

N° d'ordre : .....

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

-----  
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE  
FILIERE : CHIMIE

## MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

### Thème

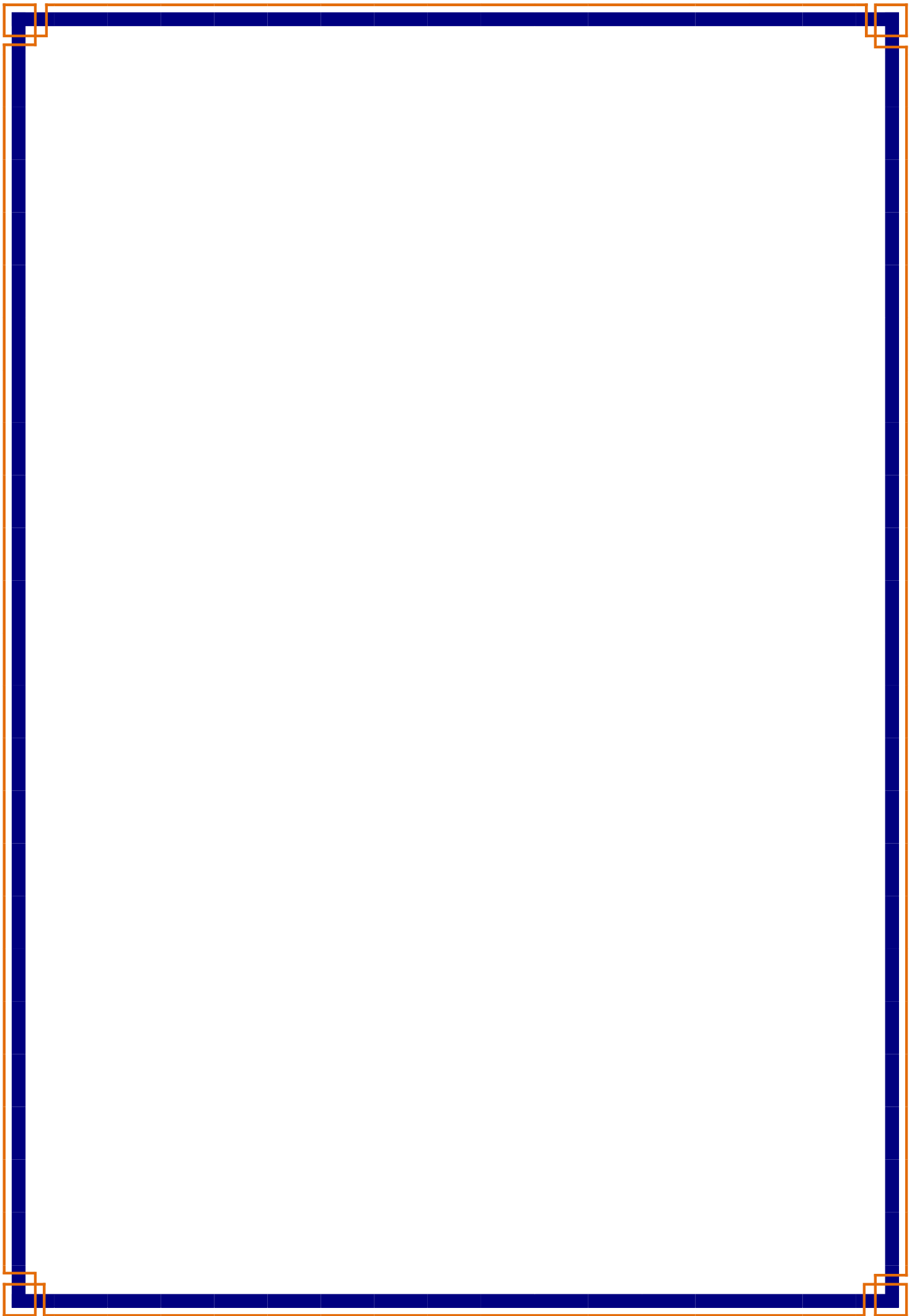
**Etude de L'élimination d'un Colorant Vert de  
Malachite sur L'hydrotalcite NiAl-HT**

Présenté par : M<sup>lle</sup> **BOUACILA Samia**

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

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

**Promotion 2019 / 2020**



# Remerciements

*Je remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.*

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Mouloud Mammeri, sous la direction de Madame **AMEUR / AIDER Nadia** Maitre de conférences (A) à l'Université de Tizi-ouzou. Je la remercie de m'avoir accueilli au sein de laboratoire, pour son encadrement chaleureux et ses remarques éclairées, pour sa disponibilité et pour m'avoir motivé et soutenu, et permis de mener à bien ce travail dans de bonnes conditions.*

*Je voudrais remercier infiniment Madame **KLALACHE Lynda** Maitre de conférences (A) à l'Université de Tizi-ouzou, pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de présider ce jury.*

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

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

*Il me faudrait remplir bien des pages de « merci » pour dire à deux personnes fidèle qui m'ont accompagné par leur soutien quotidien depuis notre connaissance, merci Abd EL Halim Allal, merci Soltani Sarah*

*Je tiens à remercier ma famille (mon père, ma mère, mes sœurs et mes frères), et mes chers amis/es (Hanane, Rahma, Lydia, Dalila et Amar). C'est grâce a vous que j'ai pu faire face.*

*Enfin, mes vifs remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce présent mémoire.*

## ***Dédicace***

Je dédie ce travail, à  
mes chers parents qui ont sacrifié leur vie pour  
Mon succès que dieu me les  
Garde heureux pour toujours  
A mes frères et mes sœurs et toute la famille Bouacila

Sans oublier tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation, depuis le primaire  
Jusqu'à ce jour.

A toutes mes amies et collègues surtout Sarah et Chahra, et à tous ceux qui m'ont aidé  
a réaliser ce mémoire.

Enfin, à tous ce qui j'aime, et qui m'aiment.

***Samia***

# Sommaire

Liste des figures .....	
Liste des tableaux .....	
Introduction générale.....	1

## CHAPITRE I

### Etude bibliographique

#### Partie 1 : Hydroxydes doubles lamellaires

Introduction .....	3
I.1.1. Description structurale.....	4
I.1.2. composition des feuillets.....	5
I.1.3.composition et description du domaine interlamellaire .....	6
I.1.4. Propriétés des Hydroxydes doubles lamellaires.....	6
I.1.5.Méthode de synthèse des HDL .....	7
I.1.5.1.La coprécipitation .....	7
I.1.5.2.Méthode de sol-gel .....	8
I.1.5.3.Méthode urée.....	8
I.1.5.4.Echange anionique .....	8
I.1.6. Domaine d'application des HDL .....	9
I.1.6.1. Précurseur en catalyse.....	10
I.1.6.2.Application environnementales .....	10
I.1.6.3.Application médicale .....	10

#### Partie 2 : Colorants

Introduction .....	11
I.2.Classification des colorants selon leur nature chimique .....	11
I.2.1.Colorant basique ou cationique .....	11
I.2.2.Colorants acides ou anionique .....	11
I.2.2.1.Les colorants acides ou indigoïdes.....	12
I.2.2.2.Les colorant nitrés et nitrosés .....	12
I.2.2.3. Vert de malachite (Colorant étudié) .....	12

<b>I.3. Domaines d'utilisation des colorants .....</b>	<b>13</b>
<b>I.4. Domaines d'utilisation de vert de malachite .....</b>	<b>13</b>
<b>I.5. Toxicité des colorants .....</b>	<b>14</b>
<b>I.5.1. Toxicité sur la santé humaine .....</b>	<b>14</b>
<b>I.5.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels.....</b>	<b>15</b>
<b>I.5.3. Impact environnementaux .....</b>	<b>15</b>

### **Partie 3 : Adsorption**

<b>Introduction .....</b>	<b>16</b>
<b>I.3. Type l'adsorption.....</b>	<b>16</b>
<b>I.3.1. Adsorption chimique (chimisorption).....</b>	<b>16</b>
<b>I.3.2. Adsorption physique (physisorption).....</b>	<b>16</b>
<b>I.4. Force d'adsorption.....</b>	<b>16</b>
<b>I.5. Facteurs influençant l'adsorption .....</b>	<b>17</b>
<b>I.5.1. Surface spécifique .....</b>	<b>17</b>
<b>I.5.2. Nature de l'adsorbant.....</b>	<b>17</b>
<b>I.5.3. PH.....</b>	<b>18</b>
<b>I.5.4. Polarité.....</b>	<b>18</b>
<b>I.5.5. Température .....</b>	<b>18</b>

## **CHAPITRE II**

### **Equipements et procédures expérimentales**

<b>Introduction .....</b>	<b>19</b>
<b>II.1. Technique et caractérisations.....</b>	<b>19</b>
<b>II.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>19</b>
<b>II.1.2. Analyse chimique .....</b>	<b>21</b>
<b>II.1.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....</b>	<b>22</b>
<b>II.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....</b>	<b>23</b>
<b>II.1.5. Spectrophotométrie UV-Visible .....</b>	<b>24</b>

## CHAPITRE III

### Synthèse et caractérisation des hydrotalcites de type Ni-Al-HT

Introduction .....	26
III.1.Description de la méthode de synthèse de l'adsorbant .....	26
III.1.1.Méthode de coprécipitation .....	26
III.1.2.Produits utilisés.....	26
III.1.3.Mode opératoire.....	27
III.2.Caractérisation physico-chimique de l'HDL .....	29
III.2.1.Analyse chimique .....	29
III.2.2.Diffraction des rayons X (DRX) .....	30
III.2.3.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	32
III.2.4. Microscopie à balayage (MEB) .....	33
Conclusion .....	34

## CHAPITRE IV

### Application de NiAl-HT su l'adsorption de vert de malachite

Introduction .....	35
IV.1.Caractérisation des produits utilisés .....	35
IV.2. Caractéristiques de l'adsorbant .....	36
IV.2.1.Détermination du pH du point de charge zéro « pH <sub>PCZ</sub> » .....	36
IV.3.Protocole expérimental d'adsorption .....	37
IV.3.1.Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	37
IV.3.2. Etude de l'élimination du colorant vert de malachite .....	38
IV.3.2.1. Influence de temps de contact.....	39
IV.3.2.2.Influence de la vitesse d'agitation.....	40
IV.3.2.3. Effet de la masse en adsorbant .....	42
IV.3.2.4. Effet de la concentration .....	42
IV.3.2.5. Effet de la température.....	43
Conclusion.....	45

<b>Conclusion générale .....</b>	<b>46</b>
<b>Références bibliographie .....</b>	<b>48</b>

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1</b> :Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire.....	3
<b>Figure I.2</b> :Structure générale d'un HDL.....	5
<b>Figure I.3</b> :Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde doublelamellaire.....	6
<b>Figure I.4</b> :Représentation schématique de l'échange anionique d'un HDL.....	9
<b>Figure I.5</b> :Les différents domaines d'application des HDL.....	9

### Chapitre II

<b>Figure II.1</b> :Schéma de l'appareillage du diffractomètre.....	21
<b>Figure II.2</b> :Schéma de l'appareillage de la spectroscopie absorption atomique.....	22
<b>Figure II.3</b> :Schéma de l'appareillage d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	23
<b>Figure II.4</b> :Schéma de l'appareillage de microscopie électronique à balayage(MEB).....	24
<b>Figure II.5</b> :Schéma du spectromètre UV-Visible.....	25

### Chapitre III

<b>Figure III.1</b> :Montage expérimentale de la préparation du mélange.....	27
<b>Figure III.2</b> :Montage du chauffage sous reflux.....	28
<b>Figure III.3</b> :Filtration et lavage.....	28
<b>Figure III.4</b> :NiAl-HT.....	29
<b>Figure III.5</b> :Diffractogramme des rayons X de phase NiAl-HT.....	30
<b>Figure III.6</b> :Spectre infra-rouge de l'échantillon NiAl-HT.....	32
<b>Figure III.7</b> :MEB du matériau NiAl-HT.....	33

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1</b> :pHpcz de l'hydrotalcite NiAL-HT.....	36
<b>Figure IV.2</b> :Courbe d'étalonnage de vert de malachite.....	37
<b>Figure IV.3</b> :Agitateur va et vient.....	39
<b>Figure IV.4</b> :Influence du temps de contact sur l'adsorption du vert de malachite.....	40
<b>Figure IV.5</b> :Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de vert de malachite adsorbé.....	41
<b>Figure IV.6</b> :Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité de vert de malachite adsorbée....	42
<b>Figure IV.7</b> :Effet de la concentration en colorant vert de malachite sur la quantité adsorbé.	43
<b>Figure IV.7</b> :Effet de la température sur la quantités adsorbées du vert de malachite.....	44

## Listes des tableaux

<b>Tableau III.1</b> :Les réactifs utilisés pour la préparation de NiAL-HT.....	26
<b>Tableau III.2</b> :Composition chimique obtenue par la spectrométrie absorption atomique (SAA).....	29
<b>Tableau III.3</b> :Paramètres cristallographiques de NiAL-HT.....	31
<b>Tableau IV.1</b> :Caractéristiques du colorant étudié.....	35
<b>Tableau IV.2</b> :Caractéristiques des produits utilisés.....	35

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'environnement recouvre l'ensemble des éléments (biotiques ou abiotique) qui entourent une espèce et qui lui permettent de vivre. Notre environnement, c'est notre support de vie et toutes ses composantes: l'air, l'eau, l'atmosphère, les roches, les végétaux, les animaux ...etc

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement. De nos jours, les principales causes de pollution de l'environnement proviennent en premier lieu de la production et de l'utilisation des diverses sources d'énergie, puis des activités industrielles aussi la consommation de substances chimiques commercialisées auprès du grand public intervient de façon non négligeable dans la contamination de l'environnement tel que les colorants, ils ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines qui finissent dans les eaux des rejets.

