

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'environnement

Intitulé du mémoire

Synthèse et application des matériaux bidimensionnels dans l'adsorption du bleu de méthylène

Présenté par :

Debiani Hadjer

Benhamza Soumaya

Encadré par :

Pr. Bouras Omar

Co-promotrice :

Mme. Benamor Hiba

Année universitaire

2020-2021

REMERCIEMENT

Avant tout, nous remercions ALLAH notre créateur de nos avoir donné le courage, la volonté et la force afin d'accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire 126 au niveau de département de génie des procédés de l'université Saad Dahleb à Blida.

Nous tenons à remercier particulièrement notre encadreur professeur BOURAS Omar pour avoir proposé le sujet et dirigé ce travail, il a toujours par sa modestie été à l'écoute ; très disponible qu'il veuille trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour ces conseils, sa gentillesse et sa patience son encouragement durant la réalisation de ce mémoire ainsi pour le temps précieux qu'il a bien voulu nous consacrer et sans lui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Nous nous remercions également :

Madame BENAMOR Hiba, pour son aides dans notre travail au laboratoire et tous ceux qui nous ont aidé et soutenus pendant l'accomplissement de ce travail

Nous tenons à remercier très vivement

Aux membres de jury Mr.Saoudi et Mme.M.Brahim pour avoir accepté d'examiner et juger notre travail de recherche

Et tous les enseignants de département de génie des procédés de l'université de Saad Dahleb Blida. A tous les membres des organismes extra- universitaire qui ont participé chacun pour sa part à la réalisation de ce mémoire.

On remercie spécialement tous nos collègues pour la bonne ambiance, qui a régné au sein de l'université

Enfin, nous nous remercions, tous nos amies et nos collègues, toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Leur respecte leur esprit solidaire.

*** Merci à ceux qui nous ont tout donné*

*Sans rien en retour ***

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma très chère mère

A mon cher père

Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments

Et la reconnaissance que je vous porte.

A mon très chers frère mounir et sa femme samar

Et leur enfants sadja et mohamed djoud

Merci pour tous ce que vous avais fait pour moi

A mon très chères sœur wafa et son mari abd rezak

Et leur enfants raghed et iyad

Que le bon dieu vous protège

A mon chéré fiancé et sa famille

Qui m'a toujours soutenu

A ma binôme soumia et sa famille

A tous ma famille

A mes chères copines meriem, hiba, malika, soumia, hanane,

A tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cités

DEBIANI Hadjer

Dédicace

Avec l'aide et la protection d'Allah s'est réalisé ce modeste travail

Je dédie ce travail :

A la personne qui m'importe le plus dans ce monde, ma source de force pour tenir jusqu'au bout, **ma Mère**. Elle qui a toujours été mon modèle et ma source d'inspiration. Ces conseils, sa présence et son encouragement tout au long de mes études.

A mon **chère Papa**, l'homme de ma vie, mon soutien moral, et celui qui est toujours sacrifier pour me voir heureuse.

A ma meilleur tante « **Nadia** » qui a toujours été à mes côtés, qui m'a aidé de toutes les manières possible.

A mes très chères frères : « **Abdelkrim et Mohamed** »

A ma chère sœur : « **Atika et son marie Rachid** »

A mon cousin **Billel Boumezoued** qui m'a toujours soutenue

Et A toute ma famille

A ma binôme **Hadjer** et sa famille

A mes meilleures copines « **Ikram, Hanane et Baya** »

A tous mes camarades de la classe de master 2 GE.

Je remercie enfin tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'accomplissement de ce travail

Et à tous ceux qui m'aiment et tous ceux qui ont cru en moi.

Benhamza Soumaya

Table des matières

Remerciement	
Dédicace	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Résumé	
Introduction générale -----	1
CHAPITRE 1 : Etude bibliographique -----	3
I. Partie I : Adsorption -----	3
I.1 Définition de l'adsorption -----	3
I.2 Types d'adsorption -----	3
I.2.1 Adsorption physique (ou physisorption) -----	3
I.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption) -----	3
I.3 Mécanisme d'adsorption d'un colorant -----	3
I.4 Adsorbants les plus utilisés -----	4
I.4.1 Principaux adsorbants industriels -----	4
II. Partie II : Les colorants -----	4
II.1 Historique -----	4
II.2 Définition -----	5
II.3 Classification des colorants -----	6
□ Classification chimique -----	6
III. Partie III : Les Phases MAX et leurs dérivés MXenes -----	9
III.1 Les matériaux bidimensionnels -----	9
III.2 Les Phases MAX -----	9
III.2.1 Historique des phases MAX -----	9

III.2.2	Définition des phases MAX	9
III.2.3	Structure cristallographique :	10
III.3	Les Mxenes	11
III.3.1	Définition des MXenes	11
III.3.2	Structure	12
III.3.3	Synthèse	13
III.3.4	Propriétés des MXenes	15
III.3.5	Application des MXènes dans l'environnement	15
III.3.6	Application des MXenes dans l'adsorption	15
CHAPITRE 2 : Partie expérimentale		17
Introduction		17
I.	Synthèse des phases MAX	17
I.1	Préparation de Ti_3AlC_2	17
I.1.1	Méthodes utilisées	17
I.2	Préparation de Cr_2AlC	18
I.2.1	Méthodes utilisées	18
II.	Synthèse des MXènes	18
II.1	Préparation de $Ti_3C_2T_X$	18
II.2	Préparation de Cr_2CT_X	19
II.2.1	Préparation de la solution du colorant	20
III.	Caractérisation des MXènes	20
III.1	Détermination de pH_{pzc}	20
III.2	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	22
III.3	Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	23
III.4	Spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible	24
IV.	Principaux facteurs influençant l'adsorption	25
IV.1	Cinétiques d'adsorption de BM sur les MXènes	25

IV.2	Isothermes d'adsorption	26
IV.3	Effet du pH	26
V.	Modélisation de l'adsorption	27
V.1	Modélisation des cinétiques d'adsorption	27
V.1.1	Modèles cinétiques	27
V.2	Modélisation des équilibres d'adsorption	28
V.2.1	Modèle de Freundlich	28
V.2.2	Modèle de Langmuir	29
CHAPITRE 3 : Résultats et discussions		30
I.	Caractérisation des phases MAX et des MXènes	30
I.1	La diffraction des rayons X	30
I.1.1	La phase Cr ₂ Alc et Cr ₂ CT _x	30
I.2	Propriétés acido-basiques de surface (pH _{pzc})	32
I.3	Etude de l'adsorption du MB en system batch	33
I.4	Modélisation des cinétiques d'adsorption	34
I.5	Modélisation des équilibres d'adsorption	36
I.5.1	Isotherme de Langmuir	36
I.5.2	Isotherme de Freundlich	37
I.6	Effet de pH sur l'adsorption	38
Conclusion générale		40
Références		41

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Tableau 2 : Conditions d'obtention de différents MXènes par traitement HF

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

Tableau 4: Valeurs expérimentales des pH_{pzc} des différentes MXènes.

Tableau 5 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de MB sur les différents MXènes

Tableau 6 : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiées

Liste des figures

Figure 1 : Tableau périodique des éléments mettant en évidence les éléments M, A, et X - désignés respectivement par le jaune, le bleu et le noir qui ont été rapportés dans les phases MAX (non exhaustif). Les carrés à moitié remplis indiquent les éléments M (jaune) ou A (bleu) qui n'ont été signalés que dans des solutions solides ou des phases MAX quaternaires ordonnées.

Figure 2 : Les trois mailles élémentaires des trois structures (211, 312 et 413) des phases MAX.

Figure 3 : Différentes structures MXenes

Figure 4 : Synthèse de MXene à partir des phases MAX correspondantes : l'utilisation de phases MAX de différentes séquences d'empilement ($n=1, 2$ ou 3) permet de modifier l'épaisseur du feuillet 2D obtenu.

Figure 5 : Photographie numérique montrant la poudre de (MAX) compactée

Figure 6 : Illustration de la synthèse de MXene à partir de la phase MAX

Figure 7: Illustration de la synthèse de MXene type (Cr_2CT_x)

Figure 8 : Courbe d'étalonnage de bleu méthylène

Figure 9: Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte.

Figure 10: Diffractomètre de Rayons X, PanalyticalX'pert Pro, D8, CRTI, Chéraga.

Figure 11 : schéma représentatif du spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700

Figure 12: Analyse DRX de la phase MAX « Cr_2AlC » et MXene « Cr_2CT_x »

Figure 13: analyse DRX de la phase MAX « Ti_3AlC_2 » et MXene « $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ »

Figure 14 : Courbes potentiométriques de Cr_2CT_x

Figure 15 : Courbes potentiométriques de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Figure 16 : Cinétiques d'adsorption de colorant MB sur le charbon actif, le MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ et Cr_2CT_x)

Figure 17: Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre pour le MB sur les différents MXènes.

Figure 18 : Effet de pH sur l'adsorption de MB sur les MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ et Cr_2CT_x)

Figure 19 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de bleu de méthylène.

Figure 20 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de bleu de méthylène.

Liste des abréviations

C₀ : concentration initiale.

Co : cobalt.

Cu : cuivre.

DRX : diffraction des rayons X.

g : gramme.

h : heure.

HF : acide fluorhydrique.

IR : spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

KBr : bromure de potassium.

m : masse.

MB : bleu de méthylène.

min : minute.

ml : millilitre.

mm : millimètre.

MPa : mégapascal.

Ni : nickel.

pH : potentiel d'hydrogène.

pH_{pzc} : point de charge nulle.

Pt : platine.

T : température.

US : ultrasons.

UV : spectroscopie d'adsorption UV-Visible.

V : volume.

2D : les matériaux bidimensionnels.

°C : degrés celsius.

λ_{\max} : la longueur d'onde maximale.

Résumé

Les carbures et nitrures métalliques bidimensionnels (MXenes) ont attiré une attention croissante, ont été utilisés comme principaux adsorbants pour éliminer les colorants synthétiques des eaux usées modèles. Dans cette étude, nous sommes proposées d'appliquer le procédé d'adsorption de bleu de méthylène sur les MXenes $Ti_3C_2T_x$ et Cr_2CT_x . Pour étudier les propriétés physico-chimiques des adsorbants utilisés, nous avons effectué plusieurs caractérisations en utilisant la diffraction des rayons X sur poudre, et un analyseur de potentiel zêta.

La capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres (pH, Température, concentration, temps).

Différents modèles de cinétiques (pseudo-premier et seconds ordres) et isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) sont appliqués pour l'évaluation de la capacité des matériaux étudiés à adsorber les colorants.

Nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption est d'ordre 2. Les isothermes sont bien décrites par le modèle de Langmuir, les paramètres thermodynamiques obtenus indiquant que l'adsorption est spontanée.

Les mots clés : adsorption, MXene, $Ti_3C_2T_x$, Cr_2CT_x bleu de méthylène.

Abstract

Two-dimensional metal carbides and nitrides (MXenes) have attracted increasing attention and have been used as the main adsorbents for the removal of synthetic dyes from model wastewaters. In this study, we propose to apply the methylene blue adsorption process on MXenes $Ti_3C_2T_x$ and Cr_2CT_x . To study the physico-chemical properties of the adsorbents used, we carried out several characterisations using X-ray powder diffraction and a zeta potential analyser.

The adsorption capacity is influenced by various parameters (pH, temperature, concentration, time).

Different kinetic models (pseudo-first and second order) and adsorption isotherms (Langmuir and Freundlich) are applied to evaluate the capacity of the studied materials to adsorb the dyes.

We can conclude that the adsorption kinetics is of order 2. The isotherms are well described by the Langmuir model, the thermodynamic parameters obtained indicating that the adsorption is spontaneous.

Keywords : Adsorption, MXene, $Ti_3C_2T_x$, Cr_2CT_x , Methylene blue.

الملخص

اكتسبت الكريبيدات المعدنية ثنائية الأبعاد والنتريد (ماكسين) اهتمامًا متزايدًا، وقد تم استخدامها كميزات أولية لإزالة الأصباغ الاصطناعية من مياه الصرف الصحي النموذجية. في هذه الدراسة، نقترح تطبيق عملية امتصاص أزرق الميثيلين على MXene ($Ti_3C_2T_x$, Cr_2CT_x).

قمنا بدراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لهذه المواد الطبيعية باستعمال التقنيات التالية:

DRX, pH_{pzc},

ودرسنا عدة عوامل مؤثرة على الامتصاص من بينها الزمن-الحرارة-التركيز-وسط التفاعل.

قمنا بحساب ثابت السرعة بتطبيق القانون الأول والقانون الثاني.

ولتحديد نوعية وقدرة الامتصاص طبقنا خط التحوار للوقمير وفراند لش والناتج المتحصل عليها للوقمير هي الاحسن.

بعد حساب العوامل التارموديناميكية وجدنا نموذج الامتصاص تلقائي وماص للحرارة.

مفتاح الكلمة: الامتصاص، أزرق الميثيلين، ماكسين

Introduction générale

Les rejets industriels contenant des produits toxiques sont devenus très préoccupants ce qui a provoqué une large prise de conscience et conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées [1]. Malgré l'amélioration continue des procédés ou des comportements humains, les techniques de traitement des pollutions inévitables se heurtent encore à des difficultés car il n'existe pas de méthodes universelles de traitement.

Parmi les effluents aqueux, ceux contenant des colorants, une fois dissout dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car la grande majorité des colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradables [2] et qui posent des difficultés technologiques spécifiques.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt.

