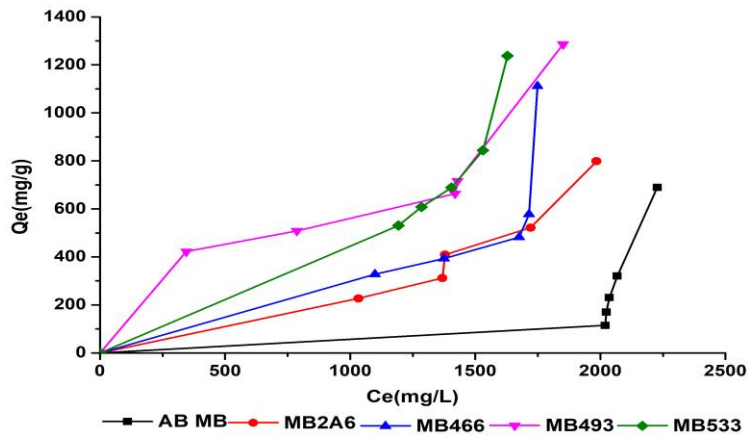


Figure 45: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MB à 95°C

Les isothermes obtenues à 75°C sont tous de type III selon la classification de IUPAC. Les échantillons MB2A6, MB466, MB493 et MB533 peuvent être considérés comme des adsorbants macroporeux avec une adsorption multicouche. Ce type d'isotherme a été observé par (Almeida et al. 2019).

A 95°C, les isothermes diffèrent les unes des autres. L'isotherme de l'échantillon MB493 est de type II, celles des échantillons MB466 et MB533 sont de type III et celui de l'échantillon MB2A6 est de type IV.

Les types II et III caractérisent des adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche suivie d'une adsorption multicouche avec condensation capillaire. Il y a une forte interaction entre les molécules de β -carotène adsorbées. Le type IV caractérise les adsorbants méso poreux

b- Cas des échantillons MF

Les isothermes d'adsorptions obtenues sont ceux des figures 47 et 48 aux températures de 75°C et de 95°C.

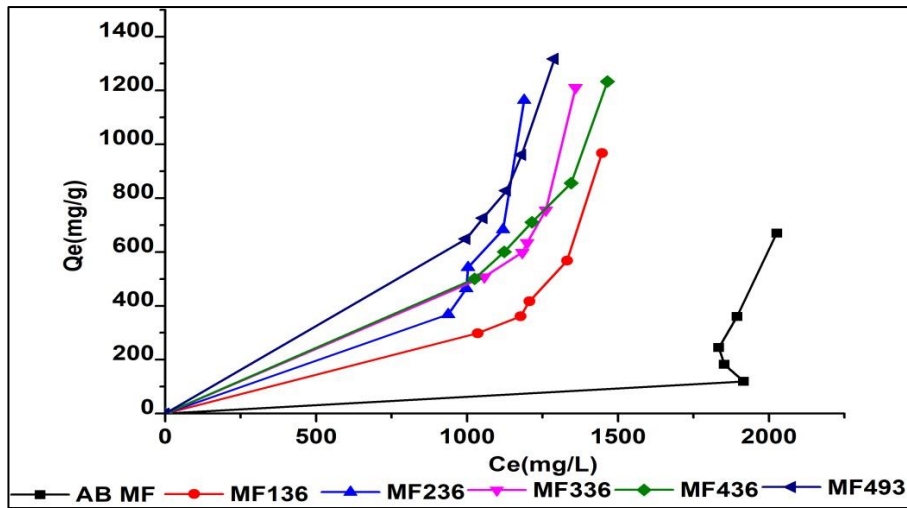


Figure 46: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MF à 75°C

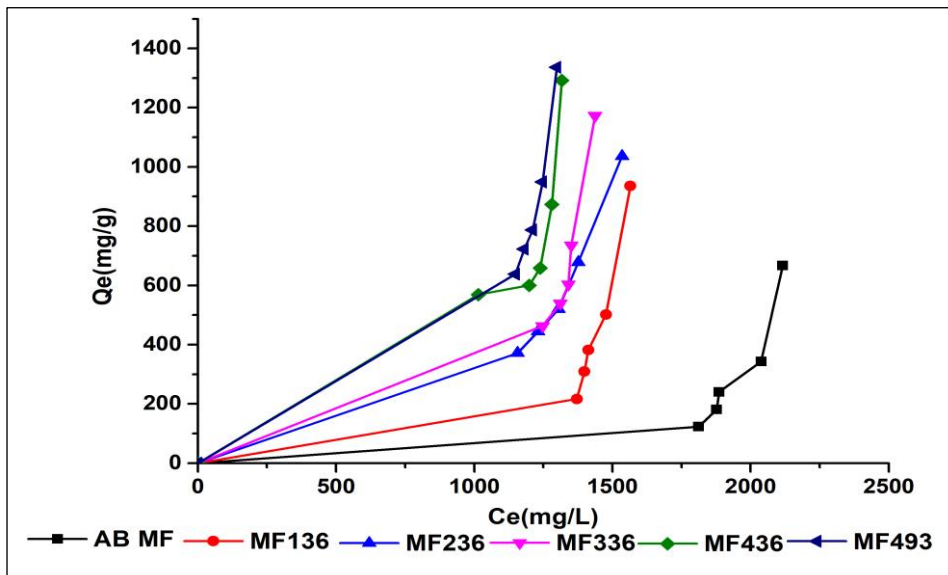


Figure 47: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MF à 95°C

Toutes les isothermes sont de type III pour tous les échantillons MF à 75°C et à 95°C. Les échantillons MF136, MF236, MF336, MF436 et MF493 pourraient être des adsorbants macroporeux.

III-3-1-2- Cas des échantillons MBIM et MFIM

a- Cas des échantillons MBIM

Les isothermes obtenues sont celles des figures 49 et 50 pour les températures de 75°C et de 95°C.

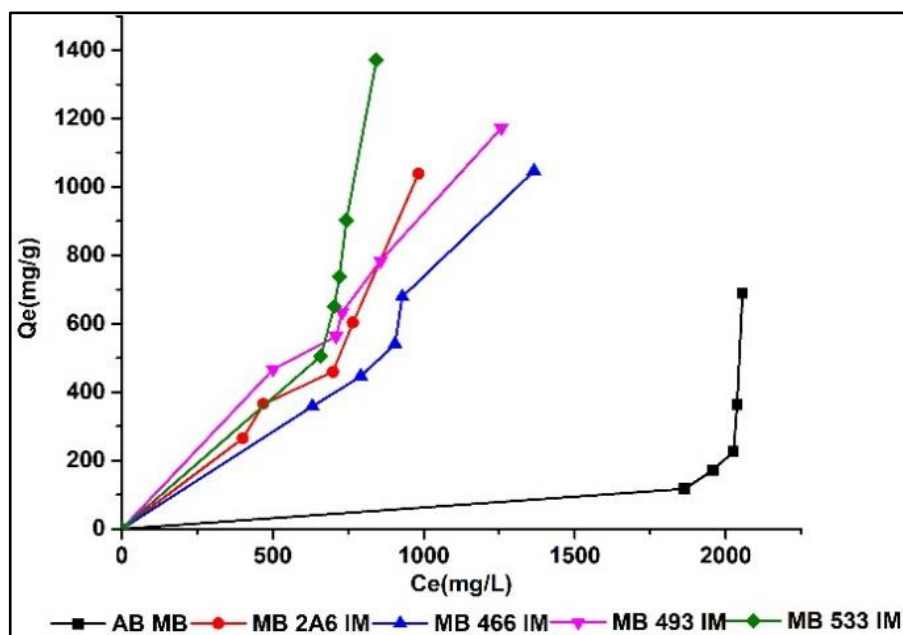


Figure 48: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM à 75°C

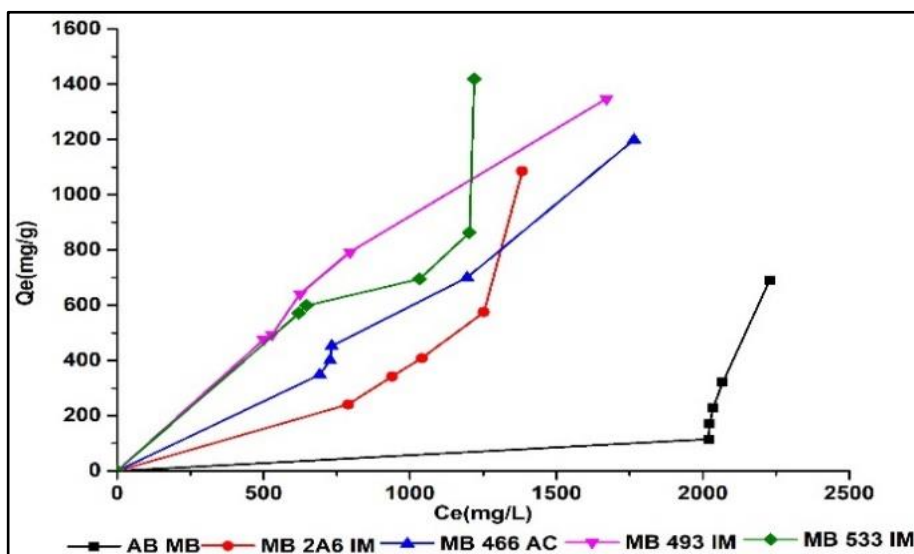


Figure 49: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM à 95°C

Après l'ajout des nanoparticules de fer dans les échantillons MB, les isothermes des adsorbants MB466IM et MB493IM ont subi des modifications en se transformant respectivement en isotherme de type IV. et type I à 75°C et 95°C

Le type I caractérise un adsorbant microporeux tandis que le type IV caractérise un adsorbant méso poreux. Les adsorbants MB2A6IM et MB533IM sont de type III.

b- Cas des échantillons MFIM

Les isothermes d'adsorptions obtenues sont ceux des figures 51 et 52 aux températures de 75°C et de 95°C.

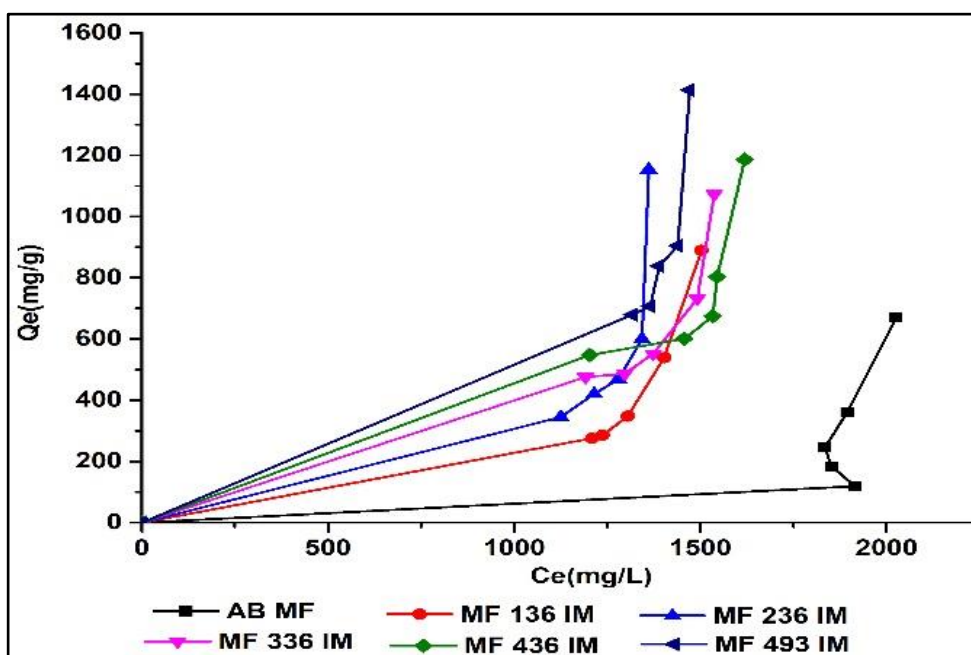


Figure 50: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MFIM à 75°C

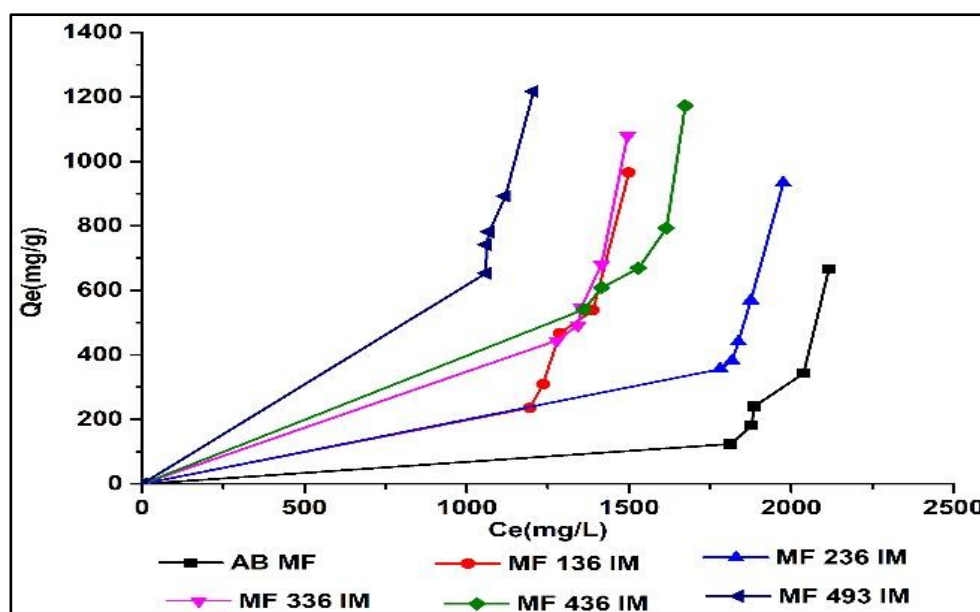


Figure 51: Isothermes d'adsorption du β -carotène par les échantillons MFIM à 95°C

Les courbes montrent que les isothermes des échantillons MF après l'ajout des nanoparticules de fer à 75°C et à 95°C sont de type III pour tous les échantillons. Les isothermes d'adsorption demeurent de type III pour tous ces échantillons. L'ajout du fer dans les échantillons MF ne modifie pas la surface des échantillons MF.

III-3-2- Détermination des paramètres d'adsorption par le modèle de Langmuir

Ces paramètres sont relatifs aux transformées linéaires et au facteur de séparation de Langmuir

III-3-2-1- Transformées linéaires

L'exploitation des transformées linéaires du modèle de Langmuir, a permis de trouver les valeurs des différentes constantes.

La transformée linéaire est déduite de :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max}K_L} \quad (24)$$

Les valeurs des constantes q_{max} et K_L sont obtenues à partir du tracé de $C_e/q_e = f(C_e)$. Ce tracé donne une droite de pente $\frac{1}{q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max}K_L}$

a- Cas des échantillons MB et MF à 75°C et 95°C

Les transformées linéaires de Langmuir obtenues sont celles des figures 53 (a) et (b) et 54 (a) et (b) des échantillons MB et MF respectivement à 75°C et 95°C. Les valeurs utilisées pour le tracé des transformées linéaires de Langmuir de ces figures se trouvent dans l'annexe 1

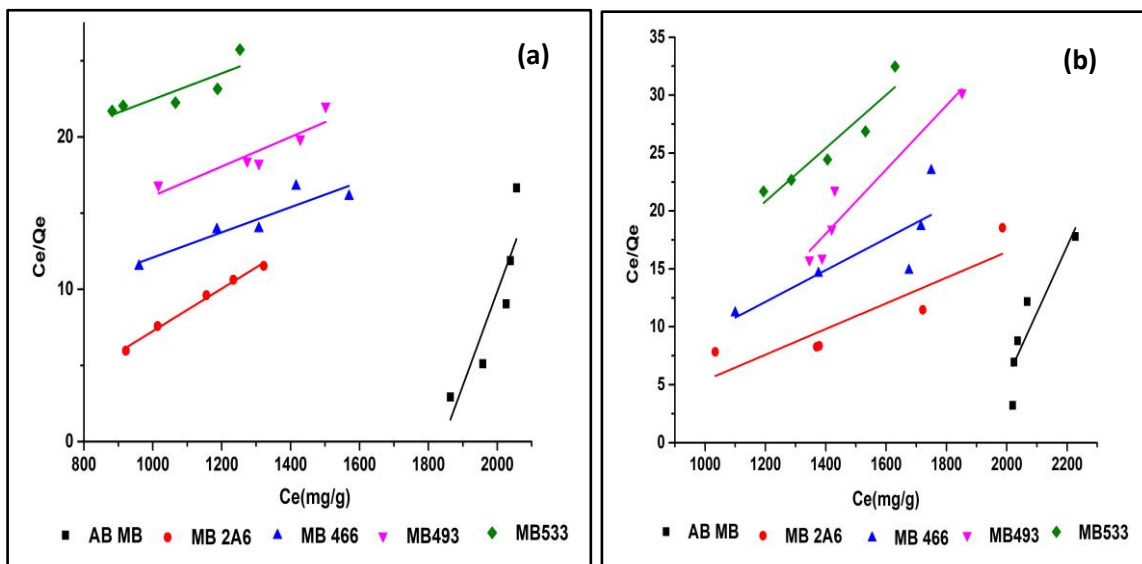


Figure 52: Transformées linéaires de Langmuir des échantillons MB (a) 75°C et (b) 95°C

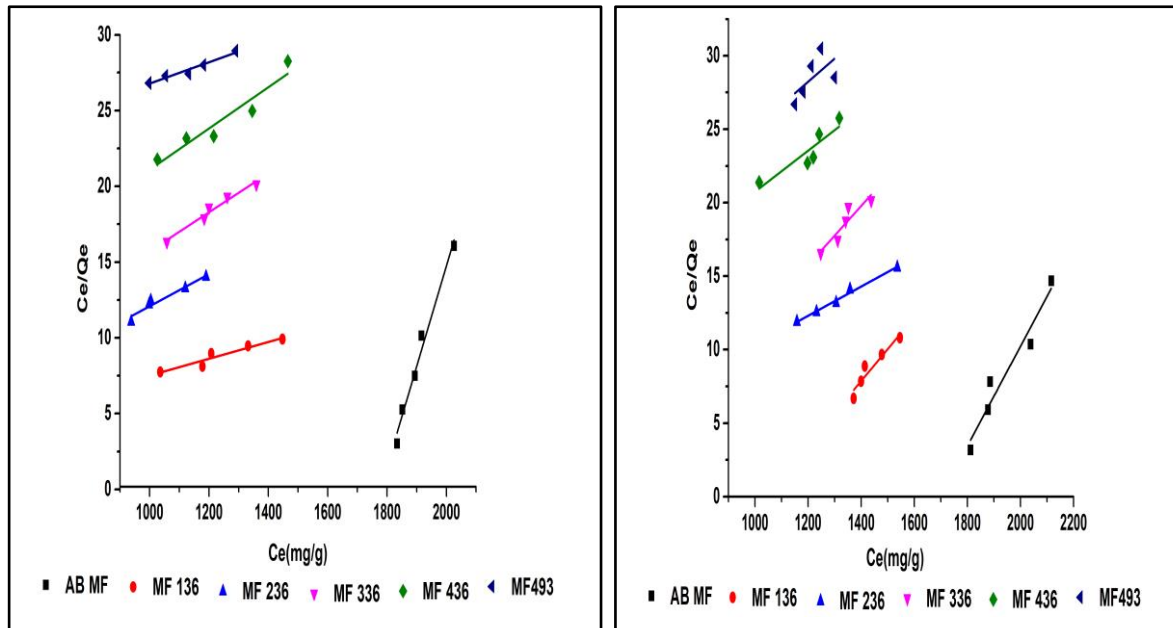


Figure 53: Transformées linéaires de Langmuir des échantillons MF (a) 75°C et (b) 95°C

Le tracé de ces transformées linéaires a conduit à l'obtention des valeurs des paramètres de Langmuir K_L (la constante d'équilibre de Langmuir) et Q_{max} (la capacité d'adsorption maximale) regroupés dans le tableau XV.

Tableau XV: Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF à 75°C et 95°C

Modèle de Langmuir							
Echantillons		75°C			95°C		
		K_L	Q_{max}	R^2	K_L	Q_{max}	R^2
MB	MB AB	-5,49E-04	17,34	0,80	-5,245E-04	17,32	0,75
	MB 533	-1,64E-03	123,00	0,76	-8,926E-04	43,54	0,87
	MB 493	-1,27E-03	87,87	0,86	-8,209E-04	36,15	0,56
	MB 466	-1,55E-03	80,58	0,77	-1,216E-03	73,21	0,89
	MB 2A6	-2,45E-03	71,69	0,82	-1,319E-03	77,94	0,86
MF	MF AB	-5,62E-04	15,11	0,83	-5,890E-04	29,50	0,85
	MF 136	4,24E-04	181,82	0,92	-1,880E-03	45,87	0,81
	MF 236	3,05E-03	94,34	0,94	4,190E-03	101,01	0,99
	MF 336	-3,11E-03	77,52	0,81	-1,300E-03	49,50	0,86
	MF 436	-1,60E-03	73,53	0,91	-1,520E-03	71,43	0,81
	MF 493	-1,34E-03	140,85	0,82	-0,001	63,69	0,38

L'observation des valeurs des paramètres du tableau ci-dessus montre que :

Les valeurs des coefficients de corrélation linéaires obtenues sont comprises entre 0,76 et 0,86 à 75°C et 0,55 et 0,89 à 95°C pour les échantillons MB et entre 0,81 et 0,94 à 75°C et

0,38 et 0,99 à 95°C pour MF. Ces coefficients de corrélation ne sont pas en accord avec les données expérimentales.

Les valeurs de la constante de Langmuir K_L sont négatives pour tous les échantillons MB et les échantillons MF336, MF436 et MF493 à 75°C et à 95°C. Il y a une faible affinité entre le β -carotène et ces échantillons. L'accord du modèle de Langmuir avec les données expérimentales n'est pas satisfaisant pour l'adsorption du β -carotène par ces échantillons à 75°C et à 95°C. Ce qui reflète la nature hétérogène de ces échantillons.

Par ailleurs, les valeurs de K_L des échantillons MF136 et MF236 à 75°C et MF236 à 95°C sont positives avec des valeurs des coefficients de corrélations de 0,92 ; 0,94 et 0,99 respectivement. La meilleure description du phénomène est obtenue avec le modèle de Langmuir pour ces échantillons. Ce qui reflète la nature homogène de la surface de ces échantillons avec une adsorption monocouche (Bike Mbah et al 2020 ; Kurtulbas et al .2021). L'adsorption se produit une fois sur les sites spécifiques de l'adsorbant, aucune autre adsorption ne peut se produire sur ces sites. Par ailleurs, les valeurs de K_L sont indicatives d'une force d'interaction la surface des échantillons MF et le β -carotène qui augmente dans l'ordre suivant : MF136 < MF236 à 75°C < MF236 à 95°C. Cet ordre croissant montre que la plus grande affinité est obtenue pour l'échantillon MF236 à 95°C. Les valeurs d'adsorption maximale (Q_{max}) de ces échantillons sont: MF136 (181,82mg/g) à 75°C, MF236 (94,34mg/g) à 75°C et MF236 (101,01mg/g) à 95°C. L'échantillon MF136 adsorbe plus de β -carotène que les autres échantillons MF. Il est le plus adsorbant à 75°C pour éliminer le β -carotène.

b- Cas des échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C

Les transformées linéaires des échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C sont celles des figures 55 (a), (b) et 56 (a), (b) respectivement. Les données utilisées pour le tracé de ces figures se trouvent à l'annexe 1

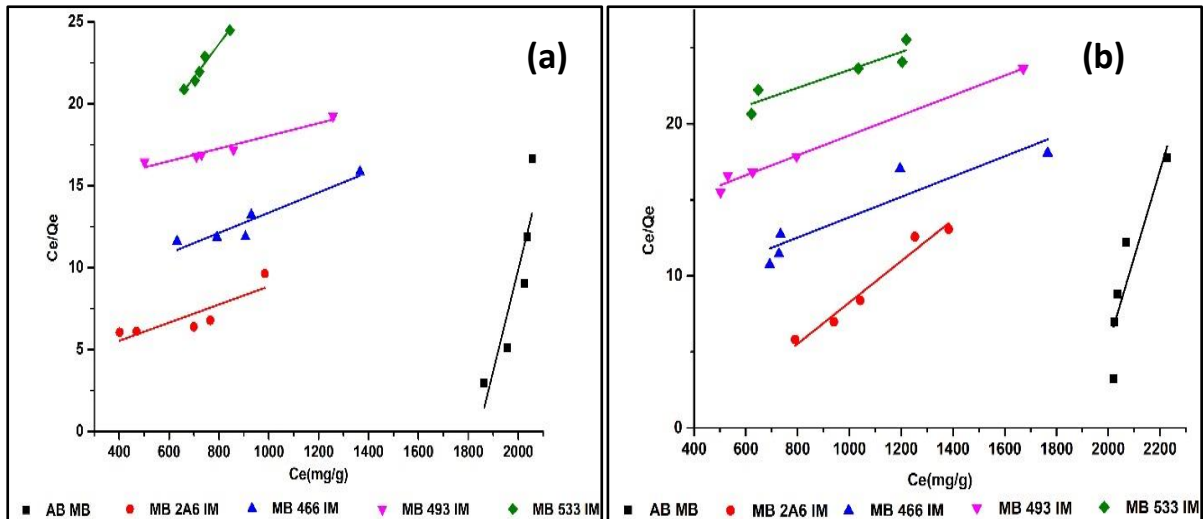


Figure 54: Transformées linéaires de Langmuir des échantillons MBIM (a) 75°C et (b) 95°C

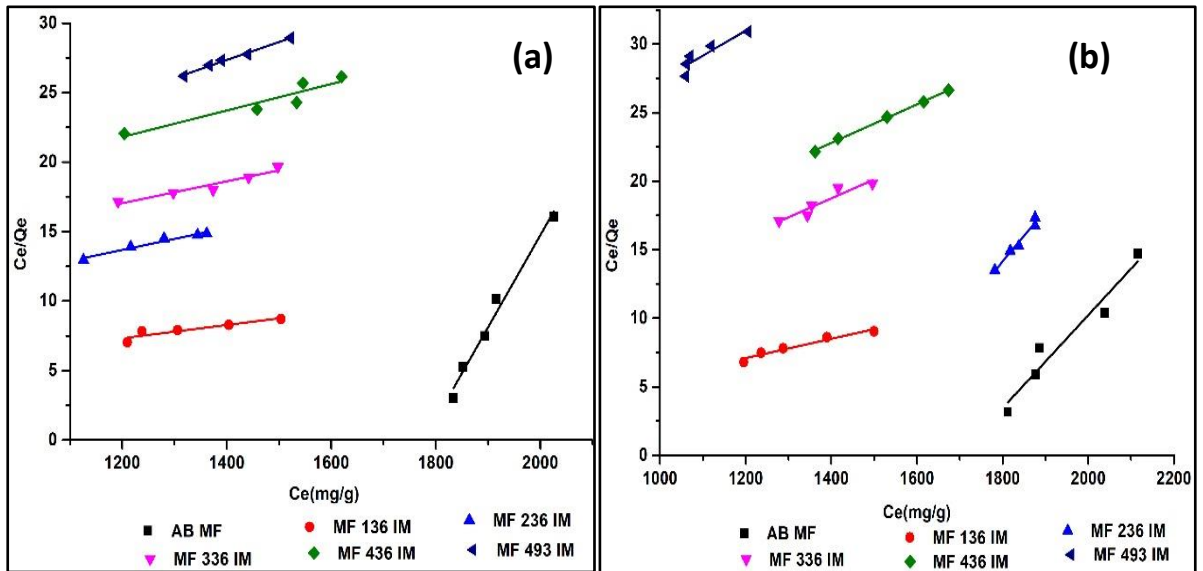


Figure 55: Transformées linéaires de Langmuir des échantillons MFIM (a) 75°C et (b) 95°C

Le tracé de ces transformées linéaires a conduit à l'obtention des valeurs des paramètres de Langmuir des échantillons imprégnés MBIM et MFIM. Les valeurs de ces paramètres sont consignées dans le tableau XVI.

