

N° d'ordre : ...

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

**Synthèse et Caractérisation des Hydrotalcites pour une
Application en Adsorption du Résorcinol**

Présenté par : **NESSAH MERIEM**

SALEMKOUR RANDA

Soutenu, le 10 /12/2020, devant le jury composé de :

Nom et prénom	Grade	Affiliation	Qualité
HOCINE Ouarda	MCA	UMMTO	Présidente
AIDER Nadia Ep AMEUR	MCA	UMMTO	Encadreur
BENKHEMOU Malika	MAA	UMMTO	Examinatrice

Remerciement

Nous remercions d'abord notre **DIEU** le tout puissant de nous avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser 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).

Nous tenons à remercier notre encadreur **M^{me} AIDER NADIA Epameur** maître de conférences A à l'Université de Tizi-Ouzou, qui a accepté de nous encadrer et à qui nous exprimons notre profonde gratitude pour son suivi constant et les conseils dont elle nous a fait part au cours de ce travail.

Nous voudrions remercier infiniment **M^{me} HOCINE Ouarda** maître de conférences A à l'Université de Tizi-Ouzou pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider ce jury.

Nous tenons à remercier également **M^{me} BENKHEMOÛ Malika**, maître assistante A Pour avoir accepté d'examiner notre modeste travail.

Nous tenons à remercier particulièrement et chaleureusement

M^{me} BOUABDELLAH SALIHA, responsable du laboratoire de chimie minérale.

Nous adressons nos remerciements également à tous les membres du laboratoire cinétique, chercheurs, techniciens, ingénieurs avec qui nous avons eu le plaisir de travailler.

En fin, Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Avec l'aide d'**ALLAH** tout puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédie :

A La mémoire de **mon père** que dieu l'accueil dans son vaste paradis.

A ma très **chère mère** Pour son sacrifice, son amour, sa tendresse, son soutien
et ses prières tout au long de mes études.

A **mes sœurs** : Souad ; Nabila ; Razika et Karima.

A **mes deux frères** : Ali et Mohammed.

A mon binôme **Meriem**, en souvenir des moments agréables passés ensemble.

A tous **mes amis(es)**

A tous ceux que j'aime

S. RANDA

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents ; qui, depuis ma naissance me soutiennent spirituellement et moralement afin que je ne manque jamais de courage et de volonté dans tout ce que j'entreprendrai par la grâce de **DIEU**.

Du fond du cœur, je vous dis merci pour votre soutien et votre amour pour moi.

A **mes frères et sœurs** (Hakim, Akli, Azeddine, Arzeki, Nabila et Hayet) pour leur encouragement et leur bonté qu'ils m'ont accordé, j'exprime ma profonde reconnaissance et mon grand respect : que dieu, le tout puissant, les préserve et leur procure santé et longue vie.

A mon binôme et amie **Randa**

A tous mes amis(es).

N.Meriem

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie 1 : Résorcinol

I.1.Introduction.....	3
I.1.1. Agents pharmaceutiques dans l'environnement	3
I.1.2. Principe actif	4
1.Végétal	4
2.Animal.....	5
3.Microbiologique	5
4.Minéral	5
5.Synthétique.....	5
I.1.3. Aperçu sur le résorcinol	6
I.1.4. Caractéristiques et propriété physico-chimique du Résorcinol.....	6
I.1.4.1. Propriétés physiques du Résorcinol.....	6
I.1.4.2.Propriétés chimiques du Résorcinol.....	7
I.1.5.Origine de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques.....	8
I.1. 6. Principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux.....	9

Partie 2 : Phénomène d'adsorption

Introduction.....	14
I.2.1. Physisorption.....	14
I.2.2.Chimisorption	14
I.2.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	15
I.2.4. Isothermes d'adsorption.....	16
I.2.5. Cinétique d'adsorption.....	17

I.2.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre	18
I.2.5.2. Modèle du pseudo-second ordre	18
I.2.6. Paramètres influençant l'adsorption	19
1.Solubilité	19
2.Surface spécifique	19
3.Nature de l'adsorbant	19
4.pH	20
5.Polarité	20
6.Température	20

Partie 3 : Hydroxydes doubles lamellaires HDL

Introduction	21
I.3.1. Historique.....	21
I.3.2. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires	22
I.3.3. Synthèse des hydroxydes double lamellaire	23
I.3.3.1. Coprécipitation.....	24
I.3.3.2. Échange anionique	24
I.3.3.3. Hydrolyse de l'urée.....	25
I.3.3.4. Reconstruction	26
I.3.4. Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	27
I.3.4.1. Applications en catalyse	28
I.3.4.2. Applications environnementales	28
I.3.4.3. Applications médicales	28

Chapitre II : synthèse et caractérisation des hydrotalcites de type ZnAl-HT

Introduction	30
II.1. Préparation de l'adsorbant	30
II.2. Mode opératoire.....	30
II.3. Caractérisations physico-chimiques de l'HDL.....	32
II.3.1. Analyse chimique par spectroscopie absorption atomique (SAA)	32
II.3.2.Diffraction de Rayons X.....	32

II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	34
II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
Conclusion.....	36

Chapitre III : Application du ZnAl-HT sur l'adsorption du Résorcinol

Introduction	37
III.1. Partie expérimentale	37
III.1.1. Caractéristiques de l'adsorbant	37
III.1.1.1. Détermination du pH du point de charge zéro « pH _{pcz} ».....	37
III.1.2. Caractéristiques du polluant Résorcinol.....	38
III.1.3. Courbe d'étalonnage	39
III.1.3.1. Préparation des solutions du Résorcinol	39
III.1.4. Protocole expérimental d'adsorption	39
III.1.5. Effets des différents paramètres sur l'adsorption du Résorcinol.....	40
III.1.5.1. Effet du temps de contact et de la concentration en Résorcinol.....	40
III.1.5.2. Influence de la vitesse d'agitation	41
III.1.5.3. Effet du pH initial.....	42
III.1.5.4. Effet de la masse en adsorbant	43
III.1.5.5. Effet de la température	44
III.1.6. Détermination des grandeurs thermodynamiques	45
Conclusion.....	47
 Conclusion générale	 48

Références bibliographiques

Annexe

Listes des figures

CHAPITRE I	
Figure I.1: Structure du résorcinol	6
Figure I.2: Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques	9
Figure I.3: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux	16
Figure I.4: Hydrotalcite	21
Figure I.5: Représentation schématiques de la structure d'hydroxydes doubles lamellaires	23
Figure I.6: Méthodes de synthèses usuelles des HDL	24
Figure I.7: Représentation Schématique du procédé de reconstruction	27
Figure I.8: Divers domaines d'applications des HDL	27
CHAPITRE II	
Figure II.1: Les étapes de préparation de ZnAl-HT	31
Figure II.2: Diffractogramme aux rayons X du matériau ZnAl-HT	33
Figure II.3: Spectre Infrarouge de l'échantillon ZnAl-HT	35
Figure II.4: Image MEB du matériau ZnAl-HT	36
CHAPITRE III	
Figure III.1: Evolution de ΔpH en fonction du pH_i	38
Figure III.2: Courbe d'étalonnage	39
Figure III.3: Effet de la concentration et du temps de contact sur l'adsorption de résorcinol sur ZnAl-HT	40
Figure III.4: Influence de la vitesse d'agitation	42

Figure III.5: Effet de pH sur l'adsorption du colorant de résorcinol	43
Figure III.6: Effet de la masse en adsorbant sur la quantité de résorcinol adsorbé	44
Figure III.7: Effet de la température sur la quantité adsorbée du résorcinol	45
Figure III.8: Variation de la constante d'adsorption en fonction de $1/T$	46

Liste des tableaux

Tableau I.1: Les caractéristiques principales physiques du résorcinol	7
Tableau I.2: Exemples de concentrations de composés pharmaceutiques en ng/L, dans les eaux	10
Tableau I.3: Différences entre physisorption et chimisorption	15
Tableau II.1: Composition chimique obtenue par la Spectrométrie Absorption Atomique (SAA).	32
Tableau II.2: Paramètres cristallographiques de ZnAl-HT.	34
Tableau III.1: Les caractéristiques physico-chimiques du résorcinol	38
Tableau III.2: Paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption du résorcinol par HDL.	46

Introduction Générale

Introduction générale

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave, où de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel qui était adéquat pour l'habitation humaine dans le passé.

Les polluants organiques sont couramment utilisés dans de nombreuses activités industrielles tels que les teintures du cuir, du papier, du textile, du bois, de la soie, des plastiques, ainsi que dans les industries cosmétiques, alimentaires et pharmaceutiques.

Le résorcinol est l'un de ces polluants le plus utilisé dans les produits pharmaceutiques, cosmétiques, le textile, le papier, la pétrochimie, le pétrole raffinerie, caoutchouc et plastiques,...ect. Le résorcinol est classé comme un produit chimique dangereux. L'inhalation peut provoquer des douleurs abdominales, des nausées et une perte de conscience, cela implique rougeur et douleur sur la peau. Il est également considéré comme dangereux pour l'environnement, car il se dissout facilement et peut s'infiltrer dans les cours d'eau. Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS), des études animales montrent que le résorcinol a provoqué un dysfonctionnement thyroïdien, des effets sur le système nerveux, dysfonctionnement du système immunitaire et globules rouges change. Il est donc nécessaire de réduire ou d'éliminer le résorcinol.

Dans cette optique, des recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption des polluants.

L'application des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) en tant qu'adsorbant pour éliminer les polluants suscite un vif intérêt. L'intérêt grandissant envers ces matériaux est essentiellement dû à la facilité de leur synthèse, leur faible coût, à la variabilité des cations métalliques et à leur stabilité thermique.

L'objectif du présent travail est d'apporter une contribution dans le domaine de l'élaboration, la caractérisation de nouveaux matériaux type hydroxydes double lamellaires et leur application dans l'adsorption des polluants comme le résorcinol.

Introduction générale

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

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

- La première partie présente un aperçu sur le résorcinol (caractérisation propriétés physico-chimiques de résorcinol...).
- La deuxième partie traite le phénomène d'adsorption (cinétique d'adsorption, les paramètres influençant l'adsorption....etc.).
- Dans la troisième partie nous présentons une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les matériaux HDL.

Le second chapitre est réservé à la synthèse des hydrotalcites type ZnAl-HT par la méthode de coprécipitation suivie par une caractérisation par différentes méthodes et techniques d'analyses.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption du résorcinol par l'HDL synthétisé, l'optimisation des différents paramètres réagissant à l'élimination du polluant à savoir la concentration initiale du polluant, la masse de l'adsorbant, le pH et la température....).

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

Chapitre I: Eude bibliographique

Cette étude a pour raison de cadrer
le sujet et transmettre un certain nombre de renseignements relatifs
à la problématique du sujet étudié.

Partie 1: Résorcinol

Une synthèse bibliographique
menée sur le résorcinol, ses propriétés physico-chimiques,
son impact sur l'environnement
et la santé.

Introduction

La présence de résidus de médicaments dans l'environnement est un sujet de préoccupation récent [1]. Elle a été signalée pour la première fois aux Etats-Unis dans les années 50, avec la détection d'antibiotiques dans les eaux usées [2]. Près de dix ans plus tard, des résidus de médicaments ont été détectés en Grande-Bretagne. Néanmoins, c'est seulement à partir des années 90 que les connaissances sur cette contamination environnementale se sont développées [1]. Ceci a été possible grâce au progrès des techniques d'analyse qui permettent la détection de quantités de l'ordre du $\mu\text{g/l}$ dans des échantillons complexes [3].

Les produits pharmaceutiques contiennent des substances actives et sont utilisés pour la prévention, le diagnostic ou le traitement des maladies ainsi que pour restaurer, corriger ou modifier des fonctions organiques [4].

I.1.1 Agents pharmaceutiques dans l'environnement

Les micropolluants dans l'environnement aquatique sont un problème majeur tant pour la population humaine, utilisatrice des ressources en eau, que pour les écosystèmes aquatiques.

Parmi les micropolluants émergents, les produits pharmaceutiques ont attiré l'attention depuis plusieurs années. Ce sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans l'eau. De plus, de nombreuses recherches montrent que différentes classes pharmaceutiques, telles que des antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des agents de contraste ou des antiépileptiques, sont contenues dans les eaux (eaux usées, eaux traitées, eaux de surface, etc...).

Les produits pharmaceutiques sont principalement retrouvés dans les eaux usées suite à leur excrétion métabolique par l'homme et les animaux, notamment via les effluents hospitaliers ou les effluents agricoles (médicaments vétérinaires). De plus, les composés pharmaceutiques assimilés par l'homme et les animaux peuvent se dégrader au sein des organismes vivants, et les produits de dégradation issus de la métabolisation, également excrétés dans les urines, peuvent aussi être considérés comme micropolluants. Les stations d'épuration, bien qu'elles se soient significativement améliorées sur le plan technique ces dernières années, n'ont pas été conçues pour éliminer la totalité des molécules pharmaceutiques. Par exemple, même si le paracétamol y est dégradé à plus de 90 %, on en retrouve des traces dans les eaux usées remises en circulation, puis dans les eaux de surface. Certains composés, comme le diclofénac (un anti-inflammatoire) ou la carbamazépine (un

Antiépileptique), ne se dégradent quasiment pas. Ces résidus de produits pharmaceutiques, rejetés dans les eaux de surface, peuvent donc présenter un risque environnemental non négligeable.

I.1.2. Principe actif : un composant à l'effet thérapeutique

Tous les médicaments, y compris les médicaments homéopathiques (soigne une maladie ou une pathologie) et les médicaments à base de plantes, possèdent un principe actif et un excipient. Le principe actif, aussi appelé substance active, est le ou les composants qui vont avoir un effet thérapeutique. Il est présent en très faible quantité dans le médicament.

Le principe actif peut être composé :

- ✓ d'une substance chimique,
- ✓ d'un ensemble de substances chimiques,
- ✓ d'une substance naturelle.

Le principe actif est d'origine:

1. végétal [5]

Les principes actifs d'origine végétale composent ce qu'on appelle la phytothérapie :

- Plantes entières ou parties de plantes :
 - Utilisation en nature, en tisane, comme par exemple les fleurs de tilleuls.
 - Une drogue, dans la phytothérapie, est la matière première active pour la préparation des médicaments (elle est conservée dans un droguier).
- Préparations à bases de plantes :
 - Poudre de plantes.
 - Préparations extractives comme les teintures, extraits, les hydrolats, les alcoolats...
 - Produits d'expression : suc obtenu par pression d'un végétal frais.
- Essence liquide
 - Substances chimiques définies et isolées des plantes, obtenues par extraction et purification.
 - Exemple : Morphine, Digitaline et Quinine.