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions et la filtration sur membrane. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés [3, 4].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. L'application de la technique d'adsorption pour le traitement des colorants est très ancienne et reste la technique la plus répandue vue les avantages qu'elle présente par rapport aux autres techniques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, beaucoup de chercheurs ont montré un grand intérêt pour les matériaux bidimensionnels comme le graphène, les MXènes...etc. vue leurs qualités physico-chimiques, comme une alternative prometteuse afin de remplacer le charbon actif. Parmi ces matériaux le $Ti_3C_2T_x$ le Cr_2CT_x qui sont de nouveaux matériaux découverts récemment (le Cr_2CT_x est

découverte en 2020) ces deux derniers ont été utilisés dans d'autres domaines au début mais vu leurs qualités d'adsorbant, nous allons dans ce travail étudier le Cr_2CT_x autant que possible adsorbant puis le comparer avec $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ qui a déjà présenté des résultats assez efficaces dans la littérature.

Pour que l'utilisation de ces adsorbants devienne plus effective, les recherches se sont orientées vers l'étude des mécanismes régissant la fixation des molécules de colorants sur les grains (fibres) des adsorbants. Il est évident que l'interaction entre les colorants et ces adsorbants dépend du type de groupements réactifs sur la molécule du colorant, ainsi que les fonctions de surface que renferme le solide.

Dans le présent travail, nous sommes principalement intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les MXènes, qui sont un adsorbant bidimensionnel. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : pH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant, température.

Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'adsorption et les types d'adsorption, ainsi que ses principales applications sont abordées particulièrement détaillées, les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption sont abordées ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentés et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués.

Dans le deuxième chapitre, nous allons présenter les différents produits chimiques, le matériel et les procédures mises en œuvre ainsi que les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées pour la préparation des adsorbants.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus ainsi qu'à leurs discussions.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives.

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique

I. Partie I : Adsorption

I.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide, c'est-à-dire entre l'adsorbat (soluté) et l'adsorbant (solide). C'est une opération physique de séparation des mélanges qui permet l'élimination d'une substance par une autre de la phase dans laquelle elle se trouve [5].

Quantitativement l'adsorption est définie comme étant le passage d'espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état dissout à l'état adsorbé. Le processus inverse est la désorption [6].

I.2 Types d'adsorption

On peut distinguer deux types d'adsorption :

I.2.1 Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique ou de « Van der Waals » est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée [5].

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [7].

I.2.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par des températures élevées [8].

I.3 Mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répandu dans l'élimination des polluants inorganiques et/ou organiques tels que les colorants [9, 10].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert

de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

Diffusion externe : Elle correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

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

Diffusion de la surface au contact des sites actifs : Elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

I.4 Adsorbants les plus utilisés

Un bon adsorbant doit avoir les propriétés suivantes :

- Une haute capacité d'adsorption
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration
- Une sélectivité élevée
- Une aptitude à être facilement régénéré et utiliser de nouveau
- Une grande inertie chimique
- Un prix peu élevé

I.4.1 Principaux adsorbants industriels

Les principaux adsorbants industriels sont : [11, 12].

- Les argiles et terre décolorantes :
- Les gels de silice
- L'alumine et bauxite activées
- Les tamis moléculaires
- Le charbon actif
- Le noir animal (obtenu par la carbonisation d'os)

II. Partie II : Les colorants

II.1 Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858 ;Aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a

nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and colorists » (UK) et par «American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles que leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [13].

II.2 Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée. Le tableau 3 représente les groupes chromophores et auxochromes [13, 14, 15, 16].

Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N)	Amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino - NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino - N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H
Méthine (-CH=, -CR=)	Iodi (I ⁻)
Azométhine (-CH=NH)	Bromo (Br ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Chloro (Cl ⁻)

II.3 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects [17] :

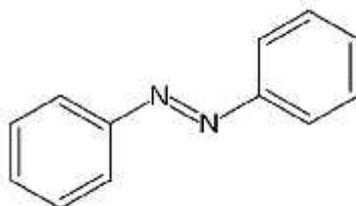
La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore. La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

❖ Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [18], on peut citer les colorants suivants :

➤ Les colorants azoïques

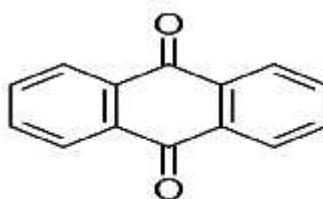
Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo.



Azobenzène

➤ Les colorants anthraquinoniques

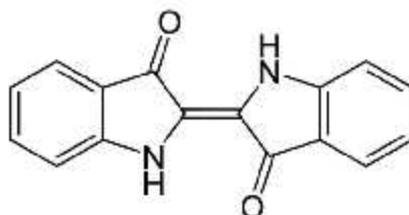
D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



Anthraquinone

➤ Les colorants indigoïdes

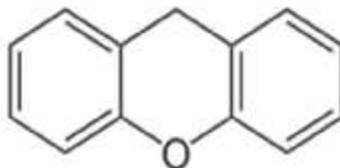
Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent un changement de coloration pouvant aller de l'orange au turquoise etc...



Indigo

➤ Les colorants xanthènes

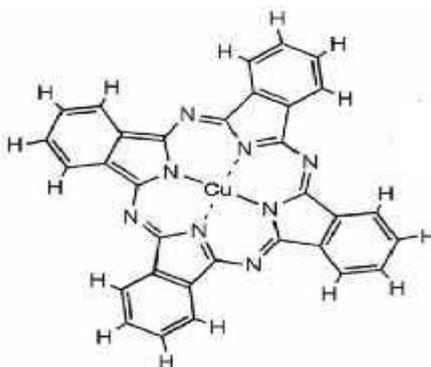
Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulements pour des rivières souterraines.



xanthène

➤ Les phtalocyanines

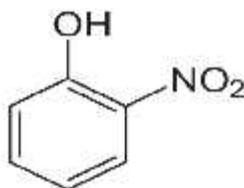
Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...).



Pigment synthétique

➤ **Les colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes amines).

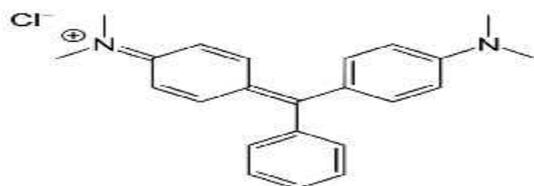


Ortho nitrophénol

➤ **Les colorants triphénylméthanés**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérive toute une série de matières colorantes.



Vert Basique

III. Partie III : Les Phases MAX et leurs dérivés MXenes

III.1 Les matériaux bidimensionnels

La particularité principale du matériau 2D est que tous ses atomes se trouvent dans la couche superficielle. En chimie et en cristallographie cela signifie que chaque élément de surface du matériau possède une multitude de liaisons libres ou non compensées (en suspens). Cela explique l'activité chimique accrue de tels matériaux, ainsi que la différence de propriétés par rapport à l'état massif. Les liaisons libres offrent la possibilité de changer leurs fonctions grâce à la modification de la superficie.

Le matériau bidimensionnel le plus connu est le graphène, sa découverte en 2010 a été récompensée par le prix Nobel de physique. Le graphène affiche des indices élevés de conductivité électrique et thermique, et il est suffisamment résistant à l'extension. Dans le même temps, il forme des plis et il est instable en tant que couche suspendue libre à part.

III.2 Les Phases MAX

III.2.1 Historique des phases MAX

Les phases MAX appartiennent à un groupe de matériaux découverts en 1960 par le groupe de recherche dirigé par Hans Nowotny [19]. Ce sont des carbures et nitrures ternaires dont les propriétés remarquables n'ont réellement été découvertes que trente ans plus tard, dans les années 90, par l'équipe du professeur M.W Barsoum de l'université de Drexel(Philadelphie) qui entreprit la synthèse et la caractérisation systématique d'un grand nombre de ces composés [20]. Depuis cette thématique s'est largement développée à l'échelle internationale et porte aussi bien sur la synthèse, l'étude des propriétés, l'étude de la structure électronique, que sur la prédiction théorique de nouvelles phases MAX. Cette partie sera organisée de la manière suivante : en premier lieu, une présentation de la structure cristallographique des phases MAX sera réalisée, puis, dans un second temps, les différents procédés de synthèse seront décrits avant de finir par la description de la structure électronique.

III.2.2 Définition des phases MAX

Les phases MAX sont des matériaux nanolamellaires classés avec les céramiques qui sont tiré à partir de leur formule chimique. $M_{n+1}AX_n$, où M représente un métal de transition, A est un élément du groupe A (colonnes 3, et 4) du tableau périodique, et X représente le carbone ou bien l'azote.

monoatomiques de l'élément A et de plans plus complexes formés à partir des éléments M et X, où les atomes X remplissent les sites octaédriques entre les atomes M (M6X). Les éléments A sont situés au centre des prismes trigonaux qui sont plus grands que les sites octaédriques M6X. La principale différence entre les structures 211, 312 et 413 est le nombre de couches M séparant les monocouches A : deux couches pour la série 211, trois pour la série 312, et quatre pour la série 413. Les rapports A/M sont de 0,5, 0,33 et 0,25 pour les structures 211, 312 et 413, respectivement. Cette différence est cruciale et fondamentale pour comprendre les propriétés des phases MAX en général, et leurs propriétés mécaniques en particulier [21].

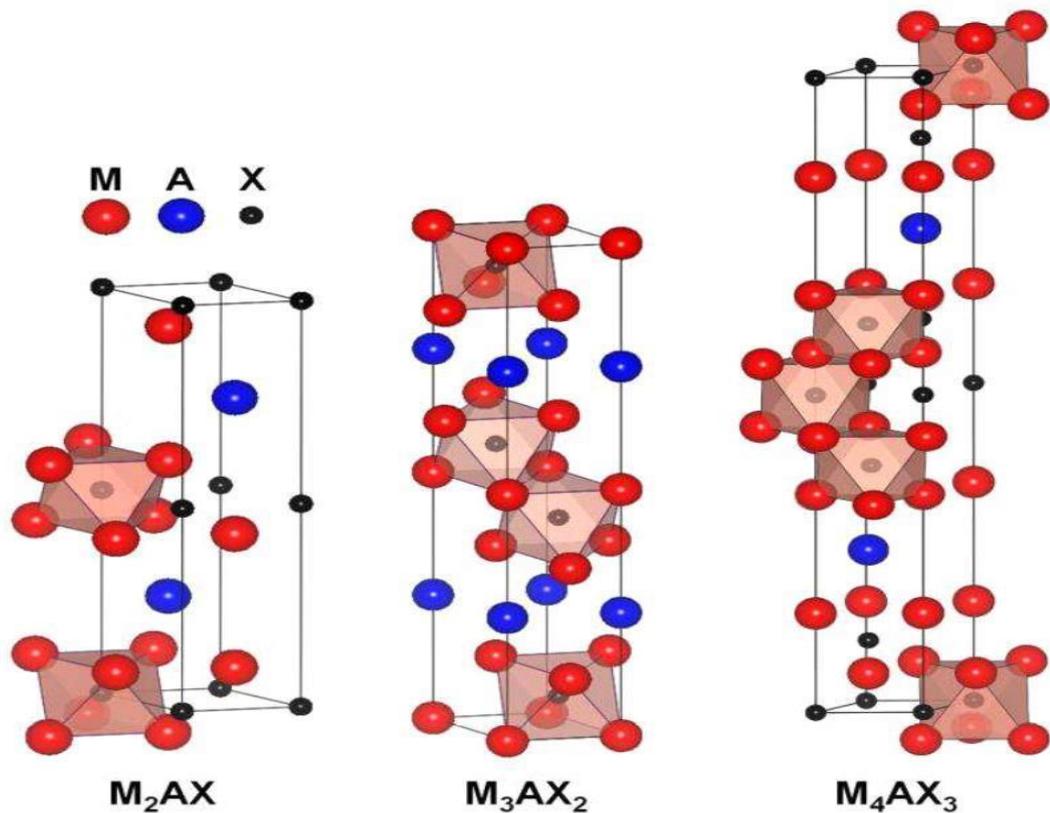


Figure 2 : Les trois mailles élémentaires des trois structures (211, 312 et 413) des phases MAX.

III.3 Les Mxenes

III.3.1 Définition des MXenes

En 2011 Naguib et al. [22], rapportent la synthèse d'un nouveau matériau 2D obtenu après l'immersion d'une poudre de Ti_3AlC_2 dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) dosée à 50%. Ce traitement chimique a pour conséquence d'éliminer l'élément A de la phase MAX tout en préservant la structure des couches MX. Le résultat est un empilement de

feuillets 2D de carbures de titane (Ti_3C_2) passivés par des terminaisons de surface T résultant du traitement chimique. Ces terminaisons de surface peuvent être du type OH, O ou F. Ils baptisent cette nouvelle famille de matériaux MXène par analogie aux phases MAX et au graphène. La composition chimique générale de ces matériaux est $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_n$ et dans le cas du Ti_3AlC_2 , le MXène correspondant est $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$.