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général. Le colorant modèle pris dans ce travail est le vert de malachite car il est soluble dans l'eau, a une faible tension de vapeur et peut être analysé par spectrophotométrie UV/Visible.

L'intérêt des hydroxydes doubles lamellaires HDL réside dans leur caractère bidimensionnel et leur capacité d'échange anionique, offrant la possibilité d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation et grâce à leur énorme potentiel d'échange anionique, leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique et leurs propriétés électriques, cette malléabilité chimique des hydroxydes doubles lamellaires permet un ajustement des propriétés ouvrant la perspective de leur application dans de nombreux domaines: la catalyse, l'environnement, l'industrie agro-alimentaire, l'industrie

pharmaceutique, l'industrie des polymères et l'électrochimie du solide. Notre étude est consacrée à l'évaluation de l'aptitude d'une nouvelle matrice adsorbante de type hydrotalcite carbonaté à base de nickel (Ni) et d'aluminium (Al) pour l'élimination du colorant vert de malachite en suivant quelques paramètres (température, vitesse d'agitation...) et déterminer les conditions idéales où le matériau synthétisé adsorbe le plus l'élément polluant.

Les résultats reportés dans ce mémoire s'articulent autour de quatre chapitres.

- Le premier chapitre comporte trois parties. La première partie présente une revue bibliographique des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires. La deuxième partie de ce chapitre est une description de la nature chimique des colorants et de leur domaine d'utilisation, leurs toxicité et impacts environnementaux. La troisième partie est consacrée à l'adsorption.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'équipement et aux procédures expérimentales d'analyse employées pour la caractérisation de notre matériau.
- Le troisième chapitre concerne la synthèse et la caractérisation du matériau de type hydroxyde double lamellaire (NiAl-HT).
- Le quatrième chapitre est réservé à l'application de NiAl-HT synthétisé pour l'adsorption du vert de malachite.

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

# **Chapitre I : Etude bibliographique/ HDL**

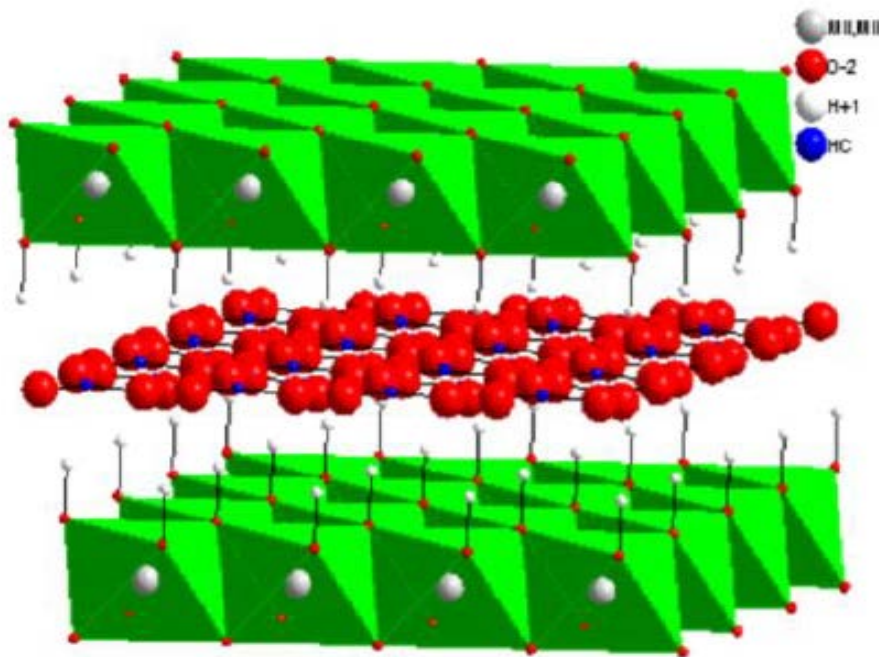
## Partie 1 :

# Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

**Cette première partie concerne quelques  
Notions et généralités sur les hydroxydes  
Doubles lamellaires (structure, propriétés,  
différentes méthodes de synthèse et leur  
domaine d'application.)**

## Introduction

Les argiles anioniques ou les hydroxalcytes, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires HDL sont, en majorité, des matériaux synthétiques car ils sont rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [1]. La première formule exacte de l'hydroxalcyte,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , fut présentée en 1915 par E. Manasse, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie) (Manasse, 1915)[2]. En revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des HDL a été décrite (Allman, 1968 ; Taylor, 1969 et 1973) [3]. Ces composés se présentent dans la nature avec une couleur blanche nacréée sous la forme de plaques lamellaires et / ou de masses fibreuses, ils 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 [4]. Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres  $\text{M}(\text{OH})_6$  incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés[5](Figure I.1).



**Figure I.1:** Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire.

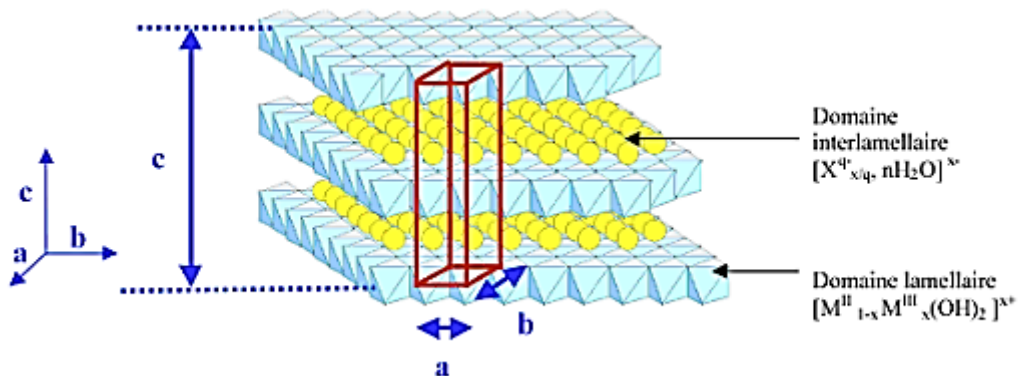
### I.1.1. Description structurale

Les hydroxydes doubles lamellaires s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle contenant des cations métalliques où s'intercalent des espèces anioniques et des molécules d'eau. Leur structure est basée sur celle de la brucite  $Mg(OH)_2$ , dans laquelle une partie des ions divalents est aléatoirement substituée par des ions trivalents, [5] conférant ainsi au plan d'octaèdres un excès de charge positive, et pour assurer la neutralité électrique globale, cet excédent de charge est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les interfeuillettes. Des molécules d'eau sont également présentes dans ces espaces interlamellaires, dont le nombre dépend des conditions de température et d'hygrométrie du milieu [6]. Les feuillettes cationiques sont composés d'octaèdres de type  $M(OH)_6$ , où M est un cation, divalent ou trivalent qui sont liés entre eux par les arrêtes de façon coplanaire, à l'origine de la structure enfeuillettes.

On définit le composé d'hydroxyde double lamellaire dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, par la formule suivante:  $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot m H_2O$  où  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  sont respectivement les cations di et trivalents du feuillet et A est l'espèce anionique interfoliaire [5]. Le rapport  $M^{2+}/M^{3+}$  pour les composés naturels, est généralement proche de 3, et on trouve  $x = \frac{nM^{3+}}{(nM^{2+} + nM^{3+})}$ , taux de métal trivalent, de l'ordre de 0,25. Dans les matériaux synthétiques, les proportions relatives des cations di et trivalents peuvent varier et x prend des valeurs comprises entre 0,20 et 0,33 [6].

Cette formulation montre que la phase hydroxydes doubles lamellaires est constituée de deux parties bien distinctes : le feuillet  $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+}$  et l'interfeuillet  $[A^{n-}]_{x/n} \cdot m H_2O$ , et montre aussi qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

La Figure I.2, montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire.



**Figure I.2:** Structure générale d'un HDL, avec a : distance Métal-Métal, b : distance métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet [7].

### I.1.2. Composition des feuillets : nature de $M^{2+}$ et $M^{3+}$

Les composés les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'un hydroxyde double lamellaire. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

Parmi ces métaux qui peuvent être associés :  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  et,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $V^{3+}$ .

La figure I.3 présentée ci-dessous, regroupe tous les cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans une structure de type hydroxyde double lamellaire, comme recensés dans la littérature.

H	Layers : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{2+}$																He
Li	Be	M										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	M										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

**Figure I.3:** Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire [8].

### I.1.3. Composition et description du domaine interlamellaire

Diverses espèces anioniques peuvent s'intercaler dans les phases hydroxydes doubles lamellaires synthétiques (Rives et al. 1999 ; Leroux et Taviot-Gueho, 2005)[9]. Il peut s'agir d'anions monovalents ou divalents, d'espèces organiques ( $-C_6H_5SO_3^-$ ,  $-CH_3COO^-$ ), minérales ( $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ), de polymères chargés ramifiés ou non (polyacrylate  $[-CH_2-CH(COONa)-]_n$ , polystyrène sulfonate  $[R-SO_2O-]_n$ ), de molécules photo-actives (colorants), molécules électro-actives (médiauteurs redox), de polyoxométalates ( $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Mo_7O_{27}^{6-}$ ,  $W_{12}O_{40}^{6-}$ ,  $V_{10}O_{28}^{6-}$ ), de biomolécules naturelles (ADN, protéines)... Dans le cas d'espèces organiques ou biomolécules, les matériaux obtenus sont alors des matériaux hybrides organiques/minérales ou biominéraux dans lesquels les liaisons de l'espèce intercalée avec les feuillets peuvent être plus ou moins fortes, ioniques, physiques ou même covalentes (greffage).

### I.1.4. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

Ces matériaux sont actuellement étudiés dans plusieurs laboratoires en raison de leurs propriétés physico-chimiques et morphologiques très intéressantes. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés pour la synthèse, leur rapport, des conditions de précipitation, ainsi que la nature de l'anion utilisé pour compenser la charge

du feuillet. D'autres paramètres peuvent influencer les propriétés des HDLs tels que la vitesse d'ajout des sels, le temps d'agitation, la température et le pH de la solution. Parmi les principales propriétés des HDLs nous citerons:

- La possibilité d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organiques et des différentes molécules biologiques chargées négativement à cause de la faible cohésion des feuillets entre eux. Au cours de la réaction d'échange, la structure des feuillets reste inchangée, seules les liaisons anions/feuillets plus faibles sont affectées. Il est possible de les intercaler soit par la synthèse directe par coprécipitation en présence de l'anion à intercaler, soit par une réaction d'échange anionique [10, 11] ou par la méthode de reconstruction à partir de phases HDLs calcinées (l'effet de mémoire) [12].
- La surface spécifique des HDLs est un paramètre très important, elle est en général entre 50-100 m<sup>2</sup>/g pour les hydrotalcites non calcinées et après le traitement thermique cette valeur augmente jusqu'à près de 300 m<sup>2</sup>/g [13-14].
- Le caractère basique, largement étudié sur le système MgAl-CO<sub>3</sub> [15, 16]. Il a été montré qu'il était dû à la présence de trois sortes de sites basiques : des sites fortement basiques -O<sup>2-</sup> présents à la surface, des sites de force moyenne -O<sup>-</sup> situés à côté des groupements hydroxyles et enfin des sites de faible basicité représentés par les groupements hydroxyles OH. Une corrélation a pu être établie entre les emplacements de bases actives et l'augmentation de la réactivité catalytique après calcination.
- Leur stabilité contre le frittage, maintenant ainsi une grande dispersion des métaux.
- Enfin, leur faible coût [17].

### I.1.5. Méthodes de synthèse des HDL

Plusieurs méthodes de synthèses peuvent être utilisées avec succès pour la préparation des HDLs, parmi lesquelles on cite : la précipitation à pH constant (également nommée coprécipitation), l'échange d'anion, la synthèse par voie sol-gel, la méthode urée... Etc.

#### I.1.5.1. Coprécipitation

La coprécipitation reste la méthode de synthèse la plus utilisée et la plus simple pour préparer des grandes quantités d'HDLs. C'est une méthode de synthèse de chimie douce [18].

Elle se fait par l'addition d'un mélange de sels divalent et trivalent dans des proportions adéquates pour avoir un rapport  $M^{2+}/M^{3+}$  fixé. Une solution basique (NaOH) est ajoutée afin de maintenir le pH constant pendant toute la durée de la synthèse pour permettre la coprécipitation des deux sels métalliques sous forme d'une phase homogène d'hydroxydes. La valeur du pH dépend de la nature des cations métalliques utilisés. Cette méthode permet aussi de choisir la nature de l'anion à intercaler lors de la formation du matériau. D'autres paramètres peuvent influencer les propriétés des HDL tel que la température, le pH, la vitesse d'ajout des sels et l'agitation. Afin d'éviter l'intercalation des carbonates, la synthèse est réalisée sous atmosphère exempte de  $CO_2$  [19].

