

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

Thème

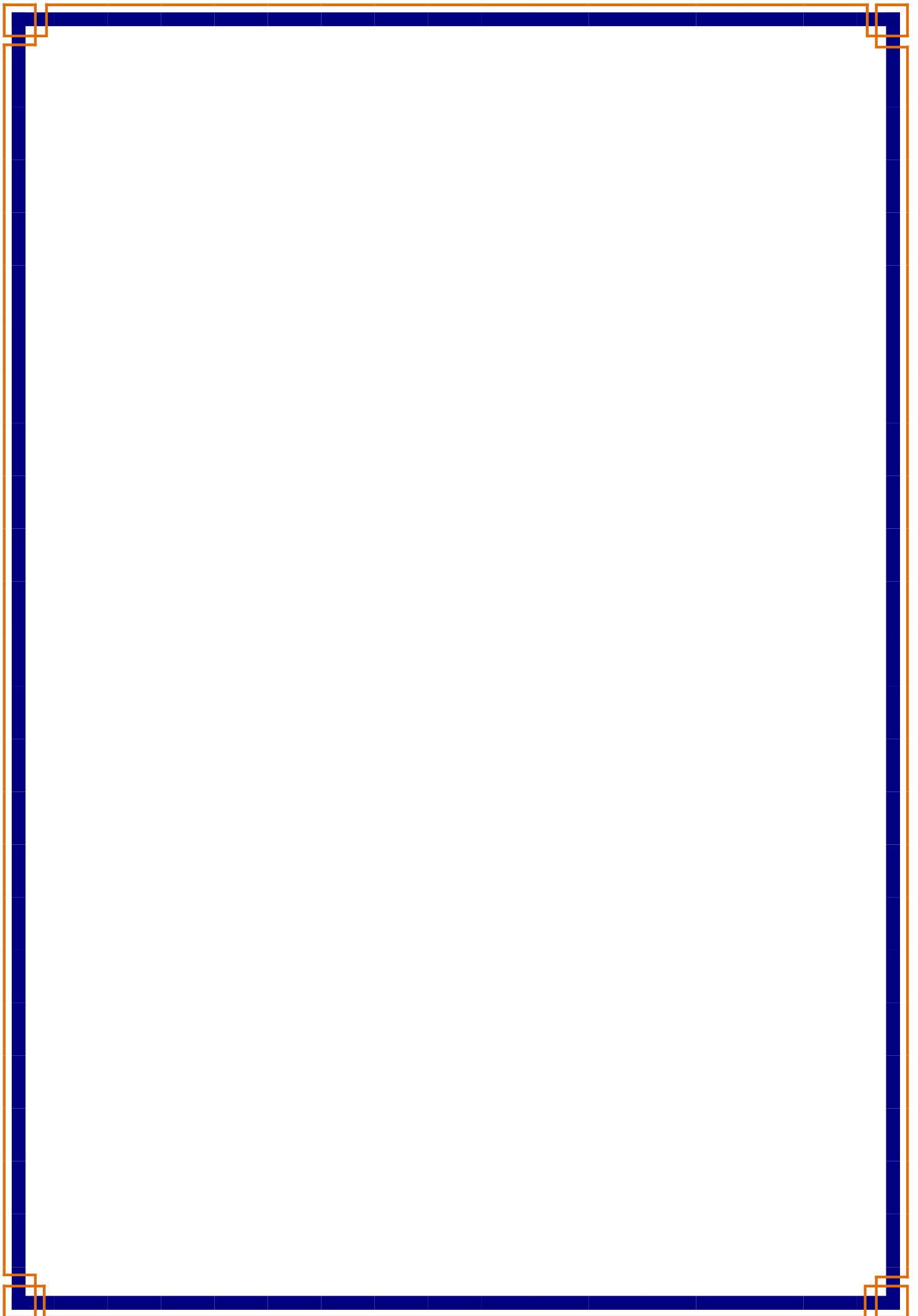
Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur l'hydrotalcite CuAl-HT

Présenté par : M^{lle} TAHAROUNT Hanane

Soutenu publiquement, le 09 / 12/2020, devant le jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>OUKACHA Djamilia</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>AIDER Nadia /AMEUR</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>YAHIAOUI Nouara</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Promotion 2019 / 2020



Remerciements

*En première lieu, nous remercions le bon Dieu le tout puissant qui nous a donné le
Courage et la volonté de mener à bon terme ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Minérale du Département de Chimie, de la
Faculté des Sciences de l'Université MOULOUD MAMMARI de Tizi-Ouzou (UMMTO).*

*Mes premiers remerciements s'adressent à ma promotrice **Mme AMEUR / AIDER Nadia**
Maitre de conférences (A) à l'université de Tizi-Ouzou, pour ses conseils, sa disponibilité et
ses qualités humaines qui m'ont permis de mener ce modeste travail.*

*Je voudrais remercier infiniment **M^{me} OUKACHA Djamila** Maitre de conférences (A) à
l'Université de Tizi-ouzou pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de présider ce jury.*

*J'adresse également mes remerciements à **M^{me}YAHIAOUI Nouara**, Maitre
Assistante (A) à l'Université de Tizi-ouzou, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier particulièrement et chaleureusement **M^{me} BOUABDELLAH**
Saliha la responsable du laboratoire de Chimie Minérale de m'avoir bien accueillie au
laboratoire.*

*Nous exprimons également gratitude à tous les enseignants qui ont collaboré à notre
formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.*

*Je tiens à remercier vivement les membres de ma très chère famille (ma mère, mon père, mes
frères et sœurs) et tous mes amis(Samia).*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mes chers parents.

A mes chers frères et mes adorables sœurs,

*en particulier mon frère Rachid qui ma
encouragé*

A toute ma famille.

A tous mes amis.

Sommaire

Figure I.1. Représentation schématique s'une phase de type HDL	1
Figure I.2. Structure générale d'un HDL	4
Figure I.3. Schéma de l'empilement des feuillets dans un HDL	6
Figure I.4. Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration des HDL	8
Figure I.5. Chauffage micro-ondes	11
Figure I.6. Structure chimique du bleu de méthylène	16
Figure I.7. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	21
Figure II.1. Préparation de mélange	15
Figure II.2. Etape de mûrissement des HDLs par micro-onde	26
Figure II.3. Filtration et lavage	26
Figure II.4. CuAl-HT	27
Figure II.5. Diffractogramme aux rayons X	29
Figure II.6. Schéma représentatif de paramètres se la structure lamellaire	29
Figure II.7. Spectre infrarouge de l'échantillon CuAl-HT	31
Figure II.8. Image MEB du matériau CuAl-HT	32
Figure III.1. pH isoélectrique de CuAl-HT	36
Figure III.2. Une série de solutions aefférentes concentrations	37
Figure III.3. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	37
Figure III.4. Influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène	39
Figure III.5. Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de bleu de méthylène adsorbé	40
Figure III.6. Effet du pH initial sur l'adsorption du bleu de méthylène	41
Figure III.7. Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité de bleu de méthylène adsorbée	42
Figure III.8. Effet de la concentration en colorant bleu de méthylène sur la quantité adsorbée	43
Figure III.9. Effet de la température sur les quantités adsorbées du bleu de méthylène	44
Figure III.10. Représentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	45

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes	14
Tableau I.2. Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	14
Tableau II.1. Compétition chimique obtenue par la spectrométrie d'adsorption atomique(SAA)	27
Tableau II.2. Paramètres cristallographiques de CuAl-HT	30
Tableau III.1. Caractérisation des produits utilisés	33
Tableau III.2. Les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	33
Tableaux III.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption de bleu de méthylène sur CuAl-HT.....	45
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Etude bibliographique

Partie 1 : Hydroxydes doubles lamellaires

Introduction	3
I.1.1. Description structurale.....	4
I.1.1.1. Le feuillet (nature de MII et MIII).....	5
I.1.1.2. Nature des anions intermellaire	6
I.1.2. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaire.....	7
I.1.2.1. Capacité d'échange anionique(CEA).....	7
I.1.2.2. Surface spécifique(SAP).....	7
I.1.3. Méthodes de synthèse des HDL	8
I.1.3.1. Echange anionique.....	9
I.1.3.2. Reconstruction	9
I.1.3.3. Co précipitation	9
I.1.3.4. Micro-onde	10
I.1.4. Domaine d'application des HDL.....	11
I.1.4.1. Catalyse.....	11
I.1.4.2. Application environnementale.....	11
I.1.4.3. Domaine médical	12

Partie 2 : Colorants

Introduction	13
I.2.1. Généralité sur les colorants	13
I.2.2. Classification des colorants selon leur nature chimique	15
I.2.2.1. Colorants basiques ou cationiques	15
I.2.2.2. Colorants réactifs	15
I.2.2.3. Colorants acides ou anioniques	15
I.2.2.4. Colorants à mordant.....	15
I.2.2.5. Bleu de méthylène (colorant étudié).....	16
I.2.3. Domaines d'utilisation des colorants	16
I.2.3.1. Dans l'industrie.....	16
I.2.3.2. Dans le domaine alimentaire	17
I.2.3.3. Domaines d'utilisation du bleu de méthylène	17
I.2.4. Toxicité des colorants	18
I.2.4.1. Toxicité du bleu de méthylène.....	19

Partie 3 : Adsorption

Introduction	20
I.3.1. Généralité sur l'adsorption.....	20
I.3.2. Type d'adsorption	21
I.3.2.1. Physisorption.....	21
I.3.2.2. Chimisorption	22
I.3.3. Force d'adsorption	22
I.3.4. Cinétique d'adsorption.....	22
I.3.4.1. Transfert de matière	22
I.3.5. Facteurs influençant l'adsorption.....	23
1. Conditions opératoire	23
2. Nature de l'adsorbant	23
3. Nature de l'adsorbat	24

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaire

Introduction	25
II.1. Mode opératoire.....	25
II.2. Caractérisation physico-chimique de HDL	27
II.2.1. Analyse chimique	27
II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	28
II.2.3. Spectroscopie infra-rouge (FTIR)	30
II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
Conclusion.....	32

Chapitre III

Adsorption du bleu de méthylène

Introduction	33
III. Partie expérimentale	33
III.1. Caractérisation des produits utilisés	33
III.2. Colorant étudié	33
III.3. Matériel utilisé.....	34
III.4. Caractéristiques de l'adsorbant	35
III.4.1. Détermination du pH du point de charge zéro	35
III.5. Protocole expérimental d'adsorption.....	36
III.5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	36
III.5.2. Etude de l'élimination du bleu de méthylène.....	38
III.5.2.1. Influence du temps de contact	38
III.5.2.2. Influence de la vitesse d'agitation	39
III.5.2.3. Effet du pH	40
III.5.2.4. Effet de la masse de l'adsorbant.....	42
III.5.2.5. Effet de la concentration en bleu de méthylène	42
III.5.2.6. Effet de température	43
III.5.2.7. Les paramètres thermodynamiques	44
Conclusion.....	46

Conclusion générale	47
Références bibliographie	49
Annex	56

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel, ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Ces rejets: composés surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Les procédés l'adsorption utilisés sont souvent une technique de choix, et complémentaire à la filière de base, parce que l'adsorption s'avère efficace dans la rétention, et l'élimination des composés organiques et minéraux solubles dans l'eau sans être modifiés. Une solution alternative comporterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants les hydroxydes doubles lamellaires(HDL) qui furent les premiers adsorbants utilisés pour le dégraissage de la laine, puis pour la floculation d'eaux turbides.

Ce travail a eu pour but de préparer et caractériser un adsorbant qui est un hydroxyde double lamellaire de type CuAl-HT et d'étudier l'élimination d'un colorant par procédé d'adsorption en solution aqueuse. Le bleu de méthylène est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants: Solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV/visible. Il est utilisé dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, Textile...).L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement.

Ce travail est réparti en trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui contient trois parties :

- Dans la première partie, nous présentons une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les hydroxydes double lamellaire.
- La deuxième partie de ce chapitre est une description de la nature chimique des colorants et de leur domaine d'utilisation, leurs toxicité et impacts environnementaux.
- La troisième partie traite le phénomène d'adsorption (cinétique d'adsorption, les paramètres influençant sur l'adsorption....etc.).

Le second chapitre, est réservé à la synthèse des hydrotalcites type CuAl-HT par la méthode micro-onde suivi par une caractérisation par différentes méthodes et techniques d'analyses.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène par l'HDL synthétisé CuAl. L'optimisation des différents paramètres réagissant à l'élimination de polluant à savoir la concentration initiale du polluant, la masse de l'adsorbant, le pH, la vitesse d'agitation, le temps du contact et la température.

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

Chapitre I : Etude bibliographique

Le but de cette étude bibliographique est de donner certain informations relatifs à la problématique du sujet traité

Partie 1: Hydroxydes doubles lamellaires

Dans cette partie, nous donnons quelques informations sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Leurs structures, propriétés, différentes méthodes de synthèse ainsi que leurs applications.

Chapitre I : Etude bibliographique

Le but de cette étude bibliographique est de donner certain informations relatifs à la problématique du sujet traité.

Partie 1: Hydroxydes doubles lamellaires

Dans cette partie, nous donnons quelques informations sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL).Leurs structures, propriétés, différentes méthodes de synthèse ainsi que leurs applications.

Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ en 1842 par le minéralogiste Hochstetter [1]. Ils ont été découverts à leur état de minéraux naturels puis comme matériaux obtenus de manière synthétique par plusieurs méthodes comme, la précipitation contrôlée de solution de sels métalliques par une base [2].

Les hydroxydes doubles lamellaires connaissent un intérêt croissant depuis quelques décennies et aujourd'hui, ils sont largement étudiés par de nombreux laboratoires de recherche.

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des adsorbants efficaces dans l'élimination de variétés polluants anioniques. Ils présentent des propriétés d'échange anioniques, magnétiques, électrochimiques et physico-chimiques très importantes d'après les nombreuses recherches qui font ces dernières. Les HDL_S ont une structure formée d'un empilement de feuillets analogues à la brucite (Figure I.1). La charge positive induite par la présence simultanée de deux états d'oxydation bivalents (M^{+2}) comme Mg^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , etc.