III.3.2 Structure

Les simulations computationnelles sont largement utilisées pour comprendre les structures des MXènes et pour mettre en évidence de nouveaux composés stables possibles, aidant ainsi les développements expérimentaux [23, 24, 25]. Grâce à ces études, il a été indiqué que les MXènes peuvent être trouvés dans six structures possibles :

- ❖ des éléments mono-M (par exemple $\text{Ti}_2\text{CeNb}_4\text{C}_3$),
- ❖ des solutions solides, telles que $(\text{Ti},\text{V})_3\text{C}_2$ et $(\text{Cr},\text{V})_3\text{C}_2$;
- ❖ des éléments doubles ordonnés hors du plan, dans lesquels un métal de transition occupe les couches externes (généralement Cr et Mo [26, 27]), tandis que les couches centrales sont remplies par un autre métal (par ex, Nb et Ta), par exemple les MXènes Mo_2TiC_2 et $\text{Mo}_2\text{Ti}_2\text{C}_3$ [28];
- ❖ éléments double-M ordonnés dans le plan, dans lesquels les différents éléments M sont ordonnés dans le plan basal, comme $(\text{Mo}_{2/3}\text{Y}_{1/3})_2\text{AlC}$ [29] ; vacants ordonnés, par exemple $\text{Mo}_{1.33}\text{CT}_x$ [30] et $\text{W}_{1.33}\text{CT}_x$ [31]) et vacants distribués de manière aléatoire ($\text{Nb}_{1.33}\text{CT}_x$ [32]). Des représentations schématiques des structures MXènes sont montrées dans **la figure 10**

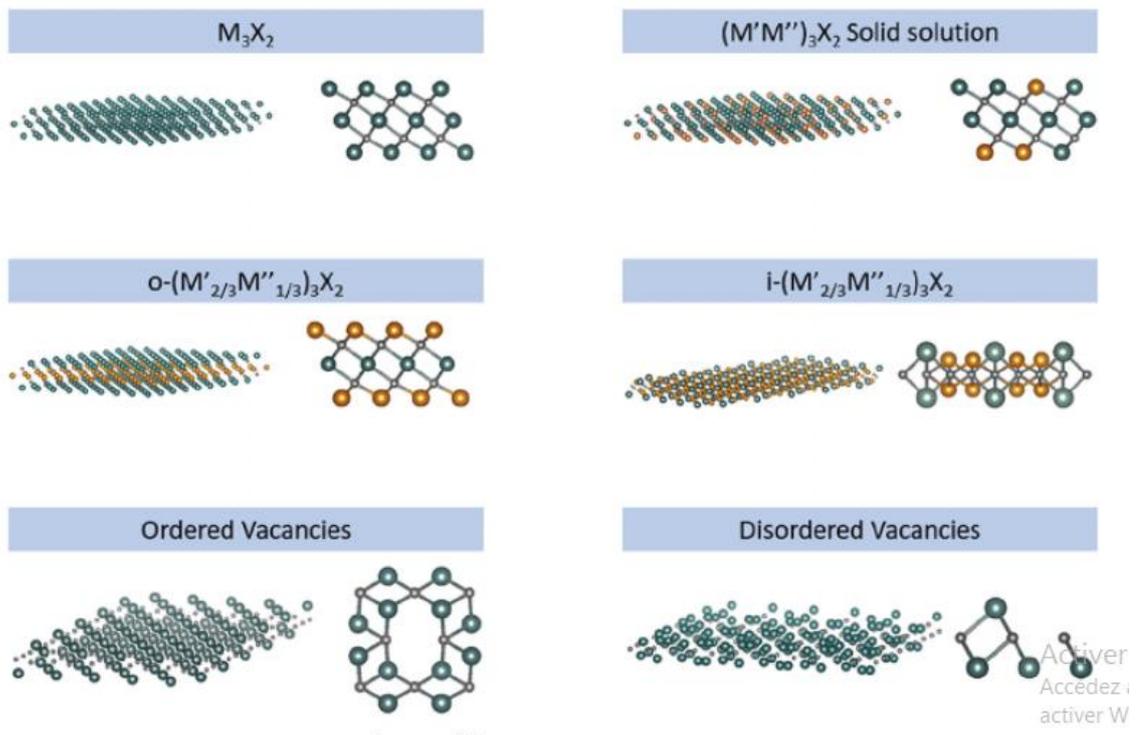


Figure 3 : Différentes structures MXenes

III.3.3 Synthèse

Le procédé utilisé à l'origine pour la synthèse de MXenes est une immersion de poudre de phase MAX dans une solution de HF concentrée pour éliminer l'élément A. Par la suite, d'autres traitements ont été utilisés afin d'améliorer la qualité des MXenes obtenus et de pallier l'utilisation de HF concentré dont la manipulation est complexe. Les échantillons obtenus sont des ensembles de feuillets, liés par des interactions faibles de type hydrogène ou Van der Waals du fait de la présence des groupes de surface.

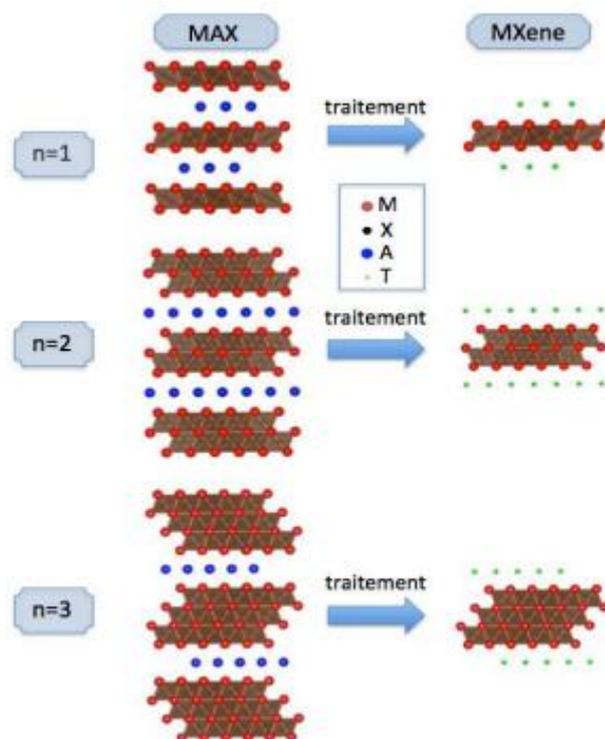


Figure 4 : Synthèse de MXene à partir des phases MAX correspondantes : l'utilisation de phases MAX de différentes séquences d'empilement (n=1, 2 ou 3) permet de modifier l'épaisseur du feuillet 2D obtenu.

Les paramètres clés de la synthèse sont le temps de traitement, la concentration et la température. De plus, certains paramètres jouent un rôle très important indépendamment de la nature de la phase MAX, comme par exemple, la taille des particules. En effet, la taille des grains de poudre a une grande influence sur le temps de traitement [33]. Ainsi, la synthèse de MXene par HF consiste à utiliser des poudres de taille homogène et à ajuster le temps de traitement ainsi que la concentration de HF. L'ensemble des temps de traitement et des concentrations utilisées est présenté dans le tableau 1, la taille des particules étant de l'ordre de quelques dizaines de micron et la température de synthèse de 30 à 80 °C.

Tableau 2 : Conditions d'obtention de différents MXenes par traitement HF [24]

MXene	% HF	Temps(H)
Ti ₂ C	10	10
Ti ₃ C ₂	50	2
Ta ₄ C ₃	50	72
Ti ₃ CN	30	18
Nb ₂ C	50	90
V ₂ C	50	90

III.3.4 Propriétés des MXenes

Un grand nombre des propriétés des MXenes ont été étudiées, comme par exemple les propriétés électroniques [34], diélectriques [35, 36], magnétiques [37], élastiques [38], thermoélectriques [39], ou optiques [40]. En outre, les MXene ont un grand potentiel dans le stockage d'énergie [41, 42, 43, 44, 45], la lubrification, le renforcement des composites, la catalyse [46, 47]. Le MXène peut être utilisé comme adsorbant pour éliminer les polluants organiques en raison de ses propriétés physico-chimiques, à savoir : une surface théorique élevée, une stabilité chimique, une conductivité métallique, une hydrophilie, une structure fine et une chimie accordable [48]. L'objectif de cette partie est donc de présenter les principales propriétés des MXenes étudiées à ce jour.

III.3.5 Application des MXènes dans l'environnement

Les composés MXènes en raison de leurs bonnes stabilités structurelles et chimique, leurs surfaces hydrophiles, conductivités électriques exceptionnelles, nature respectueuse de l'environnement, sont aujourd'hui développés étudiés à différentes fins [49, 50]. Les composés MAX, comme les matériaux 2D, ont montré une grande variété d'applications dans l'industrie avec des propriétés intéressantes. Ils sont utilisés dans des domaines tels que les captures chimiques et biologiques [51, 52, 53], l'activité biologique et antibactérienne [51, 54], et les membranes pour le traitement de l'eau [55], élimination des métaux lourds, les applications photocatalytiques, purification de l'eau, et l'adsorption.

III.3.6 Application des MXenes dans l'adsorption

A. Les cations métalliques

La pollution par les métaux lourds dans l'environnement, notamment dans l'eau potable et d'autres sources, constitue un grave problème. Ces dernières décennies, le traitement par adsorption a attiré beaucoup d'attention en raison de son coût approprié et de sa simplicité d'utilisation. Par rapport aux autres contreparties de sorption, les matériaux bidimensionnels (2D) ont deux vertus évidentes, de grandes surfaces et des sites actifs abondants. Ces matériaux 2D sont devenus des adsorbants idéaux pour le traitement des eaux.

matériaux	polluants	Références
Ti ₃ C ₂ T _x	Baryum	[56]
Alk-MXène	Plomb (II)	[57]
Ti ₃ C ₂ T _x	cuivre	[58]
DL-MXène	Cuivre(II)	[59]
Ti ₃ C ₂ T _x -FeO ₂	Mercure(II)	[60]
MGMX		
Ti ₃ C ₂ T _x	Chrome (VI)	[61]

B. Les polluants organiques

Il existe plusieurs matériaux pour l'élimination des colorants dans les eaux potables et les eaux usées par adsorption comme le graphène, les matériaux 2D, les cendres volantes...etc. parmi ces matériaux le Ti₃C₂T_x qui présentant une capacité d'adsorption et une efficacité d'adsorption élevée sont étudiés pour le contrôle de la pollution par les colorants.

En 2014 O.Mashtalir et al. Ils ont utilisés MXène de type Ti₃C₂T_x dans l'adsorption du MB et AB80, les résultats on montre que la capacité d'adsorption du MB est 39 mg/g [62].

Ensuite en 2018 Zheng Wei et al. ont étudiés la modification du MXène par inter alcalin pour augmenter l'espacement entre les couches de Ti₃C₂T_x et pour accorder ses groupes fonctionnels de surface [63].

Après en 2019 Byung-Moon Jun et al. ont utilisés le MXène et le MOF dans l'adsorption de MB et AB80 dans les eaux usées, les résultats montre que la capacité d'adsorption de MB est 140mg/g et 200mg/g pour AB80. Donc le MXène et le MOF sont des adsorbants économique et pratique pour le traitement des eaux usées contenant des polluants organiques [64].

En 2020 Chong Cai et al. ont étudiés un nouveau matériau composite à base de MXène (PA-MXène) pour une adsorption efficace des colorants (MB et RhB) dans le traitement des eaux usées, les résultats montre que la capacité d'adsorption de MB et RhB est élevée ce qui indique que le PA-MXène pourrait être un matériau adsorbant potentiel dans le domaine de l'environnement et dans le traitement des eaux usées [65].

Aussi en 2020 Byung-Moon Jun et al. Ils ont utilisés le MXène Ti₃C₂T_x assisté par ultrasons(US) comme adsorbant sélectif pour le traitement des colorants synthétiques dans les eaux usées, les résultats montrent que la capacité d'adsorption par US est meilleure [66].

CHAPITRE 2 : Partie expérimentale

Introduction

L'objectif principal de cette présente étude est de préparer des matériaux bidimensionnels Ti_3C_2Tx et Cr_2CTx .

Ces matériaux bidimensionnels sont synthétisés à partir des phases MAX (Ti_3AlC_2 et Cr_2AlC). Ce chapitre aborde donc les protocoles utilisés pour caractériser ces matériaux 2D, ainsi que la technique d'élimination de MB en étudiant les cinétiques et isothermes.

Une modélisation est aussi effectuée par emploi de quelques modèles théoriques classique pour décrire les résultats expérimentaux.

I. Synthèse des phases MAX

I.1 Préparation de Ti_3AlC_2

I.1.1 Méthodes utilisées [Hiba Benamor]

Les poudres utilisées dans ce travail sont à base de Ti, Tic, Al avec des stœchiométries de {1 : 2 : 1} et 0,2 mole de Sn, Ces poudres ont été homogénéisées pendant 24h à l'aide des billes en acier.

La poudre finale a été pressée à froid dans un moule en acier à 20 MPa pour former des compacts d'un diamètre de 20 mm et d'une hauteur d'environ 5 mm.

L'échantillon compacté a (figure 1) été placé dans un creuset en alumine.

Les échantillons ont été chauffés dans un four sous vide à une température de 800 °C à une vitesse de chauffe de 20 °C min⁻¹ puis chauffés à une vitesse de 5 °C min⁻¹ avec un temps de 1 h à 1400 °C.



Figure 5 : Photographie numérique montrant la poudre de (MAX) compactée

I.2 Préparation de Cr₂AlC

I.2.1 Méthodes utilisées

Les échantillons de Cr₂AlC ont été préparés par frittage sans pression d'Al (taille de particule : -300 mesh, pureté de 99,5 %), Cr (taille de particule : -300 mesh, pureté de 99,5 %) et C (taille de particule : -300 mesh, pureté de 99 %) poudres avec un rapport molaire de {Cr =2, Al=1, C=1}.

Les poudres de départ ont été mélangées pendant 24 h, puis pressées à froid dans un moule en acier inoxydable à 20 MPa pour former des compacts d'un diamètre de 20 mm et d'une hauteur d'environ 5 mm.

Les compacts ont été placés dans un creuset en alumine et les échantillons ont été chauffés dans un four sous vide pendant 1h à 1300°C.

II. Synthèse des MXènes

II.1 Préparation de Ti₃C₂T_x [Hiba Benamor]

La préparation de ce matériau Ti₃C₂T_x nécessite d'effectuer successivement les opérations suivantes :

- ✓ Prendre 3g de Ti₃AlC₂ (MAX) avec 20ml de l'acide fluorhydrique 40%.
- ✓ L'ensemble est agité pendant 24h.
- ✓ Le résultat a ensuite été lavé par l'eau distillée, jusqu'à ce que le pH atteigne 6.
- ✓ Le produit final a été séché dans une étuve à vide à 50 C pendant 24.

