

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences  
Département Chimie



*Domaine :* **Science de la matière**  
*Filière :* **Chimie**  
*Spécialité :* **Chimie de l'Environnement**

## Mémoire de Master

*Thème*

**Elaboration et Caractérisation de Matériaux Mésoporeux de type HDL. Applications aux Phénomènes d'Adsorption de Méthyle Orange**

*Présenté par :*

*M<sup>lle</sup> CHIKHI Ahlem Manel*

*M<sup>lle</sup> ALGANE Houria*

*Évalué , le 13 / 10 / 2021, devant le Jury composé de :*

<b>KLALECHE Lynda</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Présidente</b>
<b>DEKKAR Sadia</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Examineur</b>
<b>AIDER Nadia Ep. AMEUR</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Promoteur</b>

**promotion 2020 / 2021**

# Remerciements

*Après avoir rendu grâce à Dieu le tout puissant et le bienveillant, nous tenons à remercier vivement tout ceux qui de près ou de loin ont participé à la réalisation de ce projet.*

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

*On tient à remercier sincèrement notre promotrice Mme AMEUR /AIDER Nadia Maitre de conférence (A) à l'université de Tizi-Ouzou, pour ces conseils précieux et son suivi qu'elle m'a prodigué durant tout notre travail.*

*Nous voudrions remercier infiniment Mme KLALICHE Lynda Maitre de conférence (A) à l'université de Tizi-Ouzou pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider ce jury.*

*Mes remerciements vont également à Mme DEKKAR Sadia, Maitre de Conférences (B) à l'Université de Tizi-ouzou, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*on tient à remercier particulièrement et chaleureusement Mme BOUABDELLAH Saliha la responsable du laboratoire de Chimie Minérale et Mme SANA Fariza la responsable du laboratoire Cinétique de nous avoir bien accueillies au laboratoire.*

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

*Ce mémoire n'aurait jamais pu avoir le jour sans le soutien actif des membres de notre famille, surtout nos parents qu'ils nous ont toujours encouragé moralement et matériellement et à qui nous tenons à les remercier.*

# Dédicaces

*Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quelque soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.*

*A l'homme, mon précieux offre du Dieu, à qui je dois la vie, ma réussite, avec tout mon respect: mon cher père **Hamid**.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse: mon adorable mère **Karima**.*

*A mon cher frère **Younes** qui n'a pas cessé de m'encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu le protège et lui offre la chance et le bonheur.*

*Aussi aux membres de ma famille **CHIKHI** et **MOUSTEFAOUI**, que dieu leur donne une longue et joyeuse vie.*

*A tous les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant merci pour leurs amours et leurs encouragements.*

*Sans oublier mon binôme **Houria** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*Ahlem manel*

# Dédicaces

## *A MES CHERS PARENTS*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagnera toujours.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.*

*Puisse Dieu, le plus haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.*

## *A MES CHERES SŒURS ET ADORABLE FRÈRE*

*En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

## *A MA GRAND MÈRE CHÈRE*

*Qui m'a accompagné par ses prières, sa douceur, puisse Dieu lui prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur.*

## *A LA MÉMOIRE DE MON GRAND PÈRE*

*J'aurais tant aimé que vous soyez présent, que Dieu ait votre âme dans sa sainte miséricorde.*

## *A MON TRÈS CHÈRE BINOME AHLAM*

*Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, merci pour ton soutien moral, ta patience.*

## *A MES AMIS DE TOUJOURS*

*En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.*

*Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.*

*A tous ceux que j'ai omis de citer.*

*Houria*

## SOMMAIRE

Listes des figures

Listes des tableaux

Listes des abréviations

Introduction générale .....1

### CHAPITRE I : Etude bibliographique

#### Partie1 : Adsorption

Introduction .....3

I.1.1. Définition de l'adsorption.....3

I.1.2. Type de l'adsorption.....3

I.1.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....3

I.1.2.2. Adsorption physique (ou physisorption).....4

I.1.3. Mécanisme d'adsorption d'un colorant .....4

I.1.4. Facteur influençant l'adsorption .....5

I.1.4.1. Condition opératoires .....5

I.1.4.2. Nature de l'adsorbant .....5

I.1.4.3. Nature de l'adsorbat .....5

I.1.5. Cinétique d'adsorption.....6

I.1.5.1. Modèle de pseudo premier ordre.....6

I.1.5.2. Modèle cinétique du deuxième ordre .....7

I.1.5.3. Modèle de diffusion intra particulaire .....7

I.1.6. Isothermes d'adsorption .....7

<b>I.1.7. Modélisation des isothermes d'adsorption .....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.7.1. Modèle de Langmuir .....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.7.2. Modèle de Freundlich.....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.8. Propriétés générales des adsorbants .....</b>	<b>10</b>

## **Partie 2 : Hydroxydes doubles lamellaires**

<b>Introduction .....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.1. Historique .....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.2. Structure des Hydroxydes Doubles lamellaires ( HDL ).....</b>	<b>12</b>
<b>I.2.3. Formule générale de l'hydrotalcite et sa composition chimique.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.3.1. Nature des feuillets.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.3.2. Nature des anions ( <math>A^x</math> ) dans l'espace inter-feuillet.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.3.3. Les valeurs de m .....</b>	<b>15</b>
<b>I.2.4. Propriétés des hydroxydes double lamellaires .....</b>	<b>15</b>
<b>I.2.5. Méthode de synthèse des HDL .....</b>	<b>16</b>
<b>I.2.5.1.Co-précipitation .....</b>	<b>17</b>
<b>I.2.5.2.Echange anionique .....</b>	<b>17</b>
<b>I.2.5.3. Sol-gel.....</b>	<b>18</b>
<b>I.2.5.4. Reconstruction .....</b>	<b>18</b>
<b>I.2.6. Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).....</b>	<b>18</b>
<b>I.2.6.1. Catalyse .....</b>	<b>19</b>
<b>I.2.6.2.domaine médical.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2.6.3. Applications environnementales.....</b>	<b>20</b>

## Partie 3 : Colorants

<b>Introduction</b> .....	<b>21</b>
<b>I.3.1. Définition des colorants</b> .....	<b>21</b>
<b>I.3.2. Classification chimique</b> .....	<b>22</b>
<b>I.3.2.1. Colorants azoïques</b> .....	<b>22</b>
<b>I.3.2.2. Colorants anthraquinoniques</b> .....	<b>22</b>
<b>I.3.2.3. Colorants indigoïdes</b> .....	<b>23</b>
<b>I.3.2.4. Colorants xanthènes</b> .....	<b>23</b>
<b>I.3.3. Aperçu sur le méthyle orange (colorant étudié)</b> .....	<b>23</b>
<b>I.3.3.1. Généralités sur Méthyle orange</b> .....	<b>23</b>
<b>I.3.3.2. Toxicité du méthyle orange</b> .....	<b>24</b>
<b>I.3.4. Propriétés physico-chimiques</b> .....	<b>24</b>
<b>I.3.5. Impact des colorants sur l'environnement et la santé</b> .....	<b>25</b>
<b>I.3.6. Domaine d'utilisation des colorants</b> .....	<b>26</b>

## CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation de Zn(2)Al-HDL

<b>Introduction</b> .....	<b>27</b>
<b>II.1. Protocole expérimental de synthèse de Zn(2) Al-HDL</b> .....	<b>27</b>
<b>II.2. Caractérisation physico-chimiques de Zn(2) Al-HDL et Zn(2) Al-600</b> .....	<b>29</b>
<b>II.2.1. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)</b> .....	<b>29</b>
<b>II.2.2. Caractérisation textural (Surface spécifique et porostié)</b> .....	<b>29</b>
<b>II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)</b> .....	<b>30</b>
<b>II.2.4. Spectroscopie Infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)</b> .....	<b>32</b>

<b>II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....</b>	<b>34</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>35</b>

### **CHAPITRE III : Adsorption du méthyle orange sur les hydrotalcites**

<b>Introduction .....</b>	<b>36</b>
<b>III.1. Caractéristiques de l'adsorbant.....</b>	<b>36</b>
<b>III.1.1.Détermination du pH du point de charge zéro &lt;&lt;pH<sub>PCZ</sub>&gt;&gt;.....</b>	<b>36</b>
<b>III.2.Protocole expérimental d'adsorption .....</b>	<b>37</b>
<b>III.2.1.Mode opératoire.....</b>	<b>37</b>
<b>III.2.2.Matériel utilisé.....</b>	<b>38</b>
<b>III.2.3.Détermination de longueur d'onde d'absorption maximale.....</b>	<b>39</b>
<b>III.3.Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du méthyle orange .....</b>	<b>40</b>
<b>III.3.1. Effet de la quantité d'adsorbant .....</b>	<b>40</b>
<b>III.3.2. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthyle orange.....</b>	<b>41</b>
<b>III.3.3. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du méthyle d'orange.....</b>	<b>42</b>
<b>III.3.4. Effet du temps de contact et de la concentration en méthyle orange .....</b>	<b>43</b>
<b>III.4. Isotherme d'adsorption.....</b>	<b>45</b>
<b>III.4.1. Application du modèle de Langmuir.....</b>	<b>46</b>
<b>III.4.2. Application du modèle de Freundlich.....</b>	<b>47</b>
<b>III.5. Cinétique d'adsorption.....</b>	<b>49</b>
<b>III.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre.....</b>	<b>49</b>
<b>III.5.2. Cinétique du pseudo second ordre.....</b>	<b>51</b>

<b>III.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire .....</b>	<b>52</b>
<b>III.6. Etude thermodynamique d'adsorption du méthyle orange.....</b>	<b>54</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>57</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>58</b>
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Annexes</b>	

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b> :Mécanisme d'adsorption .....	4
<b>Figure I.1.2</b> : Classification des isothermes d adsorption selon L IUPAC .....	8
<b>Figure I.2.1</b> :Hydrotalcite naturelle.....	11
<b>Figure I.2.2</b> :Représentation schématique de la brucite (A) et morphologie (B).....	13
<b>Figure I.2.3</b> :Agencement des atomes dans la couche octaédrique .....	13
<b>Figure I.2.4</b> :Schéma présente les liaison d hydrogéné .....	13
<b>Figure I.2.5</b> :Représentation schématique des hydroxydes double lamellaires.....	14
<b>Figure I.2.6</b> :Représentation schématique des principale méthodes d'élaboration des HDL..	16
<b>Figure I.2.7</b> : Domaine d'application des HDL.....	19
<b>Figure I.3.1</b> :Différentes couleur des colorants .....	21
<b>Figure I.3.2</b> :Représentation schématique des effets des effluent de l'industrie textile sur l'environnement .....	25
<b>Figure I.3.3</b> : Différents domaines d'utilisation des colorants.....	26
<b>Figure II.1</b> : Etapes de préparation des HDL.....	28
<b>Figure II.2</b> : Diffractogramme des rayons X de matériau Zn(2)Al-HDL.....	31
<b>Figure II.3</b> : Diffractogrammes des rayons X de matériaux Zn(2)Al-600.....	32
<b>Figure II.4</b> : Spectres Infrarouge des échantillons Zn(2)Al-HDL. ....	33
<b>Figure II.5</b> : Spectres Infrarouge de l'échantillon Zn(2)Al-600. ....	33
<b>Figure II.6</b> : Clichés MEB de Zn(2)Al-HDL. ....	34
<b>Figure II.7</b> : Clichés MEB de Zn(2)Al-600.....	34
<b>Figure III.1</b> : Détermination du pH du point de charge zéro " pH <sub>pcz</sub> " sur le Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600 (C <sub>0</sub> =100 mg/l, T= 25 °C, V <sub>a</sub> = 250 tr/mn).....	37

<b>Figure III.2:</b> Courbe d'étalonnage de méthyle orange.....	39
<b>Figure III.3 :</b> Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ( $C_0 = 100$ mg/l, $T = 25$ °C, $V_a = 250$ tr/mn). ....	40
<b>Figure III.4 :</b> Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ( $C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C). ....	41
<b>Figure III.5 :</b> Effet du pH sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ( $C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $V_a = 250$ tr/mn). ....	42
<b>Figure III.6:</b> Effet de la concentration initiale du méthyle orange et du temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(2)Al-HDL (masse adsorbant = 0,025 g, $pH = 7,4$ , $T = 25$ °C, $V_a = 250$ tr/mn).....	44
<b>Figure III.7 :</b> Effet de la concentration initiale du méthyle orange et du temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(2)Al-600 (masse adsorbant = 0,025 g, $pH = 7,4$ , $T = 25$ °C, $V_a = 250$ tr/mn).....	44
<b>Figure.III.8:</b> Isotherme d'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600 ( masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,4$ et $t = 120$ min).....	45
<b>Figure III.9 :</b> Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et ( $C_0 = 10-100$ mg/l, masse adsorbant = 0.025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,4$ , $V_a = 250$ ( tr/mn).....	46
<b>Figure III.10 :</b> Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-600 ( $C_0 = 10-10$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,6$ , $V_a = 250$ (tr /mn).....	47
<b>Figure III.11 :</b> Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et ( $C_0 = 10-100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C ; $pH = 7,2$ , $V_a = 250$ tr/mn).....	48
<b>Figure III.12 :</b> Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-600 et ( $C_0 = 10-100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C).....	48
<b>Figure III.13 :</b> Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL ( $C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,2$ , $V_a = 250$ tr/mn).....	50

<b>Figure III.14</b> : Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL ( $C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,2$ , $V_a = 250$ tr/mn).....	50
<b>Figure III.15</b> : Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL ( $C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,2$ , $V_a = 250$ tr/mn).....	51
<b>Figure III.16</b> : Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(2)Al-600 ( $C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,6$ , $V_a = 250$ tr/mn).....	51
<b>Figure III.17</b> : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL ( $C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,6$ , $V_a = 250$ tr/mn).....	52
<b>Figure III.18</b> : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(2)Al-600 ( $C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,6$ , $V_a = 250$ tr/mn).....	53
<b>Figure III.19</b> : Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour Zn(2)Al-HDL ( $C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $pH = 7,2$ , $V_a = 250$ tr/mn).....	55
<b>Figure III.20</b> : Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ por Zn(2)Al-600 ( $C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $pH = 7,6$ , $V_a = 250$ tr/mn).....	56

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.3.1:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	22
<b>Tableau I.3.2:</b> Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange et sa structure chimique.....	24
<b>Tableau I.3.3:</b> Propriétés physico-chimiques de quelques colorants azoïques.....	24
<b>Tableau II.1:</b> Composition chimique de Zn(2)Al-HDL.....	29
<b>Tableau II.2:</b> Caractéristiques texturales des échantillons non calcinés et calcinés.....	30
<b>Tableau II.3 :</b> Paramètres cristallographiques de Zn(2)Al-HDL.....	31
<b>Tableau III.1:</b> Paramètres des isothermes de l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600.....	49
<b>Tableau III.2:</b> Paramètres cinétiques de l'adsorption de méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600.....	54
<b>Tableau III.3:</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du méthyle orange.....	56

## Listes des abréviations

**A°** : Angstrom

**A** : Absorbance

**BET** : Brunauer, Emmett et Teller

**cm** : Centimètre

**C** : Concentration

**DRX** : Diffraction des rayons X

**FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**g** : Gramme

**IR** : Infrarouge

**IUPAC** : International Union of Pur and Applied Chemistry

**J** : Joule

**HDL** : Hydroxyde Double Lamillaire

**K°** : Degré Kelvin

**Kj** : Kilojoule

**l** : Litre

**ln** : Logarithme népérien

**m** : Masse

**mg** : Milligramme

**min** : Minutes

**mol** : Molle

**M** : Molarité

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**MO** : Méthyl Orange

**nm** : Nanomètre

**N** : Nombre AVOGADRO

**pH** : potentiel hydrogène

**pH<sub>pcz</sub>** : Potentiel hydrogène du point de charge zéro

**P** : Pression

**Q** : Quantité

**S** : Surface spécifique

**SAA** : Spectroscopie d'adsorption atomique

**t** : Temps

**T** : Température

**tr** : Tours

**UV** : Rayonnement ultraviolet

**UV /V** : Rayonnement ultraviolet/Visible

**v** : Vitesse

**V** : Volume

## Introduction générale

L'homme exerce sur l'environnement diverses formes de pollution, qui affectent inévitablement la qualité du sol, de l'air et de l'eau. Actuellement, la pollution de l'eau est placée en tête des problèmes environnementaux, car l'eau représente l'interface entre l'air et le sol et de ce fait, elle est exposée dans la nature à toutes sortes de pollutions.

Les colorants organiques sont principalement utilisés dans le secteur du textile et de la teinture, ces domaines figurent parmi les industries les plus consommatrices de l'eau, il génère une pollution forte à cause de leur immense diversité des effluents trop chargés de colorants qui sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'élimination de ce genre de polluants est toujours un défi. De nombreuses études ont développé plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminations.

A cet effet, plusieurs méthodes et procédés de séparation chimiques, physiques et biologiques ont été exploités. L'adsorption demeure la technique la plus efficace pour l'élimination des colorants. Parmi ces adsorbants utilisés, on peut citer les argiles, le charbon actif, les résidus agricoles, les zéolites.....Toutefois, le principal inconvénient de ces adsorbants est leur faible capacité d'élimination.

L'application des hydrotalcites en tant qu'adsorbants dans le domaine d'adsorption des colorants en milieu aqueux s'est avéré très prometteur. Ceci est dû à leur structure organisée, leur très grande surface spécifique, leur stabilité thermique et leurs propriétés physiques et chimiques intéressantes, qui font d'eux des matériaux idéaux pour les réactions et les séparations chimiques.

Notre travail de recherche a pour but d'étudier l'élimination du colorant méthyle orange en solution aqueuse par adsorption sur deux matériaux mésoporeux de type Zn Al-HDL et ZnAl calciné. Le choix du colorant orange du méthyle repose sur les critères suivants: sa solubilité élevée dans l'eau, sa tension de vapeur faible et la possibilité d'effectuer des analyses par spectrophotométrie UV/visible.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres:

Dans le premier chapitre, nous présentons les principes de base d'adsorption, les types d'adsorption, ainsi que ses principales applications. Les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentés et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués. Ces derniers ont été suivis d'une présentation bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les matériaux HDL, notamment les

propriétés structurales et morphologiques des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), les différentes méthodes de synthèse et leurs applications .Enfin un aperçu général sur les colorants et leurs domaines d'utilisations, leurs toxicités, leurs impact sur l'environnement en particulier le méthyle orange.

Le seconde chapitre, est consacré à la synthèse des hydroxydes double lamellaires de type ZnAl par la méthode de co-précipitation suivi par une caractérisation par différentes méthodes et techniques d'analyses.

Le dernier chapitre est réservé à l'étude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du méthyle orange par HDL telles que: la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, pH , vitesse d'agitation et validation les différents modèles des isothermes et cinétique d'adsorption suivi par une étude thermodynamique.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

## **Introduction**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation ou enrichissement d'une substance, ou fluide, à l'interface de deux surfaces non miscibles. La molécule qui s'adsorbe est appelée l'adsorbat et le solide sur lequel elle s'adsorbe, l'adsorbant.

L'adsorption constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés.

L'adsorption a une très grande importance dans de nombreux enchainements physiques et chimiques: comme capture de polluants, séparation de gaz, le traitement des effluents et catalyse...etc.

### **I.1.1. Définition de l'adsorption**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [1]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

### **I.1.2. Types d'adsorption**

#### **I.1.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)**

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat 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. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [2]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [3].

### I.1.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [2]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est faible) [4]. La physisorption est rapide et réversible.

### I.1.3. Mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répondu pour l'élimination d'un colorant, il a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [5, 6]. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique), grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

- Diffusion externe: correspond au transfert du soluté (un colorant) au sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.
- Diffusion interne: les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion à la surface au contact des sites actifs: elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

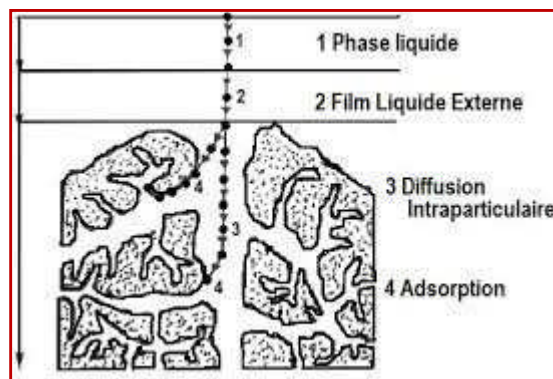


Figure I.1.1 : Mécanisme d'adsorption

## **I.1.4. Facteurs influençant l'adsorption**

### **I.1.4.1. Conditions opératoires**

- **Température**

L'adsorption physique est généralement exothermique par contre la chimisorption est endothermique.

- **pH de la solution**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement. Par conséquent, il est important de connaître l'efficacité de l'adsorption à différent pH.

- **Concentration en polluant**

Plus la concentration en polluant est élevée, plus la capacité d'adsorption est importante.

- **Présence d'espèces compétitives**

La présence de molécules compétitives à l'adsorption de polluant diminue la capacité d'adsorption.

