

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Synthèse et Caractérisation des Hydrotalcites: Application à
L'adsorption des Colorants**

Présenté par : **CHERIF** **DJOUHER**
 HAMRANI **DIHIA**

Soutenu publiquement, le 27/06/2019, devant le Jury composé de :

| <i>Nom et Prénom</i> | <i>Grade</i> | <i>Affiliation</i> | <i>Qualité</i> |
|---------------------------|--------------|--------------------|---------------------|
| <i>HOCINE Smain</i> | <i>Pr</i> | <i>UMMTO</i> | <i>Président</i> |
| <i>AIDER Nadia /AMEUR</i> | <i>MCA</i> | <i>UMMTO</i> | <i>Encadreur</i> |
| <i>ANNANE Kahina</i> | <i>MCB</i> | <i>UMMTO</i> | <i>Examinatrice</i> |

Promotion 2018 / 2019

Remerciements

En premier lieu, nous remercions le bon Dieu le toutpuissant qui nous a donné la force de mener à terme ce travail.

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

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

Nous voudrions remercier infiniment M^r HOCINE Smain pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider ce jury.

Mes remerciements vont également à M^{lle} ANNANE Kahina, Maitre de Conférences B à l'Université de Tizi-ouzou, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

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

Nous remercions nos très chers parents pour leurs soutiens et leurs patiences.

Nos remerciements vont également à tous nos collègues de la promotion et nos amies pour leur sympathie et les bons moments qu'on a passés ensemble.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents pour leur bienveillance, leur affection, leur soutien considérable tout au long de mes cursus scolaire et universitaire.

Mes chers frères et mes adorables sœurs, en particulier à Hayet qui m'a beaucoup aidé à la réalisation de ce travail et à mon cousin Larbi qui m'a encouragé.

A mon binôme et amie Dihia.

A tous mes amis

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

DJOUHER CHERIF ✍

Dédicace

Je dédie ce travail à:

A mes Chers parents

A mes grands parents

A mes frères

A ma belle-sœur et mon neveu

A mon binôme et amie Djouher

A Mhenni

A tous mes amis

HAMRANI DIHIA ✍

SOMMAIRE

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

CHAPITRE I Etude bibliographique

Partie 1: Hydroxydes doubles lamellaires

| | |
|---|---|
| I.1. Introduction..... | 3 |
| 1.2. Description structurale..... | 3 |
| 1.2.1. Nature des feuillets..... | 4 |
| 1.2.2. L'espace inter-feuillet..... | 5 |
| 1.3. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires..... | 5 |
| 1.4. Méthode de synthèse des HDL..... | 5 |
| 1.4.1. Coprécipitation..... | 6 |
| 1.4.2. Echange anionique..... | 6 |
| 1.5. Domaine d'application des HDL..... | 6 |
| 1.5.1. Domaine de catalyse..... | 6 |
| 1.5.2. Domaine de l'environnement..... | 7 |
| 1.5.3. Domaine médicale..... | 7 |
| 1.5.4. Applications biochimiques..... | 7 |

Partie 2: Colorants

| | |
|---|----|
| I.2. Introduction | 8 |
| 2.1. Historique..... | 8 |
| 2.2. Classification des colorants selon leur nature chimique..... | 9 |
| a- Colorants basiques ou cationiques..... | 9 |
| a.1 - Colorant étudié (bleu de méthylène « BM ») | 9 |
| b- Colorants acides ou anioniques..... | 9 |
| c- Colorants à complexes métalliques..... | 9 |
| d- Colorants réactifs..... | 10 |
| 2.3. Domaines d'utilisation des colorants..... | 10 |
| 2.3.1. Domaines d'utilisation du bleu de méthylène..... | 10 |
| 2.4. Toxicité des colorants..... | 11 |
| 2.5. Impacts environnementaux des effluents colorés | 11 |
| 2.5.1. Les dangers évidents..... | 11 |
| 2.5.2. Les dangers à long terme..... | 12 |

Partie 3: Adsorption

| | |
|-----------------------------|----|
| I.3. Introduction..... | 14 |
| 3.1. Type d'adsorption..... | 14 |

| | |
|---|----|
| 3.2. Forces d'adsorption..... | 15 |
| 3.3. Facteurs influençant l'adsorption..... | 15 |
| a. Nature de l'adsorbant..... | 15 |
| b. Nature de l'adsorbat | 15 |
| c. Surface spécifique..... | 16 |
| d. pH..... | 16 |
| e. Polarité..... | 16 |
| f. Température..... | 16 |

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisation des hydrotalcites

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction..... | 17 |
| II.2. Préparation de l'adsorbant..... | 17 |
| II.3. Mode opératoire..... | 17 |
| II.4. Caractérisation physico-chimique del' HDL..... | 20 |
| II.4.1. Spectroscopie par absorption atomique (SAA)..... | 20 |
| II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)..... | 20 |
| II.4.3. Etude texturale de la surface spécifique (BET)..... | 22 |
| II.4.4. Spectroscopie infra- rouge (FTIR)..... | 22 |
| II.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 23 |
| II.6. Conclusion | 24 |