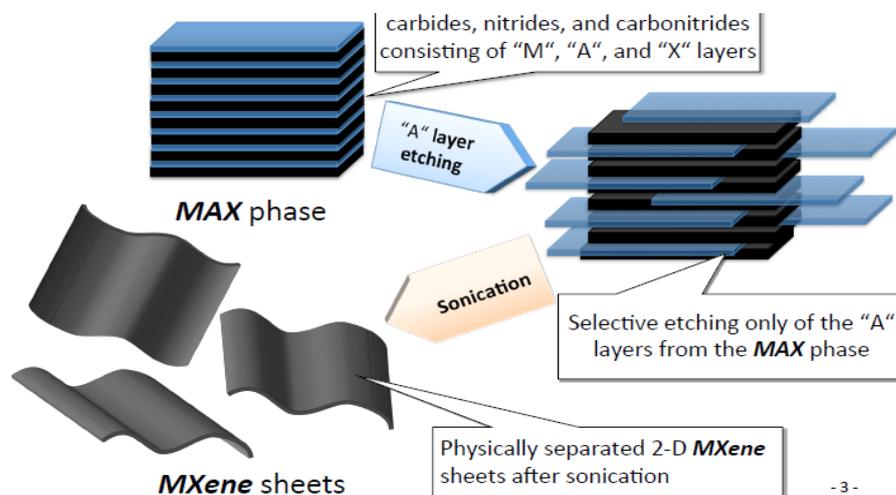


Figure 6 : Illustration de la synthèse de MXene à partir de la phase MAX

II.2 Préparation de Cr₂CT_x [Hiba Benamor]

Dans ce travail nous avons suivi la méthode de Bhuvaneswari Soundiraraju [67] selon les opérations suivantes :

Une masse de 1 g de Cr₂AlC a été immergé dans une solution de chlorure ferrique (FeCl₃) préparée avec 1,15 g de FeCl₃ dans 10 ml d'eau déminéralisée suivi d'une sonication pendant 5 min.

De l'acide tartrique dissous dans 10 mL d'eau désionisée ajouté au mélange suivi d'une sonication pendant 3 h dans l'obscurité.

Au bout de 3h, le mélange est centrifugé 5 min à 3500 rpm et le surnageant est éliminé.

Le sédiment obtenu prélavé avec de l'acide tartrique (5 mL de solution d'acide tartrique à 4 %) suivi d'une centrifugation.

Ce processus d'addition d'acide tartrique et de centrifugation a été répété quatre fois, suivi d'un lavage à l'eau désionisée jusqu'à ce que le surnageant atteigne un pH neutre. Le sédiment ainsi obtenu après lavage à l'eau a été filtré sous vide et séché sous vide à 70°C pendant 0,5 h pour obtenir ML-Cr₂CT_x.

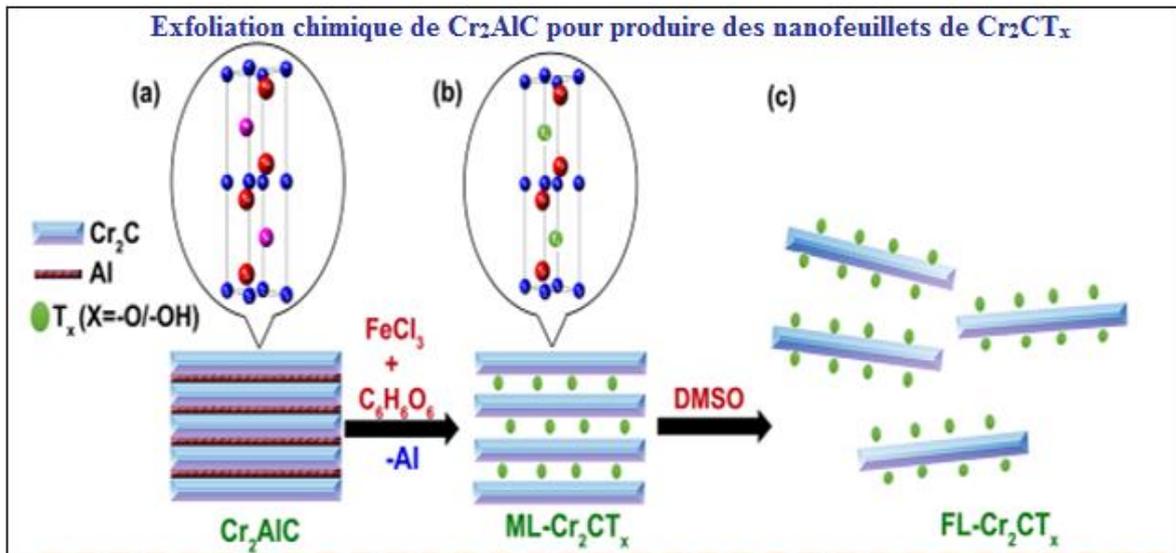


Figure 7: Illustration de la synthèse de MXene type (Cr₂CT_x)

II.2.1 Préparation de la solution du colorant

Les solutions utilisées sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités, dans des flacons teintés ou sombres.

La méthode utilisée pour établir la courbe d'étalonnage de bleu méthylène consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration (1 g.L^{-1}) à partir de laquelle plusieurs solutions filles de concentrations bien déterminées (allant de 2 à 100 mg.L^{-1}) au même pH sont préparées par dilutions successives.

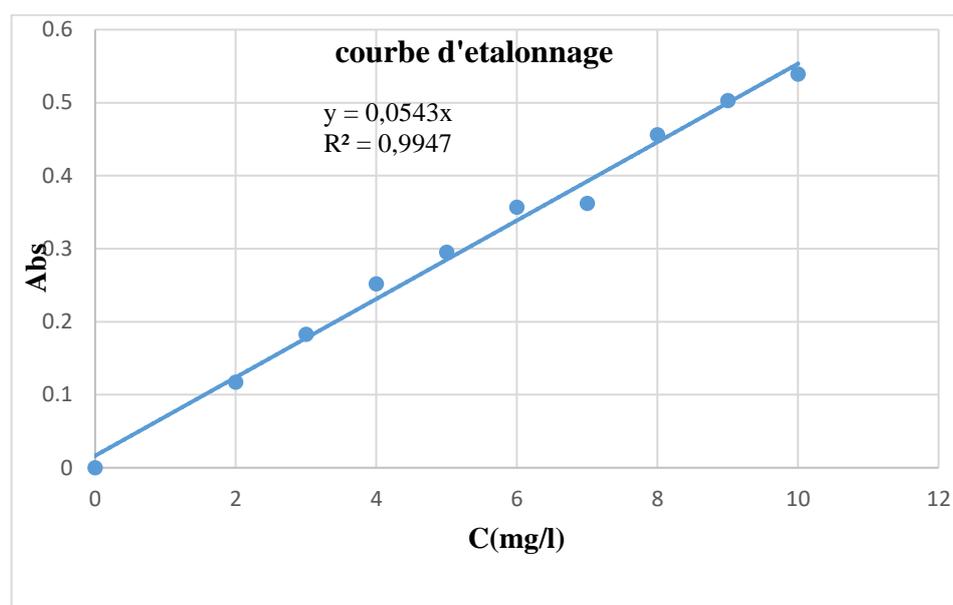


Figure 8 : Courbe d'étalonnage de bleu méthylène

III. Caractérisation des MXènes

III.1 Détermination de pH_{pzc}

Les propriétés acido-basiques des MXènes ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm [68].

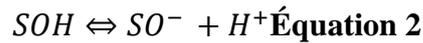
Le titrage est réalisé à l'aide d'acide nitrique HNO_3 ($0,01 \text{ M}$) et d'hydroxyde de sodium NaOH ($0,01 \text{ M}$).

La solution à titrer (100 ml d'eau distillée contenant $0,5 \text{ g}$ de MXène) est dosé ensuite par HNO_3 ou NaOH . Le suivi du pH a été effectué à l'aide d'un pH-mètre (Hanna HI pH-211).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexations de surface. Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et

Chapman, montre que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acidobasiques de surface.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères [69, 70] :



Avec :

$$KA1 = [H^+]. [SOH]/[S - OH_2^+] \text{Équation 3} \quad KA2 = [H^+]. [SO^-]/[S - OH] \text{Équation 4}$$

Le nombre total de sites de surface :

$$[S]_{tot} = [S - OH_2^+] + [S - OH] + [S - O^-] \text{Équation 5}$$

Il est alors possible de déterminer le pH_{pzc} qui est le pH pour lequel la charge du solide est globalement nulle.

$$pH_{pzc} = 1/2 (pka1 + pka2) \text{Équation 6}$$

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

$$Q_s = \frac{(C_a - C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \text{Équation 7}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_s : Charge de surface en mol.g⁻¹.

C_a : Concentration d'acide ajoutée en mol.L⁻¹.

C_b : Concentration de base ajoutée en mol.L⁻¹.

m : Prise d'essai en g.

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

$$Q_s = \frac{(C_a + [OH^-] - [H^+])}{m} \text{Équation 8}$$

$$Q_s = \frac{(-C_b + [OH^-] - [H^+])}{m} \text{Équation 9}$$

On peut donc obtenir la charge moyenne de surface du solide en fonction du pH [71].

III.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X abrégé DRX, est une technique d'identification de phases présentes dans un matériau donné. Le rayonnement électromagnétique des rayons X dont les longueurs d'onde sont collectées à partir de la réflexion des plans atomiques séparés par une distance d dans un réseau cristallin, permet d'identifier le matériau en question en utilisant la loi de Bragg : $n \lambda = 2 d \sin \theta$.

Où :

n : ordre de diffraction,

d : distance entre deux plans cristallographiques,

λ : longueur d'onde des rayons X,

θ : Angle de Bragg demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) [72, 73, 74].

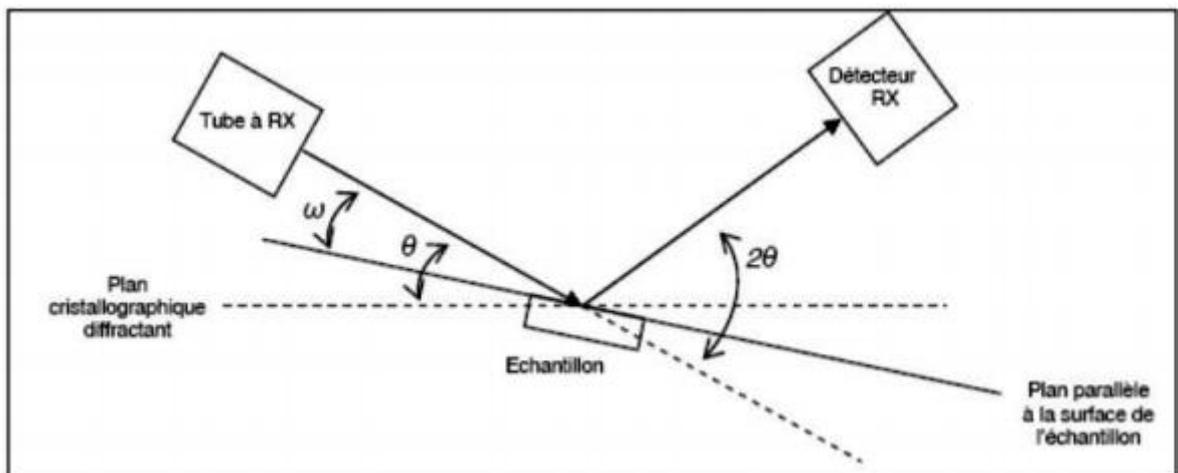


Figure 9: Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte [75].

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. Le système est constitué d'un goniomètre $\theta - 2\theta$ totalement automatisé est commandé par un logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas l'échantillon et du détecteur. En d'autres

termes un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire θ , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec angle de 2θ . Le diffractomètre utilisé est du type (PanalyticalX'pert Pro) avec des radiations Cu- α (1.54 Å) et un pas de 0.02°. L'appareil utilisé est montré dans la figure suivante :



Figure 10: Diffractomètre de Rayons X, PanalyticalX'pert Pro, D8, CRTI, Chéraga.

III.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque JASKO (série : IRTF-4100), piloté par un microordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. La plage balayée est de 400 à 4000 cm^{-1} .

La préparation des échantillons consiste à mélanger des masses de MXène à 50 ± 1 °C pendant 48 heures et finement broyées avec des poudres de KBr pur séchées préalablement à 105 ± 1 °C.

Les mélanges résultants (rapport KBr/MXène séchées de 1-2 % en poids) sont broyés, transférés dans des moules à pastilles puis soumis à une pression d'environ 10 tonnes pendant quelques dizaines de secondes à température ambiante 20 ± 2 °C.

Sous l'effet de la pression, on obtient des pastilles homogènes, solides, transparentes et donc facilement analysables par l'analyse IRTF.

III.4 Spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière [76]. Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial.

On définit l'absorbance A d'une solution comme :

$$A = \log I_0/I \quad \text{Équation 10}$$

Selon la loi de Beer – Lambert et pour une longueur d'onde donnée :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda * l * C \quad \text{Équation 11}$$

Où :

ε_λ : coefficient d'extinction ($\varepsilon = f(\lambda)$) ;

l : longueur de l'échantillon en cm ;

c : concentration molaire de la solution ;

Dans ce travail les mesures ont été effectuées à l'aide d'une spectrophotométrie UV-Visible de type SHIMADZU-1700 en utilisant des cuves en quartz ($c=1$ cm).

Le dispositif expérimental utilisé apparaît dans la figure suivante :



Figure 11 : schéma représentatif du spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1700

IV. Principaux facteurs influençant l'adsorption

IV.1 Cinétiques d'adsorption de BM sur les MXènes

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

Cette étude cinétique est effectuée de la manière suivante :

Dans une série de flacons (capacité : 200 mL) en verre sombres fermés sont introduites des masses identiques ($m = 0.1\text{g}$) de MXène auxquelles sont ajoutés séparément des volumes identiques ($V = 50\text{ml}$) de la solution de BM de concentration initiale (C_0).

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

L'ensemble (Echantillons/Table oscillante Ikalabortechnik KS 501) est soumis à des agitations de 225cpm (coups par minute) à la température ambiante ($20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$).