Tableau XVI: Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C

Modèle de Langmuir							
		75°C			95°C		
		K_L	Q_{max}	R^2	K_L	Q_{max}	R^2
MBIM	MB AB	$-5,43 \cdot 10^{-4}$	16,18	0,80	$-5,43 \cdot 10^{-4}$	16,18	0,80
	MB 533 IM	$-1,77 \cdot 10^{-3}$	49,02	0,74	$-2,51 \cdot 10^{-3}$	169,49	0,86
	MB 493 IM	$3,32 \cdot 10^{-3}$	256,41	0,95	-0,021	151,52	0,86

	MB 466 IM	$5,30.10^{-3}$	161,29	0,90	$5,66.10^{-3}$	149,25	0,99
	MB 2A6 IM	$1,27.10^{-3}$	181,82	0,97	$-1,14.10^{-3}$	73,53	0,80
MFIM	MF AB	$-5,62.10^{-4}$	15,11	0,82	$-5,89.10^{-4}$	29,50	0,71
	MF 136 IM	$3,81.10^{-4}$	208,3	0,99	$7,26.10^{-4}$	142,80	0,95
	MF 236 IM	$1,28.10^{-3}$	126,6	0,97	$-7,29.10^{-4}$	26,60	0,90
	MF 336 IM	0,014	126,5	0,93	$-1,82.10^{-3}$	72,46	0,90
	MF 436 IM	$-1,89.10^{-3}$	105,2	0,89	$-1,09.10^{-3}$	70,92	0,89
	MF 493 IM	$-8,18.10^{-4}$	76,92	0,86	$-1,15.10^{-3}$	54,64	0,84

L'observation de ce tableau montre que :

Les valeurs des coefficients de corrélation sont comprises entre 0,74 et 0,86 pour MBIM et 0,84 et 0,89 pour MFIM. Ce tableau présente également les valeurs de K_L négatives pour les échantillons MB2A6IM, MB493IM à 95°C, MB533IM à 75°C et à 95°C, MF436IM à 75°C et MF236IM, MF336IM, MF436IM, MF493IM à 95°C. Ces deux raisons nous permettent de conclure que le modèle de Langmuir n'est pas en accord avec les données expérimentales de ces échantillons.

Cependant, l'accord de ce modèle avec les données expérimentales est satisfaisant pour les échantillons MB466IM à 95°C ; MB2A6IM, MB466IM, MB493IM à 75°C ; MF136IM, MF236IM, MF336IM à 75°C et MF136IM à 95°C parce que les valeurs des coefficients de corrélations sont comprises entre 0,90 et 0,99 pour MB, 0,92 et 0,99 pour MF et les valeurs de K_L sont positives. Le classement par ordre croissant des valeurs de K_L est le suivant à 75°C : MB2A6IM < MB493IM < MB466IM (75°C) < MB466IM (95°C) pour MB et de MF136IM (95°C) < MF136IM (75°C) < MF236IM < MF336IM pour MF. L'échantillon MF336IM à 75°C a une affinité élevée avec les molécules de β -carotène adsorbées (Araujo et al. 2017).

Le classement par ordre croissant des valeurs de la capacité d'adsorption maximale (Q_{max}) est le suivant : MB466IM < MB2A6IM < MB493IM pour MB et MF336IM < MF236IM < MF136IM (95°C) < MF136IM à 75°C pour MF. Les valeurs de Q_{max} diminuent avec la température. L'échantillon MB493IM ($Q_{max} = 256\text{mg/g}$) présente une quantité de β -carotène adsorbée plus grande que celle des autres échantillons. Cet échantillon est le meilleur adsorbant pour éliminer le β -carotène.

En comparant les valeurs de Q_{max} des échantillons MB, MF, MBIM et MFIM, nous constatons qu'elles augmentent avec l'imprégnation des nanoparticules. Cette valeur est maximale pour l'échantillon MB493IM (256,41mg/g) à une température de 75°C. Cela

pourrait être dû à l'augmentation du nombre de sites actifs par la présence des groupes d'adsorption spécifiques Fe-OH et Fe-OOH apportés par les nanoparticules à la surface de cet échantillon d'argile (Hernandez Suazo et al .2021).

III-3-2-2-Facteur de séparation des échantillons MF, MBIM et MFIM

Le rapport R_L (Eq17) comme une grandeur sans unité indiquant que lorsque (Hall et al. (1966)) :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (25)$$

$0 < R_L < 1$ le processus d'adsorption est favorable

- ✓ $R_L = 0$ le processus d'adsorption est irréversible
- ✓ $R_L = 1$ le processus d'adsorption est linéaire
- ✓ $R_L > 1$ le processus d'adsorption est défavorisé

Les valeurs du facteur de séparation de Langmuir des échantillons MF, MBIM et MFIM sont celles du tableau XVII.

Tableau XVII: Facteur de séparation de Langmuir des échantillons MF, MBIM et MFIM

	Echantillons	R_L	Température
MF	MF136	0,325	75°C
	MF236	0,062	75°C
	MF236	0,046	95°C
MBIM	MB2A6IM	0,138	75°C
	MB466IM	0,037	75°C
	MB493IM	0,057	75°C
	MB466IM	0,034	95°C
MFIM	MF136IM	0,349	75°C
	MF236IM	0,137	75°C
	MF336IM	0,014	75°C
	MF136IM	0,219	95°C

Ce tableau présente des valeurs de R_L comprise entre 0 et 1. Le processus d'adsorption est favorable pour ces échantillons

La comparaison entre les valeurs du facteur de séparation de Langmuir R_L des échantillons MF et celles des échantillons MFIM montre que les valeurs de R_L augmentent avec l'imprégnation par les nanoparticules. La réaction est plus favorable avec l'imprégnation par les nanoparticules.

III-3-3- Détermination des paramètres d'adsorption par le modèle de Freundlich

La forme linéaire déduite du modèle de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{où} \quad (26)$$

K_F : la capacité d'adsorption

n : intensité d'adsorption

Les valeurs des constantes K_F et n sont obtenues à partir du tracé de la droite $\ln q_e = f(\ln C_e)$ dont la pente est $\frac{1}{n}$ et l'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

III-3-3-1- Transformées linéaires

a- Cas des échantillons MB et MF à 75°C et 95°C

Les transformées linéaires des échantillons MB et MF à 75°C et 95°C sont celles des figures 57 (a), (b) et 58 (a), (b) respectivement. Les données utilisées pour le tracé de ces figures se trouvent à l'annexe 1

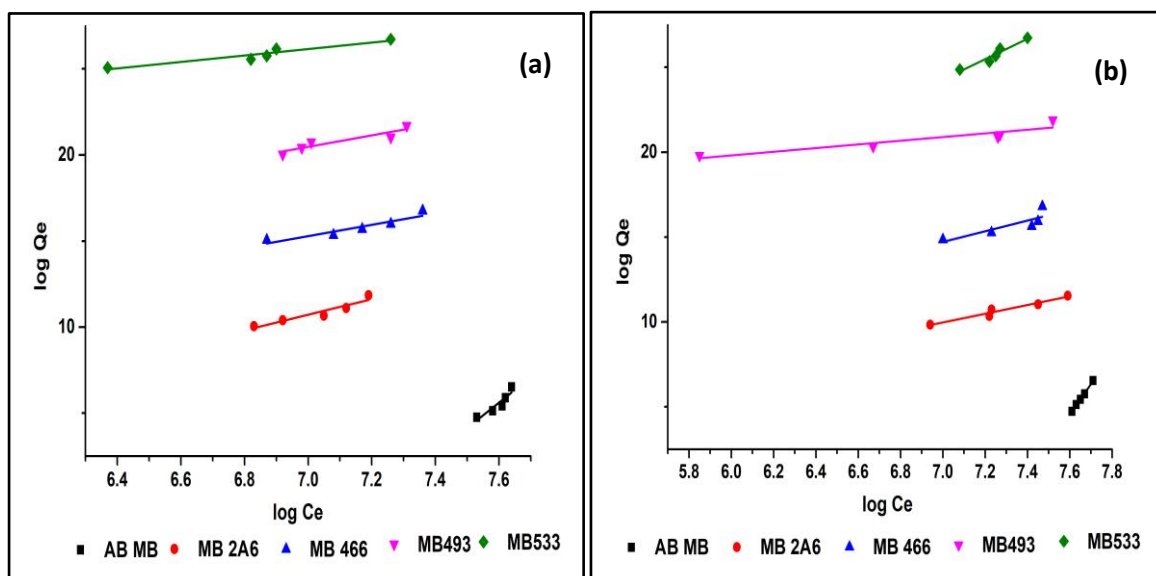


Figure 56: Transformées linéaires de Freundlich des échantillons MB : (a) 75°C et (b) 95°C

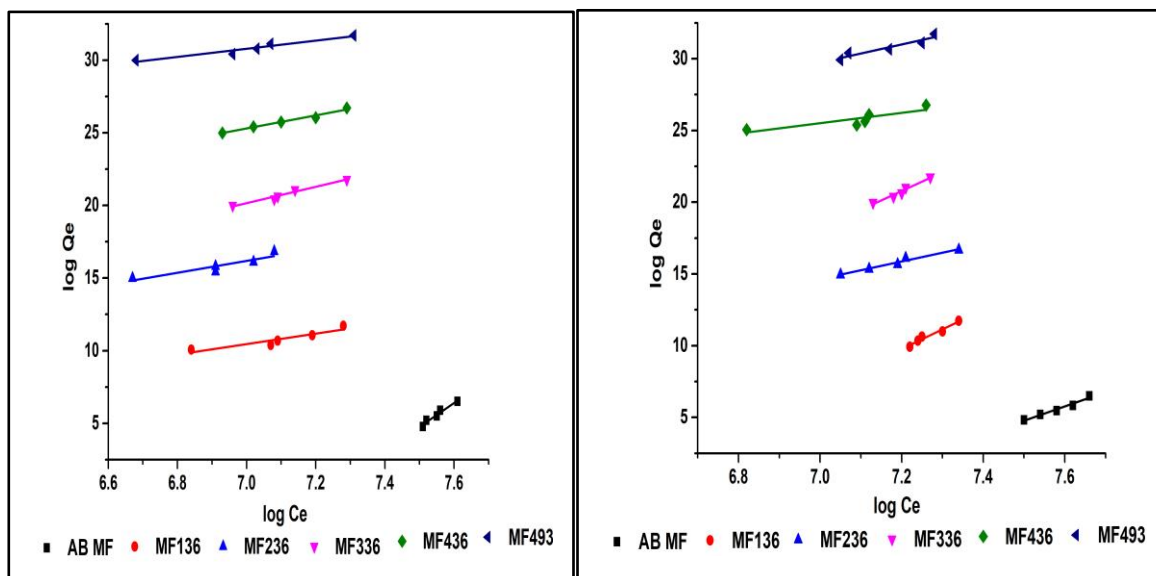


Figure 57: Transformées linéaires de Freundlich des échantillons MF : (a) 75°C et (b) 95°C
 Les valeurs des paramètres K_F et n obtenues sont consignées dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII: Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF à 75°C et 95°C

Modèle de Freundlich							
Echantillons		75°C			95°C		
		K_F	n	R^2	K_F	n	R^2
MB	MB AB	$8,05 \cdot 10^{-15}$	0,068	0,97	$8,05 \cdot 10^{-15}$	0,21	0,94
	MB 533	$9,34 \cdot 10^{-4}$	0,53	0,91	$3,85 \cdot 10^{-7}$	0,17	0,93
	MB 493	$1,01 \cdot 10^{-6}$	0,21	0,91	6,58	0,54	0,98
	MB 466	$6,09 \cdot 10^{-5}$	0,24	0,95	$1,33 \cdot 10^{-3}$	0,45	0,95
	MB 2A6	$7,49 \cdot 10^{-7}$	0,22	0,90	$9,02 \cdot 10^{-4}$	0,22	0,96
MF	MF AB	$2,87 \cdot 10^{-22}$	0,061	0,87	$3,15 \cdot 10^{-21}$	0,1	0,97
	MF 136	0,0224	0,36	0,96	$1,22 \cdot 10^{-14}$	0,01	0,96
	MF 236	$2,84 \cdot 10^{-5}$	0,22	0,95	$4,40 \cdot 10^{-12}$	0,16	0,97
	MF 336	$4,07 \cdot 10^{-12}$	0,18	0,97	$1,05 \cdot 10^{-15}$	0,076	0,97
	MF 436	$2,26 \cdot 10^{-10}$	0,24	0,98	$1,57 \cdot 10^{-7}$	0,28	0,95
	MF 493	$9,82 \cdot 10^{-7}$	0,28	0,94	$7,50 \cdot 10^{-18}$	0,16	0,90

L'observation des résultats du tableau ci-dessus montre que :

Les valeurs des coefficients de corrélation linéaires des échantillons sont comprises entre 0,90 et 0,95 à 75°C et 0,93 et 0,98 à 95°C pour MB et de 0,94 et 0,98 à 75°C et 0,90 et 0,97 à 95°C pour les échantillons MF. Ces valeurs sont proches de l'unité. Ces valeurs de R^2 montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Freundlich. Des résultats semblables ont été obtenus par (Avom et al 2001 ; Nnanwube et al 2020). L'application du modèle de Freundlich reflète la nature hétérogène de la surface de ces échantillons avec formation de plusieurs couches lors de l'adsorption à la surface. Cette hétérogénéité pourrait suggérer l'existence des sites acides de Bronsted et les sites acides de Lewis à la surface de ces échantillons d'argile (Christidis et al 2003).

Le classement par ordre croissant des valeurs de K_F est le suivant : MB2A6 < MB493 < MB466 < MB533 à 75°C et MB533 < MB466 < MB2A6 < MB493 à 95°C pour MB et MF336 < MF436 < MF493 < MF236 < MF136 à 75°C et MF493 < MF336 < MF136 < MF236 < MF436 à 95°C pour MF. Ce classement montre que : l'échantillon MB493 a une meilleure capacité d'adsorption que les autres échantillons MB et MF. Elle est de 6,579L/mg à 95°C. Plus la valeur de K_F est élevée, plus est grande l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat (Avom et al 1999) et plus l'adsorbant est poreux (Sabah et al 2007). Une valeur élevée de K_F suggère également une adsorption élevée sur l'adsorbant (Shah et al 2021). Cela est dû à une disponibilité des sites d'adsorption et à un accès croissant au niveau de ces derniers à cause de la rupture des liaisons à la surface de l'adsorbant (Gunduz et al. 2017).

Les valeurs de K_F des échantillons MB2A6, MB466, MF436 et MB493 augmentent avec la température. Ceci reflète la nature endothermique de la réaction (Kurtulbas et al 2021). L'augmentation de la température entraîne une meilleure dispersion des particules de l'adsorbant (Nwabanne et al 2018). Elle accélère également la diffusion dans les pores à cause de la diminution de la viscosité de la solution (R.O AJEMBA et al 2013, Pashai Gatabi et al. 2016).

Les valeurs de K_F des échantillons MF136, MF236, MF336 et MF493 diminuent lorsque la température augmente. La réaction est exothermique pour ces échantillons (Avom et al. 2001).

La valeur de n permet de connaître le type de processus d'adsorption. Lorsque $n > 1$, le processus d'adsorption est chimique. Pour $n < 1$, le processus est physique (Gunduz et al .2017). Les valeurs de n des échantillons MB et MF contenues dans le tableau XVIII sont comprises entre 0,21 et 0,53 à 75°C et 0,16 et 0,54 à 95°C pour MB et 0,18 et 0,36 à 75°C et

dans l'intervalle 0,01 et 0,28 à 95°C. Ces valeurs de n des échantillons MB et MF sont inférieures à 1 à 75°C et à 95°C. Le processus d'adsorption du β -carotène par ces échantillons à 75°C et à 95°C est donc un processus physique (Ngomo et al .2023) et favorable (Ghasemi et al. 2016). Une faible valeur de n montre l'existence de plusieurs sites actifs (Arshadi et al .2014), une grande capacité d'adsorption (Avom et al .2009 ; Shah et al .2021) et une faible affinité du β -carotène pour les échantillons MB et MF. Cette faible affinité est confirmée par le modèle de Temkin qui présente les valeurs d'énergie faible du type de Van Der Waals. L'augmentation de la température n'influence pas les valeurs de n des échantillons MB.

b- Cas des échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C

Les transformées linéaires de Freundlich sont celles des figures 59 et 60. Les données utilisées pour le tracé de ces figures se trouvent à l'annexe 1

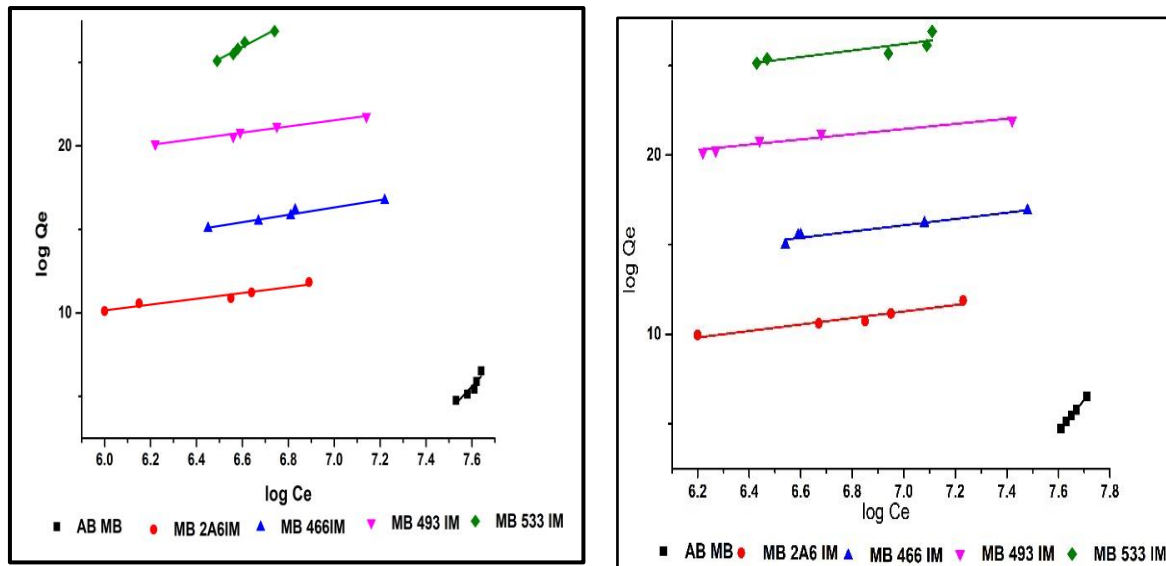


Figure 58: Transformées linéaires de Freundlich des échantillons MBIM : (a) 75°C et (b) 95°C

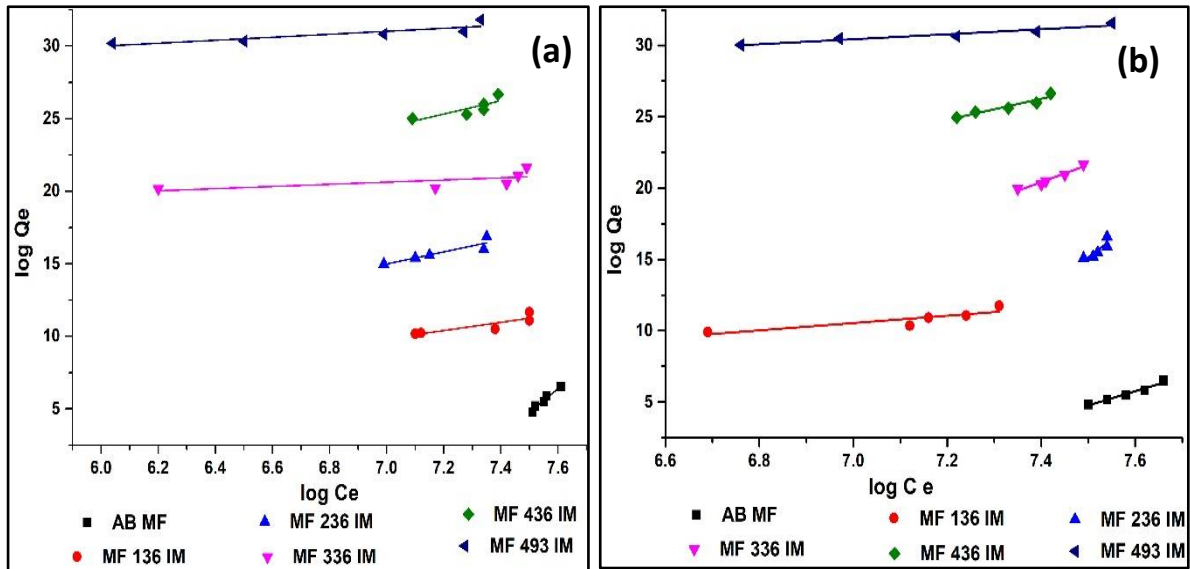


Figure 59: Transformées linéaires de Freundlich des échantillons MFIM :(a) 75°C et (b) 95°C

Tableau XIX : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C

Echantillons		Modèle de Freundlich			Modèle de Freundlich		
		75°C			95°C		
		K_f	n	R^2	K_f	n	R^2
MB IM	MB AB	$6,24 \cdot 10^{-17}$	0,029	0,80	$6,24 \cdot 10^{-17}$	0,029	0,80
	MB 533 IM	$6,72 \cdot 10^{-9}$	0,14	0,96	0,034	0,55	0,91
	MB 493 IM	0,012	0,54	0,98	1,38	0,69	0,94
	MB 466 IM	0,006	0,45	0,96	6,37	0,57	0,94
	MB 2A6 IM	2,07	0,58	0,94	2,58	0,55	0,94
MF IM	MF AB	$2,87 \cdot 10^{-22}$	0,06	0,96	$3,15 \cdot 10^{-21}$	0,1	0,97
	MF 136 IM	2,7	0,35	0,92	$1,54 \cdot 10^{-12}$	0,15	0,96
	MF 236 IM	$4,92 \cdot 10^{-6}$	0,24	0,95	$4,54 \cdot 10^{-12}$	0,099	0,94
	MF 336 IM	$4,07 \cdot 10^{-12}$	0,06	0,99	$6,41 \cdot 10^{-14}$	0,082	0,95
	MF 436 IM	$2,26 \cdot 10^{-10}$	0,08	0,98	$1,39 \cdot 10^{-7}$	0,13	0,97
	MF 493 IM	0,3	0,97	0,98	$1,08 \cdot 10^{-3}$	0,57	0,93

Le tableau XIX présente les valeurs des paramètres de Freundlich des échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C. L'observation de ces valeurs de ce tableau montre que :

-Les valeurs des coefficients de corrélation linéaires des échantillons sont comprises entre 0,94 et 0,98 à 75°C et 0,91 et 0,94 à 95°C pour MBIM et de 0,92 et 0,99 à 75°C et 0,93 et 0,97 à 95°C pour les échantillons MFIM. Ces valeurs sont proches de l'unité. La meilleure

description du phénomène est obtenue avec le modèle de Freundlich pour les échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C.