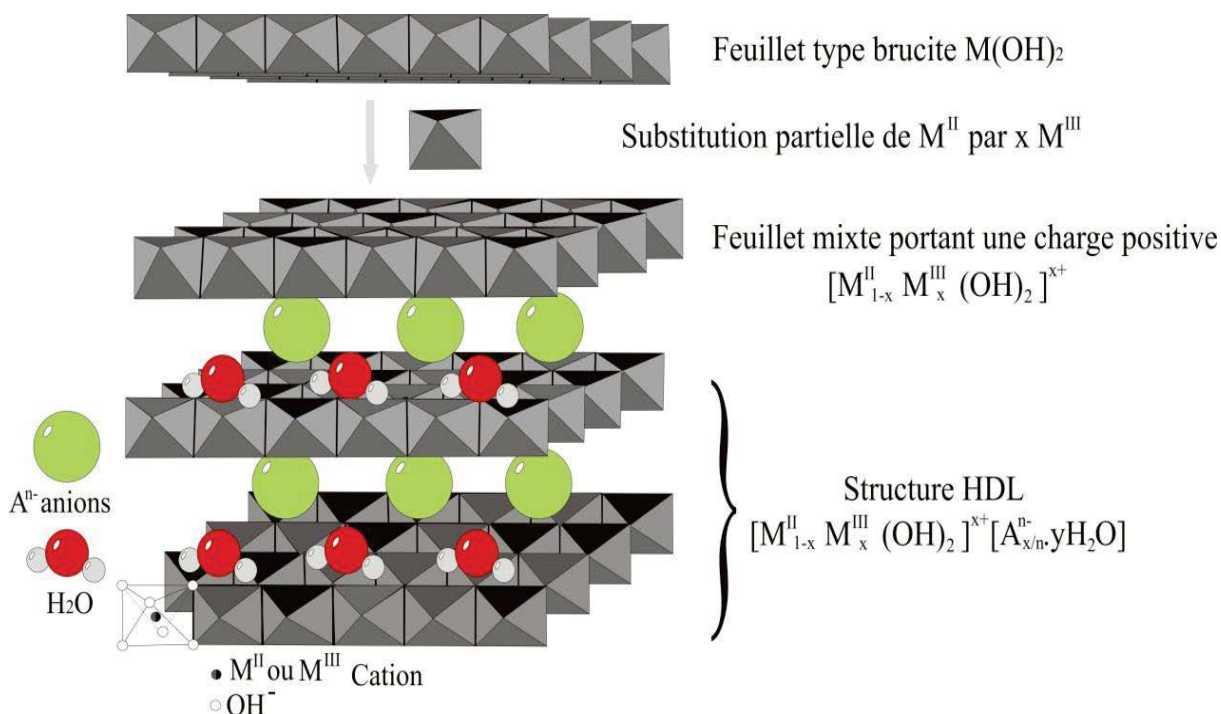


Figure I.1: Représentation schématique d'une phase de type HDL.

I.1.1. Description structurale

Les HDL ont une catégorie importante de composés lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure des HDL dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, elle est basée sur des unités octaédrique $M(OH)_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $M(OH)_2$. Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupement OH^- disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation MII. L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale (Figure I.2). Les feuillets hydroxylés des HDL présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents, les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $y = MIII / (MII + MIII)$. La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contre balancée par l'intercalation des espèces anionique et molécules d'eau [3].

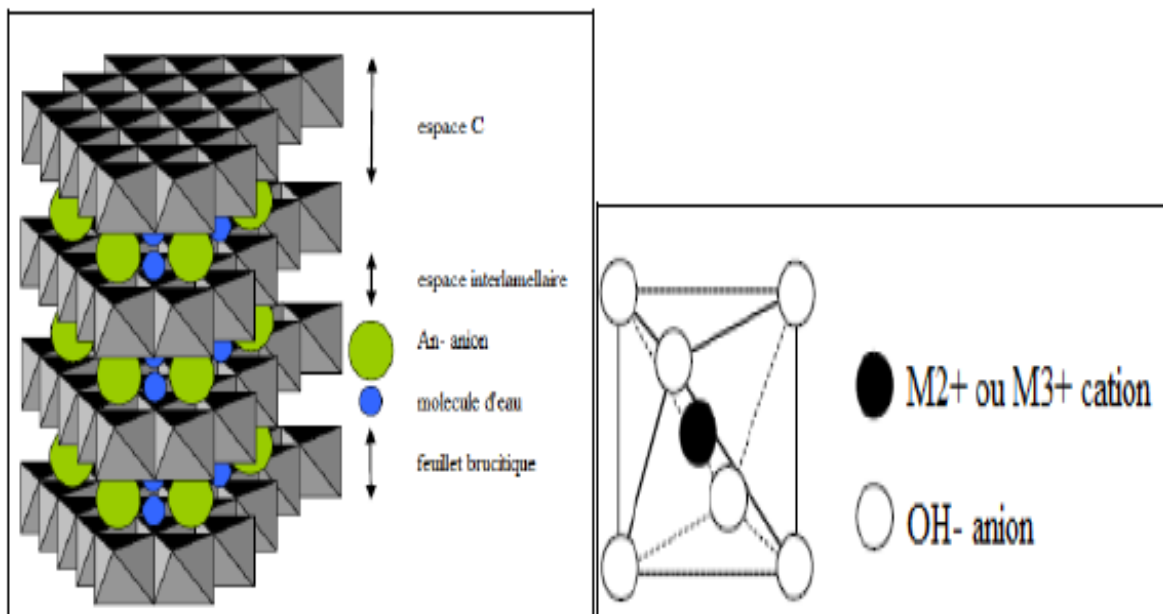
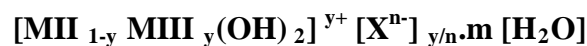


Figure I.2: Structure générale d'un HDL.

La formule générale de l'hydroxyde double lamellaire est [3]:



- MII et MIII: représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques, respectivement.
- X^{n-} : représente l'anion de compensation intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire, plusieurs anions compensateurs ont été utilisés les plus souvent rencontrés sont : $\text{X}^{n-} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ [3, 4] , le plus commun est le CO_3^{2-} [5, 6].
- n : la charge d'anion.
- M : le nombre des molécules d'eau avec $m=1-3/y$ [7, 8].
- Y : la fraction du cation (3+) dans la structure qui est définie comme $y=\text{MIII}/(\text{MII}+\text{MIII})$ [8].

I.1.1.1:Le feuillet (nature de MII et MIII)

L'intérêt principal du HDL réside dans la possibilité de modifier la nature du feuillet, et par conséquent, de conférer des propriétés physicochimiques particulières au matériau. Ainsi, de nombreuses études portent sur les possibles couples de cations pouvant être incorporés dans la structure et sur leurs proportions. Certains groupes se sont également intéressés à la synthèse des HDL ternaires voire même quaternaires. Ainsi, les possibilités sont nombreuses [9]. Les cations des métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments (Figure I.3):

- ❖ cations divalent : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...
- ❖ cations trivalent : Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga... .

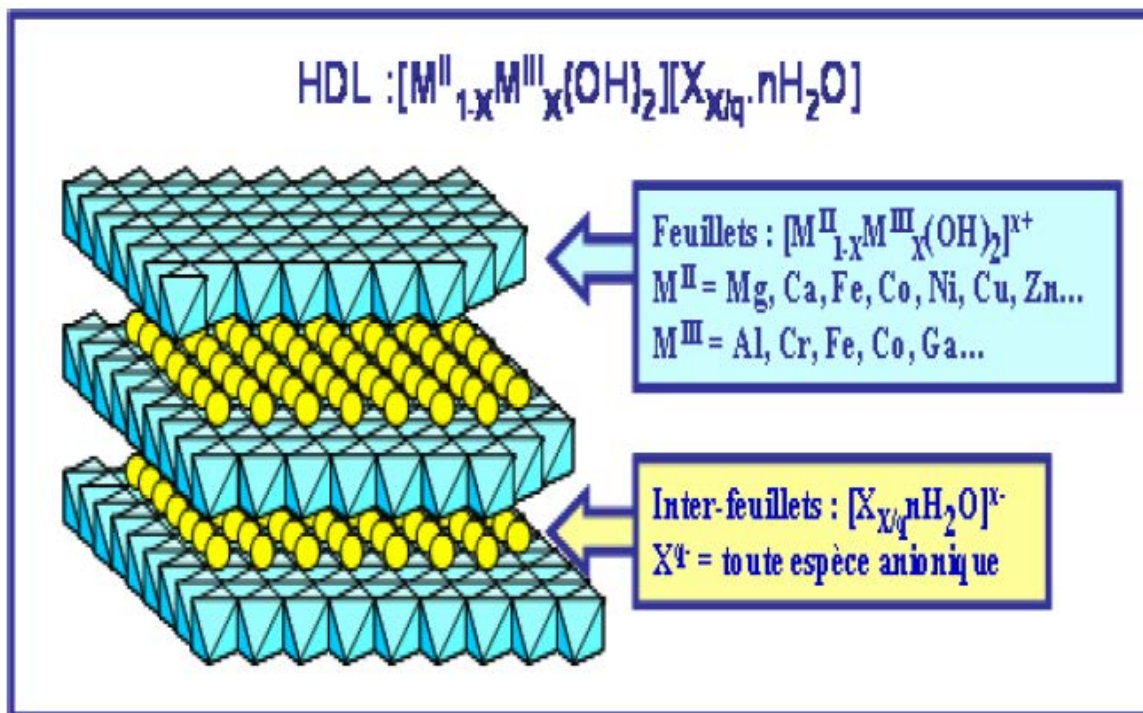


Figure I.3: Schéma de l'empilement des feuillets dans un HDL.

I.1.1.2. Nature des anions interlamellaires

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillets. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structure pas en un sous réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau, on peut donc dire que.

Généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate, les anions occupent statistiquement des sites bien définis. Les anions interlamellaires intercales équilibrent la charge positive des feuillets, ils sont en général échangeables par des anions organiques et /ou inorganiques qui se trouvent dans les solutions mises au contact avec (HDL), parmi ces anions, on peut citer :

- ❖ anions simples: CO_2^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $\text{NO}_3^- \dots$
- ❖ halocomplexes: $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^- \dots$
- ❖ cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-} \dots$
- ❖ ligands macrocycliques : metalloporphyrines, metallophthalocyanines ...
- ❖ oxométallates : chromate, vanadate, molybdate ...
- ❖ anions organiques ou polymères: acides adiptique, oxalique, malonique ...

L'insertion d'entité anionique volumineuse et chargée pour réaliser l'expansion de l'espace interfeuille est l'objectif principal de ces matériaux, en raison des applications catalytiques.

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuille ne dépasse pas 15\AA , et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuille est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [10].

Le taux de substitution x : Dans les minéraux naturels de type hydrotalcite, le rapport M^{2+}/M^{3+} est souvent proche de 3 ce qui correspond à une valeur de x de 0,25. La plupart des auteurs s'accordent pour fixer le taux de substitution x entre 0,2 et 0,4 pour les composés synthétiques [11].

1.1.2. Les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

Parmi les principales propriétés des HDLs nous citerons:

1.1.2.1. Capacité d'échange anionique (CEA)

On caractérise alors chaque HDL par sa capacité d'échange anionique (CEA) total, définie comme étant le nombre total d'anions échangeable monovalent (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 gammes d'argiles, elle s'exprime généralement, en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Les HDLs possèdent une grande capacité d'échange, elle est généralement entre 2 et 5 mmol/g, elle varie en fonction de la valeur de x et peut atteindre jusqu'à 5 mmol/g d'argile anioniques (valeur à peu près 4 fois supérieure à celle rencontrée pour les argiles cationiques, pour le montmorillonite = 1,2 mmol/g) [12].

1.1.2.2. Surface spécifique (SAP)

La porosité et la surface spécifique des HDLs sont des paramètres très importants en raison de leur application ou /et catalyseur. Les HDL possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDLs non calcinées, en littérature, varient entre $50\text{-}80\text{m}^2/\text{g}$ alors qu'elles dépassent $200\text{m}^2/\text{g}$ pour les phases calcinées. La méthode de synthèse peut avoir une grande influence sur les propriétés finales de la SAP. Plusieurs facteurs peuvent jouer un rôle important en déterminant les propriétés texturales, tels que le vieillissement et les conditions hydrothermiques des précipités. En général, dans le cas des petits anions inorganiques (carbonates, nitrates, chlorures, etc.). La composition chimique du HDLs n'a pas un effet significatif sur le SAP obtenu. Bien que, dans certains cas, l'utilisation des mélanges des solvants organiques et l'eau peuvent modifier la texture superficielle du

HDL synthétisé par un effet d'agrégation des cristallites. Après cette mise au point bibliographique sur la structure, la composition et les propriétés texturales et structurales des HDL_S, nous présentons, dans la partie suivante, les études concernant l'adsorption des polluants [13].

I.1.3. Méthodes de synthèse des HDL

Les méthodes de synthèse de phases HDL sont multiples, et ont été développées essentiellement pour le domaine de la catalyse, où ces minéraux sont très utilisés. Les procédures de synthèse sont en général assez simples, et ne nécessitent pas d'appareillages lourds, d'où un coût de revient moindre. Les conditions de synthèse permettent de fixer les paramètres structuraux des feuillet: charge et composition dépendent directement de la composition de la solution de sels métalliques utilisés.

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être synthétisés par différentes méthodes adéquates: coprécipitation, échange anionique, reconstruction et micro-onde. Les principales méthodes sont représentées de manière schématique sur la figure I.4.

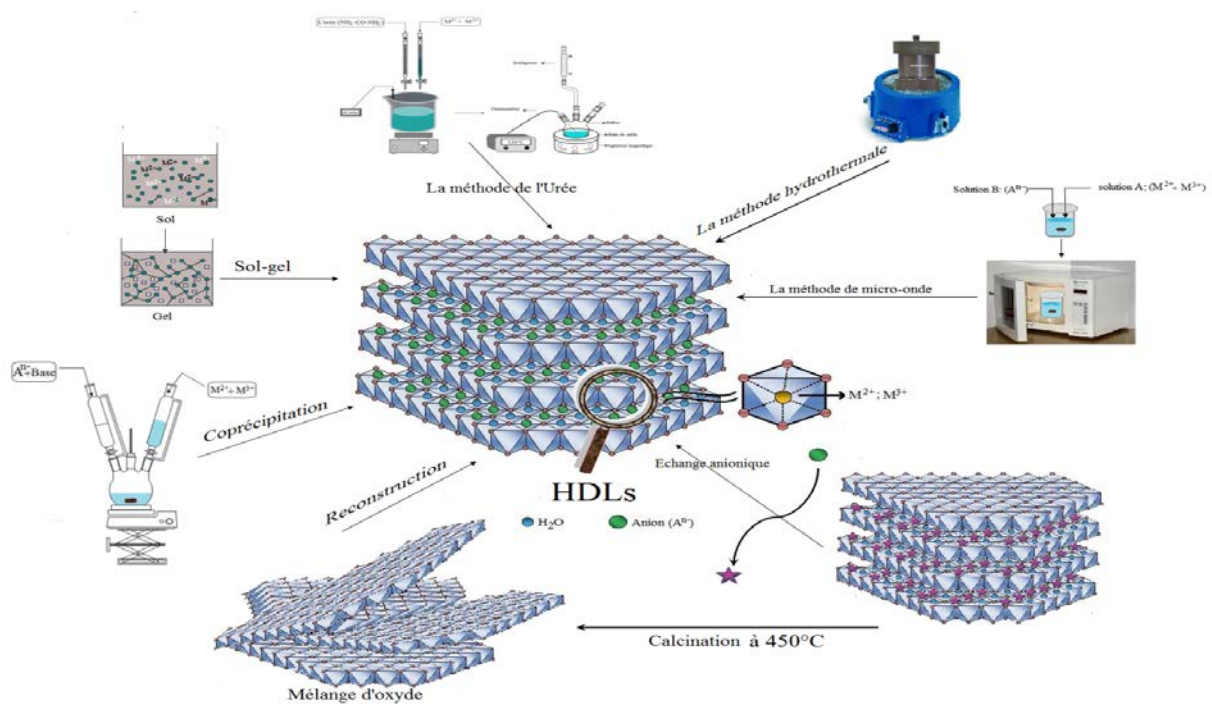


Figure I.4: Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration des HDL

I. 1.3.1. Echange anionique

On utilise ici des principales propriétés des HDLs. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions /feuillets sont cassées. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO^- , NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans la série : $\text{NO}_3^- \gg \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-}$ [14, 15].