### **I.1.4.2. Nature de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier et sur sa surface spécifique qui augmente. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé n'aura pas lieu (ne se produira pas), même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

### **I.1.4.3. Nature de l'adsorbat**

- **Polarité**

Une bonne adsorption demande une affinité entre le solide et le soluté et en règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par règle

de Traube et complété par Freundlich en disant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne à l'intérieur d'une série homologue.

- **Solubilité**

Plus la solubilité d'un adsorbat est grande, plus la capacité d'adsorption est faible.

- **Orientation des molécules**

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface du solide et les molécules adsorbées et souvent il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

### I.1.5. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption.

Trois modèles ont été largement utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption :

#### I.1.5.1 Modèle de pseudo premier ordre

Selon ce modèle la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation de Lagergren [7]:

$$dQ / dt = K_1(Q_e - Q_t)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 \times t$$

Avec :

$Q_t$  (mg/g) : quantité d'adsorbat adsorbée à l'instant  $t$ .

$Q_e$  (mg/g) : quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre.

$K_1$  : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1.

Les paramètres cinétiques de modèle de pseudo premier ordre, peuvent être obtenus grâce à la représentation :

$\ln (Q_e - Q_t) = f(t)$  ou  $K_1$  est la pente et  $\ln Q_e$  est l'ordonnée à l'origine.

### I.1.5.2 Modèle cinétique du deuxième ordre

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante [8]:

$$dQ / dt = K_1(Q_e - Q_t)^2$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

Avec :

$$t / Q_t = 1 / K_2 Q_e^2 + t / Q_e$$

$K_2$  : Constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2.

Les paramètres cinétiques de ce modèle, la constante cinétique  $K_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$  (mg/g), peuvent être obtenues grâce à la représentation :

$t / Q_t = f(t)$  ou  $1 / Q_e$  est la pente et  $1 / K_2 Q_e^2$  est l'ordonnée à l'origine.

### I.1.5.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou modèle de Weber et Morris [9], a été étudié afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_i \times t^{1/2}$$

Avec

$K_i$  : ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$ ) : constante de diffusion intra particulaire.

$t$  : temps (min)

On évalue les valeurs de la constante  $K_i$  en portant  $Q_t$  en fonction du temps à la puissance un demi.

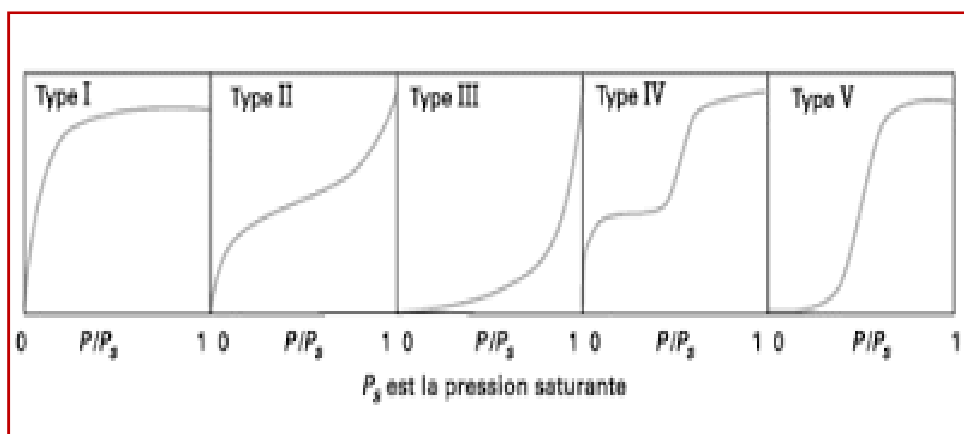
### I.1.6. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la quantité d'adsorbate adsorbée par un matériau en fonction de la pression d'équilibre (ou la concentration) de l'adsorbate à température constante.

La classification d'isothermes d'adsorption-désorption théoriques (Figure 3), a été établie par l'IUPAC [10] dès 1985. Cette classification théorique permet une interprétation des

isothermes expérimentales, qui sont généralement une combinaison de ces différentes isothermes théoriques.

- Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.
- Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.
- L'isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées.
- L'isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.
- L'isotherme de type VI correspond à milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.



**Figure I.1.2 :** Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [11].

### I.1.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Différents modèles ont été proposés pour décrire une isotherme d'adsorption expérimentale. Ces modèles diffèrent entre eux par les hypothèses faites sur la nature des sites, ou encore sur la prise en compte de paramètres tels que les interactions des molécules d'adsorbat entre elles.

### I.1.7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir correspond aux isothermes de type I [12]. L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Elle s'exprime par l'équation ci-dessous :

$$Q_e / Q_m = K_L x C_e / (1 + K_L x C_e)$$

Avec :

$C_e$  (mg/l) : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption

$Q_e$  (mg/g) : Quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant

$Q_m$  (mg/g) : Quantité maximale théorique adsorbée par unité de masse d'adsorbant

$K_L$  (l/mg) : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir

Les valeurs des paramètres de Langmuir  $Q_m$  et  $K_L$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  sont obtenus en traçant la courbe  $1/Q_e$  en fonction  $1/C_e$ .

L'applicabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir d'une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre  $R_L$  [13].

$$R_L = 1 / (1 + K_L x C_0)$$

$R_L > 1$  les conditions de l'adsorption sont défavorables

$R_L < 1$  les conditions de l'adsorption sont favorables

$R_L = 0$  l'adsorption est irréversible

### I.1.7.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [14] suppose que l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes avec formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$Q_e = K_F x C_e^n$$

L'équation peut être linéarisée comme suit :  $\ln Q_e = (\ln C_e) / n + \ln K_F$

$K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) est la constante d'adsorption de Freundlich et  $n$  est une constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température. Pour de faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) l'adsorption est bonne, alors que les valeurs les plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faibles ( $n > 1$ ) [15].

En traçant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

### I.1.8. Propriétés générales des adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles naturelles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, la synthèse des premières zéolithes à un développement fantastique des tamis moléculaires utilisées comme catalyseurs et aussi adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [16]. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et pouvant atteindre quelques milliers de  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [17]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm. Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés de surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique de l'adsorbant favorise une forte capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc important de déterminer les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière. De ce fait, le choix d'un adsorbant adéquat pour une séparation particulière primordial et il est basé sur la taille de ses pores et leur distribution [18].

## Introduction

L'appellation hydroxydes doubles lamellaires généralement abrégée HDL signifie la présence de deux types de cations métalliques. Leurs feuillets possèdent une structure isomorphe à celle de l'hydrotalcite naturelle  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui est un minéral facilement réduit par broyage, en poudre blanche semblable au talc. Ces matériaux appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Pour cette raison, ils sont aussi appelés argiles anioniques. Ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants, ... etc. [19, 20].

### I.2.1. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite, qui constitue avec la sjogrenite, les composés types de cette grande classe de minéraux.

Ces minéraux se présente dans la nature avec une couleur blanche nacrée sous la forme de plaques lamellaires et/ou de masses fibreuses (Figure I.2.1).



**Figure I.2.1:** Hydrotalcite naturelle

La stoechiométrie de l'hydrotalcite,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par E. Manasse [21] professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie), en revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par Almann [22] et Taylor [23].

Par ailleurs, c'est à Feitknecht [24], dans les années 40, à qui l'on doit l'apparition des premières synthèses d'hydroxydes doubles lamellaires, par la précipitation contrôlée des solutions de sels métalliques en milieu basique. Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites. En 1971, Miyata et al. [25] publièrent les premiers travaux sur les hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques.

### **I.2.2. Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)**

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont des matériaux inorganiques caractérisés par une structure bidimensionnelle composée d'un empilement de feuillets de type brucitique  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , où les ions  $\text{Mg}^{2+}$  sont en sites octaédriques (Figure I.2.2.A). Du point de vue morphologique, la brucite se présente sous forme de cristaux parfaitement hexagonaux de plusieurs micromètres (Figure 1.2.2.B).

Les octaèdres ont en commun des arêtes formant ainsi des couches infinies, ces couches sont empilées les unes aux dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogènes ou de type électrostatiques (Van der Waals). Les cations divalents et trivalents occupent des octaèdres qui partagent leurs sommets de manière à former des couches (Figure I.2.3) qui, empilées les unes sur les autres sont liées par des liaisons hydrogène de faible interaction (Figure I.2.4) [26, 27].

Dans l'hydrotalcite naturelle, une partie des cations divalents ( $\text{Mg}^{2+}$ ) de la structure brucitique sont remplacés par des cations trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ). La compensation de l'excès de charge est assurée par l'intercalation d'anions accompagnés de molécules d'eau de cristallisation dans l'espace inter-feuillet (Figure I.2.5). Dans les hydrotalcites synthétiques le cation  $\text{Mg}^{2+}$  peut être substitué par des cations métalliques divalents qui possèdent des rayons ioniques dans la gamme de 0,62-0,80 Å (très proche de ceux de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $r=0.65\text{Å}$ ) et tous les cations métalliques trivalents avec un rayon ionique dans la gamme 0,5- 0,68 Å (à l'exception de  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{3+}$  qui ne sont pas stables à l'air).

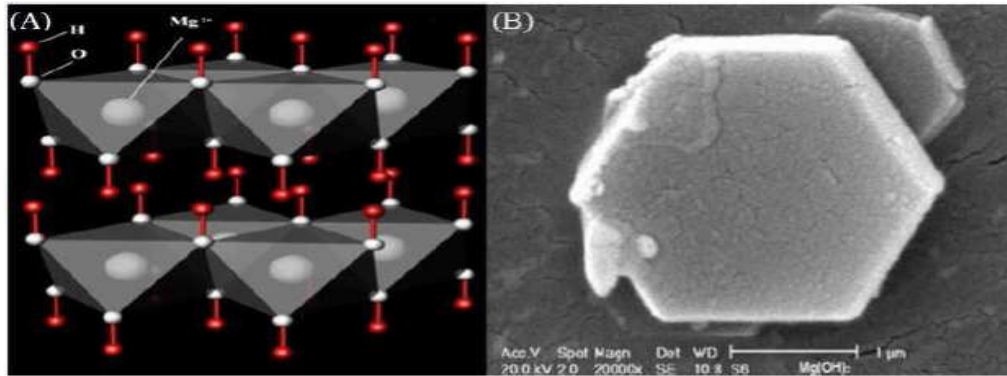


Figure I.2.2: Représentation schématique de la brucite (A) et morphologie (B).

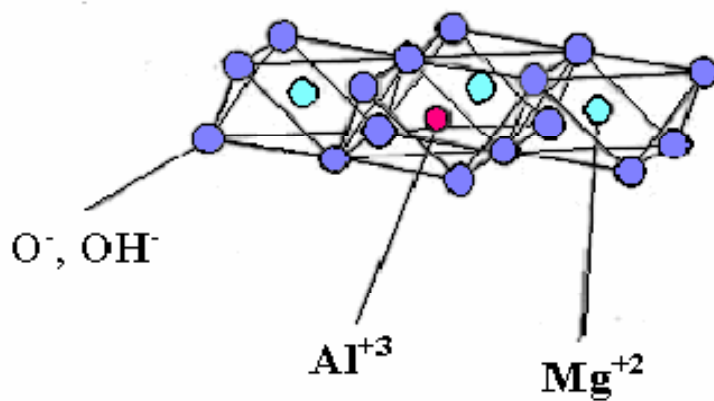


Figure I.2.3 : Agencement des atomes dans la couche octaédrique

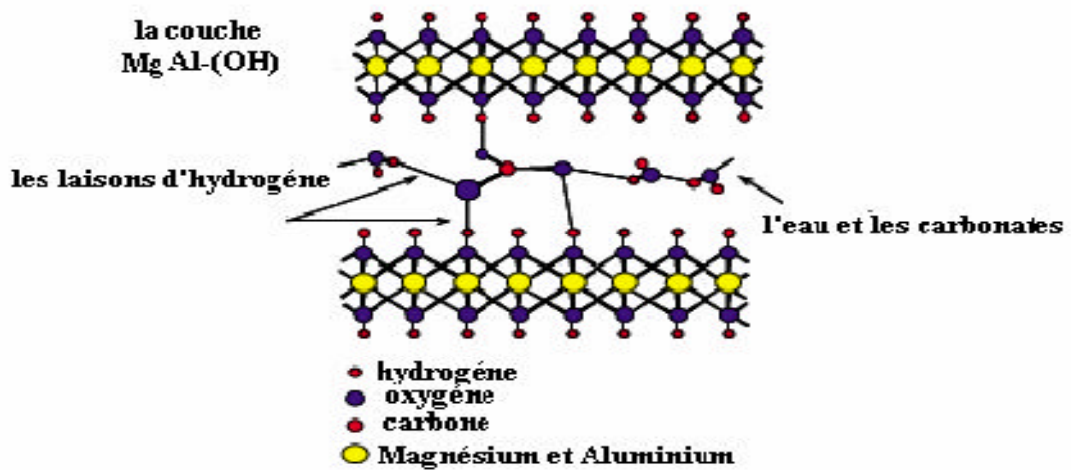
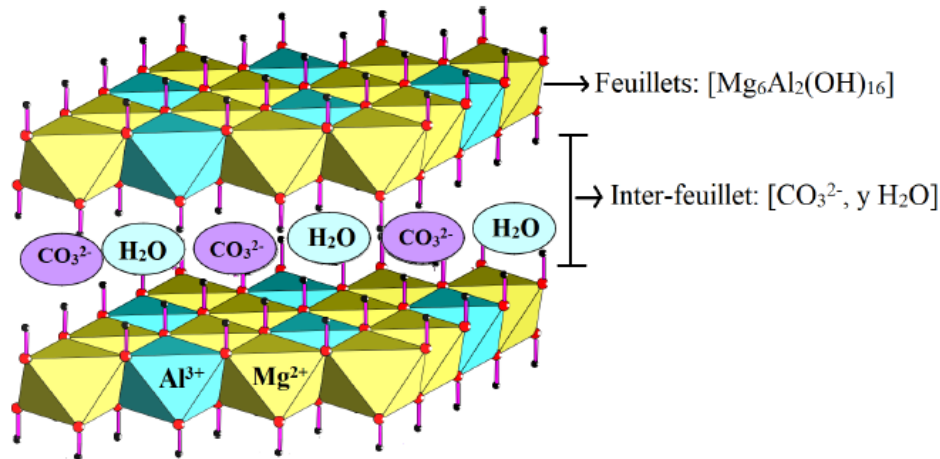


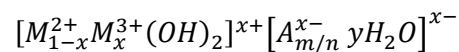
Figure I.2.4: Schéma présente les liaisons d'hydrogène



**Figure I.2.5:** Représentation schématique des hydroxydes doubles lamellaires.

### I.2.3. Formule générale de l'hydroxaltes et sa composition chimique

La formule générale des HDLs est basée sur la combinaison d'un cation divalent ( $M^{2+}$ ) et cation trivalent ( $M^{3+}$ ) [28]:



Où  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$ : les cations di et trivalents.

$A^{x-}$ : l'anion intercalé

$y$ : la quantité d'eau, déterminée par l'analyse de thermogravimétrie en mesurant la perte de poids.

$m$ : le taux de substitution du cation divalent par les cations trivalents.

#### I.2.3.1. Nature des feuillets

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former des hydroxydes doubles lamellaires. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium ( $Mg^{2+}$ ) et d'aluminium ( $Al^{3+}$ ), comme dans l'hydroxaltes naturelle. Néanmoins, d'autres cations peuvent être associés pour former les HDLs :

➤ métaux divalents :  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , ...etc.

➤ métaux trivalents :  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $V^{3+}$ , ...etc.

#### I.2.3.2. Nature des anions ( $A^{x-}$ ) dans l'espace inter-feuillet

L'espace inter-feuillets et les propriétés physico-chimiques du matériau sont définis par la nature des anions qui le constituent. Actuellement, aucune limite concernant la nature

des anions intercalés, n'a été démontrée. Cependant il est nécessaire que ces anions soient stables dans les conditions opératoires et que ces anions ne présentent pas de contrainte stérique ou géométrique.

- Anions inorganiques :  $F^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ....
- Ions polyoxometallates : Molybdate, Ferrate, ...etc.
- Cyanocomplexes (en électrochimie) :  $[Fe(CN)_6]$ ,  $[Mo(CN)_8]^{4-}$ , ...etc.
- Heteropolyacides :  $[PMo_{12}O_{40}]^{4-}$ ,  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  et d'autres acides.
- Les acides organiques : acide adipique, acide oxalique, acide succinique, acide malonique, acide acrylate.

### I.2.3.3. Les valeurs de $m$

La structure d'hydrotalcite peut exister pour des valeurs de  $m$  comprises dans la gamme (0,1- 0,5). Cependant, certains travaux, ont montré qu'il n'était possible de l'obtenir que dans la gamme  $0,2 \leq m \leq 0,33$ . Le rapport  $m$  est définie par :

$$m = \frac{nM^{3+}}{(nM^{2+} + nM^{3+})} \quad (Eq. I - 1)$$

### I.2.4. 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 co-précipitation en présence de l'anion à intercaler, soit par une réaction d'échange anionique [29, 30] ou par la méthode de reconstruction à partir de phases HDLs calcinées (l'effet de mémoire) [31].

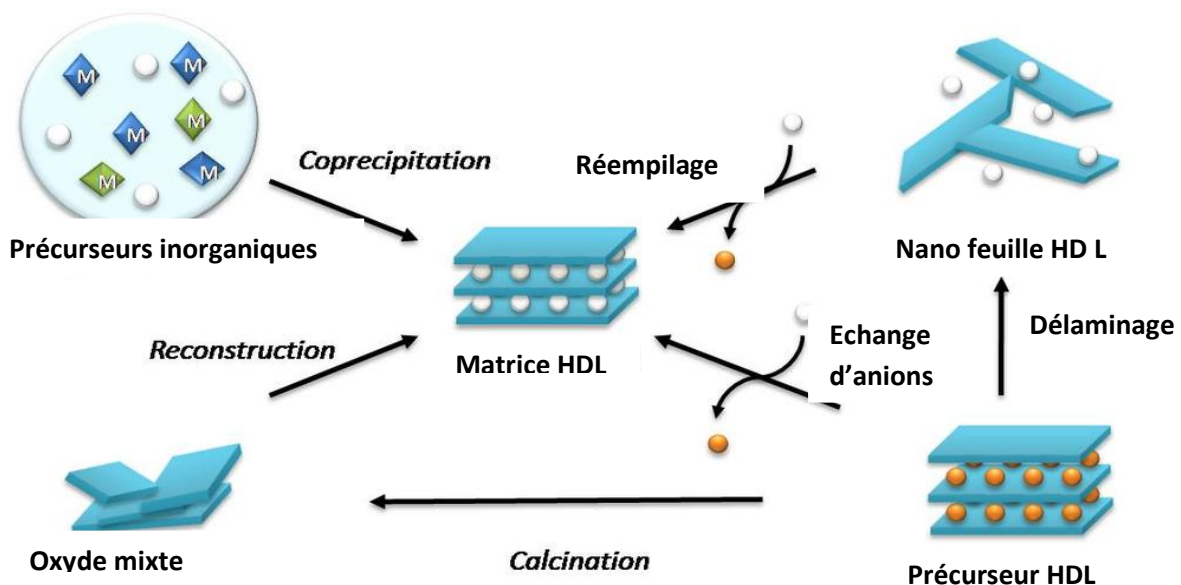
- ✓ La surface spécifique des HDLs est un paramètre très important, elle est en général entre 50-100 m<sup>2</sup>/g pour les hydrotalcites non calcinés et après le traitement thermique cette valeur augmente jusqu'à près de 300 m<sup>2</sup>/g [32-34].
- ✓ Le caractère basique, largement étudié sur le système MgAl-CO<sub>3</sub> [35, 36]. 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<sup>-</sup>.
- ✓ Enfin, leur faible coût [28].

### I.2.5. Méthode de synthèse des HDL

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

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être synthétisés par différentes méthodes adéquates (Figure I.2.6).

:



**Figure I.2.6:** Représentation schématique des principales méthodes d'élaboration des HDL

### I.2.5. 1. Co-précipitation

La coprécipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée; elle permis d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les inter-feuillets [37]. Elle consiste à mettre en présence d'une base, des cations divalents et trivalents et des anions dans un ordre qui sera détaillé ci-dessous. Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre-ions sont généralement des ions chlorure ou nitrates car ceux-ci s'incorporent peu dans les interfeuillets, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate. Ces derniers peuvent être ajoutés ou apportés involontairement à la solution car ils résultent de la neutralisation du CO<sub>2</sub> dissous par les solutions basiques. En fait, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte si on veut synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires sans ions carbonate dans les inter-feuillets.

### I.2.5. 2. Échange anionique

L'échange anionique apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance car il est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL. L'échange anionique est une réaction topotactique, qui signifie que la structure iono-covalente des feuillets est conservée mais les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées. Donc cette grande capacité d'échange des HDL due à la faible liaison entre les anions et la structure hôte est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux, notamment hybrides, mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions chlorures ou nitrates en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant l'agitation à l'abri de CO<sub>2</sub> de l'air, les anions carbonates s'intercalant préférentiellement.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour la matrice est moindre que celles des ions Cl<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [38-40] ; cette affinité diminue selon la séquence suivante: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> >> Cl<sup>-</sup> >> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### I.2.5. 3. Sol- gel

La synthèse de phases HDLs par la méthode sol-gel a également été largement explorée. Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ».

