

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 de Chimie



Domaine : **Science de la matière**
Filière : **Chimie**
Spécialité : **Chimie Physique**

Mémoire de Master

Thème

**ETUDE DE LA CINETIQUE DE L'ADSORPTION DU
METHYLE ORANGE SUR UN ADSORBANT ZnAl-HDL**

Présenté par :
Iaoudaren Hayat
Belkacemi Thanina

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

DERMECHE Leila	Professeur	UMMTO	Présidente
BENKHEMOU Malika	MAA	UMMTO	Examinatrice
AIDER Nadia Ep. AMEUR	MCA	UMMTO	Promotrice

Session 2020 / 2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail, comme preuve de respect, de gratitude, et de reconnaissance à :

Mes très chers parents

pour tous leurs sacrifices, leurs encouragements, leur amour qu'ils m'ont toujours donné.

Aucun mot, aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mon amour pour vous.

*A la mémoire de ma grand-mère Djouher et mon oncle Ali
que dieu les accueille dans son vaste paradis.*

A mes frères et mes sœurs

*Sabiha, Rachida, Hadjila, Ahcene, Hocine et Lynda
pour leurs encouragements permanents et leur grande tendresse. Merci d'être toujours là pour moi.*

A mon neveu Aylan

A ma binôme Thanina en souvenir des moments agréables passés ensemble.

A mes tantes et mes oncles.

A toute ma famille de près ou de loin.

Je dédie ce travail également à tous mes amis et à toute la promotion master chimie physique 2021.

HAYAT

Dédicace

*A l'aide de dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma
Vie J'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie,
Aux être les plus chers à mon cœur, ma mère et mon
Père qui ont toujours veillé sur moi, et m'ont toujours soutenu*

Que dieu les protège.

A mes très chers frères : NABIL, MHANA, DJAFFAR

A mes adorables sœurs : THIZIRI, ROZA, TASSADIT

A mes neveux et nièces : YANIS, AHMED, ALICIA, SARA, AMEL

A mes grands parents

A toute ma famille

A ma binôme HAYAT et toute sa famille

*Je dédie ce travail également à tous mes amis et à toute la promotion master
chimie physique 2021.*

Merci à tous

THANINA

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour achever ce travail.

Le travail de recherche qui fait l'objet de ce mémoire 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) sous la Direction de M^{me} AMEUR.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre encadreur M^{me} AIDER Nadia Ep AMEUR, Maître de conférences classe A à l'Université de Tizi-Ouzou, Nous la remercions pour sa grande disponibilité, son aide compétente, et son apport scientifique, nous la remercions de nous avoir encadrés.

Nos remerciements vont plus particulièrement à M^{me} DERMECHE Leila, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, qui nous a fait le grand honneur de présider le jury de soutenance.

Nous remercions également à M^{me} BENKHEMOU Malika, Maître Assistante de classe A à l'Université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Nous tenons à remercier particulièrement et chaleureusement M^{elle} BOUABDELLAH Saliha la responsable du laboratoire Chimie Minérale de nous avoir bien accueillie au laboratoire ainsi que tous les membres du laboratoire cinétique.

Nous n'oublions pas de présenter nos remerciements à tous les enseignants de la faculté des sciences, département de chimie, qui ont contribué à notre formation et nous leur en sommes profondément reconnaissantes pour leurs conseils, leurs encouragements et leurs qualités humaines.

Enfin, Merci à tous ceux et celles qui, de près ou de loin, ont participé directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des sigles et abréviations	
Introduction générale	01

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie I.1. Adsorption

Introduction	03
I.1.1. Définition	03
I.1.2. Type d'adsorption	03
a. Adsorption physique.....	03
b. Adsorption chimique	04
I.1.3. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption	05
I.1.4. Description du mécanisme d'adsorption	06
I.1.5. Cinétique d'adsorption	07
a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	07
b. Modèle de pseudo deuxième ordre.....	08
I.1.6. Isothermes d'adsorption.....	08
a. Classification des isothermes d'adsorption.	09
I.1.7. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption	11
a. Modèle de Langmuir	11
b. Modèle de Freundlich.....	13

Partie I.2. Les colorants

Introduction	14
I.2.1. Historique.....	14
I.2.2. Définition	15
I.2.3. Classification des colorants.....	16
I.2.3.1. Classification chimique.....	16
I.2.3.2. Classification selon le domaine d'application	18

I.2.4. Présentation du colorant étudié (Méthyle orange)	19
I. 2.5. Toxicité des colorants.	19
I.2.6. Elimination des colorants	20
I.2.7. Application des colorants.....	21

Partie I.3.Hydroxydes doubles lamellaires

Introduction	22
I.3.1. Définition	22
I. 3.2. Historique	23
I. 3.3. Description structurale des HDL	24
a. Composition chimique du feuillet	26
b. Anion intercalée	27
I. 3.4. Méthodes de synthèse des HDL.....	27
a. Coprécipitation	27
b. Echange anionique	28
c. Calcination-reconstruction	29
d. Méthode d'urée	29
I. 3.5. Propriétés des HDL	30
I. 3.6. Applications des HDL.....	31

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de Zn(0,5)Al-HDL

Introduction	33
II.1. Protocole expérimental de synthèse des HDL	33
II.2. Caractérisation physico-chimique de Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600.....	37
II.2.1. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	37
II.2.2. Caractérisation texturale (BET).....	38
II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)	38
II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	41
II.2.5. Microscopie électronique à balayage	42
Conclusion.....	44

Chapitre III : Adsorption du méthyle d'orange sur les hydrotalcites

Introduction	45
III. Partie expérimentale.....	45

III.1. Colorant étudié (Méthyle orange)	45
III.2. Caractéristiques de l'adsorbant	46
III.2.1. Détermination du pH du point de charge zéro « pH_{PCZ} ».....	46
III.3. Protocole expérimental d'adsorption.....	47
III.3.1. Mode opératoire	47
III.3.2. Matériel utilisé.....	48
III.3.3. Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximale	50
III.4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du MO	51
III.4.1. Effet de la quantité d'adsorbant.....	51
III.4.2. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthyle orange	52
III.4.3. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du méthyle d'orange.....	53
/III.4.4. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en MO	54
III.5. Isotherme d'adsorption.....	55
III.5.1. Application du modèle de Langmuir	56
III.5.2. Application du modèle de Freundlich	58
III.6. Cinétique d'adsorption	60
III.6.1. Cinétique du pseudo premier ordre	60
III.5.2. Cinétique du pseudo second ordre	61
III.6.3. Modèle de diffusion intraparticulaire	62
III.7. Etude thermodynamique d'adsorption du méthyle orange.....	65
Conclusion.....	67
Conclusion générale	68

Références bibliographiques

Annexe

Résumé

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant	7
Figure I.2	Allure des isothermes en phase liquide	11
Figure I.3	Modèle d'adsorption de Langmuir	13
Figure I.4	Modèle d'adsorption de multicouches	13
Figure I.5	Exemple des molécules renferment un groupement chromophore	15
Figure I.6	Structure des colorants azoïques	16
Figure I.7	Structure des colorants triphénylméthanes	17
Figure I.8	Structure des colorants indigoïdes	18
Figure I.9	Méthyle orange a) sous forme de poudre b) dissous en solution	19
Figure I.10	Hydrotalcite naturelle	23
Figure I.11	Structure de brucite $Mg(OH)_2$	24
Figure I.12	Représentation schématique d'une phase HDL	25
Figure I.13	Représentation schématique de l'échange anionique chez les HDL	29
Figure I.14	Représentation schématique de calcination-reconstruction des HDL	29
Figure II.1	Coprecipitation	34
Figure II.2	Chauffage à reflux	34
Figure II.3	Filtration et lavage	35
Figure II.4	Séchage à l'étuve	35
Figure II.5	Broyage	36
Figure II.6	Calcination de matériau dans un four à moufle	36
Figure II.7	Produit de calcination spinelle	37
Figure II.8	Diffractogramme des rayons X de matériau $Zn(0,5)Al-HDL$	39
Figure II.9	Diffractogramme des rayons X de matériau $Zn(0,5)Al-600$ (+ZnO, * Spinelle)	40
Figure II.10	Spectres Infrarouges des échantillons $Zn(0,5)Al-HDL$	41

Figure II.11	Spectres Infrarouges de l'échantillon Zn(0,5)Al-600.	42
Figure II.12	Clichés MEB de Zn(0,5)Al-HDL	43
Figure II.13	Clichés MEB de Zn(0,5)Al-600	43
Figure III.1	Détermination du pH du point de charge zéro " pH _{pzc} " sur le Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 (C ₀ =100 mg/l, T= 25 °C, V _a = 250 tr/mn).	47
Figure III.2	Spectromètre UV-visible.	48
Figure III.3	pH mètre de marque HANNA.	49
Figure III.4	Agitateur magnétique (V _a et vient).	49
Figure III.5	Courbe d'étalonnage de méthyle orange	50
Figure III.6	Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 (C ₀ =100 mg/l, T= 25 °C, V _a = 250 tr/mn).	51
Figure III.7	Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 (C ₀ =100 mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, T= 25 °C).	52
Figure III.8	Effet du pH sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 (C ₀ =100 mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, T= 25 °C, V _a = 250 tr/mn).	53
Figure III.9	Effet de la concentration initiale du méthyle orange et du temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(0,5)Al-HDL (masse adsorbant = 0,025 g, pH= 7,1, T= 25 °C, V _a = 250 tr/mn).	54
Figure III.10	Effet de la concentration initiale du méthyle orange et du temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(0,5)Al-600 (masse adsorbant =0,025 g , pH= 7,1, T= 25 °C, V _a = 250 tr/mn).	55
Figure.III.11	Isotherme d'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 (masse adsorbant = 0,025 g, T= 25 °C, pH= 7,4 et t = 120 min).	56
Figure III.12	Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et (C ₀ = 10-100 mg/l, masse adsorbant = 0.025 g, T= 25 °C, pH= 7,1, V _a = 250 tr/mn).	57
Figure III.13	Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-600 (C ₀ = 10-100 mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, T= 25 °C, pH= 7,1, V _a = 250 tr/mn).	57
Figure III. 14	Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et (C ₀ = 10-100 mg/l, masse adsorbat m = 0,025 g, T= 25 °C, pH= 7,1, V _a = 250 tr/mn).	58

Figure III.15	Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-600 et ($C_0 = 10-100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,4$, $V_a = 250$ tr/mn).	59
Figure III.16	Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,1$, $V_a = 250$ tr/mn).	60
Figure III.17	Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,1$, $V_a = 250$ tr/mn).	61
Figure III.18	Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,1$, $V_a = 250$ tr/mn).	61
Figure III.19	Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(0,5)Al-600 ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,1$, $V_a = 250$ tr/mn).	62
Figure III.20	Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,4$, $V_a = 250$ tr/mn).	63
Figure III.21	Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(0,5)Al-600 ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,1$, $V_a = 250$ tr/mn).	63
Figure III. 22	Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour Zn(0,5)Al-HDL($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $pH = 7,4$, $V_a = 250$ tr/mn).	66
Figure III.23	Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour Zn(0,5)Al-600($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $pH = 7,4$, $V_a = 250$ tr/mn).	66

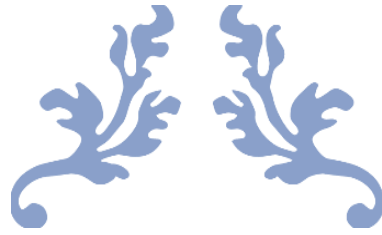
Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	4
Tableau I.2	Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillettes HDL	26
Tableau II.1	Composition chimique de Zn(0,5)Al-HDL	37
Tableau II.2	Caractéristiques texturales des échantillons non calcinés et calcinés.	38
Tableau II.3	Paramètres cristallographiques de Zn(0,5)Al-HDL	40
Tableau III.1	Caractéristiques du colorant étudié	45
Tableau III.2	Paramètres des isothermes de l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600.	59
Tableau III.3	Paramètres cinétiques de l'adsorption de méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600.	64
Tableau III.4	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du méthyle orange	67

Liste des sigles et abréviations

A	Absorbance
ADN	Acide désoxyribonucléique
ATP	Adénosine Triphosphate
A_n⁻	Anion intercalé
a	Distance des deux cations métalliques voisins
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	Partition Constante
C₀ (mg/L)	Concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide
C_e (mg/L)	Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre
c	Correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés.
DRX	Diffraction par Rayons X
d_{hkl} (Å)	Distance interlamellaire
E₀	Etat fondamental
E₁	Etat excité
HDL	Hydroxyde double lamellaire
HDLs	Hydroxyde double lamellaire synthétisé
H	Haute affinité
I	Intensité du faisceau émergent
I₀	Intensité du faisceau incident
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
K_d	Coefficient de distribution
K_F	Constante de Freundlich
K_L (L/g)	Constante de Langmuir
K₁(min⁻¹)	Constante de vitesse de premier ordre
K₂(g.mg⁻¹.min⁻¹)	Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre
L	Langmuir
l	Épaisseur de la cuve
MEB	Microscopie électronique à balayage
MO	Méthyle orange

M^{II}	Cation métallique divalent
M^{III}	Cation métallique trivalent
m (g)	Masse de l'adsorbant
OMS	Organisation mondiale de la santé
pH	Potentiel d'hydrogène
pHe	pH à l'équilibre
pHi	pH initial
pH_{PCZ}	Le pH du point de charge zéro ou nulle
q_e (mg/g)	Quantité adsorbée à l'équilibre
q_m (mg/g)	capacité maximale d'adsorption
q_t (mg/g)	Quantité adsorbée à l'instant t
R_L	Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre
S	Sigmoïde
SAA	Spectromètre d'adsorption atomique
T	Température
t (min)	Temps
UV	Ultraviolet
V (l)	Volume de la solution
Va (tours/min)	Vitesse d'agitation
x	Densité de la charge
y	Nombre de molécules d'eau
λ	Longueur d'onde
θ	Angle de diffraction
ε	Coefficient d'extinction moléculaire de la substance absorbante
ΔG°	Energie libre
ΔH°	Enthalpie libre
ΔS°	Entropie libre



*Introduction
générale*



Introduction générale

Durant ces dernières décennies, les scientifiques, les pouvoirs publics ainsi que la société civile ont pris conscience de la menace de la pollution environnementale qui peut mettre en péril toute sorte de vie. Cette menace pose non seulement des problèmes esthétiques, mais a aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement.

La pollution de l'eau, liée à l'activité humaine, est généralement constituée de rejets industriels, notamment l'industrie du textile qui utilise des colorants synthétiques. La présence de ces colorants dans l'eau est nocive même à de faibles doses et l'augmentation de sa concentration conduit à des mortalités massives d'espèces, mais elles ont aussi des effets moins visibles : une eutrophisation des milieux, autrement dit la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, des effets toxiques à plus ou moins long terme, ainsi que des maladies ou des perturbations endocriniennes.

La diversité de ces produits et le niveau de concentration atteint ces dernières années exigent des méthodes d'élimination capables de purifier l'eau de ces contaminants organiques. Il existe plusieurs procédés conventionnels tels que les traitements biologiques, les procédés physico-chimiques et l'adsorption. Ces procédés se sont révélés efficaces mais dans la plupart des cas, très onéreux. Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour extraire de l'eau les composés organiques et les ions métalliques en général.

Dans ce sens, des recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation catalytiques de ces polluants. Les hydroxydes doubles lamellaires possèdent des propriétés fonctionnelles associées à des propriétés structurales spécifiques, leur capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface ou par échange anionique grâce à leur charge de surface positive et à la flexibilité de l'espace interfeuillet facilitent leurs applications potentielles tels que échangeurs d'ions, catalyseurs ou supports de catalyseurs, absorbants de colorants et antiacides en médecine et leur synthèse facile et moins couteuse.

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de l'adsorption du colorant méthyle orange contenu dans les solutions aqueuses par les hydroxydes doubles lamellaires à base de zinc et d'aluminium symbolisés par [Zn(0,5)Al-HDL] ainsi que leur produit calciné à 600°C symbolisé par [Zn(0,5)Al-600].

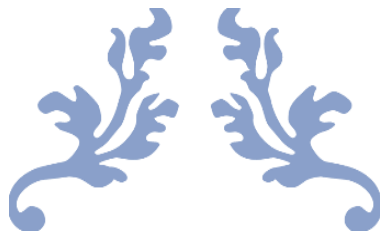
Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Chapitre I : consacré à une étude bibliographique qui nous permettra de mieux positionner notre problématique. Dans cette partie, des généralités sur l'adsorption et les différents types d'adsorption sont rapportés dans un premier temps. Une deuxième partie présente des généralités sur les colorants et leur impact environnemental. Une dernière partie sur les hydroxydes doubles lamellaires avec leur description structurale, leurs différents domaines d'applications, leurs diverses méthodes de synthèse ainsi que leurs méthodes usuelles de caractérisation.

Chapitre II : décrit la méthode de synthèse de l'hydroxyde double lamellaire et les différentes techniques de caractérisation : l'analyse infrarouge (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et la caractérisation structurale par la méthode (BET).

Dans le chapitre III, nous avons examiné les propriétés adsorbantes de l'HDLs vis-à-vis de colorant méthyle orange ainsi que les différents paramètres influençant l'adsorption tel que la masse du matériau, le temps de contact, la concentration, la vitesse d'agitation et la température du milieu réactionnel. Nous avons aussi développé quelques isothermes et modèles de cinétique afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des molécules de colorant.

En fin, notre travail se termine par une conclusion qui résume tous les résultats obtenus de nos expériences et propose des perspectives de recherche, puisque l'ampleur du sujet mérite encore bien d'autres développements.



Chapitre I
Etude bibliographique





Partie I.1
Adsorption

I.1. Adsorption

Introduction

De nos jours, le phénomène d'adsorption est considéré comme étant un outil essentiel, pour procéder à la séparation et la purification de toutes substances nocives ou indésirable. En effet, l'adsorption est l'un des phénomènes les plus adaptés pour traiter et éliminer une grande variété de composés toxiques présents dans notre environnement tels que les métaux lourds des eaux usées et les colorants dans les rejets textiles en raison de leur facilité d'utilisation. L'adsorption est essentiellement utilisée pour assurer le traitement de l'eau et de l'air.

I.1.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. C'est un processus physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption par un solide peut être définie aussi comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité [1]. L'adsorption est un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption [2].

I.1.2. Type d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption".

a. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique qui met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol et considérée comme faible. L'adsorption physique est donc

favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [3].

b. Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques de type covalente entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. De plus, ce phénomène est spécifique car la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule de l'adsorbat et une position particulière de l'adsorbant, appelée site actif. L'adsorption chimique se fait uniquement en monocouche car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. Ce processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. La chaleur d'adsorption est assez grande, en général, comprise entre 40 et 800 kJ/mol [4]. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [5].

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant :

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [6].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.1.3. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, desquels nous citons :

- **Nature de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé d'adsorption [7].

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus la quantité de molécules adsorbées sera grande [8].

- **Nature de l'adsorbat**

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption, il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent essentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de "Traube" et complété par "Freundlich" en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne de carbone croît à l'intérieur d'une série homologue [9].

- **pH de la solution**

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [10, 11].

- **Température**

L'adsorption physique est un phénomène exothermique, elle s'effectue à basses températures, alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées, c'est un phénomène endothermique. La température est donc un paramètre à prendre en compte pour l'étude de la cinétique d'une adsorption [12].

- **Temps de contact**

Il est important de tenir compte du temps nécessaire pour que l'équilibre adsorbant/solution soit atteint.

- **Effet de la concentration**

L'adsorption de substances ou ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement [13].

- **Solubilité**

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue, plus la solubilité est grande plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et l'adsorption sera plus faible [14].

I.1.4. Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes (Figure I.1). Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [15 ,16] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. Cette étape est rapide.
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

- Interaction d'adsorption du colorant au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. Cette étape est rapide.