I. 1.3.2. Reconstruction

Il a été démontré que la calcination des phases HDL à une température de l'ordre de 450 C° en générale, conduit à la formation d'une phase oxyde pré spinelle amorphe qui peut reformer une phase HDL par simple remise en solution aqueuse. Pour cela, il faut que l'espèce anionique présente initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de compositions stables avec les métaux présents. La phase HDL précurseur la plus adaptée est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler [16].

Cette reconstruction s'effectue à température ambiante, elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO_2 et de l'humidité ambiante. Cette propriété des HDL peut être utilisée dans le domaine de la catalyse, par exemple pour la régénération d'un catalyseur de composition simple, l'élimination de contaminants peut se faire par une simple calcination [17, 18].

I. 1.3.3. Coprécipitation

La coprécipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée, elle permet d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les inter-feuillets [19, 20]. Elle consiste à mettre en présence d'une base, des cations divalents et trivalents et des anions dans un ordre qui sera détaillé ci-dessous. Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre-ions sont généralement des ions chlorure ou nitrates car ceux-ci s'incorporent peu dans les

interfeuillets, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate. Ces derniers peuvent être ajoutés à la solution ou apportés involontairement car ils résultent de la neutralisation du CO_2 dissous par les solutions basiques. En fait, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte si on veut synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires sans ions carbonate dans les inter-feuillets [20].

La coprécipitation consiste en une condensation en solution d'unités octaédriques $\text{M}(\text{OH})_6$ qui conduit à la formation de feuillets brucitiques de distribution uniforme avec une incorporation progressive d'anions solvatés. Après coprécipitation, un traitement thermique est souvent effectué afin d'augmenter le rendement de précipitation et/ou la cristallinité des particules.

I. 1.3.4. Micro-onde

La synthèse des hydroxydes doubles lamellaire par micro-onde (Figure I.5) est une méthode simple, facile et très rapide à réaliser au laboratoire elle permet d'avoir des résultats rapide par rapport aux autres méthodes de chauffage (reflux, bain d'huile ou de sable). Le chauffage par micro-onde est devenu une technique puissante pour promouvoir une variété de réactions chimiques [21]. Les réactions sous irradiations micro-ondes, sans solvant et/ou en utilisant un support solide tel que l'argile, l'alumine, la silice ou le graphite résultent en des temps de réaction plus court et produisent des rendements plus élevés que ceux obtenus par l'utilisation de chauffage conventionnel. Elles offrent également à faible coût, la simplicité de manipulation et de traitement, [22] et la réduction de pollution. Le chauffage par irradiation micro-onde s'est développé dans le domaine de la synthèse organique à partir des travaux de Gedye et Giguere réalisés en 1986. La synthèse chimique sous micro-onde constitue donc une technique de plus en plus utilisée en synthèse organique. Destinée à tester rapidement et avec des rendements appréciables de nouvelles voies de synthèses, quelques essais de synthèses industrielles ont été réalisés mais c'est surtout en laboratoire que l'on pratique ce type d'activation, en synthèse simple comme en synthèse parallèle ou en chimie combinatoire. C'est dans ce contexte, que nous sommes intéressés à cette méthode de synthèse et ceci, afin d'examiner l'influence de cette méthode de synthèse sur la structure hydroxycalcite.

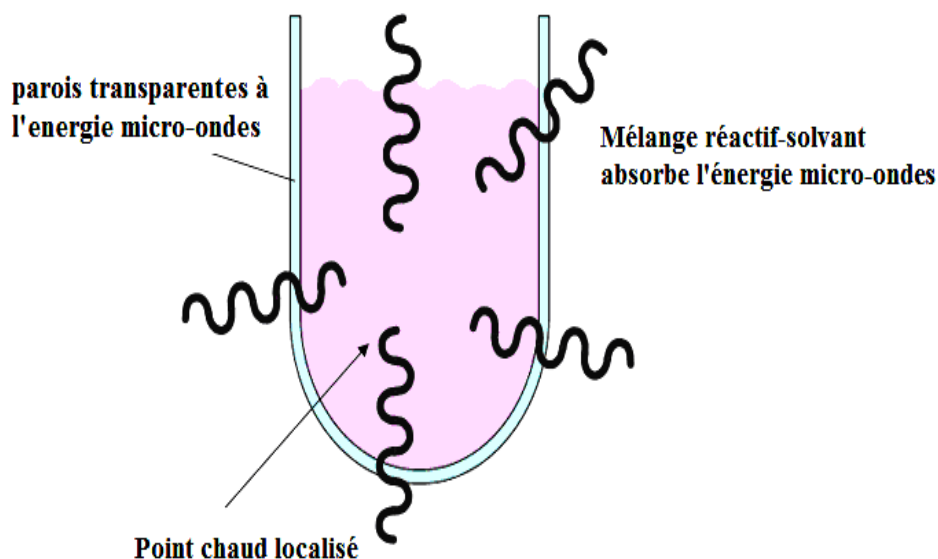


Figure I.5: Chauffage micro-ondes.

I. 1. 4. Domaine d'application des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires trouvent d'importantes applications dans différents domaines, ceci est dû à des combinaisons très variées d'éléments chimiques constitutifs des feuillettes et des entités inter lamellaires. L'intérêt grandissant envers ces produits est essentiellement dû à la facilité de leurs synthèses, la variabilité des cations métalliques et à leur stabilité thermique [23].

I. 1. 4. 1. Catalyse

Grâce à leurs propriétés particulières, les HDL sont très utilisés dans différentes applications catalytiques, soit sous leur forme lamellaire ou sous forme d'oxydes mixtes Mg-Al-O obtenus après décomposition thermique. Par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la polymérisation, reformage du méthane et la condensation aldolique [24, 25]. .

I. 1. 4. 2. Applications environnementales

La propriété d'échange anionique offre de multiples possibilités de piégeage de molécule, dont les plus répandus sont le piégeage d'éléments radioactifs, l'adsorption des gaz, la dépollution des sols et des eaux (métaux lourds, tension actifs, pesticides, colorant...etc.) Les HDL sont actifs aussi en photocatalyse [26, 27].

I. 1. 4. 3. Domaine médical

Dans le domaine médical, par exemple la phase HDL sert à traiter les ulcères gastriques en piégeant l'acide peptidique responsable de l'acidité dans l'estomac, alors que des phases à base de Mg-Al-Fe HDL servent à la prévention et au traitement de maladies associées à des déficiences en fer. Aussi grâce à leurs propriétés basiques, ils ont par ailleurs suscité un grand intérêt pour des applications liées à la pharmacie [28].

Partie 2: Colorants

Dans cette partie, nous donnons quelques généralités sur les colorants, leurs utilisations, leurs toxicités et impact environnementaux.

Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisées. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile naturelle après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. La production mondiale des colorants est d'environ 7.10^5 tonnes/ans [29,30] mais le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème.

I. 2.1. Généralité sur les colorants

Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [31].

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. Les groupements chromophores (littéralement: porteurs de couleur) sont essentiellement des liaisons multiples conjuguées, dont les électrons absorbent dans le visible.

La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (Tableau I. 1).

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau I. 2.

Tableau I. 2: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	bleu
6400 (rouge)	bleu-vert
7300 (pourpre)	vert

I. 2. 2. Classification des colorants selon leur nature chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I. 1).

I. 2. 2.1. Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes[32].

I.2.2.2. Colorants réactifs

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides[33].

I.2.2.3. Colorants acides ou anioniques

Ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides surtout : COOH, SO₃H et SO₃Na. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule du colorant au sein du solvant [34].

I.2.2.4. colorants à mordant

Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile [35]. Le chrome est, en fait, le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre [36].

I.2.2.5. Bleu de méthylène (colorant étudié)

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $(C_{16}H_{18}N_3SCl)$ et sa masse molaire est de 319,85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des xanthes. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure I.6

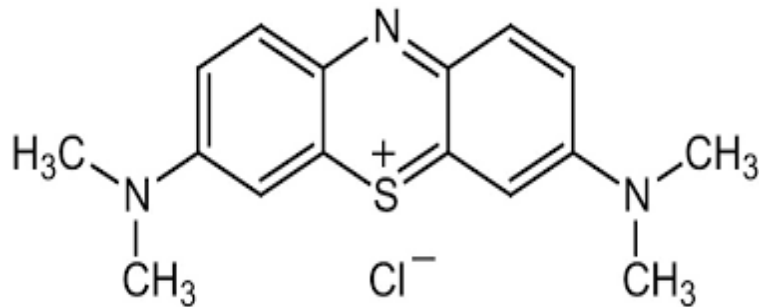


Figure I. 6: Structure chimique du bleu de méthylène

I.2.3. Domaine d'utilisation des colorants

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres :

I.2.3.1. Dans l'Industrie

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation. Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités).

Alors l'industrie des colorants constituent un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [37-39]:

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale.....).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.

- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques.

I.2.3.2. Dans le domaine alimentaire

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 tonne par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre[39].

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu (des aliments).

I.2.3.3. Domaines d'utilisation du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant particulièrement puissant qui a de nombreuses vertus chimiques, Autrefois utilisé dans le domaine de l'industrie textile, mais il est aussi employé dans d'autres usages :

- Il est employé comme colorant histologique. Il teint le collagène des tissus en bleu. Il tache la peau durant plusieurs semaines. Il est donc utilisé comme encre alimentaire pour les viandes, par tampon.
- Souvent utilisé en biologie : il peut servir à colorer des bactéries pour les visualiser au microscope.
- Il permet de calculer le taux de dureté de l'eau (en °Th : Taux Hydrotimétrique).
- Il sert d'indicateur coloré redox: sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore.

- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie) ou pour soulager les blessures graves en cas d'urgence.

Le bleu de méthylène est un antiseptique et un antioxydant. Dans le cas d'intoxications par des nitrates, nitrites, chlorates, une injection de bleu de méthylène peut réduire la méthémoglobine en hémoglobine : c'est un antidote. Le bleu de méthylène est un inhibiteur de la guanylate cyclase.

I.2.4. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérogène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [40, 41]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides. D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc... Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et

cancérogènes. A titre d'exemple. On peut citer: 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine [41].

I.2.4.1. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis denombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produitcomme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg.

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements, deshypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismesvivants et les eaux.

L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue,confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [42, 43].

Partie 3: Adsorption

Dans cette partie, nous présentons les types d'adsorption, la force d'adsorption, la cinétique d'adsorption et les facteurs influençant l'adsorption.

Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz, processus dans le quelle les molécules de gaz pénètrent dans la masse, enfin le terme de sorption a été proposé en 1909 par M.C.BAIN, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [44].

I. 3.1. Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),(liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges(Figure I.7).Les phénomènes d'adsorption se traduisant par un taux d'interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. La dynamique d'adsorption obéit d'abord au processus de transport jusqu'à la couche limite de diffusion qui entoure la particule d'adsorbant, puis transport à travers la couche limite, puis diffusion à l'intérieur des pores (microporosité), et enfin réaction (physique ou chimique) à la surface interne de l'adsorbant. Lors de la mise en présence d'un matériau adsorbant et d'une substance chimique, la concentration dans le liquide atteinte à l'équilibre C_e (kg/L) est reliée à la concentration de ce même polluant adsorbé en phase solide Q_e (mol/kg ou kg/kg), par une relation mathématique « $Q = f(C)$ » appelée isotherme d'adsorption [44,45].

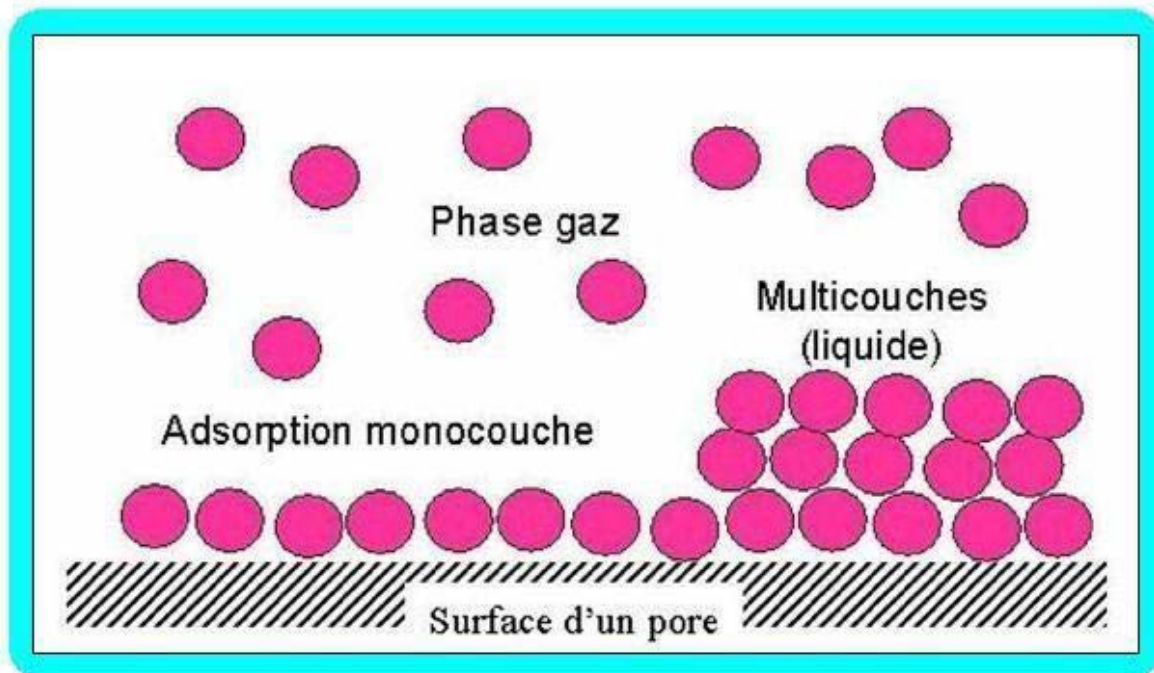


Figure I. 7. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

I.3.2.Type d'adsorption

I.3.2.1.Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbé dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ❖ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ❖ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- ❖ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [46].
- ❖ Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [47].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [48].

I. 3.2.2. Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimiquement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par:

- ❖ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- ❖ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- ❖ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- ❖ La non-réversibilité ;
- ❖ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol.

I. 3.3. Force d'adsorption

Les molécules, ions ou atomes, formant la substance d'un solide sont soumises à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractives. Ce champ représente une énergie superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque les particules mobiles (un gaz ou un solide) se fixent à la surface, on dit qu'elles s'adsorbent. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface [49].

I. 3.4. Cinétique d'adsorption

I. 3.4.1. Transfert de matière

Les phénomènes relevant de ce que l'on appelle le transfert de matière se manifestent chaque fois que dans un mélange fluide, les différents constituants sont en déplacement relatif les uns par rapport aux autres, ceci se produit lorsque les concentrations ne sont pas uniformes au sein du mélange. Si par conséquent, un constituant prend naissance ou disparaît localement dans le mélange, il se produit un transfert de ce constituant à partir de la région où elle est plus faible [50].

Ceci se traduit par un mouvement désordonné des molécules ou particules fluides, et on sera

amené à caractériser le transfert de matière par des critères qui dépendent de :

- La nature des substances.
- Les conditions hydrodynamiques réagissant le transfert.

Le transfert de matière dans un corps poreux s'effectue en plusieurs étapes :

- ✓ 1er étape (la diffusion externe): le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection)
 - ✓ 2ème étape (la diffusion interne): le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
 - ✓ 3ème étape la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- 4ème étape : l'adsorption dans un micropore [51, 52].