#### **I.1.5.2. Méthode de Sol- gel**

Segal, 1984, définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel [20].

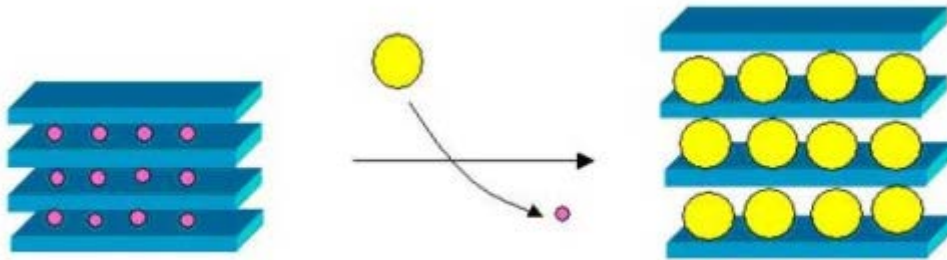
#### **I.1.5.3. Méthode urée**

La méthode urée a été développée pour obtenir une taille de particules monodisperses. Le protocole consiste à utiliser une base retard comme l'urée de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à  $70^\circ C$ , l'urée se décompose et libère des  $OH^-$  qui vont réagir avec les sels métalliques. Tant que la température est élevée et plus la précipitation de la phase hydroxyde double lamellaire sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la coprécipitation. L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération in situ d'anions carbonates facilement intercalés dans les hydroxydes doubles lamellaires.

#### **I.1.5.4. Echange anionique**

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des hydroxydes doubles lamellaires, la réaction d'échange qui est une réaction topotactique [4], C'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillettes est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillettes sont rompues (Figure I.4). Une quantité d'argile anionique contenant

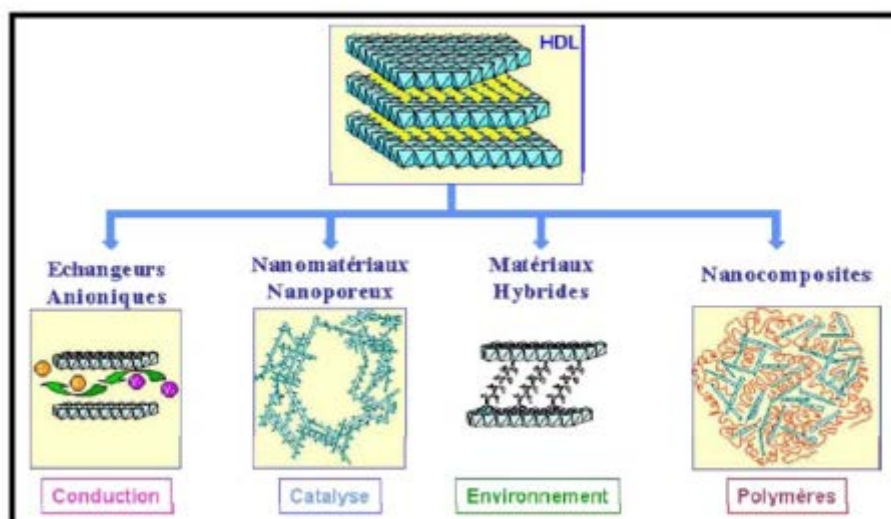
généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant pour réaliser l'échange.



**Figure.I.4:** Représentation schématique de l'échange anionique des les hydroxydes double lamellaire.

#### I.1.6. Domaine d'application des HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaires confèrent des potentialités d'application larges et diverses. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical et environnemental (Figure I.5).



**FigureI.5:** Les différents domaines d'application des HDLs.

### **I.1.6. 1. Précurseurs en catalyse**

Les réactions de catalyse concernent un certains nombres de domaine important, tel que la synthèse organique /pharmaceutique [21] le domaine de la santé et de la médecine [22], l'énergie propre par exemple la production d'hydrogène [23] et le contrôle de la pollution de l'environnement par exemple la décomposition totale des composées organique volatils, photo-décomposition des déchets organiques [24].

### **I.1.6.2. Applications environnementales**

Les hydroxydes doubles lamellaires ont 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 interfeuillet. Les HDLs s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques [25].

### **I.1.6.3. Applications médicales**

Les hydroxydes doubles lamellaires ont des propriétés acido-basiques, c'est ce qui permet de les utilisés comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, et pour lutter contre les ulcères. On distingue certains hydrotalcites utilisés comme agent antiacide, en ramenant le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6 après une administration par voie orale (par exemple l'hydrotalcite  $MgAlCO_3$ ) de même pour la prévention et le traitement des maladies associées à des déficiences en fer (la phase Mg-Al, Fe par exemple) [26].

## Partie 2 : Colorants

**Cette partie expose une synthèse bibliographique,  
Aperçu général sur les colorants et les impacts  
environnementaux.**

**Introduction**

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité. Des populations primitives ont utilisé les peintures pour les décors corporels. A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, la cosmétique...etc. La production mondiale des colorants est d'environ 7,105 tonnes/ans [27, 28]. Le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème. La présence de ces types de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de l'environnement, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre ces dernières années.

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

La classification peut être faite selon plusieurs manières: chimique, tinctoriale, commerciale. Dans cette partie nous allons faire le classement des colorants selon leur structure chimique qui repose sur la nature du groupement chromophore.

**I.2.1. Colorants basiques ou cationique**

Les colorants basiques ou cationiques sont des colorants solubles dans l'eau et les alcools car ce sont des sels d'amines organiques. Ils possèdent un fort pouvoir colorant, et des couleurs vives, mais généralement peu résistantes aux UV. Les colorants cationiques sont utilisés en textile, cuirs et peaux, papier, bois, vernis, produits phytosanitaires, fleurs et feuillages, hydrologie...

Les liaisons se forment entre les sites anioniques des fibres et les sites cationiques des colorants.

**I.2.2. Colorants acides ou anioniques**

Les colorants acides sont solubles dans l'eau et les glycols parce qu'ils ont des groupements carboxylates. Leur résistance à la lumière est variable selon les références, d'excellente à médiocre. Le pH des colorants acides (en dilution aqueuse) varie généralement

entre 6 et 10. Certains colorants anioniques présentent une bonne stabilité en milieux fortement alcalins. Ils sont utilisés dans teinture textile (laine, polyamide, soie), cuirs et peaux, plumes, encres aqueuses, détergents, papier, bois, hydrologie...etc.

### **I.2.2. 1. Colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [29]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  [30].

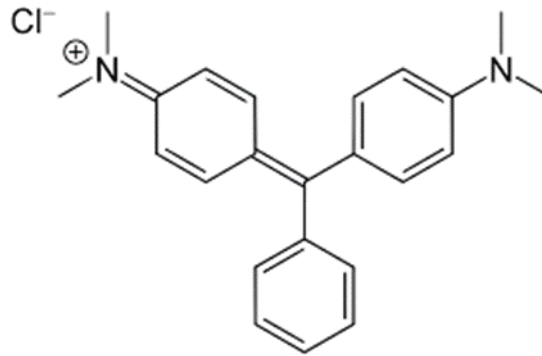
### **I.2.2. 2. Colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-NO_2$ ) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [31].

### **I.2.2. 3. Vert de malachite (Colorant étudié)**

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de « vert de malachite » provient du nom d'un carbonate minéral: La malachite. La formule générale du vert de malachite est  $C_{23}H_{25}N_2$ .

Une caractéristique intéressante du vert de malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie, il possède 2 zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique. C'est un solide cristallisé soluble dans l'eau, il se présente sous forme d'une poudre, ce dernier a été pris comme polluant model pour notre étude.



**Figure I.6.** Structure chimique du vert de malachite.

### I.3. Domaines d'utilisation des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [32]

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques;
- Teinture du cuir et des fourrures;
- Teinture du papier et du parchemin;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments;
- Colorants pour l'impression des papiers peints;
- Préparation des encres;
- Colorations des denrées alimentaires;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

### I.4. Domaine d'utilisation du vert de malachite

Outre comme colorant en tant que toxique à l'arge spectre, le vert de malachite a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques

de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment) [29].

## **I.5.Toxicité des colorants**

### **I.5.1. Toxicité sur la santé humaine**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

Plusieurs recherches sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développées[33]. En effet, des chercheurs [34], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [33]. Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [34]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [35]. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [36]. L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [34]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [37].

### **I.5.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible [38]. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

### **I.5.3. Impacts environnementaux**

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première [38]. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement.

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

## Partie 3 : Adsorption

**Dans cette partie, nous décrirons  
les différents types d'adsorption  
et les facteurs influençant  
l'adsorption.**

## Introduction

L'adsorption est le phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbant, il y a absorption [39].

### I.3. Type d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

#### I.3.1. Adsorption chimique (chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [40]. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [41]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [42].

#### I.3.2. Adsorption physique (physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée); elle résulte des forces de Van Der Waals [40]. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [42].

### I.4. Forces d'adsorption

Les molécules, ions ou atomes, formant la surface d'un solide sont soumises à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractives. Ce champ

représente une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides.

Ces forces sont neutralisées lorsque les particules mobiles (un gaz ou un solide) se fixent à la surface, on dit qu'elles s'adsorbent. Ces forces sont les suivantes:

- Les liaisons d'hydrogène qui sont des liaisons importantes (assurent l'attraction entre un hétéroatome et un atome d'hydrogène)
- Forces de Debye (interaction dipôle permanent et dipôle induit), ce sont des forces faible.
- Les forces de Van Der Waals (assure l'interaction des molécules à l'état liquide ou solide) ce sont des forces faibles.

### **I.5. Facteurs influençant l'adsorption**

Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbât, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau. L'adsorption des composés ionisés est faible. Un haut poids moléculaire réduit la diffusion à la dernière étape. Il devient évident que les substances de caractère hydrophobe, peu affines avec l'eau, sont quantitativement adsorbées [43]. L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

#### **I.5.1. Surface spécifique**

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en  $m^2/g$ ), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [44].

#### **I.5.2. Nature de l'adsorbant**

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel [45], mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse; ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

**I.5.3. pH**

Au point isoélectrique l'adsorption est maximum, parce que les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

**I.5.4. Polarité**

Quand l'adsorbant est plus polaire que le solvant, l'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée.

**I.5.5. Température**

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La chimisorption par contre est endothermique. On cite par exemple une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents [46].

## **Chapitre II : Equipements et procédures expérimentales.**

**Nous détaillerons dans ce chapitre,  
Les différentes techniques d'analyses utilisées  
Pour la caractérisation de nos échantillons.**

## Introduction

Ce chapitre 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 absorption atomique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse spectroscopique d'infrarouge (IR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrophotométrie UV-Visible.

### II.1. 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 :

#### II.1.1. 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

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \quad (\text{Eq.1})$$

Tel que :

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

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

$\lambda$ : 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 [47, 48]. À un angle de diffraction  $\theta$  correspond un déplacement  $2\theta$  du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de  $2\theta$  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 [49].

$$d_{hkl} = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (Eq.2)$$

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

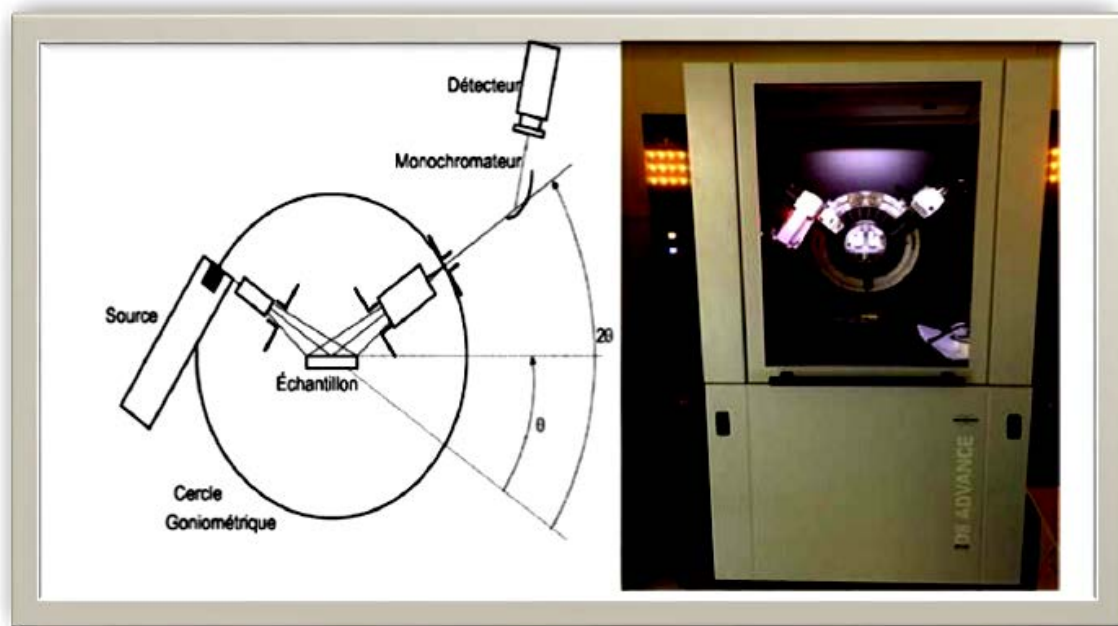
**K**: constante de Scherrer égale à  $K=0,9$ .