CHAPITE III

Adsorption du bleu de méthylène

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction..... | 25 |
| III.2. Partie expérimentale..... | 25 |
| III.2.1. Courbe d'étalonnage..... | 25 |
| III.2.1.1. Préparation des solutions du colorant bleu de méthylène..... | 25 |
| III.2. 2. Protocole expérimental d'adsorption..... | 26 |
| III.2.3. Effet de la masse en adsorbant | 26 |
| III.2.4. Influence de la vitesse d'agitation..... | 27 |
| III.2.5. Influence du temps de contact | 28 |
| III.2.6. Effet du pH. | 28 |
| III.2.7. Effet de la concentration de l'adsorbat | 29 |
| III.2.8. Effet de température..... | 30 |
| III.2.9. Détermination des grandeurs thermodynamiques..... | 31 |
| III.3. Conclusion..... | 33 |

Conclusion générale..... 34

Références bibliographiques..... 36

Annexe..... 40

Liste des figures

| CHAPITRE I | |
|--|----|
| Figure I. 1: Structure de la brucite $Mg(OH)_2$. | 3 |
| Figure I.2: Représentation schématique d'une phase de type HDL [9]. | 4 |
| Figure I.3: Structure chimique du BM. | 10 |
| CHAPITRE II | |
| Figure II.1: Coprécipitation. | 18 |
| Figure II. 2: Convection sous reflux. | 18 |
| Figure II. 3: Filtration et lavage. | 19 |
| Figure II. 4: Broyage | 19 |
| Figure II.5: Diffractogramme aux rayons X du matériau MgAl-HDL. | 21 |
| Figure II.6: Spectre Infra-rouge de l'échantillon MgAl-HT | 23 |
| Figure II.7: Image MEB du matériau MgAl-HT | 24 |
| CHAPITRE III | |
| Figure III. 1: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène. | 25 |
| Figure III.2: Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité de BM adsorbée. | 27 |
| Figure III.3: Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de BM adsorbée. | 27 |
| Figure III.4: Influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène. | 28 |
| Figure III.5: Effet du pH initial sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène. | 29 |
| Figure III.6: Effet de la concentration en colorant BM sur la quantité adsorbée de BM. | 30 |
| Figure III.7: Effet de la température sur les quantités adsorbées du bleu de méthylène. | 31 |
| Figure 8: Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$. | 32 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau II.1: Analyse et formule chimique de matériau MgAl-HT. | 20 |
| Tableau II.2: Paramètres cristallographiques de MgAl-HT. | 22 |
| Tableau II.3: Surface spécifique, diamètre moyen et le volume poreux de matériau MgAl-HT. | 22 |
| Tableau III.1: Paramètres thermodynamique d'adsorption de Bleu de méthylène sur le MgAl-HT. | 32 |

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'environnement par les produits chimiques d'origine industrielle est un sujet d'actualité, celle des eaux est placée au sommet des préoccupations de l'homme à cause de la quantité et de la diversité des contaminants rejetés. Des quantités initiales importantes des colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels finissent dans les eaux des rejets. Ces colorants sont toxiques et faiblement biodégradables en raison de la présence dans leurs molécules de noyaux aromatique causent de sérieux problèmes pour l'environnement.

Parmi ces familles, celle des colorants synthétiques organiques sont souvent utilisés dans de nombreux secteurs industriels (domaine automobile, chimique, papeterie, textile...etc.) représente une part importante dans cette pollution et fait l'objet de nos investigations. En effet, les rejets chargés de colorants posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montrés que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, indirectement ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies graves comme le cancer.

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. Le bleu de méthylène est pris comme colorant modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants: solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV/visible.

Les hydroxydes doubles lamellaires constituent une famille de matériaux présentant une alternative avec de fortes potentialités d'application en remédiation environnementale par leurs propriétés uniques d'échangeurs d'anions, leurs capacités élevés d'adsorption de polluants, leurs propriétés de catalyseurs. Dans ces différentes applications, la texture des matériaux joue un rôle déterminant car elle garantit la diffusion intrastructurale des polluants et des produits de dégradation.

L'objectif de ce travail est l'élimination du bleu de méthylène par l'hydrotalcite synthétisé au laboratoire en suivant plusieurs paramètres (temps, vitesse d'agitation température...), ce qui nous permettra de déterminer les conditions idéales ou (MgAl-HT) adsorbe le plus de bleu de méthylène.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre présente un aperçu bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), les colorants et l'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse et la caractérisation du matériau de type hydroxyde double lamellaire de type MgAl.

Le troisième chapitre concerne l'application de l'hydrotalcite MgAl synthétisée pour l'adsorption du bleu de méthylène.

Une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

Chapitre 1: Etude bibliographique

Cette étude bibliographique a pour but de cadrer le sujet et de donner un certain nombre de renseignements relatifs à la problématique du sujet traité.

Partie 1:

Hydroxydes Doubles Lamellaires

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

I.1. Introduction

Les hydrotalcites sont une classe d'argiles anioniques synthétiques (Duan et Evans, 2006), dont la structure est basée sur celle de la brucite $Mg(OH)_2$, dans lesquelles une partie des cations métalliques divalents ont été remplacés par des ions trivalents donnant ainsi des feuillets chargés positivement. Cette charge est équilibrée par l'intercalation d'anions dans la région interlamellaire hydratée. Les natures et les rapports des cations di- et trivalents et l'anion interlamellaire peuvent être variés sur une large gamme, donnant lieu à une large classe de matériaux isostructuraux. Le matériau d'origine de cette classe est l'hydrotalcite (HT) et les HDL sont par conséquent également connus comme des matériaux de type hydrotalcite. Bien que les caractéristiques de base de la structure soient bien comprises, des aspects structurels détaillés ont fait l'objet de certaines controverses dans la littérature afin de maîtriser leurs propriétés et leurs applications potentielles.