-Le classement par ordre croissant des valeurs de K_F des échantillons est : MB533IM < MB466IM < MB493IM < MB2A6IM à 75°C et MB533IM < MB493IM < MB2A6IM < MB466IM à 95°C pour MBIM : à 75°C et MF336IM < MF436IM < MF236IM < MF493IM < MF136IM à 75°C et : MF336IM < MF136IM < MF236IM < MF436IM < MF493IM à 95°C pour MFIM.

Ce classement montre que la capacité d'adsorption est la plus élevée pour MB466IM. Les valeurs de la capacité d'adsorption des échantillons MBIM augmentent lorsque la température augmente pour tous les échantillons MBIM à 75°C et à 95°C. Ce qui reflète la nature endothermique de la réaction. Les valeurs de la capacité d'adsorption des échantillons MFIM diminuent lorsque la température augmente. La réaction pour ces échantillons est exothermique.

-Les valeurs de n pour les échantillons MBIM sont comprises dans l'intervalle 0,14 et 0,58 à 75°C et 0,55 et 0,70 à 95°C. Les valeurs de n des échantillons MFIM sont comprises entre 0,12 et 0,97 à 75°C et 0,14 et 0,57 à 95°C. Ces valeurs restent constantes avec l'imprégnation des nanoparticules.

-La comparaison entre les valeurs de K_F du tableau XVIII des échantillons MB, MF et celles du tableau XIX des échantillons MBIM, MFIM montre que la valeur de K_F augmente avec l'imprégnation par les nanoparticules pour la majorité des échantillons (MB493IM, MB466IM, MB2A6IM à 75°C et MB533IM, MB466IM, MB2A6IM à 95°C). Cette augmentation des valeurs de K_F signifie une augmentation de l'affinité entre le β -carotène et ces échantillons. La présence des nanoparticules augmentent le nombre de sites actifs à la surface des échantillons imprégnés.

Cette valeur de K_F diminue pour l'échantillon MB533IM à 75°C, MB493IM à 95°C et de tous les échantillons MFIM. Cette diminution pourrait être due aux blocages des pores de ces échantillons par les nanoparticules de fer imprégné (les nanoparticules occuperaient l'espace aux niveaux des sites). Ce blocage peut entraîner la réduction de la surface spécifique et du volume des pores (Shah et al .2021).

III-3-3-2-Mécanisme de fixation du β -carotène à la surface des adsorbants

L'application du modèle de Freundlich montre que la surface des échantillons MB et MF est hétérogène. L'hétérogénéité de surface est attribuée à l'existence des sites acides de Bronsted et les sites acides de Lewis. Le mécanisme est présenté par les figures 61 et 62. Le

β -carotène est constitué d'un système de double liaison conjugué. Ce système montre que le β -carotène est un excellent accepteur et un excellent donneur d'électrons. Après adsorption du β -carotène, l'acidité de surface diminue à cause de sa réaction avec les sites acides. La molécule pourrait être adsorbée à la surface soit en formant une liaison hydrogène avec les sites acides de Bronsted soit en formant une liaison de coordination avec les sites de Lewis.

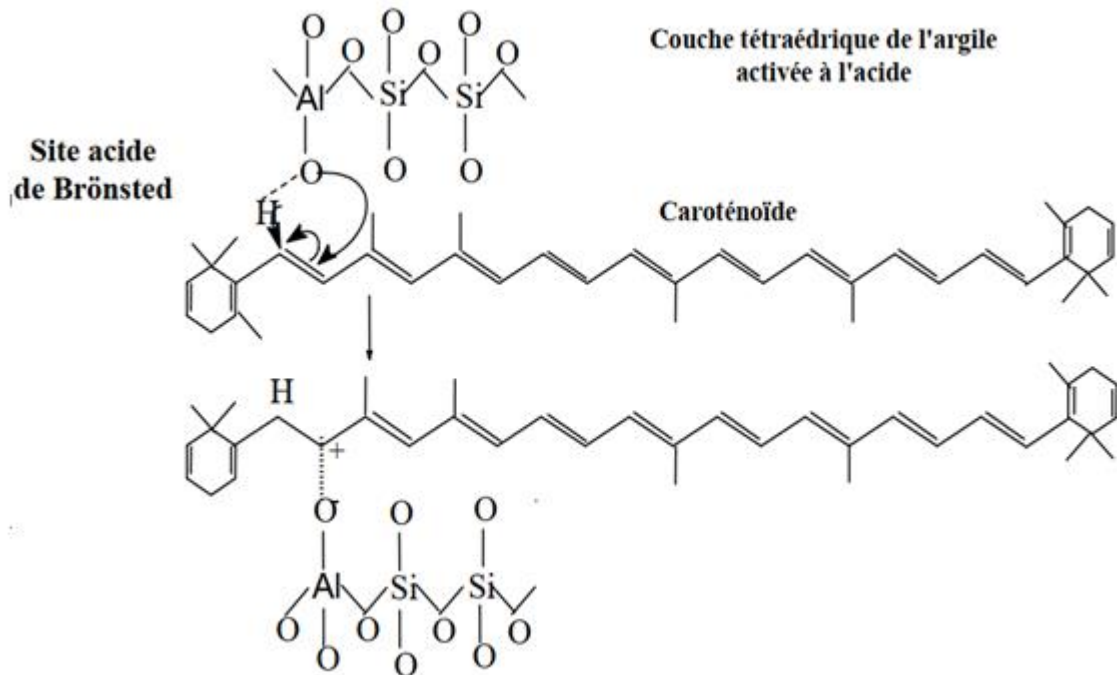


Figure 60: Mécanisme de fixation du β -carotène sur les sites acides de Bronsted

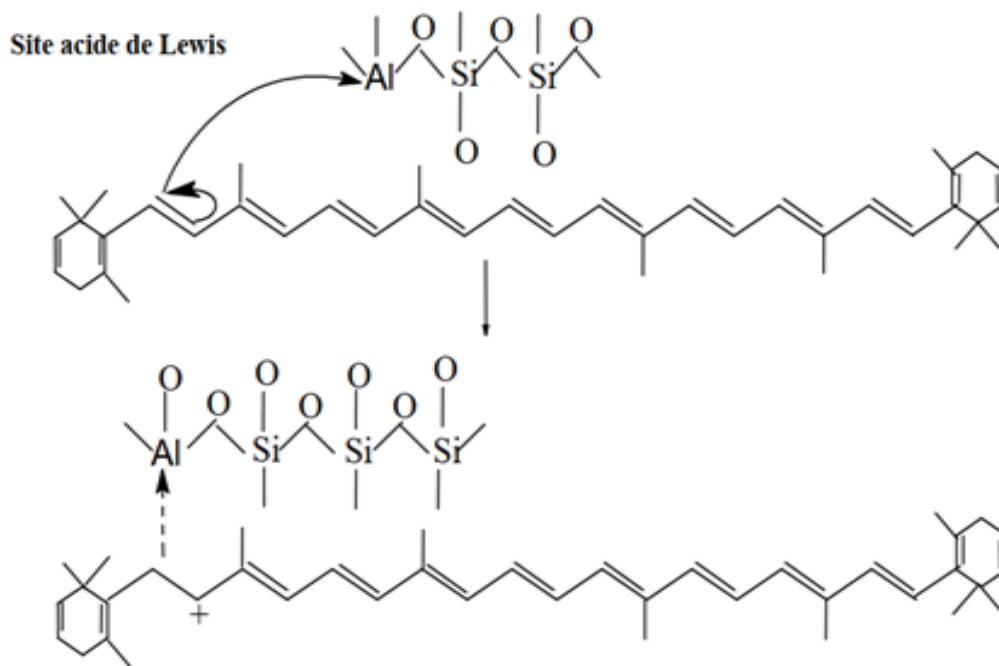


Figure 61: Mécanisme de fixation du β -carotène sur les sites acides de Lewis (Wu et al 2020)

III-3-4- Détermination des paramètres d'adsorption par le modèle de Temkin

L'équation linéarisée est sous la forme :

$$q_e = B_t \ln K_t + B_t \ln C_e \quad (27)$$

Les valeurs de K_t et B_t représentent respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation $q_e = f(\ln C_e)$

III-3-4-1- Cas des échantillons MB et MF à 75°C et 95°C

Les transformées linéaires de Temkin sont celles des figures 63 et 64 obtenues lors de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF à 75°C et 95°C. Les données utilisées pour le tracé de ces figures se trouvent à l'annexe 1

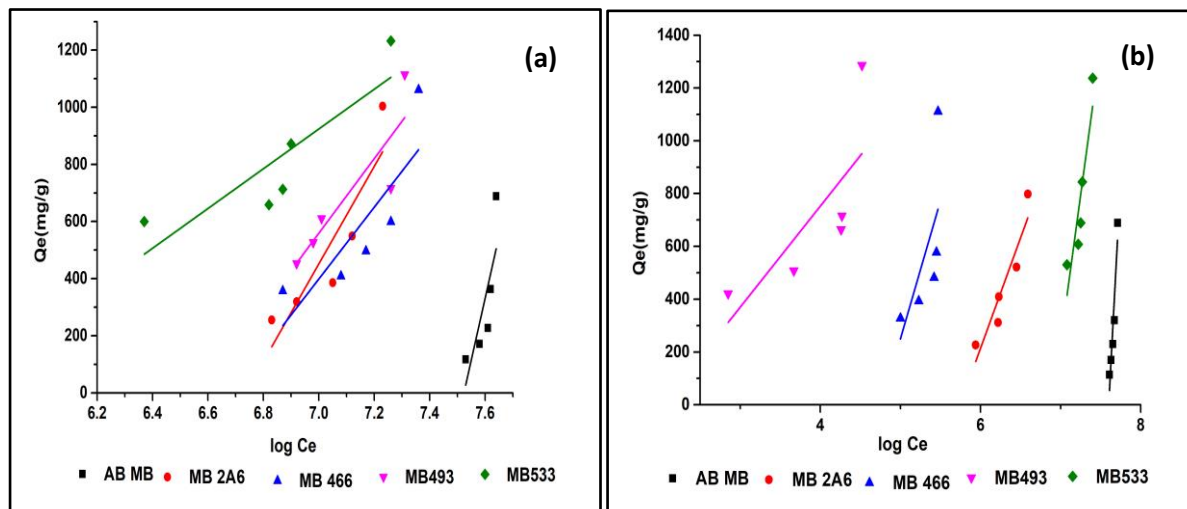


Figure 62: Transformées linéaires de Temkin des échantillons MB : (a) 75°C et (b) 95°C

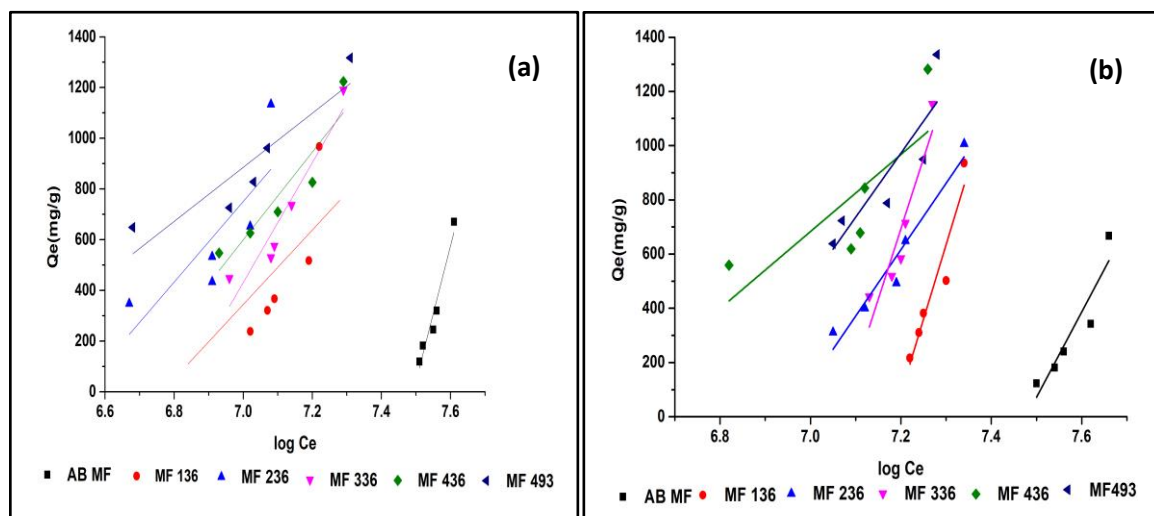


Figure 63: Transformées linéaires de Temkin des échantillons MF : (a) 75°C et (b) 95°C

Les valeurs des paramètres de Temkin obtenues après le tracé de Q_e en fonction de $\log C_e$ sont consignées dans les tableaux XX.

Tableau XX. Paramètres de Temkin pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF à 75°C et 95°C

Modèle de Temkin							
Echantillons		75°C			95°C		
		K_T	B_T	R^2	K_T	B_T	R^2
MB	MB AB	$5,41.10^{-4}$	0,004	0,91	$5,075.10^{-4}$	0,002	0,92
	MB 533	$1,93.10^{-3}$	0,70	0,98	$8,33.10^{-4}$	2,23	0,94
	MB 493	$1,10.10^{-3}$	1,30	0,97	$9,73.10^{-2}$	0,19	0,92
	MB 466	$1,29.10^{-3}$	0,59	0,94	$8,48.10^{-3}$	0,49	0,97
	MB 2A6	$1,26.10^{-3}$	0,92	0,99	$3,18.10^{-3}$	0,57	0,99
MF	MF AB	$5,41.10^{-4}$	0,014	0,95	$5,41.10^{-4}$	0,014	0,95
	MF 136	$6,86.10^{-2}$	0,72	0,96	$4,12.10^{-2}$	3,44	0,95
	MF 236	$2,99.10^{-2}$	0,80	0,97	$1,74.10^{-2}$	2,86	0,97
	MF 336	$6,74.10^{-3}$	3,11	0,99	$5,63.10^{-3}$	7,29	0,99
	MF 436	$2,17.10^{-2}$	0,16	0,98	$2,38.10^{-3}$	3,78	0,96
	MF 493	$1,10.10^{-3}$	1,69	0,99	$9,68.10^{-4}$	1,37	0,94

-Les valeurs des coefficients de corrélation des échantillons MB et MF sont comprises dans l'intervalle : 0,91 et 0,99 à 75°C et 0,92 et $R^2 < 0,99$ à 95°C pour MB et 0,95 et 0,99 à 75°C et 0,94 et 0,99 à 95°C pour MF. Ces valeurs de R^2 permettent de conclure que le modèle de Temkin est en accord avec les données expérimentales.

- Les résultats obtenus montrent que : les valeurs de B_t sont positives pour tous les échantillons MB et MF: le processus d'adsorption est donc endothermique (Ahmad et al .2014 ; Kurtulbas et al .2021). Les valeurs de B_t sont comprises dans l'intervalle de 0,59kJ/mol et 1,30kJ/mol à 75°C; et l'intervalle de 0,19kJ/mol et 2,23kJ/mol à 95°C pour MB et de 0,16kJ/mol et 3,11kJ/mol à 75°C et 1,37kJ/mol et 7,29kJ/mol à 95°C pour MF. De plus, toutes les valeurs de B_t de tous les échantillons MB et MF sont inférieures à 8kJ/mol. Le processus d'adsorption est physique pour tous ces échantillons. Les interactions entre le β -carotène et les échantillons MB et MF sont faibles. Elles sont du type de Van Der Waals (Kurtulbas et al. 2021).

L'ordre croissant des valeurs de B_t est le suivant: à 75°C MB466 < MB533 < MB2A6 < MB493, à 95°C : MB493 < MB466 < MB2A6 < MB533 pour les échantillons MB et de MF436 < MF136 < MF236 < MF493 < MF336 à 75°C, l'ordre croissant est le suivant : MF493 < MF236 < MF136 < MF436 < MF336 à 95°C Les valeurs de B_t diminuent lorsque la température augmente pour les échantillons MB2A6, MB466 et MB493. L'adsorption est exothermique et la chaleur d'adsorption est faible (Avom et al. 2001). Ce comportement pourrait être dû à l'augmentation du nombre de couches des molécules de β -carotène à la surface de ces échantillons (adsorption multicouche). Cette valeur de B_t est plus faible pour l'échantillon MB493 (0,19kj/mol). Ceci pourrait montrer l'existence de plusieurs couches de molécules de β -carotène adsorbée à la surface de l'échantillon MB493. Cet échantillon pourrait adsorber une quantité de β -carotène élevée à sa surface.

Les valeurs de B_t augmentent lorsque la température augmente pour les échantillons MB533, MF136, MF236, MF336, MF436. Ceci montre que le nombre de couche de β -carotène déposé à la surface de ces échantillons diminue lorsque la température augmente. Ces échantillons pourraient adsorber moins de β -carotène à leur surface. Les valeurs de B_t des échantillons MB sont inférieures à celles des échantillons MF. Les échantillons MB adsorbent plus de β -carotène que les échantillons MF.

III-3-4-2- Cas des échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C

Les transformées linéaires de Temkin sont celles des figures 65 et 66 aux températures de 75°C et de 95°C. Les données utilisées pour le tracé de ces figures se trouvent à l'annexe 1

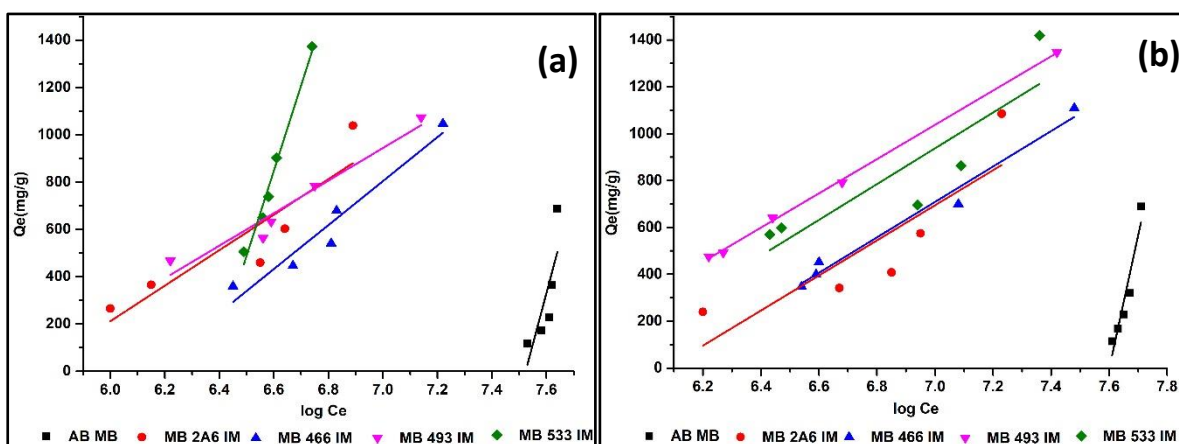


Figure 64: Transformées linéaires de Temkin pour les échantillons MBIM : (a) 75°C et (b) 95°C

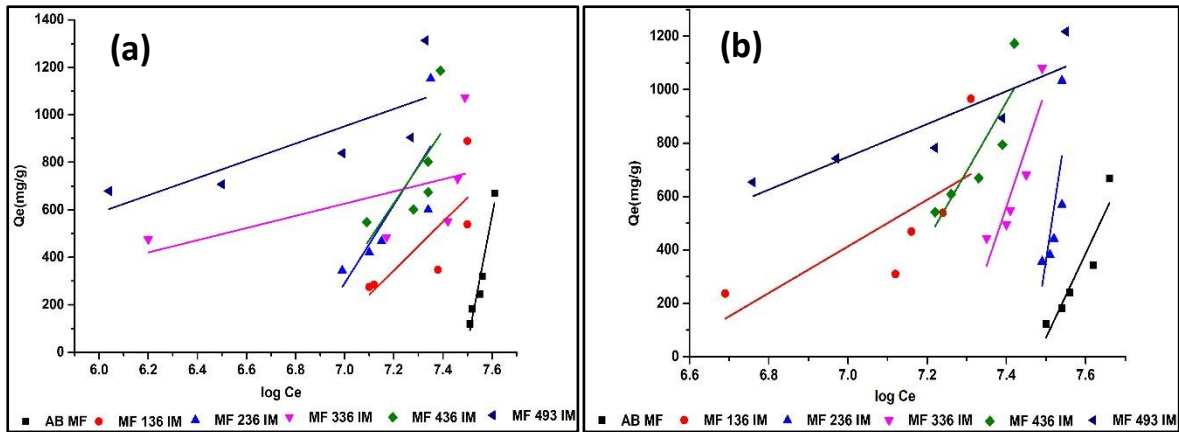


Figure 65: Transformées linéaires de Temkin pour les échantillons MFIM : (a) 75°C et (b) 95°C

Les valeurs des paramètres de Temkin obtenues sont consignées dans le tableau XXI

Tableau XXI: Paramètres de Temkin pour l'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C

Echantillons		Modèle de Temkin					
		75°C			95°C		
		K_T	B_T	R^2	K_T	B_T	R^2
MB IM	MB AB	-8,887	0,001	0,93	-8,887	0,01	0,93
	MB 533 IM	$1,60 \cdot 10^{-3}$	3,62	0,98	$2,53 \cdot 10^{-3}$	0,37	0,97
	MB 493 IM	$7,60 \cdot 10^{-3}$	0,47	0,97	$7,75 \cdot 10^{-3}$	0,75	0,99
	MB 466 IM	$1,30 \cdot 10^{-2}$	0,93	0,94	$1,28 \cdot 10^{-2}$	0,84	0,97
	MB 2A6 IM	$5,78 \cdot 10^{-2}$	0,75	0,82	$5,50 \cdot 10^{-2}$	0,38	0,97
MF IM	MF AB		0,014	0,95		0,014	0,95
	MF 136 IM	0,16	0,56	0,98	$1,58 \cdot 10^{-3}$	0,48	0,95
	MF 236 IM	$6,14 \cdot 10^{-2}$	0,73	0,99	$5,64 \cdot 10^{-4}$	4,31	0,97
	MF 336 IM	$1,98 \cdot 10^{-2}$	0,67	0,91	$6,56 \cdot 10^{-4}$	2,34	0,99
	MF 436 IM	$5,20 \cdot 10^{-3}$	5,17	0,99	$8,17 \cdot 10^{-4}$	1,40	0,97
	MF 493 IM	$5,41 \cdot 10^{-3}$	0,19	0,94	$1,80 \cdot 10^{-3}$	0,35	0,95

Les valeurs consignées dans le tableau XXI montre que :

-Les valeurs des coefficients de corrélation des échantillons MBIM et MFIM sont comprises dans l'intervalle : 0,925 et 0,982 à 75°C et 0,925 et 0,999 à 95°C pour MB et de 0,910 et 0,999 à 75°C et 0,945 et 0,998 à 95°C pour MF. Il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales des échantillons MBIM et MFIM et le modèle de Temkin.

- Les valeurs de B_t sont comprises dans les intervalles de : 0,47kJ/mol et 3,62kJ/mol à 75°C, 0,371kJ/mol et 0,838kJ/mol à 95°C pour MB et 0,191kJ/mol et 5,168kJ/mol à 75°C, 0,349kJ/mol et 4,310kJ/mol à 95°C. Tous ces intervalles sont inférieurs à 8kJ/mol. Les interactions entre les échantillons MBIM, MFIM et le β -carotène sont faibles même après l'imprégnation par les nanoparticules de fer.

L'ordre croissant de B_t est le suivant : MB493IM < MB2A6IM < MB466IM < MB533IM à 75°C pour MB et MB533IM < MB2A6IM < MB493IM < MB466IM à 95°C pour MB et MF493IM < MF136IM < MF336IM < MF236IM < MF436IM à 75°C pour MF et MF493IM < MF136IM < MF436IM < MF336IM < MF236IM à 95°C pour MF. La valeur de B_t diminue lorsque la température augmente pour les échantillons MB2A6IM, MB466IM, MB533IM, MF136IM et MF436IM. Cette diminution pourrait être due à l'augmentation du recouvrement des molécules de β -carotène à la surface de ces échantillons. L'augmentation de la température favorise l'adsorption du β -carotène. Cette valeur de B_t augmente avec la température pour l'échantillon MB493IM, MF236IM, MF336IM et MF493IM.