I. 3.5. Facteurs influençant l'adsorption

1. Conditions opératoires

- **Température:** L'adsorption physique est généralement exothermique par contre la chimisorption est endothermique.
- **pH de la solution:** Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différent pH.
- **Concentration en polluant:** Plus la concentration en polluant est élevée, plus la capacité d'adsorption est importante.
- **Présence d'espèces compétitive:** La présence de molécules compétitives à l'adsorption de polluant diminue la capacité d'adsorption.

2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier et sur sa surface spécifique qui augmente. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution,

l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

3. Nature de l'adsorbat

- **Polarité:** Une bonne adsorption demande une affinité entre le solide et le soluté et en règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne à l'intérieur d'une série homologue.
- **Solubilité:** Plus la solubilité d'un adsorbat est grande, plus la capacité d'adsorption est faible.
- **Orientation des molécules:** L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface du solide et les molécules adsorbées et souvent il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

Chapitre II: Synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaire CuAl-HT

Ce chapitre présente la méthode de synthèse de CuAl-HT ainsi que les différentes méthodes de caractérisation physico-chimique.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse de l'hydrotalcite CuAl-HT par la méthode micro-onde et les différentes conditions expérimentales de leur mise au point. Dans une seconde partie, nous résumerons les résultats obtenus après caractérisation par différentes techniques physico-chimiques à savoir: La diffraction des rayons X (DRX), La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1. Mode opératoire

Les hydrotalcites de type CuAl-HT ont été synthétisés par la méthode de micro-onde à pH constant (pH=10). Cette méthode consiste à additionner deux solutions goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur basique constante. La première solution contient un mélange de sels de nitrates d'un métal divalent $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de sels de nitrates d'un métal trivalent $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec un rapport molaire ($\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 2$) dissous dans 50 ml d'eau distillée. La deuxième solution contient l'hydroxyde de sodium NaOH dissous dans 50ml d'eau distillée. L'addition s'effectue à température ambiante sous une forte agitation magnétique (Figure II. 1).

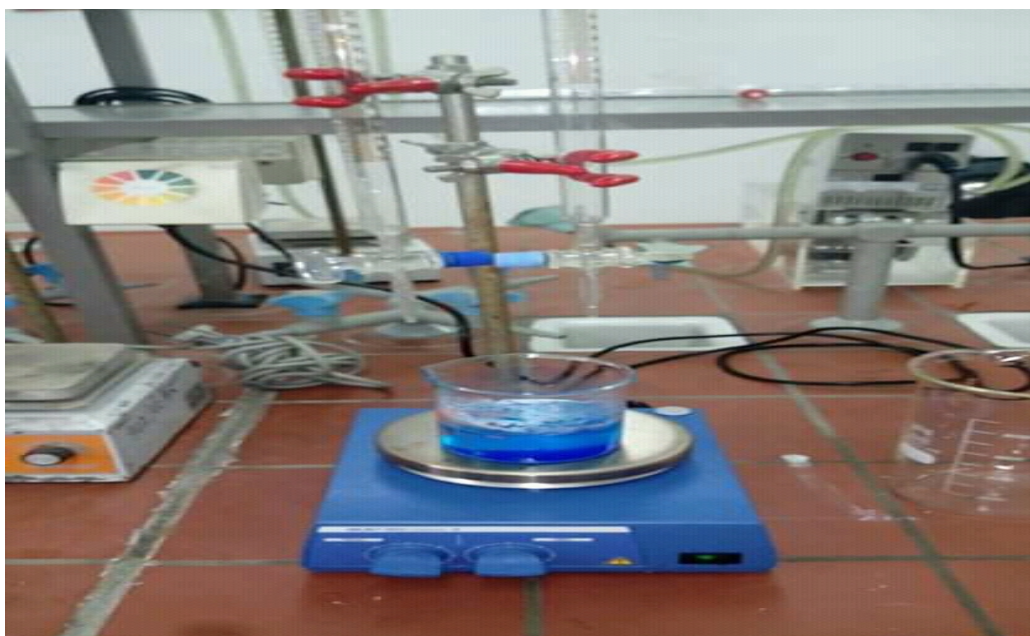


Figure II.1 :Préparation de mélange.

Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à l'intérieur d'un four à micro-onde à l'utilisation domestique. Le traitement hydrothermique a été effectué à une puissance de 180 W pendant 20 min (Figure II. 2).



Figure II.2: Etape de mûrissement des HDLs par micro-onde.

Après le refroidissement de mélange, le précipité obtenu a été filtré et lavé plusieurs fois en utilisant l'eau distillée, jusqu'à l'obtention d'un pH neutre afin d'assurer que toutes les impuretés sont éliminés (Figure II.3).



Figure II. 3: Filtration et lavage

Comme dernière étape, le gel obtenu a été séché dans l'étuve à 100 °C pendant une nuit ensuite il a été broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine (Figure II.4).



Figure II. 4:CuAl-HT

II.2. Caractérisations physico-chimiques de l'HDL

Le matériau synthétisé a été caractérisé par diverses techniques physico-chimiques dans le but de préciser son homogénéité, son stoechiométrie ainsi que ses caractéristiques morphologiques, structurales et chimiques.

II.2. 1. Analyse chimique

Afin de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption atomique (SAA). La mise en solution de ce solide est effectuée grâce à une attaque par l'acide nitrique jusqu'à dissolution totale. Le tableau II.1 regroupe les résultats obtenus.

Tableau II.1: Composition chimique obtenue par la Spectrométrie Absorption Atomique (SAA).

Echantillon	$x = \frac{nM^{3+}}{n(M^{2+} + M^{3+})}$	Rapport molaire $R = \left[\frac{nM^{2+}}{nM^{3+}} \right] = \left[\frac{(1-x)}{x} \right]$	Formule chimique $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x]$
CuAl	0,320	2,125	$Cu_{0,68}Al_{0,32}$

Les résultats de l'analyse élémentaire par absorption atomique montrent que le rapport molaire expérimental ($\text{Cu}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 2,125$) est proche aux valeurs théoriques. D'autre part, la valeur de rapport massique x obtenue égale à 0,32 est relativement proche à la valeur optimale d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite [53, 54].

II.2.2. Diffraction de Rayons X

Nous reportons dans cette partie les résultats de la diffraction aux rayons X (DRX) des HDLs qui sont synthétisés par la méthode micro-onde. Cette technique permet d'identifier la nature des phases cristallines, de déterminer la structure cristallographique et aussi de calculer les paramètres de la maille élémentaire d'un solide. Les phases cristallines détectées sont identifiées par comparaison avec les diffractogrammes de composés de référence dans la base de données du « Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) » établie par l'International Center for Diffraction Data (ICDD). Le diffractogramme RX obtenu pour le solide CuAl-HT est représenté sur la figure II.5.

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon est caractérisé par la présence de raies de diffraction de la phase de type hydrotalcite [JCPDS n°15-0087]. Cette dernière cristallise dans une maille hexagonale avec des réflexions principales des plans réticulaires (003), (006), (012), (015), (018), (110) et (113) qui correspondent respectivement aux angles de diffraction $2\theta = 11,6^\circ; 23,5^\circ; 35,3^\circ; 39,7^\circ; 47,2^\circ; 61,4^\circ; 62,8^\circ$ et $66,4^\circ$ [55].

D'une manière générale, trois régions du diffractogramme peuvent être distinguées dans le cas des phases de type hydrotalcite:

Région 1: La région à bas angles ($2\theta < 25^\circ$) contenant les réflexions basales $00l$, dont les positions dépendent de la nature et de la taille de l'anion intercalé.

Région 2: La région aux moyens angles ($30^\circ < 2\theta < 50^\circ$) contenant les réflexions $0kl$, dont les positions dépendent du polytype et sont fortement touchées par le désordre structural ainsi que par la croissance aléatoire des différents polytypes.

Région 3: La région aux grands angles ($55^\circ < 2\theta < 65^\circ$) contenant les réflexions $hk0$ et hkl caractéristiques du feuillet métallique $\text{M}(\text{OH})_2$ et qui restent largement invariants dans les différents HDLs et quel que soit le polytype.

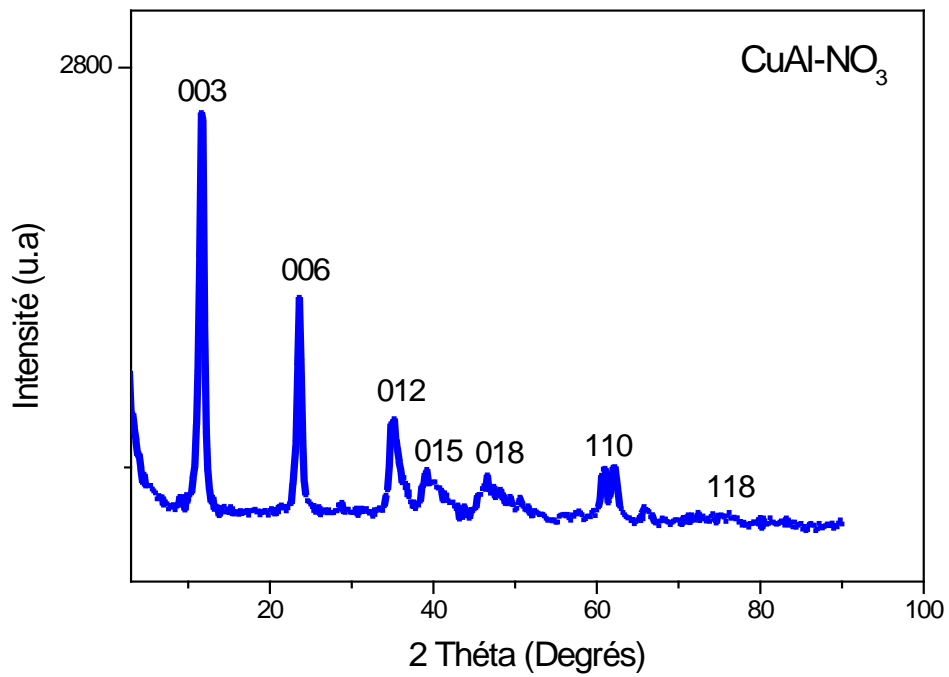


Figure II.5 : Diffractogramme aux rayons X du matériau CuAl-HT.

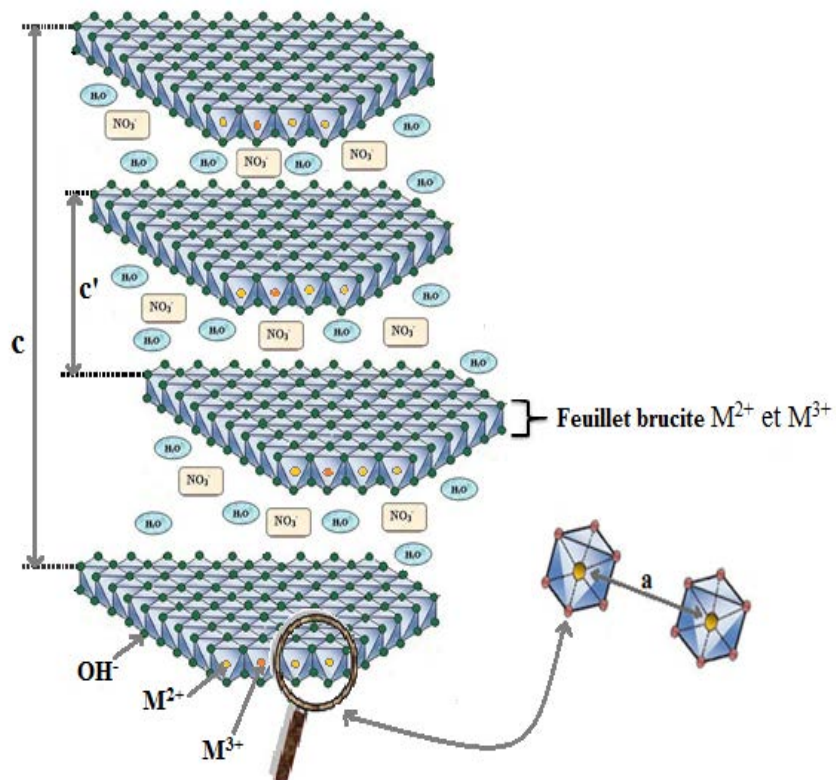


Figure II. 6: Schéma représentatif de paramètres de la structure lamellaire.

La position des deux premiers pics de diffraction (003), est relié à l'écartement des feuillets, et permet le calcul du paramètre de maille "c" avec $c = 3 \cdot d_{003}$. Le nombre, la taille, l'orientation et la force des liaisons entre les anions et les groupes hydroxyles des couches de type brucite déterminent l'épaisseur de la couche inter-lamellaire (Figure II.3). Le paramètre "a" est calculé à partir des distances réticulaires des raies(110) $a = 2 \cdot d_{110}$. Les valeurs de "a" et "c" sont rapportées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Paramètres cristallographiques de CuAl-HT

Echantillon	Paramètres de la maille			
	d110 (nm)	a (nm)	d003 (nm)	c (nm)
CuAl-HT	0,15	0,30	0,80	2,40

Nos valeurs sont proches de celles rapportées par Cavani et al. Confirmant ainsi l'obtention effective et réelle de la structure hydrotalcite [53].

II.2. 3.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface des catalyseurs, comme elle peut aider à la compréhension des phénomènes et mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces. Cette technique est également utilisée pour l'analyse structurale et/ou fonctionnelle des phases hydrotalcites, telle que la détermination du type de l'anion dans l'espace interfeuille, ou des molécules d'eaux physisorbées à la surface. L'échantillon CuAl-HT est examiné dans un domaine de vibration allant de 4000 à 400 cm^{-1} (avec une résolution de 2 cm^{-1}).

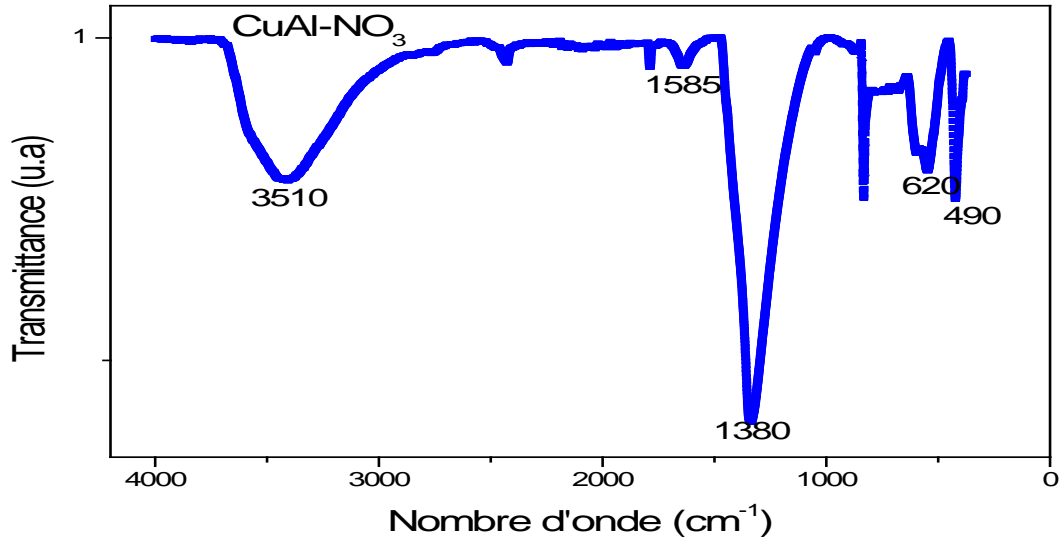


Figure II.7: Spectre Infrarouge de l'échantillon CuAl-HT

Le spectre infrarouge montre une bande d'absorption à 3510 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des ions OH liés aux différents métaux Cu et Al [60], ainsi qu'aux molécules d'eau insérées dans l'espace inter lamellaire ou physisorbées à la surface.