**$\beta$** : largeur angulaire à mi-hauteur des raies de diffraction (en radian).

**$\theta$** : angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

**$\lambda$** : 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 II.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  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) par pas à température ambiante.



**Figure II. 1:** Schéma de l'appareillage du diffractomètre.

### II.1.2. Analyses chimiques

La composition chimique de nos catalyseurs a été déterminée par la spectroscopie absorption atomique (SAA). La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) 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'absorption 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.3).

$$A = \log (p / p_0) = \epsilon . b . c \quad (Eq.3)$$

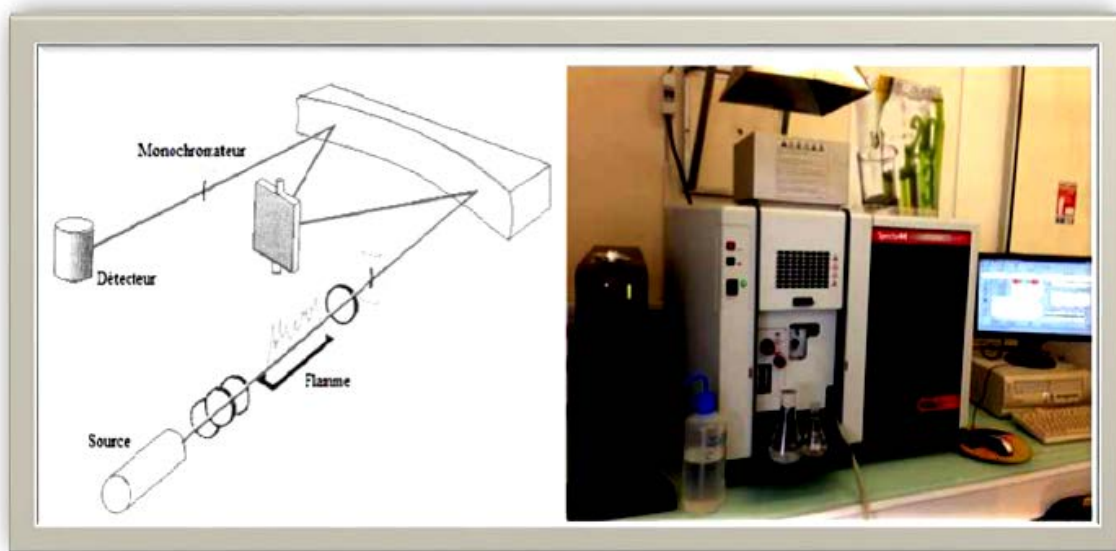
**P** : Puissance finale des radiations.

**P<sub>0</sub>** : Puissance initiale des radiations.

**ε** : Absorptivité molaire ( $l. mol^{-1}.cm^{-1}$ ).

**C** : Concentration (mol/l).

Le spectromètre utilisé est un appareil AA110 VARIAN.



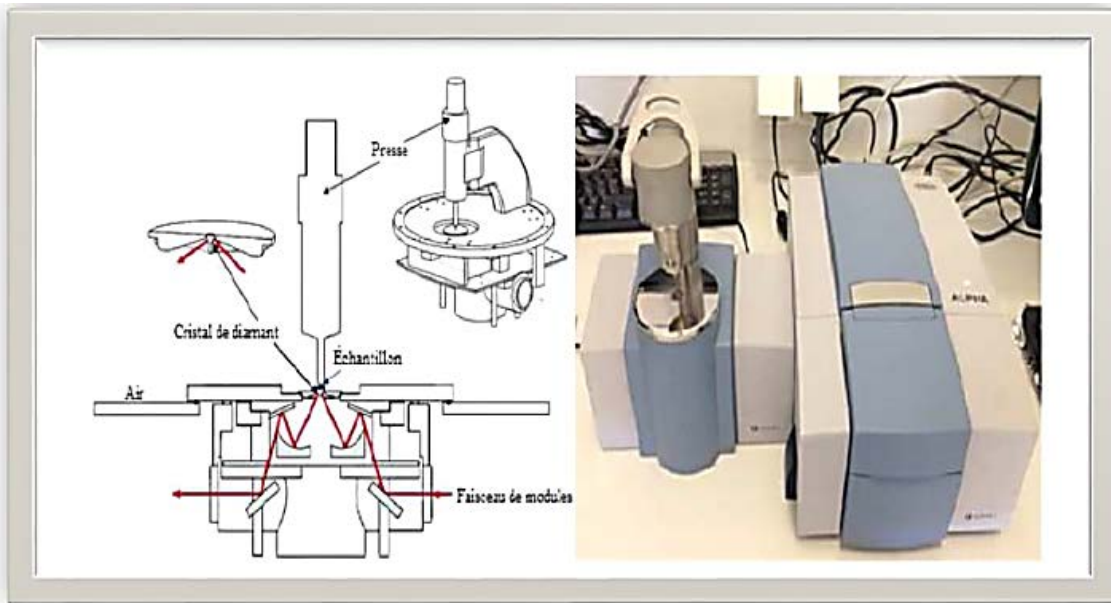
**Figure II.2** : Schéma de l'appareillage de la spectroscopie absorption atomique.

### II.1.3. 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

III.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.



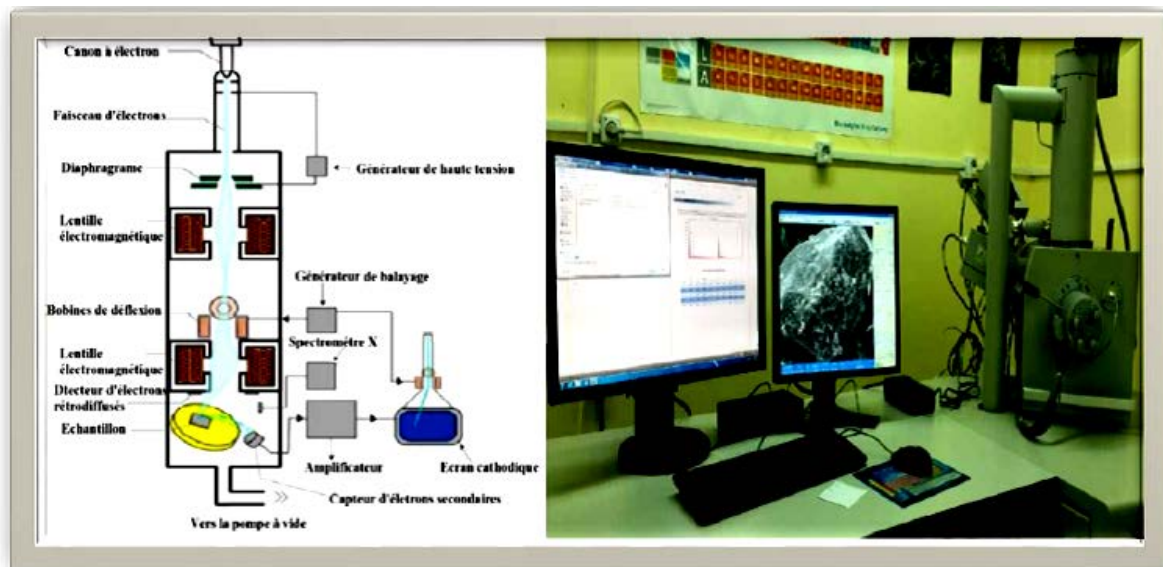
**Figure II.3:** Schéma de l'appareillage d'un spectromètre à transformée de Fourier.

#### II.1.4. 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 III.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 II.4:** Schéma de l'appareillage de microscopie électronique à balayage (MEB).

### II.1.5. 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 définie par :

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

Où

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

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

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

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

Où

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

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.

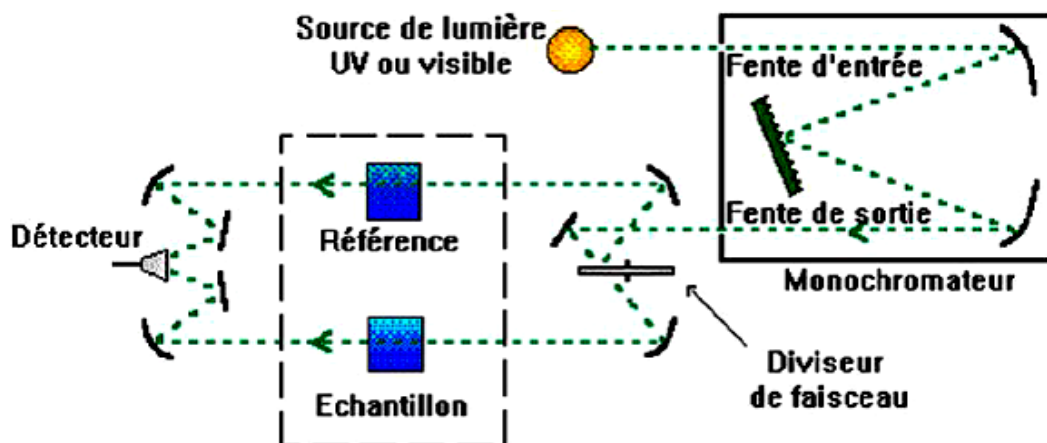


Figure II.5 : Schéma du spectromètre UV-Visible.

# Chapitre III : Synthèse et caractérisation des hydrotalcytes de type NiAl-HT.

**Ce chapitre présente la synthèse de  
NiAl-HT ainsi que les différentes  
méthodes de caractérisation  
Physico-chimique.**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous décrirons d'une manière succincte la méthode de préparation de des hydrotalcites de type NiAl-HT. Dans la première partie, nous développons la méthode de coprécipitation qui est choisi pour sa simplicité de mise en œuvre et à priori la plus facile à développé à l'échelle industrielle [1]. Dans une seconde partie, nous résumerons les résultats obtenus après caractérisation par différentes techniques physico-chimiques.

### III.1. Description de la méthode de synthèse de l'adsorbant

#### III.1.1.Méthode de coprécipitation

La méthode utilisée pour préparer l'adsorbant est la coprécipitation qui consiste à préparer une solution de précurseurs de nitrates de nickel d'un métal divalent ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et d'aluminium d'un métal trivalent ( $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et une solution basique de NaOH. Le mélange est maintenu sous agitation à une température ambiante. Le précipité obtenu est filtre, lavé plusieurs fois, séché à l'étuve, le solide homogène obtenu est nommé NiAl-HT.

#### III.1.2. Produits utilisés

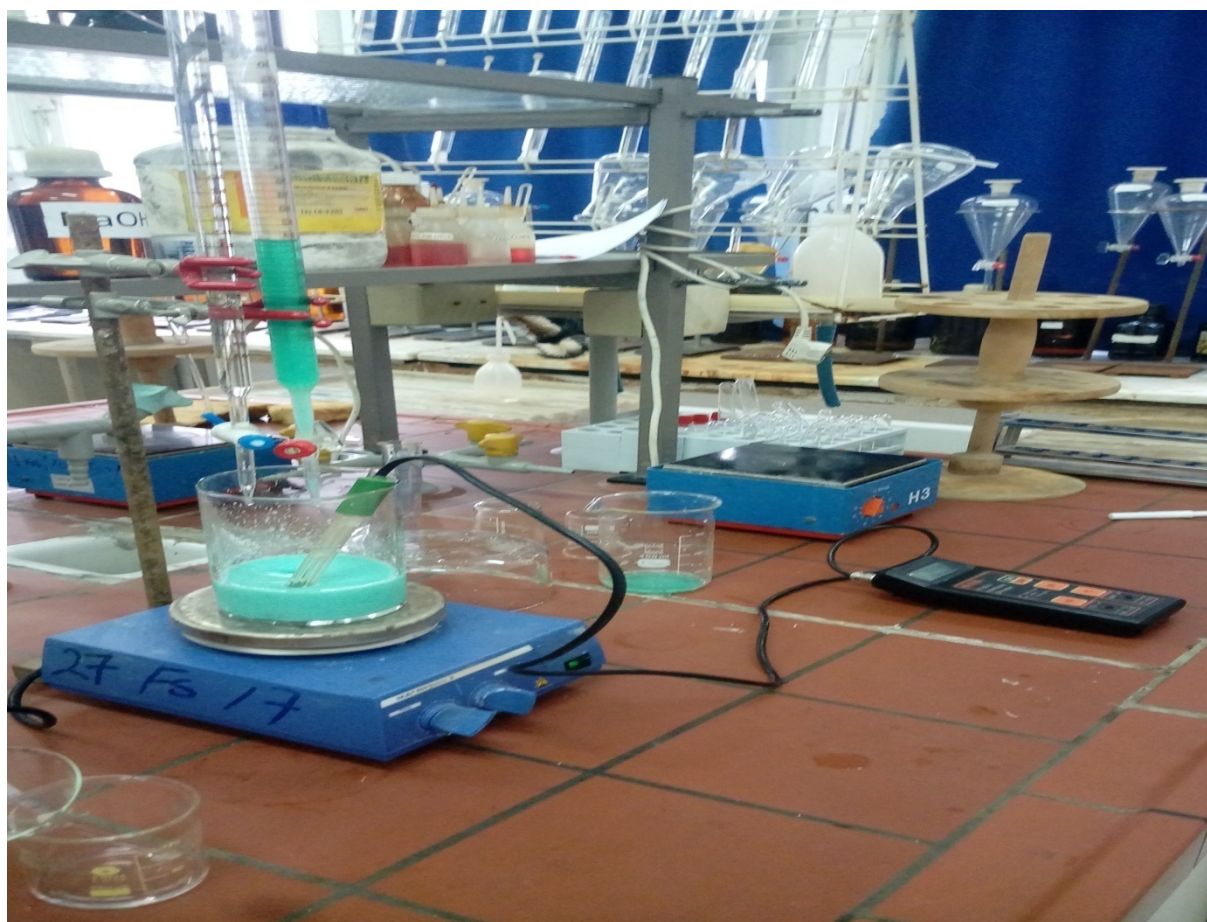
Les produits utilisés pour la synthèse des hydrotalcites de type NiAl-HT sont récapitulés dans le tableau suivant :

**Tableau III.1:** Les réactifs utilisés pour la préparation de NiAl-HT

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Nitrates de nickel hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	290,81	98,0
Nitrates d'aluminium nanohydraté	$\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Merck	375,13	98,3
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	40,00	99,0

### III.1.3. Mode opératoire

Dans 50 ml d'eau distillée, on introduit les sels métalliques de nitrates de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de nitrates d'aluminium  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  avec un rapport molaire  $M^{2+}/M^{3+} = 2$ . Ensuite dans une autre solution contenant 50 ml d'eau distillée, 4 g de NaOH. On fait dissoudre la solution des sels goutte à goutte dans la solution basique tout en maintenant le pH basique sous agitation pendant 1h30 à température ambiante jusqu'à obtention d'un gel (Figure III.1).