-La comparaison entre les valeurs de B_t des échantillons MB, MF et MBIM, MFIM montre que celles-ci augmentent avec l'imprégnation par les nanoparticules pour les échantillons MB533IM, MB466IM à 75°C, MB493IM et MB466IM à 95°C. Elles diminuent avec l'imprégnation par les nanoparticules pour les échantillons MF136IM, MF236IM, MF336IM, MF493IM à 75°C et MF136IM, MF336IM, MF436IM et MF493IM à 95°C. La présence des nanoparticules pourraient améliorer la capacité d'adsorption des échantillons MF.

-Les valeurs de K_T relatives à l'énergie de liaison maximale sont faibles pour tous les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM à toutes les températures. Le processus d'adsorption est physique

III-3-5- Influence de la masse de l'adsorbant

Afin de déterminer la masse d'adsorbant nécessaire à l'élimination du maximum de β -carotène, différentes masses de MB et MF ont été utilisées : 0,25g ; 0,5g ; 0,75g ; 1g ; 1,5g aux températures de 75°C et 95°C. Le calcul du pourcentage adsorbé a été obtenu à l'aide de la formule :

$$\text{Pourcentage adsorbé} = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad \text{où} \quad (28)$$

A_i : absorbance de l'huile brute

A_f : absorbance de l'huile brute décolorée

Pour la mesure de l'absorbance, la longueur d'onde est de 446nm

Les valeurs des pourcentages adsorbés obtenus sont consignées dans un tableau qui se trouve à l'annexe 4.

III-3-5-1- Cas des échantillons MB et MF

Les figures 67 (a), (b) et 68 (a), (b) représentent la variation du pourcentage de β -carotène adsorbé dans l'huile de palme brute en fonction de la variation de la masse des échantillons MB et MF à 75°C et à 95°C. Les données utilisées pour le tracé de ces figures se trouvent à l'annexe 4

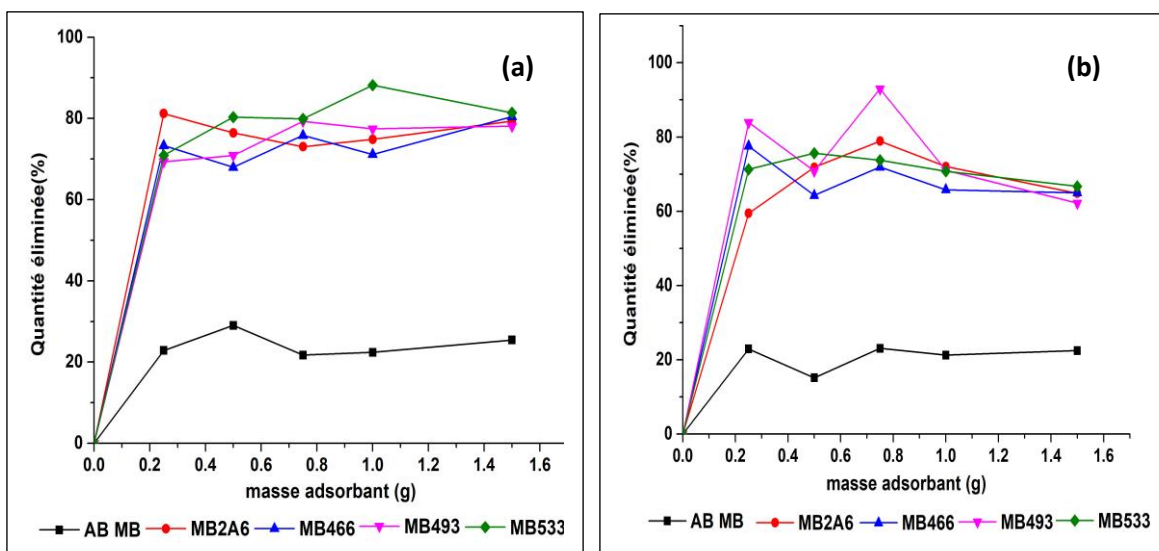


Figure 66: Variation du % de β -carotène adsorbé en fonction de la masse de MB à 75°C (a) et 95°C (b)

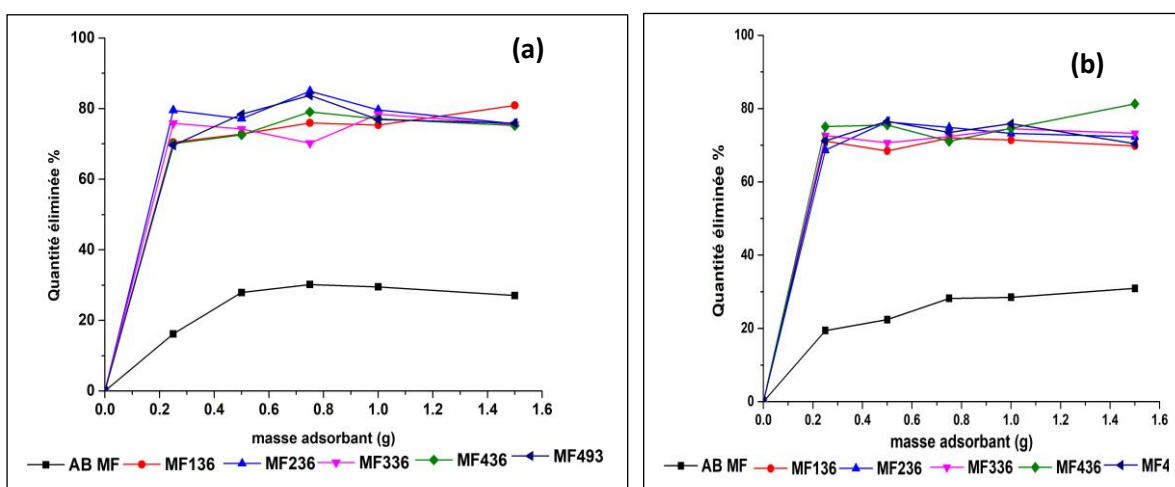


Figure 67: Variation du % de β -carotène adsorbé en fonction de la masse de MF à 75°C (a) et 95°C (b)

Les courbes obtenues montrent que :

Le pourcentage adsorbé est maximal pour l'échantillon MB533 (88,15%) à 75°C pour une masse d'adsorbant de 1g et MB493 (83,94%) à 95°C pour une masse d'adsorbant de 0,25g.

Le pourcentage adsorbé est maximal pour l'échantillon MF236 (84,96%) à 75°C pour une masse d'adsorbant de 0,75g et MB436 (81,32%) à 95°C pour une masse d'adsorbant de 1,5g.

Le pourcentage adsorbé maximal et la masse de l'adsorbant utilisée diminuent lorsque la température augmente pour MB. Ce comportement pourrait être dû au fait que : lors de l'adsorption, les sites actifs disponibles sont occupés par les molécules adsorbées. Ces molécules bloquent les sites pour une éventuelle adsorption (Okafor et al .2019, Ajemba et al. 2022).

Le pourcentage adsorbé maximal diminue mais la température et la masse de l'adsorbant utilisé augmente pour MF. L'augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne l'augmentation du nombre de sites. La diminution de la quantité adsorbée pourrait être due à la non disponibilité de certains sites à la surface des échantillons.

III-3-5-2- Cas des échantillons MBIM et MFIM.

Les figures 69 (a), (b) et 70 (a), (b) représentent la variation du pourcentage de β -carotène adsorbé dans l'huile de palme brute en fonction de la variation de la masse des échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C.

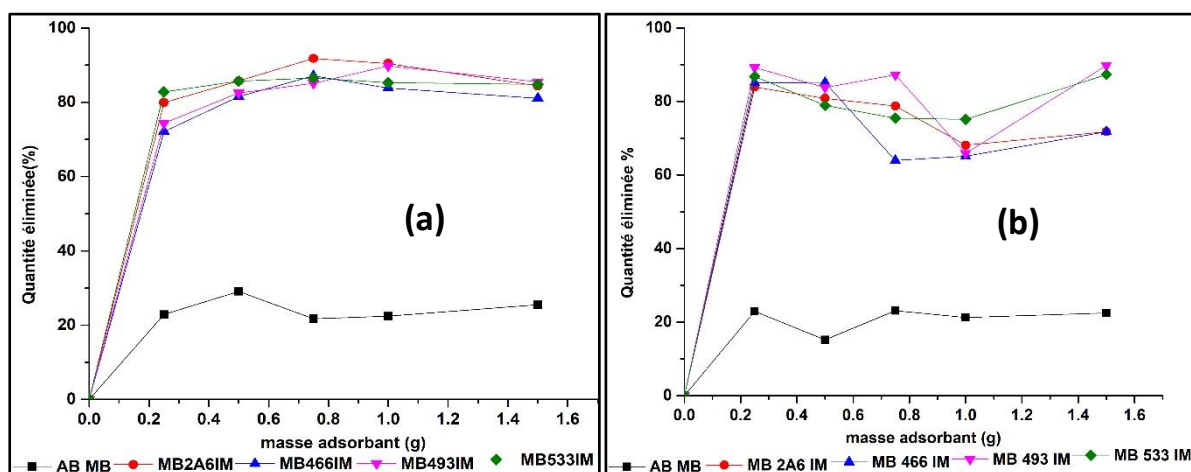


Figure 68: Variation du % de β -carotène adsorbé en fonction de la masse de MBIM à 75°C (a) et 95°C (b)

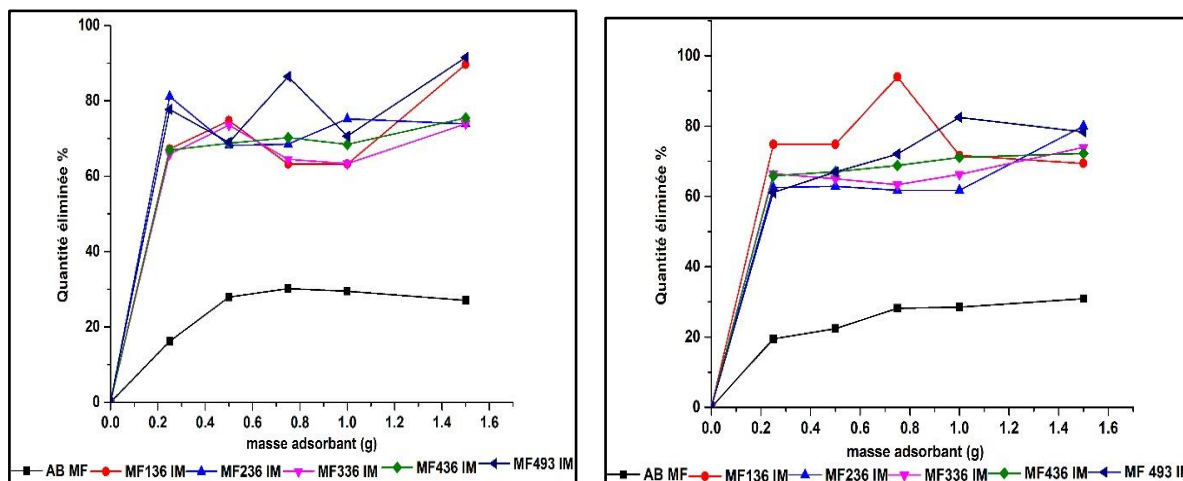


Figure 69: Variation du % de β -carotène adsorbé en fonction de la masse de MFIM à 75°C (a) et 95°C (b)

Les courbes obtenues montrent que :

Le pourcentage adsorbé est maximal pour l'échantillon MB2A6IM (91,83%) à 75°C pour une masse d'adsorbant de 0,75g et MB493IM (89,78%) à 95°C pour une masse d'adsorbant de 1,5g.

Le pourcentage adsorbé est maximal pour l'échantillon MF493IM (91,50%) à 75°C pour une masse d'adsorbant de 1,5g et MF136IM (93,99%) à 95°C pour une masse d'adsorbant de 0,75g.

Le pourcentage adsorbé maximal diminue légèrement lorsque la température augmente pendant ce temps la masse de l'adsorbant utilisé augmente pour MBIM

Le pourcentage adsorbé maximal augmente légèrement lorsque la température augmente. La masse de l'adsorbant utilisée diminue

La comparaison de l'effet de la masse de l'adsorbant utilisé à 75°C et à 95°C montre que la variation de la masse dépend de la température. Une masse d'adsorbant de 0,75g permet d'éliminer un pourcentage de β -carotène élevé. Cette quantité éliminée est maximale pour les échantillons imprégnés par les nanoparticules de fer à 75°C.

III-3-6- La cinétique d'adsorption du β -carotène

L'étude cinétique permet de mesurer la vitesse de fixation du β -carotène sur les échantillons MB et MF utilisés. Elle permet aussi de déterminer le temps d'équilibre

d'adsorption lors du contact entre le β -carotène et ces échantillons. Nous nous sommes limités aux échantillons MB, MF, MBIM et MFIM

III-3-6-1- Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact

Cette étude a été réalisée sur 50g d'huile de palme dans lequel était introduit (0,75g) d'adsorbant pour des durées respectives de 10min, 20min, 30min, 40min et 50min et à une température de 95°C.

Les figures 71 et 72 présentent la variation de la quantité de β -carotène adsorbée par les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM en fonction du temps de contact. Les données utilisées pour le tracé de ces figures se trouvent à l'annexe 2

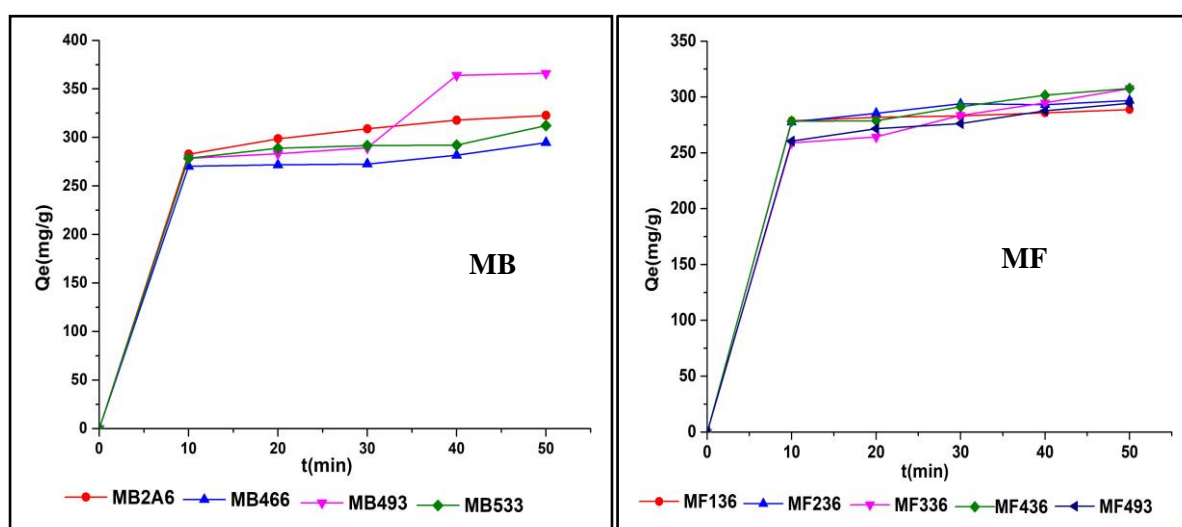


Figure 70: Quantité de β -carotène adsorbée en fonction du temps de contact des échantillons MB et MF activés

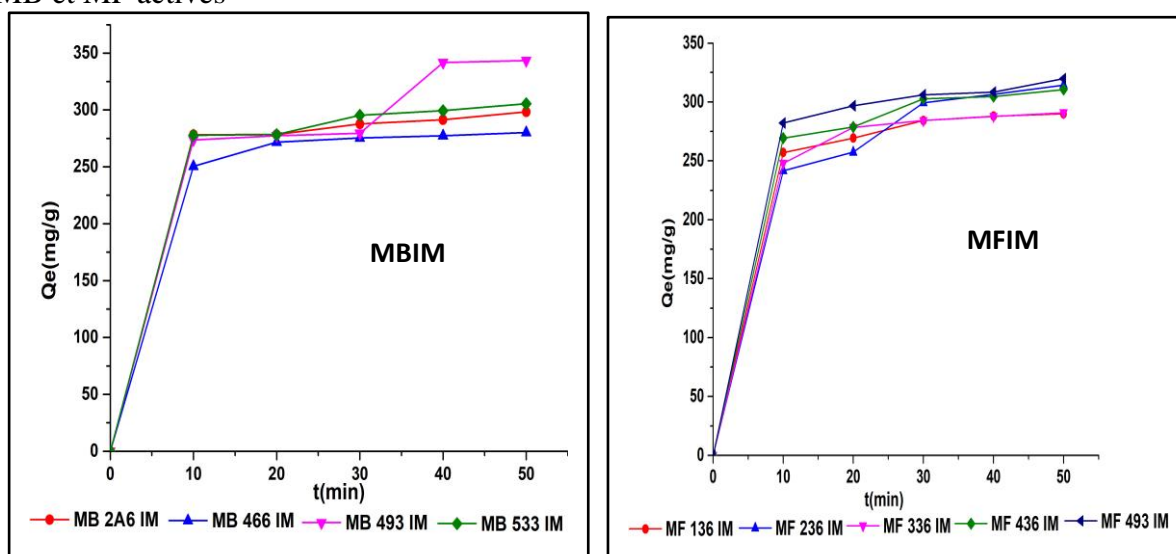


Figure 71: Quantité de β -carotène adsorbée en fonction du temps de contact des échantillons MBIM et MFIM

L'analyse des courbes des figures 71 et 72 montre que :

La cinétique d'adsorption du β -carotène par des échantillons MB, MF, MBIM et MFIM s'effectue en deux étapes. La première partie de la courbe est courte et présente une fixation très rapide pendant les 10 premières minutes de l'adsorption pour tous les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM. Cette évolution rapide serait due à l'adsorption du β -carotène à la surface des échantillons et à la disponibilité de plusieurs sites d'adsorption. Cette étape correspond au transfert de masse externe. Dans cette phase, il y a interaction entre les sites actifs à la surface des échantillons MB, MF, et les molécules de β -carotène (Tabligh et al. 2018). La deuxième partie présente un pallier de saturation où la quantité adsorbée évolue plus lentement. Cette évolution lente serait due à une diminution du nombre des sites. Ce comportement cinétique des échantillons MB, MF, MBIM et MFIM pourrait être due à la diffusion du β -carotène sur les sites d'adsorption des échantillons MB, MF. Elle est suivie d'une diffusion moléculaire vers les sites d'adsorption moins accessibles comme l'espace inter foliaire des argiles avant d'atteindre l'équilibre d'adsorption ou tous les sites deviennent occupés. Cette quantité devient stable après un certain temps. Ce temps est appelé temps d'équilibre.

Ces résultats révèlent que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 40 min pour tous les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM. La quantité de β -carotène adsorbée augmente au cours du temps pour ces échantillons. Elle est maximale pour $t=50$ min. La quantité adsorbée est élevée pour les échantillons MB (366,1mg/g), MBIM (343,5mg/g), MF (308mg/g) et MFIM (319mg/g) à 50min. L'argile MB adsorbe le β -carotène plus que l'argile MF.

III-3-6-2- Les modèles cinétiques

Pour décrire le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert du β -carotène entre les deux phases par les quatre échantillons retenus, trois modèles cinétiques ont été utilisés. Le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo second ordre et le modèle cinétique de diffusion intra particulaire.

a- Le modèle cinétique pseudo premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898. Il est donné par la relation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{où} \quad (29)$$

k_1 : constante de vitesse (min^{-1})

q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité de l'adsorbat à l'instant t (mg/g)

t : temps de contact

La forme linéaire de l'équation de Lagergen est la suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (30)$$

Les valeurs de k_1 , q_e et R^2 sont obtenues à partir du tracé de la courbe

Les droites obtenues sont celles des figures 73 et 74 des échantillons MB, MF, MBIM et MFIM. Les données utilisées pour le tracé de ces figures se trouvent à l'annexe 2

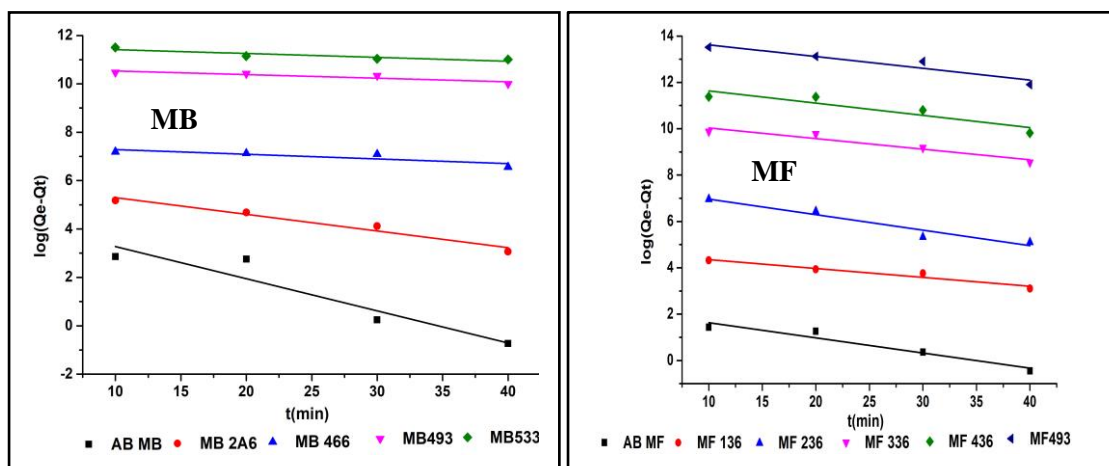


Figure 72: Cinétique d'adsorption pseudo premier ordre du β -carotène sur MB et MF

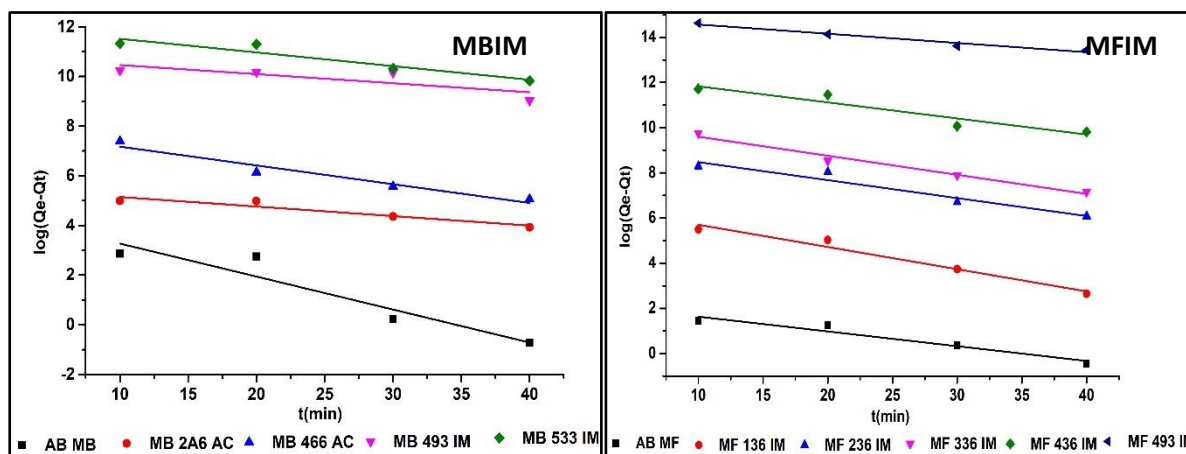


Figure 73: Cinétique d'adsorption pseudo premier ordre du β -carotène sur MBIM et MFIM

Les tableaux XXII et XXIII présentent les valeurs des quantités adsorbées théoriques (Q_{e1}), les valeurs des quantités adsorbées expérimentales (Q_{exp}) et celles des coefficients de corrélations linéaires R^2 des cinétiques d'adsorption du β -carotène par les différents échantillons MB, MF, MBIM et MFIM.

Tableau XXII: Paramètres cinétiques pseudo premier ordre de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF activés

Echantillons		Q_{e1} expérimental (mg/g)	K_1	Q_{e1} théorique (mg/g)	R^2
MB	MB 533	292	0,016	36	0,81
	MB 493	366	0,015	108	0,82
	MB 466	282	0,019	12	0,73
	MB 2A6	318	0,069	54	0,97
MF	MF 136	286	0,038	15	0,94
	MF 236	285	0,067	2059	0,95
	MF 336	328	0,046	659	0,93
	MF 436	348	0,053	174	0,85
	MF 493	294	0,051	62	0,91

Tableau XXIII: Paramètres cinétiques pseudo premier ordre de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM

Echantillons		Q_{e1} expérimental (mg/g)	K_1	Q_{e1} théorique (mg/g)	R^2
MBIM	MB 533 IM	299	0,055	59	0,91
	MB 493 IM	344	0,037	125	0,66
	MB 466 IM	300	0,076	51	0,95
	MB 2A6 IM	292	0,039	13	0,91
MFIM	MF 136 IM	290	0,098	108	0,97
	MF 236 IM	314	0,080	3904	0,94
	MF 336 IM	291	0,084	1711	0,98
	MF 436 IM	311	0,071	696	0,91
	MF 493 IM	308,3	0,0409	145,47	0,964

Il apparait que :

Les valeurs des coefficients de corrélations R^2 sont comprises entre 0,73 et 0,97 pour MB ; 0,85 et 0,95 pour MF ; 0,66 et 0,95 pour MBIM et 0,91 et 0,98 pour MFIM. En plus l'écart entre les valeurs des quantités adsorbées théoriques (Q_{e1}) et les quantités adsorbées expérimentales (Q_{exp}) pour tous les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM est grand. Le modèle cinétique pseudo premier ordre ne peut pas être utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption du β -carotène par les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM.

b- Le modèle cinétique pseudo second ordre

Le modèle cinétique pseudo-second-ordre est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \text{ où :} \quad (31)$$

k_2 : la constante de vitesse pseudo-second ordre

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_t : la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

t : temps de contact (min)

La forme linéaire de l'équation (31) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (32)$$

Les valeurs de k_2 , q_e et R^2 sont obtenues à partir de la droite du tracé de $\frac{1}{q_t} = f(t)$ dont la pente est $\frac{1}{q_e}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$

Les résultats obtenus sont ceux des figures 75 et 76.