Une bande de vibration observée au voisinage de 1585 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées [53,57].

La bande 1380 cm^{-1} est attribuée aux élongations antisymétriques des carbonates inter lamellaires CO_3^{2-} , nous avons observé également des bandes de vibration de faible intensité dans la région en dessous de 1000 cm^{-1} qui sont associées au mode de vibration de la liaison M-O avec $M = \text{M}^{2+}$ ou M^{3+} .

II.2. 4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'objectif de l'étude de la microscopie électronique à balayage (MEB) des matériaux est de connaître la morphologie, la forme des grains et pour confirmer l'évolution de la structure mise en évidence précédemment par les différentes analyses (DRX, FTIR...). L'image obtenue par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon argileux, est représentée sur la figure II.5. Le cliché MEB montre que les phases hydrotalcites sous forme d'amas d'agrégats fines irrégulières distribuées d'une manière aléatoire caractéristique aux structures argiles anioniques type hydrotalcite [53, 58]. Ainsi, ce résultat est confirmé par l'analyse DRX qui a montré la présence seulement de la phase hydrotalcite.

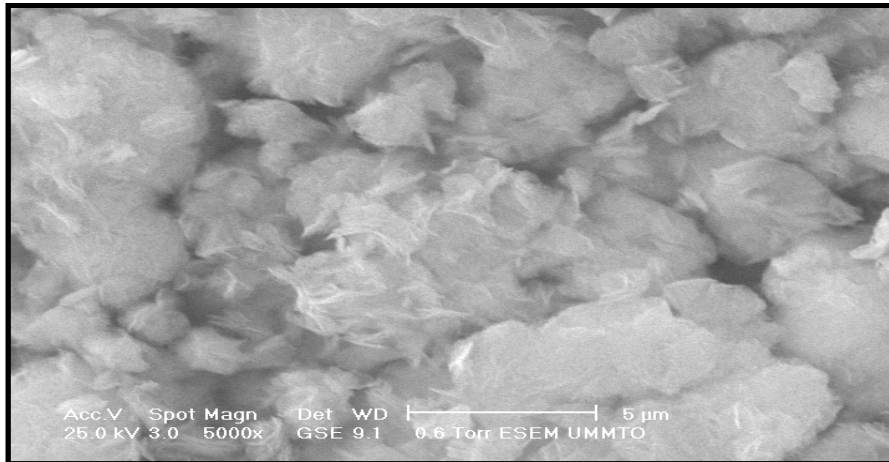


Figure II.8 : Image MEB du matériau CuAl-HT

Conclusion

Dans ce travail, nous avons synthétisé les hydrotalcites (HT), à base de cations divalents Cu, et trivalent (Al) par la méthode de micro-onde à pH basique constant.

Le solide CuAl-HT a été examiné par différentes techniques physico-chimiques. Les principales conclusions que l'on peut établir sont les suivantes :

- L'analyse chimique par absorption atomique a clairement confirmé d'une part, le rapport molaire M(II)/M(III) est proche de la valeur théorique (valeur proche de 2). D'autre part, la valeur de x obtenue est pratiquement proche d'une valeur optimale pour une bonne cristallisation de la phase hydrotalcite.
- L'examen de l'échantillon CuAl-HT, par diffraction de rayons X a confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite.
- L'analyse des échantillons par spectroscopie infra-rouge a confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite. Elle a révélé, la présence des mêmes types de bandes de vibration dans l'ensemble des cas.
- Le cliché MEB montre que les phases hydrotalcites sous forme d'amas d'agrégats fines irrégulières distribuées d'une manière aléatoire caractéristique argiles anioniques type hydrotalcite.

Chapitre III : Adsorption du bleu de méthylène

L'application du procédé d'adsorption du bleu de méthylène sur l'hydrotalcite CuAl-HT a été étudiée en faisant varier les différents paramètres par une série d'expériences.

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous avons orienté notre travail à l'étude de l'efficacité de notre matériau (CuAl-HT) actif pour épurer des solutions aqueuses contenant le colorant bleu de méthylène. Dans un premier temps, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisés pour l'élimination de notre colorant. Après, nous avons opté pour déterminer quelques caractéristiques de l'adsorbant tel que le pH du point de charge zéro, ensuite nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption: le temps de contact, le pH initial de la solution, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat et la température.

III. Partie expérimentale

III.1. Caractérisation des produits utilisés

Les caractéristiques des produits utilisés dans notre étude sont données dans le tableau III.1. **Tableau III.1.** Caractéristiques des produits utilisés.

Nom de produit	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Nitrates de potassium	KNO ₃	Sigma-Aldrich	101,1	99,0
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich	36,5	37,0
Soude	NaOH	Sigma-Aldrich	40,0	98,0

III.2. Colorant étudié

Dans cette étude nous nous intéressons à un colorant Bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium. Les propriétés physico-chimiques du colorant sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Les propriétés physico-chimique du bleu de méthylène.

Nom usuel	Bleu de méthylène
Formule moléculaire	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5,6
λ _{max} (nm)	676



Bleu de méthylène

III.3. Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour l'adsorption du bleu de méthylène est comme suit:

Spectrophotométrie (UV-Visible)



pH-mètre de marque HANNA



Agitateur magnétique (Va et vient)**III.4. Caractéristiques de l'adsorbant****III.4.1. Détermination du pH du point de charge zéro « pH_{PCZ} »**

Le pH du point de charge zéro ou nulle « pH_{PCZ} » d'un adsorbant est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution, il correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

Pour déterminer le pH_{PCZ} de l'HDL, nous avons ajouté à des solution de 20 ml de KNO_3 (0,01M) après avoir fixé le pH initial à des valeurs entre 1 à 13 à l'aide de solution de NaOH ou HCl (0,01M) une masse de 0,025g du matériau CuAl-HT (adsorbant), l'ensemble est laissé sous agitation à 250 tours/min pendant 2h à une température ambiante, et le pH final de chaque solution est alors mesuré par un pH mètre après son étalonnage avant chaque mesure par des solutions trompons de pH=4; 7et 10.

Le graphe représentant ΔpH en fonction du pH initial nous a permet de déterminer le pH_{PCZ} qui correspond à $\Delta\text{pH}=0$, c'est-à-dire pH finale=pH initial.

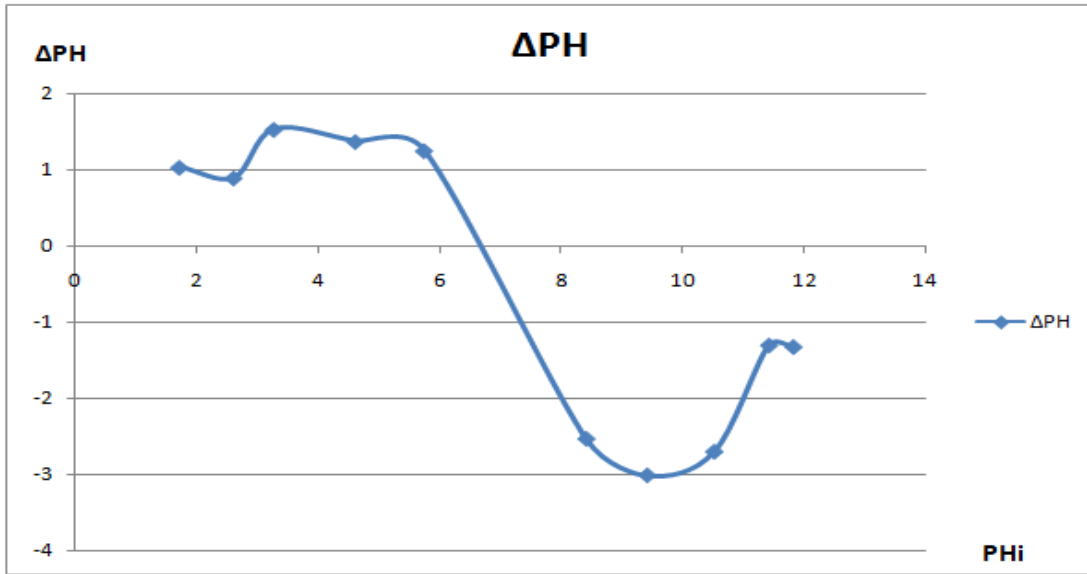


Figure III .1:pH isoélectrique de CuAl-HT

Dans un milieu acide, nous constatons une diminution de pourcentage d'adsorption. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant peut être entourée par les ions H_3O^+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le colorant et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H_3O^+ et le colorant cationique pour les sites d'adsorption. Par contre au pH basique, la concentration en H_3O^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions positives du colorant et les sites actifs négatives de la surface.

III.5. Protocole expérimental d'adsorption

III.5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les solutions du colorant bleu de méthylène ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée, pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption. Nous avons préparé un volume important d'un litre de solution mère de colorant à une concentration de 1g/L (1000 ppm). Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution diluée à 100 mg/L (100 ppm) (Figure III.2). Par la suite on les fait passer au spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance à la longueur d'onde maximum d'adsorption pour le BM ($\lambda_{max} = 676nm$). Nous représentons l'absorbance en fonction de la concentration de la solution colorée $A=f[BM]$.

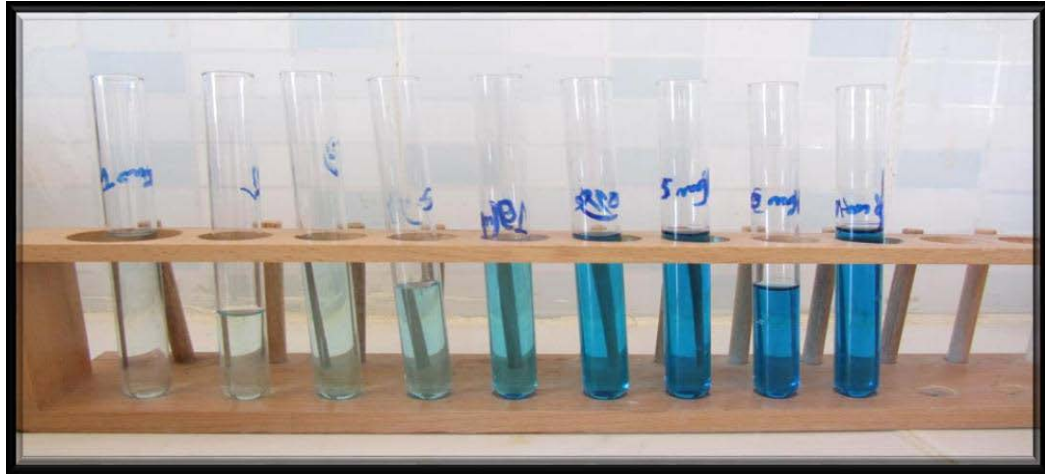


Figure III.2: Une série de solutions à différentes concentrations.

La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène est donnée par la courbe de la figure III.3.

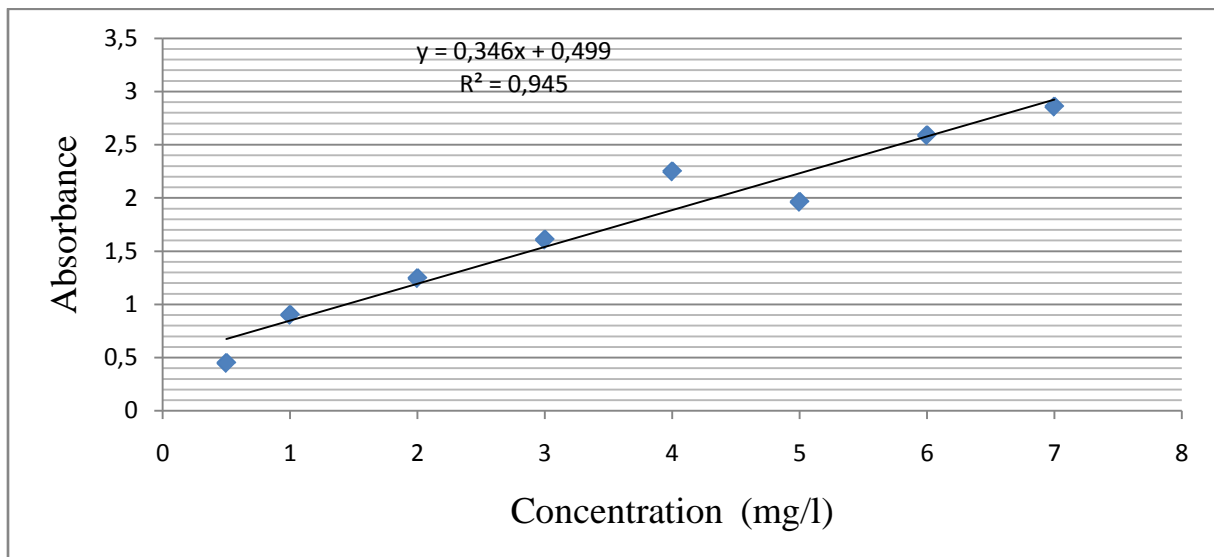


Figure III.3: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

La courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation de 0,945 sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer- Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

III.5.2. Etude de l'élimination du colorant bleu de méthylène

Nous avons choisi d'utiliser l'adsorption afin d'étudier l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption de notre adsorbant à savoir le pH, le temps de contact, la vitesse d'agitation et la température.