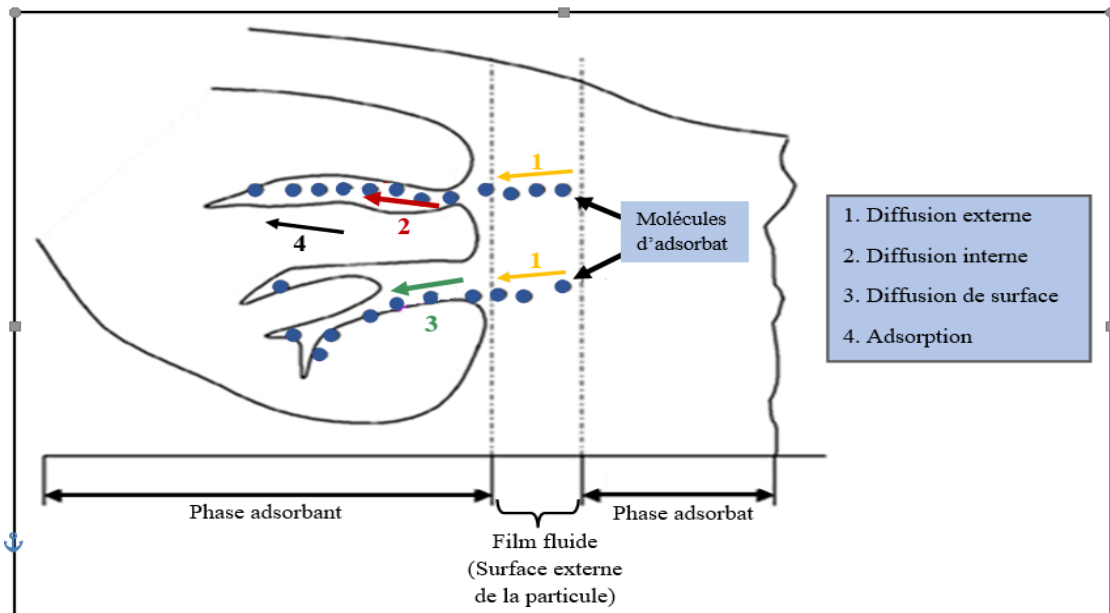


Figure I.1 : Mécanisme du transfert d'un adsorbé vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant [17].

I.1.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbé. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbé, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [18].

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, dans le présent travail, deux modèles cinétiques ont été sélectionnés à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre et le modèle cinétique pseudo-second ordre [19].

a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par "Lagergren" (1898) et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant "t" proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant "t". La loi de vitesse s'écrit [20] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Avec :

- q_t : quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).
- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).
- K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

Après intégration, l'équation devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

La quantité adsorbée à l'équilibre " q_e " et la constante de vitesse " K_1 " peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe " $\ln(q_e - q_t)$ " en fonction de " t ".

b. Modèle de pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. La loi de vitesse est représentée par la formule suivante [21]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Avec :

- K_2 : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).
- q_t : quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).
- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

La quantité adsorbée " q_e " et la constante de vitesse " K_2 " peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe " t/q " en fonction de " t ".

I.1.6. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre.

Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants [22]. La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante :

$$qe = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

- **V** : volume de la solution (l).
- **C₀** : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg.l⁻¹).
- **C_e** : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg.l⁻¹).
- **m** : masse de l'adsorbant (g).

a. Classification des isothermes d'adsorption

La classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse la plus utilisée et celle proposée par "Giles et all." en 1974 [23]. Pour ce faire, ils se sont basés sur leur forme et leur pente initiale. Celle-ci présente quatre types principaux nommés par convention (Figure I.2) :

S : Sigmoide ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : Partition constante.

Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses [24]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface : on peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

• Isothermes de type L

Le modèle de "Langmuir" « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [25]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la quantité adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [26].

- **Isothermes de type C**

La courbe est une droite qui passe par l'origine, indiquant que le rapport entre la concentration du soluté dans la solution et la quantité adsorbée par le solide reste constante à n'importe quelle concentration. Ce rapport est souvent appelé coefficient de distribution " K_d " [27]. Ce genre d'isotherme est observé lorsqu'il y a pénétration du soluté à l'intérieur des micropores du solide. Cette linéarité est aussi observée dans la partie initiale de tous les isothermes décrivant l'adsorption sur une surface homogène, appelée domaine de validité de la loi d'Henry [28].

- **Isothermes de type H**

Elles sont obtenues lorsqu'il y'a affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. A très faibles concentration, les courbes ne débutent pas par un zéro mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ion [29, 30].

- **Isothermes de type S**

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [31].

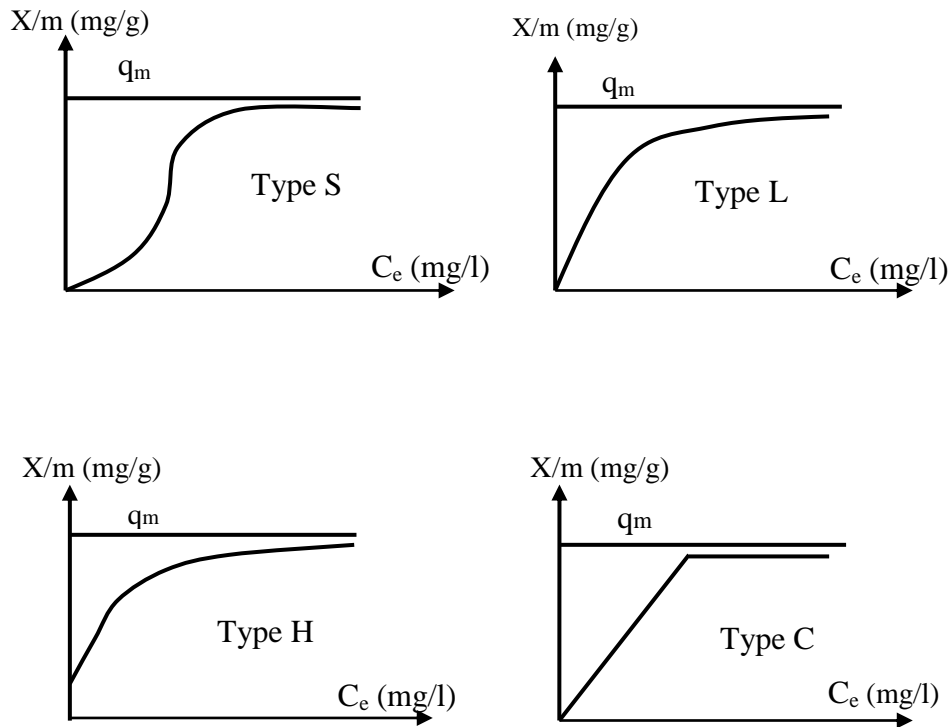


Figure I.2 : Allure des isothermes en phase liquide [32].

X/m : quantité de substance adsorbée (mg/g),

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg/l),

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

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

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter plusieurs paramètres. Pour notre étude, nous avons eu recours à deux modèles empiriques les plus sollicités. Le modèle de "Freundlich" et celui de "Langmuir". Ces deux modèles donnent dans la plupart des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption [32].

a. Modèle de Langmuir

Le modèle de "Langmuir" est proposé en 1918 [33]. C'est un modèle simple et largement utilisé, il est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption ;

- Il n'y a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution ;
- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.

Le modèle de "Langmuir" est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{qe}{qm} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Avec :

- q_e : quantité de substance adsorbée (mg. g⁻¹).
- q_m : capacité maximale d'adsorption (mg. g⁻¹).
- K_L : constante d'équilibre de Langmuir (l.mg⁻¹).
- C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. l⁻¹)

Le développement de l'équation conduit à la forme linéaire de l'isotherme de "Langmuir":

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m}$$

La représentation graphique de " C_e/q_e " en fonction de " C_e " nous donnera une droite de pente " $1/q_m$ " et d'ordonnée à l'origine " $1/ K_L q_m$ ".

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de "Langmuir" peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L défini par "Weber" et "Chakkravorti" par la relation suivante [34] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)}$$

Si :

- $0 < R_L < 1$: L'adsorption est favorable ;
- $R_L > 1$: L'adsorption est défavorable ;
- $R_L = 1$: L'adsorption est linéaire ;
- $R_L = 0$: L'adsorption est irréversible.

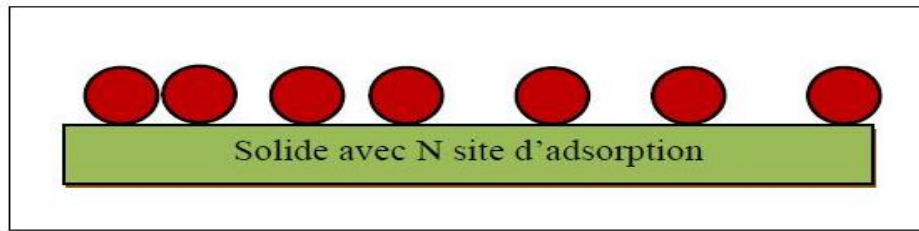


Figure I.3 : Modèle d'adsorption de Langmuir [35].

b. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de "Freundlich" proposé en 1926, suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface. L'adsorption se fait en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [36]. Le modèle de Freundlich est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec

- q_e : quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),
- C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l),
- K_F : capacité d'adsorption (l/mg),
- $1/n$: une mesure de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par le passage à l'échelle logarithmique [37] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e$$

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 " $\ln K_F$ ", d'où on tire les constantes de Freundlich " K_F " et " n ".



Figure I.4 : Modèle d'adsorption de multicouches [35].



Partie I.2
Les colorants

I.2. Les colorants

Introduction

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau, mais il peut jouer un autre rôle contre le premier parce qu'elle devient un milieu pollué à partir de ses diverses utilisations. L'eau polluée a des aspects dangereux en particulier sur l'environnement.

Parmi les causes de la pollution de l'eau, on trouve les colorants qui proviennent en grande partie de l'activité industrielle (industrie textiles, cosmétiques, alimentations...etc.), des eaux usées et domestiques (lessives).

Il existe deux types des colorants :

- Les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple, de fruits, de mures, de fleurs, de racines et bien d'autre [38].
- Les colorants synthétiques.

Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires grâce à leur synthèse assez facile, leur production rapide et la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [39, 40]. Environ 1 à 20 % de la production totale des colorants dans le monde est perdue pendant le processus de teinture et rejetée dans l'environnement [41,42].

I.2.1. Historique

Jusqu'à la première moitié du 19 siècle, les colorants appliqués étaient plutôt d'origine naturelle. Les premiers colorants connus utilisés à "Lascaux (France)" ou à "Altamira (Espagne)". Ces colorants étaient des pigments minéraux: oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxyde de manganèse pour les bruns. Les égyptiens réalisent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge). Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre [38]. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19ème siècle. En effet, depuis la découverte des mauvéines par "Perkin" en 1856 lors de la synthèse de la quinine

artificielle pour soigner la malaria, et de la fuchsine par "Verguw" en 1858, par la suite, de nouveaux colorants synthétiques commençaient à apparaître sur les marchés après la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par "Kékulé" [43]. En conséquence au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont pratiquement supplantés les colorants naturels [44] et la production mondiale des colorants synthétiques a été estimée à 700 mille tonnes annuelles en 1991 [41]. On dénombre plusieurs milliers de colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [45] sous différentes dénominations commerciales avec, pour chaque colorant, une identification par un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre.

I.2.2. Définition

On désigne le terme colorant toute substance colorée utilisée pour changer la couleur d'un support (textile, papier, aliment...). Un colorant peut être une teinture s'il est soluble ou un pigment s'il est insoluble dans le milieu.

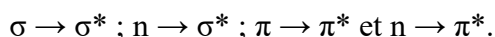
Le colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Elle résulte d'une absorption relative de certaines radiations composant de la lumière blanche. Toute molécule colorée doit renfermer des groupes d'atomes insaturés responsables de la couleur (groupes chromophores), par exemple, la présence du groupement (-NO₂) lié au noyau benzénique, lui donne une coloration jaune (figure I.5).

En réalité la couleur résulte des transitions électroniques au niveau des chromophores. Une transition électronique s'effectue entre deux états énergétiques : le premier est dit fondamental (E₀), le second excité (E₁). L'énergie passe par un minimum pour la distance d'équilibre.



Figure I.5 : Exemple des molécules renfermant un groupement chromophore.

Il existe plusieurs types de transitions électroniques :



Chaque transition est caractérisée par une longueur d'onde d'absorption maximale. Dans les substances colorées ce sont surtout les deux derniers types de transition qui donnent à la substance sa teinte, parce qu'elles ne nécessitent pas une grande quantité d'énergie [46].

I.2.3. Classification des colorants

On dénombre aujourd'hui quelques dizaines de milliers de colorants en production industrielle et un système de classification est devenu nécessaire. Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir...etc.

I.2.3.1. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes [47] :

- **Colorants azoïques**

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques (figure I.6). Cette catégorie de colorants constitue la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [48,49]. Ils se répartissent en plusieurs catégories: basiques, acides, directs, solubles dans l'eau et les azoïques dispersés ou à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [49].

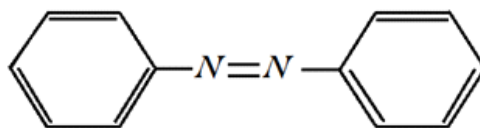


Figure I.6 : Structure des colorants azoïques.

- **Colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés sont les plus anciens colorants synthétiques, dont la gamme de couleurs : jaune, bleu, rouge et vert. Ils dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central (figure I.7). On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [43].

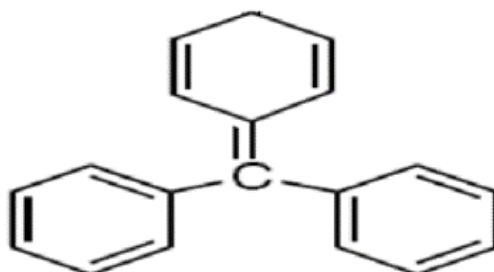


Figure I.7 : Structure des colorants triphénylméthanés.

- **Colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent comme les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (figure I.8). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [50,51].

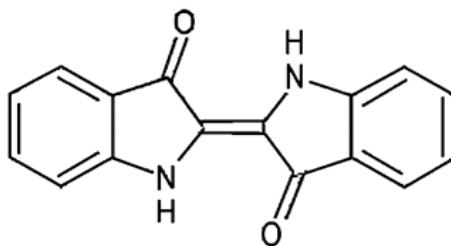


Figure I.8 : Structure des colorants indigoïdes.

I.2.3.2. Classification selon le domaine d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorant, l'utilisateur (consommateur) préfère le classement par domaine d'application [52]. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, Van Der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes :

- **Colorants acides ou anioniques**

Ce sont des composés dont la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (surtout $-SO_3H$ et $-COOH$). La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule du colorant au sein du solvant [46].

Ces colorants permettent de teindre les fibres animales (la laine et la soie) et quelques fibres acryliques modifiées (le nylon, le polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. Ces colorants sont largement utilisés avec une palette des nuances réalisables parmi les plus complètes, et la plupart sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanes (bleu et vert) [43].

- **Colorants basiques ou cationiques**

Alors que les colorants acides sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés [53]. Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau et les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En voie de disparition de la teinture de la laine et

de la soie, ils ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [54].

I.2.4. Présentation du colorant étudié (Méthyle orange)

Le méthyle orange (figure I.9) est un colorant anionique appartenant au groupe de colorants azoïques (présence d'un groupe azoïque ($N = N$)). Ce colorant est un indicateur de pH fréquemment utilisé dans les titrages en raison de son changement de couleur clair et distinct : il change de couleur au pH d'un acide de milieu de gamme. Le changement de couleur entier se produit dans des conditions acides, par exemple dans une solution devenant moins acide, le méthyle orange passe du rouge à l'orange et finalement au jaune, l'inverse se produisant pour une solution qui augmente en acidité. Contrairement à un indicateur universel, le méthyle orange n'a pas un spectre complet de changement de couleur, mais a un point final plus net.

Le méthyle orange (MO) est largement utilisé dans l'industrie du papier, d'impression, textile et pharmaceutique et les laboratoires [55].

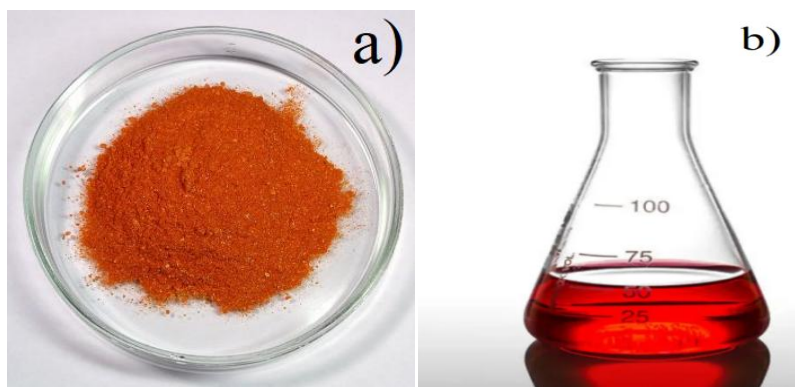


Figure I.9 : Méthyle d'orange [56].

a) sous forme de poudre.

b) dissous en solution.

I.2.5. Toxicité des colorants

Depuis la deuxième moitié du XIX siècle les chercheurs sont arrivés à synthétiser des milliers de colorants, correspondant à la teinte des différentes fibres connues, d'un autre côté

les toxicologues se sont penchés sur les effets physiologiques et toxiques de ces colorants qui peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement. Environ 1 à 20 % de la production mondiale se perd durant le processus de teinture des textiles et est entraîné dans les effluents. Leur évacuation directe dans l'environnement et surtout dans les eaux de surface constitue une source importante de pollution pouvant conduire à l'eutrophisation, la perturbation de la vie aquatique et à l'accumulation de substances toxiques résultant de la transformation chimique ou biochimique des colorants. Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS), 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont véhiculées par l'eau lorsqu'elle est polluée par des substances toxiques telles que les colorants [57]. Et pour cela les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. Plusieurs travaux de recherche ont été développés sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine [58] ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [59]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectué sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [60].

I.2.6 Elimination des colorants

Durant les différentes étapes de teinture, des quantités importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer, d'où la nécessité d'une technique de dépollution adaptée, en utilisant les méthodes suivantes [43] :

- **Traitement physique :** Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation, l'adsorption sur charbon actif, zéolithe...etc.), l'osmose inverse, la filtration ou l'incinération.
- **Traitement chimique :** Oxydation (avec les oxydants tel que : oxygène, ozone, NaOCl, H₂O₂...etc.), la réduction (avec Na₂S₂O₄), les méthodes complexométriques ou les résines échangeuses d'ions.

- **Traitement biologique** : La présence de polluants organiques dans les eaux ou dans le sol a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels air, eau et sol. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie, ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie en absence de l'oxygène [61].

I.2.7. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [62] :

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



Partie I.3
Hydroxydes doubles
lamellaires

I.3. Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Introduction

Les matériaux lamellaires ont suscité un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique ces dernières années. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines.

Les argiles sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés, ils se rapportent à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines dont la taille supérieure est fixée à 2 μm [63]. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile est un matériau naturel qui contient habituellement des phyllo silicates (silicates en feuillets), plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage [64].

On peut distinguer deux grandes classes d'argiles [65]:

- **Les argiles « cationiques »** : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.
- **Les argiles « anioniques »** : sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables au laboratoire. Leur structure dérive de celle de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ par la substitution des cations divalents (M^{2+}) par des cations trivalents (M^{3+}) générant une charge positive dans le feuillet, permettant à des anions et les molécules d'eau de s'insérer dans l'espace interfoliaire pour avoir la neutralité.

I.3.1. Définition

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires « HDL » appartiennent au groupe des argiles à caractère anionique en raison de leur structure lamellaire, sont des composés solides formés d'un empilement de feuillets contenant des cations métalliques entre lesquels peuvent s'insérer des espèces anioniques et des molécules d'eau, ils sont connus aussi sous le nom des hydrotalcites du fait de sa ressemblance avec le talc, un minéral blanc assez facilement broyé [66] (Figure I.10).



Figure I.10 : Hydrotalcite naturelle [67].

I.3.2. Historique

Les hydroxydes double lamellaires sont connus depuis plus de 160 ans avec la découverte de l'hydrotalcite en Suède vers 1842 par le minéralogiste "Hochstetter", elle se présente dans la nature sous forme de poudre de couleur blanc nacré [68], il a été identifié comme étant un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium.

La première formule de l'hydrotalcite $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] [\text{CO}_3,4\text{H}_2\text{O}]$, elle a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par "Manasse" professeur de minéralogie à l'université de Florence (Italie). Ce dernier est aussi le premier à reconnaître que les anions de carbonates sont essentiels pour ce type de structure [69].

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par "Treadwell" et "Bernasconi", qui ont remarqué que la précipitation de Mg^{2+} en présence de $\text{Al}(\text{OH})_3$ s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [70].