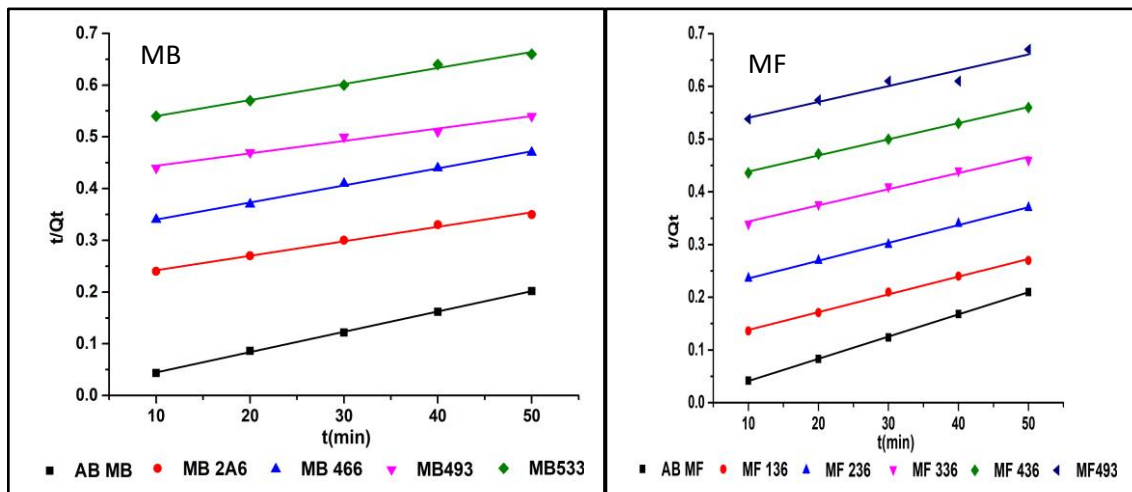


Figure 74: Cinétique d'adsorption pseudo second ordre du β -carotène sur MB et MF

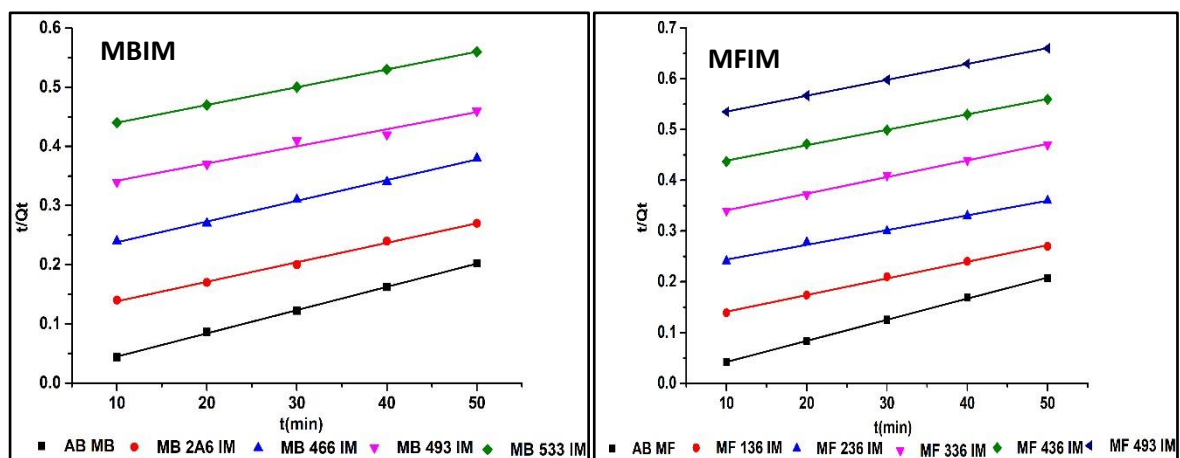


Figure 75: Cinétique d'adsorption pseudo second ordre du β -carotène sur MBIM et MFIM

Les résultats obtenus sont ceux des tableaux XXIV et XXV

Tableau XXIV : Paramètres cinétiques pseudo second ordre de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF activés

Echantillons		Q_{e2} expérimental (mg/g)	K_2	Q_{e2} théorique (mg/g)	R^2
MB	MB 533	292	$1,93.10^{-3}$	313	0,99
	MB 493	366	$9,37.10^{-5}$	400	0,98
	MB 466	282	$1,41.10^{-4}$	303	0,99
	MB 2A6	318	$6,88.10^{-5}$	357	0,99
MF	MF 136	286	$7,41.10^{-5}$	303	0,99
	MF 236	285	$9,47.10^{-5}$	303	0,99
	MF 336	328	$1,22.10^{-3}$	333	0,99
	MF 436	348	$1,69.10^{-4}$	323	0,99
	MF 493	294	$1,47.10^{-3}$	303	0,99

Tableau XXV: Paramètres cinétiques pseudo second ordre de l'adsorption du β -carotène par des échantillons MBIM et MFIM

Echantillons		Q_{e2} expérimental (mg/g)	K_2	Q_{e2} théorique (mg/g)	R^2
MBIM	MB 533 IM	299	$1,23.10^{-3}$	323	0,99
	MB 493 IM	344	$1,49.10^{-4}$	333	0,98
	MB 466 IM	300	$1,68.10^{-4}$	286	0,99
	MB 2A6 IM	292	$3,64.10^{-4}$	294	0,99
MFIM	MF 136 IM	290	$7,41.10^{-5}$	303	0,99
	MF 236 IM	314	$8,01.10^{-5}$	345	0,99
	MF 336 IM	291	$1,41.10^{-4}$	303	0,99
	MF 436 IM	311	$1,66.10^{-4}$	323	0,99
	MF 493 IM	308	$2,34.10^{-3}$	323	0,99

Les tableaux XXIV et XXV montrent que :

-Les valeurs des coefficients de corrélation linéaire $R^2 = 0,99$ pour tous les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM

-Les valeurs des quantités adsorbées expérimentales (Q_{exp}) sont proches des valeurs des quantités adsorbées théoriques (Q_{e2}) pour tous les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM.

Le modèle cinétique obéit au modèle pseudo second ordre pour tous les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM (Zhengxian Chen et al .2013). L'application de ce modèle suppose que l'adsorption se produit en deux étapes : la diffusion du β -carotène et l'interaction β -

carotène-argile. Ce résultat suggère que l'interaction β -carotène-argile est une réaction rapide. La diffusion est l'étape limitant (Ngomo et al .2016 ; 2023).

-Les valeurs des constantes K_2 permettent d'estimer la vitesse d'adsorption du β -carotène à la surface des échantillons MB, MF, MBIM et MFIM (Silva et al 2013 ; Pondorf et al. 2016). Les résultats consignés dans les tableaux XXIV et XXV montrent que les valeurs des constantes de vitesses (K_2) sont faibles pour tous ces échantillons. Elles sont comprises entre $6,88.10^{-5}$ (kg/mg.min) et $1,93 \cdot 10^{-3}$ (kg/mg.min) pour MB ; $7,41.10^{-5}$ kg.mg⁻¹min⁻¹ et $1,47.10^{-3}$ kg.mg⁻¹min⁻¹) pour MF ; $1,49.10^{-4}$ kg.mg⁻¹min⁻¹ et $1,23.10^{-3}$ kg.mg⁻¹min⁻¹) pour MBIM et $7,41.10^{-5}$ kg.mg⁻¹min⁻¹ et $2,34.10^{-3}$ kg.mg⁻¹min⁻¹) pour MFIM. Le classement par ordre croissant des valeurs de K_2 est le suivant: MB2A6 < MB493 < MB466 < MB533 pour MB ; MF136 < MF236 < MF436 < MF336 < MF493 pour MF, MB493IM < MB466IM < MB2A6IM < MB533IM pour MBIM et MF136IM < MF236IM < MF336IM < MF436IM < MF493IM pour MFIM. D'après le classement, les échantillons MB533, MB533IM, MF493 et MF493IM adsorbent rapidement le β -carotène que les autres. Au vue des valeurs des quantités de β -carotène adsorbées, ces échantillons adsorbent moins de β -carotène que les autres. Une adsorption rapide correspond aux interactions entre la molécule adsorbée et la surface externe (diffusion des molécules de soluté dans la couche limite) tandis qu'une adsorption lente correspond à la migration du β -carotène adsorbé dans les espaces interfoliaires de l'adsorbant (Tong et al.2008). Les valeurs de K_2 augmentent avec l'imprégnation par les nanoparticules pour les échantillons MB tandis que celles des échantillons MF diminuent avec cette imprégnation. La présence des nanoparticules de fer favoriserait une adsorption rapide du β -carotène à la surface de ces échantillons.

- La quantité de β -carotène adsorbée est élevée pour l'échantillon MB493 (366mg/g) par rapport aux autres échantillons MB et MF. Cette quantité de β -carotène adsorbée baisse avec l'imprégnation par les nanoparticules pour les échantillons MB.

La comparaison entre les valeurs de K_2 des échantillons MB, MF du tableau XXIV et celles des échantillons MBIM, MFIM du tableau XXV montre une augmentation des valeurs de K_2 avec l'imprégnation par les nanoparticules pour les échantillons MB2A6IM, MB466IM, MB493IM et MF493IM. L'imprégnation par les nanoparticules accroît le nombre de sites d'adsorption à la surface (Suazo-Hernandez et al .2021). L'augmentation de la valeur de K_2 signifie augmentation de la vitesse d'adsorption du β -carotène à la surface des échantillons. Cette augmentation pourrait être due à la grande disponibilité des sites

d'adsorption (Suazo-Hernandez et al .2019). Les valeurs de K_2 diminuent pour les échantillons MF236IM, MF336IM et MF436IM. Cette diminution pourrait être due à l'occupation des sites d'adsorption par les nanoparticules.

Le tableau XXVI présente les valeurs des constantes de vitesses k_2 de quelques kaolinites obtenues dans la littérature.

Tableau XXVI: Paramètres cinétiques des échantillons de kaolinite de la littérature

Adsorbants	Température	k_2	Références
Kaolinite de Nando	100°C	$2,32.10^{-2}$	Nwabanne et al .2018
Kaolinite d'Ibusa	100°C	$1,40.10^{-2}$	Okafor et al. 2019
Kaolinite de Karaworo	100°C	$3,34.10^{-2}$	Nnanwube et al .2020
Kaolinite de Mbembe (MB)	95°C	$1,93.10^{-3}$	Nga et al .2022
Kaolinite de MayoFerno (MF)	95°C	$1,47.10^{-3}$	Nga et al. 2022

La comparaison entre les valeurs de k_2 et celles de la littérature montre que les valeurs de k_2 des échantillons MB et MF sont plus petites par conséquent, ils adsorbent plus lentement le β -carotène que les trois kaolinites citées dans le tableau XXVI. Cela pourrait être dû à la température utilisée mais surtout à l'effet de la couche limite. Plus la valeur de la couche limite est élevée, plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse d'adsorption est importante

c- Le modèle de diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra particulaire a été utilisé pour décrire le mécanisme d'adsorption de plusieurs systèmes solide-liquide. Il est basé sur des théories qui ont été développées par Weber et Morris. Ce modèle suppose que le processus de la diffusion intra particulaire est l'étape limitative qui contrôle le taux de transfert d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase solide. Il est représenté par l'équation suivant :

$$q_t = k_i \times t^{0,5} + C \quad (33)$$

où

k_i : constante de diffusion intra particulaire ($\text{mg/g.min}^{0,5}$)

Les valeurs de k_i , C et R^2 sont obtenues à partir du tracé de $q_t = f(t^{0,5})$. Ce tracé donne une droite de pente k_i et d'ordonnée à l'origine C.

Les résultats obtenus sont ceux des figures 77 et 78. Les données ayant servi aux tracés de ces figures se retrouvent à l'annexe.

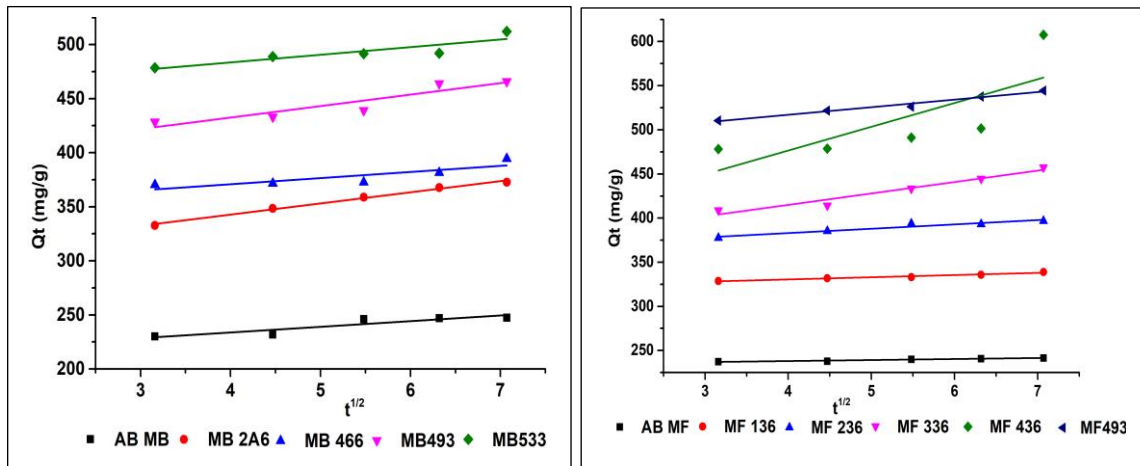


Figure 76: Cinétique d'adsorption du β -carotène suivant le modèle de diffusion intra particulaire des échantillons MB et MF

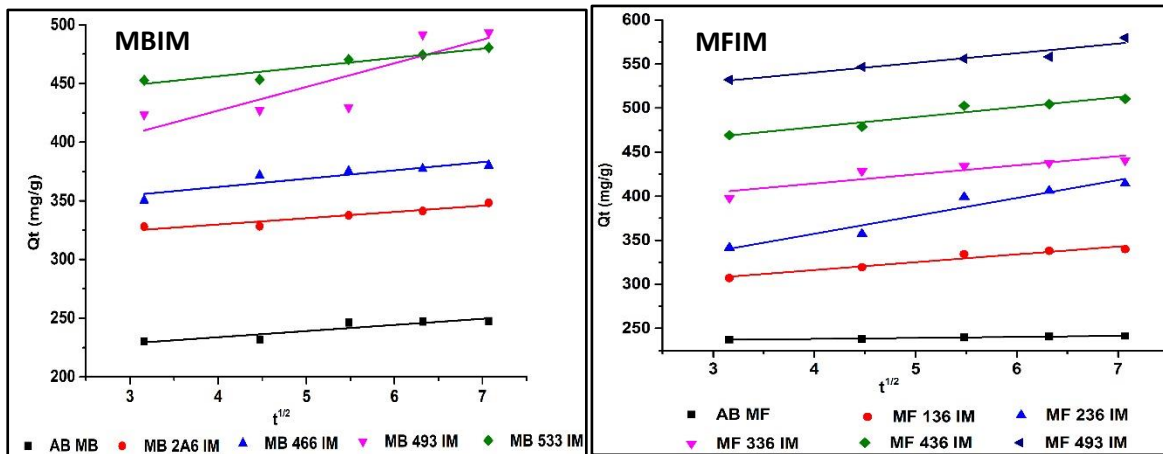


Figure 77: Cinétique d'adsorption du β -carotène suivant le modèle de diffusion intra particulaire des échantillons MBIM et MFIM

L'obtention des droites sur des figures 77 et 78 suggère que le mécanisme d'adsorption est un processus de diffusion intra particulaire. Un seul processus contrôlerait l'adsorption du β -carotène par l'échantillon MB2A6 et tous les échantillons MF. Cette linéarité pourrait aussi être attribuée à une diffusion qui s'effectue à travers les macros pores. (Kavitha et al .2007). Les droites des figures 77 et 78 ne passent pas par l'origine (Hameed 2007) car le transport externe est l'étape limitant du processus d'adsorption. La diffusion dans les pores est impliquée dans le processus d'adsorption mais elle n'est pas la seule étape qui contrôle la diffusion (Raji et al. 2014).

Les tableaux XXVII et XXIII présentent les valeurs des paramètres de la diffusion intra particulaire des échantillons MB, MF, MBIM et MFIM obtenues lors de l'adsorption du β -carotène. Les paramètres de diffusion intra particulaire sont : K_d la constante de vitesse de

diffusion intra particulaire, C une constante relative à l'épaisseur de couche limite, Q la quantité adsorbée et R^2 le coefficient de corrélation linéaire

Tableau XXVII: Paramètres cinétiques de diffusion intra particulaire de l'adsorption du β -carotène par des échantillons MB et MF activés

Echantillons		$Q_{\text{expérimental}}$ (mg/g)	$Q_{\text{calculé}}$ (mg/g)	K_d	C	R^2
MB	MB 533	292	290	4,25	267	0,86
	MB 493	396	402	37,18	139	0,83
	MB 466	253	259	5,68	228	0,73
	MB 2A6	243	244	10,32	171	0,99
MF	MF 136	352	352	2,48	341	0,97
	MF 236	300	300	4,9	278	0,93
	MF 336	154	154	12,94	83	0,95
	MF 436	251	253	8,23	208	0,91
	MF 493	201	205	8,58	158	0,98

Tableau XXVIII: Paramètres cinétiques de diffusion intra particulaire de l'adsorption du β -carotène par des échantillons MBIM et MFIM

Echantillons		$Q_{\text{expérimental}}$ (mg/g)	$Q_{\text{calculé}}$ (mg/g)	K_d	C	R^2
MBIM	MB 533 IM	278	260	7,8	224,97	0,91
	MB 493 IM	310	337	20,17	226,21	0,74
	MB 466 IM	250	204	7,07	153,52	0,83
	MB 2A6 IM	200	107	7,85	72,01	0,90
MFIM	MF 136 IM	118	116	9,1	59,13	0,94
	MF 236 IM	142	152	20,29	61,3	0,94
	MF 336 IM	241	246	10,32	173,19	0,94
	MF 436 IM	297	290	11,29	228,25	0,94
	MF 493 IM	346	344	9,03	294,75	0,97

Les droites présentent les valeurs des coefficients de corrélations linéaires proches de l'unité pour les échantillons MB2A6 (0,992), MB533IM (0,91), MB2A6IM (0,90) et pour tous les échantillons MF (0,911 et 0,979) et MFIM (0,94 et 0,97). Le modèle de diffusion intra particulaire est en accord avec les données expérimentales de ces échantillons (Kannan et al. 2001).

Le classement par ordre croissant des valeurs de K_d est le suivant : MF136 < MF236 < MF436 < MF493 < MB2A6 < MF336 pour MF et MB et MB533IM < MB2A6IM < MF493IM < MF136IM < MF336IM < MF436IM < MF236IM pour MBIM et MFIM. D'après ces classements, la vitesse de diffusion dans les pores est élevée pour MF336 et MF236IM

Ces deux échantillons présentent une quantité adsorbée faible par rapport aux autres échantillons.

-Le classement suivant l'ordre croissant des valeurs de C donne : MF336 < MF493 < MF436 < MF236 < MF136. La valeur de C est élevée pour l'échantillon MF131. MF136IM < MF236IM < MF336IM < MF436IM < MF493IM pour MFIM. Cette valeur est grande pour l'échantillon MF136 (340,5). Cet échantillon adsorbe le β -carotène plus que les autres échantillons. Les valeurs de C augmentent avec l'imprégnation des nanoparticules pour les échantillons MF336, MF436 et MF493. Cette augmentation de l'effet de la couche limite entraîne la possibilité de la diminution du transfert de masse externe. Elle favorise le transfert de masse interne (Khaled et al .2009).

- Le classement par ordre croissant de quantité adsorbée est : MF336 < MF493 < MB2A6 < MF436 < MF236 < MF136 pour les échantillons MF et MB ; MF136IM < MF236IM < MF336IM < MF436IM < MF493IM pour les échantillons MFIM. La quantité adsorbée est la plus élevée pour l'échantillon MF136 (351,9mg/g). Le classement montre que la quantité adsorbée augmente avec l'imprégnation par les nanoparticules. Cette augmentation est attribuée à la diminution du transfert de masse externe (Khaled et al .2009).

L'observation des valeurs de K_d , Q_e et C montre que les échantillons ayant un coefficient de diffusion (K_d) faible et un grand effet de la couche limite (C élevée) adsorbent plus de β -carotène. Un coefficient de diffusion élevé suggère une adsorption rapide du β -carotène par les échantillons utilisés. Une adsorption rapide correspond à une interaction du β -carotène avec la surface externe des échantillons utilisés. Les valeurs de C sont très élevées pour les échantillons ayant une quantité adsorbée élevée (MF136 et MF236). Une valeur élevée de la constante C correspond à un grand effet de la couche de diffusion. Plus elle est grande plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de la vitesse d'adsorption est grande (Bismas et al. 2007).

La comparaison entre les valeurs des constantes K_d , Q_e et C des échantillons MF et MFIM montre que : le coefficient de diffusion dans les pores augmente avec l'imprégnation par les nanoparticules. Ceci montre une possibilité élevée d'adsorption du β -carotène à travers les pores des échantillons MFIM (Bismas et al .2007). Cette possibilité est due à l'accroissement du nombre de sites par la présence des nanoparticules (Suazo-Hernandez et al .2021). Les valeurs de la constante C qui traduisent l'effet de la couche limite sur l'adsorption augmentent avec l'imprégnation par les nanoparticules pour les échantillons MF336IM,

MF436IM et MF493IM. Cette augmentation montre le degré de contribution de la couche limite dans le transfert de masse (Raji et al .2014). La surface de diffusion devient importante avec l'imprégnation des nanoparticules (Boparia et al .2011). Cette augmentation de l'effet de la couche limite entraîne l'augmentation de la quantité adsorbée de ces échantillons.

III-3-7- Effet de la température

III-3-7-1- Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM a été étudié aux températures de 328°K, 338°K, 348°K, 358°K, 368°K pendant un temps de 30min et en utilisant 0,75g d'adsorbant.

Les figures 79, 80, 81 et 82 présentent les courbes de la quantité de β -carotène adsorbée par les échantillons MB, MF, MBIM et MFIM en fonction de la variation de la température. Les valeurs des données utilisées pour tracer de ces figures sont consignées dans un tableau de l'annexe 3.