Pour ce faire, une concentration connue en colorant bleu de méthylène est mise en contact avec une masse (m) d'adsorbant CuAl-HT. L'analyse de la concentration résiduelle du colorant est effectuée par interpolation en utilisant la courbe d'étalonnage préalablement établie. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes de la quantité de colorant adsorbé en fonction du paramètre étudié. Le pourcentage d'adsorption du colorant et sa quantité adsorbée sont calculés en utilisant les formules suivantes [59]:

Les quantités de colorant adsorbées : $Q_t = (C_0 - C_t) V/m$ (Eq.1)

Avec :

Q_t : la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g)

C_0 : la concentration initiale en (mg/l)

C_t : la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l)

V : le volume de la solution (l)

m : la masse de l'adsorbant (g)

Le rendement est déterminé par l'équation suivante : $R(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0].100$ (Eq.2)

R : le rendement(%)

III .5.2.1. Influence du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique de fixation du bleu de méthylène sur CuAl-HT ; m=0,025g d'adsorbant est mis en contact avec un volume de 25ml de solution du colorant à $C_0=100$ mg/l, en variant le temps entre 15-300 min avec agitation à 250 tours/min à une température ambiante et un pH=7. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III .4

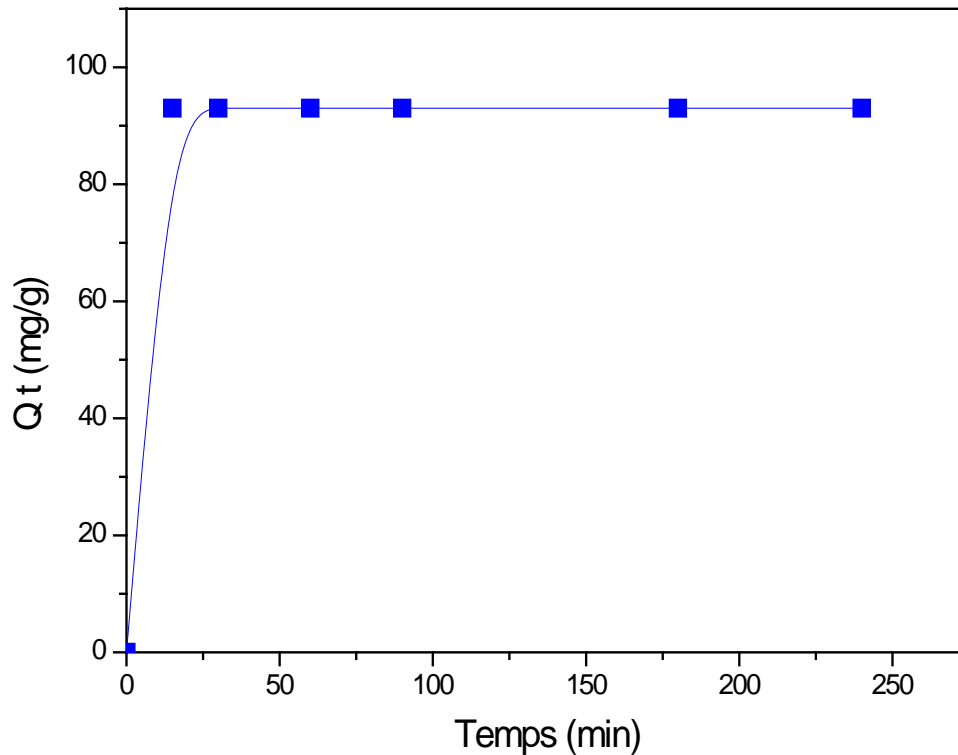


Figure.III.4: Influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Les résultats présentés dans la figure III.4 montrent que la quantité adsorbée du bleu de méthylène augmente rapidement dans les 30 min premières pour atteindre un optimum de 93 mg/g et reste constante après 30 min indiquant un état d'équilibre. Cela montre que l'équilibre d'adsorption du colorant par l'adsorbant utilisé est très rapide. Cela est dû à la disponibilité des sites d'adsorption important sur la surface de l'adsorbant CuAl-HT[60].

III .5.2.2. Influence de la vitesse d'agitation

Pour déterminer la vitesse d'agitation idéale de l'adsorption du bleu de méthylène, nous avons alors varié la vitesse d'agitation de 150 tours/min à 300 tours/min. Des prises d'essais de 20 ml de bleu du méthylène sont mises en contact avec une masse 0,025g d'adsorbant pendant 25min à une température ambiante et $pH=7$. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.5.

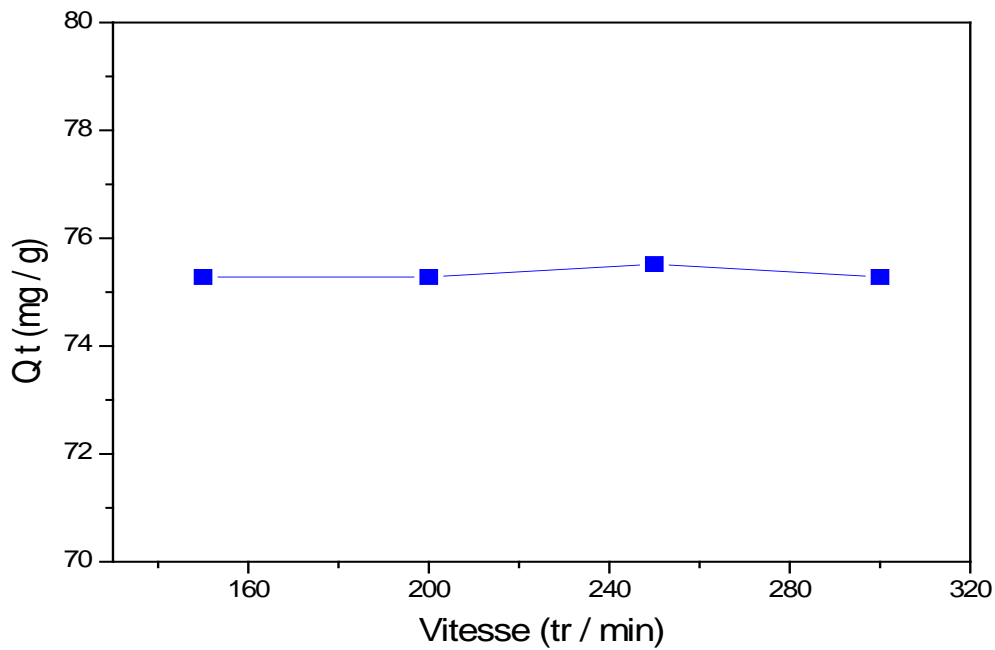


Figure III.5: Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de bleu de méthylène adsorbée

Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, puisque c'est un paramètre lié directement à la consommation énergétique, et qui agit sur le taux d'élimination du colorant, nous avons testé une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 150 et 300 tours/min.

Cette figure montre à faible vitesse d'agitation la capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène diminue, en raison de la propagation interne qui ralentit l'adsorption. La vitesse correspondante aux meilleures capacités d'adsorption à l'équilibre est de 250 tours/min, ainsi que cette vitesse est utilisée par la suite pour une bonne optimisation des résultats d'adsorption.

III .5.2.3.Effet du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [61], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbant et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [62].

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène sur le CuAL-HT, nous avons effectué à des valeurs de pH initial comprises entre 1 et 13, en ajoutant 0,025 g d'adsorbant à 25 ml de la solution du bleu de méthylène à température ambiante. Le pH

Le système a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl ou de NaOH. L'évolution de rendement en fonction de pH initial est représentée sur la figure III.6

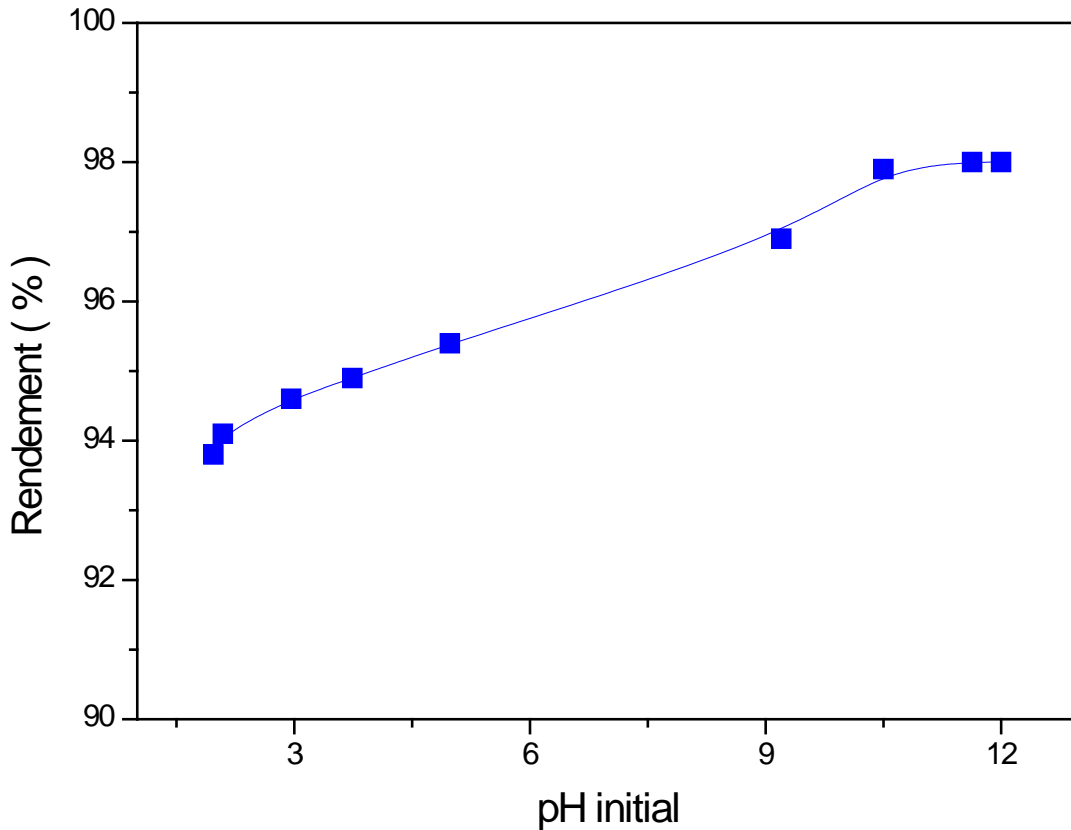


Figure III.6 : Effet du pH initial sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène

La figure III.6 présente l'effet du pH initial sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène par l'adsorbant CuAl-HT. Nous remarquons que la capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène pour notre matériau est maximale, elle atteint les 97,9 % pour une valeur de pH initial =12. L'augmentation de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène pour un pH basique est justifiée par la présence de fortes interactions entre la surface du solide qui porte des charges négatives et les charges positives du colorant.

Dans un milieu acide, on observe une diminution de pourcentage d'adsorption. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions acides ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation des liaisons entre le colorant et les sites actifs, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions acides et le colorant cationique pour les sites d'adsorption [63, 64].

III .5.2.4. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse d'HDL sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudié en faisant une série d'expériences. Différentes masses d'adsorbant comprises entre 0,02 et 0,2 g sont mises en suspension dans un volume de 20 ml de bleu de méthylène avec une agitation magnétique de 250 tours/min pendant 25 min à une température ambiante et pH=7. Les résultats sont représentés sur la figure III.7.

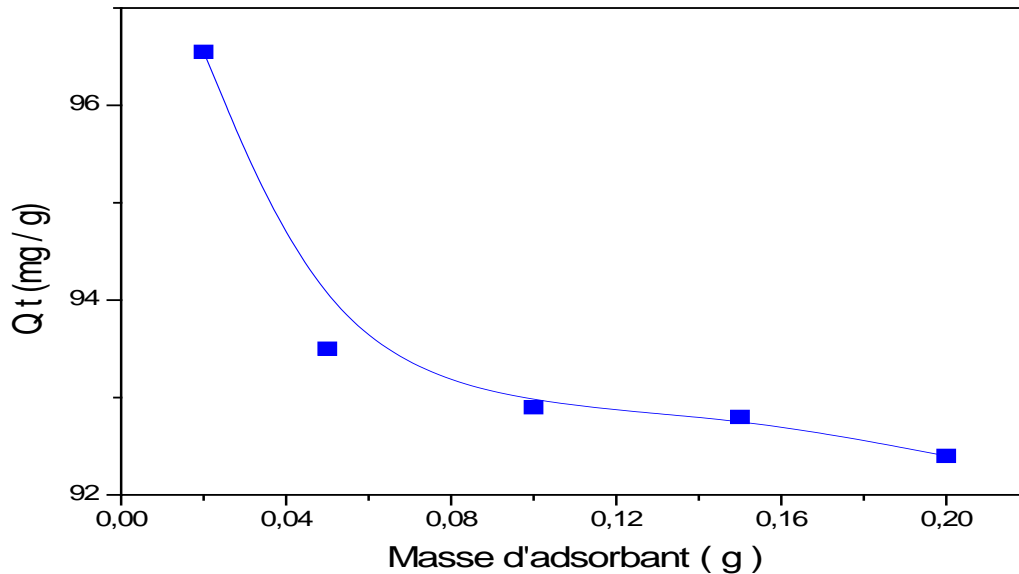


Figure III.7: Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité de bleu de méthylène adsorbée

D'après la figure III.7, la capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène est maximale (96,55 mg/g) pour une masse de 0,025 g en adsorbant. Au-delà de cette masse, la capacité d'adsorption diminue. Donc, 0,025g est la masse optimale en adsorbant CuAl-HT. Par ailleurs une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption [60, 65].

III .5.2.5. Effet de la concentration en colorant bleu de méthylène

Pour étudier l'effet de la concentration sur l'adsorption de bleu de méthylène, une masse de 0,025g en adsorbant est mise en contact avec 20 ml de colorant à différentes concentrations allant de 20mg /l jusqu'à 150 mg/l, sous agitation de 250tours/min en variant le temps entre 15-120 min à une température ambiante et pH=7 et on mesure l'absorbance à chaque fois.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.8.

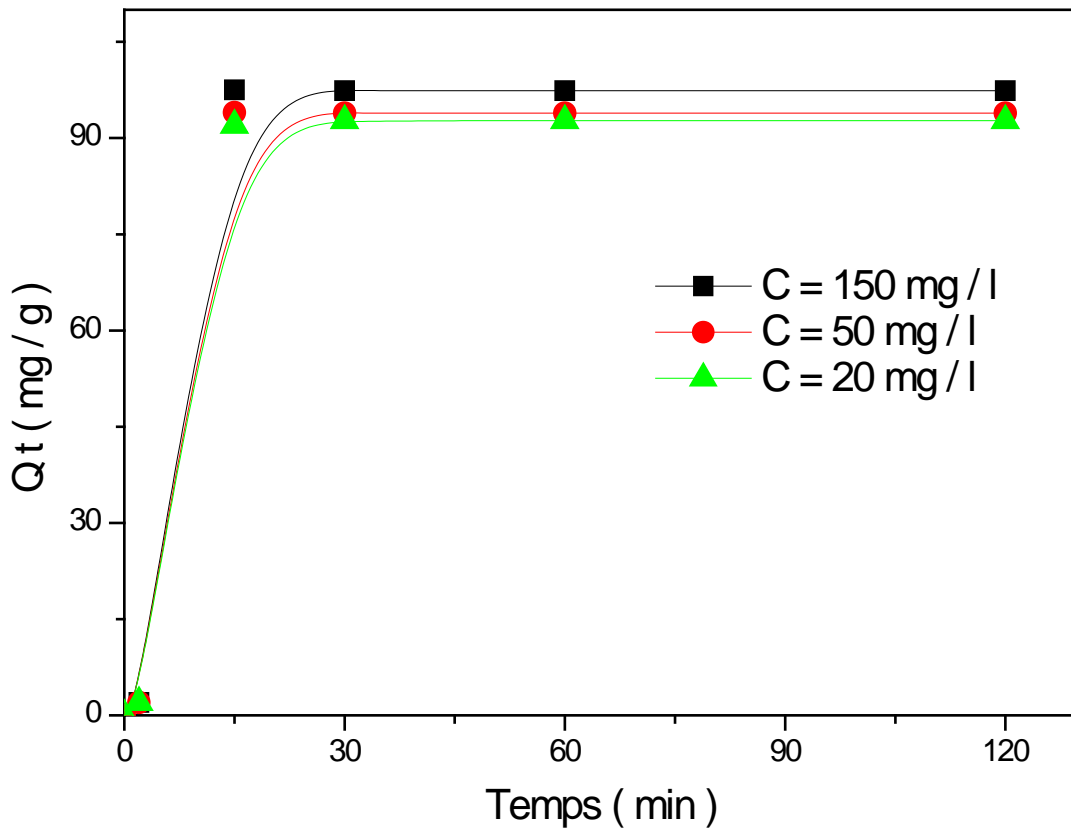


Figure III.8: Effet de la concentration en colorant bleu de méthylène sur la quantité adsorbée

D'après ces résultats nous constatons que la quantité de bleu de méthylène fixé sur le matériau augmente avec l'augmentation de la teneur de la solution d'adsorbât. Pour une concentration de 150 mg/l, la capacité d'adsorption atteint une valeur d'environ 97 mg/g. En fait, l'augmentation de la concentration induit l'augmentation de la diffusion des molécules de colorant en solution à travers la surface de l'adsorbant [66].