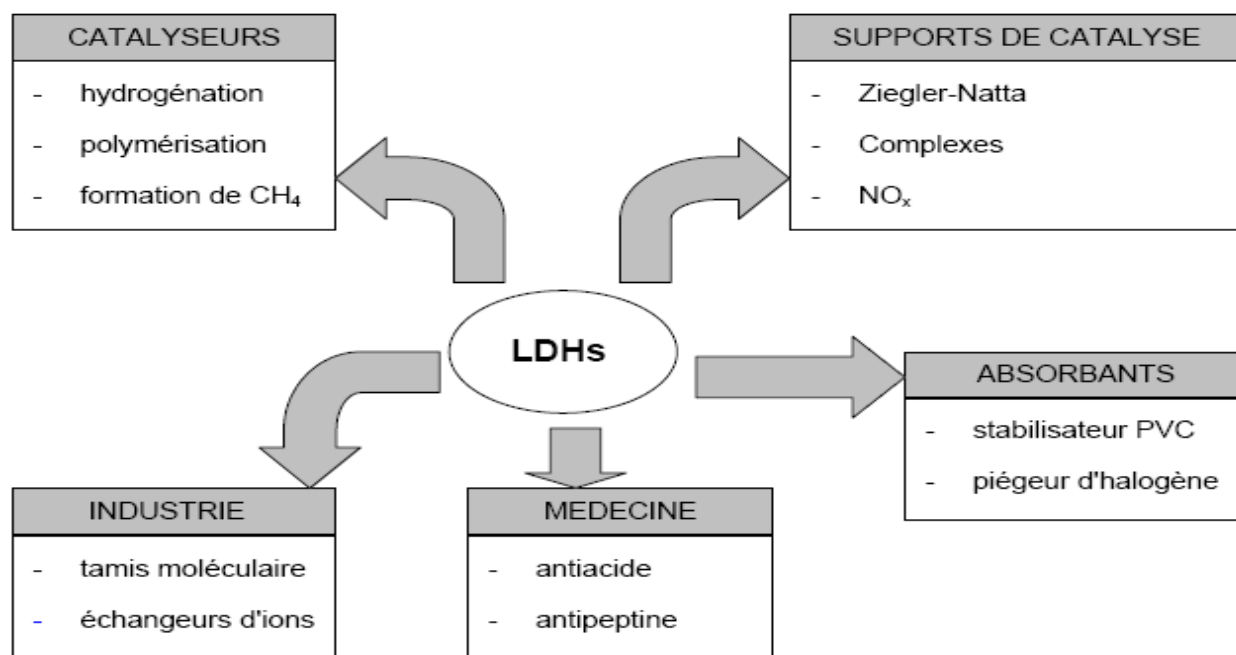
Le principe de ce procédé pour la synthèse des HDLs est le passage d'une phase liquide (sol) au gel qui se transforme en phase solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation). Lopez et al. [41] ont été les premiers à utiliser cette méthode pour la synthèse des matériaux à base de  $Mg^{2+}/M^{3+}$  ( $M^{3+} = Al, Ga, In$ ) de type hydroxalcalite à partir de l'éthoxyde de magnésium et l'acétylacétonate du métal trivalent.

### I.2.5. 4. Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination (souvent il s'agit de l'anion carbonate  $CO_3^{-2}$ ), il peut être remplacé par une autre entité anionique. On parle alors, de façon abusive, de "l'effet mémoire" des HDL. Une fois remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exemple de  $CO_2$ , les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL se recombinent pour former une nouvelle phase HDL contenant le nouveau anion désiré intercalé entre les feuillets. Tout le problème consiste à trouver la bonne température de calcination qui change d'un matériau à un autre [42].

### I.2.6. Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Les hydroxydes doubles lamellaires trouvent d'importantes applications dans différents domaines, ceci est dû à des combinaisons très variées d'éléments chimiques constitutifs des feuillets et des entités inter lamellaires. L'intérêt grandissant envers ces produits est essentiellement dû à la facilité de leurs synthèses, la variabilité des cations métalliques et à leur stabilité thermique. Les applications actuellement les plus développées sont extrêmement nombreuses; elles se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets, certaines de ces applications sont détaillées ci-dessous (Figure I.2.7):



**Figure I.2.7:** Domaines d'application des HDL

### I.2.6.1. Catalyse

Grâce à leurs propriétés particulières, les HDL sont très utilisés dans différentes applications catalytiques, soit sous leur forme lamellaire ou sous forme d'oxydes mixtes Mg-Al-O obtenus après décomposition thermique. Par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la réaction de Knoevenagel [43], la polymérisation [44], reformage du méthane [45] et la condensation aldolique [46].

### I.2.6.2. Domaine médical

Dans le domaine médical, par exemple la phase HDL sert à traiter les ulcères gastriques en piégeant l'acide peptidique responsable de l'acidité dans l'estomac [51], alors que des phases à base de Mg-Al-Fe HDL servent à la prévention et au traitement de maladies associées à des déficiences en fer [52]. Aussi grâce à leurs propriétés basiques, ils ont par ailleurs suscité un grand intérêt pour des applications liées à la pharmacie [53].

### **I.2.6.3. Applications environnementales**

Ces dernières années, on a pu remarquer une augmentation pratiquement exponentielle des travaux relatifs à l'application des HDL dans le domaine environnemental.

La propriété d'échange anionique offre de multiples possibilités de piégeage de molécule, dont les plus répandus sont le piégeage d'éléments radioactifs [47], l'adsorption des gaz [48], la dépollution des sols et des eaux (métaux lourds, tension actifs, pesticides, colorant...etc.) [49]. Les HDL sont actifs aussi en photocatalyse [50].

## Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisées. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile naturelle après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. La production mondiale des colorants est d'environ  $7.10^5$  tonnes/ans [54,55] mais le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème.



**Figure I.3.1 :** Différentes couleurs des colorants.

### I.3.1. Définition des colorants

Tous les composés aromatiques qui absorbent l'énergie électromagnétique et qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués).

Ils comprennent deux composantes principales:

- Les chromophores, responsables de la production de la couleur ;

- Les auxochromes sont des groupements ionisables de types  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  et  $-SO_3H$  qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau et de créer une liaison entre le colorant et le substrat [56].

**Tableau I.3.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

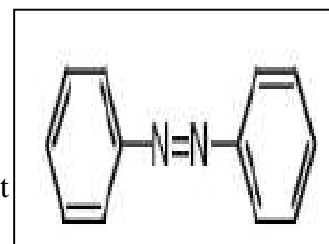
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ( $-N=N-$ )	Nitroso ( $-NO$ ou $-N-OH$ )
Carbonyl ( $=C=O$ )	Vinyl ( $-C=C-$ )
Nitro ( $-NO_2$ ou $=NO-OH$ )	Sulfure ( $>C=S$ )
Amino ( $-NH_2$ )	Méthylamino ( $-NHCH_3$ )
Diméthylamino ( $-N(CH_3)_2$ )	Hydroxyl ( $-HO$ )
Alkoxy ( $-OR$ )	Groupes donneurs d'électrons

### I.3.2. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.3.1) [56].

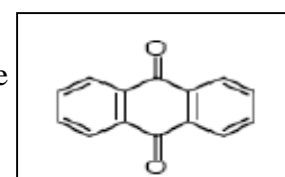
#### I.3.2.1. Colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo ( $-N=N-$ ) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo [57].



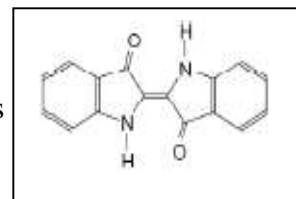
#### I.3.2.2. Colorants anthraquinoniques

Leurs formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quelconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [57].



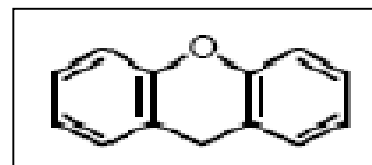
### I.3.2.3. Colorants indigoïdes

Appellation tirée de l'Indigo dont ils dérivent. Les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [57].



### I.3.2.3. Colorants xanthéne

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont peu utilisés en tant que teinture.

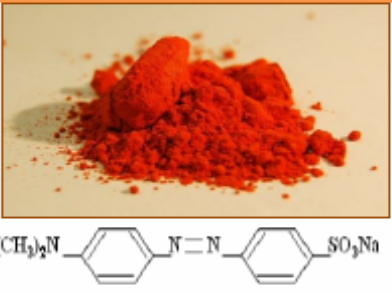


## I.3.3. Aperçu sur le méthyle orange (colorant étudié)

### I.3.3.1. Généralités sur Méthyle orange

Plusieurs industries utilisent des colorants synthétiques pour teindre de différentes manières leurs produits, ce qui conduit à la pollution par le rejet de ces déchets organiques. En effet, ces colorants doivent être traités pour minimiser leur impact. C'est dans ce contexte que se situe notre travail où le colorant étudié est le méthylorange (MO). Le méthylorange est classé parmi les colorants azoïques qui sont les plus fréquemment utilisés par l'industrie textile [57], il appartient à la famille anionique ou acide, aussi appelé Hélianthine de formule chimique  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ . Le Tableau I-4 ci-après résume les caractéristiques physico-chimiques du méthylorange. Ce colorant se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un jaune orangé (Tableau I.3.2). Il est couramment utilisé en chimie comme indicateur coloré pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune orangé).

**Tableau I.3.2:** Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange et sa structure chimique

Nom commercial Nom chimique	Méthylorange Orange de Méthyle	Aspect et structure chimique
Famille	Colorants azoïques	
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	
Solubilité dans l'eau ( $g.L^{-1}$ ) à 19,85 °C	5,20	
Point de fusion	> 300°C	
pH	-	
Masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )	327,33	
Masse volumique ( $g.cm^{-3}$ )	1,28	

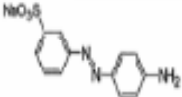
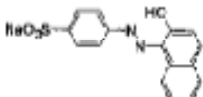
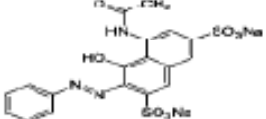
### I.3.3.2. Toxicité du méthyle orange

Le chauffage jusqu'à décomposition, l'orange de méthyle dégage des vapeurs toxiques d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, de monoxyde et dioxyde de carbone. Le méthylorange est considéré comme une substance toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme et peut provoquer une allergie cutanée [58].

### I.3.4. Propriétés physico-chimiques

Le Tableau I.3.3 ci-dessous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de quelques colorants azoïques [59-62].

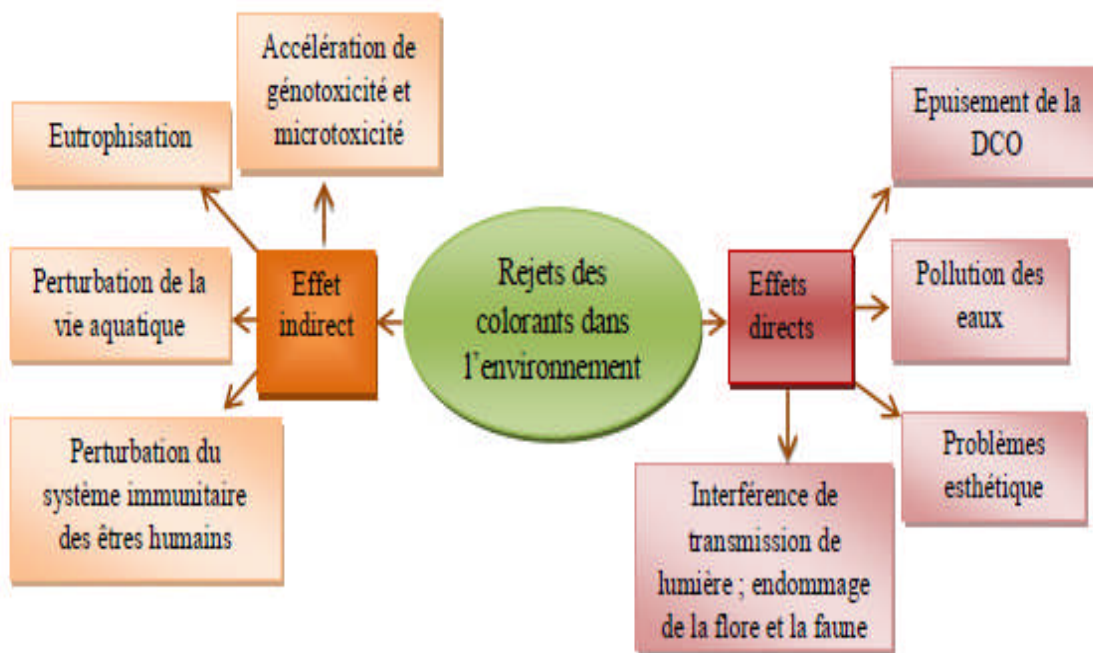
**Tableau I.3.3:** Propriétés physico-chimiques de quelques colorants azoïques.

Nom	Orange Direct 61	Acide Orange 7	Rouge 2G
Formule brute	$C_{12}H_{10}N_2NaSO_3$	$C_{16}H_{11}N_2NaSO_4$	$C_{18}H_{13}N_2Na_2O_8S_2$
Appellation chimique	Sel 3-(4-aminophénylazo)-benzensulfonique de sodium	-	Sel de disodique de l'acide acétamido-8-hydroxy-phénylazo-2-naphthalène-disulfonique-3,6
Masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )	299,29	350,33	509,43
Solubilité dans l'eau ( $g.L^{-1}$ )	60	-	soluble dans l'eau
$\lambda_{max}$ (nm)	420	485	520
Structure			

### I.3.5. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement et sur l'être humain [63].

❖ **Sur l'environnement:** La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celles de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [63, 64]. Les effets des rejets des colorants dans l'environnement sont schématisés sur la figure I.3.2.



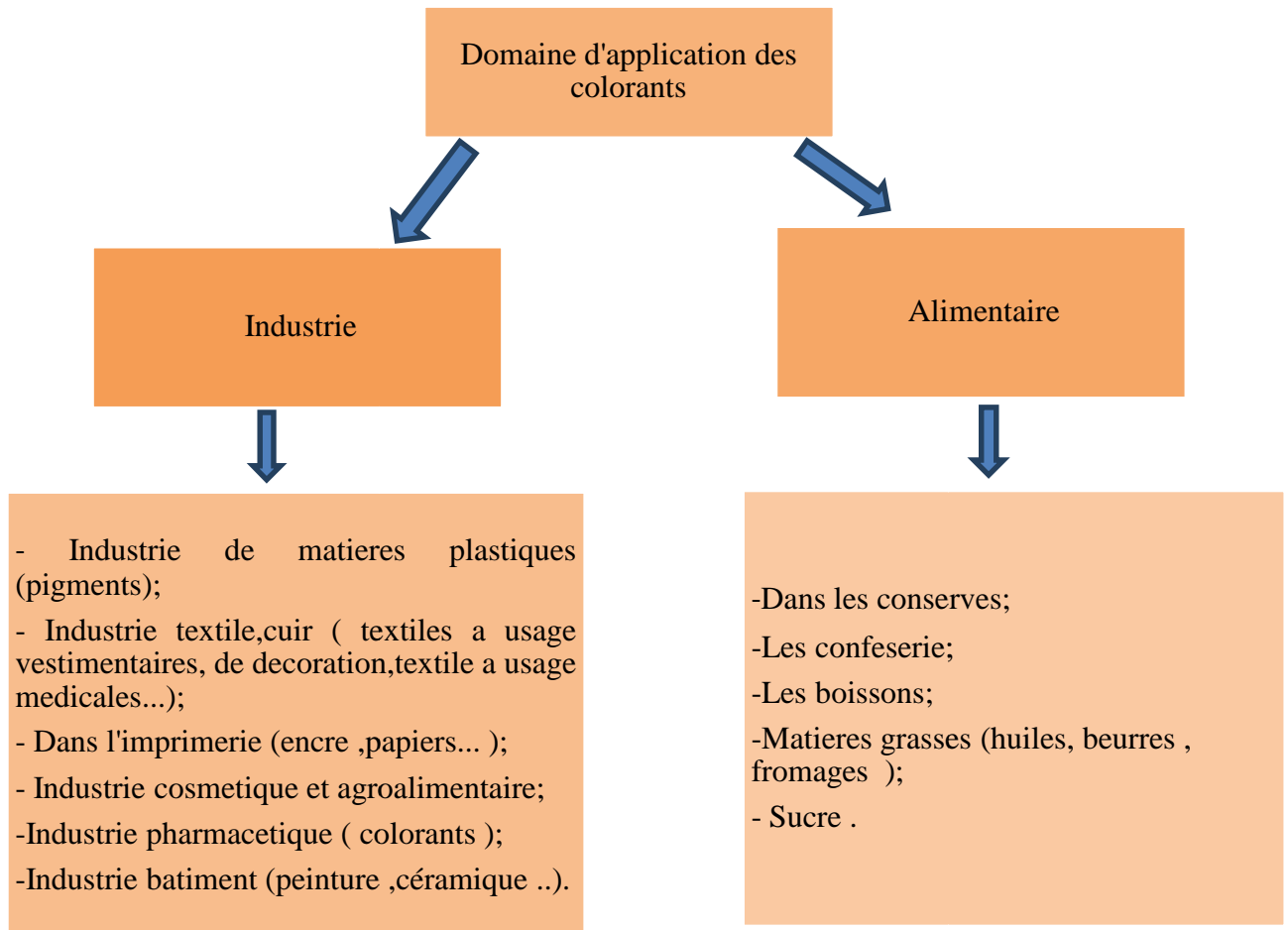
**Figure I.3.2:** Représentation schématique des effets des effluents de l'industrie textile sur l'environnement [65,66]

- ❖ **Les impacts dangereux sur la santé:** sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :
- Etre mutagènes;
  - Etre génotoxiques ;
  - Entraîner des cancers de la thyroïde ;
  - Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
  - Contenir des substances cancérigènes ;

- Avoir des actions sur le système nerveux central ;
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes ;
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

### I.3.6. Domaine d'utilisation des colorants

Les colorants trouvent plusieurs applications dans différents domaines (Figure I.3.3).



**Figure I.3.3 :** Différents domaines d'utilisation des colorants

## Introduction

La co-précipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation de matériaux de type HDL. Cette dernière consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants ; les sels étant pris en proportions adéquates.

Dans cette partie, nous examinerons en premier lieu la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires Zn(2)-Al HDL avec un rapport molaire ( $R = \text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 2$ ).

Les matériaux HDL après calcination montrent une activité supérieure à celle des échantillons HDL non calcinés, en raison des propriétés peu communes des phases formées, à savoir, une grande surface spécifique, une meilleure dispersion et une bonne stabilité thermique. Cela nous a menés à l'étude de l'effet de la calcination sur les matériaux HDL. La calcination de nos matériaux a été effectuée à une température de 600 °C. Dans une seconde partie, nous résumerons les résultats obtenus après caractérisation par différentes techniques physico-chimiques à savoir: La diffraction des rayons X (DRX), La spectroscopie infrarouge à transformé de fourier (FTIR), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la surface spécifique est déterminée par la méthode Brunauer, Emmett et teller (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

### II.1. Protocole expérimental de synthèse des Zn(2)Al-HDL

Le matériau Zn(2)Al- HDL a été synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH=12). Cette méthode consiste à additionner goutte à goutte deux solutions en maintenant le pH à une valeur basique constante. La première solution contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de sels de nitrates d'un métal trivalent  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  avec un rapport molaire ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 2$ ) dissous dans 50 ml d'eau distillée. La deuxième solution contient de l'hydroxyde de sodium NaOH dissous dans 50 ml d'eau distillée.

L'addition s'effectue à température ambiante sous une forte agitation magnétique. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60 °C pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux, puis la suspension est filtrée et lavée plusieurs fois par l'eau distillée afin de supprimer les traces d'ions nitrates et de sodium. Le précipité ainsi préparé, est séché dans une étuve à 90 °C pendant une nuit.

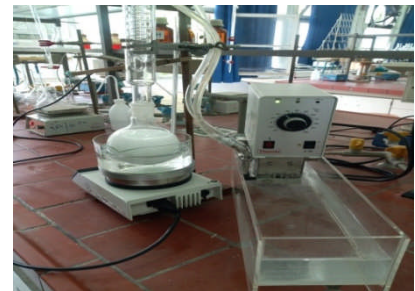
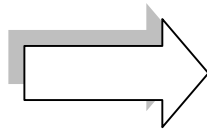
Dans le but d'obtenir des oxydes métalliques, une partie des HDL est calcinée à une température de 600°C. La calcination est effectuée dans un four pendant cinq heures avec une montée en température de 5°C/min.

Les matériaux HDL et HDL calciné à 600°C sont nommés respectivement comme suit : ZnAl-HDL et ZnAl-600 .

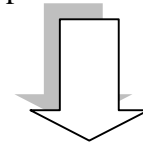
Les différentes étapes de préparation de nos matériaux sont représentées sur la figure II.1.