En 1935, "Feitknecht" a été le premier chercheur qui a synthétisé cette substance. Au début, il a préparé de petites quantités d'hydrotalcite, en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base [71]. Et en 1942, il a synthétisé un grand nombre de composés à structure hydrotalcite, auxquels il donna le nom de « doppelschichtstrukturen » (structure à double feuille), appelés par la suite hydroxydes double lamellaire (HDL), considérant l'empilement simple de feuillets de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de feuillets $\text{Al}(\text{OH})_3$ [72].

Cette structure simple fut démontrée à partir des années 1960 par "Almann" [73] et "Taylor" [74] au moyen de l'analyse des rayons X des monocristaux, ils conclurent que les deux cations Mg^{2+} et Al^{3+} étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de l'eau dans le domaine interlamellaire [72].

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse de ce produit, les plus connus sont "Mortland" [75], "Brindley" [76] et en particulier "Miyata" [77, 78]. En ce qui concerne les propriétés générales de ce type de matériaux, elles ont été examinées en particulier par "Miyata" [79,80].

I.3.3. Description structurale des HDL

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires, dont la structure est isomorphe à celle de l'hydrotalcite naturelle : $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [81].

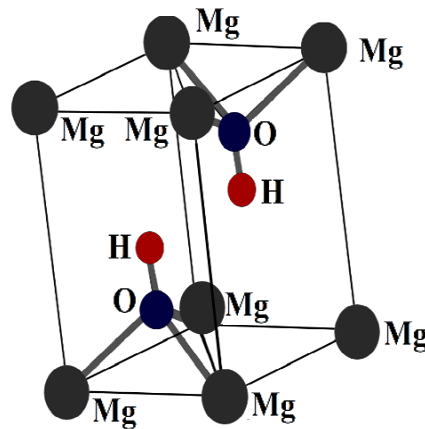


Figure I.11 : Structure de brucite $Mg(OH)_2$ [82].

Les HDL se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets, et pour bien comprendre la structure de ces composés, il faut s'intéresser à la structure de la brucite $Mg(OH)_2$ (Figure I.11), dont celle des HDL dérive, elle est basée sur des unités octaédrique $M(OH)_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $M(OH)_2$, sa structure correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres $Mg(OH)_6$ dont le centre est occupé par les cations divalents Mg^{2+} et les sommets par les ions OH^- .

Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes selon le type structural CdI_2 et chaque ion hydroxyde est partagé entre trois octaèdres. Dans chaque feuillet, une fraction de l'élément métallique divalent est substituée par un métal trivalent, cela induit un excédent de charges positives [82]. Pour compenser cet excédent de charges, des anions hydratés s'insèrent dans

les espaces interfoliaires et permettent l'électroneutralité de l'édifice minéral [83]. Une telle représentation structurale de la phase HDL est donnée sur la figure I.12.

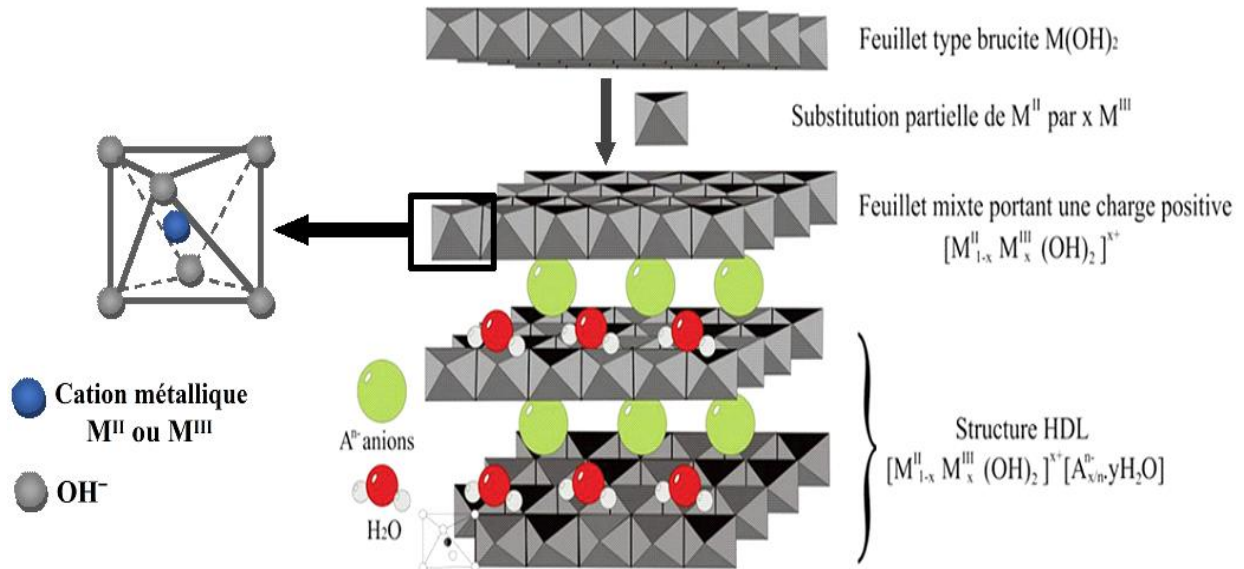


Figure I.12 : Représentation schématique d'une phase HDL [84].

La cohésion de la structure des HDL résulte, d'une combinaison complexe d'effets électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions d'une part, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interfoliaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

La formule générale des HDL est donc $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} y(H_2O)]^{x-}$ [85] où :

- M^{II} et M^{III} : désignent respectivement les cations métalliques divalents et trivalents ;
- A^{n-} : anion intercalé assurant la neutralité de l'édifice ;
- x : densité de charge ;
- y : nombre de molécules d'eau.

Cette formulation fait apparaître clairement la structure des phases HDL, constituée de deux parties bien distinctes dans laquelle $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+}$ représente la composition du feuillet et $[A^{n-}_{x/n}.yH_2O]^{x-}$ celle de l'interfeuille [84].

Une grande diversité de composés HDL peut être synthétisée en faisant varier [86] :

- la composition chimique du feuillet,
- l'anion intercalé.

a. Composition chimique du feuillet

La composition chimique du feuillet est représentée par rapport à la formule abrégée par $[M^{II}RM^{III}]$. Il est donc possible de jouer sur la nature des cations métalliques, ainsi que sur le taux de substitution en fixant le rapport molaire $R = M^{II}/M^{III}$ pour former les feuillets des HDL.

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés [87].

- **Métaux divalents** : Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Ca, Zn...
- **Métaux trivalents** : Al, Cr, Fe, Co, Mn, V, Ga ...

Miyata et Kumura (1973), Taylor (1984), Reichle (1986), Carrado et Kostapapas (1988), et Kuma et al. (1989) ont utilisé diverses combinaisons de ces cations divalents et trivalents dans la synthèse des HDL. Le Tableau 1.2 résume les différentes combinaisons que l'on peut rencontrer :

Tableau I.2 : Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillets HDL [84] :

Cations		Trivalents								
		Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*
Divalents	Mg	Hydrotalcite	Pyroaurite	Woodallite		Desautelsite				
	Ni	Takovite	Reevesite		Comblainite		Jamborite			
	Zn	Zinccagnaite								
	Cu	Woodwardite								
	Co									
	Mn	Charmarite								
	Fe	Caresite								
	Ca	Hydrocalumite								
	Li**									

■ Phase présente à l'état naturel.

■ Phase synthétique obtenue par coprécipitation.

■ Phase synthétique obtenue par d'autres voies de synthèse.

* Tétravalent

** Monovalent

b. Anion intercalée

Dans les matrices naturelles, l'anion carbonate est toujours présent, c'est en effet l'anion qui possède la plus grande affinité avec les phases HDL. Dans le cas des phases synthétiques il semble possible d'intercaler tout anion stable dans l'eau au pH de synthèse, en prenant garde de travailler sous atmosphère inerte avec de l'eau décarbonatée afin d'éviter toute pollution par les anions carbonates.

Parmi les nombreux anions intercalés rapportés, dans la littérature, nous pouvons citer les cas suivants [88]:

- **Anions simples** : CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- .
- **Halocomplexes** : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$
- **Cyanocomplexes** : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
- **Oxocomplexes** : $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...
- **Ligands macrocycliques** : Metalloporphyrines, metallophthalocyanines ...
- **Oxométallates** : Chromate, vanadate, molybdate ... ;
- **Hétéropolyoxometalates** : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$... ;
- **Anions organiques ou polymères** : Acides adiptique, oxalique, malonique ...

La formule générale des HDL montre que la quantité d'anions qui peuvent être intercalée est directement influencée par le taux de substitution x.

I.3.4. Méthodes de synthèse des HDL

Dans les années 1930, "Feitknecht" a réalisé la synthèse des premiers HDL en précipitant une solution aqueuse diluée de sels métalliques avec une base [71]. Le développement des recherches a ensuite amélioré cette synthèse et donné naissance à différentes méthodes :

a. Coprécipitation

C'est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des HDL avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les espaces interfoliaires.

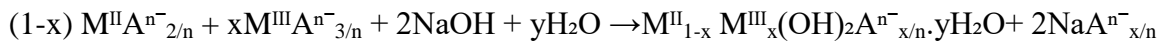
Cette méthode est développée pour la première fois en 1975 par "S. Miyata" [89]. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des deux cations métalliques par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates pour avoir un rapport M^{II}/M^{III} Fixé.

Les meilleurs résultats s'obtiennent en ajoutant simultanément dans un réacteur la solution acide de sels métalliques divalents et trivalents et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante [84]. Le choix du pH de précipitation est primordial, il doit être supérieur ou égal au pH pour lequel l'hydroxyde le plus soluble précipite. Il est généralement entre 8 et 12.

Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique ou magnétique tout au long de la réaction pour homogénéiser le milieu. Des traitements complémentaires sont parfois utilisés pour améliorer la cristallisation, mûrissement à diverses températures [89] sous reflux, ou en conditions hydrothermales [90-92]. Le solide est finalement séché à l'air à température ambiante où à l'étuve, ou sous vide dans un dessiccateur.

La préparation se fait sous atmosphère d'azote pour éviter la contamination par les ions carbonates issus du CO_2 de l'air [93].

La réaction qui se produit est la suivante:



b. Echange anionique

Les HDL ont des propriétés d'échange d'anions particulièrement intéressantes. La méthode d'échange anionique est donc la seule voie de synthèse possible lorsque l'HDL ne peut pas être formé directement. Elle a été proposée pour la première fois par "Bish" [94].

C'est une réaction topotactique qui permet de conserver la structure des feuillettes en substituant simplement l'espèce anionique intercalée par une autre (Figure I.13). Typiquement, la phase HDL de départ contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. Le pH est ensuite ajusté, tout en maintenant l'ensemble sous agitation.

L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24 h est utilisé à température ambiante ou en chauffant modérément.

La réaction qui se produit est la suivante:

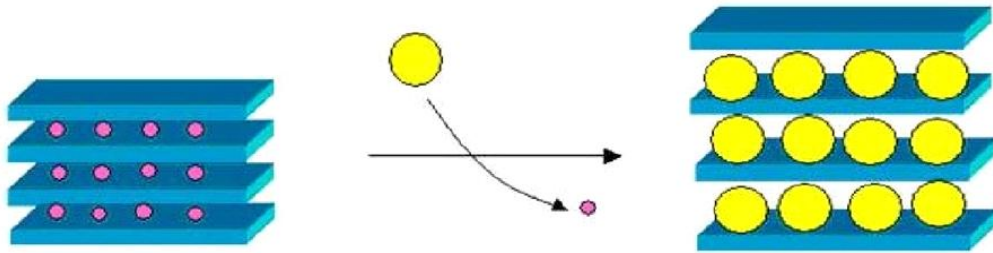
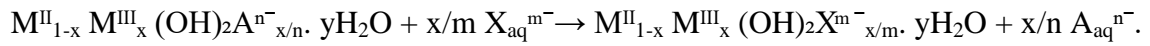


Figure I.13 : Représentation schématique de l'échange anionique chez les HDLs [93].

c. Calcination-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, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors de "l'effet mémoire" des HDL. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDLs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL [87] (Figure I.14).

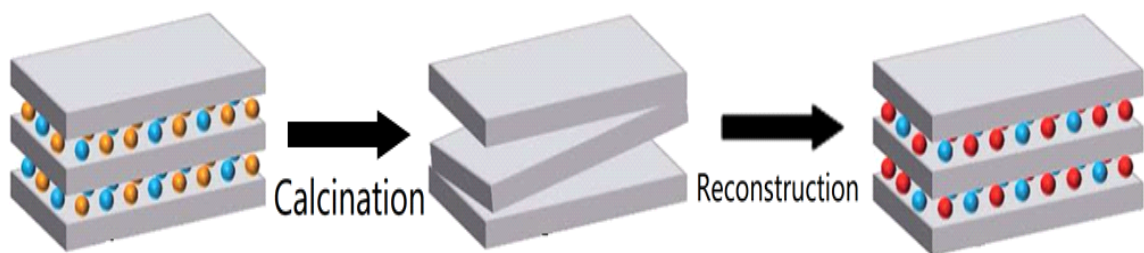


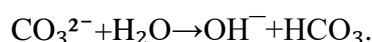
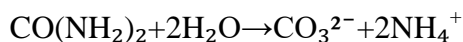
Figure I.14 : Représentation schématique de calcination-reconstruction des HDL [95].

d. Méthode d'urée

La méthode urée a été développée par "Costantino" pour obtenir une taille de particules monodisperses. Le protocole consiste à utiliser une base comme l'urée de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à $70^\circ C$, l'urée se décompose et libère

des "OH⁻" qui vont réagir avec les sels métalliques. Plus la température est élevée et plus la précipitation de la phase hydroxyde double lamellaire sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la coprécipitation.

L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération in situ d'anions carbonates facilement intercalés dans les hydroxydes doubles lamellaires [96].



I.3.5. Propriétés des HDL

Les HDL constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physico-chimiques uniques [97-100]. Grâce à ces propriétés, les HDL suscitent beaucoup d'intérêt par le monde scientifique, parmi lesquelles on cite :

- les HDL ont des propriétés physico-chimiques et morphologiques modulables, qui dépendent de leur mode de synthèse. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques et des anions intercalés,
- l'interfeuillet permet l'insertion d'anions simples, d'oxo-anions, de polyoxo-anions, de complexes métalliques (porphyrines, phthalocyanines), d'anions organiques, de polymères chargés négativement ou de molécules très variées,
- l'absence de toxicité de ces matériaux facilite leur manipulation,
- ils ont de grandes capacités d'échange anionique (comprises entre 200 et 400 m_{eq}/100g) qui dépendent de la nature de l'anion présent dans l'interfeuillet et de la densité de charge des feuillets. Plus la densité de charge du feuillet est élevée, plus la réaction d'échange est difficile,
- ils possèdent une surface spécifique élevée (> 100 m²/g) et peuvent former, après traitement thermique, des phases spinelles très recherchées dans le domaine catalytique,
- grâce à leur effet mémoire, ils sont capables de reconstruire la structure lamellaire envisagée quand le produit calciné est en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler,
- les HDL ont une bonne affinité avec les biomolécules et apparaissent comme des matrices privilégiées pour l'immobilisation de différentes enzymes qui présentent dans

la majorité des cas des points isoélectriques bas et des charges de surface globalement négatives,

- la délamination qui consiste à un gonflement infini des feuillets d'HDL, qui conduisent par la suite à la formation des solutions colloïdales stables [101].

I.3.6. Applications des HDL

La structure, la morphologie, la variabilité chimique, et l'ensemble des propriétés précédemment évoquées explique l'intérêt porté aux hydroxydes doubles lamellaires dans des applications très diverses :

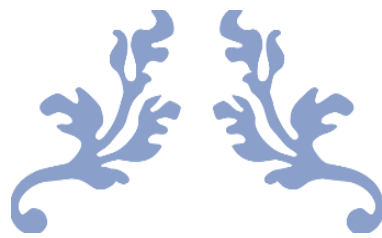
- **Précurseurs en catalyse** : l'application la plus importante des HDL se situe dans le domaine de catalyse, grâce à leurs propriétés obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température [102],
- **Catalyse basique** : elle intervient dans des réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de β -propiolactone. Elle est également utile pour la condensation d'aldols [102],
- **Catalyse redox** : elle intervient pour le reformage des hydrocarbures. Le recours aux HDL intervient aussi pour l'hydrogénation du nitrobenzène, les réactions de méthanation de CO (à partir de HDL à base de nickel), la synthèse du méthanol à basse et haute pression, ainsi que pour la réaction de FISCHER-TROPSCH et les réactions d'oxydation,
- **Supports de catalyseurs** : les HDL sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type ZIEGLER-NATTA [87],
- **Applications environnementales** : les HDL ont la capacité de piéger, soit des espèces chargées négativement comme les oxo-anions (NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [103, 104] ou les anions simples (halogène : F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [105], soit des

espèces chargées positivement comme des cations métalliques ou des métaux lourds (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) [106, 107] par adsorption en surface et/ou par échange anionique. Ceci est rendu possible grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de l'espace interfeuillet. Les HDL sont ainsi utilisables pour des applications de dépollution des sols [108] ou des eaux [109], ou comme tamis moléculaires et stabilisateurs [110].

- **Application en électrochimie** : de nombreuses études se sont concentrées sur l'utilisation des HDL en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques et il a été mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée [111-113]. Les HDL ont de bonnes performances dans la conduction ionique qui peuvent être attribuées aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau interfoliaires et à la mobilité des anions insérés. Ils sont donc intéressants comme support pour des électrodes modifiées [114, 115] et ont été, entre autres, utilisés dans la conception d'un capteur de gaz [116].

- **Applications médicales**
 - **HDL comme antiacide** : dans le domaine médical, les matériaux HDL sont utilisés pour leurs propriétés basiques et leur effet tampon dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, ils ont une action antipepsinique, et ils peuvent ainsi agir contre les ulcères gastriques. Les phases HDL sont utilisés pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et de la pepsine dans l'estomac: ils se révèlent également efficace pour la prévention et le traitement des diverses maladies associées aux carences en fer, ou encore comme inhibiteur de caries en tant qu'additif aux pâtes dentaires. Des molécules actives (vitamines, médicaments) sensibles à l'environnement (lumière, oxygène) peuvent être intercalées et donc protégées dans une matrice HDL avant d'être insérées dans le corps [117, 118].

 - **HDL comme hôtes pour biomolécules** : les HDL présentent également des propriétés particulières, en plus d'être biocompatibles, ils possèdent en effet une structure ouverte qui peut intercaler beaucoup de biomolécules anioniques (ADN, ATP, acides aminés.....) [119].



Chapitre II

Synthèse et caractérisation de $Zn(0,5)Al-HDL$



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 étudions en premier lieu la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires Zn(0,5)Al HDL avec un rapport molaire ($R = \text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0,5$).

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 à 600 °C sur les matériaux HDL.

Dans une seconde partie, nous présentons les résultats obtenus après caractérisation par différentes techniques physico-chimiques à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la surface spécifique déterminée par la méthode Brunauer, Emmett et teller (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1. Protocole expérimental de synthèse des HDL

Le matériau Zn(0,5)Al-HDL a été synthétisé par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH=12). Cette méthode consiste à additionner deux solutions goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur basique constante. La première solution contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 ($\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0,5$) 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.

Les différentes étapes de préparation des matériaux sont représentées sur différentes figures.



Figure II.1 : Coprécipitation



Figure II.2 : Chauffage à reflux



Figure II.3 : Filtration et lavage



Figure II.4 : Séchage à l'étuve.



Figure II.5 : Broyage

L'objectif et le rôle principale de calcination est l'augmentation des propriétés d'échange d'ion, l'air spécifique et du volume poreux [120].

La température de calcination des HDL a comme conséquence l'apparition d'oxydes mixtes de métaux dont la nature et les propriétés physico-chimiques sont influencées par les ions métalliques présents. Ce matériau, après calcination, est exploité comme adsorbant ou comme catalyseur dans différentes réactions chimiques [121]. Dans ce travail, ce matériau est utilisé dans des applications d'adsorption de colorants.



Figure II.6 : Calcination du matériau dans un four à moufle.

Le matériau de départ [Zn(0,5)Al-HDL] a été calciné à 600°C pendant 5h dans un four à moufle avec programmation de température 5°C/min.



Figure II.7 : Produit de calcination (Spinel).

Les matériaux HDL et HDL calciné à 600°C sont notés respectivement comme suit: Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600.