**Figure III. 1.** Montage expérimentale de la préparation du mélange.

Une fois le gel est obtenu, on l'introduit dans un ballon sous un bain d'huile de silicone à une température de  $70^\circ\text{C}$  avec agitation pendant 15h. ( Figure III. 2 ).



**Figure III.2.**Montage du Chauffage sous reflux.

Après refroidissement de mélange, on effectue le lavage plusieurs fois en utilisant l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre afin d'assurer que toutes les impuretés sont éliminés (Figure III.3).



**Figure III. 3.**Filtration et lavage.

Au finale, le précipité obtenue a été séché dans l'étuve à 100 °C pendant 24 heures ensuite il a été broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine (Figure III. 4).



**Figure III.4.** NiAl-HT

### III.2. Caractérisations physico-chimiques de l'HDL

Afin de préciser l'homogénéité, la stœchiométrie ainsi que les caractéristiques structurales et chimique de notre matériau, plusieurs techniques physico-chimiques ont été utilisées à savoir: la diffraction des rayons x (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR) et d'un point de vue morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie par absorption atomique (SAA).

#### III.2.1. Analyse chimique

Dans le tableau III.2, les rapports molaires théorique et expérimental aussi la formule chimique du produit obtenu après la (SAA) sont représentés.

**Tableau III.2:** 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 $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x]$
NiAl-HT	0,33	2,03	$Ni_{0,67}Al_{0,33}$

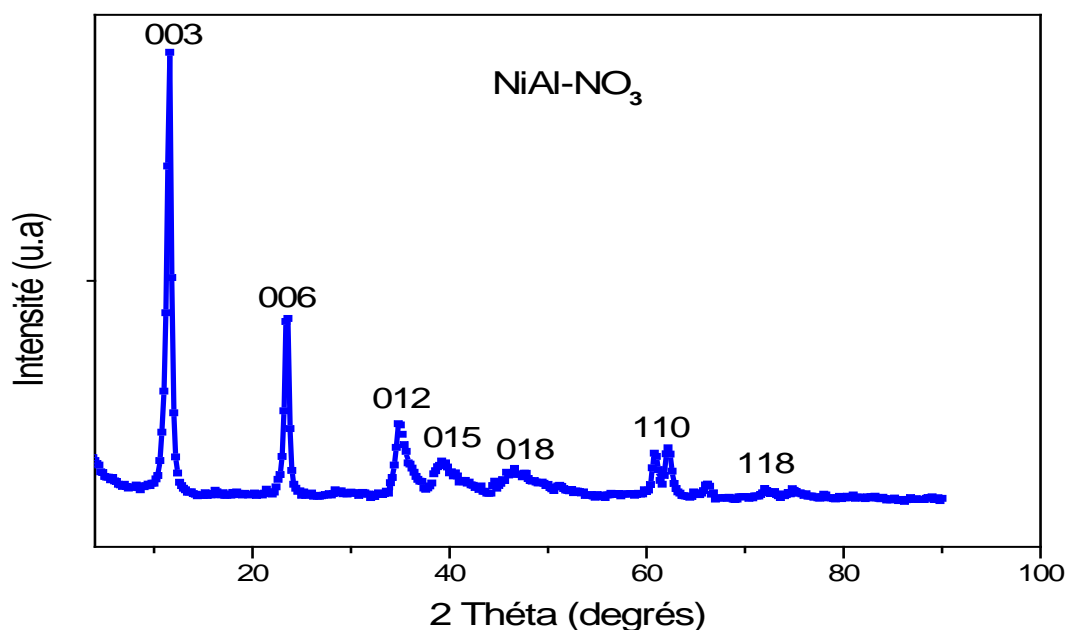
Les résultats portés dans le tableau III.2 montre que le rapport molaire expérimental ( $Ni^{2+} / Al^{3+}$ ) est une valeur très proche à la valeur théorique, ainsi que la valeur

de  $x$  obtenue est de 0,33 correspondant aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrocalcite comme le démontre la littérature dans de nombreux travaux [50] qui confirme aussi la bonne préparation du matériau.

### III.2.2. Diffraction de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la méthode la plus importante pour la détermination des structures cristallines, et pour identifier les distances interlamellaires par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin. Les argiles forment des plans réguliers qui diffractent la lumière visible. Le phénomène est similaire à la diffraction de Bragg des rayons X par les cristaux selon la loi :  $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$

La figure III.1 montre le diffractogramme des rayons X de phase NiAL-HT



**Figure III.5.** Diffractogramme des rayons X de phase NiAL-HT.

D'après le spectre les raies comportent trois régions distinctes :

- La région à bas angle ( $2\theta < 20^\circ$ ) contenant les réflexions basales 00l dont les positions dépendent de la taille de l'anion intercalé.

- La région aux moyens angles ( $2\theta \approx 30$  à  $50^\circ$ ) contenant les réflexions  $0kl$  dont les positions dépendent des polytypes et sont fortement touchées par le désordre structural ainsi que par la croissance aléatoire de différents polytypes.
- La région aux grands angles ( $2\theta \approx 55$  à  $75^\circ$ ) contenant les réflexions  $hk0$  et  $hkl$  caractéristiques du feuillet métallique  $M(OH)_2$  et qui reste largement invariant dans les différents HDL et quel que soit le polytype.

Ces trois régions représentent deux types de pics important :

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

La position angulaire de la première raie (003) de ( $2\theta \approx 11^\circ$ ) donne accès de manière directe à la distance interfeuillet, ainsi on peut calculer  $C = 3.d_{003}$ . La position angulaire de la raie (110) de ( $2\theta \approx 60^\circ$ ) nous permet de déterminer la valeur du paramètre "a", c'est-à-dire la distance interatomique métal-métal dans le feuillet, par la relation  $a = 2.d_{110}$ . On suivant la loi de Bragg  $d = \lambda / 2 \sin\theta$  on calcule les paramètres cristallographique (a et c) de NiAl-HT dans nos conditions opératoire tel que :

- $\lambda$  est la longueur d'onde de la radiation incidente utilisée ( $\lambda = 0,15418$  nm).
- d est la distance réticulaire (nm).
- $\theta$  est l'angle de diffraction en degré (l'angle de Bragg de la diffraction).

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau III.3.

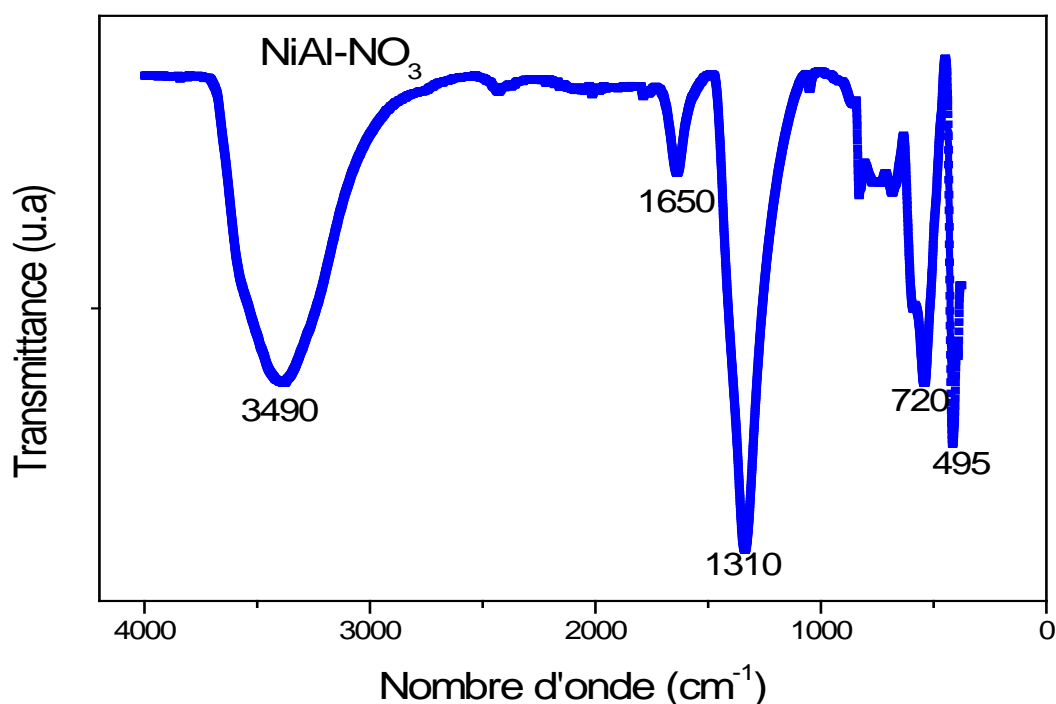
**Tableau III.3** : Paramètres cristallographiques de NiAl-HT.

Echantillon	Paramètre de la maille			
	raie (003)		raie (110)	
NiAl-HT	$d_{003} = 0,8040$ nm	$C = 2,4129$ nm	$d_{110} = 0,1541$ nm	$a = 0,3083$ nm

Les résultats obtenus confirment l'obtention effective et réelle de la structure hydrocalcite [51].

### III.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie IRTF est une technique analytique simple et rapide souvent utilisée pour identifier les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques présentes dans les composés puisqu'il y a un nombre d'onde et une absorption spécifique pour chaque groupe fonctionnel. Par conséquent la spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour compléter d'autres techniques et d'identifier le mécanisme d'immobilisation. Dans cette étude, les analyses IRTF ont été réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (IRTf). Les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .



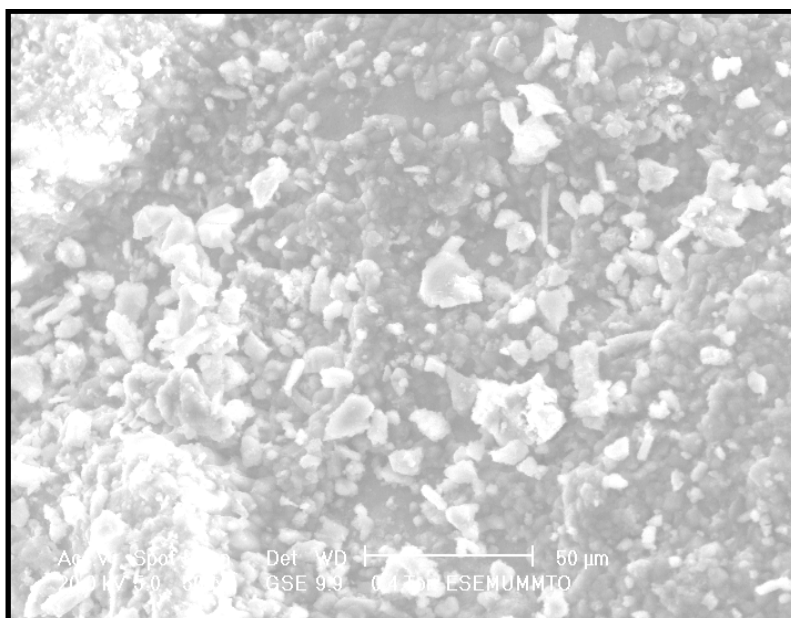
**Figure III.6.** Spectre infra-rouge de l'échantillon NiAl-HT

Le spectre infrarouge de NiAl-HT représenté dans la figure III.2 montre une absorption à 3490  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de groupements hydroxyles et des cations Al de feuillet octaédriques elle est aussi indicative de l'eau physisorbée à la surface, et sa présence est confirmée par la bande de déformation à 1650  $\text{cm}^{-1}$ , son intensité est liée au taux d'hydratation du composé. Alors que la bande à 1310  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des groupements  $-\text{CO}_3^{2-}$  prouve la carbonatation de la phase HDL. Les bandes de vibration des bases fréquences qui apparaissent en dessous de 1000  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux liaisons métal-

oxygène ou oxygène-métal-oxygène, tel que la bande à  $495\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence M-O (Ni-O) tandis que la bande à  $720\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence O-M-O [52].