2. Animal [5]

Thérapie ancienne, appelée opothérapie, utilisée pour traiter des insuffisances physiologiques :

- Foie pour traiter les anémies.
- Moelle osseuse fraîche pour les asthénies.
- Testicule de taureau pour l'insuffisance masculine.

Elle se développa assez largement au XXe siècle grâce à la technologie de conservation par le froid (chaîne du froid), mais vers la fin du XXe siècle, la mise en évidence de risques de transmission de virus enclencha sa disparition au profit des produits définis.

3. Microbiologique [5]

1. Levures.
2. Bactéries.
3. Virus.
4. Produits élaborés par les micro-organismes cultivés en milieu liquide.
5. Pénicilline (découverte par Fleming en 1929) : antibiotique.
6. Streptomycine : traitement de la tuberculose (isolée en 1947).
7. Chloramphénicol : traitement des infections urinaires.
8. Ciclosporine : immunodépresseur isolé en 1970 et utilisé depuis 1983 lors de greffes pour éviter un rejet chez le receveur.

4. Minéral [5]

Emploi très ancien et actuellement limité.

- Bicarbonate de sodium : correcteur de pH pour l'acidité gastrique.
- Silicate d'aluminium et de magnésium : pansement gastro-intestinal.
- Sulfates de sodium et de magnésium : purgatifs.
- Oxyde de zinc et sulfate de cuivre : antiseptiques.
- Chlorure de zinc : anti-inflammatoire dans le traitement de l'acné.

5. Synthétique [5]

La plupart des principes actifs actuels sont cependant préparés par synthèse chimique intégrale ou par semi synthèse à partir de substances naturelles. Les biotechnologies (fermentation, génie génétique) permettent l'accès à des molécules complexes fabriquées par le vivant.

I.1.3. Aperçu sur Résorcinol

La résorcine (ou résorcinol, ou benzène-1,3-diol (Figure I.1) en nomenclature IUPAC) est l'isomère méta du benzène diol. C'est un diphénol ($C_6H_4(OH)_2$) utilisé comme antiseptique et pour la préparation de certaines colles ou résines industrielles. Le résorcinol est une matière de base qui entre dans la composition de plastiques et caoutchoucs synthétiques, dans la majorité des colorations chimiques vendues dans le commerce, comme le PPD (paraphénylènediamine), bleu de résorcine, vert de résorcine. Dans la recherche agricole et également utilisé dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques. Le résorcinol est un produit toxique, reconnu comme perturbateur endocrinien (thyroïde) et immunitaire, une surdose de résorcinol peut entraîner des effets sur le système nerveux central [6]. Il a également été trouvé en tant que polluant dans les eaux de surface et les eaux souterraines humides. En fait, de nombreux tests in vivo sur le rat et d'études épidémiologiques sur l'homme ont montré que le résorcinol peut interférer avec le métabolisme de la triiodothyronine (T3) et de la thyroxine (T4), provoquant une interruption de l'activité thyroïdienne.

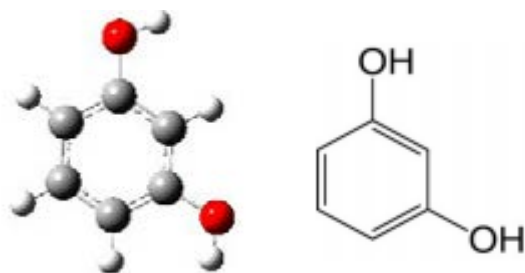


Figure I.1: Structure de résorcinol.

I.1.4. Caractéristiques et propriété physico-chimique du Résorcinol

I.1.4.1. Propriétés physiques du Résorcinol

Le résorcinol se présente sous la forme de cristaux blancs hygroscopiques qui se colorent en rose sous l'influence de la lumière et de l'air ou en présence de certains catalyseurs comme le fer. Il possède une odeur caractéristique et une saveur sucrée. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool (éthanol) et l'acétone. Soluble dans la pyridine, benzène et la glycérine. Facilement soluble dans l'éther et insoluble dans le chloroforme.

Les caractéristiques et les propriétés physico-chimiques du résorcinol sont résumées dans le tableau I.1 suivant:

Tableau I.1: Les caractéristiques principales physiques du Résorcinol[8].

Nom de la substance	Détails	
Résorcinol	Formule	C ₆ H ₆ O ₂
	N° CAS	108-46-3
	Masse moléculaire	110.11 g/mol
	Etat physique	solide
	Point de fusion	110 °C
	Point d'ébullition	276 °C à la pression atmosphérique
	Densité	1.28 g/cm ³ à 20 °C
	Point d'éclair	127 °C (coupelle fermée)
	Acidité (pka)	9.32
	Solubilité dans l'eau	123g/100ml à 25 °C
	Pression de vapeur	0.027 Pa à 25 °C 0.13 Pa à 108.4 °C 7.07 Pa à 190 °C
	Température d'auto-inflammation	608 °C
	Limite inférieure d'explosivité en volume % dans l'air	1.4% à 200 °C

I.1.4.2. Propriétés chimiques du Résorcinol

On retrouve dans le résorcinol toutes les réactions typiques des phénols et notamment, les possibilités de condensation avec les alcools, les aldéhydes, les cétones...il est plus facilement oxydé que le phénol lui-même. C'est un acide faible formant des sels lorsqu'il est mis en solution dans des bases ou des carbonates. Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants. Il donne facilement à froid avec l'acide nitrique un dérivé trinité connu pour ses propriétés explosives. Sous l'action de la chaleur, il commence à se décomposer dès 281°C à pression atmosphérique.

Il s'agit d'un produit caustique, irritant pour la peau et les muqueuses, pouvant réagir vivement avec les oxydants puissants. Il est peu inflammable, mais ses vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

I.1.5. Origine de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques

De nombreuses études démontrent que la plupart des eaux de surfaces étudiées est polluée par les produits pharmaceutiques. De même, la présence de ces produits est avérée dans les eaux de surface, les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable. Ce phénomène proviendrait principalement des eaux usées remises en circulation par les stations d'épuration, au sein desquelles qu'une élimination partielle des résidus des produits pharmaceutiques et des phénomènes de dé-conjugaisons des métabolites médicamenteux inactifs en molécules initiales actives ont été observés[9].

Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être, selon le rapport de l'Académie Nationale Française de Pharmacie, distinguées en deux types: les sources diffuses issues principalement des excréctions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement, et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique [10].

On retrouve, parmi les sources diffuses[9, 10] :

- Le stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés.
- L'excrétion métabolique par voie urinaire ou digestive, des médicaments consommés par les hommes et les animaux.

Et parmi les sources ponctuelles [9] :

- Le rejet direct des médicaments (et des produits chimiques utilisés au cours de la fabrication des médicaments) dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines.
- L'élimination directe ou indirecte des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux...).
- La dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors de traitement des animaux d'élevages, ou la dispersion indirecte en cas d'épandage des lisiers et des purins dans les sols destinés à l'agriculture.

- La dispersion directe des molécules thérapeutiques sous formes de compléments alimentaires versées directement dans les bassins de pisciculture.

La Figure I.2 résume, ces principales voies de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques.

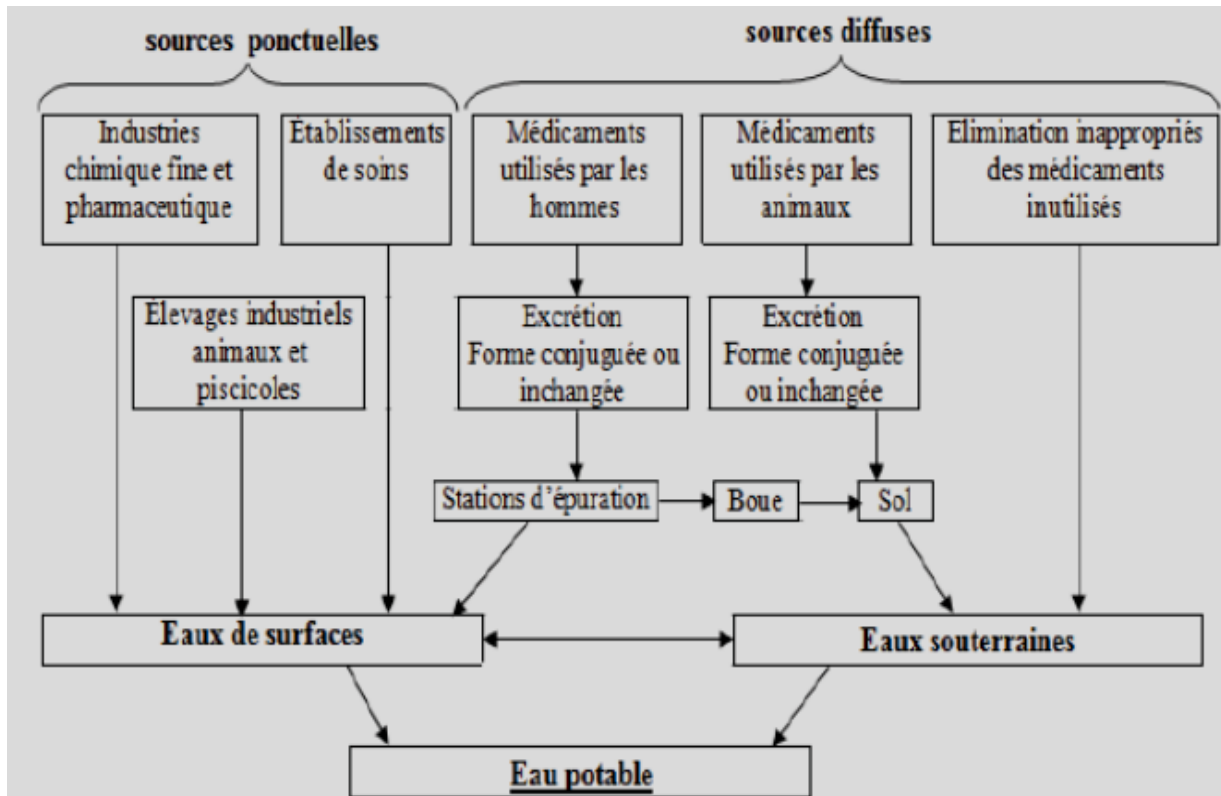


Figure I.2: Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques.

I.1.6. Principaux produits pharmaceutiques retrouvés dans les eaux

De nombreuses classes pharmaceutiques telles que des antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des normolipémiants, des antihypertenseurs, des β -bloquants, des agents de contraste ou des antiépileptiques sont retrouvées dans les eaux.

D'une manière générale, les concentrations en produits pharmaceutiques retrouvés dans l'environnement varient d'un composé à l'autre, mais également d'un site à l'autre.

Les concentrations rapportées dans les effluents de stations d'épuration ou dans l'eau de surface vont de quelques nano-grammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre. Les différentes régionales d'utilisation des médicaments ainsi que la biodégradabilité

des produits pharmaceutiques et de leurs métabolites pourraient expliquer ces différences de concentrations retrouvées dans l'environnement [11].

Le tableau I.2 classe, en fonction de leur activité thérapeutique, les groupes de produits Pharmaceutiques.

Tableau I.2: Exemples de concentrations de composés pharmaceutiques en ng/L, dans les eaux (eaux usées traitées, eaux de surface et eaux potables) qui sont les plus communément retrouvés dans les eaux[9].

Produits pharmaceutiques (Exemples de Spécialité pharmaceutique) *	Concentration dans L'eau usée traitée (ng/L)	Concentration dans L'eau de surface (ng/L)	Concentration dans L'eau potable (ng/L)	Pays
Des antibiotiques				
Tétracycline [cycline] (Amphocline®)	66,0			France
		110,0		États-Unis
	69,0			Chine
Chlortétracycline [cycline] (Aureomycine®)	56,0			France
		690,0		États-Unis
Oxytétracycline [cycline] (Posicycline®)	63,0			France
		340,0		États-Unis
	492,0			Chine
Lincomycine [macrolide] (Lincocine®)		730,0		États-Unis
		249,0		Italie
Roxithromycine[m	50,0	3,0		France

acrolide] (Claramid®)		180,0		États-Unis
Spiramycine [macrolide] (Rovamycine®)	50,0	4,0		France
Sulfaméthoxazole [sulfonamide] (Bactrim®)	205,0	21,0		France
		544,0		
		1900,0		États-Unis
	370,0			Espagne
Triméthoprime [pyrimidique] (Bactrim®)	72,0	3,0		France
		710,0		États-Unis
	99,0			Espagne
Des analgésiques et anti-inflammatoires				
Paracétamol (Doliprane®)	11308,9	72,3	210,1	France
	71,0			
	180,0	10000,0		États-Unis
Kétoprofène (Profenid®)	1080,6	39,0	3,0	France
	36,0	14,5		
	539,0			Espagne
			8,0	Finlande
Ibuprofène (Nurofen®)	600,0	25,0	0,6	France
	219,0	4,5		
	60,0	1000,0		États-Unis
	653,0	2700,0		Espagne

		92,0		Italie
			3,0	Allemand
			8,5	Finlande
Indométacine (Indocid®)	59,0			Espagne
Diclofénac (Voltarene®)	486,4	61,0	2,5	France
	431,0	33,2		Espagne
			6,0 35,0	Allemagne
Naproxène (Apranax®)	289,1	35,0	0,2	France
	80,0	9,1		États-Unis
	2208,0			Espagne
Acide salicylique (Algipan®)	102,0			France
	40,0			Allemagne
Des normolipémiants				
Gemfibrozil (Lipur®)	17,2	2,3		France
	650,0	790,0		États-Unis
	5233,0			Espagne
			70,0	Canada
Bézafibrate (Befizal®)	840,0	48,0		France
	280,0			Espagne

		57,0		Italie
Des antihypertenseurs et β-bloquants				
Métoprolol (Seloken®)	100,0	10,0		France
		140,0		Allemagne
	38,0			Espagne
	2,0			Chine
Propranolol (Avlocardyl®)	190,0	12,0		France
	57,0			Espagne
Aténolol (Tenormine®)	570,0	36,0		France
	2438,0			Espagne
		241,0		Italie
Des antiépileptiques				
Carbamazépine (Tegretol®)	293,4	80,0	43,2	France
	33,0	56,3		
	207,0		258,0	États-Unis
	390,0			
		1075,0		Allemand
	173,0			Espagne
(Gardenal®)		15,0		Canada
Primidone (Mysoline®)	95,0			Japon
		635,0	40,0	États-Unis
				Allemand

Partie 2: Adsorption

Dans cette partie, nous présentons
les types et les modèles de l'adsorption ainsi que les facteurs
influençant l'adsorption.

Introduction

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois en 1881 par le physicien allemand Kayser pour différencier entre la condensation du gaz à la surface [12].

L'adsorption est le phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases non miscibles (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide) [13]. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [14].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie échangée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [15].