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

Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau 1 suivant :

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

Paramètres	Conditions
C ₀ (mg.L ⁻¹)	8
T (°C)	20±2
V (mL)	50
m _{MXène} (g)	0.1
λ _{max} (nm)	311

IV.2 Isothermes d'adsorption

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

Le protocole adopté est le suivant :

Des masses de MXène variant de 0.01 à 0.1 g sont mélangées avec des mêmes volumes de la solution de BM ($V = 50 \text{ mL}$; $C_0 = 8 \text{ mg.L}^{-1}$) dans des flacons sombres et fermés à bouchons. Ceux-ci sont placés sur un agitateur à oscillations horizontales (Ikalabortechnik KS 501) fonctionnant avec une vitesse d'agitation 225cpm pendant un temps de contact allant jusqu'à une durée de 24 heures.

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

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

IV.3 Effet du pH

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

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

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

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

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

V. Modélisation de l'adsorption

V.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

De nombreux modèles, en fonction de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, ont été rapportés dans la littérature scientifique.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a ceux qui se basent sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption, à un instant t , est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;
- Sur la diffusion puisque la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

- La modélisation des données cinétiques expérimentales permet une meilleure description des mécanismes de fixation grâce au calcul de la vitesse d'adsorption et des coefficients de diffusion.

Dans ce qui suit, nous présentons quelques modèles de cinétique d'adsorption :

V.1.1 Modèles cinétiques

V.1.1.1 Modèle de pseudo premier ordre

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse d'adsorption, à un instant t , est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes.

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [77]. Cette équation sous sa forme non linéaire s'écrit :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \text{Équation 12}$$

Où :

Q_e et Q_t représentent respectivement les quantités de polluant adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » par gramme d'adsorbant en mg.g^{-1} .

K_1 : représente la constante cinétique d'ordre 1 de la réaction chimique en temps^{-1} .

V.1.1.2 Modèle de pseudo second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [78].

Ce modèle irréversible permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

L'équation de modèle peut être écrite sous la forme suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \text{Équation 13}$$

Où :

K_2 représente la constante cinétique d'ordre 2 de la réaction chimique en $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1}$.

V.2 Modélisation des équilibres d'adsorption

Parmi les modèles représentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée Q_e et la concentration du soluté en solution C_e , nous pouvons citer deux modèles classiques : Ce sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

V.2.1 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est semi empirique. Il est basé sur l'hypothèse d'une surface hétérogène de l'adsorbant, avec une distribution exponentielle des sites actifs en fonction des énergies d'adsorption [79]. L'équation du modèle s'écrit comme suit :

$$Q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \text{Équation 14}$$

Où les paramètres suivants représentent :

K_F : Paramètre relatif à la capacité d'adsorption en $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$.

$1/n$: Paramètre relatif à la distribution des énergies d'adsorption.

Ces paramètres de Freundlich sont des constantes caractéristiques du couple (adsorbant/adsorbat), déterminées expérimentalement à une température donnée. Néanmoins, ce modèle n'admet pas l'existence d'une capacité maximale d'adsorption. Il est limité aux milieux dilués et ne prend en compte que des interactions adsorbat-adsorbant.

Le coefficient $1/n$ est une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface. Ainsi donc, si $1/n = 1$, la partition entre les deux phases est indépendante de la concentration. Par contre si $1/n < 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $1/n > 1$: l'intensité de l'adsorption est plus faible [80].

V.2.2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que la surface de l'adsorbant est homogène en termes d'énergie et ne tient pas compte des interactions entre les molécules adsorbées [81].

A l'équilibre, l'équation du modèle de Langmuir est donnée comme suit :

$$Q_e = \frac{K_L * Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \text{Équation 15}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_m : Capacité maximale d'adsorption en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

K_L : Rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption en $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

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

CHAPITRE 3 : Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous regroupons les interprétations des résultats de caractérisation des MXènes utilisées dans l'adsorption du MB. L'objectif primordial étant d'examiner et d'étudier leurs capacités d'adsorption en système batch.

I. Caractérisation des phases MAX et des MXènes

I.1 La diffraction des rayons X

I.1.1 La phase Cr₂AlC et Cr₂CT_x

Les résultats de l'analyse de DRX ont montré que la phase Cr₂AlC a été obtenue avec une grande pureté. Une trace de Cr₇C₃ était présente sous forme d'impureté, ce qui est inévitable dans la méthode de frittage sans pression utilisée pour la synthèse de la phase MAX (Cr₂AlC)

Une fois la phase MAX est synthétisée, on procède à l'élimination de l'élément A (Al). Afin de confirmer l'élimination complète de l'aluminium l'analyse DRX est indispensable. Les résultats ont montré qu'il y'a un décalage de la position du pic du plan de base (001) vers un angle inférieur de 2θ et on observe une apparition des pic dans le plan (002) ce qui explique le remplacement de l'élément « A » par une terminaison de surface après l'attaque chimique.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Bhuvanewari Soundiraraju [67]

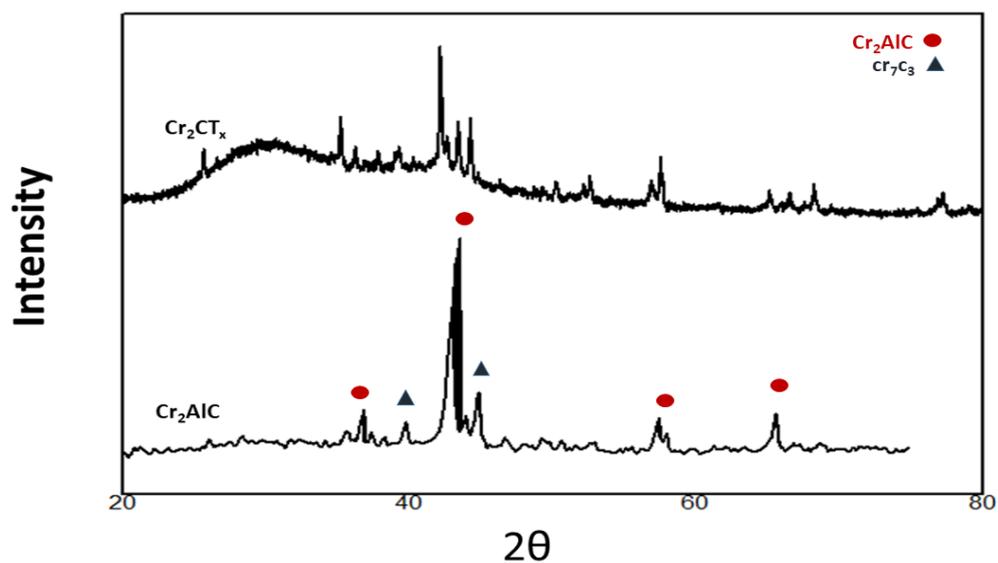


Figure 12: Analyse DRX de la phase MAX « Cr_2AlC » et MXene « Cr_2CT_x »

I.1.2 La phase Ti_3AlC_2 et $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

La phase MAX Ti_3AlC_2 a été aussi synthétisée avec une très bonne pureté. L'analyse DRX du MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ obtenue après l'attaque chimique de la phase MAX Ti_3AlC_2 montre une grande différence qui est due à l'enlèvement de l'élément A.

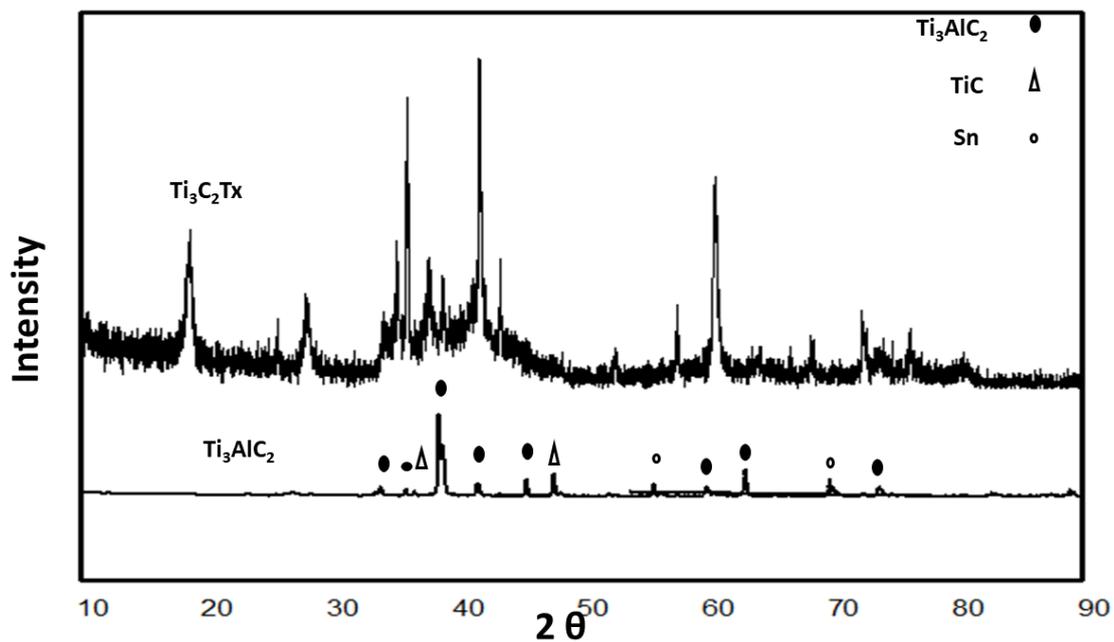


Figure 13: analyse DRX de la phase MAX « Ti_3AlC_2 » et MXene « $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ »

I.2 Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc)

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH de la suspension aqueuse dans laquelle le solide existe avec un potentiel électrique neutre. Dans notre cas, la connaissance du pH_{pzc} des différentes MXènes permet de déterminer leurs caractères acides et/ou basiques. Les courbes QS = f (pH) de toutes les MXènes étudiées sont présentés dans les figures [14 et 15] ainsi que les valeurs de pH_{pzc} sont rassemblées dans le tableau [3].

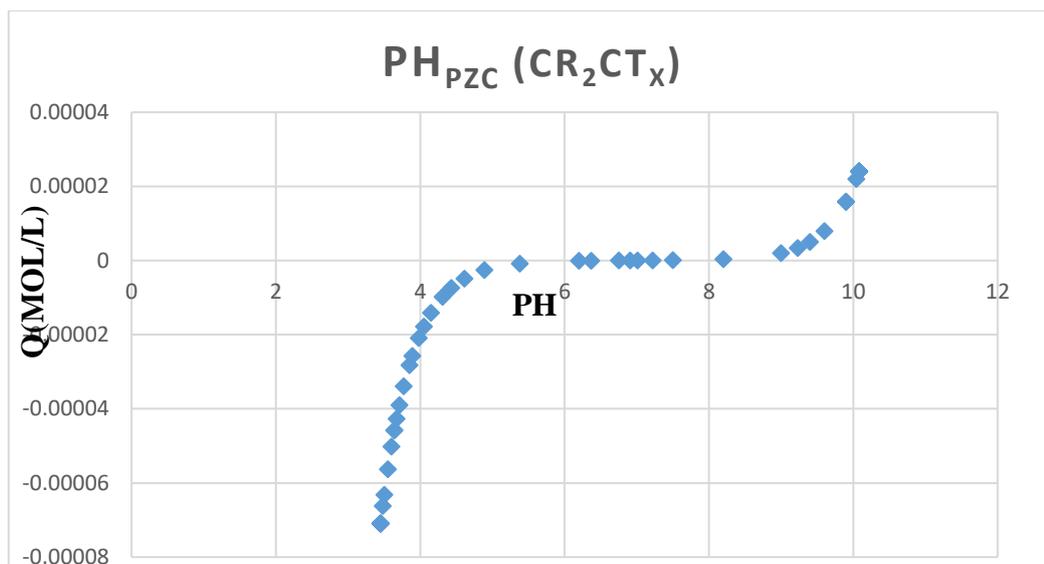


Figure 14 : Courbes potentiométriques de Cr₂CT_x

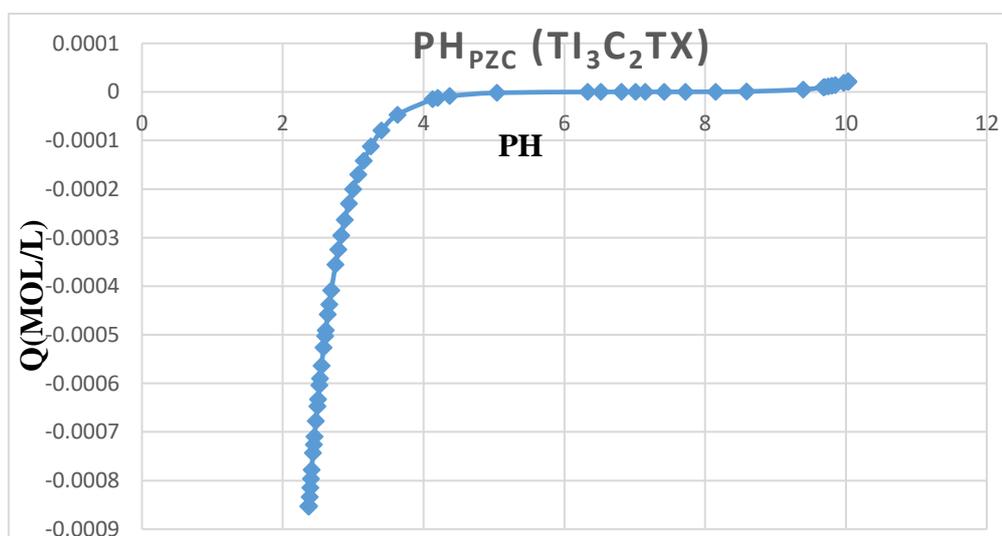


Figure 15 : Courbes potentiométriques de Ti₃C₂T_x

Tableau 4: Valeurs expérimentales des pH_{pzc} des différentes MXènes.