#### III.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour l'étude structurale des matériaux en prenant des images. Elle permet d'obtenir des informations sur la forme des cristaux, leurs dimensions et d'étudier la texture des grains. L'image obtenue par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon NiAL-HT est représentée sur la figure III.7.



**Figure III.7.**MEB du matériau NiAL-HT.

L'image obtenue par microscopie électronique à balayage pour le solide NiAL-HT est représentée sur la figure III.3. La texture de phase NiAL-HT présente un mélange de particules dispersées sous la forme de gros blocs et de petites particules présentées en forme de plaquettes. Des résultats similaires ont été déjà trouvés par K. S. Triantafyllidis et al, [53].

## Conclusion

La synthèse de l'hydroxyde lamellaire de type NiAl-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: la spectroscopie d'absorption atomique, diffraction des rayons x, spectroscopie Infrarouge, et la microscopie électronique à balayage.

Les conclusions suivantes peuvent être dégagées de cette caractérisation:

- ✓ L'analyse élémentaire SAA effectuée sur ce matériau NiAl-HT montre que la valeur de rapport molaire X obtenue est proche de valeur optimale qui permette une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.
- ✓ La DRX a montré que l'allure générale de matériau préparé est typique aux phases HDL, avec une bonne cristallinité.
- L'analyse par IRTF nous a montré que les bandes caractéristiques similaires à celles décrites dans la littérature.
- L'analyse par MEB a montré clairement un mélange de particules dispersées sous la forme de gros blocs et de petites particules présentées en forme des plaquettes.

# **Chapitre IV : Application de NiAl-HT sur l'adsorption de vert de malachite.**

**L'application du procédé d'adsorption du colorant  
vert de malachite sur l'hydrotalcite**

**NiAl-HT a été étudiée 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 vert de malachite comme polluant organique sur le NiAl-HT synthétisé 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 :

- influence du temps de contact;
- influence de la vitesse d'agitation;
- effet de la masse d'adsorbant;
- effet de la concentration;
- effet de la température.

## IV. Partie expérimentale

### IV.1. Caractérisation des produits utilisés

Les caractéristiques du vert de malachite utilisé dans notre étude sont données dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1:** Caractéristiques du colorant étudié.

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	$\lambda_{\max}$ (nm)
Vert de malachite	C <sub>52</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	Panreac	329,46	645

Les caractéristiques des autres produits qui ont servis à notre analyse sont reportées dans le tableau IV.2 :

**Tableau IV.2.** Caractéristiques des produits utilisés.

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

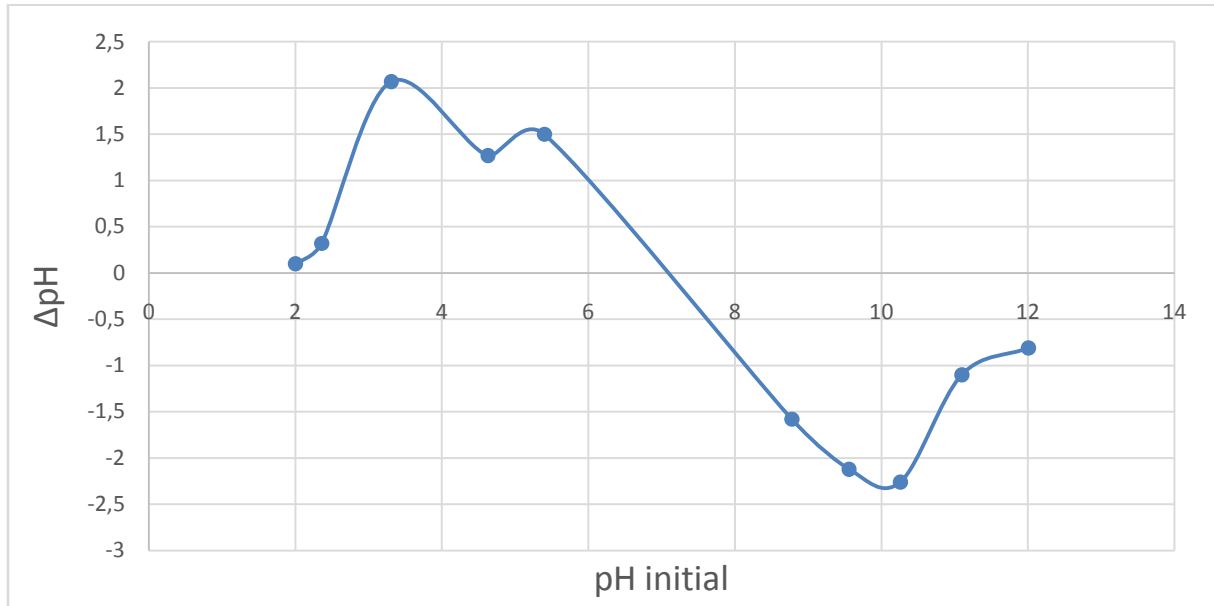
## IV.2. Caractéristiques de l'adsorbant

### IV.2.1. Détermination du pH du point de charge zéro « pH<sub>PCZ</sub> »

Le pH du point de charge zéro ou nulle "pH<sub>PCZ</sub>" d'un adsorbant est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. En effet, à ce pH l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface. Le type d'adsorbants étudié dans ce mémoire est l'hydrotalcite NiAl-HT.

Afin de déterminer ce pH, plusieurs solutions aqueuses de 20 mL de KNO<sub>3</sub> 0,01M et de pH variant de 1 à 14 ont été préparées. A chaque solution, une masse de 0,025 g d'adsorbant est ajoutée et l'ensemble est soumis à une agitation de 250 tours/min à température ambiante, pendant 2 heures [54]. Le pH des solutions de KNO<sub>3</sub> a été ajusté par ajout de NaOH ou HCl et mesuré par un pH mètre. Ce dernier est étalonné avant chaque mesure avec des solutions tampons (pH = 4, 7 et 9).

La figure IV.1, nous donne le tracé de l'évolution de la différence entre le pH initiale et le pH final en fonction de pH initial,  $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$  où  $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$  et à partir de cette courbe on pourrait déterminer le pH<sub>PCZ</sub> correspondant à  $\Delta\text{pH} = 0$  qui implique  $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ .



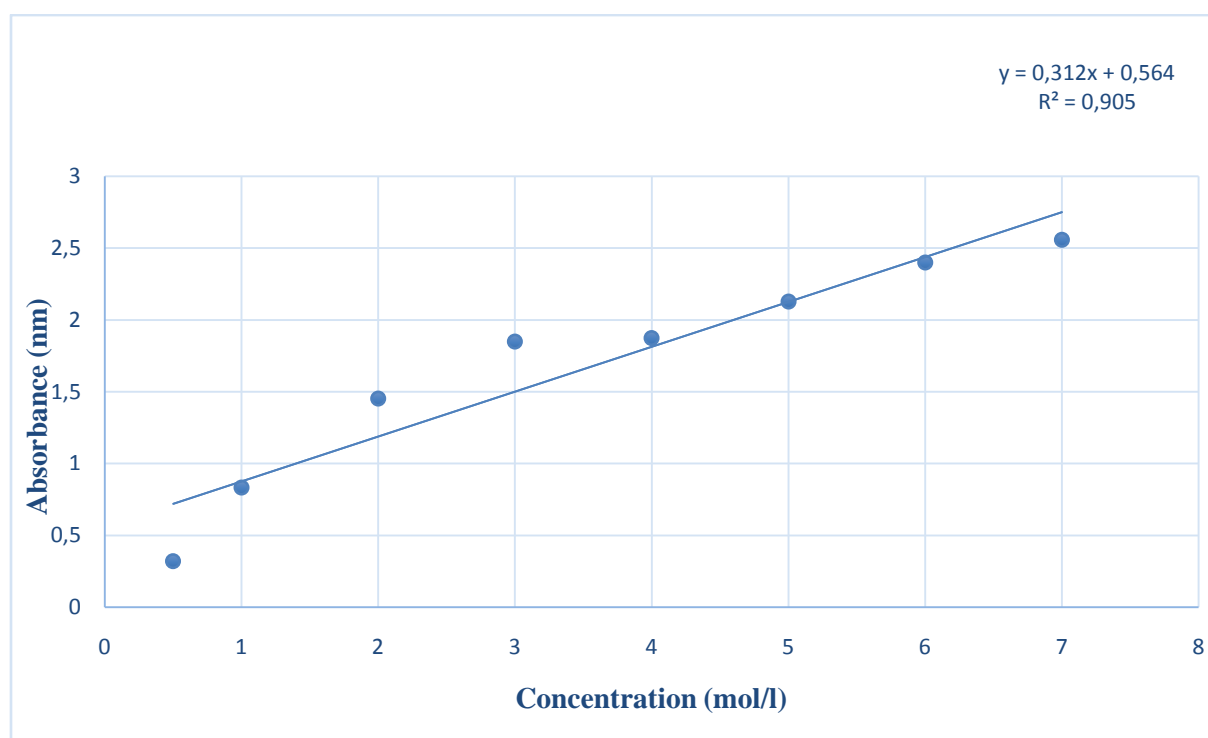
**Figure IV.1 :** pH<sub>PCZ</sub> de l'hydrotalcite NiAl-HT

La figure IV.1. montre que le  $pH_{pcz}$  de notre matériau NiAl-HT est égal à 7,10 qui correspond au pH initial (pH neutre). La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pH sont supérieurs au  $pH_{pcz}$ .

## IV.2. Protocole expérimental d'adsorption

### IV.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les solutions du colorant vert de malachite ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption. Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (0,5; 1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 10 ; 20 ; 25 ; 30 ; 40 mg/L). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. La courbe d'étalonnage du vert de malachite est donnée par la courbe de la figure IV.2.



**Figure IV.2 :** Courbe d'étalonnage de vert de malachite.

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer– Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

### IV.2.2. Etude de l'élimination du colorant vert de malachite

Nous avons étudié l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption tels que le pH, le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration du colorant et la température. Pour ce faire une concentration connue en colorant est mise en contact avec une masse (m) d'adsorbant NiAl-HT. Les mélanges obtenus ont été maintenus sous agitation dans un agitateur va et vient thermostaté (Figure IV.3). Par la suite l'analyse de la concentration résiduelle du colorant est effectuée par interpolation en utilisant la courbe d'étalonnage préalablement établie. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes de la quantité du colorant adsorbé en fonction du paramètre étudié. Le pourcentage d'adsorption du colorant et sa quantité adsorbée sont calculées en utilisant les formules suivantes [55]:

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

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

Avec:

**Q<sub>t</sub>** : La quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg /g)

**C<sub>o</sub>** : La concentration initiale en (mg/L)

**C<sub>t</sub>** : La concentration à l'instant t du colorant en (mg/g)

**V** : Le volume de la solution (L)

**m** : La masse de l'adsorbant (g)

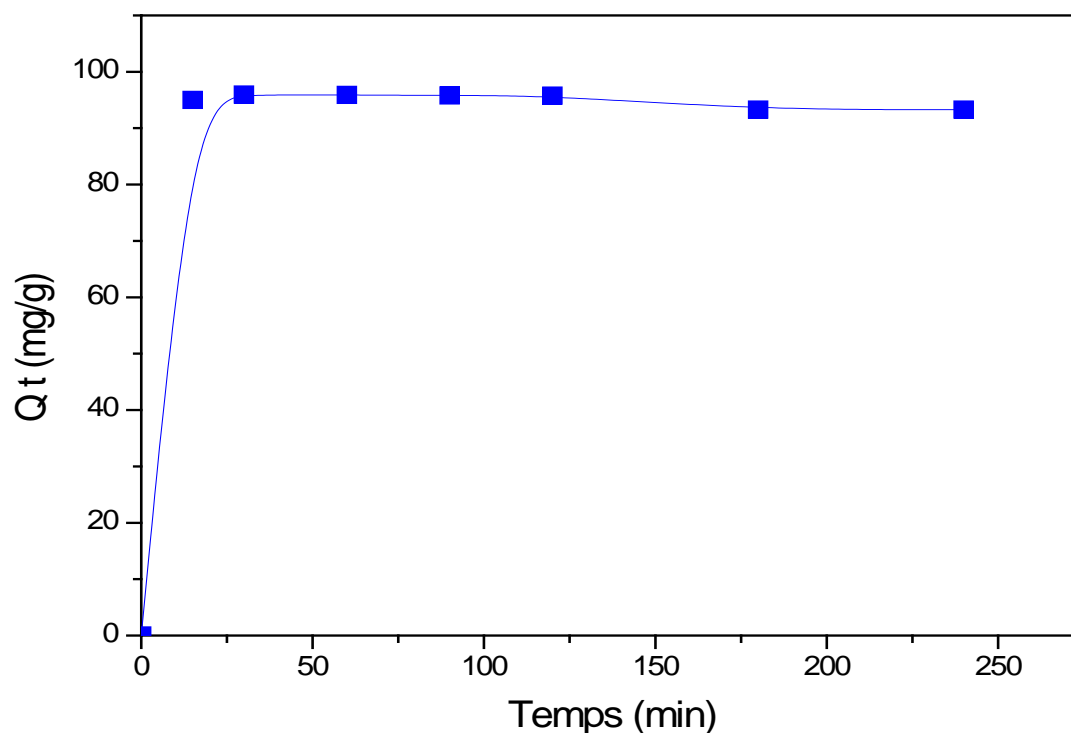
**R** : Le Rendement (%)



**Figure IV.3:** Agitateur va et vient

#### **IV.2.2.1. Influence de temps de contact**

La connaissance du temps d'équilibre (temps de contact) est nécessaire à l'établissement des modèles cinétiques d'adsorption et l'équilibre chimique de la fixation de vert de malachite sur l'adsorbant NiAl-HT, pour cela une masse de 0,025g d'adsorbant est mise en contact avec un volume de 25ml de solution du colorant de vert de malachite a un pH=7,10. Nous avons varié le temps entre 15-300min avec une vitesse d'agitation ( $V_a$ ) de 250 tr/min avec une température ambiante. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.4.