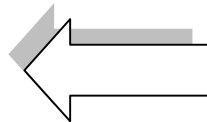
Mélange des deux solution  
goutte à goutte sous agitation  
à pH = 12



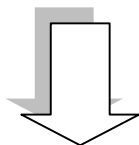
Reflux pendant 15h à 60°C



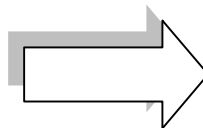
Broyage de solide  
(Poudre fine de ZnAl- HDL)



Filtration et lavage



Calcination à T = 600°C



Oxyde mixte

**Figure II.1:** Etapes de préparation des HDL

## II.2. Caractérisations physico-chimiques de Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600

### II.2.1. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Dans le tableau II.1, les rapports molaires théoriques et expérimentaux ainsi que la formule chimique du produit obtenu sont représentés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1:** Composition chimique de Zn(2)Al-HDL

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 $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x]$
Zn(2)Al-HDL	0,31	2,22	$Zn_{0,69}Al_{0,31}$

Les résultats portés dans le tableau II.1 montre que le rapport molaire expérimental ( $Zn^{2+} / Al^{3+}$ ) est égal à 2,22, qui est une valeur proche de la valeur théorique. La valeur de x obtenue est de 0,31. Elle correspond aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrocalcite comme cela a été démontré par de nombreux travaux de la littérature [67]. Ce résultat confirme les bonnes conditions de préparation du matériau.

### II.2.2. Caractérisation textural (Surface spécifique et porosité)

Les surfaces spécifiques des matériaux calcinés et non calcinés été obtenues par physisorption d'azote à -196 °C et été mesurées à l'aide d'un appareil micromeritics ASAP 2020.

La valeur de la surface spécifique étant directement liée à la porosité du solide, ce paramètre est très important en catalyse hétérogène où une grande aire spécifique est recherchée. Une grande surface spécifique augmente la probabilité d'adsorption des molécules sur le solide. Les valeurs des surfaces spécifiques pour les matériaux calcinés et non calcinés ont été déterminées par l'utilisation des équations BET. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2:** Caractéristiques texturales des échantillons non calcinés et calcinés.

Echantillons	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
Zn(2)Al-HDL	67	0,07	6,8
Zn(2)Al-600	115	0,12	5,4

Les résultats regroupés dans le tableau II.2 montrent que l'échantillon HDL calciné à 600 °C donne une surface spécifique et volume poreux nettement plus élevée que celle de son homologue Zn(2)Al-HDL non calciné. La calcination à une température supérieure à 500 °C induit à l'effondrement de la structure hydrocalcite et conduit à la formation des oxydes métalliques avec des surfaces spécifiques et volumes poreux supérieurs à ceux des HDL non calcinés [68]. De plus, la calcination des HDL conduit à un dégazage des molécules de H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> qui se trouvent dans les pores à la surface des matériaux, ce dégazage génère une porosité ce qui conduit à l'augmentation de la surface spécifique et le volume [68].

### II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X obtenus (Figure II.2) révèlent des pics de diffraction de la phase hydrocalcite aux faibles angles de diffraction. Ces pics sont intenses, symétriques et correspondent aux plans réticulaires (003), (006) et (012), respectivement. Des pics larges et asymétriques sont révélés aux angles de diffraction plus élevés, ces pics correspondent aux plans réticulaires (015), (018), (110) et (113), respectivement.

Les distances interréticulaires des raies (003) et (110) permettent de calculer les paramètres de maille  $a$  et  $c$  des HDL préparés, tel que le paramètre  $a$  qui représente la distance moyenne cation-cation au sein d'une couche de type brucite, il est calculé à partir du plan réticulaire (110) par la relation suivante ( $a = 2 \times d_{110}$ ). D'autre part, le paramètre  $c$  correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés, il est donné par la formule suivante :

( $c = 3 \times d_{003}$ ). La distance interlamellaire peut être calculée en utilisant la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \lambda / (2 \cdot \sin\theta)$$

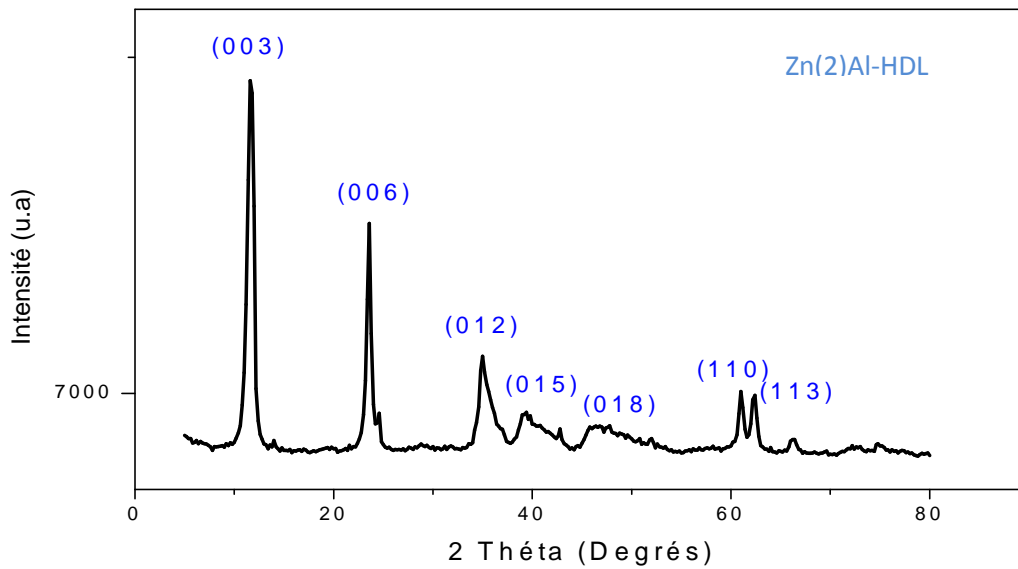
où

$\lambda$  : Représente la longueur d'onde des rayons X.

$d_{hkl}$  : Distance entre deux plans d'atomes consécutifs et appartenant à la même famille de plans ( $hkl$ ).

$\theta$  : Angle de diffraction.

Les valeurs de  $a$  et  $c$  obtenues pour Zn(2)Al-HDL sont regroupées dans le tableau II.3, ces valeurs sont proches à celles rapportées par d'autres auteurs [69, 70].

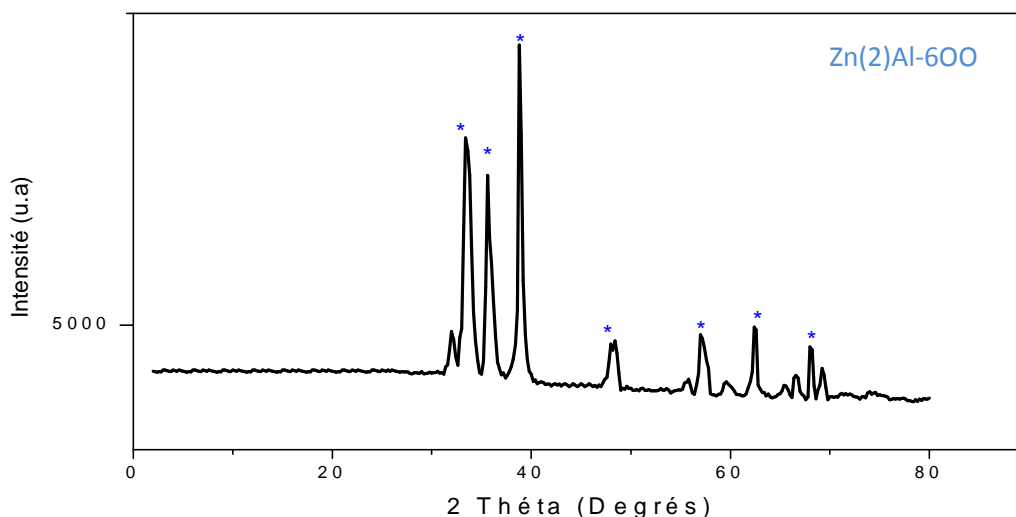


**Figure II.2:** Diffractogramme des rayons X de matériau Zn(2)Al-HDL.

**Tableau II.3 :** Paramètres cristallographiques de ZnAl-HDL.

Echantillon	Paramètre de la maille			
	raie (003)		raie (110)	
Zn(2)Al-HDL	$d_{003} = 0,7952 \text{ nm}$	$c = 2,2939 \text{ nm}$	$d_{110} = 0,1531 \text{ nm}$	$a = 0,3073 \text{ nm}$

Les résultats obtenus confirment l'obtention effective et réelle de la structure hydrocalcite [71]



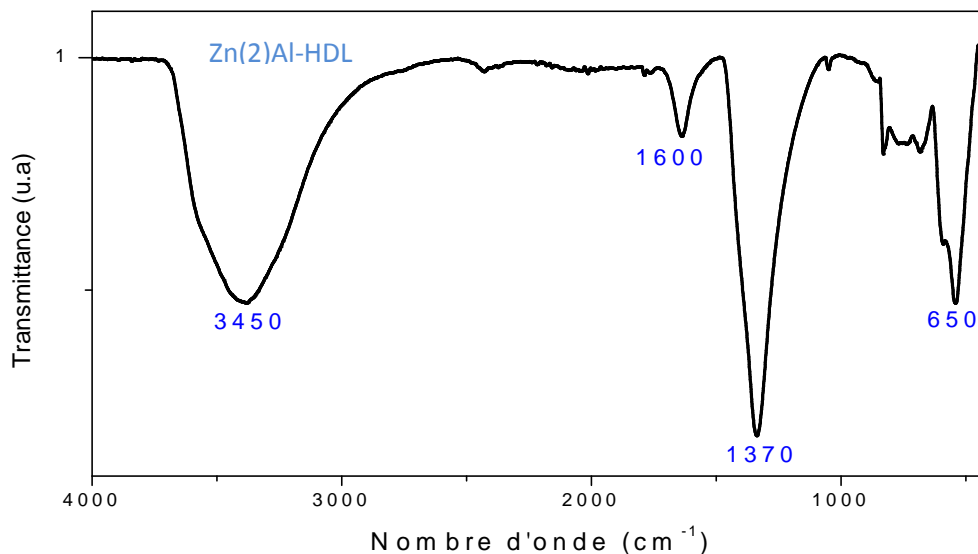
**Figure II.3 :** Diffractogrammes des rayons X de matériaux Zn(2)Al-600, \*ZnO

On observe sur le diffractogramme de RX de l'échantillon Zn(2)Al-600 (Figure II.3) la disparition des raies de diffraction caractéristiques de la structure hydrocalcite, on note que seule la phase ZnO est identifiée en accord avec la fiche JCPDS n° 36-1451.

Par ailleurs, à cette température de calcination (600°C) les oxydes d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont généralement à l'état amorphe et donc non détectables par diffraction des rayons X.

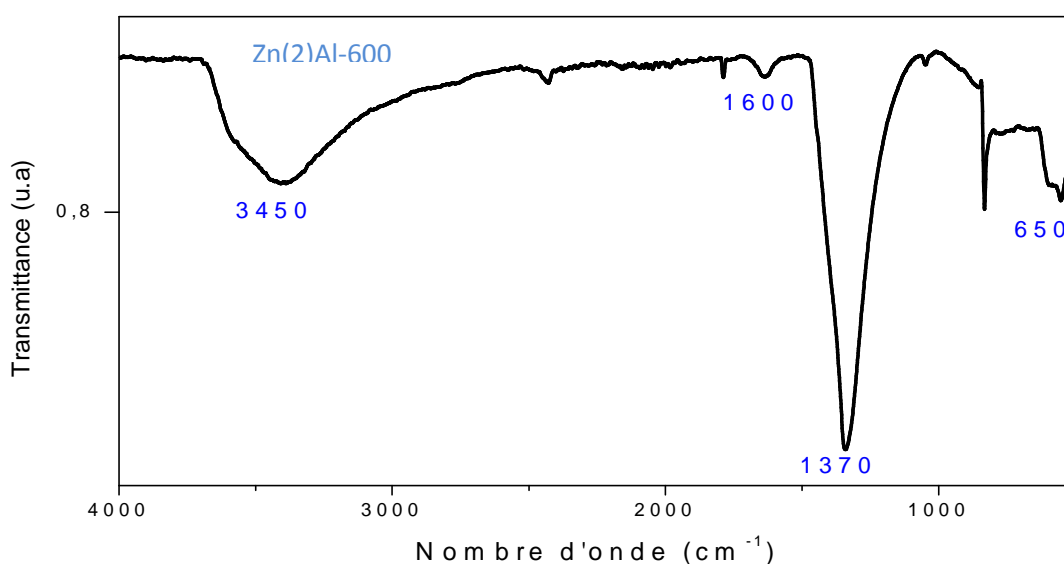
#### II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge est une technique très utilisée pour l'étude de matériaux type hydroxyde double lamellaire. Elle permet de mettre en évidence les groupements moléculaires présents dans ces composés. Les analyses IR ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier type IRAffinity-1S sur une gamme de nombre d'onde compris entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre infrarouge de Zn(2)Al-HDL représenté dans la figure II.4 montre une absorption à  $3450\text{ cm}^{-1}$  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 du solide. sa présence est confirmée par la bande de déformation à  $1600\text{ cm}^{-1}$ , son intensité est liée au taux d'hydratation du composé. La bande à  $1370\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements  $-\text{CO}_3^{2-}$  prouve la carbonatation de la phase HDL. Les bandes de vibration qui apparaissent en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux liaisons métal-oxygène ou oxygène-métal-oxygène, tel que la bande à  $650\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de valence M-O (Zn-O) [72].



**Figure II.4:** Spectres Infrarouges des échantillons Zn(2)Al-HDL

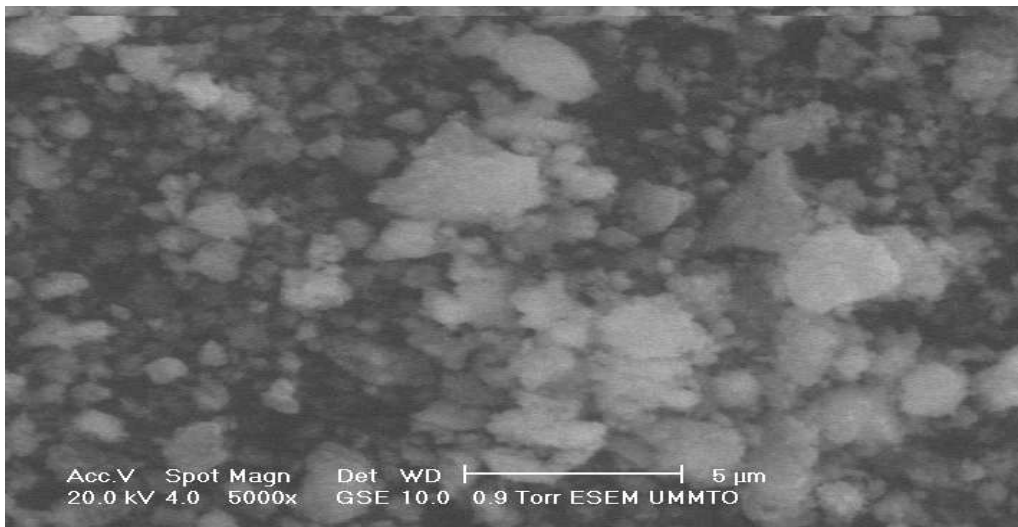
Pour l'échantillon Zn(2)Al-600 (Figure II.5), nous constatons une diminution de l'intensité de premier pic situé vers 3450 cm<sup>-1</sup> et aussi la disparition du pic situé vers 1600 cm<sup>-1</sup>. Ces changements sont dû à la perte des molécules d'eau en interfeuilletts et physisorbées. Une diminution pas visible de l'intensité de la bande caractéristique des ions carbonates (1370 cm<sup>-1</sup>) qui résulte de la décarbonatation de l'échantillon calciné.



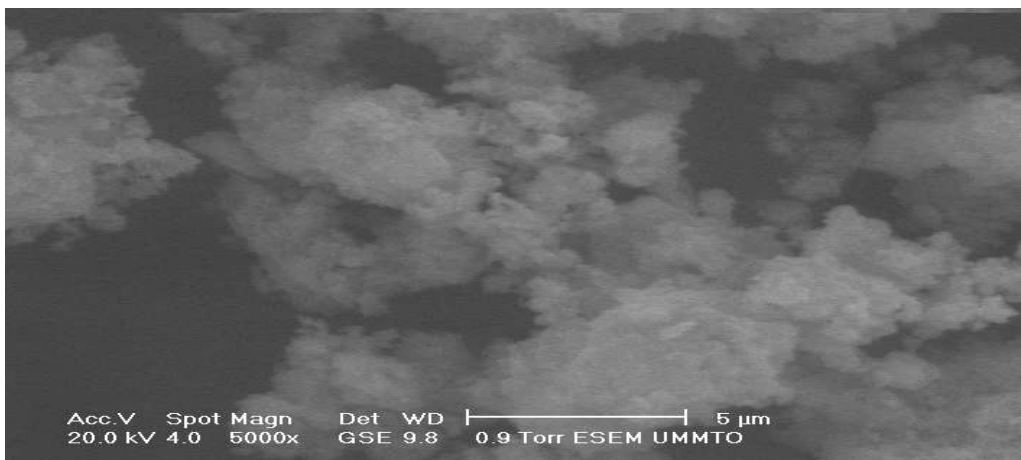
**Figure II.5:** Spectres Infrarouges de l'échantillon Zn(2)Al-600

### II.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour l'étude de la morphologie des matériaux en prenant des images. Elle permet d'obtenir des informations sur la forme des cristaux, leur dimensions et d'étudier la texture des grains. Les figures II.6 et II.7 présentent les clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600. Ces matériaux présentent une morphologie sous forme d'amas d'agrégats fines irrégulières distribuées d'une manière aléatoire caractéristique aux structures argiles anioniques type hydrotalcite poudre plus fine après calcination.



**Figure II.6:** Clichés MEB de Zn(2)Al-HDL



**Figure II.7 :** Clichés MEB de Zn(2)Al-600

## Conclusion

La synthèse de matériau Zn(2)Al-HDL a été réalisée par la méthode de co-précipitation puis calciné à 600 C° noté Zn(2)Al-600 .

La caractérisation texturale et structurale des matériaux, a été effectuée à l'aide de diverses techniques: Analyse chimique (SAA), diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infrarouge (IRTF), analyse (BET) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Les conclusions suivantes peuvent être dégagées de cette caractérisation:

- L'analyse élémentaire effectuée sur ces matériaux montre que les valeurs de rapport molaire x obtenues sont proches des valeurs théoriques qui sont optimales et qui permettent une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.
- La DRX a montré que l'allure générale de différents matériaux préparés est typique aux phases HDL, avec une bonne cristallinité.
- La calcination permet d'obtenir des oxydes avec des surfaces spécifiques assez importantes.
- L'analyse par IR de ces matériaux, nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires et aux vibrations des groupements hydroxylés.
- Les clichés MEB montrent que les phases hydrotalcites sont sous forme d'amas d'agrégats fines irrégulières distribuées d'une manière aléatoire caractéristique aux Structures argiles anionique type hydrotalcite .

## Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous avons orienté notre travail vers l'étude de l'efficacité des matériaux Zn(2)Al-HT et Zn(2)Al-600 qui sont actifs pour épurer des solutions aqueuses contenant le colorant du méthyle orange. Dans un premier temps, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques utilisés pour l'élimination de notre colorant. Dans un second temps, nous avons déterminé quelques caractéristiques de l'adsorbant tel que le pH du point de charge zéro, ensuite nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption: le temps de contact, le pH initial de la solution, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat et la température. Par la suite, nous avons appliqué différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des colorants. Nous avons aussi étudié des isothermes d'adsorption, en l'occurrence, ceux de Langmuir et Freundlich. Pour en finir avec l'étude thermodynamique.