I.2. Description structurale

Les Hydroxydes Doubles Lamellaire (HDL) sont des matériaux inorganiques bidimensionnels également dénommés composés de type hydrotalcite ou encore argiles anioniques. Ils sont peu abondants à l'état naturel, mais facilement synthétisables en laboratoire et sont l'objet de beaucoup d'études et de nombreuses publications [1].

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) constituent une famille de composés formés par un empilement de feuillets de type brucique $Mg(OH)_2$ (Figure I. 1). La structure de la brucite 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 et chaque ion hydroxyde est partagé entre trois octaèdres, formant ainsi un feuillet infini.

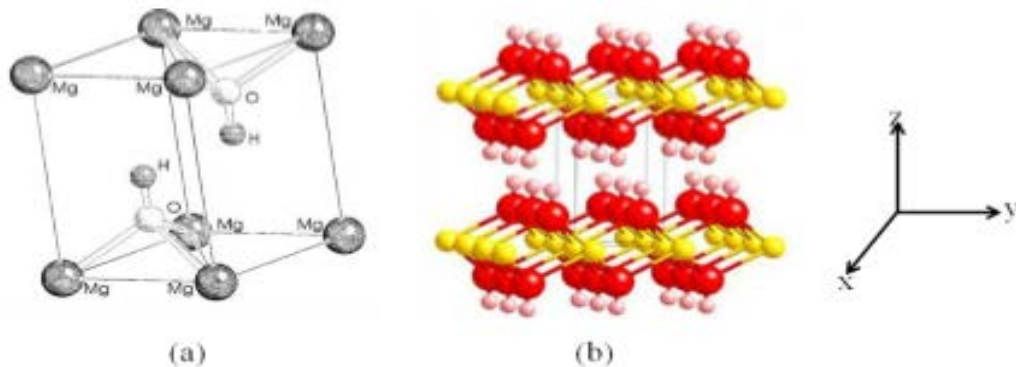
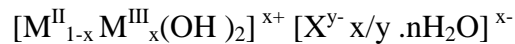


Figure I. 1 : Structure de la brucite $Mg(OH)_2$.

Les feuillets hydroxylés des HDL présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents est remplacée par des cations trivalents ; les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$. La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contre balancée par l'intercalation des espèces anioniques et des molécules d'eau comme le montre la figure I.2, d'où La formule générale du produit:



M^{II} et M^{III} représentent les cations du feuillet.

X^{y-} : représente l'anion interfoliaire de valence y

x est le taux de métal trivalent

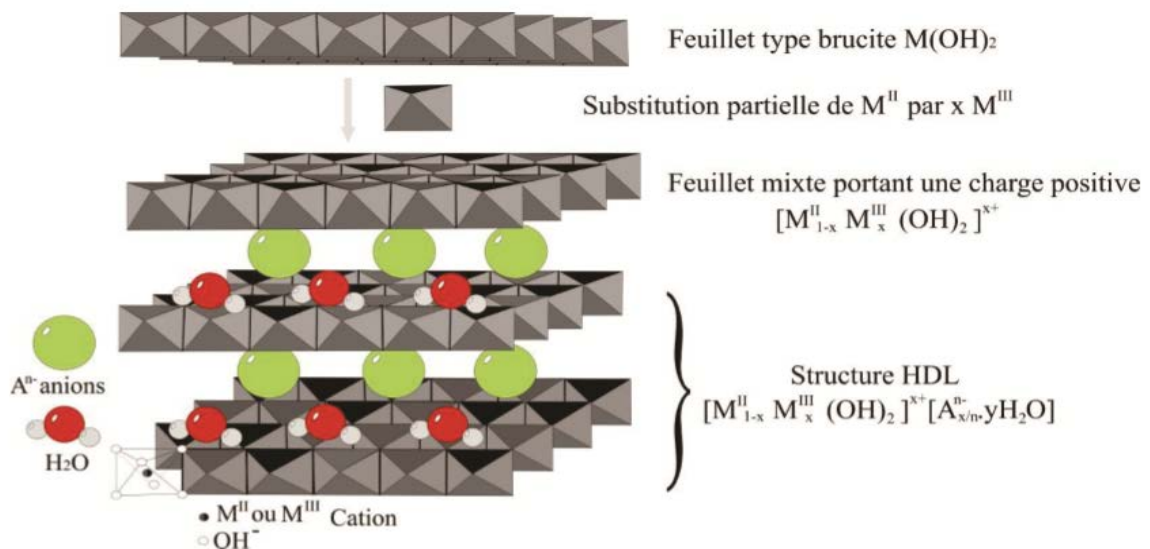


Figure I.2 : Représentation schématique d'une phase de type HDL [2].

1.2.1. Nature des feuillets

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont de type Mg-Al comme l'hydroxalcite naturel, cependant d'autres métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments peuvent s'accommoder pour former les feuillets des HDL:

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

1.2.2. L'espace interfeuillelet

Afin d'assurer la neutralité électrique globale, cet excédent de charge est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les interfeuillelets.

Des molécules d'eau sont également présentes dans ces espaces interlamellaire [3 ,4], dont le nombre dépend des conditions de température et d'hygrométrie du milieu.