Echantillon	pH _{pzc}
F1 (Ti ₃ C ₂ T _x)	6 à 8,5
F2 (Cr ₂ CT _x)	6 à 8

L'examen de cette Figure montre que l'évolution de la charge de surface des adsorbants en fonction du pH donne des valeurs de pH_{pzc} entre 6 et 8,5 (pH_{pzc} ≈ 7). Ceci signifie que les charges de surface sont positives au-dessous de cette valeur et négatives lorsque le pH est supérieur à cette valeur.

I.3 Etude de l'adsorption du MB en system batch

Une série de tests d'adsorption du bleu de méthylène, en mode discontinu, sur chaque catégorie de MXènes.

Les résultats des cinétiques d'adsorption des différents MXènes sont présentés respectivement dans **la Figure 16**.

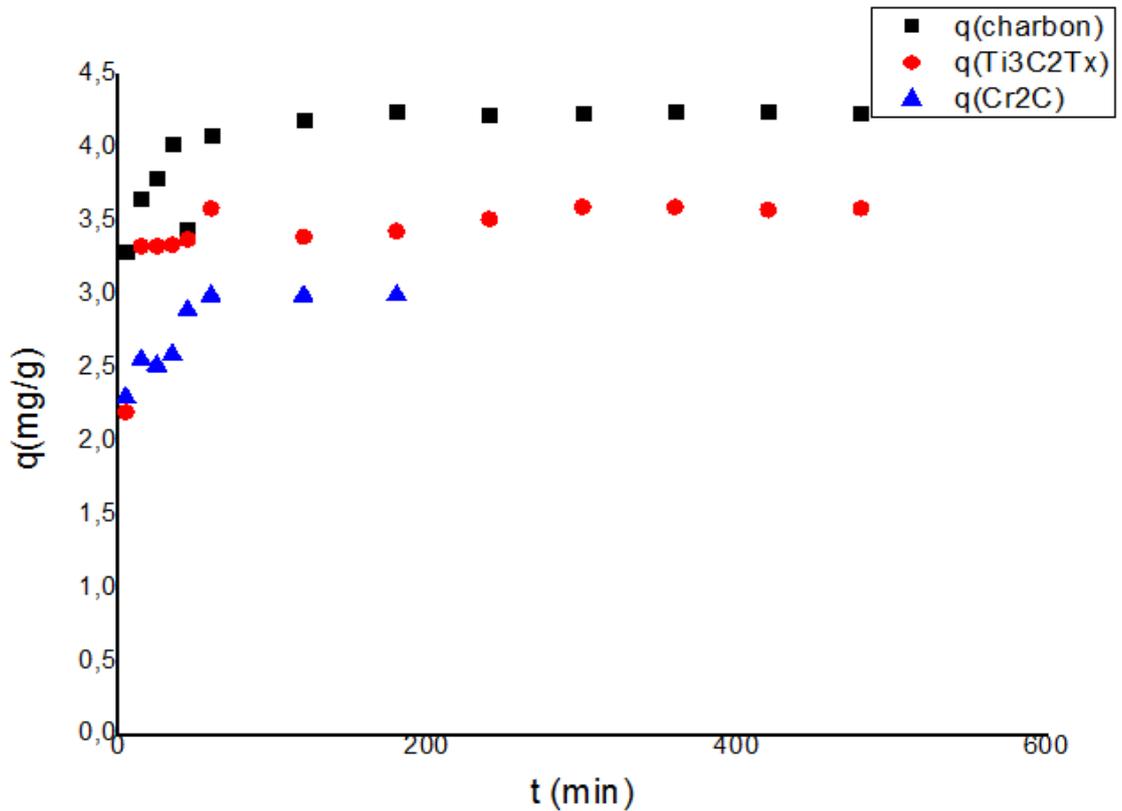


Figure 16 : Cinétiques d'adsorption de colorant MB sur le charbon actif, le MXène (Ti₃C₂T_x et Cr₂CT_x)

Nous avons étudié la cinétique du charbon actif et du MXene ($Ti_3C_2T_x$ et Cr_2CT_x) pour évaluer l'effet du temps d'exposition sur l'adsorption du MB. **La Figure 16** montre les performances d'adsorption du MB. On peut constater que l'équilibre d'adsorption de MB sur le charbon actif est atteint après 1h, et l'équilibre d'adsorption sur le MXene $Ti_3C_2T_x$ et Cr_2CT_x est atteint après 2h. Ces résultats sont cohérents avec les dosages d'adsorbants, car les MXenes et le charbon ont donné des meilleurs taux d'élimination de MB.

La capacité d'adsorption du $Ti_3C_2T_x$ pour le MB est de (3.59 mg.g^{-1}). Cette valeur est légèrement petite que celle généralement observée pour le charbon actif (4.24 mg.g^{-1}) mais comparable à d'autres matériaux de structure et de surface similaires, Ceci suggère que les MXenes, avec leurs compositions et leurs chimies de surface adaptables et variées, pourraient être de meilleurs adsorbants que d'autres matériaux 2D. [64]

En particulier, l'adsorption rapide d'un polluant organique chargé positivement peut être l'un des avantages de l'utilisation du MXene comme adsorbant. Par la suite, le $Ti_3C_2T_x$ a atteint un taux d'élimination de MB, et sa valeur était supérieure à celle du Cr_2CT_x pour l'élimination du MB. Ainsi, d'après les résultats de notre étude cinétique. Les deux adsorbants ont été bien caractérisés où le $Ti_3C_2T_x$ et le Cr_2CT_x ont été utilisés comme adsorbants pour traiter les polluants organiques [64].

I.4 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents supports adsorbants utilisés ont été modélisés en appliquant les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo second ordre.

La plupart des études antérieures sur l'adsorption de différents ions métalliques [82, 83, 84] montrent que le modèle pseudo second ordre est plus fiable pour décrire la cinétique de l'adsorption. En effet, l'application de modèle pseudo-second ordre aux résultats expérimentaux d'adsorption a donné des droites avec des coefficients de corrélation très élevés ($>0,99$) **figure 18**. En revanche, l'application de modèle pseudo premier ordre n'a pas donné des formes linéaires **figure 17**.

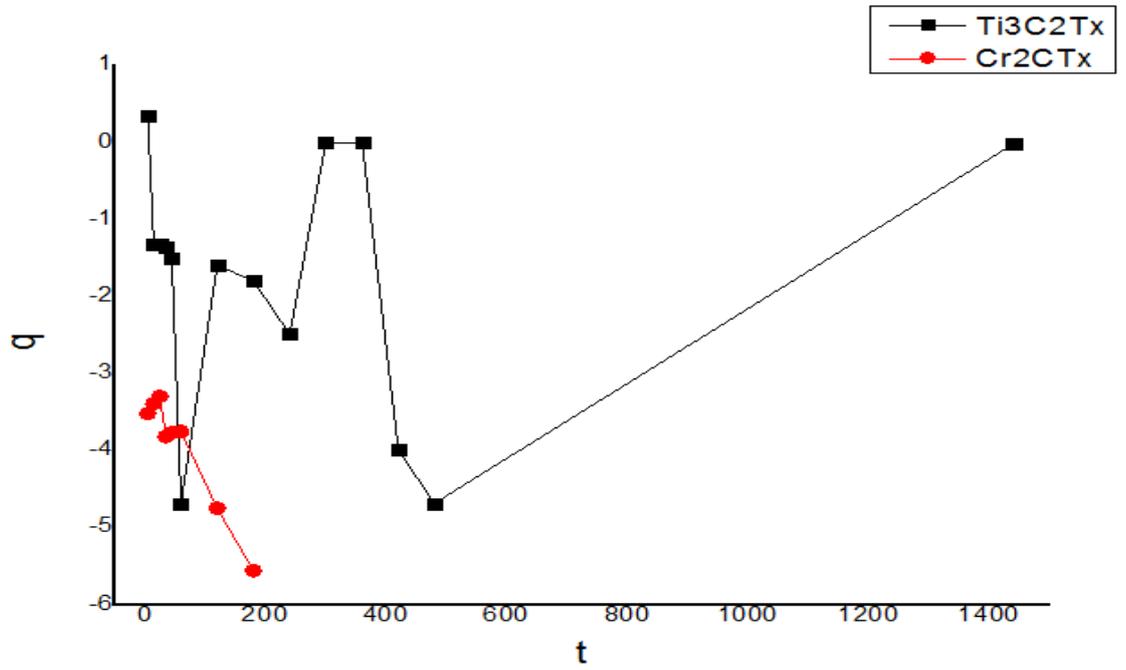


Figure 17 : Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo premier ordre pour le MB sur les différentes MXènes.

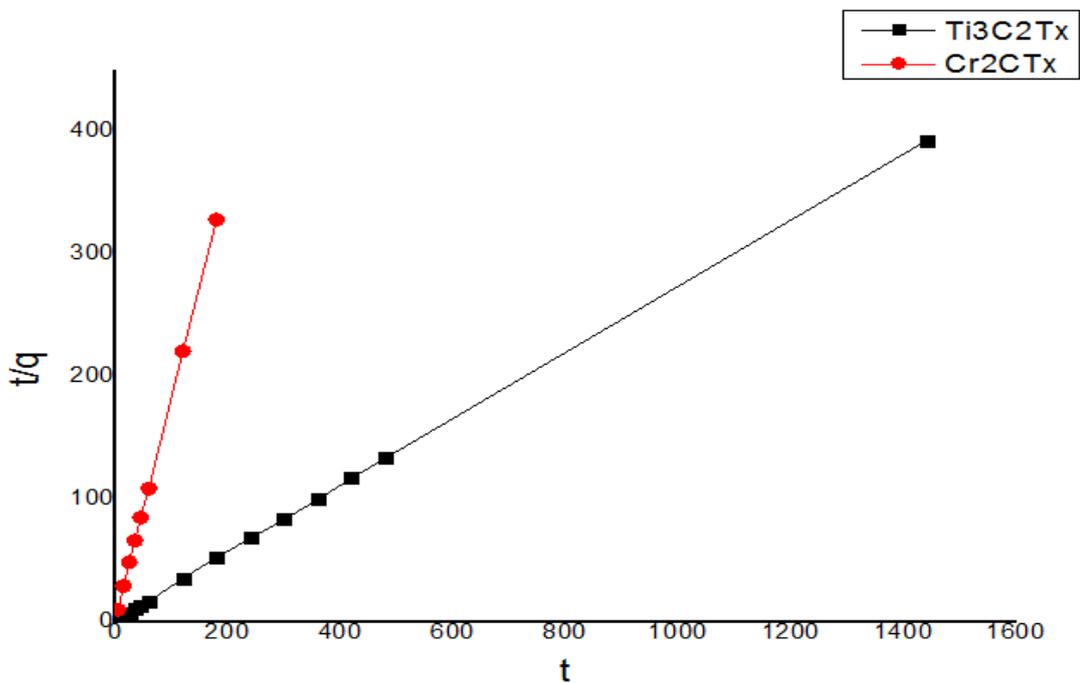


Figure 18: Modélisation de la cinétique par le modèle de Pseudo-deuxième ordre pour le MB sur les différentes MXènes.

Les paramètres de modèle pseudo second ordre sont regroupés dans **le tableau 4**.

Tableau 5 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de MB sur les différents MXenes

adsorbant	R ²	K ₂	q expérimental	q théorique
F1 (Ti ₃ C ₂ T _x)	0.999	0.04589578	3.60036832	3.67647059
F2(Cr ₂ CT _x)	0.999	1.43907767	0.55171	0.86580087

Les résultats de modélisation montrent clairement une légère différence entre les valeurs expérimentales des quantités adsorbées et les valeurs théoriques obtenues par le modèle pseudo second ordre, ceci confirme encore que la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène est de deuxième ordre.

I.5 Modélisation des équilibres d'adsorption

Pour la modélisation des isothermes d'adsorption, nous avons appliqué le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich ; les modèles fréquemment utilisés dans la littérature.

I.5.1 Isotherme de Langmuir

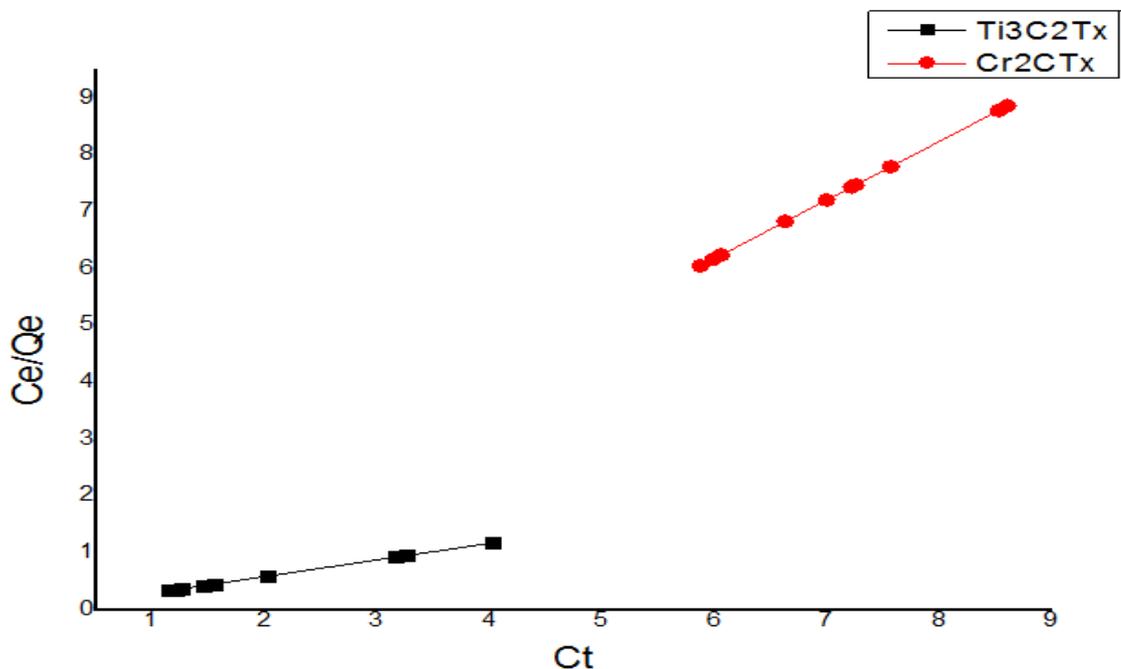


Figure 19 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme de bleu de méthylène.