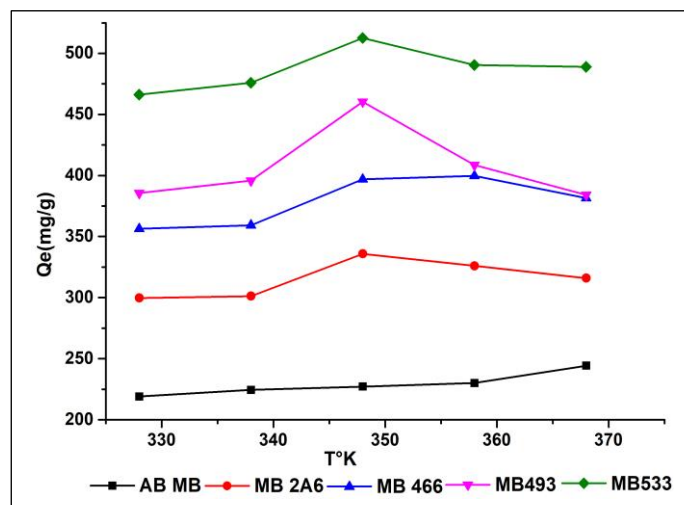


Figure 78: Quantité de β -carotène adsorbée par les échantillons MB en fonction de la température

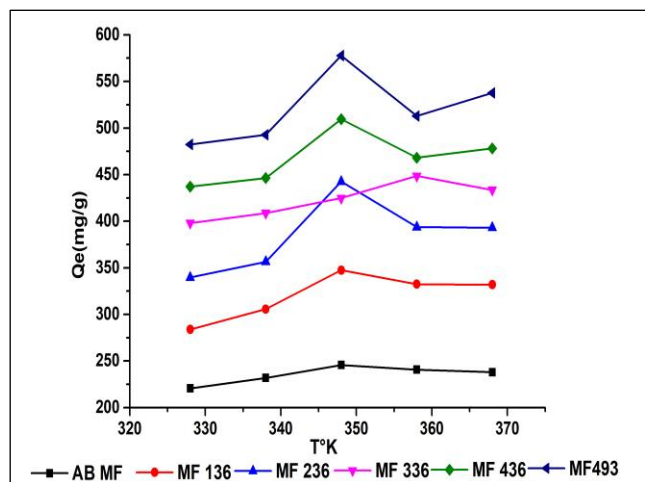


Figure 79: Quantité de β -carotène adsorbée par les échantillons MF en fonction de la température

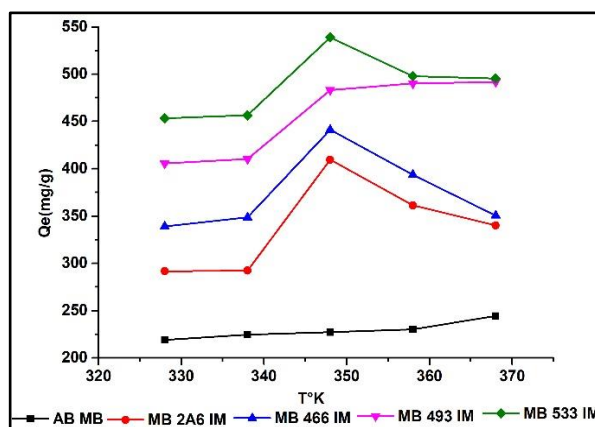


Figure 80: Quantité de β -carotène adsorbée par les échantillons MBIM en fonction de la température

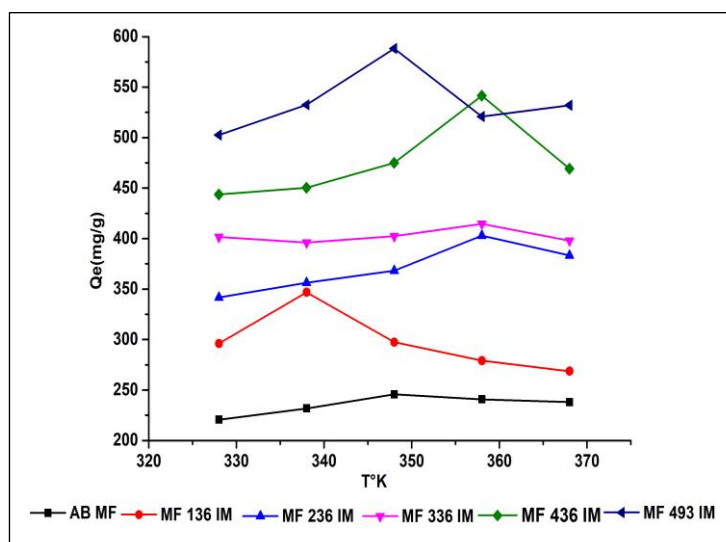


Figure 81: Quantité de β -carotène adsorbée par les échantillons MFIM en fonction de la température.

L'observation des courbes des figures 79 et 80 montre que la quantité adsorbée augmente lorsque la température augmente de 328°K à 348°K et atteint la quantité adsorbée maximale à 348°K pour tous les échantillons MB, MF sauf pour l'échantillon MF336 ou la quantité adsorbée est maximale à 358°K. L'échantillon MB493 et MF236 présentent une quantité de β -carotène élevée par rapport aux autres échantillons MB et MF. L'augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la température pourrait être due à la diminution de la viscosité de l'huile et à une meilleure dispersion des particules qui améliorent les interactions huile/adsorbant (J. T. Nwabanne et al .2013). L'augmentation de la quantité adsorbée en

fonction de la température montre que le processus d'adsorption est endothermique. Ce comportement pourrait aussi être attribué à l'augmentation de la mobilité et du coefficient de diffusion des molécules adsorbées de la couche limite externe vers les pores (Li et al .2020). L'augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la température montre qu'il y'a adsorption. Cette quantité adsorbée diminue de 348°K à 368°K. Cette diminution s'expliquerait par l'affaiblissement des liaisons établies entre le β -carotène et les échantillons utilisés. C'est le phénomène de désorption qui se produit. Elle s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement de la structure de la surface. L'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF est une réaction réversible. Le processus d'adsorption est physique. Elle peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche dont les pores peuvent être remplis par l'adsorbat. Il n'existe pas de site spécifique d'adsorption. Les molécules adsorbées ne sont pas limitées à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface.

L'observation des courbes des figures 81 et 82 montre que la quantité adsorbée augmente lorsque la température augmente de 328°K à 348°K et diminue de 348°K à 368°K pour tous les échantillons MBIM et MF493IM. La température d'adsorption maximale change pour les échantillons MF236IM, MF336IM et MF436IM.Elle est de 358°K. Cette quantité augmente avec l'imprégnation des nanoparticules pour les échantillons MB.

La comparaison entre les échantillons non imprégnés et les échantillons imprégnés montrent que l'ajout des nanoparticules de fer ne modifie pas la température d'adsorption maximale pour les échantillons MBIM mais elle entraîne l'augmentation de la quantité adsorbée.

III-3-7-2- Grandeurs thermodynamiques

La détermination des grandeurs thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS° et E_a) est très utile car elles permettent de mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption et de prédire la force de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elles sont données par les expressions :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (34)$$

où ΔG° représente l'énergie libre de Gibbs, ΔH° : l'enthalpie standard et ΔS° : l'entropie standard.

$$\text{On a également } \Delta G^\circ = -RT\ln K_e \quad (35)$$

$$\text{Avec } K_e = \frac{q_e}{c_e} \quad (36)$$

L'énergie d'activation représente l'énergie nécessaire pour que la réaction puisse se produire.

Elle peut être calculée par la relation :

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{où} \quad (37)$$

K : Constante de vitesse

A : Constante d'Arrhénius

Ea : Energie d'activation (kj/mol)

La forme linéaire s'écrit sous la forme :

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (38)$$

La valeur de Ea est obtenue à partir du tracé de la droite $\ln K = f(1/T)$ dont la pente $-\frac{E_a}{R}$.

Les droites obtenues sont celles des figures 83 et 84

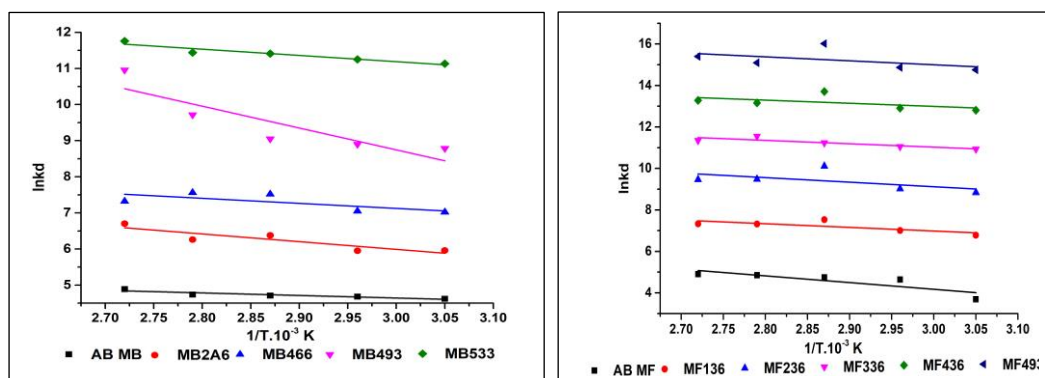


Figure 82: Variation de $\ln K_d$ en fonction de la température pour les échantillons MB et MF

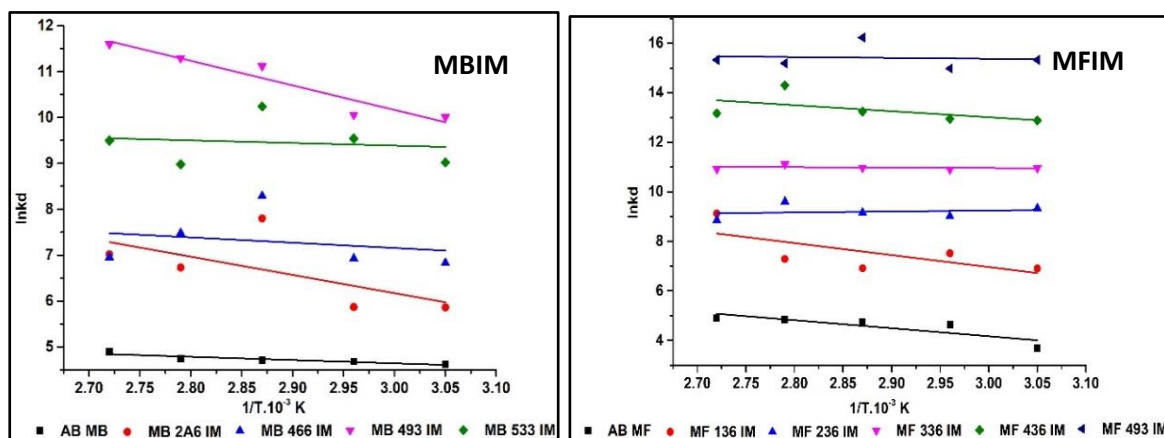


Figure 83: Variation de $\ln K_d$ en fonction de la température pour les échantillons MBIM et MFIM

a- Cas des échantillons MB et MF

Le tableau XXIX présente les valeurs des grandeurs thermodynamiques obtenus lors de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF.

Tableau XXIX: Grandeurs thermodynamiques des échantillons MB et MF

T K		ΔG° (kJ/mol)					ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
		328	338	348	358	368			
MB	MB AB	-12,57	-13,13	-13,69	-14,26	-14,82	5,90	0,06	5,90
	MB 533	-13,93	-14,79	-15,65	-16,51	-17,37	14,35	0,09	14,35
	MB 493	-20,64	-22,82	-25,00	-27,18	-29,36	50,86	0,22	50,28
	MB 466	-55,95	-58,13	-60,31	-62,49	-64,67	15,56	0,22	11,61
	MB 2A6	-32,15	-33,71	-35,27	-36,83	-38,39	19,01	0,16	17,75
MF	MF AB	-10,78	-11,93	-13,08	-14,23	-15,38	26,94	0,12	26,94
	MF 136	-34,82	-36,44	-38,06	-39,68	-41,30	18,31	0,16	18,34
	MF 236	-29,28	-31,08	-32,88	-34,68	-36,48	29,76	0,18	29,76
	MF 336	-24,01	-25,21	-26,41	-27,61	-28,81	15,35	0,12	15,35
	MF 436	-18,25	-19,46	-20,67	-21,88	-23,09	21,44	0,12	21,44
	MF 493	-12,33	-13,62	-14,91	-16,20	-17,49	29,98	0,13	15,90

Nous remarquons que :

-Les valeurs de ΔG^0 sont négatives pour tous les échantillons MB et MF à toutes les températures. Le processus d'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF serait de nature spontanée et favorable (Ofugje et al .2020). Pour chaque échantillon MB et MF utilisé, les valeurs de ΔG^0 diminuent lorsque la température augmente. Le processus d'adsorption est très favorable à haute température (Zhu et al .2018). Ce comportement est dû à l'augmentation de la mobilité de l'adsorbat (ions/ molécules) en solution lorsque la température augmente. L'élévation de la température augmente l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. (R.O.Ajemba et al .2013). L'ordre croissant des valeurs de ΔG° est le suivant : pour MB : MB533 < MB493 < MB2A6 < MB466 et pour MF : MF493 < MF436 < MF336 < MF236 < MF136. Les plus grandes valeurs observées sont celles des échantillons MB466 (64,67kJ/mol) et MF136 (41,30 kJ/mol). La réaction est plus spontanée et favorable pour ces deux échantillons que pour les autres échantillons MB et MF.

-Les valeurs de ΔH° sont positives pour tous les échantillons MB et MF. Le processus d'adsorption du β -carotène est donc endothermique. De plus ces valeurs étant comprises entre 2 à 40 kJ/mol (Piccin et al.2017 ; Shah et al .2021), le processus d'adsorption est physique. Les interactions entre le β -carotène et ces échantillons sont faibles du type de Van Der Waals (Sabah et al .2007, Almeida et al. 2019). Par contre la valeur de ΔH° de l'échantillon MB493 est de 50,87kJ/mol. Le phénomène d'adsorption est physicochimique pour cet échantillon.

Les interactions entre le β -carotène et l'échantillon MB493 sont électrostatiques. (Piccin et al. 2017).

-Les valeurs de ΔS^0 sont toutes positives. Ceci montre l'augmentation du désordre et du degré de liberté des espèces adsorbées à l'interface solide/liquide lors du processus d'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF (Saha et al .2010). Les interactions entre le β -carotène et les échantillons MB et MF produisent un changement structurel (Zhu et al .2018). Les valeurs de ΔS^0 reflètent aussi l'affinité qui existe entre les échantillons MB, MF et le β -carotène (Tingyi Liu et al .2014).

-Les valeurs de l'énergie d'activation E_a sont inférieures ou égales à 50kj/mol. Le processus d'adsorption est physique.

b- Cas des échantillons MBIM et MFIM

Les valeurs obtenues des grandeurs thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 et E_a sont celles du tableau XXX. Ces valeurs ont été obtenues après le tracé de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$.

Tableau XXX: Constantes thermodynamiques des échantillons MBIM et MFIM

	T K	ΔG^0 (kJ/mol)					ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
		328	338	348	358	368			
MBIM	MB	-12,57	-13,13	-13,69	-14,26	-14,82	5,90	0,06	5,90
	MB533IM	-13,30	-14,62	-15,94	-17,26	-18,58	29,99	0,13	4,75
	MB493IM	-18,99	-20,75	-22,51	-24,27	-26,03	38,77	0,18	44,47
	MB466IM	-23,30	-25,04	-26,78	-28,52	-30,26	33,78	0,17	9,59
	MB2A6IM	-29,14	-31,55	-33,96	-36,37	-38,78	49,91	0,24	33,04
MFIM	MF	-10,78	-11,93	-13,08	-14,23	-15,38	26,94	0,12	26,94
	MF136IM	-34,04	-36,57	-39,10	-41,63	-44,16	48,94	0,25	48,94
	MF236IM	-28,19	-29,60	-31,01	-32,42	-33,83	18,06	0,14	18,06
	MF336IM	-24,27	-25,15	-26,03	-26,91	-27,79	4,60	0,09	4,55
	MF436IM	-18,14	-19,62	-21,10	-22,58	-24,06	30,40	0,15	30,40
	MF493IM	-13,08	-14,27	-15,46	-16,65	-17,84	25,95	0,12	2,84

Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) négatives pour tous les échantillons MBIM et MFIM utilisés. Le processus d'adsorption est spontané. Les valeurs de ΔG^0 diminuent lorsque la température augmente. (Cao et al. 2016). L'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM est très favorable à haute température. (Tingyi Liu et al. 2015) L'ajout des nanoparticules dans les échantillons MB entraîne une diminution des valeurs de ΔG^0 des échantillons MB466IM et MB493IM. Cette diminution est remarquable pour l'échantillon

MB466IM (64,667kJ/mol–30,257kJ/mol). La spontanéité de la réaction diminue avec l'imprégnation des nanoparticules pour tous les échantillons MB.

-Les valeurs de ΔH° sont toutes positives. Le processus d'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM est endothermique. Les valeurs de ΔH° des échantillons MB533IM (29,99kJ/mol), MB493IM (38,77kJ/mol), MB466IM (33,78kJ/mol), MF236IM (18,06Kj/mol), MF336IM (4,60Kj/mol), MF436IM (30,40kJ/mol) et MF493IM (25,95kJ/mol) sont inférieures à 40kJ/mol. Le processus d'adsorption est physique pour ces échantillons. Cependant, les valeurs de ΔH° des échantillons MB2A6IM (49,91kJ/mol), MF136IM (48,94kJ/mol) sont supérieures à 40kJ/mol. Le processus d'adsorption est physico-chimique pour ces deux échantillons. L'imprégnation par les nanoparticules ne modifie pas le processus d'adsorption de la majorité des échantillons utilisés. Le classement par ordre croissant des valeurs de ΔH° est le suivant MB533IM < MB466IM < MB493IM < MB2A6IM pour MB et MF336IM < MF236IM < MF493IM < MF436IM < MF136IM pour MF. La valeur de ΔH° est grande pour l'échantillon MB2A6IM (49,91kJ/mol) et MF136IM (48,94kJ/mol). Il faut plus d'énergie thermique pour éliminer le β -carotène avec les échantillons MB2A6IM et MF136IM qu'avec les autres échantillons, d'où Les valeurs de ΔH° sont plus élevées pour les échantillons MBIM que celle obtenues avec les échantillons MB.

-Les valeurs de ΔS° sont positives. Cela s'expliquerait par la présence d'un désordre au niveau de l'interface solide/liquide lors de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM et MFIM. Ces valeurs de ΔS° augmentent pour les échantillons MB533IM, MB2A6IM, MF136IM, MF436IM. L'ajout des nanoparticules augmente le désordre à l'interface solide/liquide lors de l'adsorption du β -carotène par ces échantillons.

-Les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) sont inférieures à 50kJ/mol pour tous les échantillons MBIM et MFIM. Le processus d'adsorption reste physique. L'imprégnation de nanoparticules dans les échantillons MB et MF ne modifie pas le processus d'adsorption. Par contre les valeurs de E_a diminuent avec l'imprégnation des nanoparticules.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Notre étude portait sur la valorisation de deux argiles camerounaises dans l'adsorption du β -carotène contenu dans l'huile de palme brute et de trouver la combinaison des paramètres pour laquelle l'adsorption était maximale. Ces deux argiles ont été prélevées dans deux régions différentes du Cameroun à savoir : la région du Centre (l'argile Mbembe (MB)) et la région de l'Extrême-Nord (l'argile MayoFergo (MF)).

En activant les deux argiles avec l'acide sulfurique et en déterminant leurs indices d'iode, 9 échantillons actifs dont 4 échantillons MB (MB533, MB493, MB466, MB2A6) et 5 échantillons MF (MF136, MF236, MF336, MF436, MF493) ont été obtenus. Ces échantillons ont été imprégnés ensuite par les nanoparticules de fer afin d'effectuer une comparaison entre les argiles non imprégnées et les argiles imprégnées.

La caractérisation de deux argiles brutes, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par diffraction des rayons X a montré que les deux argiles étaient des kaolinites par l'apparition de deux bandes caractéristiques à 3620Cm^{-1} et 3696Cm^{-1} et de deux pics caractéristiques à 2θ égale 12° et 26° .

La composition chimique a été déterminée par fluorescence X. Elle a révélé que l'argile MB est riche en Al_2O_3 (57,91%) et Fe_2O_3 (32,54%) tandis que MF est riche en SiO_2 (59,37%) Fe_2O_3 (17,11%) et Al_2O_3 (10,69%). Les teneurs élevées en Al_2O_3 sont associées à la présence d'illite et de la kaolinite tandis que celle de SiO_2 est associée à la présence du quartz dans les deux argiles.

L'analyse par microscopie électronique à balayage présente des formes irrégulières sphériques dont la taille est réduite après activation acide. Les images MEB des échantillons imprégnés par les nanoparticules laissent apparaître à la surface des boules des particules minuscules de formes de grains de riz de couleur blanchâtre marquant la présence des nanoparticules.

Les nanoparticules de fer obtenues après mélange des solutions de sulfate de fer et de solution de thé ont été aussi caractérisées par IRTF, SEM et DRX. La présence d'une large bande à 3300Cm^{-1} et des pics caractéristiques à 2θ égale à $45,6^\circ$, $54,2^\circ$ et $63,95^\circ$ montre l'obtention effective des nanoparticules de fer ayant des formes sphériques et rectangulaires irrégulières. Le calcul de la taille des nanoparticules en utilisant la formule de SCHERRER a donné 50nm.

Les expériences d'adsorption du β -carotène montrent que les échantillons d'argiles MB2A6IM, MB466IM, MB493IM et MB493 sont des bons adsorbants du β -carotène

contenu dans l'huile de palme avec des capacités maximales d'adsorption respectivement égales à 2,58mg/g, 6,37mg/g, 1,38mg/g et 6,58mg/g à 95°C pour un temps d'équilibre de 40min. Cette capacité d'adsorption dépend de la température car la quantité adsorbée augmente avec elle. La quantité adsorbée est plus élevée pour l'échantillon MB493. L'imprégnation par les nanoparticules de fer influence la quantité adsorbée. L'adsorption obéit à la fois aux modèles de Freundlich et de Temkin et au modèle de Langmuir pour les échantillons MB2A6IM, MB466IM, MB493IM, MF136 et MF236. Ainsi les isothermes d'adsorption des échantillons MB à 75°C et MF à 75°C et 95°C sont de type III. Ce sont des adsorbants macroporeux. Toutefois les échantillons MB466IM et MB493IM présentent le type IV (adsorbant méso poreux) et de type I (adsorbant microporeux) respectivement. L'affinité entre l'adsorbant et le β -carotène est la plus grande pour l'échantillon MF331IM. La surface de tous les échantillons MB et MF est hétérogène avec une adsorption multicouche. Les valeurs des énergies dégagées lors de l'adsorption sont toutes inférieures à 8kJ/mol : c'est une physisorption

Les modèles cinétiques pseudo premier ordre, pseudo second ordre et de diffusion intra particulaire ont été utilisés pour analyser la vitesse d'adsorption et le mode d'adsorption du β -carotène par les échantillons MB et MF. Les résultats obtenus montrent que le modèle cinétique pseudo second ordre explique mieux le phénomène d'adsorption. La vitesse d'adsorption augmente avec l'imprégnation par les nanoparticules de fer pour tous les échantillons MB, MBIM, et MF493IM. Cette vitesse est la plus élevée pour l'échantillon MF493IM ($2,34 \cdot 10^{-3}$). Le modèle de diffusion intra particulaire est applicable à tous les échantillons MF, MFIM, MB2A6, MB2A6IM et MB533IM.

Une étude thermodynamique a montré que les valeurs de ΔG° sont négatives et diminuent lorsque la température augmente pour tous les échantillons MB et MF. La réaction est spontanée et très favorable à haute température. Les valeurs de ΔH° sont positives. Le processus d'adsorption est endothermique. Les valeurs de ΔS° sont positives. Cela montre l'augmentation du désordre à l'interface solide/liquide.

En perspective, nous allons déterminer la surface spécifique des échantillons étudiés, effectuer la microscopie électronique de transmittance (TEM) pour confirmer la taille des nanoparticules trouvée à partir de la formule de Scherrer et faire varier la quantité des nanoparticules lors de l'imprégnation par les nanoparticules.

- étudier l'effet de la présence des nanoparticules sur la composition de l'huile

REFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O., Bello, O. S. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*, 2017, 7, 543-568.
- Ahmad, M., Usman, A. R., Rafique, M. I., Al-Wabel, M. I. Engineered biochar composites with zeolite, silica, and nano-zerovalent iron for the efficient scavenging of chlortetracycline from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26, 15136-15152.
- Aipea. Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. 1996, Newsletter n°32.
- Ajemba, R. O., Onukwuli, O. D. Adsorptive removal of colour pigment from palm oil using acid activated Nteje clay. Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2013, 49(1), 369-381.
- Ajemba, R. O., Onukwuli, O. D. Assessing influence of hydrochloric acid leaching on structural changes and bleaching performance of Nigerian clay from Udi. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2014, 50(1), 349-358.
- Almeida, E. S., Carvalho, A. C. B., de Souza Soares, I. O., Valadares, L. F., Mendonça, A. R. V., Silva Jr, I. J., Monteiro, S. Elucidating how two different types of bleaching earths widely used in vegetable oils industry remove carotenes from palm oil: Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters. *Food Research International*, 2019, 121, 785-797.
- Amari, A., Gannouni, H., Khan, M. I., Almesfer, M. K., Elkhaleefa, A. M., Gannouni, A. Effect of structure and chemical activation on the adsorption properties of green clay minerals for the removal of cationic dye. *Applied Sciences*, 2018, 8(11), 2302.
- Amorim-Carrilho, K. T., Cepeda, A., Fente, C., Regal, P. Review of methods for analysis of carotenoids. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 56, 49-73.
- Annan, E., Nyankson, E., Agyei-Tuffour, B., Armah, S. K., Nkrumah-Buandoh, G., Hodasi, J. A. M., Oteng-Peprah, M. Synthesis and characterization of modified kaolin-bentonite composites for enhanced fluoride removal from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 1-12.

Aragaw , T. A. *, Angerasa F. T. Synthesis and characterization of Ethiopian kaolin for the removal of basic yellow (BY 28) dye from aqueous solution as a potential adsorbent *Heliyon* 6 (2020) e04975, 1-17.

Araújo, C. S., Almeida, I. L., Rezende, H. C., Marcionilio, S. M., Léon, J. J., de Matos, T. N. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb (II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. *Microchemical Journal*, 2018, 137, 348-354.

Arshadi, M., Amiri, M. J., Mousavi, S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. *Water Resources and Industry*, 2014, 6, 1-17.

Asghar, M. A., Zahir, E., Shahid, S. M., Khan, M. N., Asghar, M. A., Iqbal, J., Walker, G. Iron, copper and silver nanoparticles: Green synthesis using green and black tea leaves extracts and evaluation of antibacterial, antifungal and aflatoxin B1 adsorption activity. *Lwt*, 2018, 90, 98-107.

Aung, L. L., Tertre, E., Suksabye, P., Worasith, N., Thiravetyan, P. Effect of alumina content and surface area of acid-activated kaolin on bleaching of rice bran oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2015, 92, 295-304.