II.2. Caractérisation physico-chimiques de Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600

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

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

Tableau II.1 : Composition chimique de Zn(0,5)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(0,5)Al-HDL	0,65	0,538	Zn _{0,35} Al _{0,65}

Les résultats portés dans le tableau II.1 montrent que le rapport molaire expérimental (Zn²⁺/ Al³⁺) est égal à 0,538 qui est une valeur très proche de la valeur théorique, ainsi que la valeur de x obtenue est de 0,65 correspondant à la formation d'oxyde [M₂³⁺(OH)₃] [122].

II.2.2. Caractérisation texturale de Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600

La mesure des surfaces spécifiques des échantillons a été déterminée via la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) qui consiste à déterminer l'isotherme d'absorption physique de l'azote par le solide à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz. L'isotherme du point correspondant à la formation d'une monocouche permet de calculer l'aire spécifique de ce solide.

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 résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.2.

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

Echantillons	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
Zn(0,5)Al-HDL	81	0,072	7,082
Zn(0,5)Al-600	127	0,223	4,136

Nous remarquons que, la calcination de l'échantillon Zn(0,5)Al-HDL à 600 °C a provoqué l'augmentation globale de la surface spécifique, de sorte que la surface spécifique est passée de 81 m²/g à 127 m²/g.

Ces résultats rejoignent ceux rapportés dans la littérature qui stipulent qu'après calcination, les échantillons de type hydrotalcite voient leur surface spécifique augmenter [123]. De plus, la calcination des HDLs conduit à un dégazage des molécules de H₂O et de CO₂ qui se trouvent dans les pores à la surface des matériaux, ce dégazage conduit à l'augmentation de la surface spécifique [124].

II.2.3. Diffraction des rayons X (DRX) de Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600

Cette technique permet de déterminer la nature des phases cristallisées et de vérifier l'obtention de la structure hydrotalcites. Par ailleurs, la diffraction des rayons X permet de

déterminer la structure cristallographique et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide.

Le spectre de diffraction de Rayon X de l'échantillon non calciné est représenté sur la figure II.8. Ce spectre montre essentiellement une forte cristallinité de la charpente des hydroxydes doubles lamellaires. Des pics caractéristiques de ce type de matériaux sont observés :

- Des pics symétriques aigus de diffraction au voisinage de $2\theta = 11.65^\circ, 23.43^\circ, 35.3^\circ$ correspondants au plan de diffraction (003) (006) (012) respectivement.
- De larges pics asymétriques correspondants aux plans (015) (018) (110) et (113) peuvent être clairement distingués entre 37° et 75° .

Ces deux types de pics constituent une sorte d'empreinte digitale de la formation de la structure cristalline des matériaux type hydroxaltes [125,126].

Les calculs des paramètres cristallographiques (a et c) de l'échantillon non calciné, dans nos conditions opératoires sont donnés dans le tableau II.3, sachant que :

$$a = 2 d_{110} \text{ et } c = 3d_{003}$$

Où :

« a » correspond à la distance des deux cations métalliques voisins

« c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés.

Les valeurs de a et c obtenues pour Zn(0,5)Al-HDL sont regroupées dans le tableau II.3, ces valeurs sont proches à celles rapportées par d'autres auteurs [66, 127].

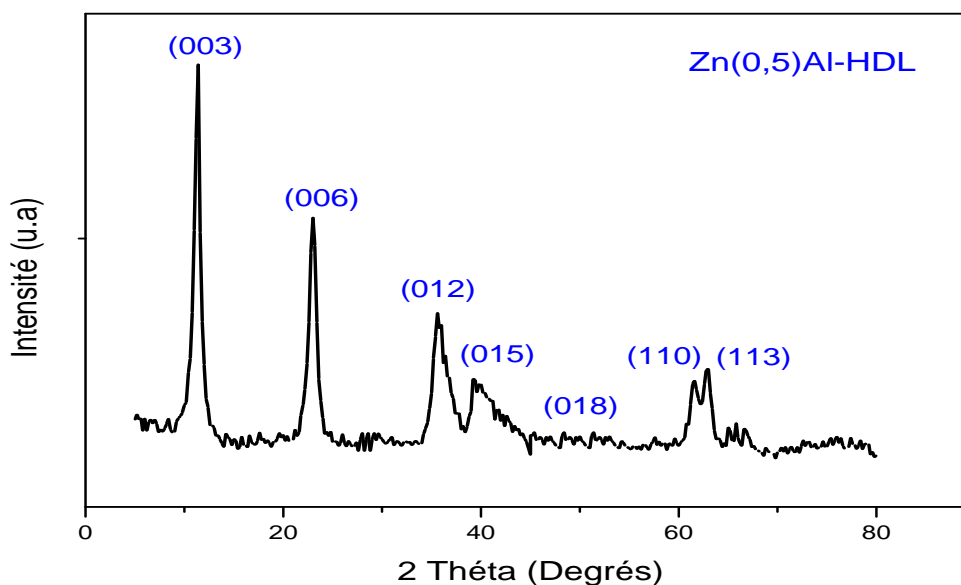


Figure II.8 : Diffractogramme des rayons X de matériau Zn(0,5)Al-HDL.

Tableau II.3 : Paramètres cristallographiques de Zn(0,5)Al-HDL.

Echantillon	Paramètre de la maille			
	raie (003)		raie (110)	
Zn (0,5)Al-HDL	$d_{003}=0,7385$ nm	$c= 2,2247$ nm	$d_{110}= 0,1571$ nm	$a = 0,3042$ nm

Les résultats obtenus confirment l'obtention effective et réelle de la structure hydrotalcite [128].

La figure II.9 regroupe les spectres de diffraction de rayons X obtenus après calcination.

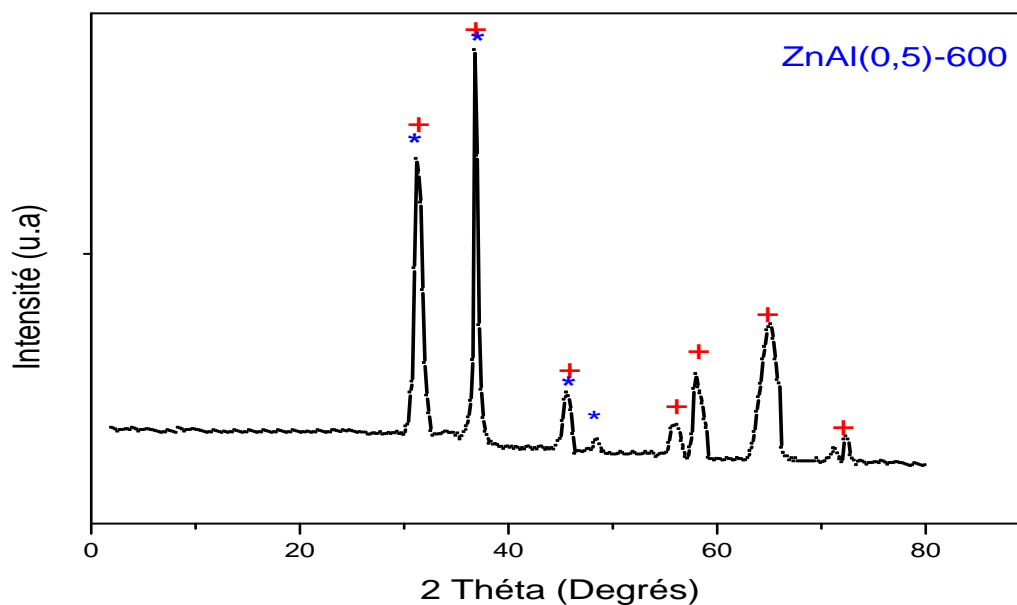


Figure II.9 : Diffractogramme des rayons X de matériau Zn(0,5)Al-600 (+ZnO, * Spinelle).

Nous savons, par ailleurs que la calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation ($-H_2O$) puis à la déshydroxylation et décarboxylation ($-CO_3^{2-}$) qui s'accompagne par l'effondrement de la structure lamellaire quand la température de calcination est suffisamment élevée.

Nous constatons la disparition des raies caractéristiques de la structure hydrocalcite (figure II.9). D'après la fiche JCPDS n° 36-1451 c'est bien la phase ZnO qui apparait, ainsi que les espèces spinelles $ZnAl_2O_4$ identifiés comme deuxième phase en accord avec le fichier JCPDS 12-0328.

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

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge. Les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule. La longueur d'onde absorbée donne immédiatement la fréquence de vibration. Dans le cas présent, des échantillons calcinés et non calcinés ont été examinés dans un domaine de vibration allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Le spectre infrarouge de Zn(0,5)Al-HDL représenté dans la figure II.10 montre une absorption à 3450 cm^{-1} . Elle correspond à la vibration de valence de groupements hydroxyles et des cations Al de feuilletts octaédriques. Elle est aussi indicative de l'eau physisorbée à la surface, et sa présence est confirmée par la bande de déformation à 1600 cm^{-1} , son intensité est liée au taux d'hydratation du composé. Alors que la bande à 1370 cm^{-1} caractéristique des groupements $-CO_3^{2-}$ prouve la carbonatation de la phase HDL. Les bandes de vibration des bases fréquences qui apparaissent en dessous de 1000 cm^{-1} sont dues aux liaisons métal-oxygène ou oxygène-métal-oxygène, tel que la bande à 650 cm^{-1} attribuée à la vibration de valence M-O (Zn-O) [129].

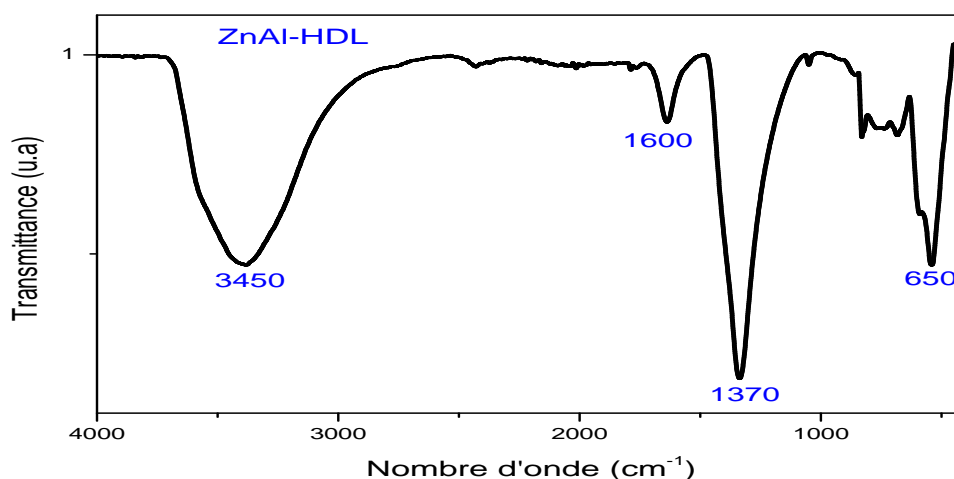


Figure II.10 : Spectres Infrarouges des échantillons Zn(0,5)Al-HDL

Pour l'échantillon HDL calciné à 600 °C (Figure II.11), on constate une diminution de l'intensité du premier pic situé vers 3450 cm⁻¹ ainsi qu'une diminution de pic situé vers 1600 cm⁻¹. Ces changements sont dû à la perte des molécules d'eau en interfeuillet et physisorbée.

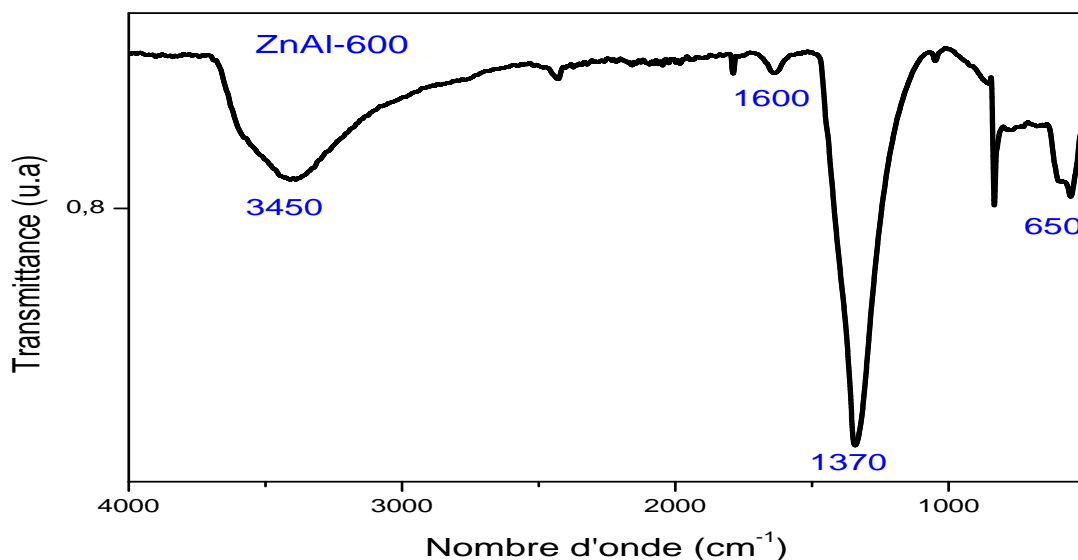


Figure II.11 : Spectres Infrarouges de l'échantillon Zn(0,5)Al-600

II.2.5. Microscopie électronique à balayage de Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour l'étude structurale des matériaux en prenant des images. Elle permet d'obtenir des informations sur la forme des cristaux, leurs dimensions et d'étudier la texture des grains. Les figures II.12 et II.13 présentent les clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600. Ces matériaux présentent une morphologie sous forme d'amas d'agrégats fins irréguliers distribués d'une manière aléatoire caractéristique aux structures d'argiles anioniques type hydrotalcite.

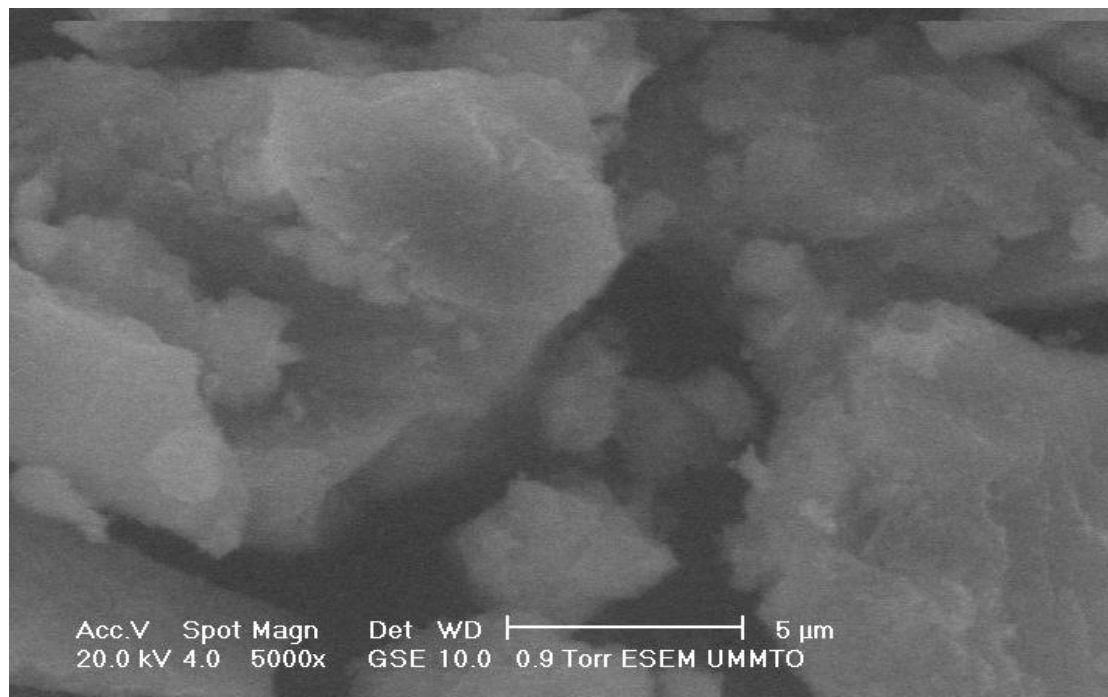


Figure II.12 : Clichés MEB de Zn(0,5)Al-HDL

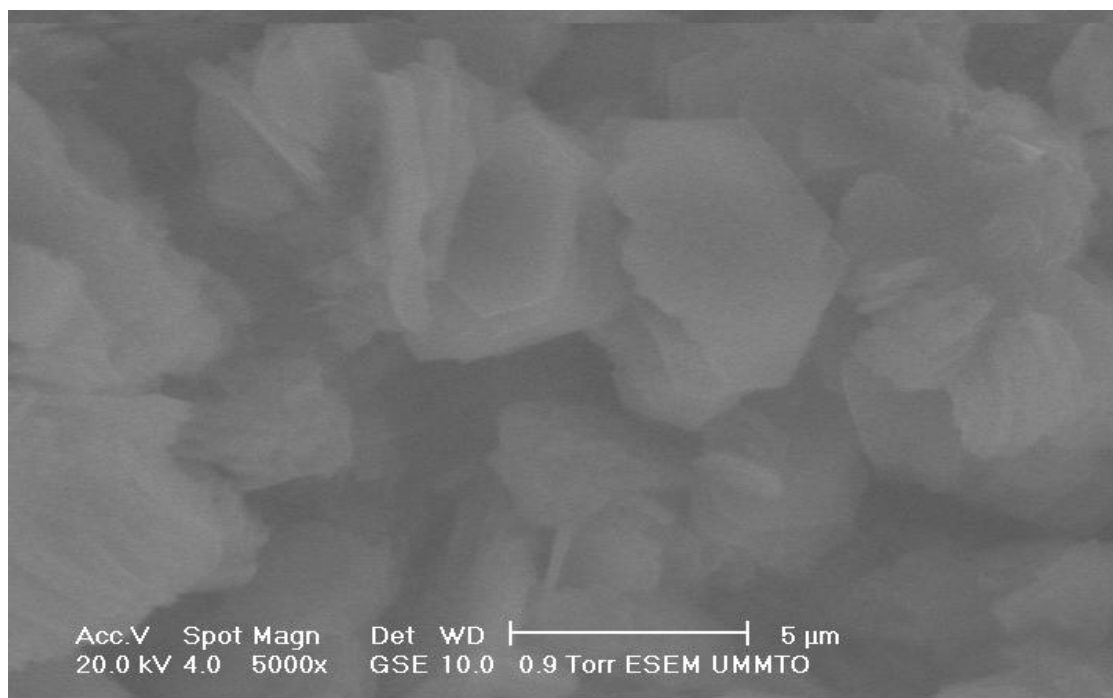


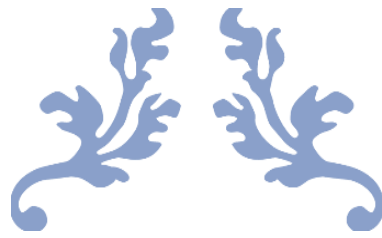
Figure II.13 : Clichés MEB de Zn(0,5)Al-600

Conclusion

La synthèse des matériaux Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 a été réalisée par la méthode de co-précipitation.

La caractérisation morphologique et structurale des matériaux, a été effectuée à l'aide de diverses techniques : Analyse chimique, diffraction des rayons X, 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 optimales 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 les oxydes (ZnO et ZnAl₂O₄) avec des surfaces spécifiques assez importantes.
- L'analyse IR de ces matériaux, nous a permis d'identifier les fréquences de vibrations des liaisons correspondant à celles des anions interlamellaires, et des groupements hydroxylés.
- Les clichés MEB montrent que les phases hydrotalcites sont sous forme d'amas d'agrégats fins irréguliers distribués d'une manière aléatoire, caractéristique aux structures d'argiles anioniques type hydrotalcite.



Chapitre III

Adsorption du méthyle orange sur les hydrotalcites



Introduction

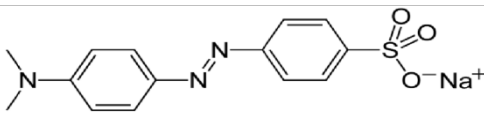
Dans ce chapitre, nous avons étudié quelques caractéristiques de l'adsorbant tel que le pH du point de charge zéro, ensuite nous avons suivi l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption des HDL préparés : le temps de contact, le pH initial de la solution, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat et la température. Après, nous avons tenté d'appliquer 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. Ensuite nous avons étudié des isothermes d'adsorption, en l'occurrence, ceux de Langmuir et Freundlich. Enfin, nous avons également suivi l'étude thermodynamique.