I.5.2 Isotherme de Freundlich

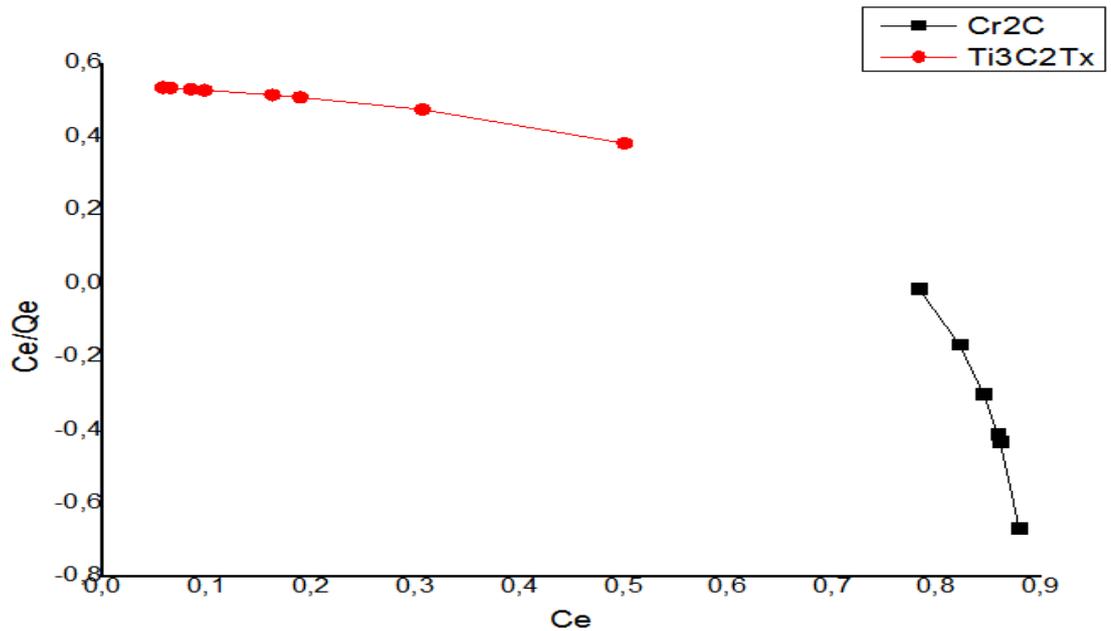


Figure 20 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme de bleu de méthylène.

Tableau 6 : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiées

Modèle	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			
	paramètre	Q_{max}	R^2	b	K_F	R^2	n
F1 (Cr ₂ CT _x)	64	0.97087378	1	8437.764734868 6	0.365678773 1	0.03 5	0.717028154 8
F2 (Ti ₃ C ₂ T _x)	42	3.42465753	1	0	0.722527353 6	0.96 5	8.661198939 1

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbé c'est-à-dire le rapport entre la quantité adsorbée et celle qui reste dans la solution à l'équilibre. D'après les résultats obtenus indiqués dans le tableau ci-dessus, il a été remarqué que le modèle Langmuire est le mieux adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les MXènes puisque le coefficient de corrélation est proche de l'unité ($R^2=1$).

I.6 Effet de pH sur l'adsorption

Pour compléter l'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption du bleu de méthylène par les différentes MXènes, nous avons étudié l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption.

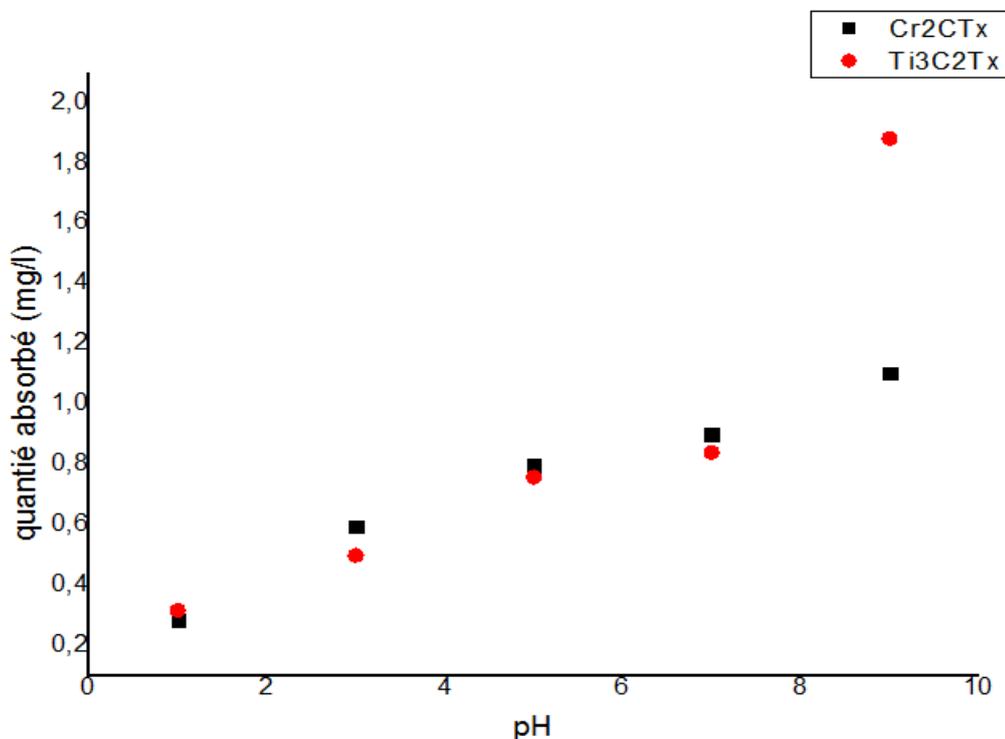


Figure 21 : Effet de pH sur l'adsorption de MB sur les MXène (Ti₃C₂T_x et Cr₂CT_x)

La charge de surface des adsorbants dépend du pH de la solution, ce facteur doit donc être pris en compte dans la pratique [85, 86]. **La figure 20** montre les effets du pH de la solution sur le taux d'élimination et le q_e de MB lorsque les MXènes (Ti₃C₂T_x et Cr₂CT_x) sont utilisés comme adsorbants. On peut voir que le taux d'élimination et le q_e de MB par le MXène augmentent avec le pH de la solution. Ceci peut être dû aux interactions électrostatiques, basées sur le pKa du MB et le point isoélectrique du MXène. [64]

La grande évolution de la quantité adsorbée dans le domaine des pH étudiés s'explique par le fait que lorsque le pH est inférieure au pH_{pzc} ($pH_{pzc} = 7$), la surface des MXenes est chargée positivement et les molécules de MB en solution sont chargées négativement. Ils ont expliqué l'influence de l'adsorption qui peut s'envisager par des interactions électrostatiques entre les charges différentes car la surface de MXene devient de plus en plus positive lorsque la solution devient de plus en plus basique. [87]

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est de valoriser un matériau bidimensionnel à travers une étude expérimentale sur sa capacité d'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse en vue d'une application aux traitements des eaux. Les résultats obtenus lors de notre étude ont pu mettre en évidence les constatations suivantes :

- L'adsorption du bleu de méthylène sur les MXènes a montré que le pH initial et la masse de l'adsorbant donnent des pourcentages importants de la rétention du colorant. Le modèle de Langmuir décrit mieux le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur les MXènes ($Ti_3C_2T_x$ et Cr_2CT_x). La poudre de Mxène est un matériau bidimensionnel ayant des capacités d'adsorption intéressantes.
- l'équilibre d'adsorption sur le MXene $Ti_3C_2T_x$ et Cr_2CT_x est atteint après 2h.
- les résultats de notre étude cinétique ont été bien caractérisés où le $Ti_3C_2T_x$ et le Cr_2CT_x ont été utilisés comme adsorbants pour traiter les polluants organiques.
- La modélisation de la cinétique de l'adsorption du BM est de second ordre.
- l'évolution de la charge de surface des adsorbants en fonction du pH donne des valeurs de pH_{pzc} entre 6 et 8,5 ($pH_{pzc} \approx 7$).
- la surface des MXenes est chargée positivement et les molécules de MB en solution sont chargées négativement.
- le taux d'élimination et le q_e de MB par le MXene augmentent avec le pH de la solution.

Références

- [1] S.Guergazi . D.Amimeur . S.Achour. Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°13, pp. 125-137, Mars 2013..
- [2] E.Emna. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 21/03/2011..
- [3] M.Mazet. O.Dusart. M.Roger. D M Dussoubs. Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois, Journal, pp.129-149,1990..
- [4] N.Bougdah. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007..
- [5] H.Bendiaf, Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique et la Bentonite sodique fonctionnalisées par la maghemite Master science séparation et Environnement UABBT.p.12.
- [6] S.Kadouche, Thèse de doctorat : Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.2013.
- [7] S.Arris.Thèse de doctorat : Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréales. Université de Constantine Algérie,2008.
- [8] S.Mouaziz, Mémoire master : Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium application à l'adsorption du bleu télon. Université de TLEMCEM.2012.p.24.
- [9] M. Luna, E.D. Edgar,D.A.F.Genuino,C.M.Futalan,M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T(EBT)dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies.Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers44 (2013) 646-653.
- [10] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. of Environmental chemical Engineering 2 (2014) 220-229..
- [11] L.Langmuir. The adsorption of gas, mica and platinumium.J.Am. Chem. Soc., 1918 (40), 1361-1403.
- [12] C.Lagherie., Notes de cours d'adsorption, ENSIGC de Toulouse, France., 1993..
- [13] R.Perrin , S.J pierre . (1999). « Chimie industrielle» 2eme édition.,
- [14] F.Van der Zee P. (2002)."Anaerobic azo dye reduction". These doctorat.,
- [15] A.Zille. (2005). "Laccase Reactions for Textile Applications ". These Doctorat.,
- [16] E.Bizani , I.Fytianos KPoulios, V. Tsiroidis (2006). "Photocatalytic decolorization.

- [17] J. Swamy. (1998). "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *Trametes versicolor*", these doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March..
- [18] E. Zawlotzki Guivarch. (2004). "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée..
- [19] H. Nowotny. *Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den*.
- [20] M.W. Barsoum. Physical properties of the MAX phases. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, pages 1 – 11. Elsevier, Oxford, second edition (2006)..
- [21] J. Etzkorn, M. Ade, D. Kotzot, M. Kleczek and H. Hillebrecht, "Ti₂GaC, Ti₄GaC₃ and Cr₂GaC - synthesis, crystal growth and structure analysis of Ga containing MAX-phases M_{2n+1}GaC_n with M = Ti, Cr and n = 1–3", *J. Solid State Chem.*, 182, 995 (2009)..
- [22] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M.W. Barsoum. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced Materials* 23, 4248 – 4253 (2011). 7, 16, 20.
- [23] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248–4253,.
- [24] M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, and Y. Gogotsi. 25th anniversary article : MXenes : A new family of two-dimensional materials. *Advanced Materials* 26(7), 992–1005 (2014). 18, 19, 20, 23.
- [25] J.T. Paul, A.K. Singh, Z. Dong, H. Zhuang, B.C. Revard, B. Rijal, M. Ashton, A. Linscheid, M. Blonsky, D. Gluhovic, J. Guo, R.G. Hennig, Computational methods for 2D materials: discovery, property characterization, and application design, *J. Phys. Condens. Matter* 29 2017.
- [26] T.L. Tan, H.M. Jin, M.B. Sullivan, B. Anasori, Y. Gogotsi, High-Throughput survey of ordering configurations in MXene alloys across compositions and temperatures, *ACS Nano* 11 (2017) 4407–4418.
- [27] Y. Cheng, J. Dai, Y. Zhang, Y. Song, Y.-W. Cheng, J.-H. Dai, Y.-M. Zhang, Two-Dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes): a new family of promising catalysts for the hydrogen evolution reaction, *J. Phys. Chem. C* 122(2018) 28113–28122.
- [28] B. Anasori, Y. Xie, M. Beidaghi, J. Lu, B.C. Hosler, L. Hultman, P.R.C. Kent, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional, ordered, double transition metals carbides (MXenes), *ACS Nano* 9 (2015) 9507–9516.
- [29] A. e. G. Q. T. J. H. S. K. V. D. I. Persson, J. Palisaitis, M.W. Barsoum, J. Rosen, P.O. Å. Persson, Tailoring structure, composition, and energy storage properties of MXenes from selective etching of in-plane, chemically ordered MAX phases, *Small* 1703676 (2018) 1-7.
- [30] Q. Tao, M. Dahlqvist, J. Lu, S. Kota, R. Meshkian, J. Halim, J. Palisaitis, L. Hultman, M.W. Barsoum, P.O. Å. Persson, J. Rosen, Two-

dimensional Mo_{1.33}C MXene with divacancy ordering prepared from parent 3D laminate with in-plane chemical ordering, *Nat. Commun.* 8 2017 14949.