## III. Partie expérimentale

### III.1. Caractéristiques de l'adsorbant

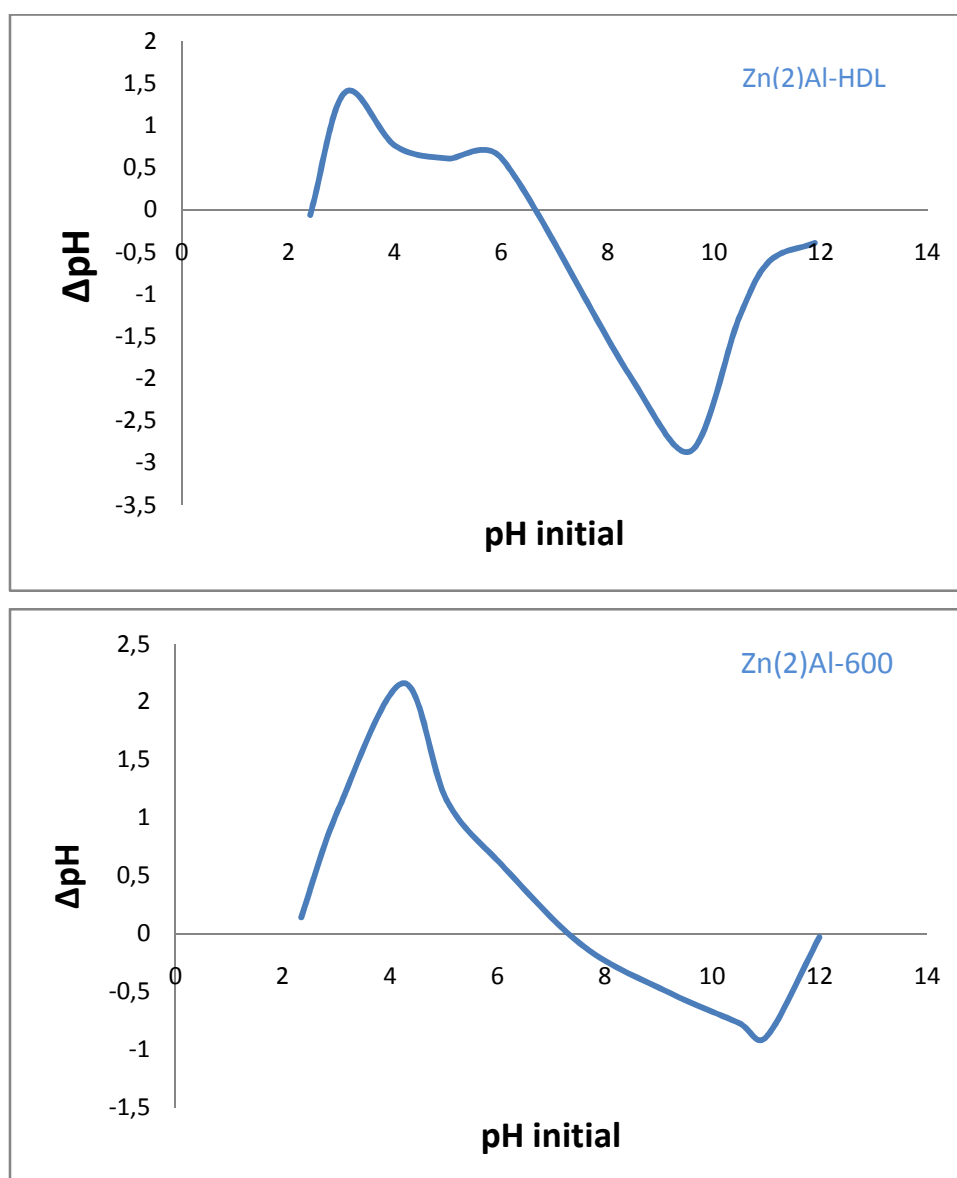
#### III.1.1. Détermination du pH du point de charge zéro « $pH_{PCZ}$ »

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

Pour déterminer le  $pH_{PCZ}$  de l'HDL, nous avons ajouté à des solution de 20 ml de  $KNO_3$  (0,01M) après avoir fixé le pH initial à des valeurs entre 1 et 12 à l'aide de solution de NaOH ou HCl (0,01M) une masse de 0,025g du matériau (absorbant), l'ensemble est laissé sous agitation à 250 tr/min pendant 2h à une température ambiante, et le pH final de chaque solution est alors mesuré par un pH mètre après son étalonnage avant chaque mesure par des solutions tampons de pH= 4, 7 et 10.

La courbe représentant  $\Delta pH$  en fonction du pH initial nous a permis de déterminer le  $pH_{PCZ}$  qui correspond à  $\Delta pH=0$ , c'est-à-dire pH finale=pH initial.

D'après cette figure III.1, les  $pH_{pcz}$  de Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600 sont respectivement, 7,2 et 7,6. Pour des  $pH > pH_{pcz}$ , la surface est chargée négativement, alors que pour des  $pH < pH_{pcz}$ , la surface est chargée positivement.



**Figure III.1:** Détermination du pH du point de charge zéro " pHpcz " sur le Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600 ( $C_0 = 100$  mg/l,  $T = 25$  °C,  $V_a = 250$  tr/mn).

## III.2. Protocole expérimental d'adsorption

### III.2.1. Mode opératoire

La détermination des paramètres de sorption du polluant sur les matériaux Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 a été réalisée sur une quantité de support de 0,025g dans 20mL de solution du méthyle orange puis placée dans un agitateur va et vient multi postes. Après un temps d'agitation fixé préalablement la solution avec l'adsorbant est récupérée puis filtrée, le filtrat récupéré est analysé par spectroscopie UV à la longueur d'onde de 438nm afin de déterminer la concentration résiduelle en méthyle orange.

La quantité du méthyle orange adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est calculée en utilisant la formule suivante :  $Q = (C_0 - C_t).V/m$

Où :

$C_0$  et  $C_t$  (mg/l) : concentrations du méthyle orange, respectivement à l'instant initial et à l'instant  $t$

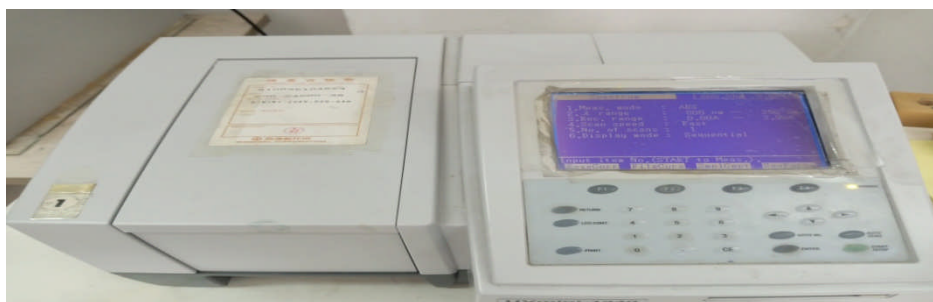
$V$  (l) : volume de la solution.

$m$  (g) : masse de l'adsorbant.

### III.2.2. Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour l'adsorption du méthyle orange est comme suit:

#### 1. Spectrophotométrie (UV-Visible)



#### 2. pH-mètre de marque HANNA

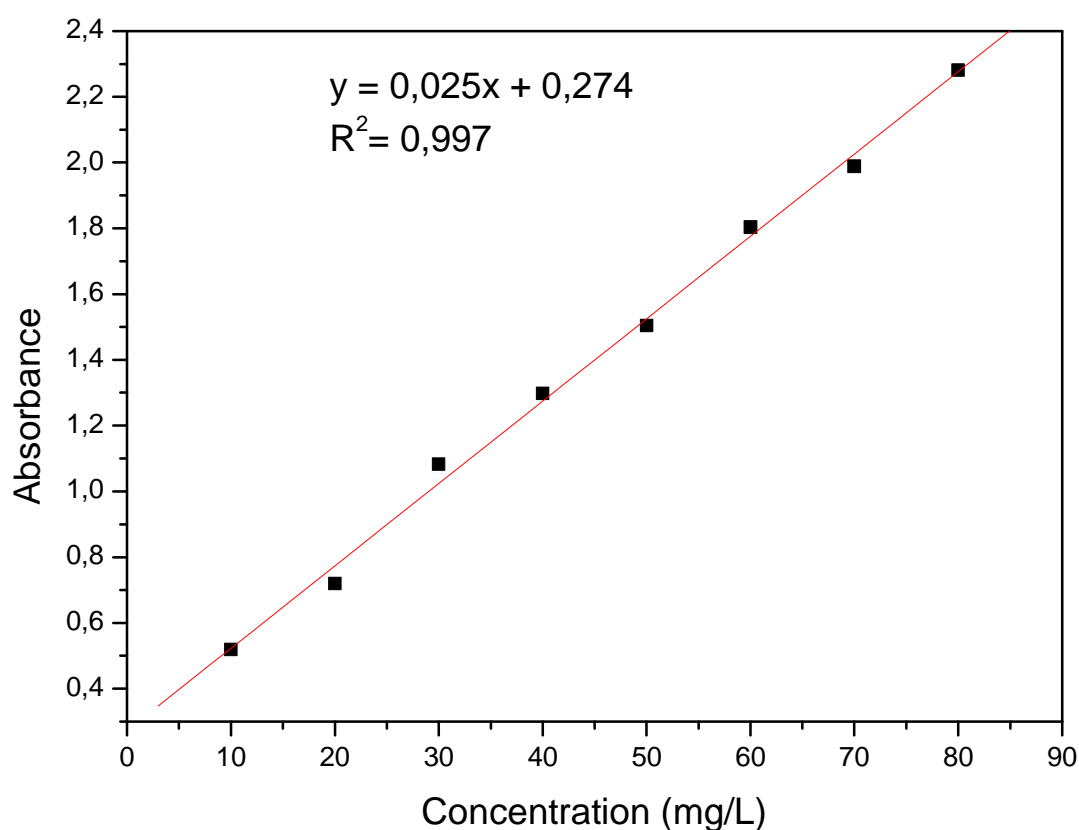


#### 3. Agitateur magnétique (Va et vient)



### III.2.3. Détermination de longueur d'onde d'absorption maximale

Le spectre d'absorbance du méthyle orange a été balayé entre 400 et 800 nm afin de suivre quantitativement sa concentration. Le pic de notre colorant est obtenu à 438 nm. Les différentes absorbances ont été déterminées et une courbe d'étalonnage a été tracée en utilisant des solutions standard variant de 1 à 80 mg.L<sup>-1</sup>. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. La figure (III.2) représente la courbe d'étalonnage de méthyle orange.



**Figure III.2:** Courbe d'étalonnage de méthyle orange.

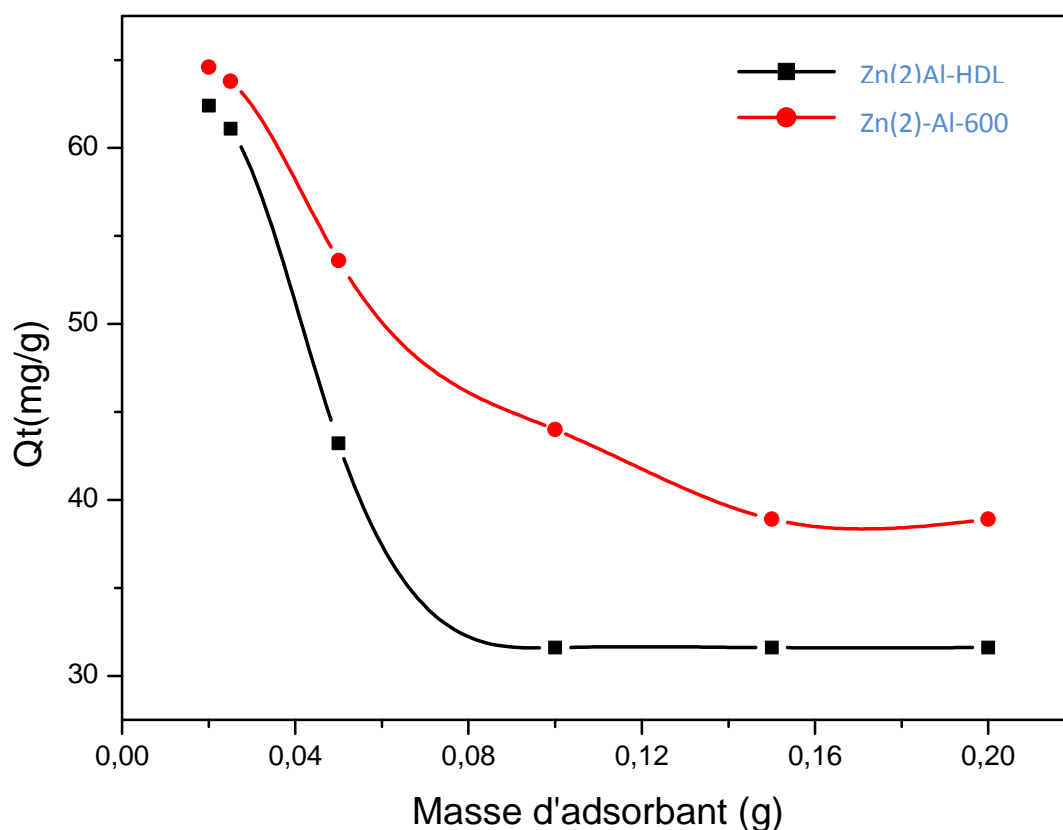
Les données expérimentales rapportées dans la figure III.2 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ( $R^2 = 0,997$ ). La valeur élevée du coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage observée nous permet de considérer que le coefficient d'extinction molaire est constant sur la gamme de concentration étudiée, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations. Ainsi, la concentration en méthyle orange sera déterminée avec une bonne précision.

### III.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du méthyle orange

#### III.3.1. Effet de la quantité d'adsorbant

Afin d'optimiser la masse d'adsorbant pour l'élimination du colorant méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600, une étude a été effectuée avec différentes masses d'adsorbant (0,02, 0,025, 0,05, 0,1, 0,15 et 0,2 g) et les autres paramètres sont maintenus constants ( $C_0 = 100$  mg/l,  $T = 25$  °C,  $V_a = 250$  tr/mn).

Les courbes représentant la variation de la quantité adsorbée du méthyle orange en fonction de la masse d'adsorbant utilisée sont représentées par la figure III.3. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la masse d'adsorbant conduit à la diminution de la capacité d'adsorption, ceci est dû à l'agrégation des particules de l'adsorbant en augmentant sa masse. Cette agrégation engendre une diminution de la surface totale des particules du matériau disponible à l'adsorption du colorant et par conséquent du nombre de sites actifs.



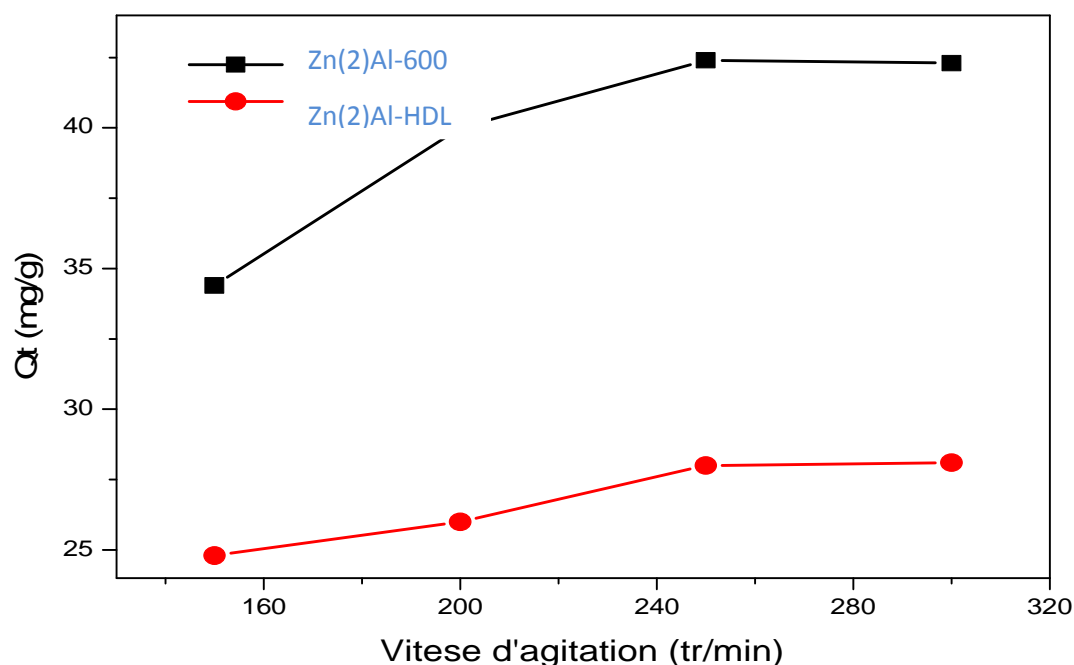
**Figure III.3 :** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ( $C_0 = 100$  mg/l,  $T = 25$  °C,  $V_a = 250$  tr/mn).

### III.3.2. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthyle orange

Dans le cas d'un système solide-liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du méthyle orange sur les deux adsorbants Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600, nous avons réalisé des tests d'adsorption durant lequel nous avons fait varier la vitesse d'agitation entre 150 et 300 tr/min et maintenu les autres paramètres constants ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C).

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

Nous pouvons donc conclure que pour une meilleure adsorption du méthyle orange sur les deux adsorbants, la vitesse optimale d'agitation du mélange réactionnel est de 250 tr/mn.

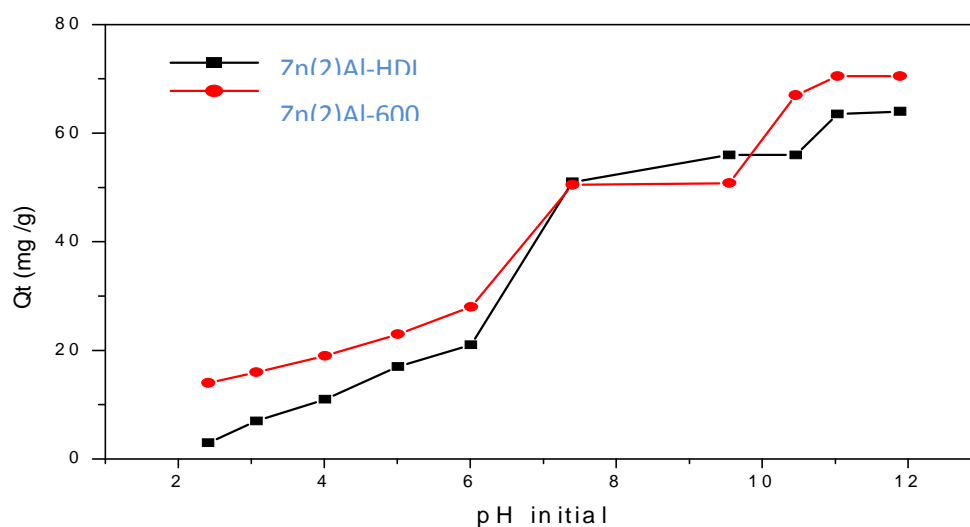


**Figure III.4 :** Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C).

### III. 3.3. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du méthyle d'orange

Le pH est un paramètre important dans toute étude d'adsorption, sa valeur optimum pour la fixation d'un polluant dépend à la fois de la charge de surface de l'adsorbant et de la structure du polluant étudié. Par conséquent, l'adsorption du méthyle orange sur les deux adsorbants a été examinée à différents pH (2, 4, 6, 8 et 10) en maintenant les autres paramètres constants ( $C_0 = 100$  mg/l, masse d'adsorbant = 0.025 g,  $T = 25$  °C,  $V_a = 250$  tr/mn). Le pH est préalablement ajusté par ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) et de la soude (NaOH).

Les variations des quantités adsorbées du méthyle orange en fonction du pH du milieu sont présentées sur la figure III.5. Les résultats obtenus, montrent une forte augmentation de la quantité adsorbée du méthyle orange lorsque le pH de la solution augmente pour les deux matériaux Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600. Cette capacité d'adsorption du colorant méthyle orange pour les deux matériaux est maximale, elle atteint les 64,4 mg/g pour Zn(2)Al-HDL et 70,5 mg/g pour Zn(2)Al-600 pour une valeur de pH initial =12. Dans un milieu acide, on observe une diminution de pourcentage d'adsorption. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions acide ce qui diminue l'interaction des ions du méthyle orange avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation des liaisons entre le colorant et les sites actifs, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions acide et le colorant cationique pour les sites d'adsorption [73, 74].



**Figure III.5 :** Effet du pH sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600 ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C,  $V_a = 250$  tr/mn).

### III. 3.4. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en méthyle orange

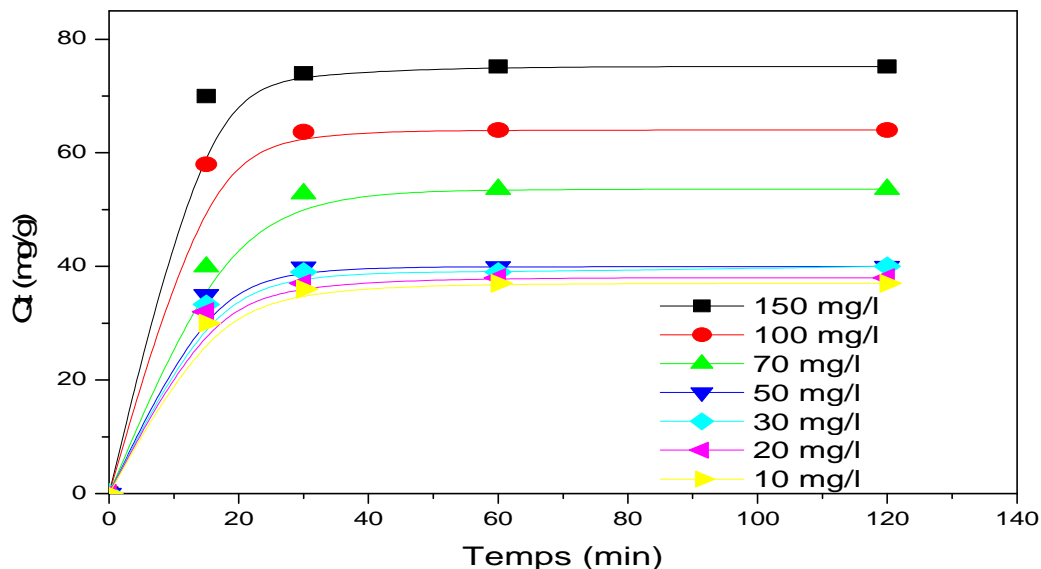
Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de la saturation de l'adsorbant, ainsi d'examiner l'influence de la concentration initiale en méthyle orange sur la capacité d'adsorption, nous avons varié la concentration initiale en méthyle orange de (10 à 100 mg/l) en gardant les autres paramètres constants (masse d'adsorbant = 0,025 g, pH= 7,4, T= 25 °C,  $V_a = 250$  tr/mn).