1.3. Propriétés des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

Plusieurs propriétés caractérisent les HDL, parmi lesquelles on cite :

- Des surfaces spécifiques relativement élevées (de l'ordre de 100-200 m²/g) [5].
- Des propriétés basiques des hydrotalcites contenant des cations différents apparaissent comme liées à l'électronégativité de ces cations.
- Ces matériaux présentent par ailleurs d'excellentes propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques.
- La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire. Elle peut conduire aussi aux oxydes mixtes (comme les spinelles de formule M^{+II} M₂^{+III} O₄) pour une température suffisamment élevée.
- La nature de la décomposition thermique des composés de type hydrotalcite est d'un intérêt très important car elle aboutit à des oxydes métalliques de structure irrégulière et très actifs en catalyse. Lorsqu'on chauffe, l'hydrotalcite Mg-Al-HDL à environ 200°C, on constate la perte de l'eau interlamellaire. Quand l'hydrotalcite est chauffée sous air à environ 500°C, on a la perte simultanée des groupements hydroxyles et des carbonates, c'est à ce niveau qu'on parle « d'effet mémoire ».
- L'effet mémoire permet la reconstruction par hydratation de la structure originale d'hydrotalcite après calcination à une température ne dépassant pas 450°C [5, 6].

1.4. Méthode de synthèse des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaire sont très rares dans la nature, par contre, ils sont aisément préparés au laboratoire en utilisant différentes méthodes, relativement simples et surtout très peu coûteuses, qui aboutissent à l'obtention des phases HDLs bien cristallisés. Ces techniques permettent de préparer un grand nombre de nouveaux matériaux.

1.4.1. Coprécipitation

Cette méthode est la plus utilisée dans la préparation des phases HDLs. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des métaux divalents et trivalents (issu de la dissolution des sels métalliques en proportions adéquates) par l'addition d'une solution basique [7, 8].

Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques et ainsi, que la composition de la phase HDLs.

1.4.2. Échange anionique

L'échange anionique est l'une des principales propriétés des HDLs. La nature des liaisons entre les anions et la structure hôte (des liaisons faibles) permet d'intercaler différentes espèces anioniques et par conséquent d'obtenir de nouveaux matériaux. Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des anions interlamellaires de faibles affinités (nitrates, chlorures, ...) est dispersé dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Cette expérience nécessite également de travailler sous une atmosphère dépourvue de CO₂ pour éviter l'intercalation préférentielle des anions carbonates [9,10].

1.5. Domaines d'application des HDL_s

Les domaines d'applications des HDLs et leurs composés calcinés sont extrêmement variés. Ces matériaux représentent une source peu coûteuse, facilement synthétisable et potentiellement recyclable. Leurs principaux domaines d'applications sont cités ci-après :

1.5.1. Domaine de catalyse

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température [11].

La réaction de condensation de l'acétaldéhyde est parmi les réactions les plus étudiées, plusieurs travaux [12] traduisent la grande activité catalytique et la haute sélectivité des oxydes mixtes provenant de la calcination des HDL_s lors de cette réaction en comparaison de catalyseurs classiques.

Dans le même contexte, de nombreux travaux sont portés également sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques [13].

1.5.2. Domaine de l'environnement

La protection de l'environnement est devenue l'un des enjeux essentiels dans le développement des nouvelles techniques capables d'éliminer les espèces polluantes. Les HDLs sont des matériaux piègeurs des polluants environnementaux de nature organique ou minérale grâce à leurs propriétés d'échange anionique. Elles sont utilisées pour le piégeage des oxo anions, des phosphates et des anions oxométalates (sélénates, chromates...). Les phases HDLs s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques [14].

1.5.3. Domaine médicale

Dans le domaine médical, par exemple la phase $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ sert à traiter les ulcères gastriques en piégeant l'acide peptidique responsable de l'acidité dans l'estomac [15], alors que des phases à base de $[\text{Mg-Al-Fe}]$ servent à la prévention et au traitement de maladies associées à des déficiences en fer [16].

1.5.4. Application biochimique

Certains hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible, cette dernière est ensuite libérée par simple dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire [17].

Partie 2:Colorants

Une synthèse bibliographique est menée sur les colorants. Leurs impacts sur l'environnement et la santé.

I.2. Introduction

L'industrie des colorants synthétiques constitue aujourd'hui un domaine important de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, du papier, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis. Ils sont aussi utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateur), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés de pH.

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. C'est la conséquence de l'utilisation abusive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentant ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans la nature. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre ces dernières années. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que: l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles, zéolites, les déchets industriels comme les boues de stations d'épuration ...).

2.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture de papier, des vêtements, ...etc. jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle des pigments inorganique tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétique est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à apparaître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène

en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début de 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels [18].

2.2. Classification des colorants selon leur nature chimique

Les colorants peuvent être classés selon différents critères. Dans cette partie, nous allons présenter un classement en se basant sur la structure chimique (la nature du groupement chromophore).

a. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques anciennement nommés colorants basiques sont des colorants solubles utilisés en teinturerie pour teindre la laine en coloris pastel (bébés). Ils sont aussi parfois utilisés sur coton, ainsi que sur certains types de polyamides et polyester modifiés. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

Parmi les colorants basiques on cite :

a.1. Colorant étudié (bleu de méthylène BM)

Le bleu de méthylène, ou chlorure de méthylthionine de formule générale $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de poids moléculaire 319,85 g/mol, est un dérivé de la phénothiazine à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés rédox. C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau, il se présente sous la forme d'une poudre de couleur vert foncé et il a été pris comme polluant modèle pour notre étude.

b. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [19].

c. Colorants à complexes métalliques

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [20].

d. Colorants réactifs

Ils contiennent des groupements chromophores, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides.