**Figure IV.4:** Influence du temps de contact sur l'adsorption du vert de malachite.

( $m=0,025$  ;  $pH=7,10$  ;  $T=25C^\circ$  et  $V_a=250$  tr/min)

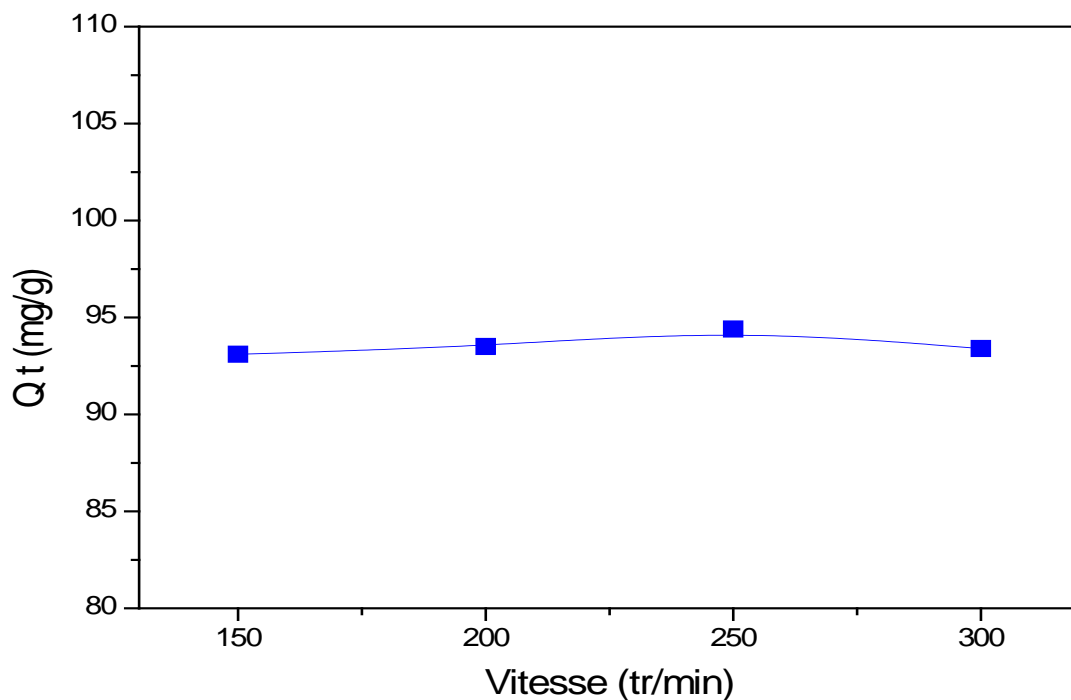
La figure IV.4 représente la variation de la quantité d'adsorption ( $Q_t$ ) en fonction du temps de contact. On constate que la quantité maximale à l'équilibre est de 95,95 mg/g pour un temps d'équilibre de 30 min. Les résultats montrent l'existence de deux phases, la première rapide et la deuxième lente. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres de l'adsorbant au début de l'expérience et qui devient faible au fur à mesure qu'on avance dans l'expérience [56].

#### IV.2.2.2. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a un effet prépondérant sur l'extrahibilité des polluants, pour ce faire nous avons choisis quatre vitesses d'agitation 150tr/min, 200tr/min, 250tr/min, 300tr/min, en mettant 20ml de vert de malachite en contact avec une masse de 0,025 g d'adsorbant pendant 25min, la température est ambiante. L'évolution de l'adsorption du colorant en fonction de la vitesse d'agitation est représentée sur la figure IV.5.

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, et d'accélérer la diffusion des particules du colorant de la solution vers la phase solide [57].

Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure IV.5 qui illustre l'évolution de la quantité adsorbée du colorant par NiAl-HT en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation.



**Figure IV.5.** Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de vert de malachite adsorbé.

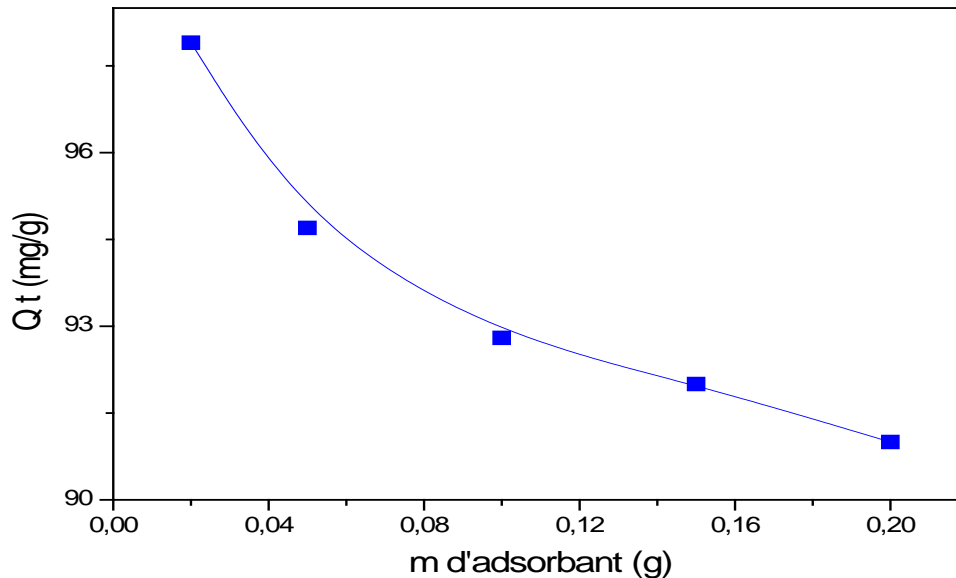
( $m=0,025$  ;  $T=25C^{\circ}$  et  $V=20ml$ )

Cette figure révèle que la quantité de colorant adsorbée reste pratiquement inchangée pour les quatre vitesses d'agitation. Il est à noter que la quantité maximale de colorant adsorbée est pratiquement la même ( $\approx 95,5$  mg/g).

#### IV.2.2.3. Effet de la masse en adsorbant

Les essais ont été réalisés par agitation de 20ml de solution de colorant (vert de malachite) avec différentes masses de NiAl-HT (adsorbant) comprise entre 0,02 et 0,2 g sous une agitation constante de 250 tour/min pendant 25min à une température ambiante.

Les résultats sont représentés sur la figure IV.6.



**Figure IV.6.** Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité de vert de malachite adsorbée.

( $V_a=250\text{tr/min}$  ;  $T=25\text{C}^\circ$  et  $V=20\text{ml}$ )

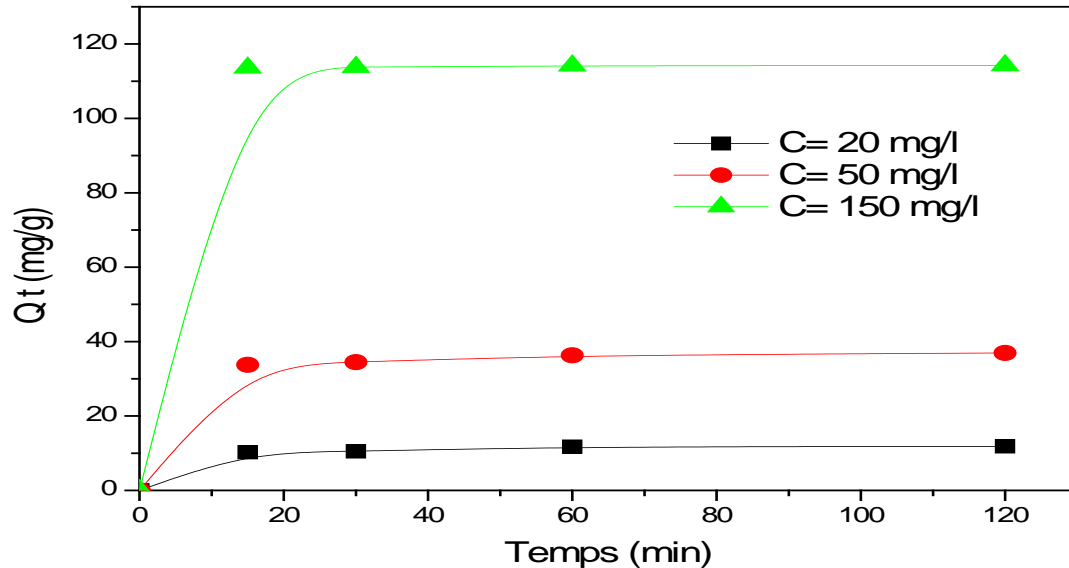
La figure IV.6 révèle que la capacité d'adsorption du colorant est maximale pour une masse de 0,02 g d'adsorbant. Ce dernier est capable de fixer un maximum de colorant qui est de 97,9 mg/g.

Au-delà de cette masse, la capacité d'adsorption diminue. Ceci peut être expliqué par la présence d'un autre type d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'augmentation des masses d'adsorbant peut créer des agglomérations des particules qui mènent à une réduction de la surface totale d'adsorption, il est donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant  $\leq 0,02$  g afin d'éviter un surdosage inefficace [56].

#### IV.2.2.4. Effet de la concentration

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration du colorant sur le taux d'adsorption, des échantillons. Une masse de 0,025 de NiAl-HT est mise en contact avec 20

ml de la solution de colorant, en faisant varier la concentration allant de 20 mg/l jusqu'à 150 mg/l, sous agitation de 250 tour/min pendant 25min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.7 ci-dessous.



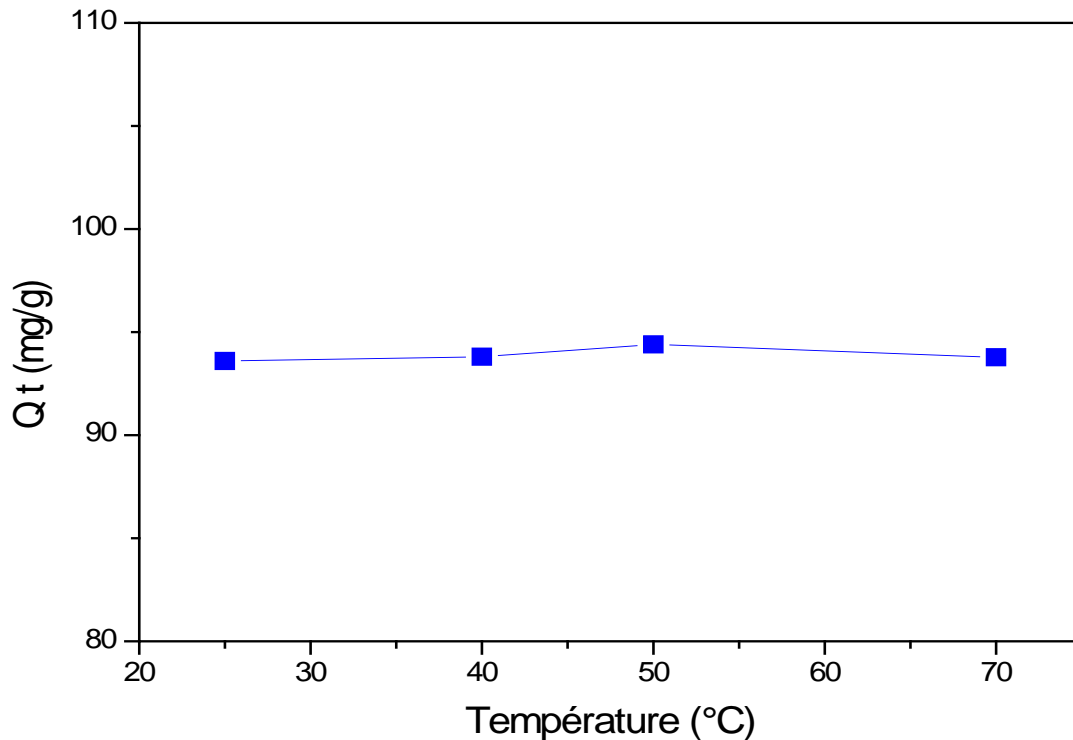
**Figure IV.7.** Effet de la concentration en colorant vert de malachite sur la quantité adsorbée.  
( $m=0,025$  ;  $T=25C^\circ$  et  $V=20$ ml,  $V_a=250$ tr/min)

La figure IV.7, révèle que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de vert de malachite. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution [58]. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte d'ailleurs nous avons obtenu une capacité d'adsorption de 114,40 mg/g pour une concentration de 150 mg/l, qui est la quantité de vert de malachite adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.

#### IV.2.2.5. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [59]. Dans le but d'appréhender le

phénomène thermodynamique de l'adsorption des colorants par les hydrotalcites, nous avons étudiée l'influence de la température sur l'adsorption dans l'intervalle de 25 à 70°C. Les essais ont été réalisés sur le mélange de 25ml de colorant avec une masse de 0,025g d'adsorbant. Ces mélanges sont maintenus à des agitations constantes de 250tour/min, pendant une durée de 75min. La figure IV.7 traduit l'effet de la température sur la quantité adsorbée du vert de malachite.