Les résultats obtenus pour les deux adsorbants (Figures III.6 et III.7) montrent que la cinétique d'adsorption du méthyle orange se fait en deux étapes :

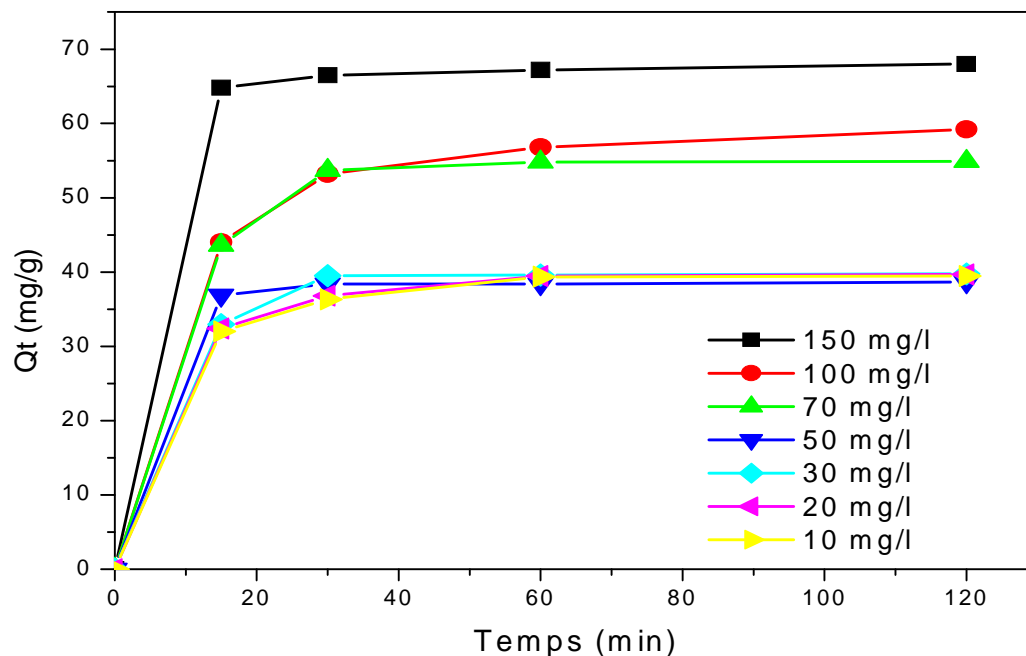
La première étape consiste en une adsorption rapide et qui a lieu en quelques dizaines de minutes. Cette étape d'adsorption correspond à un transfert de molécules de méthyle orange de la phase liquide à la surface de l'adsorbant. Cette adsorption rapide peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface d'adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. Dans la deuxième étape d'adsorption on remarque une régression progressive de la quantité adsorbée dû à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant. Après un certain temps les quantités adsorbées deviennent presque constantes, donc l'équilibre est atteint après un temps de contact de 120 min pour les deux adsorbants.

D'après les résultats obtenus, il apparaît qu'avec l'adsorbant Zn(2)Al-600, il y a une amélioration sur la capacité d'adsorption du colorant. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique de Zn(2)Al-600 après calcination.

Nous remarquons que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du méthyle orange, pour les deux adsorbants. Ce résultat s'explique par le fait qu'aux grandes concentrations initiales en méthyle orange la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité du colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant, sera plus importante. En outre, l'augmentation des concentrations initiales augmente le nombre de collisions entre les molécules du méthyle orange et l'adsorbant [75-77].



**Figure III.6:** Effet de la concentration initiale du méthyle orange et du temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(2)Al-HDL (masse adsorbant = 0,025 g, pH= 7,2,



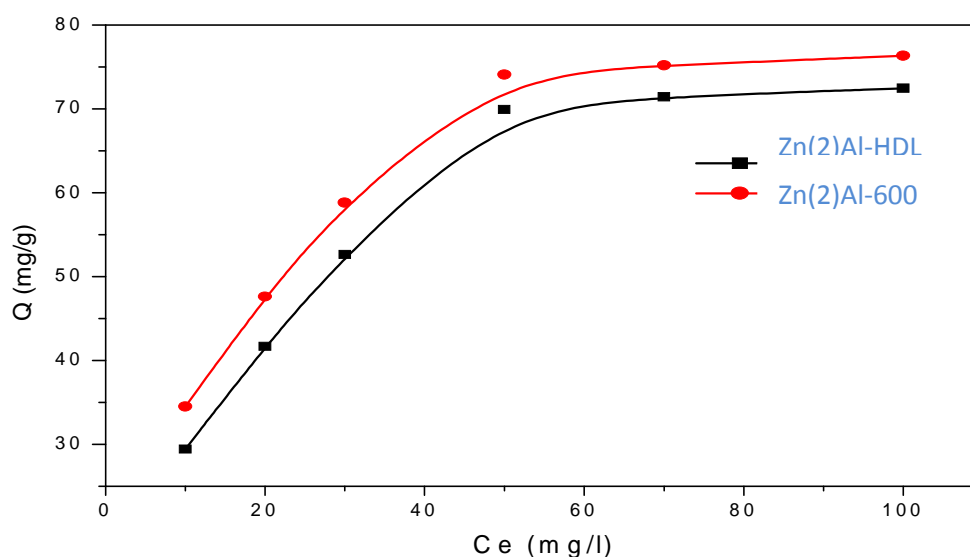
**Figure III.7:** Effet de la concentration initiale du méthyle orange et du temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(2)Al-600 (masse adsorbant = 0,025 g, pH= 7,6, T= 25 °C, Va = 250 tr/mn).

### III.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption pour les deux adsorbants Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600 ont été établies, à température ambiante, en mettant en contact 0,025 g d'adsorbant avec 20 ml d'une solution du méthyle orange à différentes concentrations (10 – 100 mg/l). Les suspensions sont agitées pendant un temps d'équilibre de 120 min et à une vitesse d'agitation de 250 tr/min.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.8, qui illustre l'évolution de la capacité maximale d'adsorption de notre polluant en fonction de la concentration du méthyle orange.

D'après la figure III.8, nous constatons que l'isotherme d'absorption est de type I pour les deux adsorbants. Par conséquent, nous appliquerons les modèles de Langmuir et de Freundlich.



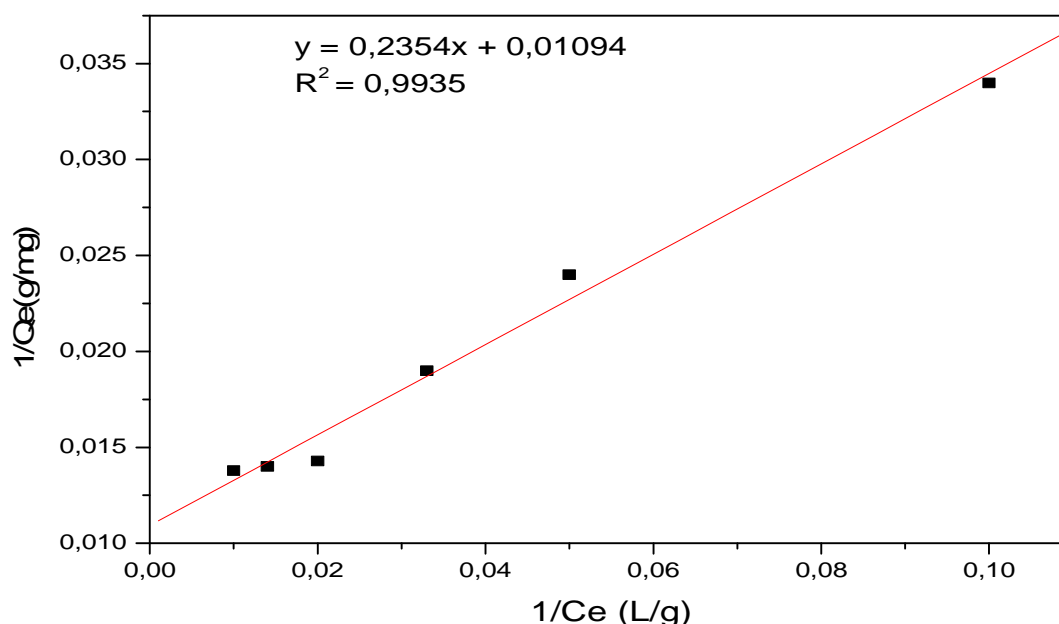
**Figure.III.8:** Isotherme d'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600 (masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C, et  $t = 120$  min).

### III.4.1. Application du modèle de Langmuir

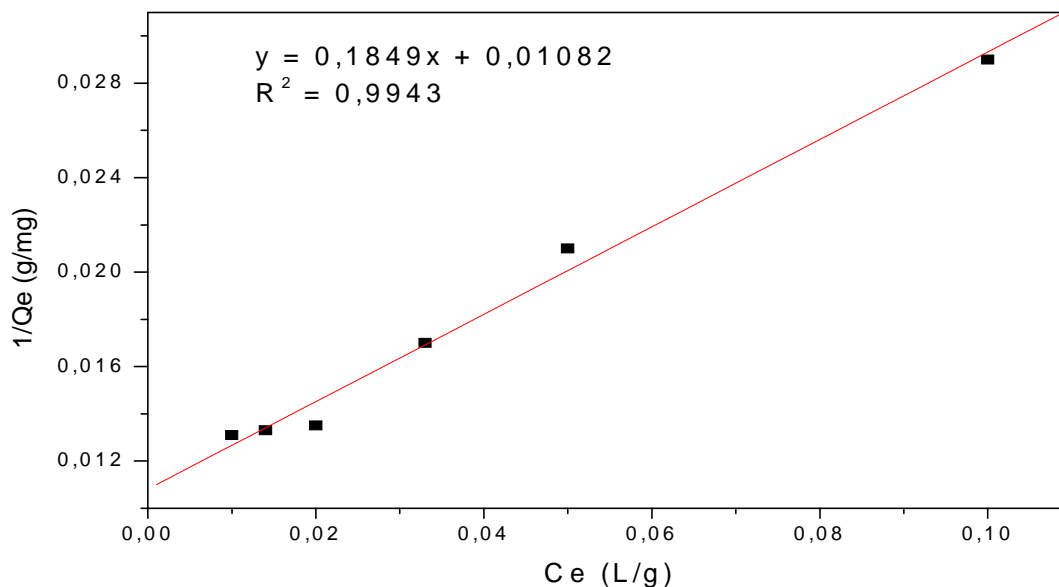
Le modèle de Langmuir est le modèle le plus utilisé pour décrire le processus d'adsorption, il suggère une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques.

En traçant la courbe  $1/Q_e$  en fonction  $1/C_e$  pour Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600, on obtient les courbes représentées par les figures III.9 et III.10, correspondant à l'expression linéaire du modèle de Langmuir.

Les valeurs des paramètres de Langmuir  $Q_m$ ,  $K_L$  et  $R_L$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  sont représentés dans le tableau III.1.



**Figure III.9 :** Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et ( $C_0 = 10-100$  mg/l, masse adsorbant = 0.025 g,  $T = 25$  °C,  $pH = 7,2$ ,  $V_a = 250$  tr/mn).



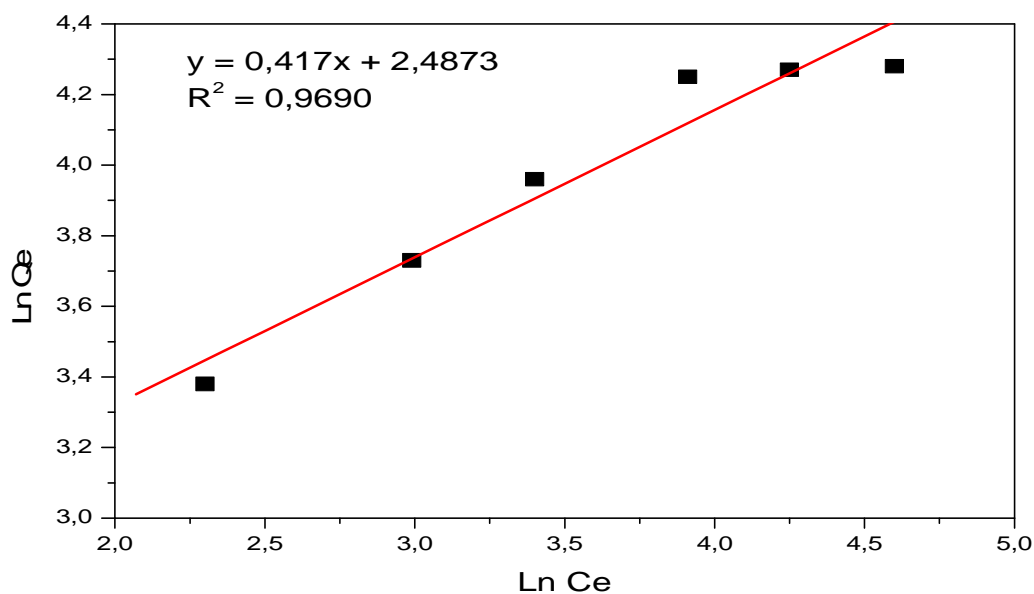
**Figure III.10 :** Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-600 ( $C_0 = 10-100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C,  $pH = 7,6$ ,  $V_a = 250$  tr/mn).

### III.4.2. Application du modèle de Freundlich

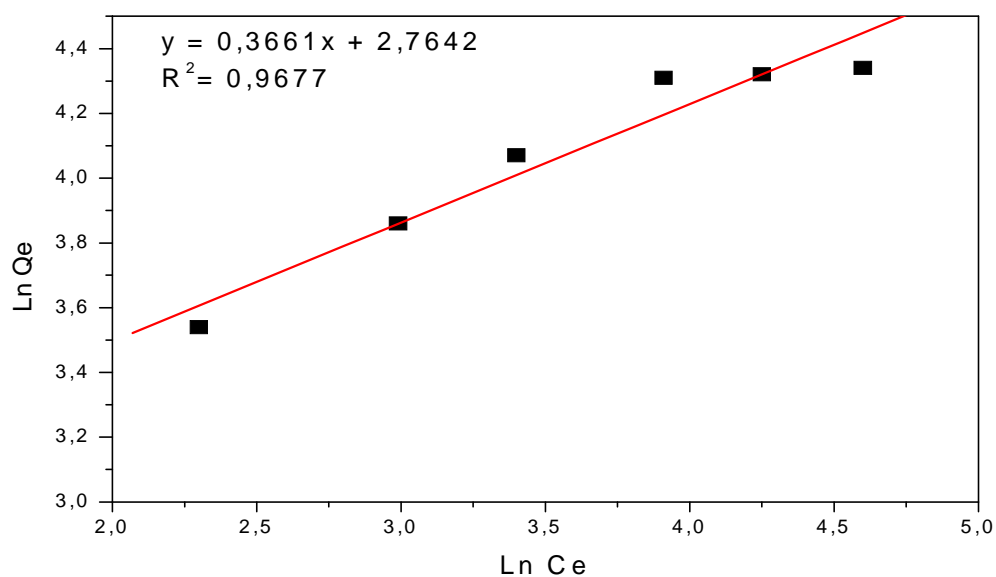
Le modèle de Freundlich suppose que l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes avec formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface.

En traçant la courbe  $\ln Q_e$  en fonction  $\ln C_e$  pour Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600, on obtient les courbes représentées par les figures III.11 et III.12, correspondant à l'expression linéaire du modèle Freundlich.

Les valeurs des paramètres de Freundlich  $K_f$  et  $n$  ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  sont représentés dans le tableau III.1



**Figure III. 11 :** Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et ( $C_0 = 10-100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C, pH= 7,2,  $V_a = 250$  tr/mn).



**Figure III.12 :** Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-600 et ( $C_0 = 10-100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C, pH= 7,6,  $V_a = 250$  tr/mn).

**Tableau III.1** : Paramètres des isothermes de l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600.

Adsorbants	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich		
	$K_L$	$Q_m$ (mg/g)	$R^2$	$R_L$	$n$	$K_f$	$R^2$
Zn(2)Al-HDL	0,0464	91,40	0,9935	0,17	2,40	307,11	0,9690
Zn(2)Al-600	0,0585	92,42	0,9943	0,15	2,76	581,03	0,9677

A la lumière des isothermes illustrées sur les figures III.9, III.10, III.11 et III.12 et des résultats du tableau III.1, on peut conclure que le modèle de Langmuir semble le plus approprié pour décrire le phénomène de fixation des ions du méthyle orange sur les deux adsorbants, cela au regard des valeurs des coefficients de corrélation plus élevés et proches de 1 (0,9935 pour Zn(2)Al-HDL et 0,9943 pour Zn(2)Al-600 et des valeurs  $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ )). La capacité d'adsorption maximale calculée pour le Zn(2)Al-600 est égale à 92,42 mg/g supérieure à celle calculée pour le Zn(2)Al-HDL, ce qui montre que le Zn(2)Al-600 présente la plus grande capacité d'élimination des molécules du méthyle orange par rapport à Zn(2)Al-HDL.

### III.5. Cinétique d'adsorption

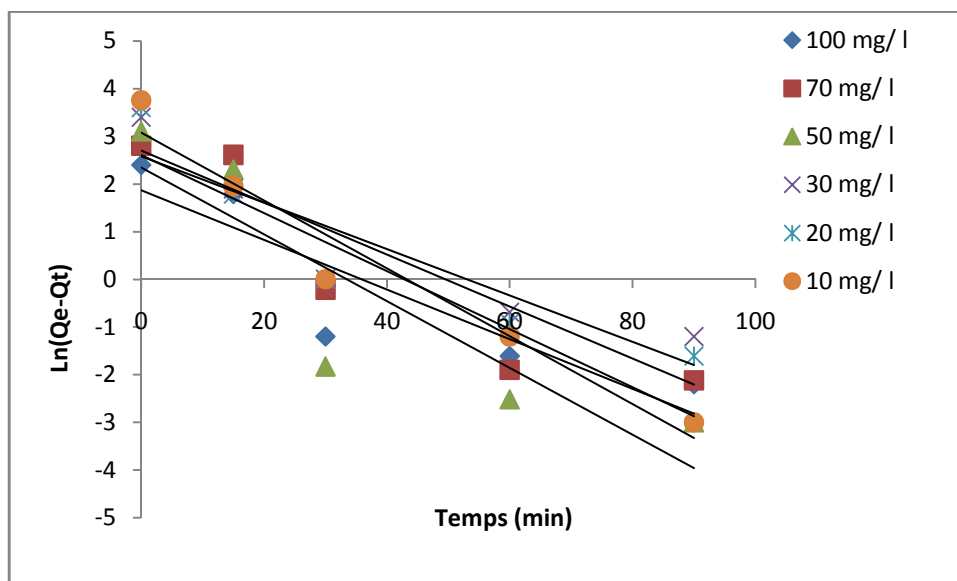
L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600 ont été analysées selon les modèles, du pseudo premier ordre, du second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

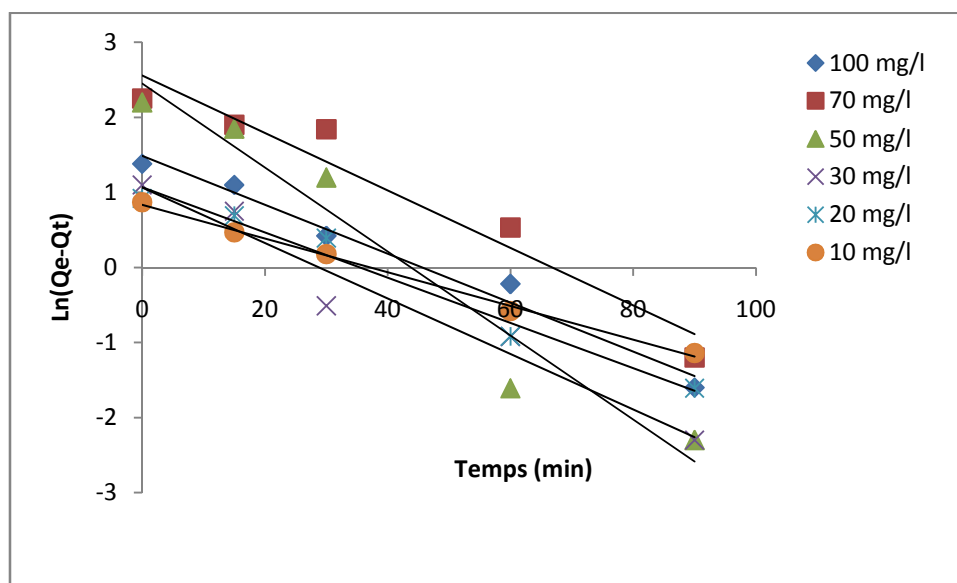
#### III.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre

En appliquant la réaction de la cinétique du pseudo premier ordre et sa forme linéaire établie par Lagergren (1898), la constante de vitesse  $k_1$  et la quantité du méthyle orange fixée à l'équilibre  $Q_e$  peuvent être calculées graphiquement en traçant la courbe  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction de  $t$ .