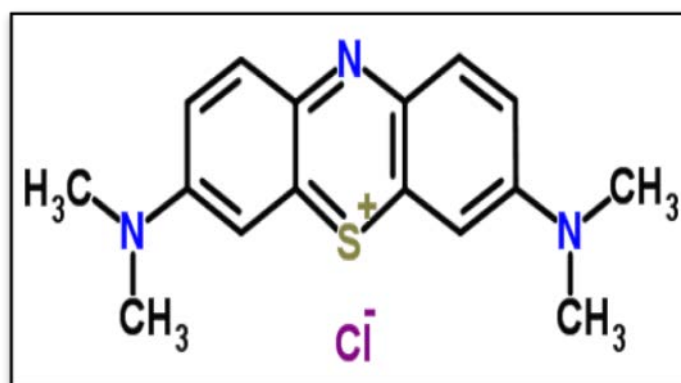


Figure I.3. Structure chimique du BM.

2.3. Domaines d'utilisation des colorants

A nos jours, l'utilisation des colorants s'est largement étalée et touche les grands domaines, à savoir [21]:

- L'industrie textile,
- L'industrie de matières plastiques,
- L'industrie du bâtiment: peintures,
- L'industrie pharmaceutique,
- L'industrie des cosmétiques,
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Dans l'imprimerie (encre, papier),

2.3.1. Domaine d'utilisation du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est utilisé dans divers domaines: tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

Quelques usages du BM:

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Antiseptique [22], un antirhumatismal [23].

- Coloration du coton, bois, soie et papier [24,25] Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [26].
- Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [27].
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [28] ...etc.

2.4. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient principalement de leur structure chimique complexe. L'ignorance des utilisateurs de leurs effets nuisibles a conduit à la destruction progressive de la nature. Chaque type de ces polluants provoque une ou plusieurs maladies chez les espèces vivantes.

De nombreux ouvriers d'une industrie textile souffrent du cancer de la vessie due à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible.

Les colorants sont également considérés comme des composés aromatiques très toxiques. Le contact avec ces substances peut causer des irritations de peau, des yeux et même de causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive.

2.5. Impacts environnementaux des effluents colorés

2.5.1. Les dangers évidents

➤ Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

➤ **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [29]. Estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

➤ **Couleur, turbidité et odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [30]. Ils ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

2.5.2. Les dangers à long terme

➤ **La persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [31]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés.
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants.
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

➤ **Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

➤ **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites [32]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [33].

Partie 3: Adsorption

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

I.3. Introduction

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [34]. Ce processus est donc basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques[35]. Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption. Ce phénomène a une très grande importance dans de nombreux processus physiques et chimiques[36] : capture de polluants[37], séparation de gaz, catalyse,... etc.

3.1. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles :

❖ l'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Ces liaisons sont analogues à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Elle se produit cependant bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales. L'adsorption physique est favorisée par une baisse de la température, ainsi la valeur théorique de l'entropie est :

$$\Delta H = 20-40 \text{Kj/mol}$$

❖ l'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes, de type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible). Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie et à courte distance, la chimisorption engendre la formation d'une couche mono moléculaire.

La valeur théorique de l'entropie est :

$$\Delta H = 200-400 \text{Kj/mol}$$

3.2. Forces d'adsorption

Les forces d'adsorption permettent de retenir plus ou moins fortement les solutés au contact de la phase stationnaire.

- Les forces de Van Der Waals (forces physiques qui maintiennent des molécules neutres assemblées entre elles à l'état liquide ou solide): elle sont faibles en chromatographie d'adsorption.
- Les forces induites dite de Debye (interaction dipôle permanent d'une molécule et dipôle induit d'une molécule voisine): elle sont faibles en chromatographie d'adsorption.
- Les liaisons hydrogènes (liaisons due à l'attraction entre un hétéroatome et un atome d'hydrogène) : très importantes.

3.3. Facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de celle-ci, solvant et soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a une compétition en surface entre deux adsorptions concurrentielles et le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant, la quantité ainsi adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [38]:

a. Nature de l'adsorbant

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

b. Nature de l'adsorbat

Une bonne adsorption demande une affinité entre le solide et le soluté et en règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité

pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par 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 avec l'augmentation de la longueur de la chaîne à l'intérieur d'une série homologue.

c. Surface spécifique

La caractérisation des solides et des matériaux poreux par la surface spécifique est essentielle. Il faut toujours chercher à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique car cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

d. pH

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

e. Polarité

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

f. Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé aux basses températures.