I.2.1. Physisorption

La physisorption (adsorption physique) met en jeu de très faible interaction entre entités moléculaires comme les forces de Van Der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, liaisons hydrogène. L'adsorption physique est rapide et réversible et généralement limitée par des phénomènes de diffusion. Il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées. Ces molécules peuvent s'accumuler sur plusieurs couches. La chaleur d'adsorption est faible (inférieure à 20 Kcal.mol⁻¹) [16].

I.2.2. Chimisorption

La Chimisorption (adsorption chimique) est le processus qui résulte d'une réaction chimique avec formation des liens entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Des modifications ont lieu dans les structures, et ce type d'adsorption est généralement très spécifique et irréversible, l'adsorption se fait en une seule couche. La chaleur d'adsorption est relativement élevée (entre 20 et 200 kcal/mol) [17].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau I.3: Différences entre physisorption et chimisorption [13].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Types de liaison	Liaison Van Der Waals Liaison hydrogène	Liaison chimique
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Individualité des molécules	Conservé	Détruite
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en monocouche et multicouches	Formation en monocouche

I.2.3. Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide parmi ces mécanismes on peut citer [18] :

- Adsorption par échange d'ions.
- Adsorption mettant en jeu une partie d'électrons.
- Adsorption par polarisation des ponts hydrogène.
- Adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.3 représente un matériau (adsorbat) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

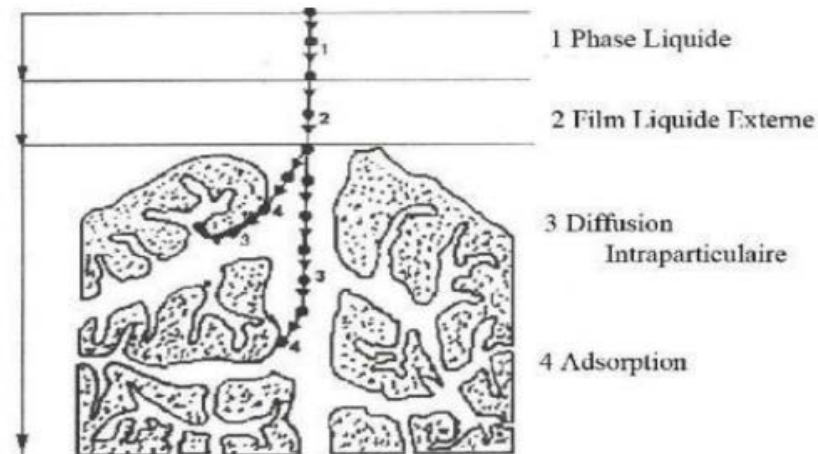


Figure I.3: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [19].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [19] :

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion externe de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert interne de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.2.4. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption peut aider pour décrire un processus d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe présentant la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution. A partir des résultats d'essais successifs en laboratoire effectués à une température constante, on peut obtenir une courbe représentative de ce type d'adsorption. Pour le faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau distillé traité, et après un temps de contact donné, on mesure la quantité d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante [20].

La relation entre l'adsorbant et l'adsorbat peut être définie par le rapport adsorbat/ adsorbant (ou Q) qui représente la quantité d'adsorbat (en mg) fixée par l'adsorbant m en (g), donc on divisant l'équation par m on obtient:

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

C₀: concentration initiale d'impuretés (mg/L)

C: concentration finale d'impuretés (mg/L)

V: volume de la solution(L)

q: masse d'impuretés adsorbées (mg)

Un nombre conséquent d'auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique, que l'on nomme isotherme.

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer qu'une quantité de substance: elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué pour toutes les formules d'isothermes. Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller(BET) [20].

I.2.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat [21]. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide [22]. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [21].

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui détermine la vitesse globale du processus :

- Le transfert de masse externe, implique le transfert et la diffusion de l'adsorbat à travers un film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbat.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse de l'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption. Plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme de processus d'adsorption d'un liquide sur la surface de solide, parmi ces modèles, on retient :

I.2.5.1. Modèle du pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren (1898) et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq.2})$$

Avec :

qt: Quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g)

qe: Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g)

K₁: Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

Après intégration, l'équation 3 devient :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Eq.3})$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

I.2.5.2. Modèle du pseudo-second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(qe - qt)^2 \quad (\text{Eq.4})$$

Avec :

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

Après intégration, l'équation 6 devient :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe} t \quad (\text{Eq.5})$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées [23].

I.2.6. Paramètres influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants [22] :

1. Solubilité

L'adsorption est moins efficace contre les solvants polaires (soluble dans l'eau) et les composés chlorés avec une faible charge moléculaire [24].

2. Surface spécifique

Elle est définie comme étant la surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [11].

3. Nature des adsorbants

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 d'adsorbant. Ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. 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 [21].

4. pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations [22].

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre [11].

5. Polarité

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant [11].

6. Température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [22].

Partie3: Hydroxydes doubles lamellaires HDL

Dans cette partie, nous présentons
la synthèse d'hydroxydes doublesLamellaires
et ses applications.

Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) appartiennent au groupe des argiles à caractère anionique. Ils sont caractérisés par un empilement de feuillets chargés positivement et de type brucite $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$. La charge positive de ces feuillets est compensée par des espèces inter foliaires contenant des anions solvatés, $[X^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]$. La formule générale d'un HDL serait sous forme : $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[X^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]$ [25].

Les HDL sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière[26].

I.3.1. Historique

Les Hydrotalcites également appelés Hydroxydes doubles lamellaires, ont été découverts en Suède en 1842 par le Minéralogiste Hochsletter. Ces matériaux sont de nature minérale facile à broyer ressemblant à une poudre blanche du talc [27], (figure I.4).



Figure I.4 : Hydrotalcite

La stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] [\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse (Professeur de minéralogie à l'université de Florence-Italie), il a été aussi la première à mettre en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure contrairement à l'ancienne idée selon laquelle ces matériaux sont composés par un mélange d'hydroxyde. Les hydrotalcites naturelles sont des hydroxocarbonates d'aluminium et de magnésium de forme feuilletée ou de masse fibreuse[28].

Par ailleurs, sur la base des analyses par diffraction de rayons X, Aminoff et Broomé démontrèrent l'existence de deux poly types de l'hydrotalcite, le premier ayant une symétrie rhomboédrique (3R) et le second une symétrie hexagonale (2H), celui-ci fut alors nommé manasseite en l'honneur de son découvreur, E. Manasse[29].

En 1942, Feitknecht a été le premier chercheur qui a synthétisé des composés de type d'hydroxyde double lamellaire. Il leur a été donné le nom « doppelschichtstrukturen » qui signifie structure à double couche. Il a considéré que la structure des hydrotalcites synthétisés est constituée d'un simple empilement de feuillets de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de feuillets de bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cette hypothèse a été refusée dans les années 60 par Allman et par Taylor après les résultats d'une analyse cristallographique d'un monocristal qui montrent que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) sont localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau occupent le domaine inter lamellaire[28].

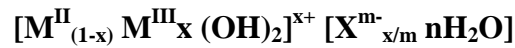
I.3.2. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

Les HDL s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}$. La structure de base des HDL dérive de celle de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dans un feuillet brucitique, chaque cation Mg^{2+} est entouré par 6 ions OH^- , formant des octaèdres. Le feuillet est alors construit par une continuité d'octaèdres, partageant une arête [30]. L'espace qui sépare les deux feuillets s'appelle espace inter lamellaire ou inter foliaire, il contient des anions[31].

Les hydroxydes doubles lamellaires résultent de la substitution d'une partie des cations divalents de la structure brucitique par des cations trivalents, conférant alors une charge positive au feuillet. La densité de charge du feuillet est proportionnelle au taux x de métal trivalent.

$$X = \text{M}^{\text{III}} / (\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$$

L'électro neutralité du système est restaurée par la présence d'anions compensateurs entre ces feuillets, ces anions sont généralement solvatés par des molécules d'eau, faiblement lié aux feuillets. La figure I.5 schématise la structure des HDL. La formule générale des HDL est la suivante :



M^{II} : est un cation divalent, par exemple : Mg^{2+} , Zn^{2+} ...

M^{III} : est un cation trivalent, par exemple : Al^{3+} , Fe^{3+} ...

A^{n-} : est un anion m-valent, par exemple : CO_3^{2-} , NO_3^- ...

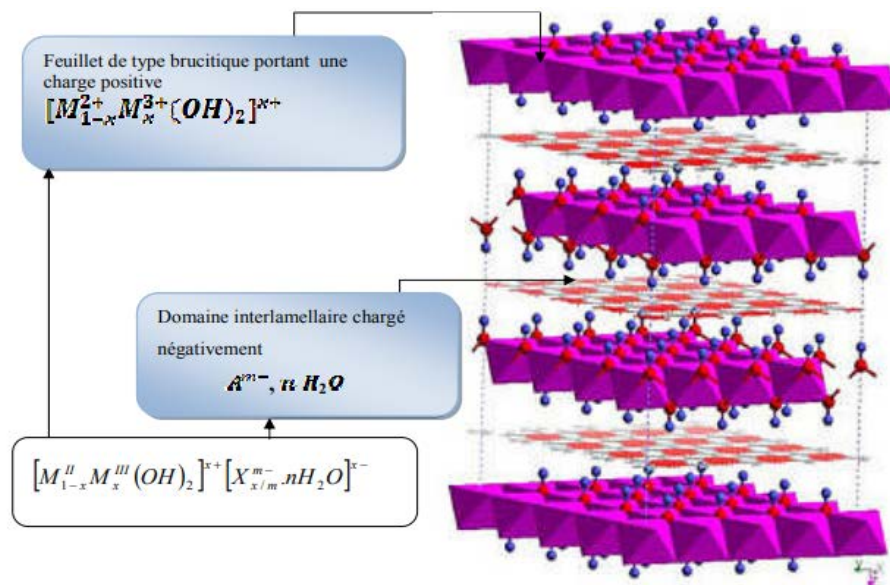


Figure I.5: Représentation schématique de la structure d'hydroxydes doubles lamellaires[32].

I.3.3. Synthèse des hydroxydes double lamellaire

Plusieurs méthodes de synthèses peuvent être utilisées pour élaborer des HDL, telles que coprécipitation, échange anionique et hydrolyse de l'urée, reconstruction et la synthèse par voie sol-gel, la synthèse par chimie douce et la synthèse électrochimique. Cependant, la coprécipitation reste la méthode de synthèse la plus utilisée et la plus simple pour préparer facilement de grandes quantités d'HDL à l'échelle industrielle[33].

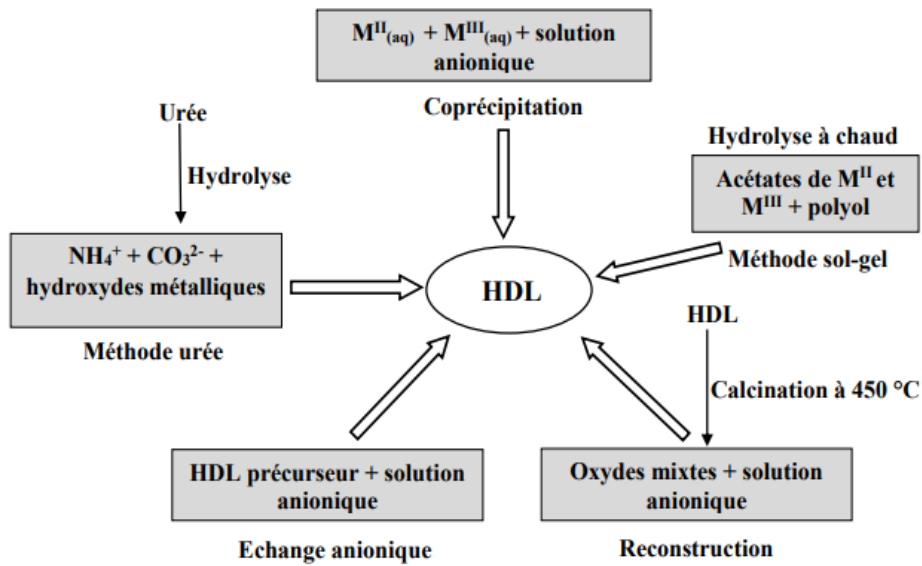


Figure I.6: Méthodes de synthèses usuelles des HDL.

I.3.3.1. Coprécipitation

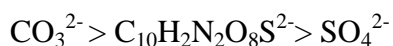
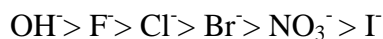
La coprécipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents, par ajout d'une espèce basique à une solution de sels pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante[34]; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée[35].

La précipitation doit se faire sous atmosphère exempte de CO_2 , afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certains HDL ne peuvent être obtenus par coprécipitation, cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. La préparation se fait alors par d'autres voies, telles que celle de l'échange anionique[36].

I.3.3.2. Échange anionique

C'est une méthode de synthèse de grande importance, elle peut être la seule voie possible afin d'obtenir de nouveaux HDL. Elle utilise une des principales propriétés des HDL,

(l'échange ionique). Le principe de cette méthode est de remplacer l'espèce anionique intercalée par une autre espèce qui possède une affinité plus grande que celle de l'anion de départ. Un ordre d'affinité décroissante pour les anions mono- et divalents est proposé par Vial :

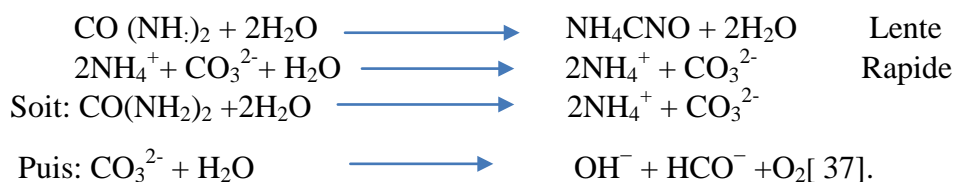


La synthèse est réalisée par dispersion du précurseur dans la solution contenant l'anion à échanger en excès avec une agitation sous température ambiante [37].

I.3.3.3. Hydrolyse de l'urée

Constantino et al. ont été les premiers à mettre au point une nouvelle méthode de préparation des phases HDLs par décomposition thermique de l'urée, ce dernier est utilisé comme agent de précipitation des solutions métalliques homogènes, en hydroxydes ou en sels insolubles en présence d'anions[38].

L'urée, base de Bronsted très faible ($\text{pK}_b=13,8$), se décompose au-dessus de 70°C , selon Shaw et Bordeaux, d'abord en formant du cyanate d'ammonium (NH_4CNO) puis en s'hydrolysant en carbonate d'ammonium. La précipitation est contrôlée par la vitesse de décomposition de l'urée, qui augmente avec l'élévation de la température (multipliée par 200 entre 60°C et 100°C). Cette hydrolyse règle le pH entre 7 et 9, selon la température :



L'hydrolyse des ions NH_4^+ et CO_3^{2-} aboutit à un milieu basique ($\text{pH}=9$), qui est adapté pour précipiter un grand nombre d'hydroxydes métalliques.