III. Partie expérimentale

III.1. Colorant étudié (Méthyle orange)

Dans cette étude nous nous intéressons à un colorant méthyle orange. La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Caractéristiques du colorant étudié

Nom usuel	Méthyle orange ou hélianthine
Structure	
Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire (g/mol)	327,33
Densité (g/cm ³)	1,28
Pka	3,4
Point de fusion (°C)	300
λ max (nm)	438

III.2. Caractéristiques de l'adsorbant

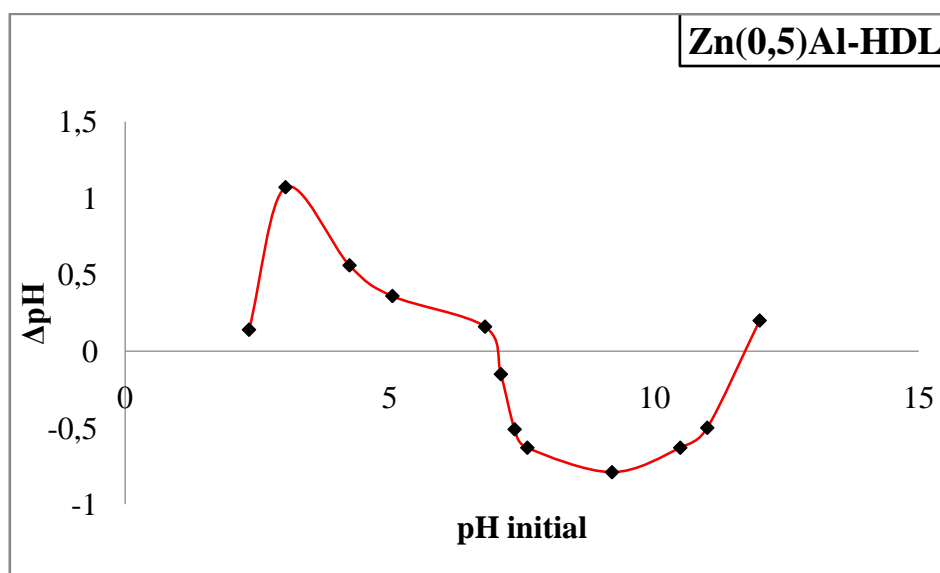
III.2.1. Détermination du pH du point de charge zéro « pH_{PCZ} »

Le pH du point de charge zéro ou nulle " pH_{PCZ} " d'un adsorbant est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. En effet, à ce pH l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface.

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 (HDL ou HDL calciné), 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 tampon de pH= 4, 7 et 10.

Le graphe représentant ΔpH en fonction du pH initial (figure III.1), nous a permis de déterminer le pH_{PCZ} qui correspond à $\Delta\text{pH}=0$, c'est-à-dire pH finale=pH initial.

D'après cette figure, les pH_{pcz} de Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 sont respectivement, 7,1 et 7,4. Pour des pH > pH_{pcz} , la surface est chargée négativement, alors que pour des pH < pH_{pcz} , la surface est chargé positivement.



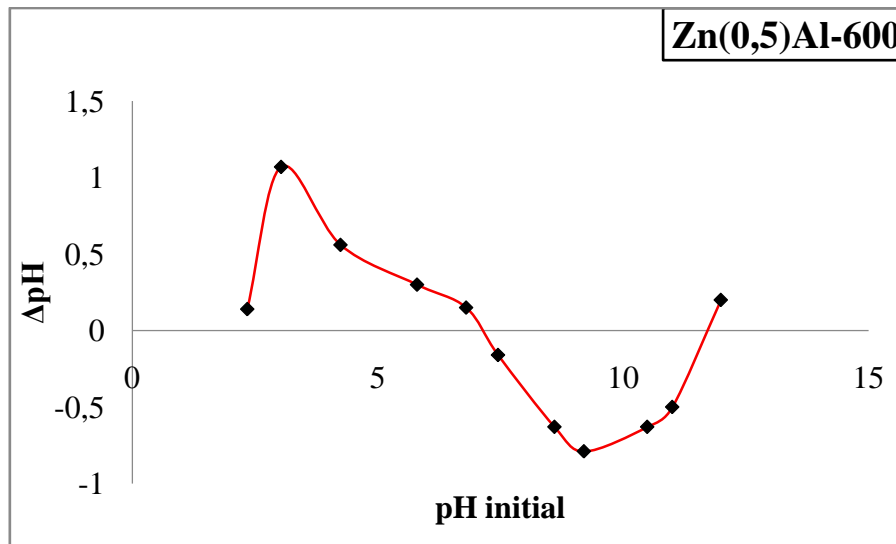


Figure III.1 : Détermination du pH du point de charge zéro " pH_{pzc} " sur le Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 ($C_0 = 100$ mg/l, $T = 25$ °C, $V_a = 250$ tr/mn).

III.3. Protocole expérimental d'adsorption

III.3.1. Mode opératoire

La détermination des paramètres de sorption du polluant sur les matériaux Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 a été réalisée sur une quantité de support de 0,025g dans 20 ml 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 502 nm afin de déterminer la concentration résiduelle en méthyle orange en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C$$

Où :

- **A** : absorbance.
- **ϵ** : coefficient d'extinction molaire.
- **l** : épaisseur de la cuve.
- **C** : concentration de la substance à analyser.
- **I** : intensité du faisceau émergent.
- **I_0** : intensité du faisceau incident.

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.3.2. Matériel utilisé

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

- Spectrophotométrie (UV-Visible)



Figure III.2 : Spectromètre UV-visible de marque UV mini-1240.

- pH-mètre de marque HANNA



Figure III.3 : pH mètre de marque HANNA.

- Agitateur magnétique (Va et vient) de marque Edmund bühler GmbH.



Figure III.4 : Agitateur magnétique (Va et vient) de marque Edmund bühler GmbH.

III.3.3. Détermination des longueurs d'ondes 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 du colorant est obtenu à 502 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. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. La figure (III.5) représente la courbe d'étalonnage de méthyle orange.

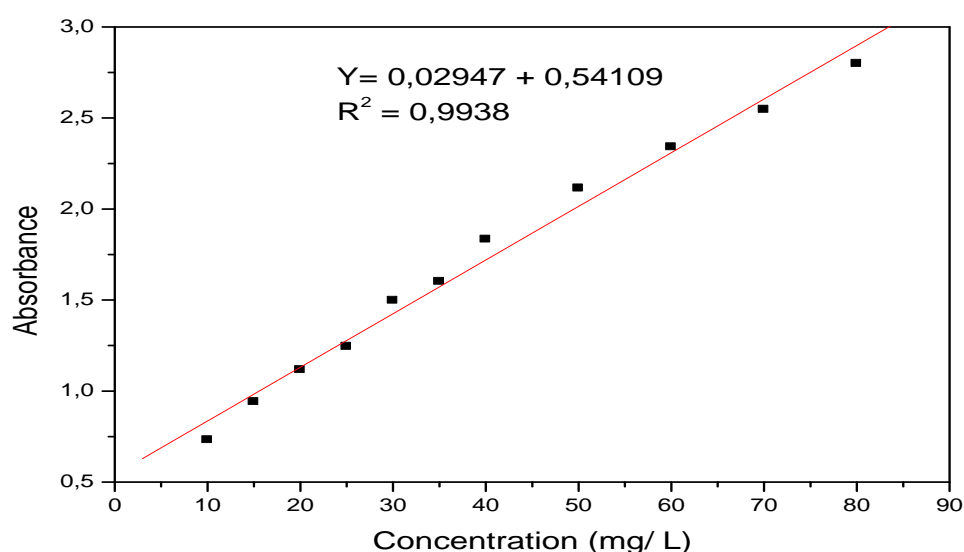


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage de méthyle orange.

Les données expérimentales rapportées dans la figure III.5 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0,9938$). 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.4. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du méthyle orange

III.4.1. Effet de la quantité d'adsorbant

Afin d'optimiser la masse d'adsorbant pour l'élimination du colorant méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)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.6. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la masse d'adsorbant conduit à la diminution de la capacité d'adsorption, ceci est dû à l'agrégation des particules de l'adsorbant en augmentant sa masse. Cette agrégation engendre une diminution de la surface totale des particules du matériau disponible à l'adsorption du colorant et par conséquent du nombre de sites actifs.

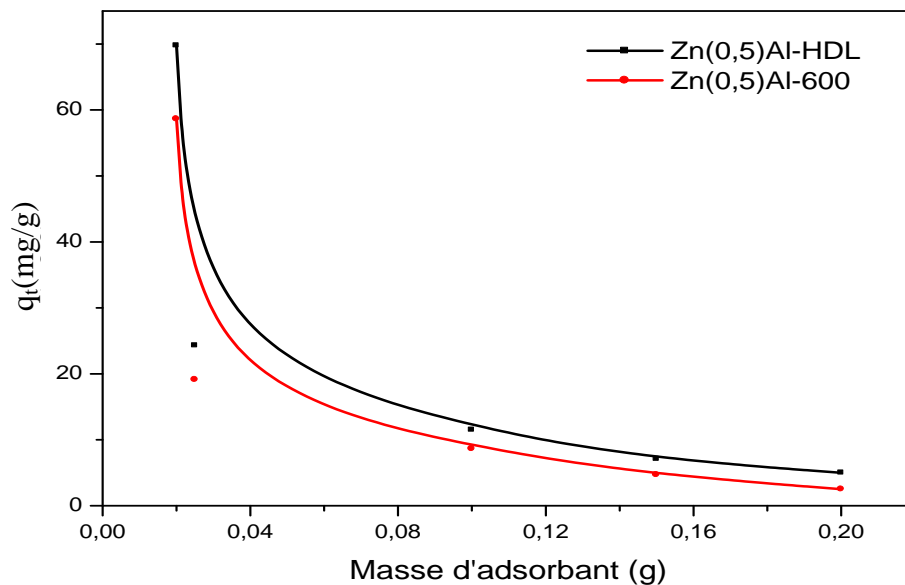


Figure III.6 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 ($C_0=100$ mg/l, $T=25$ °C, $V_a = 250$ tr/mn).

III.4.2. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthyle orange

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du méthyle orange sur les deux adsorbants Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600, nous avons réalisé des tests d'adsorption dont nous avons varié la vitesse d'agitation entre 150 et 300 tr/min, et les autres paramètres sont maintenus constants ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C).

Les résultats illustrés sur la figure III.7 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'adsorbat n'a pas le temps de se fixer sur la surface de l'adsorbant.

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

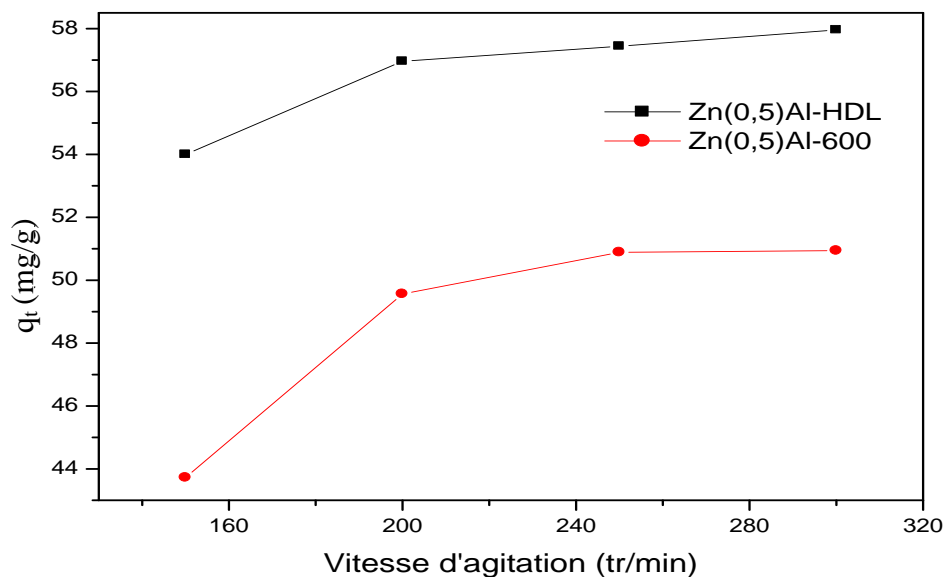


Figure III.7 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C).

III.4.3. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du méthyle d'orange

Le pH en phase aqueuse est un facteur important. L'étude de l'effet de pH initiale sur l'adsorption du méthyle orange a été réalisée en variant le pH entre 2 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.8. 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(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600. Cette capacité d'adsorption du colorant méthyle orange pour les deux matériaux est maximale, elle atteint les 94,86 mg/g pour Zn(0,5)Al-HDL et 102,95 mg/g pour Zn(0,5)Al-600 pour une valeur de pH initial = 12. Dans un milieu acide, on observe une diminution du 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 résiduels et le colorant cationique pour les sites d'adsorption [130, 131].

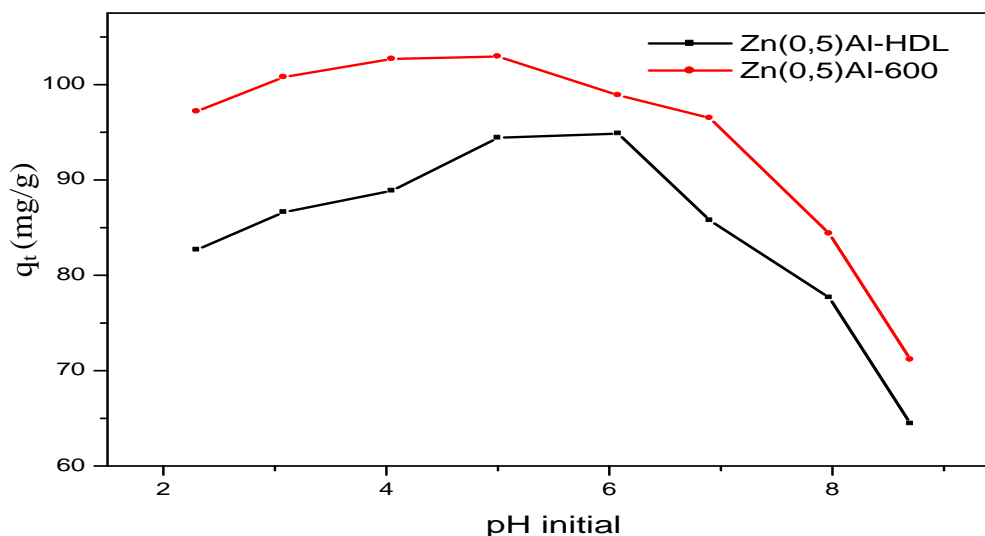


Figure III.8 : Effet du pH sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600

($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $V_a = 250$ tr/mn).

III.4.4. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en méthyle orange

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration du colorant sur le taux d'adsorption, et le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre de l'adsorbant, nous avons varié la concentration initiale en méthyle orange de (10 à 150 mg/l) en gardant les autres paramètres constants (masse d'adsorbant = 0,025 g, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_a = 250\text{ tr/mn}$). Les résultats obtenus pour les deux adsorbants (Figures III.9 et III.10) montrent que la capacité d'adsorption du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du méthyle orange, pour les deux adsorbants.

Nous remarquons que la cinétique d'adsorption du méthyle orange se fait en deux étapes :

La première étape consiste en une adsorption rapide qui correspond à un transfert de molécules de méthyle orange de la phase liquide à la surface de l'adsorbant. 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 30 min pour les deux adsorbants.

D'après les résultats obtenus, il apparaît qu'avec l'adsorbant $\text{Zn}(0,5)\text{Al}-600$, 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 $\text{Zn}(0,5)\text{Al}-600$ après calcination.

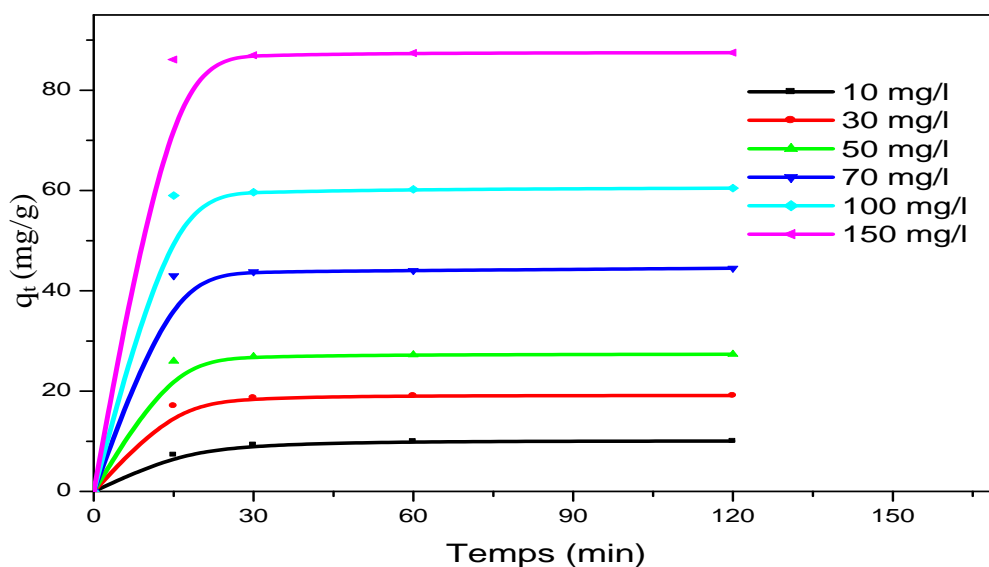


Figure III.9 : Effet de la concentration initiale du méthyle orange et du temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur le $\text{Zn}(0,5)\text{Al}-\text{HDL}$ (masse adsorbant = 0,025 g, $\text{pH} = 7,1$, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_a = 250\text{ tr/mn}$).

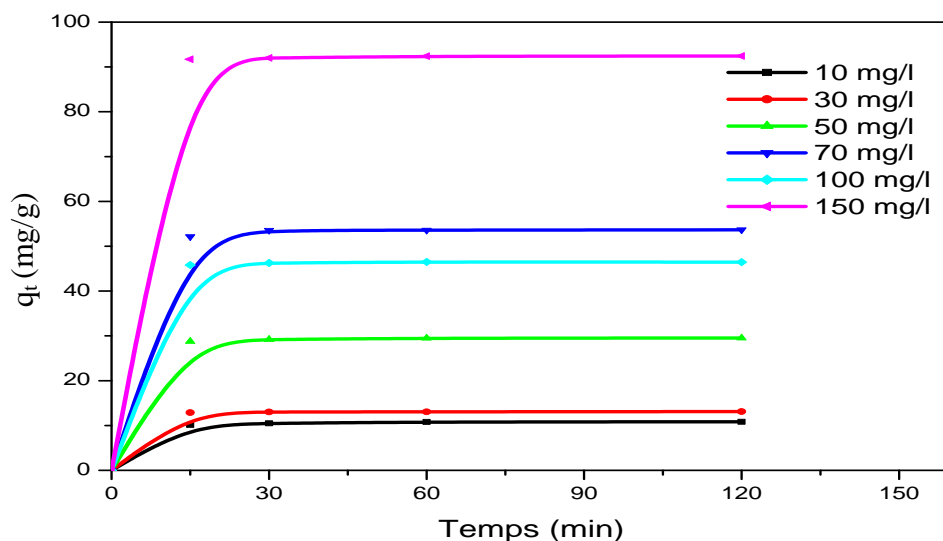


Figure III.10 : Effet de la concentration initiale du méthyle orange et du temps de contact sur l'adsorption du méthyle orange sur le Zn(0,5)Al-600 (masse adsorbant = 0,025 g , pH = 7,4, T = 25 °C, V_a = 250 tr/mn).

III.5. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [132]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption [133]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Les isothermes d'adsorption pour les deux adsorbants Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)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.11, qui illustre l'évolution de la capacité maximale d'adsorption du méthyle orange en fonction de sa concentration.

D'après la figure III.11, nous constatons que l'isotherme d'adsorption est de type I pour les deux adsorbants. Par conséquent, nous appliquerons les modèles de Langmuir et de Freundlich.