Chapitre 2: Synthèse et caractérisation des hydrotalcites

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

II.1. Introduction

Afin de connaître les propriétés d'hydroxyde double lamellaire étudiés dans ce travail et d'élucider les mécanismes d'interactions adsorbant/adsorbat, une caractérisation physico-chimique la plus fine possible est nécessaire. Ce chapitre a pour but de donner le mode opératoire suivi pour la préparation de l'hydrotalcite ainsi que les techniques physico-chimiques utilisées pour déterminer sa morphologie et ses propriétés de surface, à savoir la spectroscopie par absorption atomique (SAA), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la mesure des surfaces spécifiques (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2. Préparation de l'adsorbant (HDL)

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

II.3. Mode opératoire

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

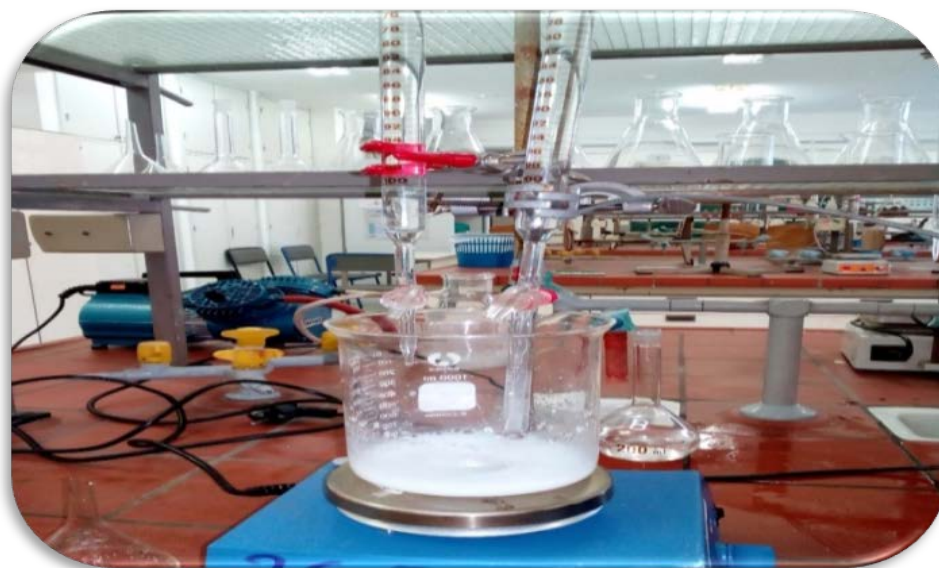


Figure II.1: Coprécipitation

Une fois le gel est obtenu, on l'introduit dans un ballon sous un bain d'huile à une température de 70°C avec agitation pendant 15h (figure II. 2).

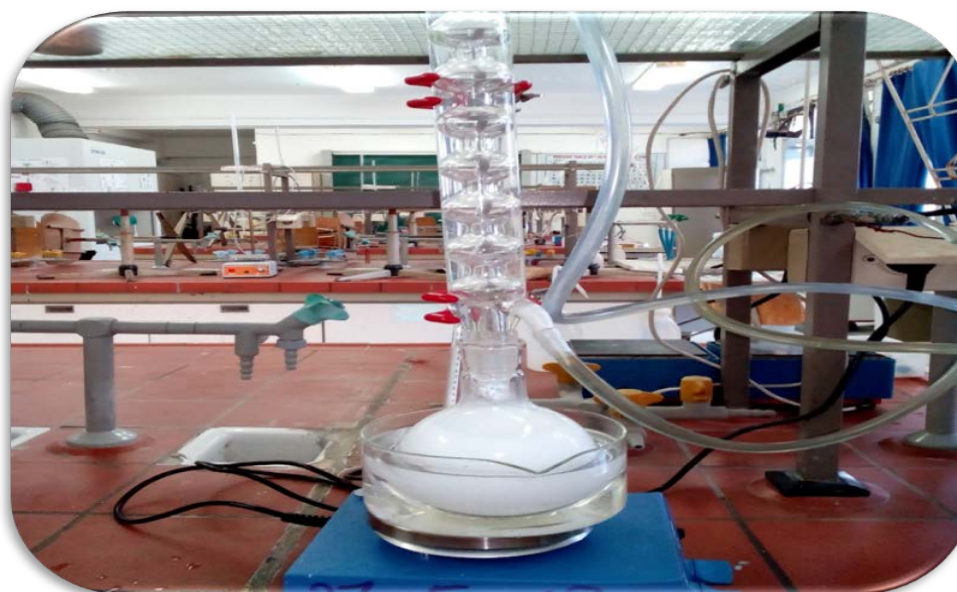


Figure II. 2: Convection sous reflux

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



Figure II. 3: Filtration et lavage.

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



Figure II. 4 : Broyage

II.4. Caractérisation physico-chimique de l'HDL

Le matériau synthétisé a été caractérisé à l'aide d'un ensemble de techniques physiques et chimiques dans le but de préciser son homogénéité, sa stœchiométrie ainsi que ses caractéristiques texturales, structurales et chimiques. La caractérisation structurale et morphologique ont été effectuées à l'aide de diverses techniques complémentaires: diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infra-Rouge (IR) et spectroscopie par absorption atomique (SAA), ainsi que l'étude de la surface spécifique (modèle BET).

II.4.1. Spectroscopie par absorption atomique (SAA)

Dans le tableau II.1, les rapports molaires théorique et expérimental aussi la formule chimique du produit obtenu par la spectroscopie d'adsorption atomique la (SAA) sont représentés.

Tableau II.1 : Analyse et formule chimique de matériau MgAl-HT.

| Echantillon | Rapport molaire théorique | Rapport molaire expérimental $R = \frac{nM^{2+}}{nM^{3+}}$ | $x = \frac{nM^{3+}}{n(M^{2+} + M^{3+})}$ | Formule chimique |
|-------------|---------------------------|---|--|---------------------------------------|
| MgAl-HDL | 2 | 1,92 | 0,33 | Mg _{0,65} Al _{0,33} |

D'après les résultats de ce tableau, le rapport molaire expérimental ($Mg^{2+}/Al^{3+} = 1,92$) est proche aux valeurs théoriques, ainsi que la valeur de X obtenue est de 0,33 correspondant aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite comme le démontre la littérature dans de nombreux travaux [39] confirmant ainsi la bonne préparation du matériau.