La méthode d'urée permet d'obtenir des phases HDL bien cristallisées avec des particules mono-dispersées, de taille relativement importante (microns) et de forme hexagonale bien définie. Elle consiste à utiliser l'urée comme base de retard en contrôlant son hydrolyse. A des températures supérieures à 70°C , l'urée se décompose et libère des OH^- qui vont réagir avec les sels métalliques. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la

coprécipitation. Elle a été adaptée pour la préparation des HDL de densité de charge élevée (faible rapport (M^{II}/M^{III})) [33].

I.3.3.4. Reconstruction

Cette méthode a été développée par Chibwe et Jones, concerne plus particulièrement les HDL à base de magnésium et d'aluminium et permet de synthétiser des phases contenant des anions assez divers[39].

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et de former des oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de « l'effet de mémoire » des HDL[31], elle consiste à faire subir un traitement thermique au composé inorganique à des températures où l'anion volatile se décompose pour permettre l'obtention d'oxydes métalliques mixtes amorphes. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL.

La réhydratation dans une solution aqueuse contenant l'anion invité permet la reconstruction de l'hydroxyde double lamellaire désiré.

La décomposition thermique des HDL procède en plusieurs étapes. De manière générale, il y a dans un premier temps déshydratation des molécules d'eau faiblement liées et préservation de la structure lamellaire. Entre 200 et 600°C, l'anion se décompose amenant à la formation d'un oxyde mixte amorphe.

Puis à des températures supérieures, des phases bien définies telles que MO ou la phase spinelle $M^{II} M^{III} 2O_4$ apparaissent. La température de calcination s'avère très importante pour le processus de reconstruction, car il faut éviter d'amorcer la troisième étape de décomposition irréversible[40].

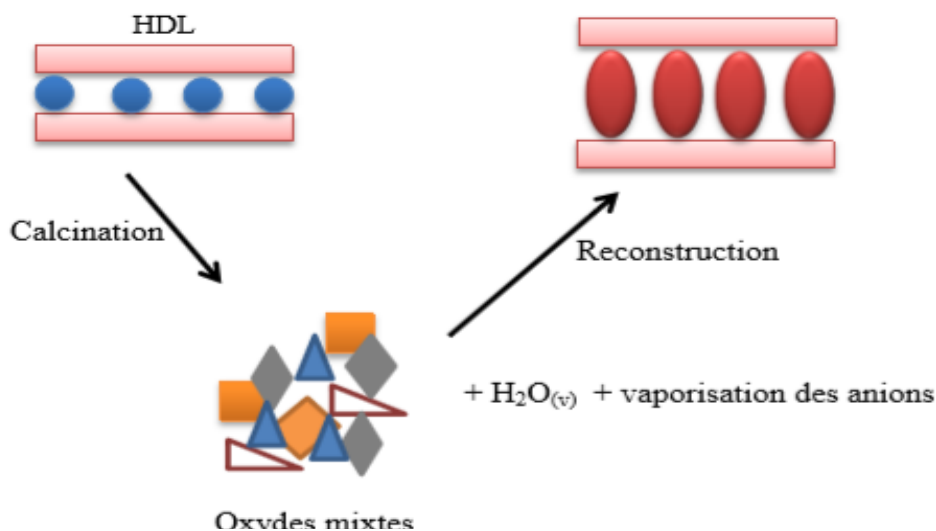


Figure I.7: Représentation Schématique du procédé de reconstruction [28].

I.3.4. Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Les hydroxydes doubles lamellaires tels quels ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques (composition variée, synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée, ce qui leur confère des potentialités d'application larges et diverses. Ils suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions)[34].

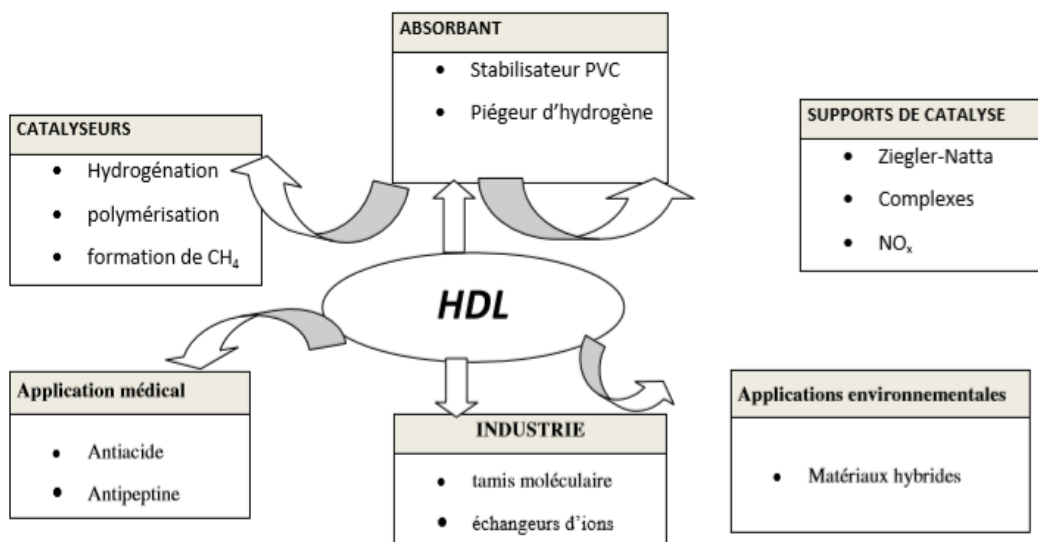


Figure I.8: Divers domaines d'applications des HDL.

I.3.4.1. Applications en catalyse

Les phases de type hydrotalcite peuvent conduire par traitement thermique et réduction à des oxydes mixtes [41] qui sont issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m²/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.) [30].

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH₃, la déshydrogénation oxydante du n-butane ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [42].

I.3.4.2. Applications environnementales

Les HDLs sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux polluées et l'immobilisation de molécules organiques, inorganiques, en raison de leurs propriétés de surface et d'échange anionique [43].

Les HDLs dont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace inter feuillètes [34]. Elles sont utilisées pour le piégeage des oxo anions, des phosphates et des anions oxo étalâtes (sélénates, chromates...).

Les phases HDLs s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides, des colorants, des substances humiques. Les hydrotalcites calcinés, ont utilisé également dans l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux par la propriété « effet mémoire » et récemment par la photo catalyse hétérogène [28].

I.3.4.3. Applications médicales

Dans le domaine médical, les matériaux HDL, sont utilisés pour leurs propriétés basiques et leur effet tampon dans la sécrétion d'hyperacidité gastrique, ils sont commercialisés comme médicament anti-pepsinique, et ainsi agissent contre les ulcères [41].

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leur propriété de capture anionique permet également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques[30]. Ces mêmes propriétés sont exploitées pour le relargage contrôlé de substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de la basicité des HDL. Le milieu interfoliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité. Le relargage s'effectue ensuite par échange anionique [42].

ChapitreII: Synthèse et Caractérisation des Hydrotalcites de type ZnAl-HT

Ce chapitre, présente la synthèse de ZnAl-HT
et les différentes méthodes de caractérisations
physico-chimiques.

Introduction

La performance des hydrotalcites est fortement liée aux conditions de leur préparation, dont la température, la vitesse d'addition des réactifs, la concentration des solutions, la nature des anions intercalés, le pH des solutions et le rapport molaire (M^{2+}/M^{3+}).

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons d'une manière succincte la méthode de préparation de nos matériaux et les différentes conditions expérimentales de leur mise au point. Dans la seconde partie, nous exposons les résultats des caractérisations obtenues par les différentes techniques physico-chimiques d'analyse.

II.1. Préparation de l'adsorbant HDL

La méthode utilisée pour préparer l'adsorbant est la coprécipitation qui consiste à préparer une solution de précurseurs de nitrates de zinc d'un métal divalent ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) et d'aluminium d'un métal trivalent ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) et une solution basique de NaOH. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à une température ambiante. Le précipité obtenu est filtré, lavé plusieurs fois et séché à l'étuve, le solide homogène obtenu est nommé ZnAl-HT.

II.2. Mode opératoire

Les matériaux ZnAl-HDL ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH=11). 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 bivalent $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ et de sels de nitrates d'un métal trivalent $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ avec un rapport molaire ($Zn^{2+}/Al^{3+} = 2$) dissous dans 50 ml d'eau distillée. La deuxième solution contient l'hydroxyde de sodium dissous dans 50ml d'eau distillée. L'addition s'effectue à température ambiante sous une forte agitation magnétique. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60 °C pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux, puis la suspension est filtrée et lavée plusieurs fois par l'eau distillée afin de supprimer les traces d'ions nitrates et de sodium. Le précipité ainsi préparé, est séché dans une étuve à 100 °C pendant une nuit.

Les étapes de préparation les HDL sont comme suit:

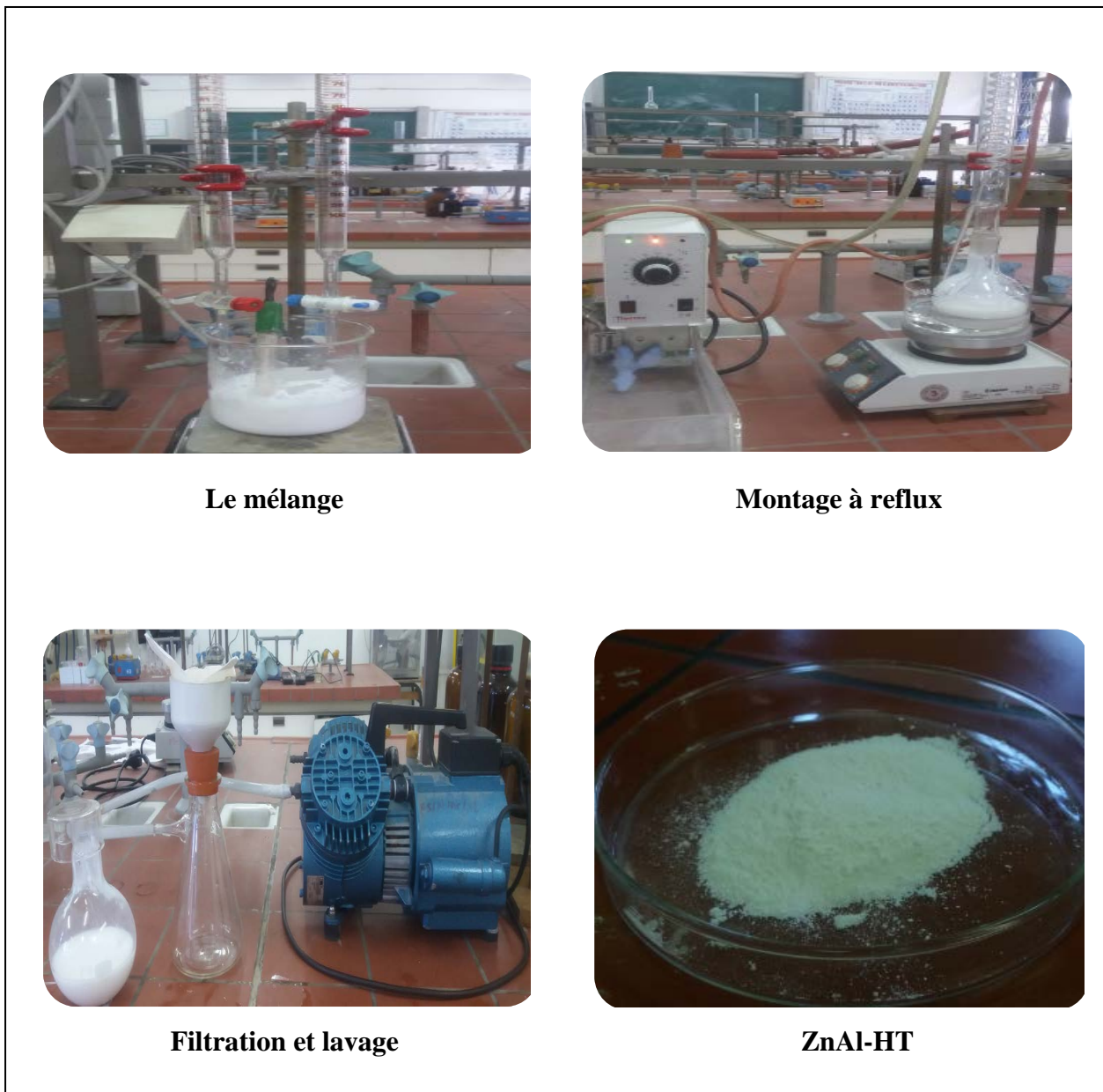


Figure II.1 : Les étapes de préparation de ZnAl-HT.

II.3. Caractérisations physico-chimiques de l'HDL

De nombreuses techniques de caractérisation permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur des solides adsorbants ont été développées pour tenter d'expliquer les changements d'activités et des sélectivités des adsorbants. Pour notre travail, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses telles que: Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).

II.3.1. Analyse chimique par spectroscopie absorption atomique (SAA)

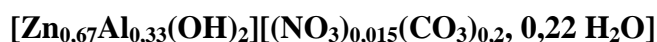
Cette méthode de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en élément dans les matériaux et de proposer une formulation chimique de produit obtenu et le rapport Zn^{2+}/Al^{3+} .

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 $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x]$
ZnAl-HT	0,33	2,03	$Zn_{0,67}Al_{0,33}$

D'après ce tableau, les résultats de l'analyse élémentaire par adsorption atomique montrent que le rapport molaires ($Zn^{2+} / Al^{3+} = 2,03$) expérimental est proche de la valeur théorique fixée auparavant. D'autre part, la valeur de x obtenue est 0,33 relativement proche de la valeur optimale qui permet une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.

La formule chimique globale de l'hydrotalcite ZnAl-HT est :



II.3.2. Diffraction de Rayons X

C'est une technique d'étude de la structure des matériaux cristallins, elle permet de déterminer la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un

solide cristallin, pour vérifier la bonne cristallinité et mesurer la distance réticulaire séparant les feuillets.