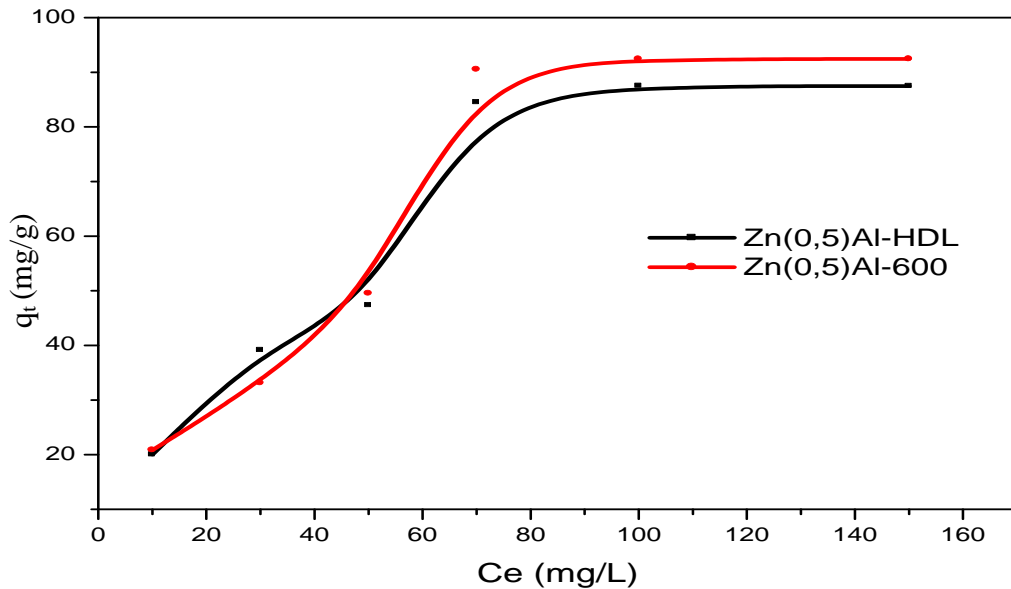


Figure III.11 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 (masse adsorbant = 0,025 g, T= 25 °C et t = 120 min).

III.5.1. 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(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600, on obtient les courbes représentées par les figures III.12 et III.13 , 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.2.

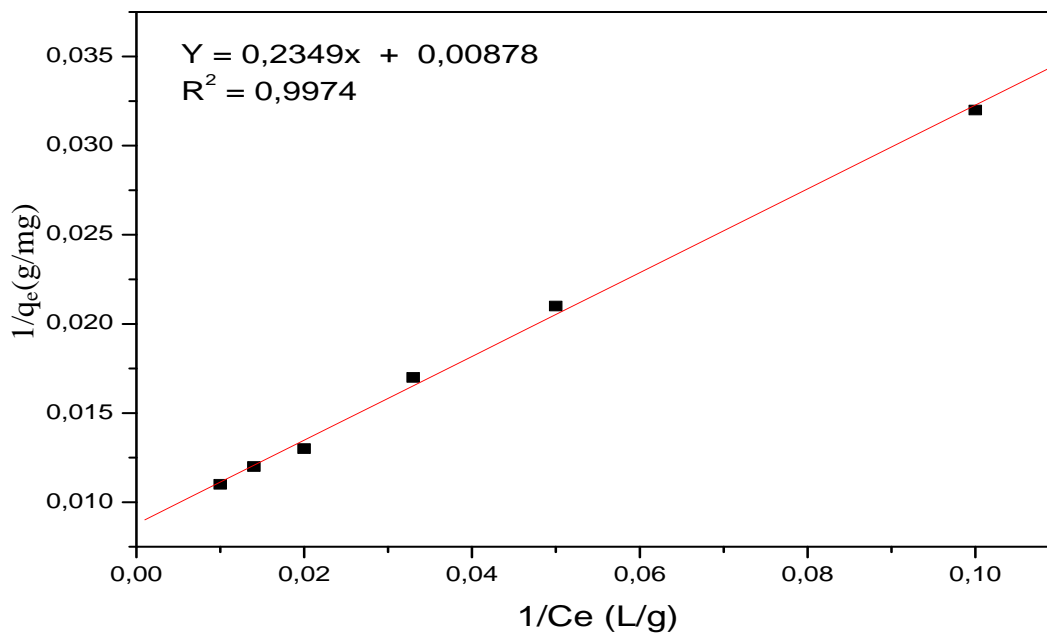


Figure III.12 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et ($C_0 = 10-100$ mg/l, masse adsorbant = 0.025 g, $T = 25$ °C, pH= 7,1, $V_a = 250$ tr/mn).

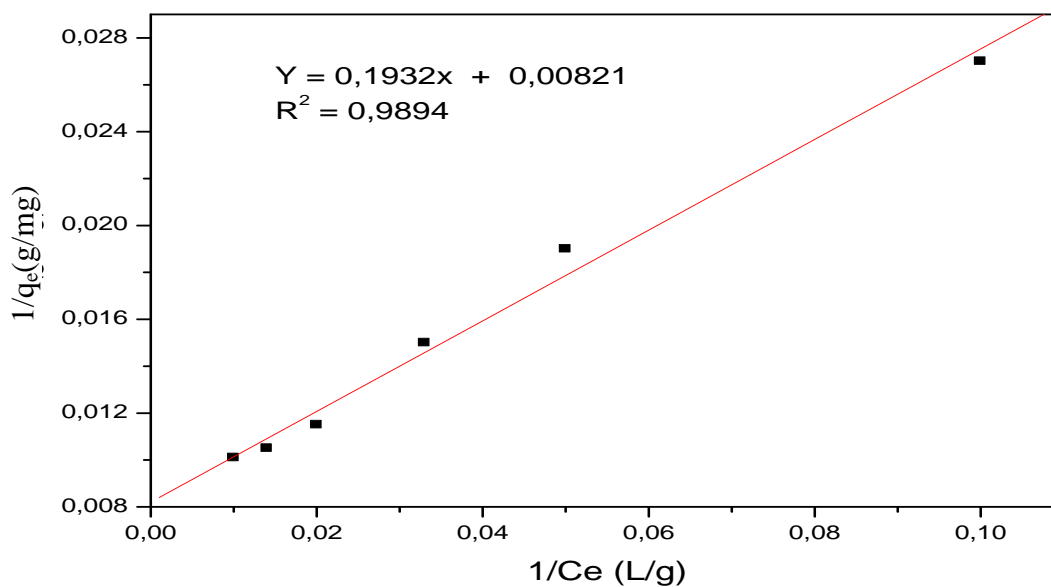


Figure III.13 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-600 ($C_0 = 10-100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, pH= 7,4, $V_a = 250$ tr/mn).

III.5.2. 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(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600, on obtient les courbes représentées par les figures III.15 et III.16, correspondant à l'expression linéaire du modèle de Freundlich.

Les valeurs des paramètres de Freundlich K_F et n ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont représentés dans le tableau III.2.

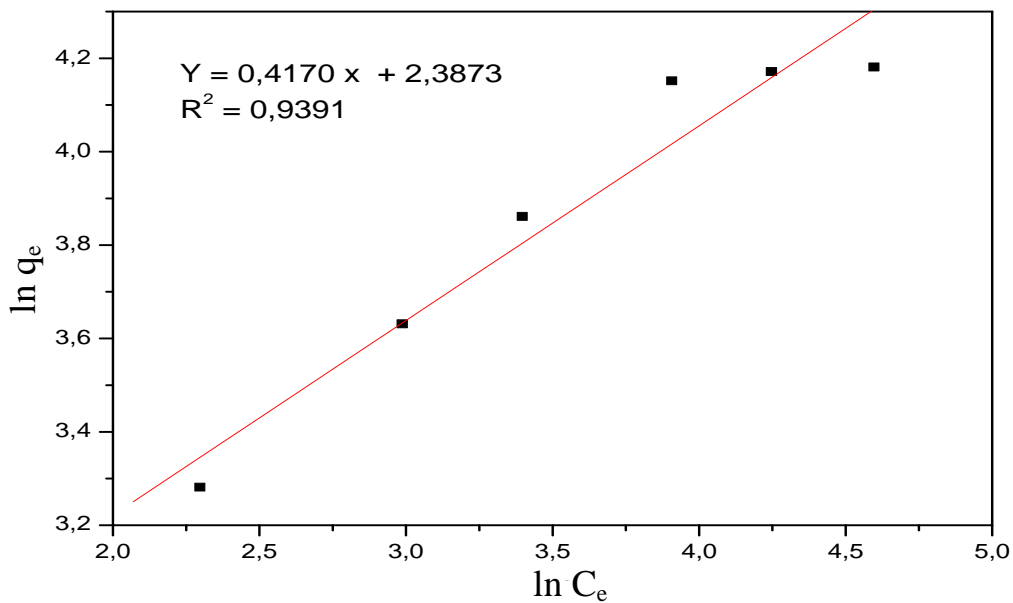


Figure III. 14 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et ($C_0 = 10-100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,1$, $V_a = 250$ tr/mn).

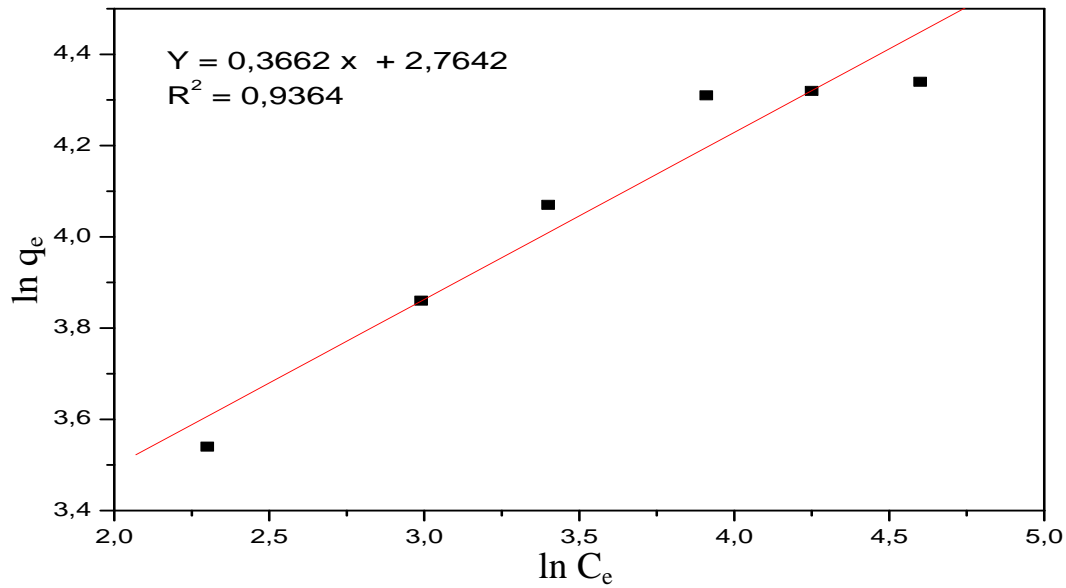


Figure III.15 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-600 et ($C_0 = 10-100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, pH= 7,4, $V_a = 250$ tr/mn).

Tableau III.2 : Paramètres des isothermes de l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)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(0,5)Al-HDL	0,0370	113,89	0,9974	0,210	2,39	243,94	0,9391
Zn(0,5)Al-600	0,0424	121,80	0,9894	0,185	2,73	581,03	0,9364

A la lumière des isothermes illustrées sur les figures III.12, III.13, III.14 et III.15 et des résultats du tableau III.2, 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 (0,9974 pour Zn(0,5)Al-HDL et 0,9894 pour Zn(0,5)Al-600) et des valeurs R_L ($0 < R_L < 1$).

La capacité d'adsorption maximale calculée pour le Zn(0,5)Al-600 est égale à 121,8 mg/g supérieure à celle calculée pour le Zn(0,5)Al-HDL, cela conduit à dire que le Zn(0,5)Al-600 présente la plus grande capacité d'élimination des molécules du méthyle orange par rapport à Zn(0,5)Al-HDL.

III.6. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600 ont été analysées selon les modèles, du pseudo premier ordre, du second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

III.6.1. 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.16 et III.17.

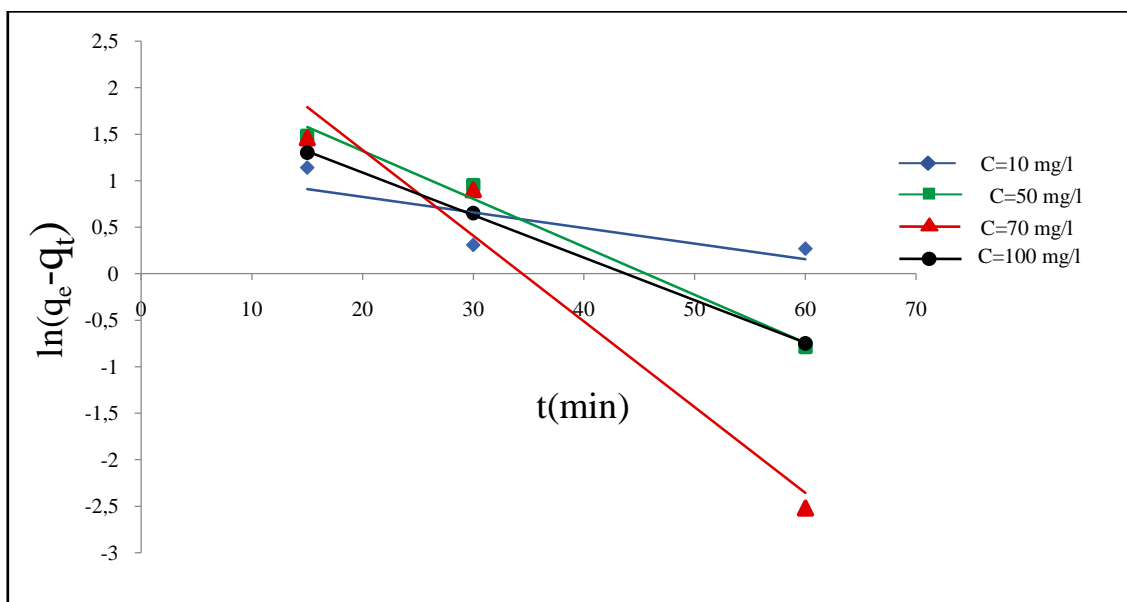


Figure III.16 : Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,1$, $V_a = 250$ ml).

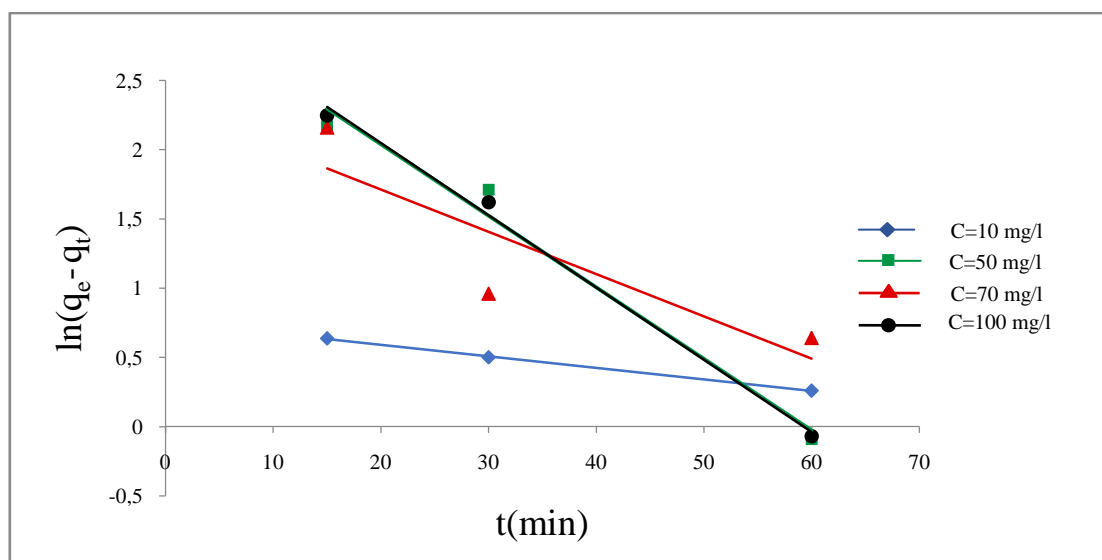


Figure III.17 : Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-600 ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,4$, $V_a = 250$ tr/mn).

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_e en fonction de t .

Les droites obtenues pour les deux adsorbants sont représentées sur les figures III.18 et III.19.

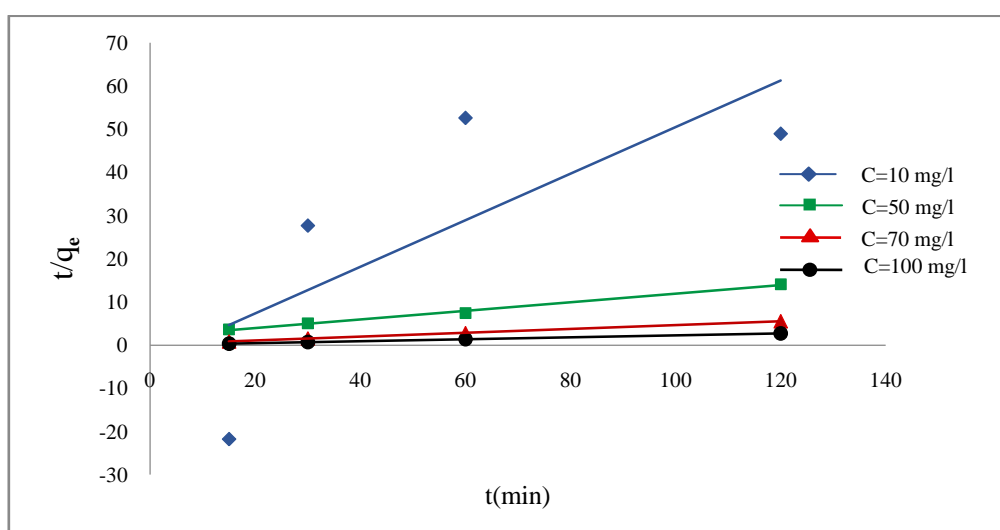


Figure III.18 : Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,1$, $V_a = 250$ tr/mn).

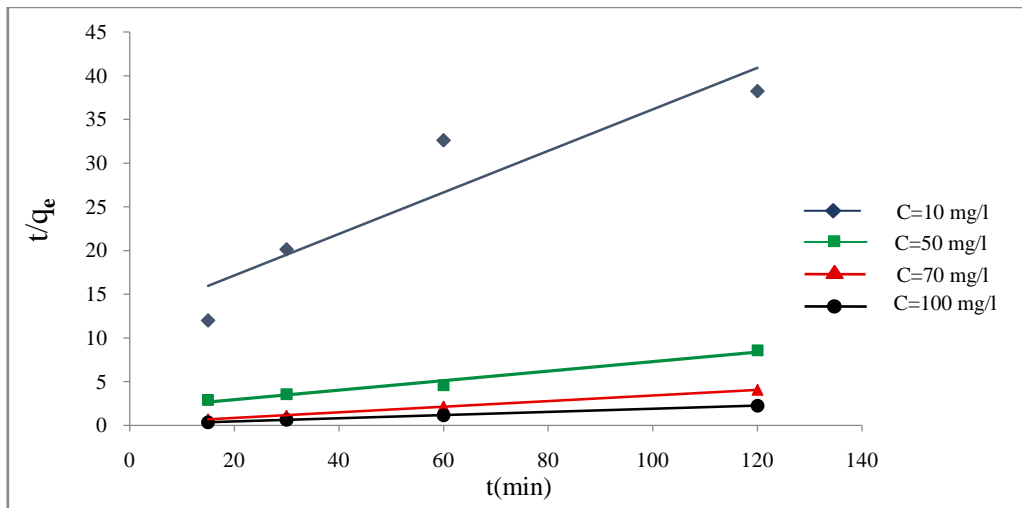


Figure III.19 : Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(0,5)Al-600 ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T = 25$ °C, $pH = 7,4$, $V_a = 250$ tr/mn).

III.6.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Afin de déterminer le coefficient de diffusion pour les réactions méthyle orange 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.20 et III.21).

Le tracé des courbes du modèle de la diffusion intraparticulaire montre que les courbes sont composées de deux paliers. Le premier, 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.