Avom J., Ketcha Mbadcam J., Chicgoua Noubactep. Adsorption d'une solution aqueuse de methylene par des charbons actifs de rafles de régimes de noix de palmes. Ann. Fac. Sci. Univ. Ydé I. Serie Math-Info-Phys-Chim. Vol 32, n°1, 1999 PP.137-144.

Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M.R.L., Germain P. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. African Journal of Science and Technology Science and engineering Series Vol 2, No. 2, 2001 pp. 1-7

Bandyopadhyay, A., Jana, D. A review on role of tetra-rings in graphene systems and their possible applications. *Reports on Progress in Physics*, 2020, 83(5), 056501.

Barton D.C and Karathanasis D.A. Clays minerals in Encyclopedia of soil Science, R. Lal, Ed., Press, New York, NY, USA 2002.

Bechki, Mohammed Khaled. 2019. Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier , dattier et des coquilles des noix (these).

Beecher, Gary R. Overview of Dietary flavonoids : nomenclature, occurrence and intake. Food and Nutrition Consultant, Lothian, MD20711.

Belver, C., Bañares Muñoz, M. A., Vicente, M. A. Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions. *Chemistry of materials*, 2002, 14(5), 2033-2043.

Bender D. Micronutriments : vitamines et minéraux. In Murray, R. K. (eds) Biochimie de Harper, 5^e édition, De Boeck Université Bruxelles ; 2013, 543-560.

Bergmann, C. P., Machado, F. M. (Eds.). *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*, 2015, (pp. 1-105). New York: Springer International Publishing.

Bhattacharyya, K. G., Gupta, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advances in colloid and interface science*, 2008, 140(2), 114-131.

Bhavioripudi. Sreekar., Mile Ervin., Steiner. A Stephen., Zare T. Aurea., Dresselhaus . S Mildred., Belcher, M. Angela et Kong Jing. CVD Synthesis Single-Walled Nanotubes From Gold Nanoparticle Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (6), 1516-1517.

Bike Mbah J. B., Benessoubo Kada D., Eko M. C., Tekoumbo Tedontsa L. C., Elimbi A., Kamga R. Adsorption mechanism of pigments and free fatty acids in the discoloration of shea butter and palm oil by and acid-activated Cameroonian smectite. *Scientific African* 9 (2020) e00498

Boualla, N., Benziane, A. Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, 2011, 7(2), 56-73.

Boudia Rabia. Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé. Université Djilali Liabes, 2021, P28.

Boukerroui Abdelhamid., Ouali Mahand-Said., Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium: evolution de la capacité d'échange et la surface spécifique. *Ann. Chim. Sci. Mat*, 2000, 25, pp. 583-590.

Cao, D., Jin, X., Gan, L., Wang, T., Chen, Z. Removal of phosphate using iron oxide nanoparticles synthesized by eucalyptus leaf extract in the presence of CTAB surfactant. *Chemosphere*, 2016, 159, 23-31.

Chen, Paul., Lin , Minsheng. Equilibrium and kinetic of Metal Ion Adsorption onto A Commercial H-Type Granular Activated Carbon: Experimental and Modeling Studies. *Water Research* Volume 35, issue 10, July 2001, Pages 2385-2394.

Chen Zheng-Xian., Jin Ying-Xiao., Chen Zuliang., Megharaj Marllavarapu., Naidu Revendra. Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite supported nanoscale zero valent iron. *Journal of colloid and interface Science* 363 (2011) 601-607.

Chen, H., Koopal, L. K., Xiong, J., Avena, M., Tan, W. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 504, 457-467.

Chen, J., Zhu, L. Comparative study of catalytic activity of different Fe-pillared bentonites in the presence of UV light and H₂O₂. *Separation and Purification Technology*, 2009, 67(3), 282-288.

Chen, Z., Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. Multifunctional kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron used for the adsorption and degradation of crystal violet in aqueous solution. *Journal of colloid and interface science*, 2013, 398, 59-66.

Chin, C. L., Ahmad, Z. A., Sow, S. S. Relationship between the thermal behaviour of the clays and their mineralogical and chemical composition: Example of Ipoh, Kuala Rompin and Mersing (Malaysia). *Applied Clay Science*, 2017, 143, 327-335.

Christidis, G. E., Kosiari, S. Decolorization of vegetable oils: A study of the mechanism of adsorption of β -carotene by an acid-activated bentonite from Cyprus. *Clays and clay Minerals*, 2003, 51(3), 327-333.

Crini, G., Badot, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in polymer science*, 2008, 33(4), 399-447.

De Araújo, K. S., Siqueira, S. M., dos Santos, L. D., Malafaia, C. B., Barbosa, M. O. A preliminary study of the physico-chemical properties and fatty acid profile of five palm oil genotypes cultivated in Northeast of Brazil. *Journal of Environmental Analysis and Progress*, 2019, 251-256.

De Berchoux c, Jacquemard, Kovane MB, Lecoustre R. Croissance et developpement du palmier . Chapitre III. Morphologie de la croissance et du developpement des differents organes du palmier à huile en plantation... La Mé: CIRAD-IRH 1986, 151p.

Devatha, C. P., Thalla, A. K., Katte, S. Y. Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. *Journal of cleaner production*, 2016, 139, 1425-1435.

Dewi, R., Agusnar, H., Alfian, Z., Tamrin. Characterization of technical kaolin using XRF, SEM, XRD, FTIR and its potentials as industrial raw materials. In *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1116, 2018, p042010). IOP Publishing.

Djohan, Y. F. *Influence d'un régime riche en huile de palme sur le statut antioxydant, la fonction mitochondriale et les désordres métaboliques associés à l'obésité*, These doctorat, Université Montpellier; Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire), 2017, p18.

Dufrenoy, M. L. Le Robert et le vocab exotique. In : Congrès internat. De Ling. Et Philol rom. 13.1971. Quebec, 1976, 2, P38.

Ealia, S. A. M., Saravanakumar, M. P. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP conference series: materials science and engineering*, 2017, 263(3), 032019.

El Halim, M., Daoudi, L., El Ouahabi, M., Amakrane, J., Fagel, N. Mineralogy and firing characteristics of clayey materials used for ceramic purposes from Sale region (Morocco). *Journal of Materials and Environmental Science*, 2018, 9(8), 2263-2273.

Fahmy, H.M., Mohamed, F.M., Marzouq, M.H., Mustafa, A.B.E.D., Alsoudi, A.M., Ali, O.A., Mohamed, M.A., Mahmoud, F. A. Review of green methods of iron nanoparticles synthesis and applications. *BioNanoScience*, 2018, 8, 491-503.

Friedman, M., Kim, S. Y., Lee, S. J., Han, G. P., Han, J. S., Lee, K. R., Kozukue, N. Distribution of catechins, theaflavins, caffeine, and theobromine in 77 teas consumed in the United States. *Journal of food science*, 2005, 70(9), C550-C559.

Gao, W., Zhao, S., Wu, H., Deligeer, W., Asuha, S. Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science*, 2016, 126, 98-106.g

Ghasemi, Maryam., Mashhadi, Somaye., Asif, M., Tyagi, Inderjeet., Agarwal, Shilpi., Gupta, Kumar Vinod. Microwave-assisted synthesis of tétraethylenepentamine functionalized activated carbon with high adsorption capacity for Malachite green dye. *Journal of Molecular liquids* xxx (2015) xxx-xxx.

Gil, B., Kim, M., Kim, J. H., Yoon, S. H. Comparative study of soybean oil refining using rice hull silicate and commercial adsorbents. *Food Science and Biotechnology*, 2014, 23, 1025-1028.

Giles, CH., MacEwan, TH., Nakhwa, SN., Smith, D. A system of classification of solution adsorption isotherm, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface aréas of solids. *J Chem SOC*, 1960 3973-3993.

Gonnet, M., Lethuaut, L., Boury, F. New trends in encapsulation of liposoluble vitamins. *Journal of Controlled Release*, 2010, 146(3), 276-290.

Gottimukkala, K. S. V., Harika, R. P., Zamare, D. Green synthesis of iron nanoparticles using green tea leaves extract. *Journal of Nanomedicine and Biotherapeutic Discovery*, 2017, 7(1).

Green synthesis of safe zero valent iron nanoparticles by *Myrtus communis* leaf extract as an effective agent for reducing excessive iron in iron-overloaded mice, a thalassemia model Eslami Shahram, Ebrahimzadeh Ali Mohammad, Biparva Pourya *RSC Adv.* 2018 Jul 19 ; 8(46) : 26144-26155.

Guiza, S., Bagane, M. Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau*, 2013, 26(1), 39-50.

Guliyev, N. G., Ibrahimov, H. J., Alekperov, J. A., Amirov, F. A., Ibrahimova, Z. M. Investigation of activated carbon obtained from the liquid products of pyrolysis in sunflower oil bleaching process. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2018, 9(3), 277-284.

Hambly, A. J., Van Duijneveldt, J. S., Gates, P. J. Identification of β -carotene oxidation products produced by bleaching clay using UPLC-ESI-MS/MS. *Food Chemistry*, 2021, 353, 129455.

Hameed, B. H. Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 307(1-3), 45-52.

Hoag, G. E., Collins, J. B., Holcomb, J. L., Hoag, J. R., Nadagouda, M. N., Varma, R. S. Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(45), 8671-8677.

Ho, Y.S., McKay, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115-124.

Huang, L., Weng, X., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: comparative study of the reactivity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 130, 295-301.

Igansi, A. V., Engelmann, J., Lütke, S. F., Porto, F. B., Pinto, L. A., Cadaval Jr, T. R. S. Isotherms, kinetics, and thermodynamic studies for adsorption of pigments and oxidation products in oil bleaching from catfish waste. *Chemical Engineering Communications*, 2019, 206(11), 1399-1413.

Ijaz Irfan, Gilani Ezaz, Nazir Ammara et Bukhari Aysha. Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chemistry Letters and Reviews* 13:3, 59-81.

Index Mundi (2020). Palm oil production by country.in 1000 MT

Iqbal, M., Saeed, A., Zafar, S. I. FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. *Journal of hazardous materials*, 2009, 164(1), 161-171.

ISO/TS 80004-1 (2010). Nanotechnologies-Vocabulary-Part 1: core terms. ISO/TC 229 Nanotechnologies, 1, 4p.

Joudeh, N., Linke, D. Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *Journal of Nanobiotechnology*, 2022, 20(1), 262.

Junmao, T., Zhansheng, W. U., Xifang, S., Xiaolin, X., Chun, L. I. Adsorption kinetics of β -carotene and chlorophyll onto acid-activated bentonite in model oil. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(2), 270-276.

Kanel, S. R., Manning, B., Charlet, L., Choi, H. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental science & technology*, 2005, 39(5), 1291-1298.

Kannan, N., Sundaram, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. *Dyes and pigments*, 2001, 51(1), 25-40.

Kashani Motlagh, M. M., Youzbashi, A. A., Amiri Rigi, Z. Effect of acid activation on structural and bleaching properties of a bentonite. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 2011, 8.

Kavitha, D., Namasivayam, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology* 98(2007) 14-21.

Kayembe, T. C., Kambale, K. P., Kambimbaya, J. C., Lusamaki, M. F., Bazy, A. N., Solomo, E., Tshitengue B. W., Ngandu, O. L. C. Déperdition de β -carotène au cours de la transformation domestique de l'huile de palme rouge. *Kisangani Medical*, 2021, 11(1), 452-457.

Kaze Cyriaque Rodrigue, MOUNGAM à Beleuk Myllyam Lynn, Cannio Maria, Rosa Roberta, Kamseu Elie, Melo Chindje Uphie, Leonelli Cristina. Microstructure and engineering properties of Fe_2O_3 (FeO) – Al_2O_3 – SiO_2 based geopolymer composites. *Journal of Cleaner Production* (2018).

Kiefer, J., Grabow, J., Kurland, H. D., Müller, F. A. Characterization of nanoparticles by solvent infrared spectroscopy. *Analytical chemistry*, 2015, 87(24), 12313-12317.

Komadel, P., Madejová, J. Acid activation of clay minerals. *Handbook of clay Science*, Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., (Eds), Elsevier Science: Amsterdam, the Netherlands, 2006; pp. 263-287.

Kreps, F., Vrbíková, L., Schmidt, Š. Influence of industrial physical refining on tocopherol, chlorophyll and beta-carotene content in sunflower and rapeseed oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2014, 116(11), 1572-1582.

Kurtulbaş, E., Toprakçı, İ., Pekel, A. G., Şahin, S. A model study for decolorization reasons: β -carotene removal and its kinetics and thermodynamics behaviors. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(9), 7755-7761.

Kurtulbaş, E., Yıldırım, E., Emik, S., Şahin, S. A detailed study on the sorption characteristics of humic acid onto calcined dolomite. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1219, 128606.

Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 1898, 24, 1-39.

Lahcen, D., Hicham, E.E., Latifa, S., Abderrahmane, A., Jamal, B., Mohamed, W., Meriam, E. Nathalie, F. Characteristics and ceramic properties of clayey materials from Amez Miz region (Western High Atlas, Morocco). *Applied Clay Science*, 2014, 102, 139-147.

Li, L., Hu, J., Shi, X., Fan, M., Luo, J., Wei, X. Nanoscale zero-valent metals: a review of synthesis, characterization, and applications to environmental remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 23, 17880-17900.

Liu, T., Wang, Z. L., Sun, Y. Manipulating the morphology of nanoscale zero-valent iron on pumice for removal of heavy metals from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263, 55-61.

Machado, S., Pinto, S.L., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Matos-Delerue. C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the total environment* volume 445-446 (2013) p 1-8.

Madejova, J. Review FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31(2003) 1-10.

Malik, P., Shankar, R., Malik, V., Sharma, N., Mukherjee, T. K. Green chemistry based benign routes for nanoparticle synthesis. *Journal of Nanoparticles*, 2014, 2014.

Marrakchi, F., Kriaa, K., Hadrich, B., Kechaou, N. Experimental investigation of processing parameters and effects of degumming, neutralization and bleaching on lampante virgin olive oil's quality. *Food and bioproducts processing*, 2015, 94, 124-135.

Mbey, J. A., Thomas, F., Razafitianamaharavo, R., Caillet, C., Villiéras, F. A comparative study of some kaolinites surface properties. *Applied Clay Science*, 2019, 172, 135-145.

Michels, K. B., Willett, W. C., Fuchs, C. S., Giovannucci, E. Coffee, tea, and caffeine consumption and incidence of colon and rectal cancer. *Journal of the National Cancer Institute*, 2005, 97(4), 282-292.

Missota Priso Dickson Bernard, Manga Dika Joseph, Pougong Ebenizer Thierry, Baenla Jean, Ebongue Ndongo Louise, Elimbi Antoine. Effects of kinetic parameters on initial setting time, microstructure and mechanical strength of volcanic ash-based phosphate inorganic polymers, 2021, Springer Nature B.V.

Mohd Azmier Ahmad, Norhidayah Ahmad, Olugbenga Solomon Bello Modified durian seed as adsorbent for the removal of methyl red dye from aqueous solutions *Appl Water Sci*.

Mohd Azmier Ahmad, Norhidayah Ahmad, Olugbenga Solomon Bello Modified durian seed as adsorbent for the removal of methyl red dye from aqueous solutions *Appl Water Sci.*

Monde, A. A., F. Michel, M. A. Charbonneau, G. Tiahou, M. H. Vernet, S. Duvernay-Eymard, B. Adon, E. Konan, J. P. Cristol, Sess, D. Teneur en acides gras et en antioxydants de l'huile de palme en côte d'ivoire. Fatty acid and antioxidant contents of palm oil of côte d'ivoire. *Pharmacopée et médecine traditionnelle africaine*, 2011, 15, 11-17.

Morin, O., Pagès-Xatart-Parès, X. Huiles et corps gras végétaux: ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, 2012, 19(2), 63-75.

Motlagh Kashani, M.M., Youzbashi, A.A and Rigi Amiri, Z. Effect of acid activation on structural and bleaching properties bentonite. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* (2011) Vol.8, number 4.

Muhammad, M., Ali Khan, M., Choong, T. S. Y. Adsorptive Separation Studies of-Carotene from Methyl Ester Using Mesoporous Carbon Coated Monolith. *Journal of Chemistry*, 2012, 2013.

Murray. Structure and decomposition of the clay minerals and their physical and chemical properties. Chapter 2 (2006)

Namitha, K. K., Negi, P. S. Chemistry and biotechnology of carotenoids. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2010, 50(8), 728-760.

Neji, S. B., Trabelsi, M., Frikha, M. H. Activation d'une argile smectite Tunisienne à l'acide sulfurique: rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile. *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 2009, 11, 191-203.

Ngomo, Orleans., Mbah Bike, Jean Baptiste., Kanga, Richard., Dinica, Rodica. (2016) Adsorption of palm oil carotenes on natural and acid activated Montmorillonite clays. *UBB CHEMIA*, LXI 2 P. 119-126.

Nguetnkam, J. P., Kanga, R., Villieras, F., Ekodeck, G. E., Razafitianamaharavo, A., Yvon, J. Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 289(1), 104-115.

Nizam, A. F. A., Mahmud, M. S. Food quality assurance of crude palm oil: a review on toxic ester feedstock. *OCL*, 2021, 28, 23.

Nnanwube, I. A., Onukwuli, O. D., Okafor, V. N., Obibuenyi, J. I., Ajemba, R. O., Chukwuka, C. C. Equilibrium, kinetics and optimization studies on the bleaching of palm oil using activated Karaworo kaolinite. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2019, 11(10), 1599-1615.

Nwabanne, J. T., Chijioke, O. E., Nwankwoukwu, O. C. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of the bleaching of palm oil using activated Nando clay. *Journal of Engineering Research and Reports*, 2018, 1(3), 1-13.

Nzeukou Nzeugang, A., Ouahabi, M. E., Aziwo, B., Mache, J. R., Mefire Mounton, H. S., Fagel, N. Characterization of kaolin from Mankon, northwest Cameroon. *Clay Minerals*, 2018, 53(4), 563-577.

Ofudje, E. A., Adeogun, I. A., Idowu, M. A., Kareem, S. O., Ndukwe, N. A. Simultaneous removals of cadmium (II) ions and reactive yellow 4 dye from aqueous solution by bone meal-derived apatite: kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluations. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2020, 11, 1-16.

Orleans, C. << Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de Cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie>>. Thèse doctorat, Université de Louis Pasteur, Strasbourg I, P36

Panda, A. K., Mishra, B. G., Mishra, D. K., Singh, R. K. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2010, 363(1-3), 98-104.

Pashai Gatabi, M., Milani Moghaddam, H., & Ghorbani, M. Efficient removal of cadmium using magnetic multiwalled carbon nanotube nanoadsorbents: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Journal of Nanoparticle Research*, 2016, 18, 1-17.

Patel, K. D., Singh, R. K., Kim, H. W. (2019). Carbon-based nanomaterials as an emerging platform for theranostics. *Materials Horizons*, 2019, 6(3), 434-469.

Permana, T., Noor, E., Arkeman, Y. Evaluation of kinetic models of Beta-carotene adsorption from palm oil onto bentonite. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 2018, 7(4), 23-31.

- Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S. A., De Pinto, L. A. A., Dotto, G. L. Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations. *Adsorption processes for water treatment and purification*, 2017, 19-51.
- Pohndorf, R. S., Pinheiro, C. P., Pinto, L. A. Kinetic study of adsorption of pigments and oxidation products in the bleaching of rice bran oil. *International Journal of Food Engineering*, 2016, 12(3), 211-219.
- Prabu, D., Parthiban, R., Kumar Senthil, P., Kumari Nupur., Saikia Pahareika. Adsorption of copper ions onto nano-scale zero-valent iron impregnated cashew nut shell. *Desalination and Water Treatment*. Volume 57, 2016 – Issue 14
- Pranowo, D., Dewanti, B. S. D., Fatimah, H., Setyawan, H. Y. (2020). Optimization of regeneration process of spent bleaching earth. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 524(1), 012011.
- Purnama, K. O., Setyaningsih, D., Hambali, E., Taniwiryo, D. Processing, characteristics, and potential application of red palm oil-a review. *International Journal of Oil Palm*, volume 3 number 2, May 2020 Pages 40-55.
- Quiroga-Macias Fernando Ivan, Gomez-Giraldo Ines Gloria and Gonzalez-Sanabria Rocio Nancy. Characterization of Colombian clays and its potential use as adsorbent. *Hindawi The Scientific World Journal*. Volume 2018, Article ID5969178, 11pages
- Ribeiro, J. A., Almeida, E. S., Neto, B. A., Abdelnur, P. V., Monteiro, S. Identification of carotenoid isomers in crude and bleached palm oils by mass spectrometry. *LWT*, 2018, 89, 631-637.
- Rusak, G., Komes, D., Likić, S., Horžić, D., & Kovač, M. Phenolic content and antioxidative capacity of green and white tea extracts depending on extraction conditions and the solvent used. *Food Chemistry*, 2008, 110(4), 852-858.
- Rutz, J. K., Borges, C. D., Zambiasi, R. C., Crizel-Cardozo, M. M., Kuck, L. S., Noreña, C. P. Microencapsulation of palm oil by complex coacervation for application in food systems. *Food Chemistry*, 2017, 220, 59-66.
- Sabah, E., Cinar, M., Çelik, M. S. Decolorization of vegetable oils: Adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry*, 2007, 100(4), 1661-1668.

- Saha, P., Chowdhury, S. Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics*, 2011, 16, 349-364.
- Saif, S., Tahir, A., Chen, Y. Green synthesis of iron nanoparticles and their environmental applications and implications. *Nanomaterials*, 2016, 6(11), 209.
- Sarker, S. D., Nahar, L. Characterization of nanoparticles. In *Advances in Nanotechnology-Based Drug Delivery Systems*, 2022, (pp. 45-82). Elsevier.
- Salavati-Niasari, M., Davar, F., Mir, N. Synthèse et caractérisation des nanoparticules de Cu métalliques par décomposition thermique polyèdre, 2008, 27(17), 3514-3518.
- Salem, S. S., Hammad, E. N., Mohamed, A. A., El-Dougdoug, W. A comprehensive review of nanomaterials: Types, synthesis, characterization, and applications. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2022, 13(1), 41.
- Santoso, S.P., Angkawijaya, A.E., Yuliana, M., Bundjaja, V., Soetaredjo, F.E., Ismadji, S., Go, A.W., Tran-Nguyen, P.L., Kurniawan, A. Ju, Y. H. Saponin-intercalated organoclays for adsorptive removal of β -carotene: Equilibrium, reusability, and phytotoxicity assessment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 117, 198-208.
- Schroeder, P. A. (2002). Infrared spectroscopy in clay science. In *CMS workshop lectures*, Vol. 11, 2002, p196.
- Sharoni, Y., Linnewiel-Hermoni, K., Khanin, M., Salman, H., Veprik, A., Danilenko, M., Levy, J. Carotenoids and apocarotenoids in cellular signaling related to cancer: a review. *Molecular nutrition & food research*, 2012, 56(2), 259-269.
- Shawan , T., Sirriah Abu, S., Nairat, M., Boyaci, E., Eroglu, A. E., Scott, T.B., Hallam, K.R. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 258-266
- Sigmund, W. Relations de traitement et de structure dans l'électrofilage des systèmes de fibres céramiques. *Confiture. Céram. Soc.* 2006, 89(2), 395-407.
- Silva, S. M., Sampaio, K. A., Ceriani, R., Verhe, R., Stevens, C., De Greyt, W., Meirelles, A. J. Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 59(2), 1258-1264.

Silva, S. M., Sampaio, K. A., Ceriani, R., Verhé, R., Stevens, C., De Greyt, W., Meirelles, A. J. Adsorption of carotenes and phosphorus from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Food Engineering*, 2013, 118(4), 341-349.

Singh, R., Misra, V., Singh, R. P. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13, 4063-4073.

Sravanthi, K., Ayodhya, D., & Swamy, P. Y. Green synthesis, characterization and catalytic activity of 4-nitrophenol reduction and formation of benzimidazoles using bentonite supported zero valent iron nanoparticles. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, 2(2), 298-307.

Sriwichai, W. <<Determinants de la bioaccessibilité des caroténoïdes et tocophérols de légumes feuilles: comparaison variétale et influence du procédé>>. Thèse doctorat Université de Montpellier, 2016,p 28

Su, D. Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis. *Green Energy & Environment*, 2017, 2(2), 70-83.

Sun, Q., Cai, X., Li, J., Zheng, M., Chen, Z., Yu, C. P. Green synthesis of silver nanoparticles using tea leaf extract and evaluation of their stability and antibacterial activity. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, 2014, 444, 226-231.

Suraj, G., Iyer, C. S. P., Lalithambika, M. Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites. *Applied Clay Science*, 1998, 13(4), 293-306.

Thakkar, K. N., Mhatre, S. S., Parikh, R. Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine*, 2010, 6(2), 257-262.

Truskewycz, A., Shukla, R., Ball, A. S. Iron nanoparticles synthesized using green tea extracts for the fenton-like degradation of concentrated dye mixtures at elevated temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(4), 4409-4417.

Vaisali, C., Charanyaa, S., Belur, P. D., Regupathi, I. Refining of edible oils: a critical appraisal of current and potential technologies. *International Journal of Food Science & Technology*, 2015, 50(1), 13-23.