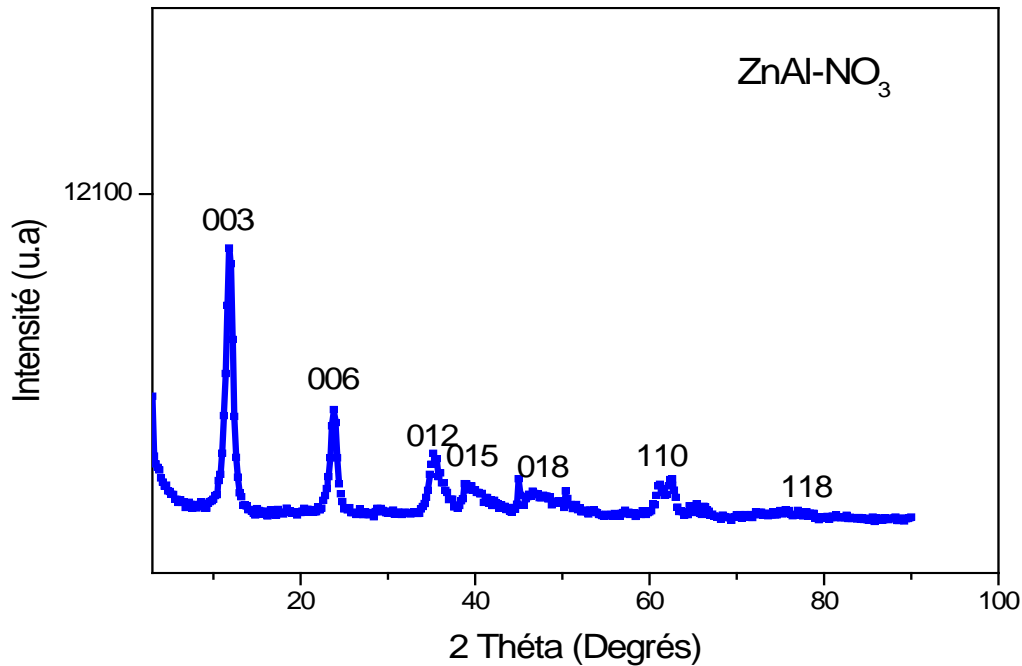


Figure II.2: Diffractogramme aux rayons X du matériau ZnAl-HT.

Le diffractogramme des ZnAl-HT est représenté sur la figure II.2. L'allure générale du spectre est typique des composés de type hydrotalcite. En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

- Pics intenses et symétriques sont : (003), (006), (012).
- Pics larges asymétriques sont : (015), (018), (110), (118).

Le premier pic situé à $2\theta \approx 11^\circ$ a été indexé comme étant le plan (003). La réflexion intense aux environs de $2\theta \approx 63^\circ$ a été indexée comme étant le plan (110).

Les paramètres cristallographiques (a et c) de l'échantillon sont calculés selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Où :

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

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

d : distance inter-réticulaire (\AA).

θ : angle de diffraction.

Nous avons consigné dans le tableau II.2 les valeurs de (d_{003} , d_{100}) et les différents paramètres cristallographiques (a et c) de diffractions des rayons X d'échantillon ZnAl-HT [44].

Où :

- « a » correspond à la distance qui relie deux cations métalliques voisins : $a=2 d_{110}$

-« c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés : $c= 3d_{003}$

Tableau II.2: Paramètres cristallographiques de ZnAl-HT.

Echantillons	Paramètres de maille			
	d_{100} (nm)	a (nm)	d_{003} (nm)	c (nm)
ZnAl-HT	0,17	0,34	0,81	2,43

Ces résultats obtenus par diffraction des rayons X montrent la présence de la structure hydroxydes double lamellaire et sa bonne cristallinité[45].

II.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analysé. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'onde allant de $400-4000 \text{ cm}^{-1}$.

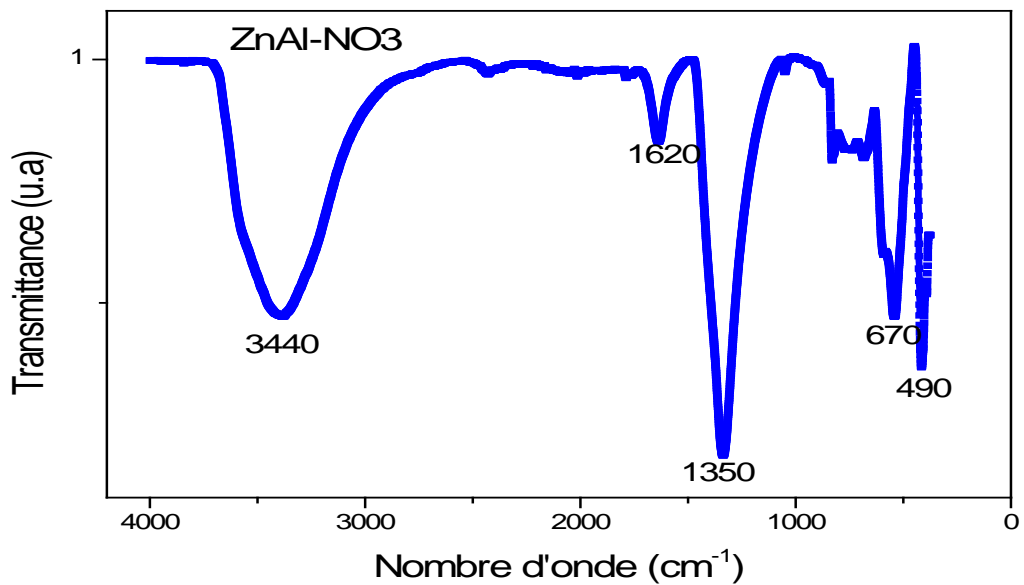


Figure II.3 : Spectre infrarouge de l'échantillon ZnAl-HT.

- Le spectre d'analyse par infrarouge (Figure II.3) montre une large bande d'adsorption à 3440 cm^{-1} qui correspond aux modes de vibrations de valence des groupements hydroxydes (OH) [45], existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace inter-feuillet de type brucite $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ [46].
- La bande à 1620 cm^{-1} correspond aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eaux intercalées dans l'espace inter lamellaire [45].
- La bande 1350 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates CO_3^- [47].
- Au bas nombre d'onde ($<1000\text{ cm}^{-1}$) se manifestent les vibrations propres aux feuillets ou vibrations ν (métal-oxygène) ou (oxygène-métal-oxygène) [47].

II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage fournit des informations sous forme d'image lumineuse, résultat de l'interaction d'un faisceau d'électron avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Elle nous a permis de constater la forme des cristaux et leurs dimensions. L'image obtenue par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon argileux, est représenté sur la figure II.4 montre clairement une structure irrégulière et non poreuse, en forme de choux fleur formée par de gros agglomérats de particules de différentes formes et de tailles variables [46].

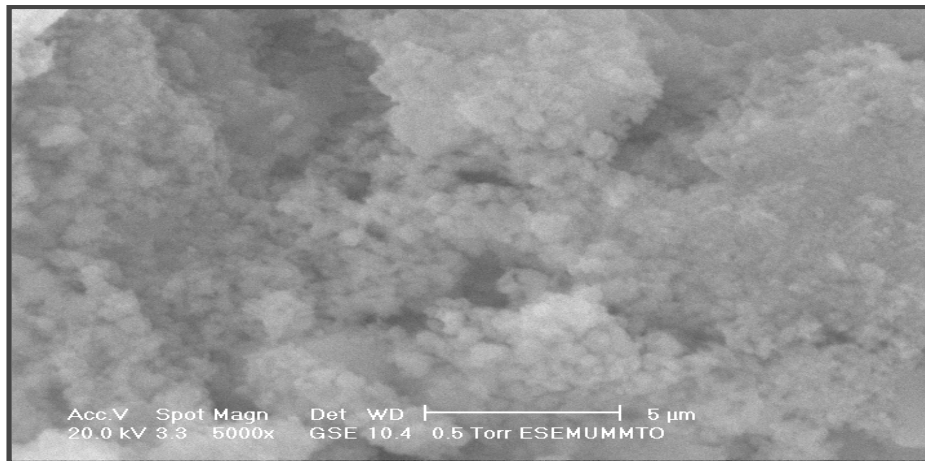


Figure II.4: Image MEB du matériau ZnAl-HT.

Conclusion

La synthèse des hydroxydes doubles lamellaires de type ZnAl-HDL a été réalisée en utilisant la méthode de coprécipitation.

La caractérisation morphologique et structurale des matériaux, a été effectuée à l'aide de diverses techniques physico-chimiques.

Les conclusions suivantes peuvent être dégagées de cette caractérisation:

- ✓ L'analyse élémentaire SAA effectuée sur ce matériau ZnAl-HT montre que la valeur de rapport molaire X obtenue est proche de la valeur optimale qui permet une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.
- ✓ La DRX a montré que l'allure générale du matériau préparé est typique aux phases HDL, avec une bonne cristallinité.
- L'analyse par FTIR nous a montré que les bandes caractéristiques sont similaires à celles décrites dans la littérature.
- L'analyse par MEB a montré clairement une structure irrégulière et non poreuse, en forme de chou fleur formée par de gros agglomérats de particules de différentes formes et de tailles variables.

Chapitre III: Application de ZnAl-HT sur l'adsorption du Résorcinol

L'application du procédé d'adsorption du polluant
résorcinol sur l'hydrotalcite de type ZnAl-HTa été étudié en faisant
varier les différents paramètres par une
série d'expériences.

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus de l'étude de l'adsorption du résorcinol par les hydrotalcites de type ZnAl-HT synthétisés par la méthode de coprecipitation.

A cet effet, plusieurs tests d'adsorption ont été réalisés pour étudier les effets des paramètres suivants sur la sorption du polluant :

- Effet du temps de contact et de la concentration du résorcinol;
- Effet de pH initial;
- Effet de la vitesse d'agitation;
- Effet de la masse d'adsorbant;
- Effet de la température.

III.1. Partie expérimentale

III.1.1. Caractéristiques de l'adsorbant HDL

III.1.1.1. 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-HT nous avons ajouté des solutions de 20 ml de KNO_3 (0,01M) après avoir fixé le pH initial à des valeurs entre 1 et 13 à l'aide de solution NaOH ou HCl (0,01M) une masse de 0,025g du matériau de ZnAl-HT (adsorbant), l'ensemble est laissé sous agitation à 250 tr/min pendant 24h 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 tampons de pH = 4,7 et 10.

La figure III.1, nous donne le tracé de l'évolution de la différence entre le $pH_{initial}$ et le pH final en fonction de pH initial $\Delta pH = f(pH_i)$

A partir de cette courbe qu'on peut déterminer le pH_{PCZ} qui correspond à $\Delta pH = 0$ c'est-à-dire $pH_{final} = pH_{initial}$.

Les résultats obtenus sont représentés sur la (figure III.1) suivante :

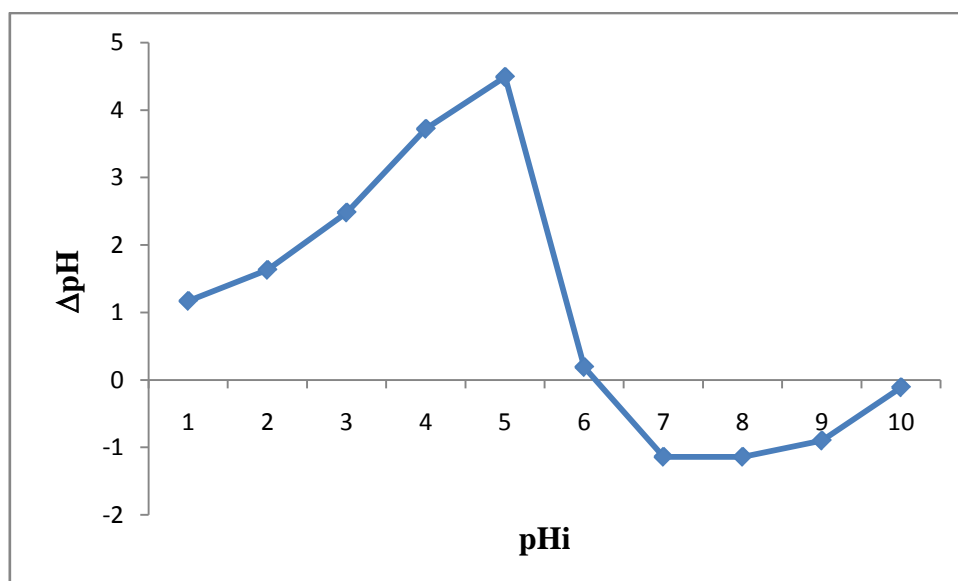


Figure III.1: Evolution de ΔpH en fonction de pHi

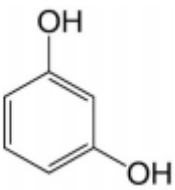
D'après la courbe le pH_{pcz} de notre matériau est de 5,7 qui correspond au pH initial. Pour des $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, la surface est chargée négativement, alors que pour des $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ la surface est chargée positivement.

III.1.2. Caractéristiques de polluant Résorcinol

Le résorcinol est le tensioactif choisi pour cette étude, il est fréquemment utilisé dans les procédés industriels et dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques.

Les caractéristiques physico-chimiques du résorcinol sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Les caractéristiques physico-chimiques du résorcinol.

Nom substance		
Résorcinol 	Synonymes	✓ 1,3-Benzèndiol ; ✓ m-Dihydroxybenzène; ✓ Résorcine.
	Formule	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$
	Etat physique	Solide
	Masse molaire	110,11 (g/mol)
	Point de fusion	110 °C
	Point d'ébullition	276 °C à la pression atmosphérique
	Solubilité dans l'eau	123 g/l à 25 °C

III.1.3. Courbe d'étalonnage

III.1.3.1. Préparation des solutions du Résorcinol

Nous avons préparé plusieurs dilutions à partir de la solution mère de 1g/L (1000 ppm) de résorcinol ensuite les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution diluée à 100mg/L (100 ppm). Ces dernières ont été analysés par spectroscopie UV à la longueur d'onde maximale de 336 nm.

Nous représentons l'absorbance en fonction de la concentration de la solution. La courbe d'étalonnage est représentée sur la figure III.2.

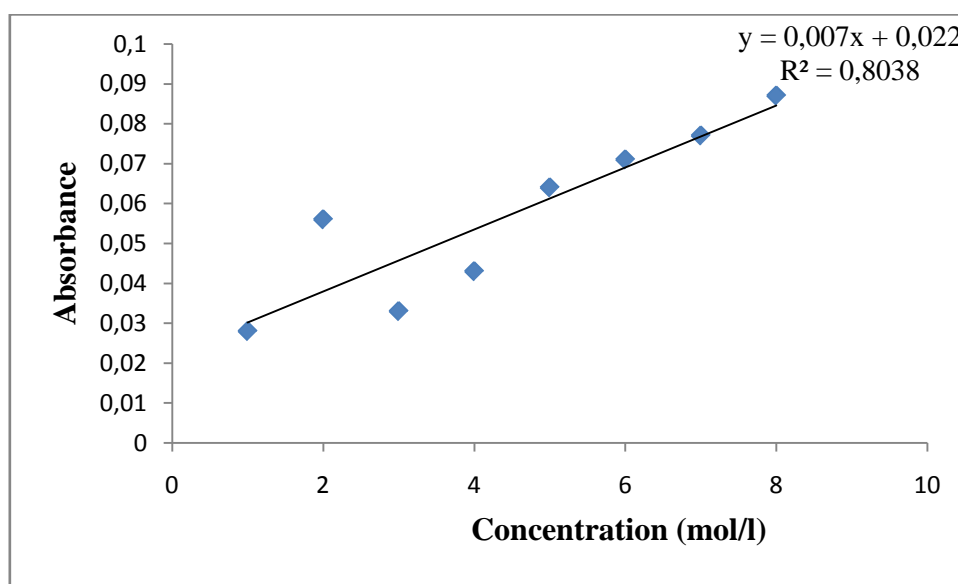


Figure III.2: Courbe d'étalonnage

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies de coefficient de corrélation 0,8038, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

III.1.4. Protocole expérimental d'adsorption

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.