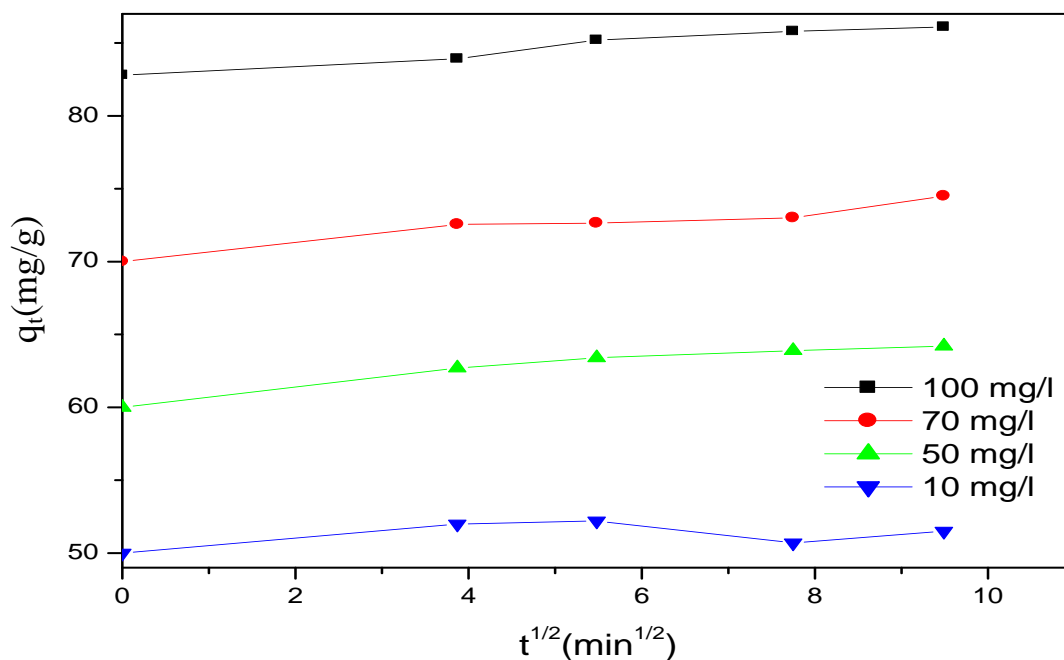


Figure III.20 : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL ($C_0= 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T= 25$ °C, $pH= 7,1$, $V_a = 250$ tr/mn).

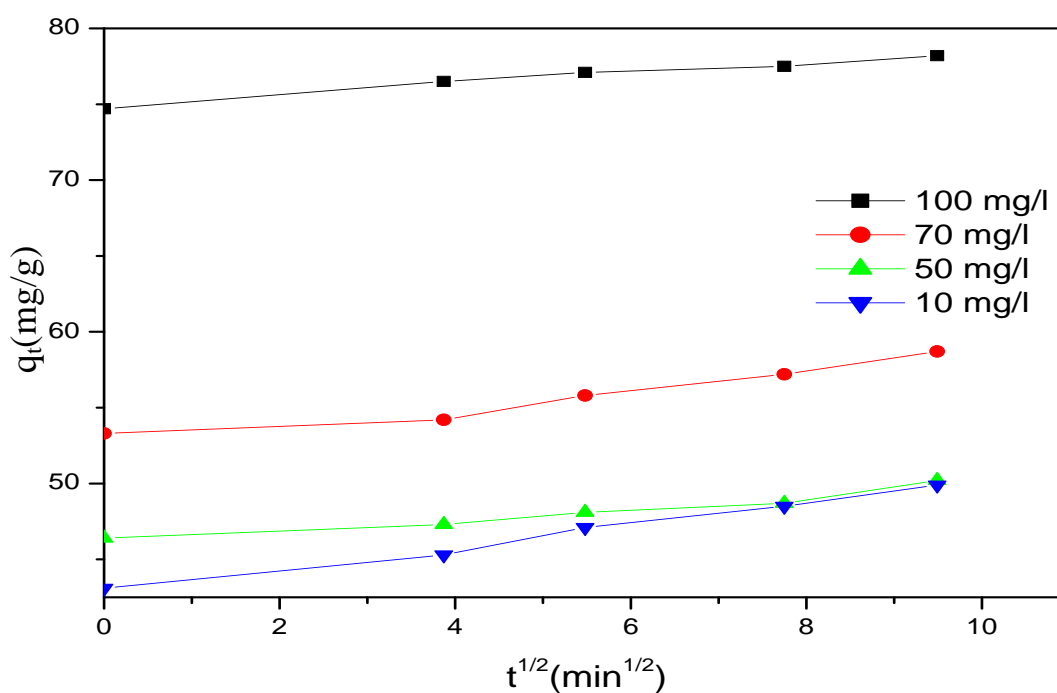


Figure III.21 : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de méthyle orange sur Zn(0,5)Al-600 ($C_0= 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, $T= 25$ °C, $pH= 7,4$, $V_a = 250$ tr/mn).

Les paramètres cinétiques déterminés (Tableau III.3) 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. Par conséquent le taux d'adsorption deviendra plus faible.

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de méthyle orange sur Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)Al-600.

Adsorbant		Zn(0,5)Al-HDL				Zn(0,5)Al-600			
C_i (mg/l)		10	50	70	100	10	50	70	100
Modèle de pseudo premier ordre	q_e (mg/g)	3,19	10,48	23,8	7,39	2,13	21,54	10,17	21,99
	K_1 (min ⁻¹)	0,016	0,051	0,092	0,045	0,008	0,051	0,03	0,052
	R^2	0,611	0,998	0,959	0,999	0,999	0,98	0,759	0,995
Modèle de pseudo second ordre	q_e (mg/g)	1,85	10,1	22,73	45,45	4,22	18,5	31,25	55,55
	K_2 (g/mg.min)	-0,085	0,005	0,01	0,016	0,0045	0,0015	0,0048	0,0047
	R^2	0,535	0,995	0,999	1	0,861	0,98	0,999	0,999
q_e exp (mg/g)		2,45	8,52	21,7	44,51	3,14	13,98	29,52	53,6

III. 7. 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 adsorbant-adsorbant, tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie d'adsorption (ΔS°).

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

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

$$K_d = q_e / C_e$$

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

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

Avec :

- **R** : constante des gaz parfaits = 8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹
- **q_e** : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- **C_e** : concentration d'adsorbant (mg/l).

Les grandeurs thermodynamiques sont obtenues à partir du tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figure III.22 et figure III.23). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.4. Les valeurs positives de la variation de l'enthalpie standard ΔH° ($\Delta H^\circ > 0$) 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). Cela implique que le processus d'adsorption est régi par un phénomène 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 petites énergies, Les valeurs négatives de ΔG° à différentes températures indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption. La diminution de ΔG° avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est plus favorable à basse température.

La valeur négative de ΔS° indique qu'il y a une diminution de désordre dans le système de solution d'interface solide /soluté pendant le processus d'adsorption.

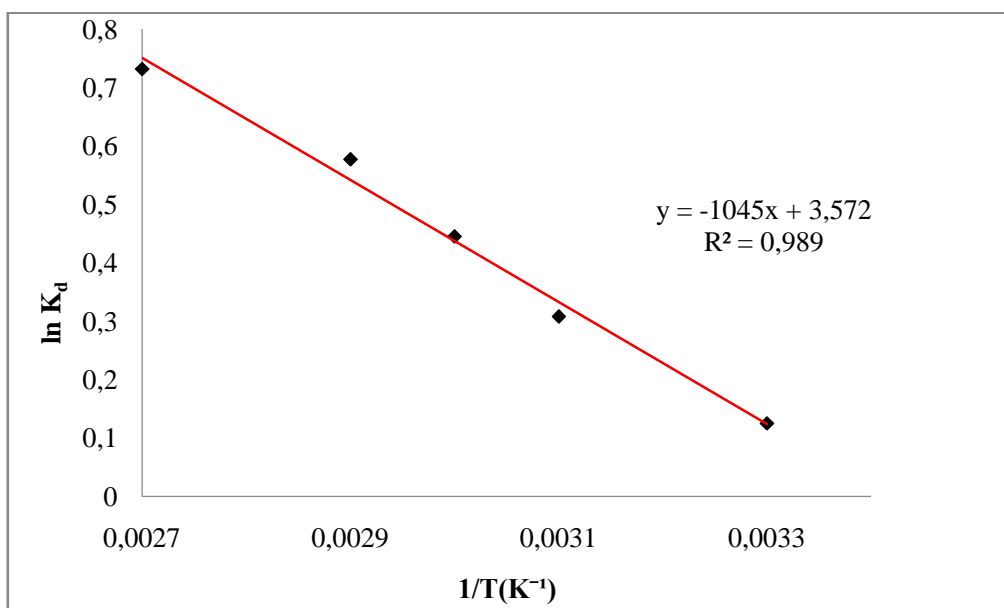


Figure III.22 : Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour Zn(0,5)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, pH= 7,1, $V_a = 250$ tr/mn).

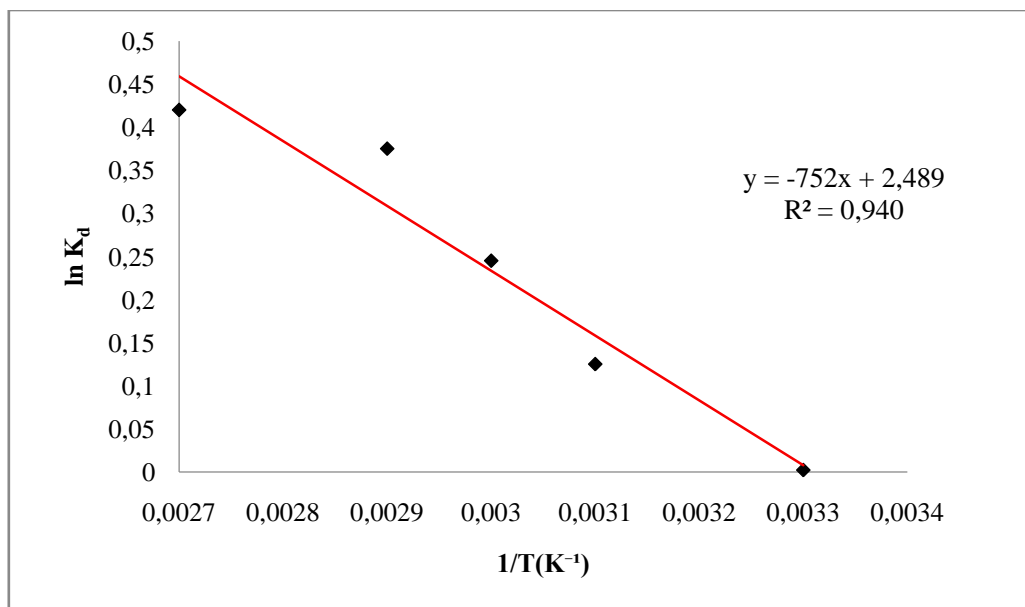


Figure III.23 : Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour Zn(0,5)Al-600 ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0,025 g, pH= 7,4, $V_a = 250$ tr/mn).

Tableau III.4 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du méthyle orange

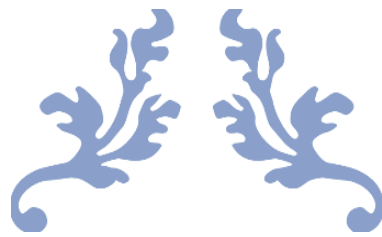
Adsorbants	T(k)	q _e (mg/g)	ΔH°(kJ/mol)	ΔS°(kJ/mol)	ΔG°(kJ/mol)
Zn(0,5)Al-HDL	298	46,9	8,68	0,02969	-0,3096
	313	50,39			-0,801
	323	53,08			-1,087
	343	55,2			-1,645
Zn(0,5)Al-600	298	44,49	6,252	0,02069	-0,0049
	313	46,9			-0,325
	323	49,38			-0,682
	343	51,62			-1,069

Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption du méthyle orange sur les matériaux Zn(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)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(0,5)Al-HDL et Zn(0,5)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.



*Conclusión
générale*



Conclusion générale

Le travail réalisé s'inscrit dans une perspective de contribution dans le domaine de l'environnement. La problématique de la pollution des eaux étant d'une actualité cruciale, l'idée est de trouver les moyens visant à réduire les coûts et à minimiser les rejets polluants tels que les colorants synthétiques qui sont toxiques, non biodégradables et affectent l'équilibre écologique du milieu naturel. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés aux traitements des eaux chargées en colorants.

L'objectif de ce travail consiste à exploiter une nouvelle matrice adsorbante à base d'argile anionique synthétique, nommée aussi, hydroxyde double lamellaires "HDL" et son application dans l'élimination d'un polluant organique, en l'occurrence le méthyle orange appartenant aux colorants anioniques de l'industrie textile, qui est considéré parmi les polluants organiques les plus importants déchargés dans l'environnement.

Dans cette perspective, nous avons synthétisé des matériaux HDL à base de zinc et d'aluminium « Zn-Al » préparés par une méthode de coprécipitation de solution de sels métalliques divalents $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et trivalents $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en milieu basique à PH contrôlé, dont le rapport molaire égal à 0,5. Une partie de ces HDL a été calcinée à $600C^\circ$ afin d'améliorer les propriétés structurales, texturales et les propriétés d'échange anionique .

Les matériaux obtenus avant et après calcination [Zn(0,5)Al-HDL] et [Zn(0,5)Al-600] respectivement ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimique, les résultats de caractérisation sont comme suit :

- L'analyse élémentaire effectuée sur ces matériaux montre que les valeurs de rapport molaire x obtenues sont proches des valeurs optimales qui permettent une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.
- La DRX a montré que l'allure générale de diffractogramme est typique aux phases HDL, avec une bonne cristallinité.
- La technique BET révèle que les surfaces spécifiques des phases calcinées sont plus importantes que celles des phases non calcinées et que la calcination permet d'obtenir des oxydes avec des surfaces spécifiques assez importantes.

- L'analyse IR de ces matériaux, nous a permis d'identifier les fréquences de vibrations correspondant à celles des anions interlamellaires, et des groupements hydroxylés.
- Les clichés MEB montrent que les phases hydrotalcites sont sous forme d'amas d'agrégats fins irréguliers distribués d'une manière aléatoire caractéristique aux structures argiles anioniques type hydrotalcite

Afin d'améliorer les performances d'adsorption de colorants textiles anioniques nous avons étudié la capacité d'élimination du méthyle orange en solution aqueuse sur les matériaux synthétisés. L'élimination a été suivie en fonction des paramètres réactionnels tels que : le pH initial de la solution, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, la concentration de l'adsorbant et le temps de contact. Des études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées afin de suivre le processus d'élimination du colorant.

De plus, différents modèles mathématiques tels que : Langmuir, Freundlich, pseudo premier ordre, pseudo second ordre, et la diffusion intra particule, ont été appliqués.

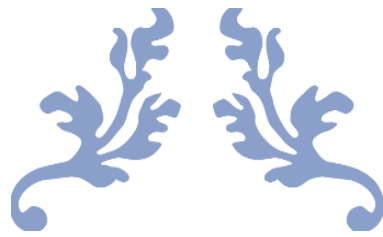
Les principaux résultats de cette étude montrent que :

- 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.
- La modélisation des résultats d'adsorption du méthyle orange sur les deux matériaux montre que le modèle de pseudo-seconde-ordre offre une meilleure corrélation des données cinétiques et que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption, ainsi les molécules du colorant s'adsorbent en monocouche et sans aucune interaction entre elles. La capacité maximale d'adsorption du matériau [Zn(0,5)Al-600] égale 121, 80 mg/g supérieure à celle du matériau [Zn(0,5)Al-HDL].
- L'étude thermodynamique a permis de montrer que l'adsorption du méthyle orange sur les matériaux [Zn(0,5)Al-HDL] et [Zn(0,5)Al-600] est endothermique, spontanée et s'accompagne d'une diminution du désordre.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle de laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles anioniques HDL dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants anioniques. En effet, les HDL calcinés présentent des capacités d'adsorption meilleures par rapport à celles des HDL non calcinés.

En guise de perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude comme :

- Tester ces argiles anioniques pour le traitement des solutions contenant un mélange de colorants.
- Développer une recherche plus poussée sur d'autres paramètres physico-chimiques influents.
- Tester ces matériaux dans l'adsorption d'autres polluants.
- Tester l'affinité de notre adsorbant par rapport à d'autres polluants comme les produits pharmaceutiques et les métaux lourds.
- Régénération des adsorbants et optimisation de cycle de vie des matériaux.



*Références
bibliographiques*



Références bibliographiques

- [1] Vannice, A. (2005). Kinetic of catalytic reaction. Edition Springer, New York.
- [2] Adsorption : theory, modeling, and analysis by Jozsef Toth university of Miskolc 106.
- [3] Gherbi, N. (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Mémoire de doctorat. Université de Constantine.
- [4] Boparai, H K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. Journal of hazardous materials, 186(1), 458-465.
- [5] Robert, L. (1989). Opération unitaire-désorption, techniques de l'ingénieur, J2730.
- [6] Adamson, I.Y.R., Bowden, D.H. (1978)-The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest.*, 30, 35-42
- [7] Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.
- [8] Tazerouti, N. (2012). Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. Thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes.
- [9] Gherardi, B. (1998). Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique. Thèse Université d'Orléans.
- [10] Aziri, S. (2012). Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants. Thèse de Magister en chimie de l'Environnement. Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou.
- [11] Yahiaoui, N. (2012). Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou.
- [12] Boutira, F. (2014). Préparation de nouveaux matériaux – Application à l'adsorption des Polluants organiques. Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU.
- [13] Jimmy, J., Humphry, L., George, E. (2001). Procédé de séparation, Technique sélection, Dimensionnement, DUNOD.

- [14] Meski, S. (2007). Comparaison des performances de charbon actif pour l'adsorption de polluants organique. Mémoire de magister en génie chimique. Université A. Mira-Bejaia
- [15] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse doctorat, Agadir.
- [16] Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K. (2009). Journal of Hazardous Materials 161 387-395.
- [17] Manolecreanga, C. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement. Université de Toulouse, France.
- [18] Guignard, D. L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, 85-96, Paris,
- [19] Ho, Y., McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Process Saf. Environ. Protection, 98183-191.1992.
- [20] Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar 24 1-39
- [21] Jungers, P., Daudon, M., Le Duc, A. (1989). Lithiases calcique secondaires. Ln lithiase urinaire.
- [22] Berkane, N. (2019). Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organique en solution aqueuse. Université Mouloud MAMMERI de TIZI-OUZOU.
- [23] Giles, O H., D'Silva, A P., Easton, A. (1974). General treatment and classification of the solute adsorption isotherm (1), J. Colloid inters Sci., 147, 755.
- [24] Giles, C H., Smith, D. (1974). J. Colloid Interf. Sci. 47 755-765.
- [25] Edeline, F. (1998). L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège.
- [26] Limousin, Gaudet G J P., Charlet L., Szenknect, S., Barthès, V. Krimissa, M. (2007). "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement", Applied Geochemistry 22 249-275.

- [27] Belmouden, M. (2000). Thèse de doctorat. Faculté des Sciences d'Agadir.
- [28] Creanga, C M. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non Biodégradables (Par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse doctorat. Université de Toulouse.
- [29] Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere*, 581049-1070.
- [30] Boudrahem, F. (2006). Contribution à l'étude de l'adsorption des ions Pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé. Thèse de magistère. Université de Bejaïa, Algérie.
- [31] Aacoubi, A., Mazet, M., Dusart, O. (1991). Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, *Water Research*, , 25, p. 929-937.
- [32] Desjardins, R. (1990). Le traitement des eaux. 2^{ème} Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal.
- [33] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Americ. Chem. Soc.*, 401361–1403.
- [34] Weber, T W., Chakravorti, R K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorption, *AIChE J.*, 20 pp.228-238.
- [35] Bouacherine, S. (2013). Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Diplôme de Magister. Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras-Algérie.
- [36] Freundlich, H. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry*, Translated from the 3rd German Edn by H.S. Hateld, Methuen, London.
- [37] Stumm, W., Morgan, J.J. (1981). *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons.
- [38] Capon, M., Courilleau, V., Valte, C. (1996). « Chimie des couleurs et des odeurs », Edition FOF, Berlir, Springer ,14.
- [39] Brown, DH, Hitz, HR., Schafer, L.. (1981). « Chemospher », 245.
- [40] Vaidya., A. KV Datye, A. (1982).14, 3.