Les droites obtenues pour les deux adsorbants sont représentées sur les figures III.13 et III.14.



**Figure III.13 :** Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C, pH= 7,2,  $V_a = 250$  tr/mn).

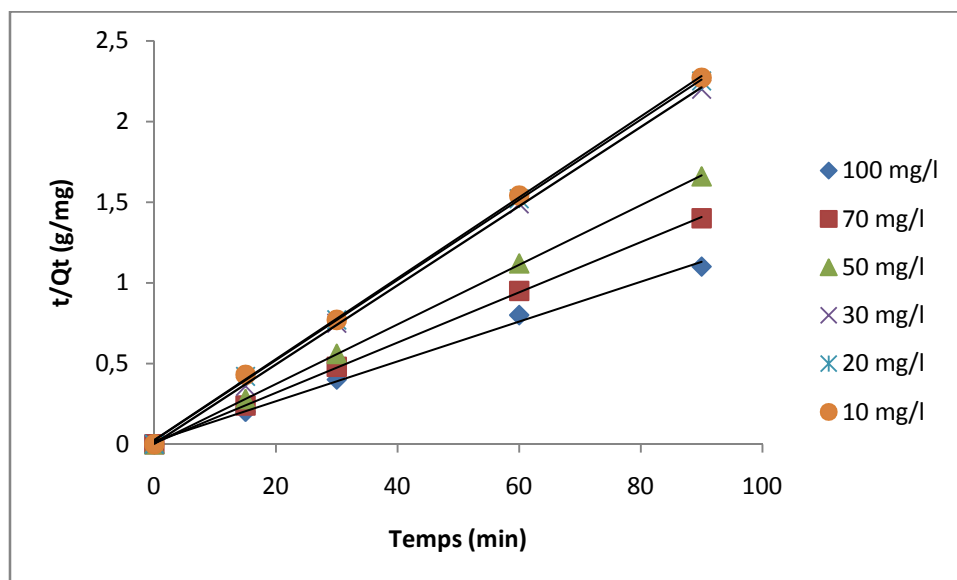


**Figure III.14 :** Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C, pH= 7,6,  $V_a = 250$  tr/mn).

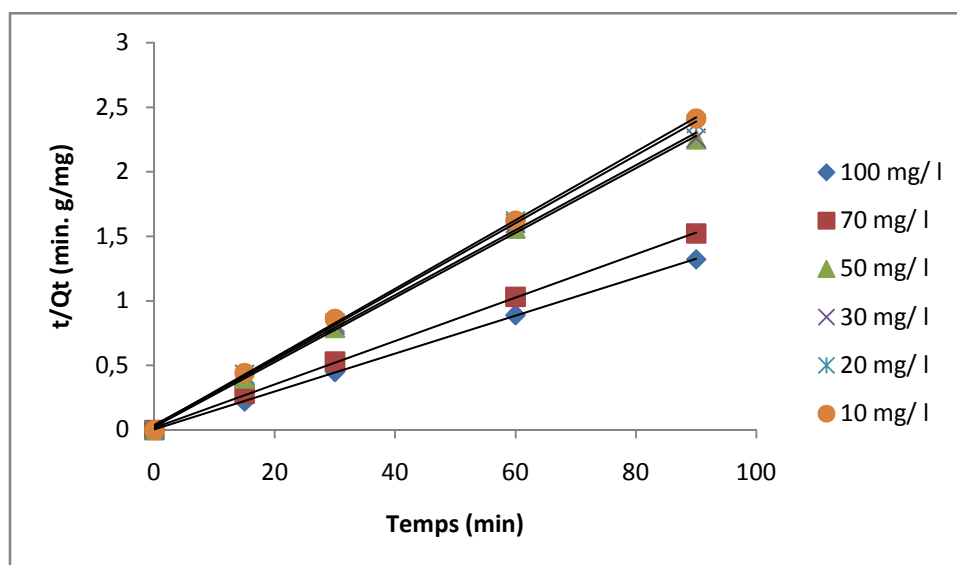
### III.5.2. Cinétique du pseudo second ordre

A partir de l'équation représentative de la cinétique du pseudo second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse  $k_2$  et la quantité du méthyle orange fixée à l'équilibre  $Q_e$  peuvent être calculées graphiquement en traçant la courbe  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ .

Les droites obtenues pour les deux adsorbants sont représentées sur les figures III.15 et III.16.



**Figure 15 :** Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C,  $pH = 7,2$ ,  $V_a = 250$  tr/mn).

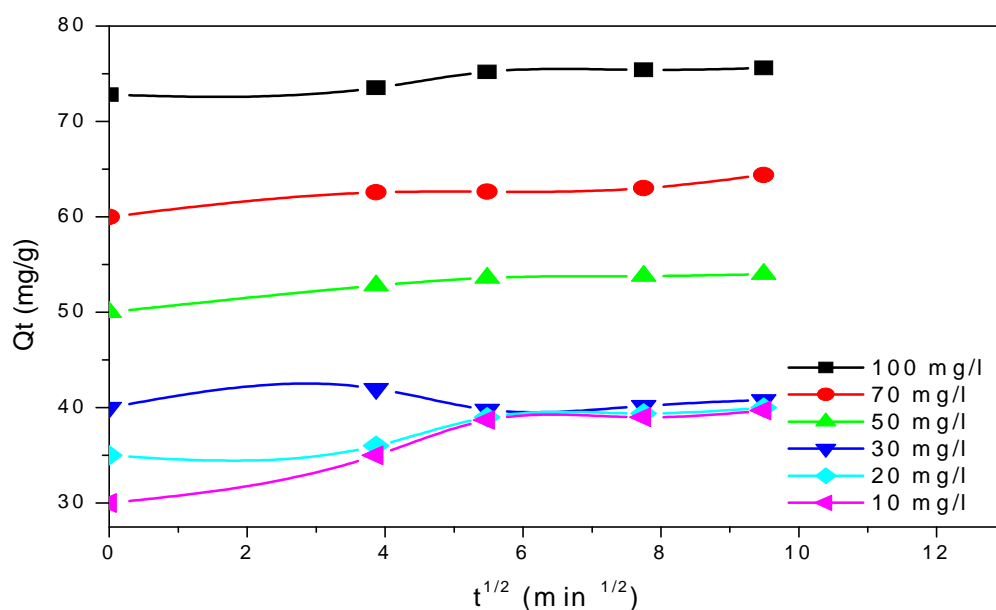


**Figure III.16 :** Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(2)Al-600 ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C,  $pH = 7,6$ ,  $V_a = 250$  tr/mn).

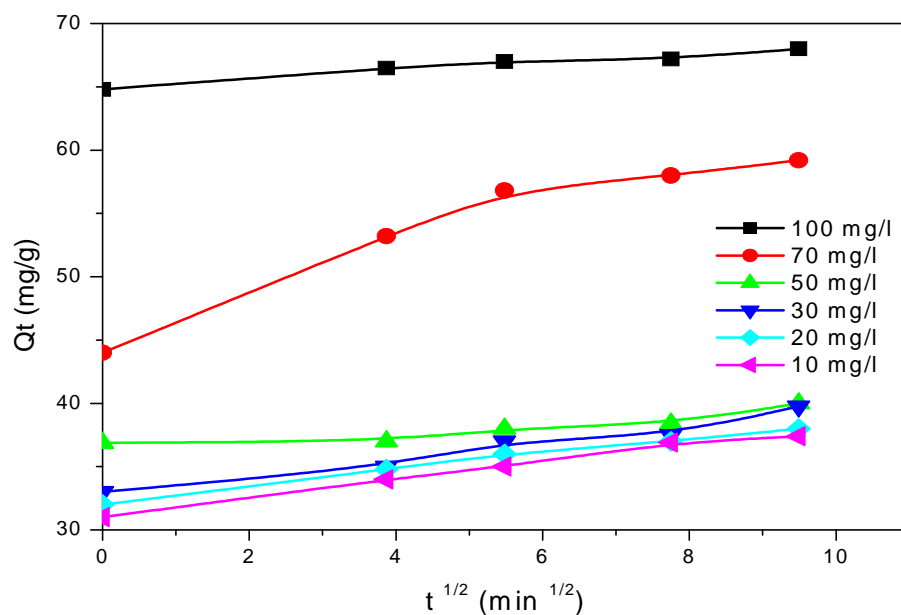
### III.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Afin de déterminer le coefficient de diffusion pour les réactions méthyle orange-HDL et afin de savoir si les adsorptions sont contrôlées par une étape limitante de diffusion ou non, nous avons tracé la variation des quantités fixées en fonction de la racine carrée du temps  $Q_t = f(t^{1/2})$  pour les deux adsorbants (Figures III.17 et III.18).

Le tracé des courbes du modèle de la diffusion intraparticulaire montre que les courbes sont composées de deux parties linéaires séparées. La première, c'est l'étape qui contrôle l'effet de la couche limite, elle est attribuée à la diffusion à la surface externe du matériau. Une fois cette dernière est saturée, les particules du méthyle orange pénètrent dans la surface interne des particules à travers les pores, c'est l'étape qui correspond à la diffusion intraparticulaire.



**Figure III.17 :** Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C,  $pH = 7,2$ ,  $V_a = 250$  tr/mn).



**Figure III.18 :** Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(2)Al-600 ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g,  $T = 25$  °C,  $pH = 7,6$ ,  $V_a = 250$  tr/mn).

Les paramètres cinétiques déterminés (Tableau III.2) à partir des données expérimentales d'adsorption du méthyle orange sur les deux adsorbants indiquent que les valeurs du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) pour le modèle du second ordre présentent une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre pour toutes les concentrations initiales et le processus de la réaction d'adsorption du méthyle orange.

Les constantes de vitesse du pseudo-second ordre diminuent avec l'augmentation des concentrations initiales du méthyle orange. Cela implique que la compétition pour accéder aux sites actifs des adsorbants est plus importante pour des concentrations plus élevées. Raison pour laquelle l'adsorption diminue.

**Tableau III.2** : Paramètres cinétiques de l'adsorption de méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600.

Adsorbants	Concentration initial mg/g		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		Qe, exp (mg/g)
		K1 . 10 <sup>-2</sup> (min <sup>-1</sup> )	Qe, cal (mg/g)	R <sup>2</sup>	K2 . (g/mg. min)	Qe, cal (mg/g)	R <sup>2</sup>	
Zn(2)Al-HDL								
	100	5,206	6,46	0,7993	1,53.10 <sup>-4</sup>	80,906	0,9962	75,6
	70	6,09	13,57	0,8591	0,0356	64,226	0,9998	64,4
	50	7,003	10,39	0,7795	0,1066	54,14	0,9999	54,0
	30	4,864	13,17	0,8366	0,2048	40,82	0,9998	40,8
	20	5,456	14,86	0,9882	0,0265	40,25	0,9996	40,0
	10	7,319	29,75	0,9882	0,0258	39,888	0,9996	39,7
Zn(2)Al-600								
	100	0,0326	4,426	0,9795	0,0696	68,07	0,9999	68,0
	70	0,0383	12,91	0,9436	1,65.10 <sup>-3</sup>	59,56	0,9996	59,2
	50	0,0559	11,59	0,9489	0,0276	39,90	0,9991	40,0
	30	0,0369	2,90	0,9555	0,0160	39,77	0,9980	39,7
	20	0,0301	2,91	0,9769	0,0268	38,08	0,9995	38,0
	10	0,0224	2,31	0,9964	0,0233	37,65	0,9994	37,4

### III. 6. Etude thermodynamique d'adsorption du méthyle orange

Les équations mentionnées ci-après nous ont permis de déterminer les paramètres thermodynamiques à l'équilibre caractérisant le phénomène et la solidité des liaisons adsorbat-adsorbant, tels que l'énergie libre ( $\Delta G^{\circ}$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^{\circ}$ ) et l'entropie d'adsorption ( $\Delta S^{\circ}$ ).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

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

$$Kd = Qe / Ce$$

L'enthalpie standard «  $\Delta H$  » et l'entropie standard «  $\Delta S$  » de l'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln(Kd) = (\Delta S^{\circ} / R) - (\Delta H^{\circ} / RT)$$

R : est la constante des gaz parfaits = 8,314 J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>

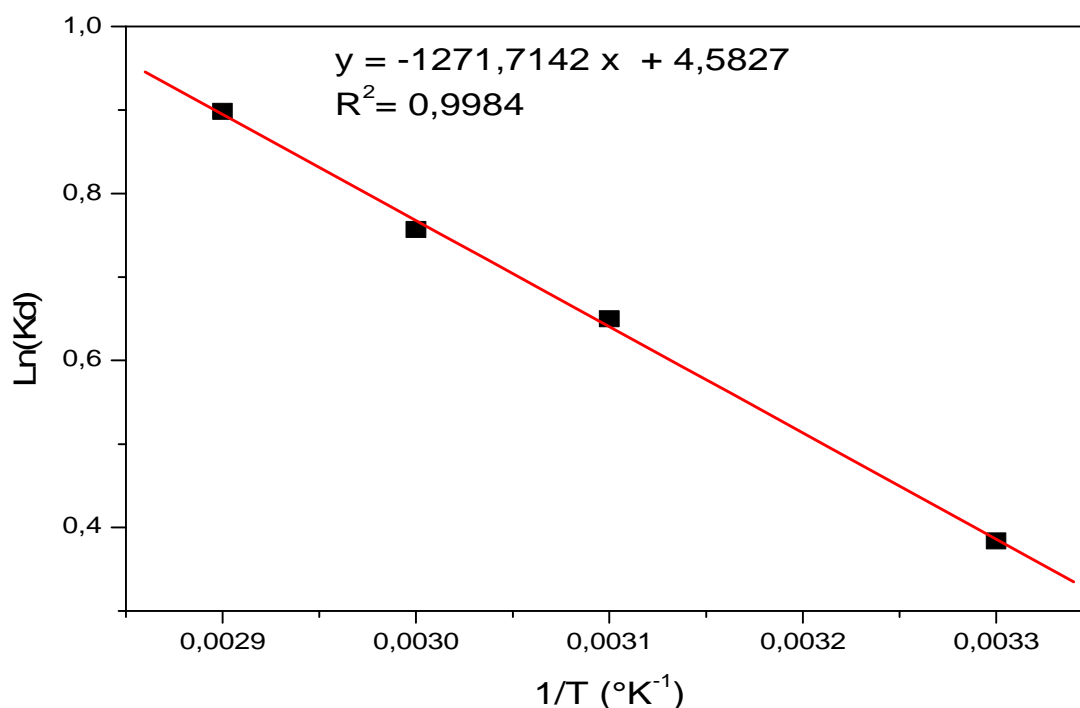
Qe : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

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

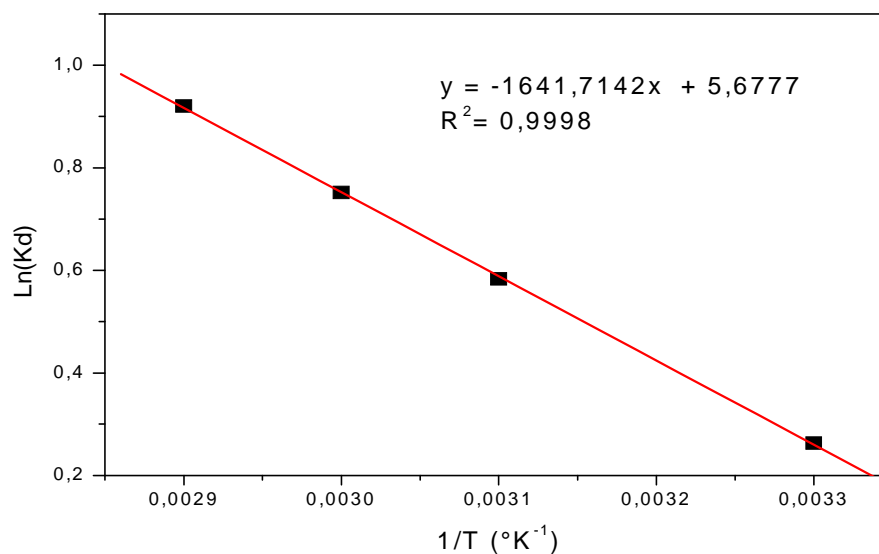
Les grandeurs thermodynamiques sont obtenues à partir du Tracé  $\ln Kd$  en fonction de  $1/T$  (Figure III.19 et Figure III.20), les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.3. Les valeurs positives de la variation de l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  ( $\Delta H^\circ > 0$ ) confirment que le processus d'adsorption du méthyle orange sur les deux adsorbants est endothermique. Ces valeurs sont inférieures à 40 KJ/mole ( $\Delta H^\circ < 40$  KJ/mole). Ce qui provoque le phénomène d'adsorption de nature physique (physisorption) dans lequel les molécules du méthyle orange adsorbées sont liées par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques d'attraction-répulsion de faibles énergies,

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  à différentes températures indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption. La diminution de  $\Delta G^\circ$  avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est plus favorable à basses températures.

La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  indique qu'il y a une diminution de désordre dans le système de solution d'interface solide /soluté pendant le processus d'adsorption.



**Figure III.19:** courbe évolution  $\ln Kd$  en fonction de  $1/T$  pour Zn(2)Al-HDL ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, pH= 7,2,  $V_a = 250$  tr/mn).



**Figure III.20:** courbe  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  por Zn(2)Al-600 ( $C_0 = 100$  mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, pH= 7,6,  $V_a = 250$  tr/mn).

**Tableau III .3:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du méthyle orange

Adsorbants	Température (°K)	Qe (mg/g)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol)
Zn(2)Al-HDL	298		-0,754	10,57	0,038
	313		-1,324		
	323		-1,704		
	343		-2,464		
Zn(2)Al-600	Température (°K)	Qe (mg/g)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol)
	298		-0,356	13,65	0,047
	313		-1,061		
	323		-1,531		
343		-2,471			

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption du méthyle orange sur les matériaux Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600. Afin d'évaluer les performances d'adsorption du méthyle orange une étude paramétrique a été effectuée. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend essentiellement de la masse d'adsorbant mise en contact et de la concentration initiale en colorant. La masse optimale est de 0,025 g tandis que la concentration initiale optimale est de 100 mg/l.

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du méthyle orange sur les deux matériaux, une modélisation des données cinétiques a été réalisée par l'application de modèles d'ordre 1, d'ordre 2 et la diffusion intraparticulaire. D'après cette étude la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600 est d'ordre 2.

Les résultats expérimentaux de l'équilibre d'adsorption ont été confrontés aux modèles de Freundlich et Langmuir. Nous avons constaté que l'isotherme d'absorption est de type I pour les deux adsorbants et aussi le modèle de Langmuir semble le plus approprié pour décrire le phénomène de fixation des ions du méthyle orange sur les deux adsorbants. L'étude thermodynamique a permis de conclure que l'adsorption du méthyle orange est endothermique, le processus d'adsorption est spontané et le désordre dans le système de solution adsorbant / adsorbat pendant le processus d'adsorption diminue.

## Conclusion générale

ce présent travail a pour objectif la synthèse des hydrotalcites Zn(2)Al-HDL non calcinées et calcinées. Les matériaux ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation et caractérisées par différentes techniques d'analyses ensuite appliquées comme adsorbants pour l'élimination des colorants toxiques pour l'environnement. Les conclusions tirés à partir des résultats de cette étude sont les suivantes :

Le matériau Zn(2)Al-HDL a été préparé par la méthode de co-précipitation à partir de sels métalliques divalents et trivalents à pH basique constant égal à 12, dont le rapport molaire égal à 2. Ainsi, ce solide a été calciné à 600°C avec une vitesse de 5°C.

Les échantillons obtenus ont été caractérisé par différentes technique physico-chimiques (SAA, BET, DRX, FTIR et MEB). Les résultats de caractérisation sont comme suit :

- L'analyse chimique par adsorption atomique a confirmé que le rapport molaire est proche de la valeur théorique. Ce rapport est idéal pour une bonne cristallisation de la phase hydrotalcite.
- La caractérisation IRTF montre que le matériau étudié présente un spectre identique à toutes les phases de type hydrotalcite.
- L'analyse structurale par diffraction des rayons X, confirme l'obtention de la structure hydrtalcite par la présence des pics caractéristiques de la raie qui correspond à l'espace inter-feuillet et celle qui représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. Après traitement thermique, le diffractogramme de rayons X de l'échantillon Zn(2)Al-600, montre la formation d'oxyde mixte.

L'étude expérimentale de l'adsorption du colorant méthyle orange sur l'hydrotalcite de type Zn(2)Al-HT calciné et non calciné ont été suivis en fonction des facteurs physico-chimiques tels que: le temps de contact, le pH initial, la masse de l'adsorbant, la concentration initiales et la vitesse d'agitation. Les résultats de cette élimination ont montré que :

- Le temps de contact nécessaire pour une capacité d'adsorption maximale est de 25 min.
- La quantité de colorant dsorbée augmente légèrement avec l'augmentation de la température .
- La vitesse d'agitation pour une meilleure adsorption est de 250 tours / min.
- La masse d'adsorbant pour une capacité d'adsorption maximale est de 0,025g.
- La quantité de méthyle orange fixé sur l'HDL augmente avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant.