Pour ce faire une concentration connue en résorcinol est mise en contact avec une masse (m) d'adsorbant ZnAl-HT. L'analyse de la concentration résiduelle du polluant 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 du résorcinol adsorbé en fonction du paramètre étudié.

Le pourcentage et la quantité du résorcinol adsorbés sont calculés en utilisant les formules suivantes :

$$qt = (C_0 - C_t) V / m \quad (\text{Eq.1})$$

Avec

qt : 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 polluant 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 :

$$R\% = [(C_0 - C_t) / C_0] \quad (\text{Eq.2})$$

III.1.5. Effets des différents paramètres sur l'adsorption du Résorcinol

III.1.5.1. Effet du temps de contact et de la concentration en Résorcinol

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique de fixation du résorcinol sur l'hydrotalcite ZnAl-HT. Une masse de 0,025g d'adsorbant est mise en contact avec un volume de $V=25$ ml de solution du résorcinol à $C_0 = 100$ mg/l, à $pH=5,7$ nous avons varié le temps entre 15-240 min avec une vitesse d'agitation (V_a) de 250 tr/min à température ambiante. Les résultats obtenus sont représentés sous forme de la courbe sur la figure suivante :

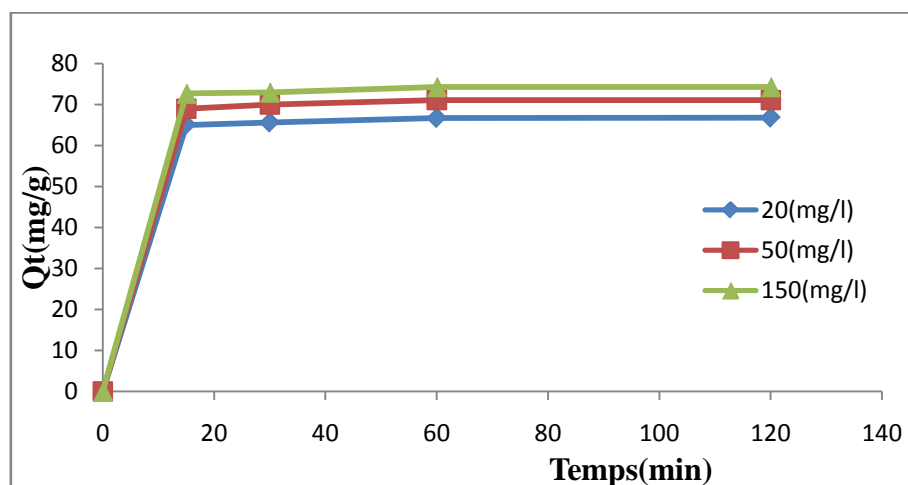


Figure III.3: Effet de la concentration et du temps de contact sur l'adsorption du résorcinol sur le ZnAl-HT

($V=25$ ml ; $m=0,025$ g ; $pH=5,7$; $V_a=250$ tr/min et $T=25^\circ\text{C}$)

La première étape consiste à une adsorption rapide et qui a lieu en quelques dizaines de minutes. Cette étape d'adsorption correspond à un transfert de molécules de résorcinol de la phase liquide à la surface de l'adsorbant. Cette adsorption rapide peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface d'adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. Dans la deuxième étape d'adsorption on remarque une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant. Qui deviennent presque constantes, donc l'équilibre est atteint après un temps de contact de 25min.

Nous remarquons que la capacité d'adsorption du résorcinol augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du résorcinol pour l'adsorbant. Ce résultat s'explique par le fait qu'aux grandes concentrations initiales en polluant la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité du résorcinol adsorbé par unité de masse d'adsorbant, sera plus importante. En outre, l'augmentation des concentrations initiales augmente le nombre de collisions entre les molécules du résorcinol et l'adsorbant, par conséquent augmentation du processus d'adsorption [48,49].

III.1.5.2. Influence de la vitesse d'agitation

Dans le cas d'un système solide-liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du résorcinol sur l'adsorbant ZnAl-HT, On a réalisé des tests d'adsorption dont on a varié la vitesse d'agitation entre 150 et 300 tr/min, les autres paramètres maintenus constants ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g ; pH= 5,7 ; T= 25 °C).

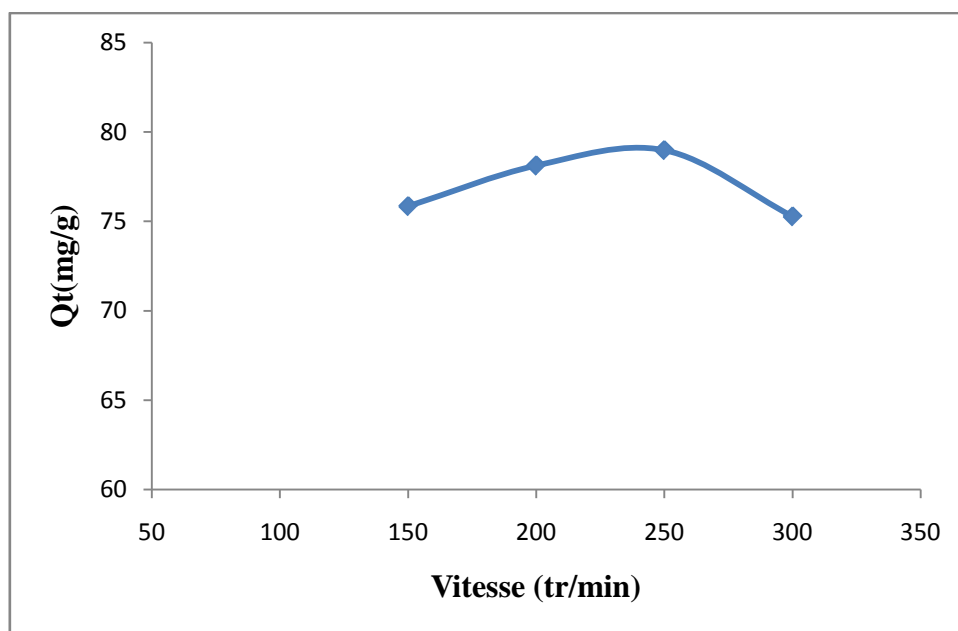


Figure III.4: Influence de la vitesse d'agitation

($C_0=100$ mg/l ; $m=0,025$ g ; $pH=5,7$; et $T=25^\circ C$)

Les résultats illustrés sur la figure III.4 montrent que la capacité d'adsorption du résorcinol augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à la vitesse 250 tr/min, au-delà de cette valeur, la capacité d'adsorption diminue. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support, et par conséquent favorise le processus d'adsorption jusqu'à une certaine limite. Dans le cas des vitesses d'agitation plus élevées, les grains de l'adsorbant sont entraînés et l'adsorbat n'a pas le temps de se fixer sur la surface de l'adsorbant. Nous pouvons donc conclure que pour une meilleure adsorption du résorcinol sur l'adsorbant, la vitesse optimale d'agitation du mélange réactionnel est de 250 tr/mn.

III.1.5.3. Effet du pH initial

Le pH est un paramètre important dans toute étude d'adsorption, sa valeur optimum pour la fixation d'un polluant dépend à la fois de la charge de la surface de l'adsorbant et de la structure du polluant étudié. Par conséquent, l'adsorption du résorcinol sur l'adsorbant a été examinée à différents pH (2, 4, 6, 8, 10 et 12) en maintenant les autres paramètres constants ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant $m = 0,025$ g, $T = 25^\circ C$, $V_a = 250$ tr/mn). Le pH est préalablement ajusté par ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) et de la soude (NaOH). Les variations des quantités adsorbées du résorcinol en fonction du pH initial sont présentées sur la figure III.5.

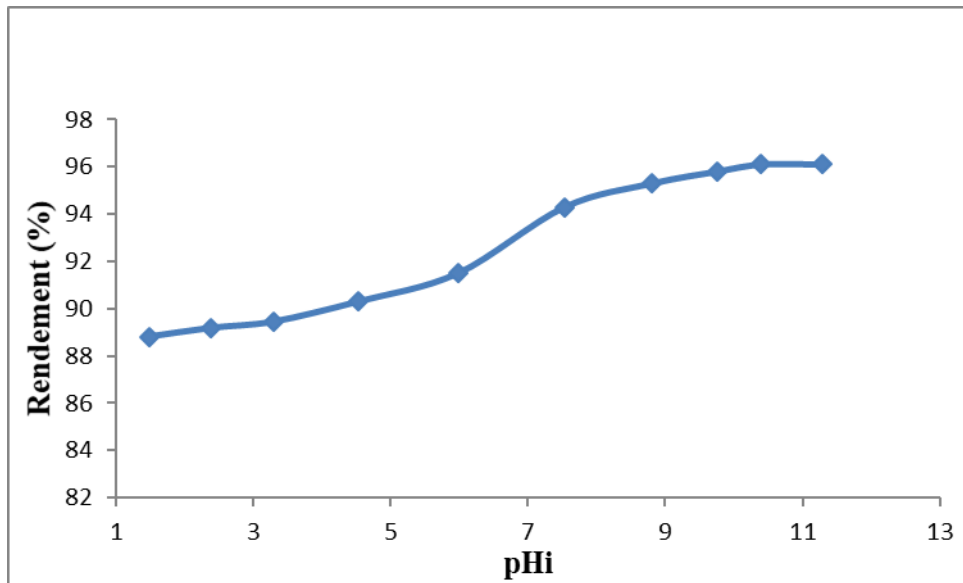


Figure III.5: Effet de pH initial sur l'adsorption du résorcinol.

($C_0=100$ mg/l ; $m=0,025$ g ; $V_a=250$ tr/min ; et $T=25^\circ\text{C}$)

Les résultats obtenus, montrent que la capacité d'adsorption du résorcinol pour notre matériau est maximale, elle atteint les 96 % pour une valeur de pH initial=11. L'augmentation de la capacité d'adsorption du résorcinol pour un pH basique est justifiée par la présence de forte interaction entre la surface du solide qui porte des charges négatives et les charges positives du résorcinol.

Les résultats obtenus, montrent que pour des valeurs de pH inférieures à 6, une diminution dans la capacité d'élimination du résorcinol est observée, ceci est dû à la dissolution partielle du matériau HDL dans le milieu acide [50, 51].

III.1.5.4. Effet de la masse d'adsorbant

Afin d'optimiser la masse d'adsorbant pour l'élimination du résorcinol sur ZnAl-HT une étude a été effectuée avec différentes masses d'adsorbant comprise entre 0,02 et 0,2g et les autres paramètres sont maintenus constants ($C_0 =100$ mg/l ; pH=5,7 ; $T= 25$ °C ; $V_a = 250$ tr/mn).

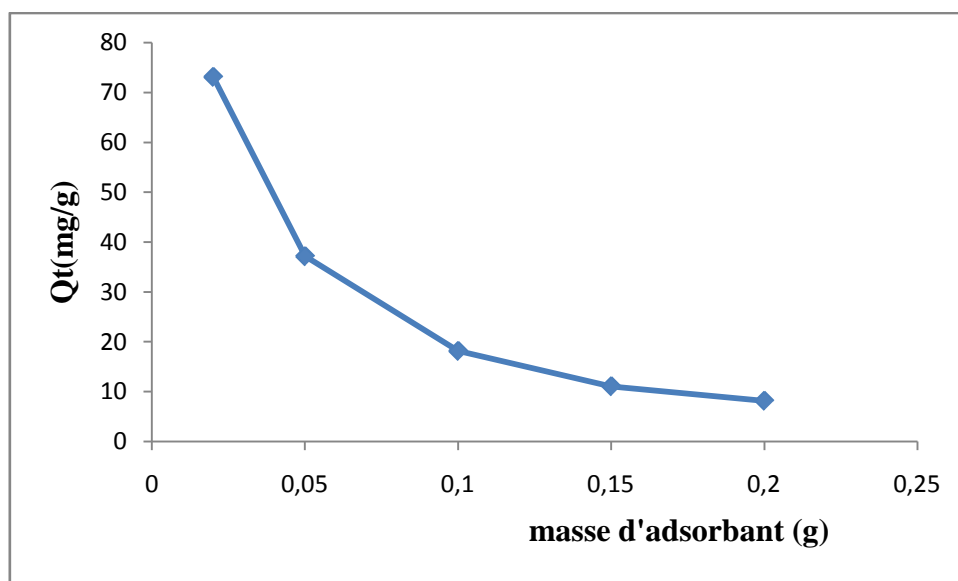


Figure III.6: Effet de la masse en adsorbant sur la quantité du résorcinol adsorbée.

($C_0 = 100$ mg/l ; pH=5,7 ; T= 25 °C ; $V_a = 250$ tr/mn).

La courbe représentant la variation de la quantité adsorbée du résorcinol en fonction de la masse d'adsorbant utilisée est représentée par la figure III.6. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la masse d'adsorbant conduit à la diminution de la capacité d'adsorption, ceci est dû à l'agrégation des particules de l'adsorbant en augmentant sa masse. Cette agrégation engendre une diminution de la surface totale des particules du matériau disponible à l'adsorption du résorcinol et par conséquent du nombre de sites actifs.

III.1.5.6. 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 et 50, 70 °C). Une masse de 0,025g d'adsorbant est mise en contact avec un volume de 25 ml du résorcinol de concentration 100mg/l à pH=5,7. Les différentes suspensions sont soumises sur une plaque chauffante agitatrice à une agitation magnétique de 250 tr/min pendant 75min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.7.