- [41] Zollinger, H. (1991). « Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments », 2nd Ed, VCH,
- [42] Housah, A., Lachleb, H., Ksibi, M., Elaloui, E. C.Guillard, J.M.Heemann, APP.Catal.
- [43] Chouikh, S. (2015). Synthèse, Caractérisation, propriétés structurales et applications de matériaux type hydroxydes double lamellaires. Université des sciences et de technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. Mémoire de master.
- [44] Welham, A. (2000) « The theory of dyeing and the secret of life ». J. Soc. DyersColour. 116 140-143.
- [45] The Society of Dyers and Colourists, « Colour Index », Revisedthirdedition, UK, 1975.
- [46] Beldjilali, H. (2010).Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice Double Lamellaire sur l'adsorption : Application sur un colorant textile. Mémoire de master. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [47] Swamy, J. (1998). The biodecoloration of textile dyes by the withe rot fungustrametesversicolor. Thèse Doctorat, University Kingston, Ontario, Canada March,217p.
- [48] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), « Survey of azo-colorants in Denmark », Toxicity and fate of azodyes, (2000).
- [49] Bauer, C., Jacques, P., Kalt, A., Photochem, J. (2001). « Photobiol », A : chem. 140 87-92.
- [50] Amalric, L.,Guillard, C., Blanc-Brude, P., PICHAT, P.(1996). Water Res,Vol 30, p 1137-1142.
- [51] Chen, J P., Wang, L. (2004). Chemosphere, Vol 54, p397-404.
- [52] Reddy, M C. (2006). Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste, J. Sci. Ind. Res, Vol 65, p443-446.
- [53] Acho, Y F. (2015). Cinétique de dégradation photochimique du Crystal violet en milieu aqueux dilué. Université Nangui Abrogoua. Mémoire de master.
- [54] Shore J. (1990). Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.
- [55] Tir, M ., Kadri, S. (2018). Elimination du colorant (Méthyl orange) Par les hydroxydes

doubles lamellaires (HDLs). Université Echahid Hamma Lakhthar -El-Oued. Mémoire de master.

[56] Benjah-bmm27. File : Methyle-orange_sample. jpg. [Consulté le 29/06/2021]. <commons.m.wikimedia.org>.

[57] Boucheloukh, H. (2001). Etude du comportement photochimique du Monuron et l'isoproturon par excitation des ions nitrates et nitrites en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université Constantine 1, Algérie, 217p.

[58] Abouzaid, A. (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.

[59] Greene, J C., Baughman, G L. (1996). Effects of 46 dyes on population growth of fresh water green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28, pp 23-30.

[60] Clarke, A E., Anliker, R. (1980). Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor., Springer-Verlag: Berlin, 12p.

[61] Zhenhu, H., Hui, C. Feng, J. Shojun, Y. (2010). Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, Journal of Hazardous Materials, Vol 173, p292–297.

[62] Benaissa A., (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen Algérie, p 15-36.

[63] Xia, J J., Zhang, K H. (2012). Molécules. 17, 5339.

[64] Smaili, D., Baziz, F. (2017). Etude des Matériaux de types Hydroxydes Doubles Lamellaires, Appliqués à la Réaction de Knoevenagel. Mémoire de master. Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU.

[65] Greogire, B. (2012). Relation Composition-Structure des Hydroxydes, Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de doctorat. Université de lorraine.

[66] Cavani, F., Trifirò, F., and Vaccari, A., (1991). "Hydrotalcite-type anionic clays : Preparation properties and applications.," Catal. Today, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, Dec.

[67] Kruszewski, L. (2006). Hydrotalcite [consulté le 29/06/2021]. < www.mindat.org >.

[68] Reichle, W. Catal, T J. (1985). 94 547-557.

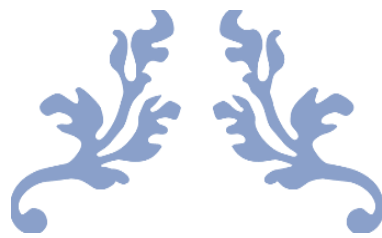
- [69] Manasse, E., (1915). Atti Soc Toscana Sc Nat Proc Verb, vol. 24, p. 92,
- [70] Carlos, J., Serme, J L. (1982). Crystal-chemical study of layered ; $[Al_2Li(OH)]^+nH_2O$ Clays and clays minerals, vol 30, pp.180-184.
- [71] Marangoni, R., Bouhent, M., Taviot-Gue´ ho C., Wypych, F., Leroux, F., Colloid, J. Interface Sci. 333 (2009) 120–127.
- [72] Bekkouche, M. (2014). Synthèse, caractérisation d’hydroxydes doubles lamellaires type Cu-M(M=Al,Fe) et application dans le traitement de l’eau. Mémoire de master.
- [73] Allmann, R., Acta Cryst B. (1968) .Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, Caractérisation et propriétés, 24972.
- [74] Senesi, N., Chen, Y., Senesi, N and Chen, Y., In : Z. Gerstl, Y. Chen, U. (1989) Mingelgrin and B. Yaon, Editors ; Springer-Verlag, Berlin. pp. 37-90.
- [75] Crepaldi, E L., Tronto, J., Cardoso, L P., Valim, J B. (2002). Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects 211 103-114.
- [76] Bruna, F., Pavlovic, I., Celis, R., Barriga, C., Cornejo, J., Ulibarri, M A. Appl. (2008). Clay Sci. 42194-200.
- [77] Crespo, I., Barriga, C., Rives, V., Ulibarri, M A. (1997). Solid State Ionics, 101 729.
- [78] Tagaya, H., Ogata, A., Kuwahara, T., Ogata, S., Karasu, M., Kadokawa, J-I., Chiba, k. (1996). Microp Mater 7 151- 158.
- [79] Fernández, J M., Ulibarri, M A., Labajos, F M., Rives, V., Mater, J. (1998). Chem. 8 2507.
- [80] Torashi, T., Nagasaki, S., Tanaka, S. (2002). Appl. Clay Sci. 22 17–23.
- [81] Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K. (2004). Chemosphere, 55 35-43. p 23-27.
- [82] Zigan, Rothbauer. (1967). Coordination in brucite. [Consulté le 29/06/2021]. < www.cryst.bbk.ac.uk >.
- [83] Allmann, R., Lohse, H.H., (1966). N. Jhb. Miner. Mh. 6, 161.
- [84] Djebbi, M. (2017). Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au cœur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales. Thèse doctorat. Université de Lyon.

- [85] Mostarih, R. (2006). Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates : étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique. Thèse doctorat. Université Blaise Pascal. p12. 13 .23.
- [86] Lulu, Z. (2016). Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'hydroxydes doubles lamellaires intégrés dans un gel d'alginate. Thèse de doctorat. Université de Limoges.
- [87] Vaysse, C. (2001). Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (mo, w) ou acrylates intercalés. Thèse de doctorat. Université Bordeaux I.
- [88] Rives, V and Ulibarri, M A. (1999). *Coord. Chem. Rev.*, 181 61.
- [89] Miyata, S. (1975). « The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physical-chemical properties », *Clays Clay Miner*, 23 369-375.
- [90] Thevenot, F. (1989). Thèse d'université, Clermont- Ferrand
- [91] Reichele, W T., Kang, S Y., Everhardt, D S .(1986). *Journal of Catalysis*, 101, 352.
- [92] ElMalki, K. (1991). Thèse de l'université, Clermont-ferrand
- [93] Drici, N. (2014). Hydroxydes doubles lamellaires : synthèse, caractérisation et propriétés. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie d'ORAN Mohamed Boudiaf.
- [94] Bish, D L., (1980). Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals. *Bull. Mineral* 103, 170–175.
- [95] Giacamo, M., Lari, Pastore, G, Mondelli, C and Perez-Ramirez, J. (2017). Towards sustainable manufacture of epichlorohydrin from glycerol using hydrotalcite-derived basic oxides. [Consulté le 29/06/2021]. < pubs.rsc.org >.
- [96] Costantino, U., Marmottini, F., Nocchetti, M., Vivani, R., (1998). New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds characterisation and properties of the obtained materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1439–1446.
- [97] Assaker, I B. (2009). Thèse de doctorat, Evry-Val d'Essonne.
- [98] Mascolo, G., & Mascolo M. C., *Microporous and Mesoporous Materials*, 214 (2015) 246-248.

- [99] Li B., He J., Evans D.G., & Duan X., *Appl. Clay Sci.*, 27 (2004) 199-207.
- [100] Choy J. H., Choi S.-J., Oh J.-M., & Park T., *Applied Clay Science*, 36 (2007) 122–132.
- [101] Adachi-Pagano. M. C. (2000). *Chemical communications*.
- [102] Lakraimi ,M., Legrouri, A., Barroug, A., DeRoy, A. and J. P. Besse. *J. Mater. (2000) Chem*, 10.1007_1011.
- [103] Chatelet, L., Bottero J.V., Yvon J., & Bouchelaghem A., *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 111 (1996) 167-175.
- [104] Das J., Das D., & Dash G.P., *J. Colloid Interface Sci.*, 251 (2002) 26-32.
- [105] Monk, P.M.S., Chester S.L., Higham D.S., *Electrochim. Acta.*, 39 (1994) 2277-2284.
- [106] Tsyganok A. & Sayari A., *J. of solid State Chemistry*, 179 (2006) 1830-1841.
- [107] Pérez M.R., Pavlovic I., Barriga C., Cornejo J., Hermosín M.C. & Ulibarri M.A., *Applied Clay Science*, 32 (2006) 245-251.
- [108] Park M., Lee C.I., Lee E.J., Choy J.H., Kim J.E. & Choi J., *J. of Phy. and Chemistry of Solids*, 65 (2004) 513-516.
- [109] Liang X., Zang Y., Xu Y., Tan X., Hou W., Wang L. & Sun Y., *Colloids and Surfaces A : Phys. and Eng. Aspects*, 433 (2013) 122-131.
- [110] Dussault L., thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2005
- [111] De Roy A. & Besse J.-P., *Solid State Ionics*, 35 (1989) 35-43.
- [112] De Roy A., Besse J.P., & Bondot P., *Mater. Res. Bull.*, 20 (1985) 1091-1098.
- [113] Lal M., & Howe A.T., *J. Solid State Chem.*, 39 (1981) 368-376.
- [114] Itaya K., Chang H.C., & I. Uchida, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 624-626.
- [115] Therias S., & Mousty C., *Appl. Clay Sci.*, 10 (1995) 147-162.
- [116] Morandi S., Prinetto F., Di Martino M., Ghiotti G., Lorret O., Tichit D., Malagu C., Vendemiati B., & Carotta M. C., *Sens. Actuators, B: Chemical*, 118 (2006) 215-220.
- [117] Stass. H. (1996). German, Patent. Synthèse, caractérisation et étude d'activité antiacide et de pouvoir adsorbant des argiles anioniques de type hydroxydes doubles lamellaires de 4,424,676.

- [118] Playle A. C., Gunning S. R. and Liewellyn A. F. (1974). *Pharma. Acta. Helv.* 49298.
- [119] Tamura H., J. C. (2006). *J of colland inter. Sci.* Synthèse, caractérisation et étude d'activité antiacide et de pouvoir adsorbant des argiles anioniques de type hydroxydes doubles lamellaires ; 300 648-654.
- [120] Hammouya S, Necira H S. (2016). Synthèse de hydrotalcites de type Mg/Al, Zn/Al et leur application à l'élimination d'oxo métallique. Mémoire de master. Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued.
- [121] Kannan, S., V. Rives, H. Knozinger. (2004). «High-temperature transformations of Cu-richhydrotalcites», *Sol. State. Chem*, 177 319-331.
- [122] Dongjin Wan, YongdeLiub, Shuhu Xiao, Jing Chen, Jian Zhang. (2015) .Uptake fluoride from water by caclined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 469: 307–314.
- [123] Touahra, F., Sehailia, M., Ketir, W., Bachari, K., Chebout, R., Trari, M., Cherifi, O., Halliche, D. (2015). 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.
- [124] Vaccari, Catal, A. (1998). *Today*, 41 53.
- [125] Choudhary, V R., Jha, Vijay, R., Narkhede, S. Mole, J.. *Catal. A : Chemi.*, 239 (2005) 76.
- [126] Obalova, L., Valaskova, M., Kovanda, F., Lancy, Z., et Kolinova, K. *Chem. Pap.*, 58 (2004) 40.
- [127] Perez-Lopez, O W., Senger, Nilson, A., Marcilio, Marla, R., Lansarin, A. *Appl. Catal. A : Gen.*, 303 (2006) 234
- [128] Aider, N ; Touahra, F ; Bali, F ; Djebbari, B ; Lerari , D ; Bachari, K ; Halliche, D. (2018). Improvement of catalytic stability and carbon resistance in the process of CO₂ reforming of methane by CoAl and CoFe hydrotalcite-derived catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy*, 43. 8256-8266.
- [129] Grcic, I., Vurjevic, D., Koprivance, N . (2010). *chemical Engineering* ,157 35-44.
- [130] Ahmad, R ., Kumar, R. (2010). Adsorptive of congored dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.* 257 1628-1633.

- [131] Zhang, Z. Y., O'Hara, I. M., Kent, G.A., Doherty, W. O. S. (2013). Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind. Crops Prod.* 42 41- 49.
- [132] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. (2010). Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, *WaterReserch*, 44 1489-1497.
- [133] Qihong, H., Zhiping, X., Shizhang, Q., Haghserht, F., Michael-Wilson, G., L. Qing. (2007). A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid. Inter. Sci.*, 308 191-199.



Annexe



Introduction

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

Dans cette partie, nous avons donné un catalogue de tous les produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques à savoir : l'analyse chimique (absorption atomique), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la 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 Zn(0,5)Al-HDL

Nom	Formule chimique	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de zinc	$Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Merck	261,44	98,0	10,0
Nitrates d'aluminium nanohydraté	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	375,13	98,3	28,7
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	40,00	99,0	4,0

2. Caractérisation 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 SPECTOMETER.

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 topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief dont la résolution peut aller jusqu'à 1 nm. Le MEB a été réalisée à l'aide de l'appareil Quanta 250 à filament de tungstène.

2.3. Diffraction par rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) constitue un outil de base pour identifier la nature des composés synthétisés et déterminer leurs caractéristiques structurales. La méthode d'analyse consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayons X et mesurer l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les échantillons sont placés au centre d'un goniomètre à détecteur de rayons X relié un compteur à gaz. Certaines familles de plans dans le cristal réfléchissent les rayons incidents comme le ferait un miroir ordinaire, c'est-à-dire avec un angle d'incidente θ_i et un angle de réflexion θ_r égaux. L'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles, en rotation autour de l'axe du détecteur de façon que l'échantillon tourne de θ , le détecteur tourne de 2θ , c'est ce qui explique la raison pour laquelle le diagramme de diffraction sont représentés par l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ (Figure 1). Les diagrammes de diffraction de rayon X des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un appareil BRUKERD8 Advance (raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda=1,5418\text{\AA}$).

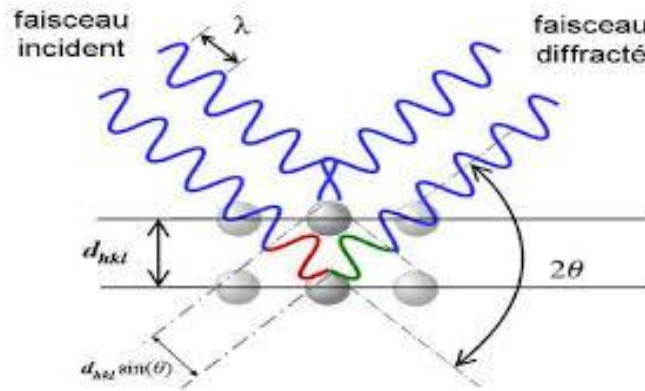


Figure 1: Principe de diffraction de rayons X (DRX)

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.
- **P⁰** : Pression de vapeur du gaz à la température T.
- **V_{mono}** : Volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche.
- **C_{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'ordonné 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 (m^2/g).
- **V_m** : Volume de la monocouche par gramme de solide.
- **V_M** : Volume molaire de l'adsorbant.
- **N** : Nombre d'Avogadro.
- **σ** : Surface occupée par une molécule d'adsorbant ($\sigma = 16.2 \times 10^{-20} m^2$ pour 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 $\lambda_{max} = 413 \text{ nm}$ en utilisant des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique contenant la solution à analyser. L'absorbance A d'une solution est définie par :

$$A = \log I_0 / I$$

- **I_0 / I** : Transmittance de la solution (sans unité)
- **A** : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité)

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

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

- **ε** : Coefficient d'extinction molaire ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).
- **l** : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).
- **C** : Concentration molaire de la solution (en $mol \cdot l^{-1}$).

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.

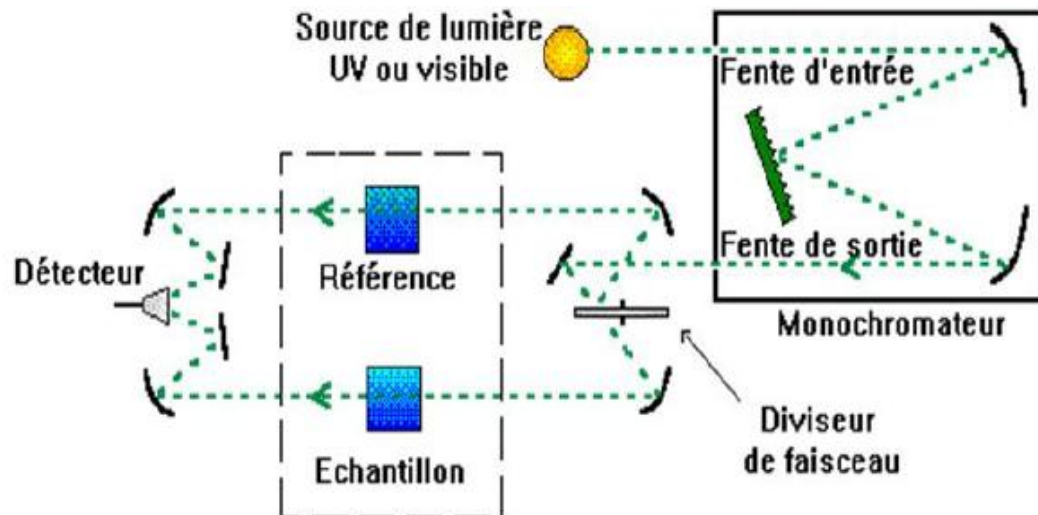


Figure 4 : Schéma du spectromètre UV-Visible

Résumé

L'objectif de notre travail est l'étude de l'adsorption du colorant méthyle d'orange MO sur des HDLs à base de zinc et d'aluminium afin de mettre en évidence leurs potentiels comme adsorbants à faible coût pour le traitement des eaux colorées. Le solide [Zn(0,5)Al-HDL] a été préparé par coprécipitation à pH constant et selon un rapport molaire $Zn^{2+}/Al^{3+} = 0.5$, puis une partie a été calcinée à 600°C, le solide obtenu est noté [Zn(0,5)Al-600]. La caractérisation et l'identification de ces phases a été réalisée par les différentes techniques de caractérisation qui ont montré que le matériau obtenu correspond aux composés de type hydrotalcite avec une bonne cristallinité. Une étude systématique a permis d'évaluer d'une part l'influence des conditions physico-chimiques du milieu des rejets industriels, sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la vitesse d'agitation, la concentration et le pH du milieu réactionnel et d'autre part d'étudier les isothermes d'adsorption en utilisant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich, ainsi que de retrouver l'effet de ces argiles sur les grandeurs thermodynamiques. L'interaction de ce matériau avec le colorant montre que la cinétique d'adsorption est rapide et suit une expression de vitesse d'adsorption du second ordre, la capacité maximale d'adsorption déterminée par le modèle mathématique de Langmuir est d'environ 113,89 pour Zn(0,5)Al-HDL et 121,8 mg/g pour Zn(0,5)Al-600 et l'étude thermodynamique a permis de conclure que l'adsorption est endothermique et que le processus d'adsorption est spontané.

Mots clés : Adsorption, hydroxyde double lamellaire, méthyle orange, coprécipitation.

Abstract

The objective of our work is the study of the adsorption of the methyl orange dye on LDHs based on zinc and aluminium in order to demonstrate their potential as low cost adsorbents for treatment of colored waters. The solid Zn(0,5)Al-HDL was prepared by coprecipitation at constant pH and in a molar ratio $Zn^{2+}/Al^{3+} = 0.5$, then a part was calcined at 600°C, the solid obtained is noted Zn(0,5)Al-600. The characterization and identification of these phases was carried out by the techniques of which showed that the material obtained corresponds to the compounds of hydrotalcite type with good crystallinity. A systematic study made it possible to assess, on the one hand, the influence of the physico-chemical conditions of the industrial waste environment, on the bleaching power of the material used, and on the other hand to study the adsorption isotherms using the model of Langmuir and that of Freundlich, as well as to find the effect of these clays on the thermodynamic quantities. The interaction of this material with the dye shows that the adsorption kinetics are fast and follow a second order adsorption rate expression, the maximum adsorption capacity determined by the mathematical model of Langmuir is about 113,89 mg/g for Zn(0,5)Al-HDL and 121,8 mg/g for Zn(0,5)-Al-600, and the thermodynamic study made it possible to conclude that the adsorption is endothermic and that the adsorption process is spontaneous.

Key words : Adsorption, Double lamellar hydroxide, methyl orange, Coprecipitation