Wang, D., Meng, Y., Tang, A., Yang, H. Dehydroxylation of Kaolinite Tunes Metal Oxide–Nanoclay Interactions for Enhancing Antibacterial Activity. *Minerals*, 2022, 12(9), 1097.

Wang, X., Li, X., Wang, J., Zhu, H. Recent advances in carbon nitride-based nanomaterials for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(3), 260-270.

Weng Xuulian., Huang Lanlan., Chen Zuliang., Megharaj Mallavarapu., Naidu Ravendra. Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Industrial Crops and Products* 51 (2013) 342-347

Wei.L. << Elaboration par un procédé de précipitation des nanoparticules aux propriétés contrôlées. Application à la magnétite>>. Thèse doctorat , Université de Lorraine, p44.

Worasith, N., Goodman, B., Neampan, J., Jeyachoke, N., Thiravetyan, P. Characterisation of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. *Clay Minerals*, 2011, 46, 525-545.

Yang, Y., Duri-Al. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J. Colloids interface Sci.* 287 (2005) 25-24

Yousef, R. I., El-Eswed, B., Ala'a, H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical engineering journal*, 2011, 171(3), 1143-1149.

Zewdie, T. M., Prihatiningtyas, I., Dutta, A., Habtu, N. G., & Van der Bruggen, B. Characterization and beneficiation of Ethiopian kaolin for use in fabrication of ceramic membrane. *Materials Research Express*, 2021, 8(11), 115201.

Zewdie, T. M., Prihatiningtyas, I., Dutta, A., Habtu, N. G., Van der Bruggen, B. Characterization and beneficiation of Ethiopian kaolin for use in fabrication of ceramic membrane. *Materials Research Express*, 2021, 8(11), 115201.

Zhu Runliang, Chen Qingze, Zhou Qing, Xi Yunfei, Zhu Jianxi , He Hongping. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water : A review. *Applied Clay Science* volume 123, April 2016, Pages 239-258

ANNEXES

Annexe-1

Tableau 1: Résultats expérimentaux de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MB

MB	75°C				95°C			
masse	0,25g				0,25g			
échantillons	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	logCe	logQe	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	logCe	logQe
MBAB	1864	11/L8	7,53	4,77			7,61	4,74
MB2A6	921	155	6,83	5,04	1033	127	6,94	4,84
MB466	959	157	6,87	5,06	1099	127	7,23	4,84
MB493	1015	153	6,92	5,03	345	122	5,84	4,8
MB533	781	200	6,66	5,30	1193	131	7,08	4,87
masse	0,5g				0,5g			
MBAB			7,58	5,14			7,63	5,13
MB2A6	1013	220	6,92	5,39	1369	212	7,22	5,35
MB466	1185	209	7,08	5,34	1375	193	7,23	5,26
MB493	1273	227	7,15	5,42	787	209	6,67	5,34
MB533	882	259	6,82	5,56	1285	208	7,16	5,33
masse	0,75g				0,75g			
MBAB			7,61	5,43			7,65	5,44
MB2A6	1155	286	7,05	5,66	1379	309	7,23	5,73
MB466	1307	297	7,17	5,69	1675	282	7,42	5,64
MB493	1307	310	7,17	5,73	1419	364	7,27	5,89
MB533	913	313	6,97	5,75	1405	289	7,25	5,67
masse	1g				1g			
MBAB			7,62	5,9			7,67	5,77
MB2A6	1233	449	7,12	6,11	1721	422	7,45	6,04
MB466	1415	399	7,25	5,99	1715	378	7,45	5,93
MB493	1427	416	7,26	6,03	1429	416	7,26	6,03
MB533	1062	472	7,07	6,16	1531	444	7,33	6,09
masse	1,5g				1,5g			
MBAB			7,64	6,53			7,71	6,54
MB2A6	1321	954	7,19	6,86	1985	698	7,59	6,55
MB466	1569	861	7,36	6,75	1749	911	7,47	6,81
MB493	1501	815	7,31	6,7	1851	986	7,52	6,89
MB533	1252	833	7,13	6,83	1629	838	7,4	6,73

Tableau 2: Résultats expérimentaux de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MF

MF	75°C				95°C			
masse	0,25g				0,25g			
échantillons	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	logCe	logQe	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	logCe	logQe
MFAB			7,51	4,98			7,5	4,82
MF136	1035	198	6,94	5,28	1371	117	7,22	4,76
MF236	937	168	6,84	5,12	1157	172	7,05	5,15
MF336	1057	208	6,96	5,33	1247	163	7,13	5,09
MF436	1025	100	6,93	4,61	1015	169	6,92	5,13
MF493	997	149	6,90	5	1149	138	7,05	4,93
masse	0,5g				0,5g			
MFAB			7,52	5,21			7,54	5,2
MF136	1177	261	7,07	5,56	1399	210	7,24	5,35
MF236	997	264	6,90	5,58	1231	244	7,12	5,50
MF336	1183	298	7,08	5,70	1311	239	7,18	5,48
MF436	1123	200	7,02	5,30	1199	200	7,09	5,30
MF493	1053	226	6,96	5,42	1181	223	7,07	5,41
masse	0,75g				0,75g			
MFAB			7,55	5,5			7,58	5,48
MF136	1207	317	7,09	5,76	1413	282	7,25	5,64
MF236	1003	343	6,91	5,84	1305	320	7,17	5,77
MF336	1199	335	7,09	5,81	1341	304	7,2	5,72
MF436	1215	311	7,1	5,74	1239	258	7,12	5,55
MF493	1131	328	7,03	5,79	1211	288	7,10	5,66
masse	1g				1g			
MFAB			7,56	5,89			7,62	5,84
MF136	1331	468	7,19	6,15	1477	402	7,3	6
MF236	1119	483	7,02	6,18	1377	479	7,23	6,17
MF336	1261	456	7,14	6,12	1351	435	7,21	6,08
MF436	1345	456	7,2	6,12	1281	474	7,16	6,16
MF493	1181	461	7,07	6,13	1247	450	7,13	6,11
masse	1,5g				1,5g			
MFAB			7,61	6,51			7,66	6,5
MF136	1447	868	7,28	6,77	1565	836	7,36	6,73
MF236	1189	964	7,08	6,87	1535	836	7,34	6,72
MF336	1359	911	7,21	6,81	1437	873	7,27	6,77
MF436	1465	833	7,29	6,73	1317	892	7,18	6,79
MF493	1289	817	7,16	6,71	1299	836	7,17	6,73

Tableau 3: Résultats expérimentaux de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MBIM

MBIM	75°C				95°C			
	0,25g				0,25g			
échantillons	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	logCe	logQe	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	logCe	logQe
MBAB								
MB2A6IM	401	165	5,99	5,11	789	140	6,67	4,94
MB466IM	631	159	6,45	5,07	691	148	6,54	4,99
MB493IM	501	167	6,22	5,12	501	176	6,22	5,17
MB533IM	659	106	6,49	4,66	621	171	6,43	5,14
masse	0,5g				0,5g			
MBAB								
MB2A6IM	469	266	6,15	5,58	939	242	6,84	5,49
MB466IM	791	246	6,67	5,51	727	200	6,59	5,30
MB493IM	709	264	6,56	5,57	529	193	6,27	5,26
MB533IM	703	250	6,56	5,52	647	199	6,47	5,29
masse	0,75g				0,75g			
MBAB								
MB2A6IM	699	360	6,55	5,88	1041	308	6,94	5,73
MB466IM	905	341	6,81	5,83	733	252	6,59	5,53
MB493IM	729	333	6,59	5,82	625	342	6,44	5,83
MB533IM	721	339	6,58	5,83	1033	295	6,94	5,69
masse	1g				1g			
MBAB								
MB2A6IM	765	504	6,64	6,22	1252	474	7,13	6,16
MB466IM	929	479	6,83	6,17	1195	500	7,08	6,21
MB493IM	857	485	6,75	6,18	795	492	6,68	6,20
MB533IM	743	503	6,61	6,22	1203	463	7,09	6,14
masse	1,5g				1,5g			
MBAB								
MB2A6IM	983	939	6,89	6,84	1383	985	7,23	6,93
MB466IM	1365	847	7,22	6,74	1765	999	7,48	6,91
MB493IM	1257	873	7,14	6,77	1671	1048	7,42	6,95
MB533IM	843	972	6,74	6,88	1219	1020	7,11	6,93

Tableau 4: Résultats expérimentaux de l'adsorption du β -carotène par les échantillons MFIM

MFIM	75°C				95°C			
masse	0,25g				0,25g			
échantillons	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	logCe	logQe	Ce (mg/L)	Qe (mg/g)	logCe	logQe
MFAB								
MF136IM	1209	175	7,10	5,16	1195	136	7,09	4,91
MF236IM	1125	145	7,03	4,98	1781	157	7,48	5,1
MF336IM	1191	176	6,96	5,17	1277	145	7,15	4,97
MF436IM	1203	148	7,09	5	1361	141	7,22	4,95
MF493IM	1317	179	7,18	5,18	1059	153	6,97	5,03
masse	0,5g				0,5g			
MFAB								
MF136IM	1237	186	7,12	5,23	1235	210	7,12	5,35
MF236IM	1215	221	7,10	5,40	1817	181	7,51	5,2
MF336IM	1297	186	7,16	5,23	1343	195	7,20	5,27
MF436IM	1457	201	7,28	5,30	1415	209	7,25	5,34
MF493IM	1365	207	7,21	5,33	1061	242	6,97	5,49
masse	0,75g				0,75g			
MFAB								
MF136IM	1305	247	7,17	5,51	1287	368	7,16	5,91
MF236IM	1279	268	7,15	5,59	1837	242	7,52	5,49
MF336IM	1373	272	7,22	5,62	1353	248	7,21	5,51
MF436IM	1533	275	7,33	5,62	1529	269	7,33	5,6
MF493IM	1389	338	7,24	5,82	1069	282	6,97	5,64
masse	1g				1g			
MFAB								
MF136IM	1403	439	7,25	6,08	1389	439	7,24	6,08
MF236IM	1343	400	7,20	6	1875	369	7,54	5,91
MF336IM	1491	432	7,31	6,08	1415	382	7,25	5,94
MF436IM	1545	403	7,34	6,05	1615	394	7,39	5,98
MF493IM	1439	405	7,27	6	1119	393	7,02	5,97
masse	1,5g				1,5g			
MFAB								
MF136IM	1503	790	7,32	6,67	1499	866	7,31	6,76
MF236IM	1361	952	7,21	6,84	1975	734	7,58	6,60
MF336IM	1537	773	7,33	6,65	1495	780	7,31	6,66
MF436IM	1619	786	7,39	6,67	1673	773	7,42	6,65
MF493IM	1471	913	7,31	6,81	1205	718	7,09	6,57

Annexe 2: La cinétique d'adsorption

Tableau 1 : Variation du temps de contact des échantillons MB et MF

MB						
Temps(min)	10	20	30	40	50	
MB	MB533	279	289	292	292	312
	MB493	279	283	289	364	366
	MB466	270	272	273	282	295
	MB2A6	283	299	309	318	323
MF	MF493	261	272	276	288	294
	MF436	278	279	291	302	308
	MF336	259	264	284	295	308
	MF236	278	285	294	293	297
	MF136	279	282	283	286	289

Tableau 2 : Variation du temps de contact des échantillons MBIM et MFIM

MBIM					
Temps (min)	10	20	30	40	50
MB533IM	278	278	295	299	306
MB493IM	274	278	280	342	344
MB466IM	250	272	275	277	280
MB2A6IM	278	279	288	291	298
MFIM					
MF493IM	282	297	306	308	320
MF436IM	269	279	303	305	311
MF336IM	248	278	284	288	291
MF236IM	242	257	299	306	314
MF136IM	257	269	284	288	290

Annexe 3- Effet de la variation de la température sur l'adsorption du β -carotène

Tableau 1: Variation de la température des échantillons MB et MF

MB					
Température(°K)	328	338	348	358	368
MB533	266	276	313	290	289
MB493	236	246	310	259	234
MB466	256	259	297	300	282
MB2A6	250	251	286	276	266
MF					
MF493	233	243	328	263	288
MF436	237	246	310	268	278
MF336	248	259	275	299	284
MF236	240	257	333	294	293
MF136	234	256	297	282	282

Tableau 2: Variation de la température des échantillons MBIM et MFIM

MBIM					
Température (K)	328	338	348	358	368
MB533IM	253	256	339	298	295
MB493IM	256	260	333	340	342
MB466IM	239	249	341	294	250
MB2A6IM	241	242	360	311	290
MFIM					
MF493IM	253	283	338	271	282
MF436IM	244	250	275	342	269
MF336IM	252	246	252	265	248
MF236IM	242	256	268	303	283
MF136IM	246	297	247	279	269

Annexe 4 -Effet de la variation de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du β -carotène

Tableau 1: Pourcentages de β -carotène adsorbés par les échantillons MB à 75°C et à 95°C

MB (75°C)					
Masse (g)	0,25	0,5	0,75	1	1,5
MB533	70,90	80,30	79,85	88,15	81,36
MB493	69,35	70,86	79,28	77,40	78,10
MB466	73,31	67,96	75,81	71,11	80,43
MB2A6	81,20	76,42	73,03	74,83	79,32
MB (95°C)					
MB533	71,31	75,64	73,76	70,78	66,73
MB493	83,94	70,82	92,97	71,03	62,20
MB466	77,56	64,28	71,92	65,79	64,98
MB2A6	59,46	71,84	78,91	72,05	64,85

Tableau 2 : Pourcentages de β -carotène adsorbés par les échantillons MF à 75°C et à 95°C

MF (75°C)					
Masse (g)	0,25	0,5	0,75	1	1,5
MF493	69,60	78,42	83,74	76,91	75,89
MF436	70,09	72,54	79,08	77,07	75,19
MF336	75,85	74,25	70,21	78,42	75,52
MF236	79,53	77,16	84,96	79,65	75,73
MF136	70,45	72,82	75,97	75,36	80,92
MF (95°C)					
MF493	71,19	76,54	73,48	75,89	70,45
MF436	75,11	75,56	71,07	74,66	81,32
MF336	72,62	70,66	72,42	74,54	73,23
MF236	68,66	76,38	74,87	73,26	72,29
MF136	71,15	68,45	72,01	71,43	69,84

Tableau 3: Pourcentages de β -carotène adsorbés par les échantillons MBIM à 75°C et à 95°C

MBIM (75°C)					
Masse (g)	0,25	0,5	0,75	1	1,5
MB533IM	82,80	85,66	86,55	85,29	84,84
MB493IM	74,34	82,51	85,12	89,78	85,53
MB466IM	72,13	81,53	87,13	83,86	81,04
MB2A6IM	79,93	85,74	91,83	90,44	84,39
MBIM (95°C)					
MB533IM	86,80	78,91	75,44	75,11	87,33
MB493IM	89,21	83,78	87,25	65,88	89,78
MB466IM	85,04	85,17	63,96	65,10	75,60
MB2A6IM	83,90	80,83	78,75	68,10	71,76

Tableau 4 : Pourcentages de β -carotène adsorbés par les échantillons MFIM à 75°C et à 95°C

MF (75°C)					
Masse (g)	0,25	0,5	0,75	1	1,5
MF493IM	77,69	68,94	86,43	70,62	91,50
MF436IM	66,94	68,70	70,25	68,45	75,44
MF336IM	65,84	73,52	64,45	63,30	89,99
MF236IM	81,12	68,12	68,49	75,19	73,88
MF136IM	67,23	74,74	63,18	63,18	89,62
MF (95°C)					
MF493IM	61,10	66,94	72,05	82,47	78,34
MF436IM	65,84	67,02	68,78	71,11	72,21
MF336IM	66,45	64,98	63,34	66,24	73,93
MF236IM	62,48	62,89	61,71	61,71	79,98
MF136IM	74,79	74,79	93,99	71,64	69,39

TABLE DES MATIERES

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
LISTE DES ABREVIATIONS	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE	4
I-1- Huile de palme	4
I-1-1- Le palmier à huile et ses fruits	4
I-1-2- Extraction et utilisation de l'huile de palme	5
I-1-3- Composition de l'huile de palme	5
I-1-3-1- Composants majeurs	5
I-1-3-2- Composants mineurs	6
a- Les caroténoïdes	7
b- Structure du β -carotène	7
I-1-4- Oxydation de l'huile de palme	8
I-1-4-1- Quelques types d'oxydation des huiles végétales	8
I-1-4-2- Conséquences de l'oxydation	9
I-1-5- Raffinage des huiles végétales	9
I-1-5-1- Définition	9
I-1-5-2- Etapes du raffinage	9
a- Dégommage	9
b- Neutralisation	10
c- Décoloration	10
d- Désodorisation	10
I-2- Argiles	10
I-2-1- Définition	10
I-2-2- Structure des argiles	11
I-2-2-1- Couche tétraédrique	11
I-2-2-2- Couche octaédrique	12
I-2-3- Classification des minéraux argileux	12

I-2-3-1- Minéraux phylliteux	13
a- Minéraux de type 1 : 1	13
b- Minéraux de type 2 : 1	13
c- Minéraux de type 2 :1 :1	13
I-2-3-2- Minéraux fibreux	14
I-2-3-3-Minéraux interstratifiés	14
I-2-4- Principaux minéraux argileux	14
I-2-4-1- Kaolinite	14
I-2-4-2- Illite	15
I-2-4-3- Smectites	15
I-2-4-4- Chlorites	16
I-2-5- Propriétés des argiles.....	16
I-2-5-1- Capacité d'échange cationique (CEC)	16
I-2-5-2- Surface spécifique	17
I-2-5-3- Charge de surface	17
I-3- Thé.....	18
I-3-1 Origine du Thé.....	18
I-3-2- Types de thé	18
I-3-3-Composition chimique du thé	19
I-4- Nanoparticules.....	20
I-4-1- Définition	20
I- 4-2- Formes des nanomatériaux.....	21
I-4-2-1- Nanofibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets	21
I-4-2-2- Nanofeuillets, nanoplaquettes	21
I-4-2-3- Matériaux nanostructurés	21
I-4-3- Types des nanoparticules	22
I-4-3-1- Nanoparticules à base de carbone	22
I-4-3-2- Nanoparticules à base de métaux	22
I-4-3-3- Nanoparticules d'oxyde métallique.....	22
I-4-3-4- Nanoparticules de céramiques.....	23
I-4-4- Méthode de synthèse	23
I-4-4-1- Méthode de synthèse ascendante (Bottom up).....	23
a- Dépôt chimique en phase vapeur	23
b- Filage.....	23
c- Méthode sol- gel (Chen et al 2001, Ijaz et al .2020).....	24

d- Synthèse biologique ou synthèse verte	24
I-4-4-2- Méthode de synthèse descendante (Top down).....	24
a- Méthode de décomposition thermique.....	25
b- Méthode de broyage à billes	25
c- Ablation au laser (Orleans 2003)	25
I-4-5- Mécanisme de réduction du thé en nanoparticules (Gottimukkala KSV 2017) .	25
I-5- Adsorption.....	26
I-5-1- Définition	26
I-5-2- Nature de l'adsorption.....	27
I-5-3- Types d'adsorption.....	27
I-5-3-1- Adsorption physique	27
I-5-3-2- Adsorption chimique	28
I-5-4- Facteurs influençant l'adsorption	28
I-5-4-1- Température	28
I-5-4-2- Potentiel d'hydrogène (pH).....	29
I-5-4-3- Surface spécifique de l'adsorbant	29
I-5-5- Types d'adsorbants.....	29
I-5-5-1- Charbons actifs.....	29
I-5-5-2- Gels de silice	30
I-5-5-3- Alumines activées	30
I-5-5-4- Zéolithes	30
I-5-5-5- Argiles	30
I-5-6- Isothermes d'adsorption	30
I-5-6-1- Types d'isothermes d'adsorption	31
I-5-6-2- Modélisation des isothermes d'adsorption.....	32
a- Modèle de Langmuir.....	33
a-1) Hypothèse.....	33
a-2) Equation	33
b- Modèle de Freundlich	34
c- Modèle de Temkin	34
I-5-7- Cinétique d'adsorption	35
I-5-7-1- Mécanisme d'adsorption	35
I-5-7-2- Modèles de la cinétique d'adsorption.....	36
a- Modèle cinétique pseudo premier ordre	36
b- Modèle cinétique pseudo second ordre.....	37

I-5-7-3- Modèle de diffusion intra particulaire	37
I-5-8- Thermodynamique d'adsorption	38
I-6- Conclusion.....	38
CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES	39
II-1- Matériel.....	39
II-2- Techniques expérimentales et Méthodes de calcul.....	40
II-2-1- Echantillonnage des argiles.....	40
II-2-2- Mesure du pH des argiles.....	40
II-2-3- Activation acide des argiles	40
II-2-4- Décoloration de l'huile de palme brute.....	41
II-2-5- Méthode d'obtention des nanoparticules de fer	41
II-2-6- Méthode d'imprégnation par les nanoparticules.....	41
II-3- Dénomination et indices d'iode des échantillons d'argiles utilisées	42
II-3-1-Dénomination des échantillons d'argiles utilisés.....	42
II-3-2-Indices d'iode des échantillons utilisés.....	43
II-3-3- Méthode de détermination de la capacité d'échange cationique	44
II-3-4- Méthode de détermination de l'indice d'iode	45
II-3-5- Détermination de Ce et de Qe.....	45
II-3-5-1-Courbe d'étalonnage d'une solution d'huile de palme	45
II-3-5-2- Obtention de Ce	46
II-3-5-3- Obtention de Qe	46
II-4- Méthodes physiques de caractérisation des argiles.....	47
II-4-1- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	47
II-4-2- La microscopie électronique à balayage (MEB).....	48
II-4-3- La diffraction des rayons X.....	49
II-4-4- La fluorescence X	50
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	51
III-1-Caractérisation des nanoparticules	51
III-1-1- Analyse par spectroscopie infrarouge.....	51
III-1-2- Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	52
III-1-3- Analyse par microscopie électronique à balayage.....	53
III-1-3-1- Diffraction des rayons X.....	53
III-1-3-2- Détermination de la taille des nanoparticules.....	54
III-1-3-3-Comparaison de la taille des nanoparticules de Fe.....	55
III-2- Caractérisation des argiles	55

III-2-1- Capacité d'échange cationique (CEC).....	55
III-2-2- Caractérisation des argiles par les méthodes physiques	56
III-2-2-1- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	56
a- Cas des échantillons MB et MF bruts	57
b- Cas des échantillons MB et MF.....	59
c- Cas des échantillons MBIM et MFIM	61
III-2-2-2- Analyse par fluorescence X.....	62
III-2-2-3- Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	63
a- Cas des échantillons bruts.....	63
b- Cas des échantillons MB et MF activés.....	64
c- Cas des échantillons MBIM et MFIM	65
III-2-2-4- Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	67
a- Cas des argiles brutes.....	67
b- Cas de l'échantillon MB493 imprégné	68
c- Cas des échantillons MF493 et MF493IM.....	68
III-3- Adsorption du β -carotène	69
III-3-1- Les isothermes d'adsorption du β -carotène	69
III-3-1-1- Cas des échantillons MB et MF.....	69
a- Cas des échantillons MB.....	69
b- Cas des échantillons MF	70
III-3-1-2- Cas des échantillons MBIM et MFIM.....	71
a- Cas des échantillons MBIM.....	71
b- Cas des échantillons MFIM	73
III-3-2- Détermination des paramètres d'adsorption par le modèle de Langmuir.....	74
III-3-2-1- Transformées linéaires.....	74
a- Cas des échantillons MB et MF à 75°C et 95°C.....	74
b- Cas des échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C	76
III-3-2-2- Facteur de séparation des échantillons MF, MBIM et MFIM.....	79
III-3-3- Détermination des paramètres d'adsorption par le modèle de Freundlich	80
III-3-3-1- Transformées linéaires.....	80
a- Cas des échantillons MB et MF à 75°C et 95°C.....	80
b- Cas des échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C	83
III-3-3-2- Mécanisme de fixation du β -carotène à la surface des adsorbants	85
III-3-4- Détermination des paramètres d'adsorption par le modèle de Temkin.....	87
III-3-4-1- Cas des échantillons MB et MF à 75°C et 95°C	87

III-3-4-2- Cas des échantillons MBIM et MFIM à 75°C et 95°C.....	89
III-3-5- Influence de la masse de l'adsorbant.....	91
III-3-5-1- Cas des échantillons MB et MF.....	92
III-3-5-2- Cas des échantillons MBIM et MFIM.....	93
III-3-6- La cinétique d'adsorption du β -carotène.....	94
III-3-6-1- Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact.....	95
III-3-6-2- Les modèles cinétiques.....	96
a- Le modèle cinétique pseudo premier ordre.....	96
b- Le modèle cinétique pseudo second ordre.....	98
c- Le modèle de diffusion intra particulaire.....	102
III-3-7- Effet de la température.....	106
III-3-7-1- Variation de la quantité adsorbée en fonction de la température.....	106
III-3-7-2- Grandeurs thermodynamiques.....	108
a- Cas des échantillons MB et MF.....	109
b- Cas des échantillons MBIM et MFIM.....	111
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	113
REFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	115
ANNEXES.....	130
TABLE DES MATIERES.....	139