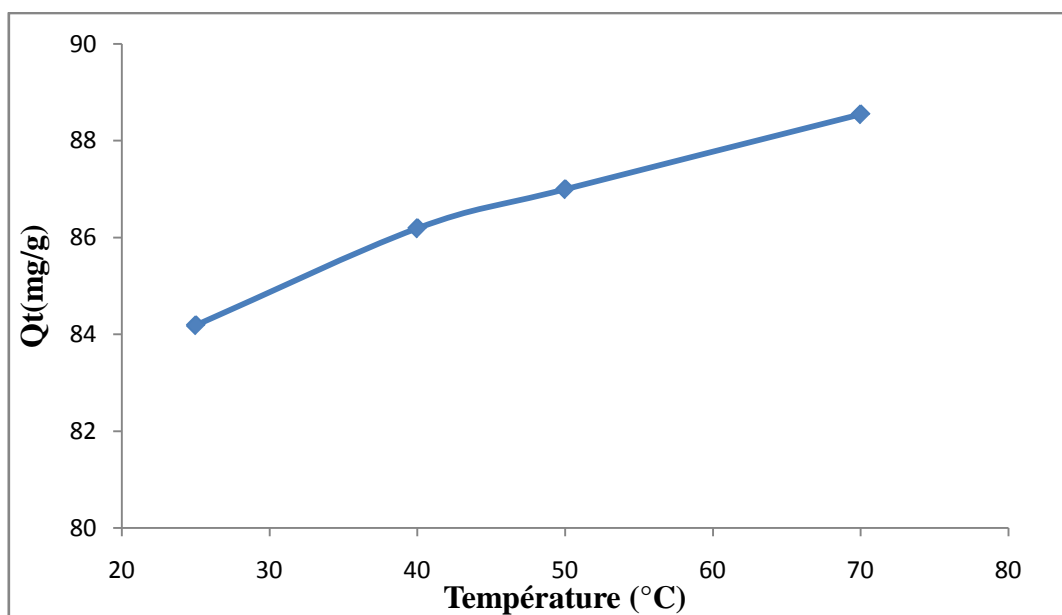


Figure III.7: Effet de la température sur la quantité adsorbée du résorcinol.

($C_0 = 100 \text{ mg/l}$; $V = 25 \text{ ml}$; $\text{pH} = 5,7$; $V_a = 250 \text{ tr/mn}$).

La figure III.7 représente l'influence de la température sur l'adsorption du résorcinol. Lorsque nous utilisons différentes températures (25, 40, 50 et 70) en °C, on observe que la température a un effet positif sur l'adsorption de polluant. Une augmentation de température améliore la capacité d'adsorption. Puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbées en diminuant la viscosité de la solution, ce qui indique une nature endothermique d'adsorption. Donc, il est intéressant de noter que l'apport des chauffages joue un rôle important dans la cinétique de rétention de polluant.

III.1.6. Détermination des grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures en utilisant les équations suivantes [52, 53]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Eq.1})$$

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

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{Eq.2})$$

L'enthalpie standard « ΔH » et l'entropie standard « ΔS » de l'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van 't Hoff :

$$\ln(K_d) = (\Delta S^0 / R) - (\Delta H^0 / RT) \quad (\text{Eq.3})$$

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

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

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

Le tracé de la courbe Ln(Kd) en fonction de (1/T) permet de déterminer ΔH (à partir de la pente de la droite) et ΔS (à partir de l'ordonnée à l'origine).

La figure III.8 représente la courbe LnKd = f(1/T) pour l'adsorption du résorcinol par l'HDL.

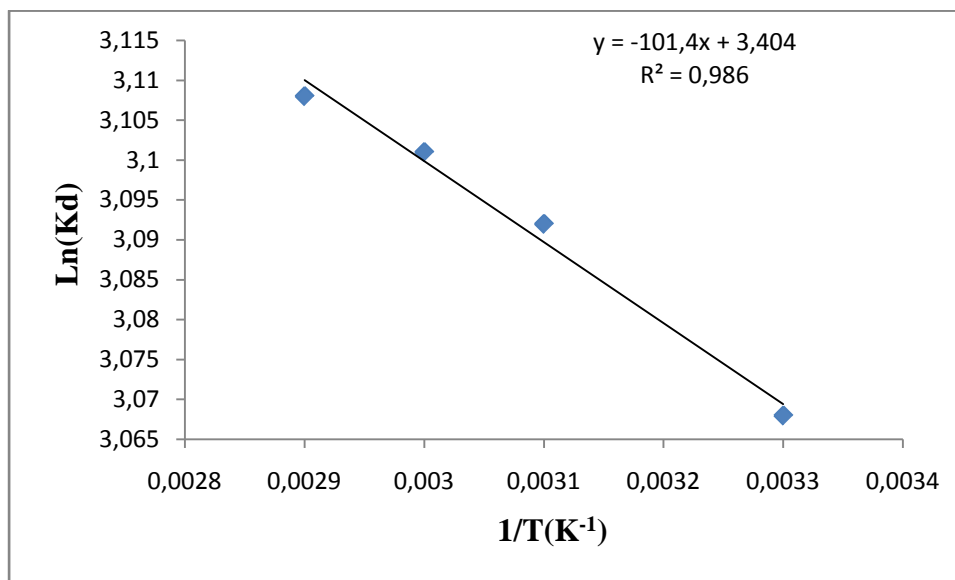


Figure III.8: Variation de la constante d'adsorption en fonction de 1/T.

Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau III.2.

Tableau III.2: paramètres thermodynamiques de processus d'adsorption du résorcinol par HDL.

Température (°C)	ΔG° (Kj/mol)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (Kj/mol)
25	-7,560	0,843	0,0282
40	-7,983		
50	-8,265		
70	-8,829		

D'après les résultats du tableau III.2, nous constatons que le procédé d'adsorption du résorcinol sur l'HDL est spontané étant donné que les valeurs de l'énergie libre sont négatives ($\Delta G^\circ < 0$). La valeur positive de l'enthalpie (ΔH°) montre que l'adsorption du résorcinol sur l'HDL est endothermique et de nature physique. La valeur positive de l'entropie (ΔS°) signifie d'une bonne affinité du polluant vis-à-vis de l'HDL[52].

Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption du résorcinol sur l'hydrotalcite de type ZnAl-HT. Afin d'évaluer les performances d'adsorption du résorcinol une étude paramétrique a été effectuée.

Cette étude nous a permis de déduire les conclusions suivantes :

- Le temps d'adsorption maximal est de 25 min, pour une vitesse d'agitation de 250 tr/min, et une masse d'adsorbant de 0,025g, et le rendement maximal atteint 96%.
- L'augmentation de la température dans le processus d'adsorption HDL a augmenté légèrement la quantité adsorbée.
- Les valeurs des grandeurs thermodynamiques montrent que le phénomène d'adsorption de ce polluant par ZnAl-HT suit une réaction spontanée et endothermique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'élimination des polluants par adsorption sur un matériau sélectif a connu un grand intérêt ces dernières années à cause de la simplicité et la rapidité de ce phénomène. Ainsi, de nouveaux adsorbants devraient donc être développés. Les matériaux mésoporeux ont fait l'objet de quelques études dans le domaine de l'adsorption.

L'objectif de ce travail, est de développer un système catalytique à base de zinc et d'aluminium de type hydrotalcite et leur mise en œuvre dans l'élimination d'un polluant résorcinol par l'adsorption.

Les travaux présentés dans ce mémoire se scindent en deux parties:

La première partie consiste à la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires ZnAl-HDL par la méthode de coprécipitation à pH constant en milieu basique avec un rapport molaire $Zn/Al=2$. Cette synthèse est complétée par une analyse physico-chimique des matériaux synthétisés où elle nous a permis de déduire quelques conclusions :

- L'analyse chimique par adsorption atomique a clairement confirmé que le rapport molaire Zn^{2+}/Al^{3+} est proche de la valeur fixée initialement.
- 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 FTIR montre que le matériau étudié présente un spectre identique à toutes les phases de type hydrotalcite.

La deuxième partie a pour objectif l'étude de la performance du matériau synthétisé ZnAl-HDL dans l'élimination de polluant résorcinol par adsorption en solution aqueuse. Une étude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du résorcinol par ZnAl-HT a été réalisée. Les résultats obtenus nous ont permis de déduire les conclusions suivantes :

- Le temps d'adsorption maximal est de 25 min, pour une vitesse d'agitation de 250 tr/min, et une masse d'adsorbant de 0,025g. et le rendement maximal atteint 96%.
- Le processus d'adsorption dépend de la vitesse d'agitation et augmente avec la masse d'adsorbant et la concentration initiale en polluant.

Conclusion générale

- L'augmentation de la température dans le processus d'adsorption HDL augmente légèrement la quantité adsorbée.
- Les valeurs des grandeurs thermodynamiques montrent que le phénomène d'adsorption de ce polluant par ZnAl-HT suit une réaction spontanée et endothermique.

De cette étude, nous pouvons conclure que l'hydrotalcite de type ZnAl-HT est un matériau réutilisable et peut être un bon candidat dans les processus de l'élimination des polluants à des fins environnementales et de purification des eaux usées.

Perspectives

Les perspectives de cette étude se déclinent sous différents volets qui devraient permettre de confirmer certains de nos résultats ou de compléter cette étude:

- Approfondir la caractérisation physico-chimique en utilisant d'autres techniques d'analyse (MET, XPS,...etc.).
- Etudier d'autres paramètres sur l'adsorption (l'étude de la cinétique d'adsorption du résorcinol ...).
- Effectuer des essais d'adsorption sur des eaux usées réelles des stations de traitement des eaux usées ou bien des rejets industriels.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Santos, L.H.M.L.M. et al, Hazardous Materials, 175 45-95,(2010).
- [2] Verstraeten, I.M. et al, Occurrence, Characteristics, Transport, and Fate of Pesticides, Pharmaceuticals, Industrial Products, and Personal Care Products at Riverbank Filtration Sites. Chapter 9. In Ray, C. et al, ed. Riverbank Filtration. Kluwer Academic, 175-227,(2002).
- [3] Jones, O.A.H. et al, Water research, 36 5013-22,(2002).
- [4] Monteiro, S.C. et Boxall, A.B.A., Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. In D. M. Whitacre, ed. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Volume 202. Hestlington, York: Springer, 53-154,(2010).
- [5] <https://www.aquaportail.com/définition-2891-principe-actif.html#introduction>
- [6] S.W.Lam, K.Chiang, T.M.Lim, R.Amal, G.K.C.Low, App. Catal. B: Environ. 55 pp. 123-132,(2005).
- [7] S.W.Lam, K.Chiang, T.M.Lim, R.Amal, G.K.C.Low, App. Catal. B: Environ. 72 pp. 363-372,(2007).
- [8] A. C. Playle, S. R. Gunning, A. F. Llewellyn, Pharmaceutica Acta Helvetiae, 49 298-302,(1974).
- [9] Y.S.Ho, G., Journal of Hazardous Materials B 136, 681-689, (2006).
- [10] G.M.Gadd, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 84, 13-28,(2009).
- [11] G.Crini., Progress in Polymer Science 30, 38-70, (2005).
- [12] Guergazi S. Amimeur D. Achour S., Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°13, pp. 125-137,(2013).
- [13] Mazet M. Dusart O. Roger M. Dussoubs D M, Journal, pp.129-149,(1990).
- [14] Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dridic D. Barilliera D. Chekir-Ghedirab L. Mosratia R. /Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238, (2010).
- [15] Koprivanac N. Bosanac G. Grabaric Z. Papić S, Technol, 14, 385-390,(1993).
- [16] Karagozoglu B. Tasdemir M. Demirbas E. Kobya M, Journal of Hazardous Materials, Vol. 147, No. 1-2, pp. 297-306 (2007).
- [17] Achour S. Youcef L, Journal, issn 1112-3680, , pp. 68-81,(2003).
- [18] 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).

- [19] BERIBER assia « etude de l'adsorption et désorption de l'amoxicilline sur un charbon actif à base de pédicelle de datte » thèse de Magister. Université des Sciences et la Technologie Houari Boumediene, (2016).
- [20] G.Limousin, J.-P. Gaudet, L.Charlet, S.Szenknet, V.Barthése, M. Krimissa, Applied Geochemistry 22, 249-275,(2007).
- [21] A. Aarfane ,S. Tahiri, A.Salhi, G.ElKadiriBoutchich, M.Siniti, M.Bensitel. B.Sabour, M.EL Krati. J.Mater. Environ. Sci.6 (10),2944-2957,(2015).
- [22] M. Berrios, .M. Martin, A. Martin. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18, 780-784, (2012).
- [23] JavedIqbal .Arabian Journal of Chimisty. 4, 389-395,(2011).
- [24] <https://www.lenntech.fr/adsorption.htm#ixzz6XY8awhG9>
- [25] H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. ChekirGhedira. R. Mosrati. Journal of Water Science 24,209-238,(2011).
- [26] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad:A review; Journal of Hazardous Materials 177, 70–80,(2010).
- [27] Cavani F, Trifirb, Vaccari., CatalysToad 11173-301,(1991).
- [28] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan:162 , 250–256,(2010).
- [29] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman:164, 53–60,(2009).
- [30] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam:Journal of Quantum Information Science 1, 69-72,(2011).
- [31] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: A 64, 693–697, (2006).
- [32] J. Cenens, R. A. Schoonheydt Clays and Clay Minerals 36,214-224,(1988).
- [33] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu ;Chemical Engineering Journal 171,1246-1252, (2011).
- [34] I.Salam,T.J.Bandoz, jornal of colloid and interface Science 264,37-312, (2005).
- [35]A.Dabrowski, p.podkoscielny, Z.Hubicki, M.Barczak, Chemosphere 58, 1049-1070,(2005).
- [36] Zhu Y, Zhang S, Chen B, Zhang Z, Shi C. Catal Today;264:163-70, (2016).
- [37] Yu J, Wang Q, O'Hare D, Sun L. ChemSoc Rev;46:5950-74,(2017).
- [38] Touahra F, Ketir W, Halliche D, Trari M.React KinetMech Catal;111:805-16, (2014).
- [39] Carvalho DC, Ferreira NA, Josu_eFilho M, Ferreira OP, Soares JM, Oliveira AC. Catal Today;250:155-65, (2015).
- [40] Zhao X, Xu S, Wang L, Duan X, Zhang F. Nano Research;3:200-10, (2010).

- [41] Rudolf C, Dragoi B, Ungureanu A, Chirieac A, Royer S, Nastro A, et al. *CatalSci Technol*;4:179-89,(2014).
- [42] Touahra F, Sehailia M, Ketir W, Bachari K, Chebout R, Trari M, et al. *Appl Petrochem Res March*;6:1-13, (2016).
- [43] Sobhana SSL, Mehedi R, Malmivirta M, Paturi P, Lastusaari M, Di[^]rtu MM, et al. *Appl Clay Sci*;132e133:641-9 ,(2016).
- [44] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J. Tronto, J.B. Valim, *Chemical, Journal of colloid and interface science*, 248, 429-442, (2002).
- [45] N. Aider, F. Touahra, F.Bali, B. Djebbari, D. Lerari, K. Bachari, D.Halliche, 2018. *Int. J. Hydrogen Energy*, 43, 8256-8266, (2018).
- [46] S.V. Prasanna, P.V. Kamath, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 6315-6320,(2009).
- [47] B.E. Prasad, P.V. Kamath, K. Vijayamohanan, 27, 13539-13543, (2011).
- [48] R. Liu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu. *Desalination* 268: 111-116,(2011).
- [49] L.R. Bonetto, F Ferrarini, C. De Marco, J.S. Crespo, Regis Guegan, M Giovanela. *Journal of Water Process Engineering, Elsevier*, 6: 11-20,(2015).
- [50] R. Ahmad, R. Kumar. *Appl. Surf. Sci.* 257, 1628-1633,(2010).
- [51] Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. *Ind. Crops Prod.*42 41-49,(2013).
- [52] Chih-Huang Weng*, Yi-Fong Pan, *Journal of Hazardous Materials* 144 355–362,(2007).