L'étude de l'équilibre d'adsorption a été effectuée en variant la concentration initiale en méthyle orange entre 10 et 100 mg/l. L'application des modèles linéaires de Langmuir et Freundlich à l'équilibre d'adsorption a conduit aux résultats suivants:

- Le modèle de Langmuir décrit mieux que le modèle de Freundlich pour les adsorbants Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al 600.

L'étude de la cinétique d'adsorption du méthyle orange a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet, on a appliqué deux modèles cinétiques, le modèle de Lagergren du 1er ordre et du 2ème ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes on peut conclure :

- La cinétique de la réaction d'adsorption du méthyle orange est du second ordre pour les deux matériaux étudiés à savoir Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600.

Les résultats de l'étude thermodynamique montre que la réaction d'adsorption est spontanée et endothermique .

En somme , les résultats obtenus dans ce travail ont montré que le matériau Zn(2)-Al-600 calciné présente un pouvoir adsorbant intéressant pour l'élimination des colorants plus que le matériau Zn(2)Al-HDL.

## **Perspectives**

Afin d'améliorer les performances de ce procédé d'adsorption, nous proposons :

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

---

## Références bibliographiques

- [1] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [2] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31, 385-427 (1980).
- [3] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14, 1880-1886 (1998).
- [4] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, *springer-Verlag, Berlin*, p. 37-90 (1989).
- [5] M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44, 646-653(2013).
- [6] L. Yu, Y-M Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering* 2, 220-229 (2014).
- [7] H.-L. SONG, F.-P. JIAO, X.-Y. JIANG, J.-G YU, X.-Q. CHEN, S.-L. DU, Removal of vanadate anion by calcined Mg/Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide in aqueous solution. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23, 3337- 3345 (2013).
- [8] Ho Y. S., Wasse D. A. J, Forster C. F, Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Env. Tech.* 1771-77 (1996).
- [9] Y. S. Ho, G. McKay, Kinetic model for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76: 183-191 (1998).
- [10] Tóth, Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. *J. Journal of Colloid and Interface Science* 163, 299 (1994).
- [11] Z.Liu, R.Ma, Y. Ebina, N. Iyi, Kazunori Takada, and Takayoshi Sasaki, General Synthesis and Delamination of Highly Crystalline Transition- Metal-Bearing Layered Double Hydroxides. *Langmuir*, 23 (2): 861–867 (2007).
- [12] Y.S. Ho, G. Mc Kay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34: 451-465 (1999).
- [13] Crini, C., Peindy, H.N., Gimbert, F. Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.* 53: 97–110 (2007).

- [14] Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R. and Mendoza-Barron, J. Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62, 64-67 (1995).
- [15] T.K. Sen, S. Afroze and H.M. Ang. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of pinus radiate. *Water Air Soil Pollut.* 218: 499–515 (2011).
- [16] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur,- Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, p1-8 (2003).
- [17] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [18] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO<sub>2</sub> / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007).
- [19] S.A. Theofanidis, V.V. Galvita, H. Poelman, G.B. Marin, Enhanced carbon-resistant dry reforming Fe-Ni catalyst: role of Fe, *ACS Catalysis*, 5,3028-3039 (2015).
- [20] K.D. Dewoolkar, P.D. Vaidya, Tailored hydrotalcite-based hybrid materials for hydrogen production via sorption-enhanced steam reforming of ethanol, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41,6094-6106 (2016).
- [21] E. Manasse , Rocceeritree e di adendellacollezioneeissel, *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.* 24: 9-2 (1915).
- [22] Allmann, R. The crystal structure of pyroaurite , *Acta Cryst. B* 24,972-977 (1968).
- [23] H.F.W.Taylor ,Crystal structures of some double hydroxide minerals *Miner.Mag.* 39: 377 (1973).
- [24] Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi , K. Takada, and T. Sasaki. General Synthesis and Delimitation of Highly Crystalline Transition-Metal-Bearing Layered Double Hydroxides. *Langmuir*, 23 (2): 861–867 (2007).
- [25] Miyata S., Kumura T , Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their Physico-chemical properties. *Chem. Lett.* 8: 843-848 (1973).
- [26] A. Tsyganok, Dry reforming of methane over supported noble metals: a novel approach to preparing catalysts, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 493-498. *Appl. Catal A, Gen.* 311-164 (2006).

- [27] N. Aider,, F. Touahra, F.Bali, B. Djebbari, D. Lerari, K. Bachari, D.Halliche, 2018. 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).
- [28] F- Cavani, F-Trifiro, A-Vaccari, Hydrotalcite type anionique clays: Préparation, propriétés and applications. *Today* 11, 173- 301 (1991).
- [29] 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).
- [30] B.E. Prasad, P.V. Kamath, K. Vijayamohanan, Anion exchange reaction potentials as approximate estimates of the relative thermodynamic stabilities of Mg/Al layered double hydroxides containing different anions, *Langmuir*, 27, 13539-13543 (2011).
- [31] 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 (2009).
- [32] B. Djebbari, V.M. Gonzalez-Delacruz, D. Halliche, K. Bachari, A. Saadi, A. Caballero, J.P. Holgado, O. Cherifi, Erratum to: Promoting effect of Ce and Mg cations in Ni/Al catalysts prepared from hydrotalcites for the dry reforming of methane, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 111 , 817-817 (2014).
- [33] F. Touahra, M. Sehailia, W. Ketir, K. Bachari, R. Chebout, M. Trari, O. Cherifi, D. Halliche, Effect of the Ni/Al ratio of hydrotalcite-type catalysts on their performance in the methane dry reforming process, *Applied Petrochemical Research*, 6 , 1-13 (2015).
- [34] 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).
- [35] W.T. Reichle, Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals, *Journal of Catalysis*, 94 , 547-557 (1985).
- [36] H. Caldararu, 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).

- [37] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita. Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation. *Journal of Solid State Chemistry*, 162: 52-62 (2001).
- [38] M. del Arco, D. Carriazo, S. Gutiérrez, C. Martion, V. Rives. Synthesis and Characterization of New Mg<sub>2</sub>Al-Paratungstate Layered Double Hydroxides. *Inorg. Chem.* 43: 375-384 (2004).
- [39] J. A. M. Correa, in: M. Pecchio, F. R. D. Andrade, L. Z. D'Agostino, H. Kahn, L. M. Sant' Agostino, M. M. M. L. Tassinari (Eds.), (2004) *Applied Mineralogy Proceedings*, 1, ICAM-BR, Sao Paulo, Brazil, 399 (2004).
- [40] S. Miyata. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays and Clay Minerals*. 31: 305-311 (1983).
- [41] T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites. Structure and Texture†, *Langmuir*, 12, 189-192 (1996).
- [42] M. Khaldi, A. Ennaqadi, J.P. Besse. Synthesis and characterization of seleniate-containing layered double hydroxides. *Annales de Chimie Science des Matériaux* 25: 27-30 (2000).
- [43] N. Aider, A. Smuszkiewicz, E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, Rosa M. Martín-Aranda, Dj. Halliche, S. Menad, Amino-grafted SBA-15 Material as Dual acid-base Catalyst for the Synthesis of Coumarin Derivatives. *Catalysis Today* 227, 215-222 (2014).
- [44] A. Schutz, and P. Biloen. Interlamellar chemistry of hydrotalcites. I. Polymerization of silicate anions. *Journal of Solid State Chemistry*, 68: 360-368 (1987).
- [45] F. Touahra, M. Sehalia, Dj. Halliche, Kh. Bachari, A. Saadi, O. Cherifi. (MnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-NiAl nanoparticles as smart carbon resistant catalysts for the production of syngas by means of CO<sub>2</sub> reforming of methane: Advocating the role of concurrent carbothermic redox looping in the elimination of coke. *International journal of hydrogen energy* 41: 21140-21156 (2016).
- [46] Abelló S., Vijaya-Shankar D., Pérez-Ramírez J. Stability, reutilization, and scalability of activated hydrotalcites in aldol condensation *Applied Catalysis A*, 342: 119 (2008).
- [47] Y. You, G.F. Vance, H. Zhao, Selenium Adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science* 20: 13-25 (2001).

- [48] El-Naas M. H., S. Al-Zuhair and M. Abu Alhaija. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 162: 997–1005 (2010).
- [49] M.Khitous, Z. Salem, Dj. Halliche. Effect of interlayer anions on chromium removal using Mg-Al layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Separation Science and Engineering* 50 (16) : 2458- 2466 (2015).
- [50] A.Ahmed Ali Ahmed, Z.Abidin Talib, M-Z bin Hussein, A.Zakaria. Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn–Al layered double hydroxide. *Journal of Alloys and Compounds* 539: 154–160 (2012).
- [51] U. Costantino. Layered doubles hydroxides and their intercalation compounds in photochemistry and medicinal chemistry", in: —Layered Double Hydroxides, present and future (Rives V.), Eds. NY: Nova Science Publisher, New-York, 383-411 (2001).
- [52] J. M. Fernandez, M. A Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives . The effect of Iron on the crystalline phase formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites. *Journal of Materials Chemistry*, 8: 2507-2514 (1998).
- [53] M. Del Arco, E. Cebadera, S. Gutierrez, C. Martin, M.J. Montero, V. Rives, J. Rocha, M. A. Sevilla. Mg- Al layered double hydroxides with intercalated Indomethacin: Synthesis, characterization, and pharmacological study. *Journal of pharmaceutical Sciences*, 93: 1649-1658 (2004).
- [54] 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).
- [55] 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).
- [56]. Marinho, B. A.; Djellabi, R.; Cristóvão, R. O.; Loureiro, J. M.; Boaventura, R. A.; Dias, M. M.; Lopes, J. C. B.; Vilar, V. J., Intensification of heterogeneous TiO<sub>2</sub> photocatalysis using an innovative micro–meso-structured-reactor for Cr (VI) reduction under simulated solar light. *Chemical Engineering Journal* , 318, 76-88 (2017).
- [57]. Hammami, S.; Bellakhal, N.; Oturan, N.; Oturan, M. A.; Dachraoui, M., Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere* 73 (5), 678-684 (2008).
- [58] «Méthylorange», Fiche de données de sécurité (2015).

- [59] S. HAMMAMI, « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat, universités Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [60] SYNDICAT NATIONAL DES PRODUCTEURS D'ADDITIFS ALIMENTAIRES, « Les additifs autorisés dans les produits alimentaires », Edition Alimentation Humaine (1996).
- [61] C. ARDEN, M.N. ARDEN, « Guide des additifs alimentaires », Edition de Vecchi, (1988).
- [62] J.M. BARROSO, « Etablissement des critères de pureté spécifiques pour les colorants pouvant être utilisés dans les denrées alimentaires », Journal Officiel de l'Union Européenne (2008).
- [63] F.Z. SAIDI, « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée », mémoire de magister en chimie, université de Tlemcen (2013).
- [64] R. FGHIRE, H. ELBOUHALI, M. ESSHAIMI, KHOUHADDO, « Caractérisation d'un colorant naturel », Mémoire de la licence professionnelle, université de Marrakech (Maroc) (2006).
- [65] N. BOUCHERIT, « Traitement des colorants textiles par procédés de couplage: Fentonenzyme, thèse de doctorat en sciences, université de Tizi-Ouzou (2016).
- [66] A. BABUPONNUSAMI, K. MUTHUKUMAR, « A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater », Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 557-572 (2014).
- [67] 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).
- [68] Z. Yu, D. Chen, M. Rønning, T. Vralstad, E. Ochoa- Fernandez, A. Holmen. Large-scale synthesis of carbon nanofibers on Ni–Fe–Al hydrotalcite derived catalysts I. Preparation and characterization of the Ni–Fe–Al hydrotalcites and their derived catalysts, Applied Catalysis A: General 338: 136–146 (2008).
- [69] D.Wan, Y. Liub, S. Xiao, J. Chen, J. Zhang. Uptake fluoride from water by caclined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 469: 307–314 (2015).
- [70] X. Liu, X. Zhao, Y. Zhu, F. Zhang. Experimental and theoretical investigation into the elimination of organic pollutants from solution by layered double hydroxides; Applied Catalysis B: Environmental 140– 141: 241– 248 (2013).

- [71] N. Aider., F. Touahra, F.Bali, B. Djebbari, D. Lerari, K. Bachari, D.Halliche, 2018. 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).
- [72] I.Grcic, D. Vurjevic, N .Koprivance, *chemical Engineering* ,157, 35-44 (2010).
- [73] R. Ahmad, R. Kumar. Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.* 257 , 1628-1633 (2010).
- [74] Z. Y. Zhang, I. M. O'Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. Comparative study on adsorption of tow cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crops Prod.* 42,41- 49 (2013) .
- [75] R. Liu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination* 268: 111-116 (2011).
- [76] Zhiqing Tong, Pei Zheng, Bo Bai, Honglun Wang and Yourui Suo. (2016) Adsorption Performance of Methyl Violet via Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Porous Hollow Carbonaceous Microspheres and Its Effective Regeneration through a Fenton-Like Reaction, *Catalysts*, 6, 58.
- [77] L.R. Bonetto, F Ferrarini, C. De Marco, J.S. Crespo, Regis Guegan, M Giovanela. (2015) Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent, *Journal of Water Process Engineering, Elsevier*, 6: 11-20.

## Introduction

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

Dans cette partie, nous avons donné un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques à savoir: l'analyse chimique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la surface spécifique est déterminée par la méthode Brunauer, Emmett et teller (BET), la microscopie électronique à balayage et spectrophotométrie UV-Visible.

### 1. Réactifs utilisés

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

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

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de zinc	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck		98,0	10
Nitrates d'aluminium nanohydraté	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	375,13	98,3	28,48
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	40,00	99,0	4

## 2. Caractérisations physico-chimiques des HDL

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

### 2.1. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

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

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

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

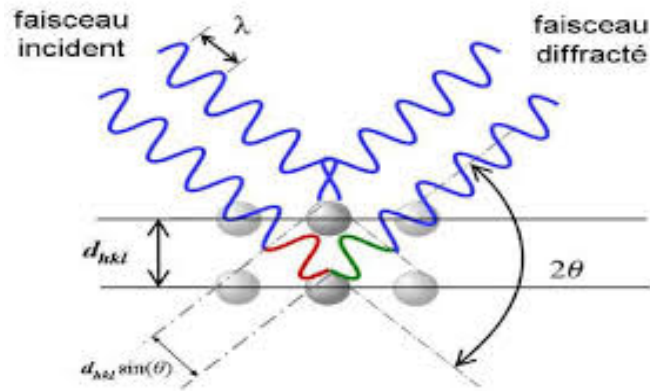
## **2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

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

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

## **2.3. Diffraction par rayon X (DRX)**

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



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

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

La technique de spectroscopie à infra-rouge est très utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge. Elle permet ainsi d'obtenir facilement des informations sur les propriétés superficielles de l'échantillon. Pour ce faire, l'échantillon est pastillé dans du KBr puis placé sur un porte-échantillon que l'on introduit dans l'appareil pour analyse. L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée, à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier IRAffinity-1S.

## 2. 5. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote (BET)

La surface spécifique représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote. Après un dégazage destiné à éliminer les molécules déjà adsorbées sur la surface du catalyseur, un flux gazeux constitué d'azote est envoyé à pression atmosphérique sur l'échantillon. Les molécules d'azote adsorbées sont donc continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été obtenues à l'aide d'un appareil **Micromeritics ASAP 2020**.

La détermination de la surface spécifique s'effectue en utilisant la méthode dite BET (Brunauer-Emmet-Teller). Le calcul de la surface spécifique des échantillons peut être réalisé au moyen de l'équation BET [4]:

$$\frac{P/P^0}{V(1-P/P^0)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} + \frac{C_{\text{BET}} - 1}{V_{\text{mono}} \cdot C_{\text{BET}}} \cdot \frac{P}{P^0}$$

**P:** Pression d'équilibre d'adsorption.

**V**: Volume adsorbé à une pression  $P$  et une température  $T$ .

**$P^0$** : Pression de vapeur du gaz à la température  $T$ .

**$V_{\text{mono}}$** : Volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche.

**$C_{\text{BET}}$** : Constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

En portant  $P/V$  ( $P_0 - P$ ) en fonction de  $P/P^0$ , on obtient une droite où la connaissance de la pente et de l'ordonnée à l'origine permet de calculer  $V_m$  ( $P/P^0$  doit être compris entre 0.05 et 0.35). La valeur de  $V_m$  est directement proportionnelle à la surface spécifique.

$$S = \sigma \cdot (V_m N / V_M)$$

**S** : Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

**$V_m$**  : Volume de la monocouche par gramme de solide.

**$V_M$**  : Volume molaire de l'adsorbant.

**N** : Nombre d'Avogadro.

**$\sigma$**  : Surface occupée par une molécule d'adsorbant ( $\sigma = 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  pour  $\text{N}_2$  à 77 K).

## 2.6. Spectrophotométrie UV-Visible

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

$$A = \log I_0 / I$$

**$I_0 / I$**  : 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.

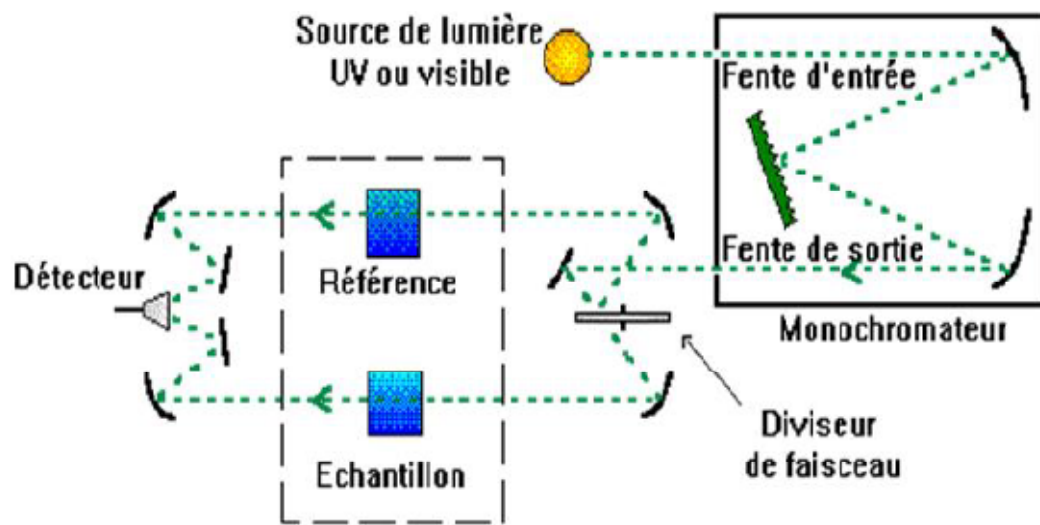
$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

**$\epsilon$**  : 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 4 :** Schéma du spectromètre UV-Visible.

## Résumé

Pour remédier au problème de pollution des colorants organiques, les méthodes physico chimiques ont toujours été considérées comme une alternative propre et peu productrice de déchets.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant méthyle orange du fait de sa toxicité et de sa très large utilisation, sur les hydroxydes doubles lamellaires HDL choisis comme matériaux sorbant à faible coût pour l'élimination des colorants présents dans les eaux.

Dans la première partie, le matériau Zn-Al-HDL a été synthétisé par la méthode de co-précipitation à pH basique constant dont le rapport molaire égale à 2. Ainsi, ce solide a été calciné à 600°C avec une vitesse de 5°C. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différente technique physico-chimique tel que: ( DRX, BET, SAA, FTIR et MEB ).

La deuxième partie est consacrée à l'élimination du colorant méthyle orange par adsorption. Afin d'optimiser les performances de l'adsorption du méthyle orange, l'effet des différents paramètres opératoires, a été investigué. Les résultats expérimentaux ont été appliqués aux modèles de Freundlich et Langmuir. Des études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées pour déterminer l'ordre de la réaction et la nature exothermique du mécanisme.

**Mots clés :** HDL; Co-précipitation; Méthyle orange; Adsorption; Pollution.

## Abstract

To remedy the problem of pollution from organic dyes, physico-chemical methods have always been considered as a clean and low-waste alternative.

In this context, we are interested in the study of the adsorption of the methyl orange dye because of its toxicity and its very wide use, on HDL double lamellar hydroxides chosen as low-cost sorbent materials for the elimination of dyes present in water.

In the first part, the Zn-Al-HDL material was synthesized by the co-precipitation method at constant basic pH with a molar ratio equal to 2. Thus, this solid was calcined at 600 ° C with a speed of 5 ° C. The samples obtained were characterized by different physicochemical technique such as: (DRX, BET, SAA, FTIR and MEB).

The second part is devoted to the removal of the methyl orange dye by adsorption. In order to optimize the performance of the adsorption of methyl orange, the effect of the various operating parameters was investigated. The experimental results were applied to the models of Freundlich and Langmuir. Kinetic and thermodynamic studies have been performed to determine the order of the reaction and the exothermic nature of the mechanism.

**Keywords:** HDL; Co-precipitation; Methyl orange; Adsorption; Pollution.