- [31] M. D. J. L. B. W. R. Meshkian, J. Halim, J. Thörnberg, Q. Tao, S. Li, S. Intikhab J. Snyder, M. W. Barsoum, M. Yildizhan, J. Palisaitis, L. Hultman, P. O. Å. Persson, J. Rosen, W-Based atomic laminates and their 2D derivative W_{1.33}C MXene with vacancy ordering, *Adv. Matter.* 1706409, 2018.
- [32] J. P. J. L. J. T. E. M. M. P. J. Halim, P. Eklund, P. O. A. Persson, M. W. Barsoum, J. Rosen, Synthesis of two-dimensional Nb_{1.33}C (MXene) with randomly distributed vacancies by etching of the quaternary solid solution (Nb_{2/3}Sc_{1/3})₂AlC MAX phase, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018).
- [33] M. Naguib, J. Halim, J. Lu, K. M. Cook, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M. W. Barsoum. New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-Ion batteries. *Journal of the American Chemical Society* 135(43), 15966–15969 (2013). 16, 17, 20.
- [34] A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii. Two-dimensional titanium carbonitrides and their hydroxylated derivatives: Structural, electronic properties and stability of MXenes Ti₃C₂-X_n(OH)₂ from DFTB calculations. *Journal of Solid State Chemistry* 207, 42-48 (2013). 20.
- [35] V. Mauchamp, M. Bugnet, E. P. Bellido, G. A. Botton, P. Moreau, D. Magne, M. Naguib, T. Cabioch, and M. W. Barsoum. Enhanced and tunable surface plasmons in two-dimensional Ti₃C₂ stacks: Electronic structure versus boundary effects. *Phys. Rev. B* 89, 235428 Jun 2014. 20, 21, 24.
- [36] D. Magne, V. Mauchamp, S. Célérier, P. Chartier, and T. Cabioch. Spectroscopic evidence in the visible-ultraviolet energy range of surface functionalization sites in the multilayer Ti₃C₂ MXene. *Phys. Rev. B* 91, 201409 May (2015). 20.
- [37] F. Wu, K. Luo, C. Huang, W. Wu, P. Meng, Y. Liu, and E. Kan. Theoretical understanding of magnetic and electronic structures of Ti₃C₂ monolayer and its derivatives. *Solid State Communications* 222, 9 – 13 (2015). 20.
- [38] S. Wang, J. X. Li, Y. L. Du, and C. Cui. First-principles study on structural electronic and elastic properties of graphene-like hexagonal Ti₂C monolayer. *Comput. Mater. Sci.* 83(290) (2014). 20.
- [39] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, M. Estili, and Y. Sakka. Two-dimensional molybdenum carbides : potential thermoelectric materials of the MXene family. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 7841–7849 (2014). 20.
- [40] H. Lashgari, M. R. Abolhassani, A. Boochani, S. M. Elahi, and J. Khodadadi. Electronic and optical properties of 2D graphene-like compounds titanium carbides and nitrides : DFT calculations. *Solid State Communications* 195, 61 – 69 (2014). 20.
- [41] G. Zou, Z. Zhang, J. Guo, B. Liu, Q. Zhang, C. Fernandez, Q. Peng, Synthesis of MXene/Ag composites for extraordinary long cycle lifetime lithium storage at high rates, *ACS Appl. Mater. Interface* 8 (2016) 22280–22286.

- [42] J. Luo, X. Tao, J. Zhang, Y. Xia, H. Huang, L. Zhang, Y. Gan, C. Liang, W. Zhang, Sn⁴⁺ ion decorated highly conductive Ti₃C₂ MXene: promising lithium-ion anodes with enhanced volumetric capacity and cyclic performance, *ACS Nano* 10 (2016) 2491–2499..
- [43] X. Wang, S. Kajiyama, H. Iinuma, E. Hosono, S. Oro, I. Moriguchi, M. Okubo, A. Yamada, Pseudo capacitance of MXene nanosheets for high-power sodium-ion hybrid capacitors, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6544..
- [44] M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials, *Adv. Mater.* 26 (2014) 992–1005..
- [45] D. Sun, M. Wang, Z. Li, G. Fan, L.Z. Fan, A. Zhou, Two-dimensional Ti₃C₂ as anode material for Li-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 47 (2014) 80–83..
- [46] C. Hou, T. Jiao, R. Xing, Y. Chen, J. Zhou, L. Zhang, Preparation of TiO₂ nanoparticles modified electrospun nanocomposite membranes toward efficient dye degradation for wastewater treatment, *J. Taiwan Inst. Chem. E* 78 (2017) 118–126..
- [47] E. Satheeshkumar, T. Makaryan, A. Melikyan, H. Minassian, Y. Gogotsi, M. Yoshimura, One-step solution processing of Ag, Au and Pd@ MXene hybrids for SERS, *Sci. Rep.* 6 (2016) 32049..
- [48] B.-M. Jun, S. Kim, J. Heo, C.M. Park, N. Her, M. Jang, Y. Huang, J. Han, Y. Yoon, Review of MXenes as new nanomaterials for energy storage/delivery and selected environmental applications, *Nano Res* 12 (2019) 471–487..
- [49] Q. Peng, J. Guo, Q. Zhang, J. Xiang, B. Liu, A. Zhou, R. Liu, and Y. Tian, Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. 136(11): p. 4113-4116..
- [50] Y. Ying, Y. Liu, X. Wang, Y. Mao, W. Cao, P. Hu, and X. Peng, Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium (VI) from water. *ACS applied materials & interfaces*, 2015. 7(3): p. 1795-1803..
- [51] K. Rasool, M. Helal, A. Ali, C.E. Ren, Y. Gogotsi, and K.A. Mahmoud, Antibacterial Activity of Ti₃C₂T_x MXene. *ACS Nano*, 2016. 10(3): p. 3674-3684..
- [52] N. M. N. A. O. X. P. K. B. D. Osti, G. Rother, W.T. Heller, A.C.T. van Duin, Y. Gogotsi, and E. Mamontov, Effect of Metal Ion Intercalation on the Structure of MXene and Water Dynamics on its Internal Surfaces. *ACS Applied Materials & interfaces*, 2016.8(14), p.8859-8863..
- [53] Yu, X.-f., Y.-c. Li, J.-b. Cheng, Z.-b. Liu, Q.-z. Li, W.-z. Li, X. Yang, and B. Xiao, Monolayer Ti₂CO₂: A Promising Candidate for NH₃ Sensor or Capturer with High Sensitivity and Selectivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. 7(24): p. 1370713713..
- [54] A. E. K. Jastrzębska, D. Basiak, A. Zawada, W. Ziemkowska, T. Wojciechowski, D. Jakubowska, and A. Olszyna, Biological Activity and Bio-Sorption Properties of the Ti₂C Studied by Means of Zeta Potential and SEM. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2016.11:p.2..
- [55] Ren, C.E., K.B. Hatzell, M. Alhabeab, Z. Ling, K.A. Mahmoud, and Y. Gogotsi, Charge and size-selective ion sieving through Ti₃C₂T_x MXene membranes. *The journal of physical chemistry letters*, 2015. 6(20): p. 4026-4031..

- [56] A.K. Fard, G. McKay, R. Chamoun, T. Rhadfi, H. Preud'Homme, M.A. Atieh, Barium Removal from Synthetic Natural and Produced Water using MXene as Two Dimensional (2-D) Nanosheet Adsorbent, *Chemical Engineering Journal* (2017)..
- [57] Jianxin Guo,†,§ Qiuming Peng,* ,† Hui Fu,† Guodong Zou,† and Qingrui Zhang*, Heavy-Metal Adsorption Behavior of Two-Dimensional Alkalization Intercalated MXene by First-Principles Calculations *Physics Science and Technology* January 5, 2015..
- [58] Asif Shahzad¹ , Kashif Rasool² , Waheed Miran¹ , Mohsin Nawaz¹ , Jiseon Jang¹ , Khaled A. Mahmoud^{2,*} , Dae Sung Lee^{1,*} Two-Dimensional Ti₃C₂T_x MXene Nanosheets for Efficient Copper Removal from Water : daesung@knu.ac.kr 2021..
- [59] Asif Shahzad,† Kashif Rasool,‡ Waheed Miran,† Mohsin Nawaz,† Jiseon Jang,† Khaled A. Mahmoud,* ,‡ and Dae Sung Lee*,† Two-Dimensional Ti₃C₂T_x MXene Nanosheets for Efficient Copper Removal from Water *ACS Sustainable Chem. Eng.*2017..
- [60] : Asif Shahzad, Kashif Rasool, Waheed Miran, Mohsin Nawaz, Jiseon Jang, Khaled A. Mahmoud, Dae Sung Lee Mercuric Ion Capturing by Recoverable Titanium Carbide Magnetic Nanocomposite *Journal of Hazardous Materials* 2017..
- [61] Yulong Ying,† Yu Liu,† Xinyu Wang,† Yiyin Mao,† Wei Cao,† Pan Hu,† and Xinsheng Peng*,†,‡ Two-Dimensional Titanium Carbide for Efficiently Reductive Removal of Highly Toxic Chromium(VI) from Water *ACS Appl. Mater. Interfaces*2015..
- [62] O. Mashtalir, K. M. Cook, V. N. Mochalin, M. Crowe,‡ M. W. Barsoum and Y. Gogotsi* Dye adsorption and decomposition on twodimensional titanium carbide in aqueous media† *Journal of Materials Chemistry A* 2014..
- [63] A.Zheng Wei , a.Zhang Peigen, * ,a.Tian Wubiana , a.Qin Xia , a.Zhang Yamei ,a.Sun ZhengMing, b, ** Alkali treated Ti₃C₂T_x MXenes and their dye adsorption performance *Materials Chemistry and Physics*2018..
- [64] A.Byung-Moon Jun , Jiyong Heob , Nader Taheri-Qazvinic,d , Chang Min Parke , Yeomin Yoon,* Adsorption of selected dyes on Ti₃C₂T_x MXene and Al-based metal-organic framework *Ceramics International*2019..
- [65] C. Caia, b,1,Ran Wangb,1,Shufeng Liuc,Xiaoya Yand,Lexin Zhangb,Mingli Wangd,Qi Tongb,Tifeng Jiaoa,b,Synthesis of self-assembled phytic acid-MXene nanocomposites via a facile hydrothermal approach with elevated dye adsorption capacities colloids and surfaces, 2020.
- [66] A.Byung-Moon Jun , a.Sewoon Kim , b.Hojung Rho , c.Chang Min Park, * ,a. Yeomin Yoon , ** Ultrasound-assisted Ti₃C₂T_x MXene adsorption of dyes: Removal performance and mechanism analyses via dynamic light scattering *Chemosphere*2020..
- [67] Bhuvaneshwari Soundiraraju, Rajeev Raghavan, and Benny Kattikkanal George Chromium Carbide Nanosheets Prepared by Selective Etching of Aluminum from Cr₂AlC for Hydrazine Detection *American Chemical Society* 2020.
- [68] R.Kummert and W.Stumm, “The surface complexation of organic acids on hydrous γ -alumina”, *J. Colloid Interface Sci*, V. 75, (1980), 373 – 385..

- [69] W.Stumm et B.Sulzberger, "The Cycling of Iron in Neutral Environments: considerations based on laboratory studies of heterogenous Redox processes", *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 56, (1992), 3233 – 3257..
- [70] A.M.L.Kraepiel, K.Keller and F.M.M.Morel, "On the acid-base chemistry of permanently charged minerals", *Environ. Sci. Technol*, V. 32, (1998), 2829 – 2838..
- [71] M.Davranche, S.Lacour, F.Bordas and J.C.Bollinger , "An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids", *J. Chem. Educ.*, V. 80, (2003), 76 – 78..
- [72] Youcef HADJI, "Assemblages des Phases MAX par le procédé TIG," THèse Dr., no. Université de Saad Dahleb Blida 1, 2018..
- [73] Nabil CHIKER, "ASSEMBLAGE PAR PROCÉDÉ TIG DE Ti2AlC AVEC DIFFÉRENTS MÉTAUX D ' APPORT," THèse Dr., vol. Université, 2019.7.
- [74] Noel HADDAD, "Etude des propriétés diélectriques des phases MAX par spectroscopie de pertes d 'énergies des électrons," THèse Dr., vol. Université, 2012..
- [75] Adel HADDAD, "Traitement thermochimique (Boruration) et comportement Tribologique Des phases MAX." p. Université de Saad Dahleb Blida 1, 2018..
- [76] Harrlekasif, «couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologique pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile.», thèse de doctorat, université de cad i ayyad de Marrakech et de l'institut national polytechnique de Lorraine, 2008.
- [77] S.Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*". *Handlingar*, V. 24 n° 4, (1898), 1 – 39..
- [78] Y.S.Ho et G.Mckay, "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", *Process Safety and Environmental Protection*, 340.–V. 76 B, (1998), 332..
- [79] M.Jain, V.K.Garg and K.Kadirvelu, "Cadmium(II) sorption and desorption in a fixed bed column using sunflower waste carbon calcium–alginate beads", *Bioresource Technology*, V. 129, (2013), 242 – 248..
- [80] M. J. W. Khan, Kwon, O.H., Jung, Y.M, Paeng, K.J, Cho, S.Y. and Jeon, B.H, "Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V.20, 4353-4362, 2014.
- [81] E.Klimiuk et M.Kuczajowska-Zadrozna, "The Effect of Poly(vinyl Alcohol) on Cadmium Adsorption and Desorption from Alginate Adsorbents", *Polish Journal of Environmental Studies*, V. 11, n° 4, (2002), 375 – 384..
- [82] Li, X., Li, Y. and Ye, Z., "Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly(vinyl alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, V. 178, (2011), 60 – 68..
- [83] G.Kovo. Akpomie Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent 2016..

- [84] K.G.Bhattacharyya and S.S.Gupta, (2009). "Adsorptive accumulation of Cd(II),Co(II), Cu(II), Pb(II) and Ni(II) ions from water onto Kaolinite: Influence of acid activation." *Adsorption Science and Technology* 27(1): 47-68..
- [85] A.K. Fard, G. McKay, R. Chamoun, T. Rhadfi, H. Preud'Homme, M.A. Atieh, Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 331–342..
- [86] L. Xu, L.-S. Du, C. Wang, W. Xu, Nanofiltration coupled with electrolytic oxidation in treating simulated dye wastewater, *J. Membr. Sci.* 409–410 (2012) 329–334..
- [87] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. (2009). Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kineti, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 122-130..