II.4.2. Diffraction de Rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer la nature des phases cristallisées et de vérifier l'obtention de la structure hydrotalcite. Par ailleurs, la diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristallographique et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide.

La figure II.5 montre le diffractogramme aux rayons X du matériau MgAl-HT.

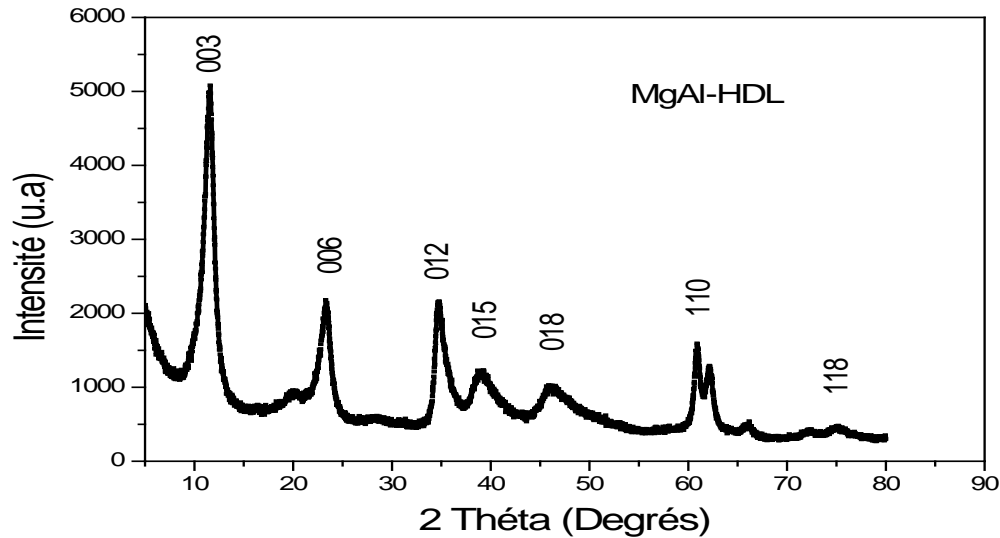


Figure II.5 : Diffractogramme aux rayons X du matériau MgAl-HDL.

Le spectre représente deux types de pics importants permettant l'identification de la structure hydrotalcite [39, 40].

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

Le premier pic situé à $2\theta \sim 11^\circ$ a été indexé comme étant le plan (003). La réflexion obtenue à environ $2\theta \sim 60^\circ$ a été indexé comme étant le plan (110).

En appliquant la loi de Bragg, les paramètres cristallographiques (**a** et **c**) de la maille d'hydrotalcite peuvent être déterminé comme suit : $d = \lambda / 2 \cdot \sin\theta$

λ : la longueur d'onde utilisée [$\lambda = 0,15418$ nm (raie $K\alpha$ de cuivre)].

d : distance réticulaire [nm°].

θ : l'angle de diffraction en degrés.

Les calculs des paramètres cristallographiques (**a** et **c**) de l'échantillon MgAl-HT dans nos conditions opératoires sont donnés dans le tableau II. 2, sachant que :

$$\mathbf{a} = 2 \mathbf{d}_{110} \text{ et } \mathbf{c} = 3\mathbf{d}_{003}$$

Où : - « a » correspond à la distance des deux cations métalliques.

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

Tableau II.2 : Paramètres cristallographiques de MgAl-HT

| Echantillons | Paramètres de maille | | | |
|--------------|-----------------------|--------|-----------------------|--------|
| | d ₁₁₀ (nm) | a (nm) | d ₀₀₃ (nm) | c (nm) |
| MgAl-HT | 0,15 | 0,30 | 0,80 | 2,40 |

Les valeurs obtenues sont proches de celles rapportées par Cavani et Al. [41] confirment ainsi l'obtention effective et réel de la structure hydrotalcite.

II.4.3. Etude texturale de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique du solide étudié a été obtenue par la méthode de BET afin de déterminer l'aire spécifique et le volume poreux de l'échantillon ainsi que le diamètre moyen des pores.

Tableau II.3: Surface spécifique, diamètre moyen et le volume poreux de matériau MgAl-HT

| L'échantillon | S _{BET} (m ² /g) | Volume Poreux (cm ³ /g) | Diamètre moyen des pores (nm) |
|---------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| MgAl-HDL | 78,00 | 0,27 | 8,00 |

D'après le tableau II.2 la valeur de la surface spécifique du matériau MgAl-HT est de 78 m²/g, le volume moyen des pores est de l'ordre de 0,27cm³/g quant à son diamètre moyen des pores avoisine les 8,00 nm ce qui confirme que ce matériau est dans le domaine des matériaux mésoporeux.

II.4.4. Spectroscopie infra-rouge (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge est une technique complémentaire de la diffraction des rayons X dans le cas des composés de type-hydrotalcite. Cette technique peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification de la présence de la charge de l'anion, le type de la liaison formée, et son orientation au sein de l'espace interlamellaire. Dans cette étude, le spectre infra-rouge a été obtenu dans le domaine 4000-400 cm⁻¹.