**Figure IV.7:** Effet de la température sur les quantités adsorbées du vert de malachite.

( $m=0,025$  ;  $T=75\text{min}$  et  $V=20\text{ml}$  ;  $V_a=250\text{tr/min}$ )

Les résultats de cette figure montrent que le facteur de température ne semble pas avoir une influence sur la quantité du colorant adsorbée sur les hydrotalcites NiAl-HT. Dans ce cas, l'étude thermodynamique est inutile. En effet, dans cet intervalle de température, la structure de l'adsorbant n'est pas affectée et il en est de même pour la stabilité du colorant. Par conséquent, le procédé d'adsorption peut être mené à la température ambiante, procédé économique pour le traitement des solutions colorantes[59,60].

**Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption du colorant vert de malachite sur l'hydrotalcite de type NiAl-HT. Afin d'évaluer les performances d'adsorption du colorant, une étude paramétrique a été effectuée.

Cette étude nous a permis de résumer les conclusions suivantes :

- ✓ Le temps d'adsorption maximal est de 25min, pour une vitesse d'agitation de 250 tr/min et une masse d'adsorbant de 0,02 g et le rendement maximal atteint une valeur de 97,9 %.
- ✓ L'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant vert de malachite.

## **Conclusion générale**

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail, est de développer un système catalytique efficace à base de nickel et l'aluminium de type hydrotalcite et leur mise en œuvre dans l'élimination de colorant vert de malachite par le processus d'adsorption.

Dans cette étude, nous avons opté à la synthèse des hydrotalcites par la méthode de coprécipitation à pH constant en milieu basique avec un rapport molaire Ni/Al=2. Cette synthèse est complétée par des techniques d'analyse physico-chimiques de matériau synthétisé où elle nous a permis de dégager quelques conclusions:

- ✓ La valeur de rapport molaire est en bon accord avec la valeur théorique et de même pour la valeur  $x$  obtenue est proche de valeur optimale qui permette une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.
- ✓ L'analyse DRX a montré que l'allure générale de matériau préparé est typique aux phases HDL, avec une bonne cristallinité.
- ✓ La caractérisation IRTF montre que le matériau étudié présente des spectres identiques à toutes les phases de type hydrotalcite, Ceci nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires.

Pour tester l'efficacité de notre HDL (Ni-Al) sur l'élimination du colorant vert de malachite. Une étude de l'influence des différents paramètres tel que le temps de contact, influence de la vitesse d'agitation, effet de la masse d'adsorbant, la concentration et la température a été réalisée.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le temps de contact nécessaire pour une capacité d'adsorption maximale est de 30min.
- ✓ La vitesse d'agitation pour la meilleure capacité d'adsorption est de 250 tr/min.
- ✓ la capacité d'adsorption du colorant est maximale pour une masse de 0,02 g d'adsorbant. Au-delà de cette masse, la capacité d'adsorption diminue.

- ✓ L'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant vert de malachite.

Les résultats montrent bien la possibilité d'éliminer le colorant vert de malachite par les hydroxydes doubles lamellaires en utilisant ce procédé d'adsorption qui se caractérise par un rendement intéressant et une mise en œuvre assez facile.

### Perspectives

Afin de proposer des perspectives de cette étude, il serait intéressant de compléter nos résultats avec des caractérisations plus approfondis.

- ✓ Utilisation d'autres types d'adsorbants.
- ✓ Etude d'autres paramètres sur l'adsorption.
- ✓ Utilisation de ces matériaux pour l'adsorption d'autres polluants.
- ✓ Application aux effluents industriels.

Références Bibliographiques

- [1] S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, *J. Mater. Chem.*, 8 (6) 1329-1331,(1998)
- [2] E.Mannasse, *Rocee eritree e di aden della collezine issel. Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.* 24, 92, (1915).
- [3] Allmann, R., 1968. The crystal structure of pyroaurite. *Acta Cryst. B* 24, 972–977.
- [4] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10 1007-1011,(2000).
- [5] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, *Clays and Clay miner*, Vol 45 N° 1 92-98,(1997).
- [6] Carvalho DC, Ferreira NA, Josu\_e Filho M, Ferreira OP, Soares JM, Oliveira AC. *Catal Today*;250:155-65 (2015).
- [7] Yu J, Wang Q, O'Hare D, Sun L *Chem Soc Rev*;46:5950-74 (2017).
- [8] G.W.Brundley and S.Kikkawa. *Clays and Miner* 28 n°2 87 – 91, (1980)
- [9] L.Perrin,J.Bourgois et V.Laforest, *Colloque Eau*, 28 – 31 mars, Alexandrie, Egypte (2010).
- [10] S.V. Prasanna, P.V. Kamath, Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides: Interplay between Coulombic and H-Bonding Interactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 6315-6320 (2009).
- [11] B.E. Prasad, P.V. Kamath, K. Vijayamohan, Anion exchange reaction potentials as approximate estimates of the relative thermodynamic stabilities of Mg/Al layered double hydroxides containing different anions, *Langmuir*, 27 13539-13543 (2011).
- [12] G.S. Thomas, P.V. Kamath, The layered double hydroxide (LDH) of Zn with Ga: Synthesis and reversible thermal behaviour, *Solid State Sciences*, 8 1181-1186 (2006).
- [14] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide, *Applied Clay Science*, 21 217-226 (2002).
- [15] W.T. Reichle, Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals, *Journal of Catalysis*, 94 547-557 (1985).

- [16] Caldararu, Horia, A. Caragheorgheopol, A. Corma, F. Rey, V. Fornés, One-electron donor sites and their strength distribution on some hydrotalcite and MgO surfaces as studied by EPR spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90 213-218 (1994).
- [17] F- Cavani, F-Trifiro, A-Vaccari, Hydrotalcite –type anionique clays: Préparation, propriétés and applications. *Today* 11 173- 301 (1991).
- [18] Zhu Y, Zhang S, Chen B, Zhang Z, Shi C. Effect of Mg/Al ratio of NiMgAl mixed oxide catalyst derived from hydrotalcite for carbon dioxide reforming of methane. *Catal Today*;264:163-70 (2016).
- [19] Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaim, E., *Physical Chemistry*, 100 8535-8542 (1996).
- [20] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada and A. Tsunashima, *React. Solids*, 5219 (1988).
- [21] Xu, Z. P.; Zhang, J.; Adebajo, M. O.; Zhang, H.; Zhou, C., *Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. Applied Clay Science*, 53, (2), 139-150 (2011).
- [22] Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Velyt, A., *Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. Journal of Catalysis*, 221, (2), 474-482 (2004).
- [23] Xu, Z. P.; Zeng, Q. H.; Lu, G. Q.; Yu, A. B., *Inorganic nanoparticles as carriers for efficient cellular delivery. Chemical Engineering Science*, 61, (3), 1027-1040 (2006).
- [24] Guil-López, R.; La Parola, V.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G., *Hydrogen production via CH<sub>4</sub> pyrolysis: Regeneration of ex hydrotalcite oxide catalysts. Catalysis Today*, 116, (3), 289-297 (2006).
- [25] K.Lazaridis, T.D.Karapantsios, D.Georgantas, *Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, Water Res* .373023-3033 (2003).
- [26] Zhao, S, Yi, H, Tang., Kang, D., Gao, F., Wang, ..., & Yang, Z. *Calcined ZnNiAl Hydrotalcite-Like compounds as Bifunctional Catalysts for Carbonyl Sulfide Removal. Catalysis Today* (2018).

- [27] McMullan G, Meehan C, Conneely A, Kirby N, Robinson T, Nigam P, Banat I, Marchant R, Smyth W: Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*; 56:81-87 (2001).
- [28] Lee J-W, Choi S-P, Thiruvengkatachari R, Shim W-G, Moon H: Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*; 69:196-203 (2006).
- [29] AMALRIC L., GUILLARD C., BLANC-BRUDE P., PICHAT P, *Water Res*, Vol 30, p 1137-1142 (1996).
- [30] ERRAIS E., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86 (2011)..
- [31].BARKA N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65 (2008).
- [32] BENAÏSSA A., Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, p 15-36 (2012).
- [33] ABOUZAÏD A., Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université ChouaibDoukkali, Maroc, p52-62 (2001)..
- [34] DESOILLE H., SCHERRER J., TRUHAUTER R., Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson, p838-845 (1987).
- [35] HAN R., DING D., XU Y., ZOU W., WANG Y., LI Y., ZOU L., Use of ricehusk for adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresour. Technol*, Vol 99, p2938–2946 (2008)..
- [36] NORSETH T., The carcinogenicity of chromium, *Environ. Health prospect*, Vol 15, p 255-270 (1981).
- [37] CHATTERJEE S., CHATTERJEE B P., GUHA A K.,. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng*, p146–152 (2007).

- [38] CHOWDHURY A K., SARKAR A D., BANDYOPADHYAY A., Ricehuskash as a lowcost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, *Clean*, Vol 37, p581–591(2009).
- [39] M. Berrios, .M. Martin, A. Martin. Treatment of pollutants in wastewater : Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon.*Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 780-784. (2012).
- [40] OUBAGHA N., Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud Mammeri, tizi ousou, p22-23 (2012).
- [41] BARKA N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65 (2008)..
- [42] BENAÏSSA A., Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, p 15-36 (2012)..
- [43] C.CARDOT, Les traitement de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques cours et problèmes résolus, ellips édition (1999).
- [44] F.EDELINE, Epuration physico-chimique l'eau, théorie et technologie, CEBEDOC, 2eme édition, SPRL, (1992)
- [45] R.J. NEWCORNB, R.M. WRICKETT, J. MWILSON, A. ARDENARO, Manipulation de chimie physique, traduction française par S. COURBET, (1964).
- [46] C.E. CHETOUR, Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz- solide et liquide- solide, tome 2, (2004).
- [47] W.H. Bragg, W.L. Bragg, G. Bell, sons, ltd., London, (1918).
- [48] W.A. Hendrickson, 69 51-59 (2013).
- [49] M. Makri, M. Vasiliades, K. Petallidou, A. Efstathiou, *CatalysisToday*, 259 150-164 (2016).
- [50] A.de Roy, C.Forano, K.El Malki, J.P.Besse, M.L.Occelli, H.E.Robson Editions, Expanded clays and other Microporous solids, Vol .2, Reinhold, New York, (1992).

- [51] N. Aider,, F. Touahra, F.Bali, B. Djebbari, D. Lerari, K. Bachari, D.Halliche, . Improvement of catalytic stability and carbon resistance in the process of CO<sub>2</sub> reforming of methane by CoAl and CoFe hydrotalcite-derived catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 8256-8266 (2018).
- [52] I.Grcic, D. Vurjevic, N .Koprivance, *chemical Engineering*, 157 35-44 (2010)
- [53] K. S. Triantafyllidis, E. N. Peleka, V. G. Komvokis, P. P. Mavros, *J. Colloid Interface Sci* (342 427–436 (2010).
- [54] N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. Adsorption of benzene and Toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 146 237-242 (2007).
- [55] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 218 226-233 (2011).
- [56] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye On kaolin, *Hazard. Mater.* 161 387-395 (2009).
- [57] B.H. Hameed, Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 939-994 (2010).
- [58] R. Ahmad, R. Kumar. Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.* 257 1628-1633 (2010).
- [59] M. Dogan, M. Alkan, O. Demirbas, Y. Ozedemie, C. Ozemetin. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 124 89-101 (2006).
- [60] Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crops Prod.* 42 41-49 (2013).

## Résumé

Les Hydroxydes double lamellaires sont utilisés comme adsorbant pour la diminution de la pollution. Dans ce travail nous avons utilisé le matériau NiAl-HT pour l'élimination de colorant vert de malachite. La synthèse des hydroxydes doubles lamellaires de type NiAl-HDL a été réalisée en utilisant la méthode de coprécipitation à partir de nitrate de nickel et nitrate d'aluminium. L'influence de différents paramètres tels que la masse, la concentration, le temps de contact et la vitesse d'agitation ont été étudiés. L'adsorbant NiAl-HT a été caractérisé par SAA, DRX, IRTF, et MEB. Les résultats expérimentaux ont montré que le taux d'élimination du colorant vert de malachite atteint les 97,9% pour un temps d'adsorption de 25min, une vitesse d'agitation de 250tr /min et une masse d'adsorbant de 0,025g.

**Mot clés :** Hydroxyde double lamellaire; coprécipitation; vert de malachite.

## Abstract

Double lamellar hydroxides are used as adsorbents to decrease pollution. In this work, we used the material Ni Al-HT to eliminate the green malachite dye. We prepared the double lamellar hydroxides of type Ni Al- HDL from magnesium nitrate and aluminum nitrate by the coprecipitation method. The influence of the different parameters such as mass, concentration, contact time and stirring speed were studied. The Ni Al- HDL adsorbent was characterized by SAA, DRX, IRTF and MEB.

The experimental results showed that the malachite green dye removal rate reaches 97.9% for an adsorption time of 25 minutes, a stirring speed of 250 tr/min. The mass of Ni Al- HDL adsorbent was 0.025g.

**Keywords:** Double lamellar hydroxide, Coprecipitation, Green of malachite.