III .5.2.6. Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption, une série d'expériences a été réalisée à différentes températures (25 ,40, 50 et 70C°) .Une masse de 0 ,025g d'adsorbant est mise en contact avec un volume de 25ml de colorant bleu de méthylène. Les différentes suspensions sont soumises sur une plaque chauffante agitatrice à une agitation magnétique de 250tours/min pendant 75min à une température ambiante et pH=7. La figure III.11 traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du bleu de méthylène.

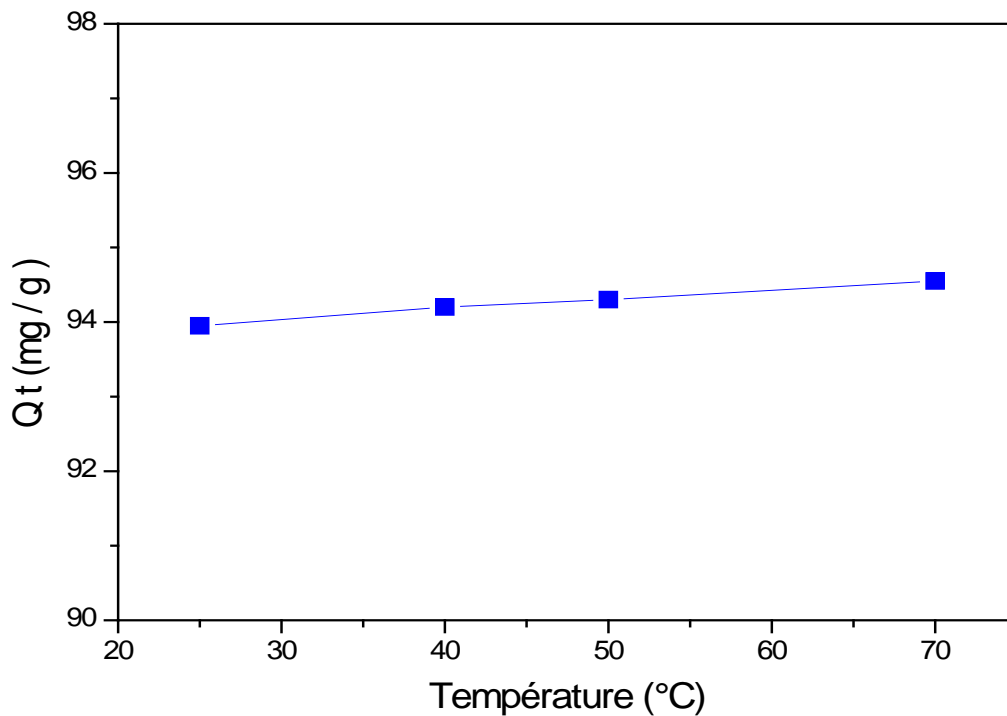


Figure III.9 : Effet de la température sur les quantités adsorbées du bleu de méthylène.

La figure III.9 indique que la quantité adsorbée augmente quand la température augmente. L'augmentation de la température favorise l'accroissement de la vitesse de diffusion des molécules de bleu de méthylène vers la couche limite externe et minimise le phénomène de résistance au transfert de matière. Lorsque la température augmente, l'adsorption de bleu de méthylène sur CuAl-HT augmente.

III .5.2.7. Les paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption l'énergie libre ΔG^0 , enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures en utilisant les équations suivantes [67, 68]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Le coefficient de distribution « Kd » est calculé à partir de l'équation :

$$Kd = Q_e / C_e$$

L'enthalpie standard « ΔH » et l'entropie standard « ΔS » de l'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van'tHoff :

$$\ln(K_d) = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT)$$

R : est la constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Qe : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Ce : la concentration d'adsorbant (mg/l).

Le graphe $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ nous a permis de déterminer les valeurs de « ΔH° » et « ΔS° ».

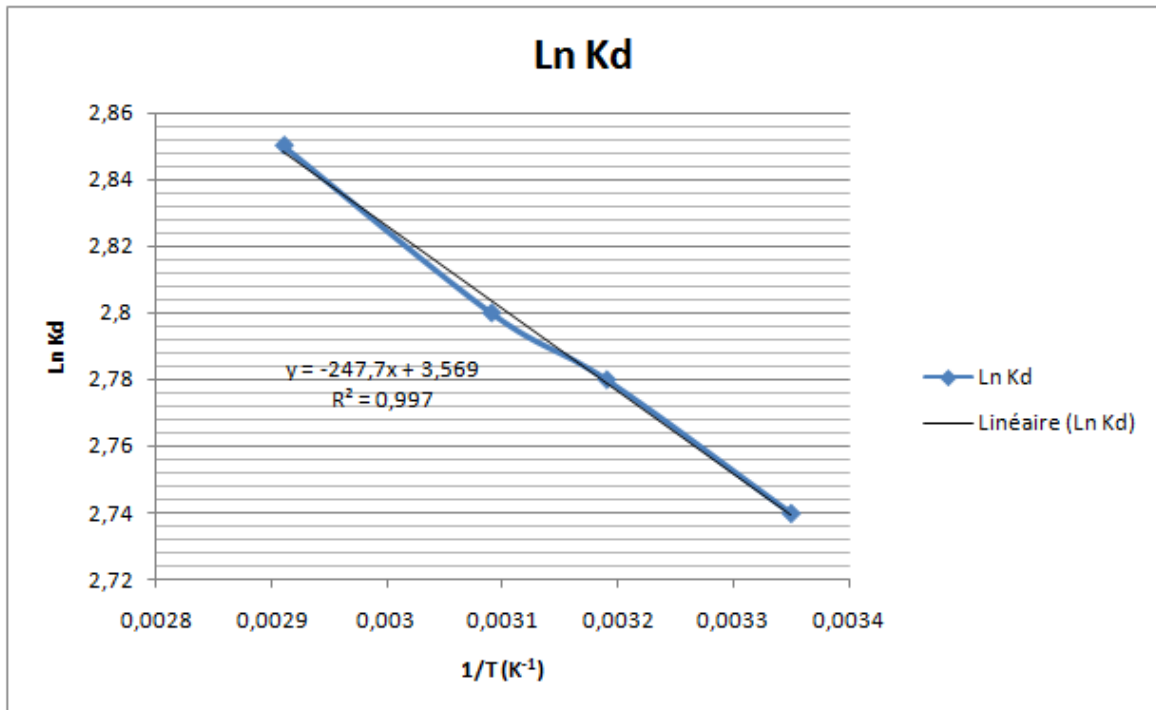


Figure III.10: Représentation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau III.3

Tableau III .3: Paramètres thermodynamique d'adsorption de Bleu de méthylène sur CuAl-HT

Température(C°)	ΔG° (Kj/mol)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (Kj/mol)
25	-6,7618	2,059	0,0296
40	-7,2058		
50	-7,5018		
70	-8,0938		

Les grandeurs thermodynamiques sont obtenues à partir du tracé $\ln K_{den}$ fonction de $1/T$ (Figure III.10), les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.3. Les valeurs positives de la variation de l'enthalpie standard ΔH° ($\Delta H^\circ > 0$) confirment que le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant est endothermique. Ces valeurs sont inférieures à 40 KJ/mole ($\Delta H^\circ < 40$ KJ/mole). Cela implique que le processus d'adsorption est un phénomène physique (physisorption) dans lequel les molécules du bleu de méthylène adsorbées sont liées par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques d'attraction-répulsion de petites énergies,

Les valeurs négatives de ΔG° à différentes températures indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption. La diminution de ΔG° avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est plus favorable à basse température. La valeur positive de l'entropie ΔS° montre l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis du colorant [69].

Conclusion

L'étude expérimental de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'hydrotalcite de type CuAl-HT a été suivie en fonction des facteurs physico-chimiques tels que: le temps de contact, le pH initial, la masse, la concentration initiale, la vitesse d'agitation, et la température.

Cette étude nous a permis de résumer les conclusions suivantes :

- Le temps d'adsorption maximal est de 25 min, pour une vitesse d'agitation de 250 tours/min, et une masse d'adsorbant de 0.025g. et le rendement maximal atteint un rendement de 97,9 %.
- L'augmentation de la température dans le processus d'adsorption HDL augmentelégèrement la quantité adsorbée.
- Les valeurs des grandeurs thermodynamiques montrent que le phénomène d'adsorption de ce colorant par l'HDL suit une réaction spontanée et endothermique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a pour objectif principal l'application des hydrotalcite (Cu-Al-HT) dans le but d'éliminer le colorant bleu de méthylène. Cette étude nous a permis de dégager quelques conclusions concernant la nature de l'HDL employé et leur pouvoir adsorbant pour l'élimination des colorants toxiques.

Le matériau (Cu-Al-HT.) a été préparé par la méthode de micro-onde à partir des sels métalliques divalents et trivalents à pH basique constant, dont le rapport molaire égal à 2.

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, les résultats de caractérisation sont comme suit:

- L'analyse chimique par absorption atomique à confirmer que le rapport molaire est proche de la valeur théorique qui permet une bonne cristallisation de la phase hydrotalcite.
- L'analyse structurale par diffraction des rayons X, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence de pics caractéristiques avec notamment, la raie (003) qui correspond à l'espace interfeuille et la raie (110) qui représente la moitié de la distance métal – métal dans le feuillet.
- La caractérisation IRTF montre que le matériau étudié présente un spectre identique à toutes les phases de type hydrotalcite.

L'étude expérimentale de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'hydrotalcite de type CuAl-HT a été suivie en fonction des facteurs physico-chimiques tels que: le temps de contact, le pH initial, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale, la vitesse d'agitation, et la température. Les résultats de cette élimination ont montré que :

- L'augmentation de la température dans le processus d'adsorption HDL augmente légèrement avec la quantité adsorbée.
- Le temps de contact nécessaire pour une capacité d'adsorption maximale est de 25min.
- La vitesse d'agitation pour une meilleure adsorption est de 250 tours/min.
- La masse d'adsorbant pour une capacité d'adsorption maximale est de 0.025g.

- La quantité de bleu de méthylène fixé sur l'HDL augmente avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant.
- L'élimination de bleu de méthylène par CuAl-HT est favorable à un pH basique.
- Les valeurs des grandeurs thermodynamiques montrent que le phénomène d'adsorption de ce colorant par l'HDL suit une réaction spontanée et endothermique.

Enfin, les résultats obtenus dans ce travail ont montré que le matériau CuAl-HT étudiée présente un pouvoir adsorbant intéressant pour l'élimination des colorants.

Perspectives

En perspective, et afin d'améliorer les performances de ce procédé d'adsorption, nous proposons:

- Régénération des adsorbants et optimisation du cycle de vie des matériaux.
- Approfondir la caractérisation physico-chimique en utilisant d'autres techniques d'analyse (MET, XPS, ... etc.).
- Réalisation des essais sur des eaux usées réelles provenant des stations de traitement des eaux usées ou des rejets industriels.
- Réalisation d'une évaluation technico-économique de ce procédé.

References bibliographiques

- [1] Taylor, H.F.W. (1973), Crystal structures of some double hydroxide minerals *Miner. Mag.* 39: 377.
- [2] J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, Ed. Flammarion Sciences, Paris 6e, 232-235. (1974).
- [2] A. Ait Ichoul, M. Abalil et al. Sinanl, Élaboration et caractérisation d'argilles synthétiques de type HDL et leur application pour l'adsorption des ions Cu^{2+} (Development and characterization of synthetic clay LDH type and their application on the adsorption of Cu^{2+} ions) (2444-2448)(2014).
- [3] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catalysis Today*, 11 173-301(1991).
- [4] W.T. Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ionics*, 22 135-141(1986).
- [5] S. Miyata, The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties-I: The systems $\text{Mg}^{2+}\text{Al}^{3+}\text{NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{Al}^{3+}\text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{Al}^{3+}\text{ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{Al}^{3+}\text{Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{Al}^{3+}\text{Cl}^-$, *Clays and Clay Minerals*, 23 (1975) 269-375.
- [6] I. Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau, J.-P. Besse, Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $\text{Ca}_2\text{M}_3(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction, *Journal of Solid State Chemistry*, 167 137-144(2002).
- [7] C. Faure, C. Delmas, P. Willmann, Electrochemical behavior of α -cobalated nickel hydroxide electrodes, *Journal of Power Sources*, 36 497-506(1991).
- [8] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, Anion-exchange reactions of layered double hydroxides, *Inorganic Chemistry*, 29 5201-5207(1990).
- [9] L.G. Scanlon, L.R. Lucente, W.A. Feld, G. Sandi, P.B. Balbuena, P.R. Alonso, A. Turner, Composite Cathode with Li_2Pc , *Journal of The Electrochemical Society*, 151 A1338(2004).

- [10] S. Zhao, H. Yi, X. Tang, D. Kang, H. Wang, K. Li, K. Duan, Characterization of Zn–Ni–Fe hydrotalcite-derived oxides and their application in the hydrolysis of carbonyl sulfide, *Applied Clay Science*, 56 84-89(2012).
- [11] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J. Tronto, J.B. Valim, Chemical, Structural, and Thermal Properties of Zn(II)–Cr(III) Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfated and Sulfonated Surfactants, *Journal of colloid and interface science*, 248 429-442(2002).
- [12] M. Jobbagy, A.E. Regazzoni, Delamination and restacking of hybrid layered double hydroxides assessed by in situ XRD, *Journal of colloid and interface science*, 275 345-348(2004).
- [13] S.V. Prasanna, P.V. Kamath, Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides: Interplay between Coulombic and H-Bonding Interactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 6315-6320(2009).
- [14] B.E. Prasad, P.V. Kamath, K. Vijayamohanan, Anion exchange reaction potentials as approximate estimates of the relative thermodynamic stabilities of Mg/Al layered double hydroxides containing different anions, *Langmuir*, 27 13539-13543(2011).
- [15] G.S. Thomas, P.V. Kamath, The layered double hydroxide (LDH) of Zn with Ga: Synthesis and reversible thermal behaviour, *Solid State Sciences*, 8 1181-1186(2006).
- [16] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide, *Applied Clay Science*, 21 217-226(2002).
- [17] W.T. Reichle, Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals, *Journal of Catalysis*, 94 547-557(1985).
- [18] Caldararu, Horia, A. Carageorgheopol, A. Corma, F. Rey, V. Fornés, One-electron donor sites and their strength distribution on some hydrotalcite and MgO surfaces as studied by EPR spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90 213-218(1994).
- [19] R.P. Bontchev, S. Liu, J.L. Krumhansl, J. Voigt, T.M. Nenoff, Synthesis, Characterization, and Ion Exchange Properties of Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}(A)_x(A')_{2-4}H_2O$ ($A, A' = Cl^-, Br^-, I^-, \text{ and } NO_3^-$, $2 \geq x \geq 0$) Derivatives, *Chemistry of Materials*, 15 3669-3675(2003).