Annexe

Introduction

Cette annexe a pour objet de décrire de manière détaillée les techniques expérimentales d'analyses employées pour la caractérisation de nos matériaux telles que: l'analyse chimique par spectrométrie adsorption atomique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse spectroscopique d'infrarouge (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

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 ZnAl-HDL.

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de zinc.	$Zn(NO_3)_2, 4H_2O$	Merck	261.44	97,0	10
Nitrates d'aluminium nanohydraté	Nitrates d'aluminium nanohydraté	Merck	375.13	98,3	7.17
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	40,00	99,0	4

Tableau.2: Les produits utilisés pour l'adsorption.

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Nitrates de potassium	KNO_3	Sigma-Aldrich	101,103	98
Soude	NaOH	Sigma-Aldrich	40	99
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich	36,5	37

2. Techniques de Caractérisations

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. Analyses chimiques

La composition chimique de nos catalyseurs a été déterminée par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) c'est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique, elle permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode impose que la mesure soit faite à partir d'un élément à doser transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000°C pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'adsorption atomique est basée sur la théorie propriété d'absorber les radiations de longueur d'ondes bien définies. Chaque élément étudié peut absorber uniquement sa propre radiation. L'intensité de cette radiation est liée directement à la concentration de cet élément par l'utilisation de la loi de Beer-Lambert (Eq.1).

$$A = \log\left(\frac{p}{p_0}\right) = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (\text{Eq. 1})$$

P: Puissance finale des radiations.

P₀: Puissance initiale des radiations.

ε: Absorptivité molaire (l. mol⁻¹.cm⁻¹).

C: Concentration (mol/l).

Le spectromètre utilisé est un appareil **AA110 VARIAN**.

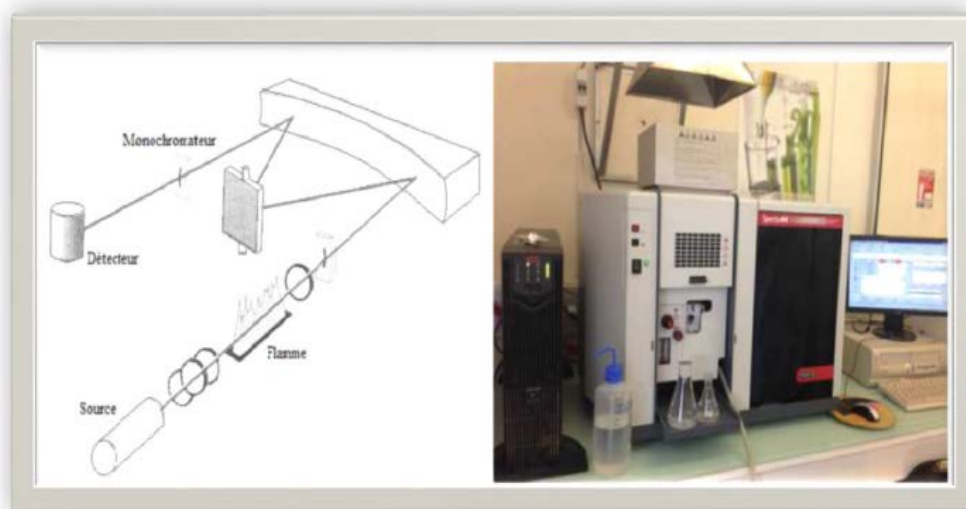


Figure.1 : Schéma de l'appareillage de la spectroscopie absorption atomique.

2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la méthode d'analyse physico-chimique la plus connue et la plus utilisée dans le domaine des sciences des matériaux. L'utilisation de cette technique, dans notre cas, a pour but de déterminer les différentes phases formées ainsi que le degré de cristallinité des matériaux au cours des différentes préparations et traitements. Pour identifier les phases dans nos poudres, nous comparons les diffractogrammes observés sur le spectre RX avec ceux de composés de références dans la base de données du «Joint Committee on Powder Diffraction Standards» (JCPDS), établie par ICCD « l'International Center for Diffraction Data » et/ou publiées dans les articles.

La méthode de diffraction par rayons X, consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq.2})$$

Telle que :

d_{hkl} (Å) : représente la distance inter-réticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) .

2θ (°) : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés.

λ : représente la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418\text{Å}$).

n : nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.

La loi de Bragg, est une loi empirique permettant la détermination de la structure d'un cristal selon la façon dont ce réseau cristallin diffracte les rayons X. Elle a été découverte en 1912 par William Lawrence Bragg qui obtient le prix Nobel de physique en 1915, conjointement avec son père pour leurs travaux sur l'analyse de la structure cristalline par diffraction des rayons X. À un angle de diffraction θ correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de 2θ permettant son identification en le comparant avec les diffractogrammes de composés de références. Cette technique permet donc de déterminer les phases cristallisées des composés analysés, de calculer les paramètres de maille, la taille des cristaux et le pourcentage massique des différentes phases présentes dans l'échantillon.

La taille des particules d_{hkl} a été déterminée par la formule de Debey-Scherrer, à partir de la largeur de pic, prise à mi-hauteur du pic le plus intense.

$$d_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3})$$

d_{hkl} : taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å.

K : constante de Scherrer égale à $K=0,9$.

β : largeur angulaire à mi-hauteur des raies de diffraction (en radian).

θ : angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

λ : longueur d'onde du rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda= 1.5418\text{Å}$).

Les diagrammes de diffraction de rayon X des échantillons non calcinés et calcinés ont été obtenus à l'aide d'un appareil BRUKER D8 Advance (Figure.2) (raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda=1,5418\text{Å}$). L'objectif de cette étude est de confirmer la cristallinité et la pureté des solides. Les spectres ont été enregistrés avec un pas de $0,02^\circ$ (2θ) par pas à température ambiante.

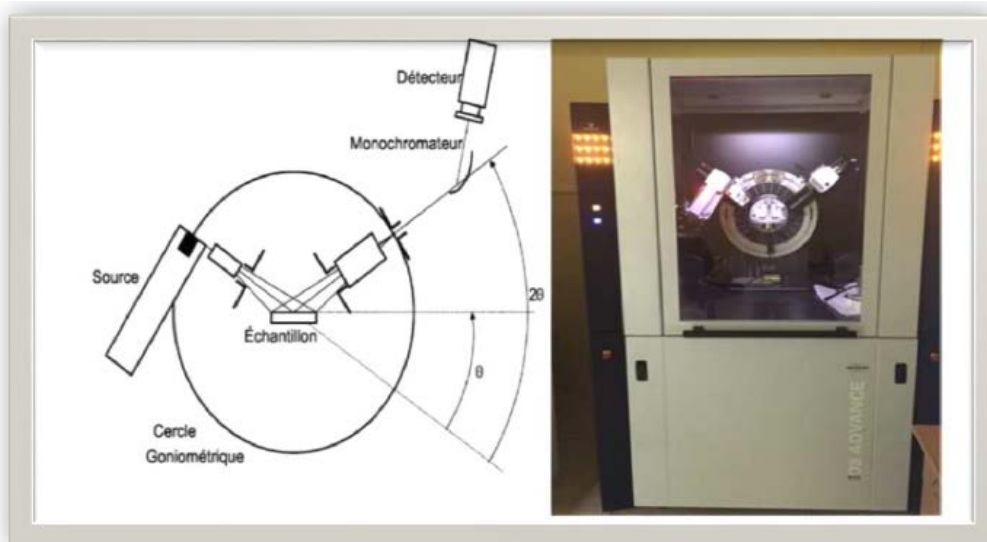


Figure.2: Schéma de l'appareillage du diffractomètre BRUKER D8 Advance (CRAPC).

2.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse considérée comme une technique complémentaire de la diffraction des rayons X. Elle peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure et les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Le principe est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, grâce à la détection de

vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques. Selon la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption.

Les spectres d'absorption des poudres ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Alpha de la marque BRUKER piloté par un logiciel Opus 6,5. Cet appareil muni d'un accessoire de Réflectance Totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste qui est conçu pour faciliter de façon significative nos analyses quotidiennes (Figure.3). **FTIR-ATR** est un outil idéal pour caractériser tout type d'échantillon; films, poudre, liquide et solide et assurer des résultats exacts et précis dans peu de temps de mesure grâce à son excellente sensibilité. Cette technique présente aussi l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'**IR** classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles **KBr**. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

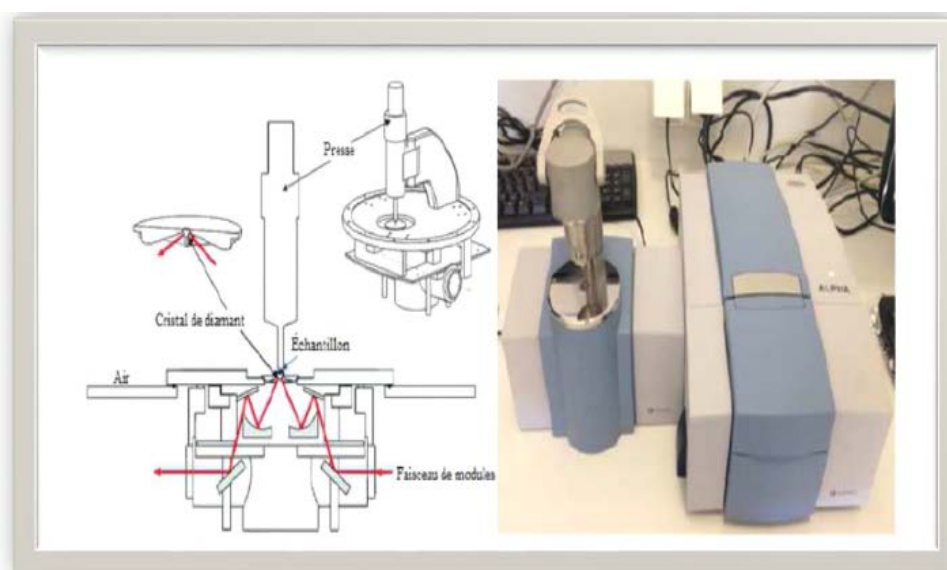


Figure.3: Schéma de l'appareillage d'un spectromètre à transformée de Fourier

2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse X est une technique micro analytique. Cette technique est l'une des rares méthodes capables de renseigner à la fois sur la morphologie et la composition des échantillons. L'étude d'un cliché permet de visualiser la taille des cristaux et la composition chimique d'un objet solide, ainsi qu'une description morphologique et structurale. Son utilisation est courante en biologie,

chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique. Les résultats obtenus par cette technique semblent bien performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille varie du micron jusqu'au centimètre. Le MEB a été réalisé à l'aide de l'appareil Quanta 250 à filament de tungstène (Figure.4).

Le fonctionnement du microscope est basé sur le bombardement de la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé. L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit déposé sur un porte échantillon en carbone et placé dans une chambre à vide pour l'observation. Avant l'analyse morphologique des systèmes, une fine couche de laque d'argent a été déposée à la surface des échantillons, afin d'augmenter leur conductivité électrique et permettre l'écoulement des charges. Ces phénomènes ne vont pas servir à former directement une image de l'objet comme c'est le cas pour les rayons lumineux dans les microscopes optiques. Ici, c'est le balayage point par point de la surface par le faisceau électronique.

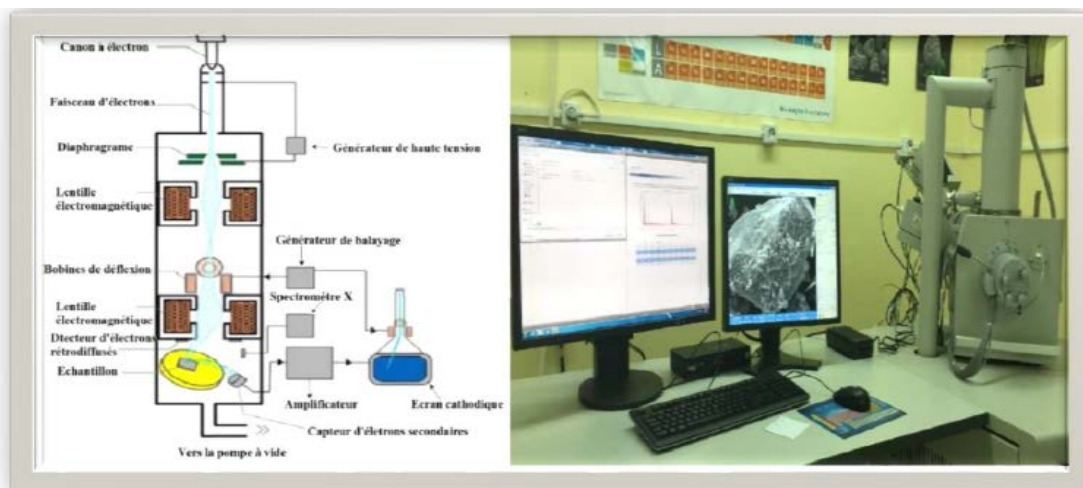


Figure.4: Schéma de l'appareillage de microscopie électronique à balayage (MEB)

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 1cm de trajet optique contenant la solution à analyser. L'absorbance A d'une solution est défini par :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{Eq.4})$$

Où

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.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Eq. 5})$$

Où

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

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 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

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.5 : Schéma du spectromètre UV-Visible.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse des matériaux (HDL) de type Zn/Al par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH=11) avec un rapport molaire égal à 2. Ces hydrotalcites sont appliqués dans l'adsorption du polluant résorcinol.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par (DRX, FTIR, MEB, SAA). L'étude cinétique a été réalisée pour estimer la capacité de la rétention de ce polluant et les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'argile traitée est un bon adsorbant qui présente des caractéristiques d'adsorption favorable à l'élimination de ce polluant.

Mots clés: Résorcinol; Adsorption; Hydroxydes doubles lamellaires; Coprécipitation.

Abstract

This work focuses on the synthesis of Zn / Al type (HDL) materials by the coprecipitation method at constant pH (pH = 11) with a molar ratio equal to 2. These hydrotalcites are applied in the adsorption of the pollutant resorcinol.

The synthesized materials were characterized by (DRX, FTIR, MEB, SAA). The kinetic study was carried out to estimate the retention capacity of this pollutant and the experimental results obtained show that the treated clay is a good adsorbent which has adsorption characteristics favorable to the elimination of this pollutant.

Keywords: Resorcinol; Adsorption; Double lamellar hydroxides; Coprecipitation.