- [20] M. Mokhtar, A. Inayat, J. Ofili, W. Schwieger, Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study, *Applied Clay Science*, 50 176-181(2010).
- [21] C. Li, G. Wang, D.G. Evans, X. Duan, Incorporation of rare-earth ions in Mg–Al layered double hydroxides: intercalation with an [Eu(EDTA)][–] chelate, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 4569-457(2004).
- [22] P. Benito, I. Guinea, F.M. Labajos, J. Rocha, V. Rives, Microwave-hydrothermally aged Zn,Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 292-302(2008).
- [23] Z. Yang, K.-M. Choi, N. Jiang, S.-E. Park, Microwave synthesis of hydrotalcite by urea hydrolysis, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28 2029-2033(2007).
- [24] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita, Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation, *Journal of Solid State Chemistry*, 162 52-62(2001).
- [25] S.-H. Hwang, Y.-S. Han, J.-H. Choy, Intercalation of functional organic molecules with pharmaceutical, cosmeceutical and neutraceutical functions into layered double hydroxides and zinc basic salts, *Bulletin-Korean Chemical Society*, 22 1019-1022(2001).
- [26] A. Flesken-Nikitin, I. Toshkov, J. Naskar, K.M. Tyner, R.M. Williams, W.R. Zipfel, E.P. Giannelis, A.Y. Nikitin, Toxicity and biomedical imaging of layered nanohybrids in the mouse, *Toxicologic pathology*, 35 804-810(2007).
- [27] J. Inacio, C. Taviot-Gueho, C. Forano, J. Besse, Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 18 255-264.(2001)
- [28] E.M. Moujahid, J. Inacio, J.-P. Besse, F. Leroux, Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, 57 37-46(2003).

- [29] McMullan G, Meehan C, Conneely A, Kirby N, Robinson T, Nigam P, Banat I, Marchant R, Smyth W: Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*;56:81-87(2001).
- [30] Lee J-W, Choi S-P, Thiruvenkatachari R, Shim W-G, Moon H: Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*;69:196-203(2006).
- [31] M. Rigail « Les effluents industriels colorés : réglementation et traitement appliqués à leur besoin », rapport de stage ingénieur de deuxième année, sous la direction de H. Djelal, Ecole des Métiers de l'Environnement, 49 pages(2006).
- [32] J. J. Donzé « Colorants textiles », Techniques de l'Ingénieur, K350, 6 pages(2006).
- [33] R. Devrin, J.P. Schreff ; « chimie industrielle », 2ème édition préface de Pierre Toulouse, 1988.
- [34] S. HAMMAMI ; « étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancés .Application à la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat université Tunis El Manar-faculté des sciences de Tunis/université Paris –Est,(2008).
- [35] Hedayatullah ; « les colorants synthétiques », Presse universitaire de France ,édition Paris,(1976).
- [36] Koprivanac N. Bosanac G. Grabaric Z. Papić S. Treatment of wastewater from dye industry, *Environ, Technol*, 14 ,385-390,(1993).
- [37] Karagozlu B. Tasdemir M. Demirbas E. Kobya M. The Adsorption of Basic Dye (Astrazon Blue FGRL) from Aqueous Solutions onto Sepiolite, Fly Ash and Apricot Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 147, No. 1-2, pp. 297-306 (2007).
- [38] Achour S. Youcef L. Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, *larhyss Journal*, issn 1112-3680, pp. 68-81 (2003).

- [39] Tahir S S. Rauf N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, Volume 63, Issue 11, 1842–1848, (2006).
- [40] N.BARKA, L'élimination des colorant de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de doctorat université IBN ZOHRRA Agadir, (2008).
- [41] Javed Iqbal .Adsorption of acid yellow dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes .*Arabian Journal of Chimisty*. 4, 389-395. (2011)
- [42] A. Aarfane ,S. Tahiri, A.Salhi, G.ElKadiriBoutchich, M.Siniti, M.Bensitel. B.Sabour, M.EL Krati...Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse. Kinetic and thermodynamie study) *J.Mater. Environ. Sci.*6 (10),2944-2957.(2015).
- [43] Jung R., Steinle D., Anliker R., A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30 635-660,(1992).
- [44] C.E.CHITOUR, *Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse*, 2ème édition ,(1972).
- [45] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, *Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés*, J2730,p1-8(2003).
- [46] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [47] G. Grévillet, « traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux », *Laboratoire des sciences du génie chimique*, Paris, (2004)
- [48] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, *Thèse doctorat, chimie de Lyon* (2009).

- [49] ZUE MVE Mexent, Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Thèse pour obtenir le grade de MASTER de Université des Sciences et Techniques de Masuku. Ch.1 (2012).
- [50] F.EDELINE, Epuration physico-chimique de l'eau, théorie de technologie, CEBEDOC, 2^{ème} édition, SPRL, (1992).
- [51] J.VANDER LAAN, Proc specialized symposium on the used of activedcarbon in water treatment, WSA.Brusselspergamon-press.ELMSFORD-New-York,,p :106 (1979).
- [52] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: «Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents»: A review; Journal of Hazardous Materials 177, 70–80.(2010)
- [53] F.Cavani, F.Trifiro and A.Vaccari, Catal Today 11 173(1991).
- [54] S. Miyata, Clays Clay Miner. 31 305(1983).
- [55] F. Melo, N. Morlanés, Study of the composition of ternary mixed oxides: Use of these materials on a hydrogen production process, Catalysis Today, 133 374-382(2008).
- [56] J. M. Fernandez, M.A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives, J. Mater. Chem, 8 2507(1998).
- [57] X. Yu, J. Wang, M. Zhang, P. Yang, L. Yang, D. Cao, J. Li., Solid State Sci. 11 12-45(2010).
- [58] M. Kang, H. Lim, S. Lee, S. Lee, J. Kim, Journal of materials 10 127(2005).
- [59] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerozohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination 218 226-233(2011).
- [60] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, J. Hazard. Mater. 162 939-994(2010).
- [61] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant greenadsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and InterfaceScience 409 112–122(2013).

[62] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 387-395(2009).

[63] R. Ahmad, R. Kumar. Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using baobab shell carbon. Appl. Surf. Sci. 257 1628-1633(2010).

[64] Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. Ind. Crops Prod. 42 41-49(2013).

[65] Lei Yu, Yong-ming Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. Environ. Chem. Eng. 2220-2229(2014).

[66] Deniz F., Saygideger S. D., Desalination 262 161(2010).

[67] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150 122-130(2009).

[68] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150 122-130(2009).

[69] C. H. Weng, Y. F. Pan, Journal of Hazardous Materials, 144, 355-362(2007).

Annexe

Introduction

L'intérêt principal des caractérisations physico-chimiques est de connaître la morphologie et les propriétés de surface d'un solide.

Dans cette partie, nous avons donné un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques à savoir: l'analyse chimique (absorption atomique), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrophotométrie UV-Visible.

1. Réactifs utilisés

Les produits utilisés pour la synthèse des hydrotalcites sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau.1 : Produits utilisés pour la préparation de CuAl-HDL

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de cuivre tri hydraté	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck	241,60	98,0	10
Nitrates d'aluminiumnanohydraté	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	375,13	98,3	7,5
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	40,00	99,0	4

2. Caractérisations physico-chimiques de l'HDL

L'identification des hydroxydes doubles lamellaires fait appel à plusieurs techniques de caractérisation qui nous permettent de connaître leur nature, leur structure et leur classification. Parmi les plus importantes on peut citer :

2.1. Spectroscopie d'absorption atomique

L'absorption atomique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'analyse chimique élémentaire des systèmes catalytiques. Parmi les avantages de cette technique on peut citer, la sensibilité, la rapidité d'exécution et la sélectivité.

L'analyse chimique élémentaire nous permet de proposer une formulation chimique du matériau et de confirmer le rapport molaire M (II)/M (III).

L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée sur un appareil de type SOLAAR969AA SPECTROMETER.

2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief dont la résolution peut aller jusqu'à 1 nm. Le MEB a été réalisée à l'aide de l'appareil Quanta 250 à filament de tungstène.

2.3. Diffraction par rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) constitue un outil de base pour identifier la nature des composés synthétisés et déterminer leurs caractéristiques structurales. La méthode d'analyse consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayons X et mesurer l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les échantillons sont placés au centre d'un goniomètre à détecteur de rayons X relié un compteur à gaz. Certaines familles de plans dans le cristal réfléchissent les rayons incidents comme le ferait un miroir ordinaire, c'est-à-dire avec un angle d'incidente θ_i et un angle de réflexion θ_r égaux. L'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles, en rotation autour de l'axe du détecteur de façon que l'échantillon tourne de θ , le détecteur tourne de 2θ , c'est ce qui explique la raison pour laquelle le diagramme de diffraction sont représentés par l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ (Figure 1). Les diagrammes de diffraction de rayon X des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un appareil BRUKER D8 Advance (raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda=1,5418\text{\AA}$).

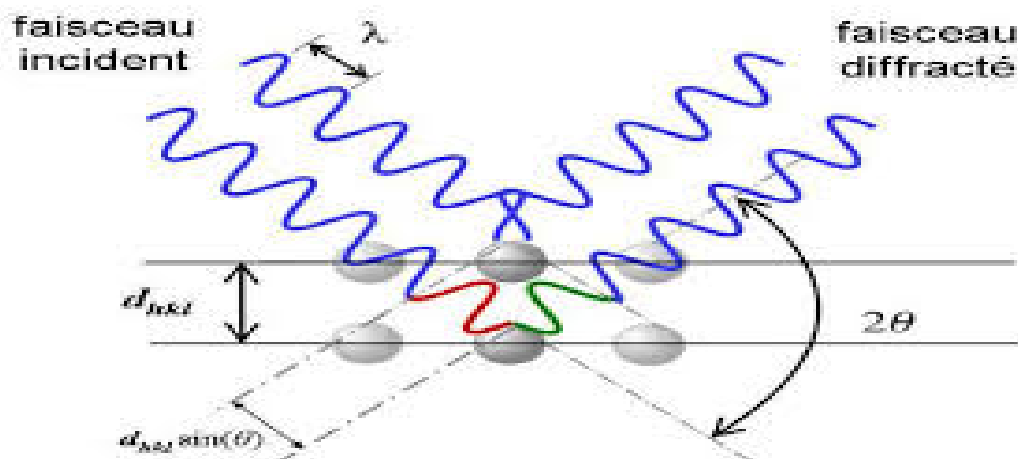


Figure 1: Principe de diffraction de rayons X (DRX)

2. 4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La technique de spectroscopie à infra-rouge est très utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge. Elle permet ainsi d'obtenir facilement des informations sur les propriétés superficielles de l'échantillon. Pour ce faire, l'échantillon est pastillé dans du KBr puis placé sur un porte-échantillon que l'on introduit dans l'appareil pour analyse. L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée, à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Alpha de la marque BRUKER piloté par un logiciel Opus 6,5.

2.5. Spectrophotométrie UV-Visible

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 413 \text{ nm}$ en utilisant des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique contenant la solution à analyser. L'absorbance A d'une solution est définie par :

$$A = \text{Log } I_0/I \quad (\text{Eq.1})$$

I_0/I : la transmittance de la solution (sans unité)

A : l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité)

Connaissant l'absorbance, la loi de Beer-Lambert ci-dessous permet d'accéder à la concentration de la molécule dosée.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Eq. 2})$$

ε : Coefficient d'extinction molaire ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

l : la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C : la concentration molaire de la solution (en mol.l^{-1}).

Afin de connaître la concentration de la solution du résorcinol. Cette courbe est donc obtenue en portant l'absorbance de solutions mesurées à une longueur d'onde de 413 nm en fonction des concentrations en colorant prises entre 0 à 25 mg/L.

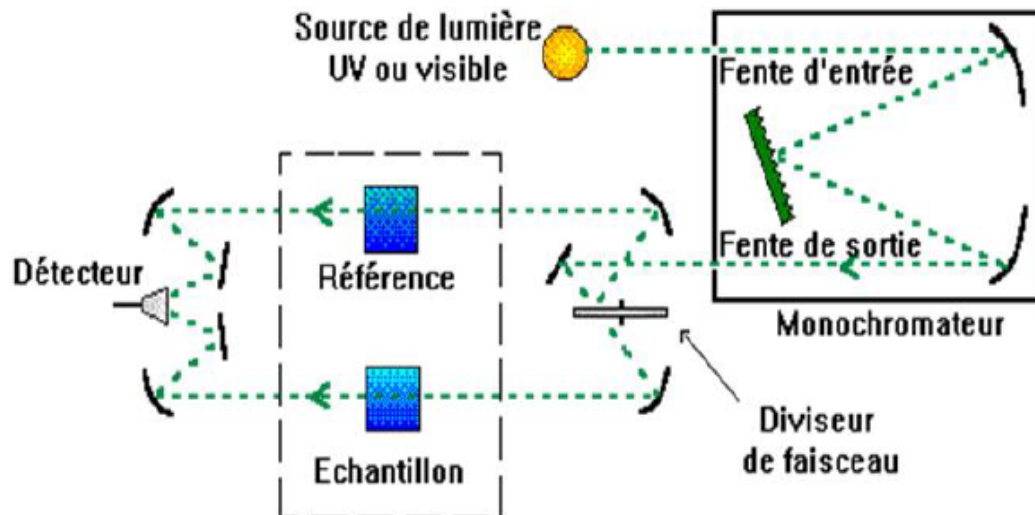


Figure 2 : Schéma du spectromètre UV-Visible.

Résumé

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL sont des matériaux simple et facile à préparés en laboratoire. Dans ce travail nous avons synthétisé le matériau CuAl-HT par la méthode de micro-onde à partir des sels métalliques divalents et trivalents à pH basique constant, dont le rapport molaire égal à 2. Le matériau synthétisé a été caractérisé par différentes méthodes physico-chimiques telle que la (DRX), (FTIR), (SAA) et (MEB).

L'étude expérimental de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'hydrotalcite de type CuAl-HT a été suivie en fonction des facteurs physico-chimiques tels que: le temps de contact, le pH initial, la masse, la concentration initiale, la vitesse d'agitation, et la température. Les résultats expérimentaux ont montré que le taux d'élimination du colorant bleu de méthylène atteint un rendement 97,9 %. Pour un temps d'adsorption de 25 min, une vitesse d'agitation de 250 tr/min et une masse d'adsorbant de 0.025g. Les valeurs des grandeurs thermodynamiques montrent que le phénomène d'adsorption de ce colorant par l'HDL suit une réaction spontanée et endothermique.

Mots clés : HDL ; Adsorption ; Bleu de méthylène ;Micro-onde

Abstract

Lamellar double hydroxides HDL are materials that can be easily prepared in laboratory. In this work, we synthesized the material CuAl-HT by the microwave method from divalent and trivalent metal salts with a constant and a basic PH whose molar ratio is equal to 2. This material was characterized by different physico-chemical methods such as DRX, FTIR, SAA and MEB.

The experimental study of the methylene blue dye adsorption on the hydrotalcite of type CuAl-HT was followed according to physico-chemical factors such as: the contact time, the initial Ph, the mass, the initial concentration, the stirring speed and the temperature. The experimental results showed that the methylene blue dye removal rate reaches 97.9% for an adsorption time of 25 minutes, a stirring speed of 250 and a mass of the adsorbent of 0.025g.

The values of the thermodynamic magnitudes show that the methylene blue dye adsorption phenomenon by HDL follows a spontaneous and endothermic reaction.

Keywords: Adsorption; Methylene blue; Micro-wave.