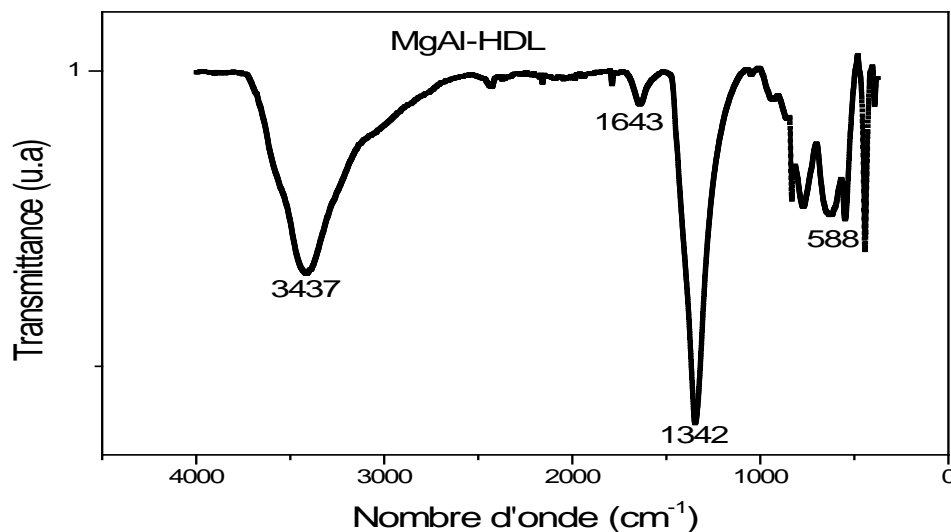


Figure II.6 : Spectre Infra-rouge de l'échantillon MgAl-HT

Le spectre infrarouge (figure II.6) montre une bande d'absorption à 3437cm^{-1} due aux vibrations des ions OH^- présent dans les feuillets brucitiques, liés à Mg et Al, ainsi qu'aux molécules d'eau insérées dans l'espace interlamellaire ou physisorbées à la surface [42].

La bande à 1643cm^{-1} est attribuée à la molécule d'eau tandis que la bande 1342cm^{-1} aux élongations antisymétriques des carbonates interlamellaires CO_3^{2-} [43-45]. Les bandes de vibration des basses fréquences qui apparaissent en dessous de 1000cm^{-1} sont généralement dues aux liaisons métal-oxygène ou oxygène-métal- oxygène.

II.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage nous a permis d'observer la texture de l'échantillon argileux et de caractériser des assemblages minéralogiques. L'image obtenue par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon argileux, est représentée sur la figure II.7. Les particules argileuses se présentent sous forme d'amas d'agrégats fines et de plaquettes.

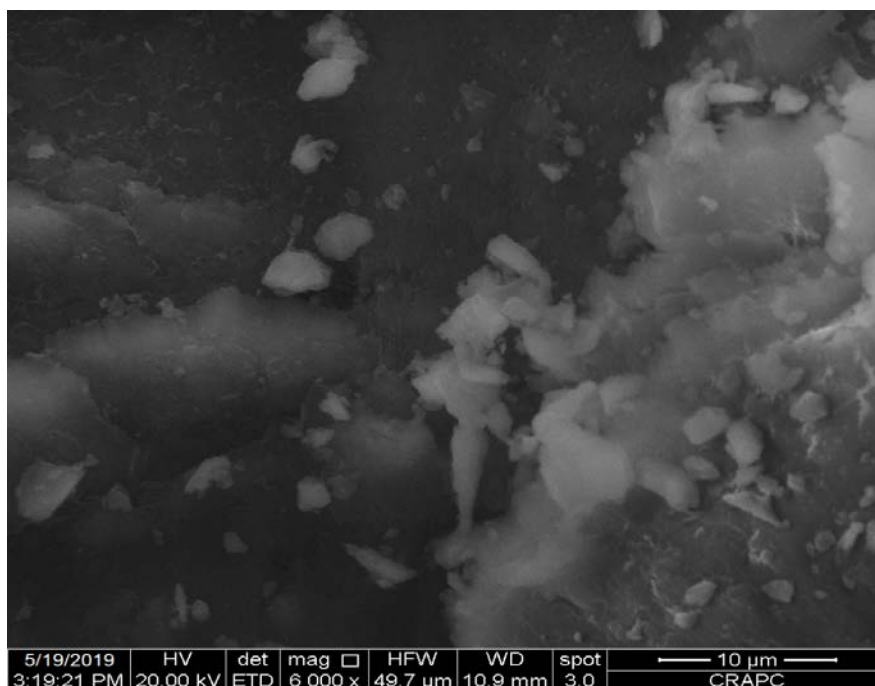


Figure II.7: Image MEB du matériau MgAl-HT

II.4.6. Conclusion

Le matériau MgAl-HT a été préparé par la méthode de coprécipitation. Les principaux résultats concernant cette caractérisation sont résumés dans les points suivants:

- ✚ Ce matériau a été examiné par différentes techniques physico-chimiques d'analyses, à savoir, diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infra-Rouge (IR) et analyse chimique, ainsi l'étude de la surface spécifique (modèle BET).
- ✚ L'analyse chimique a clairement confirmé que le rapport molaire est proche aux valeur prévu au départ pour MgAl-HT.
- ✚ La diffraction de rayon X de l'échantillon a confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite.
- ✚ L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé l'obtention des bandes caractéristique de l'hydrotalcite.
- ✚ L'analyse BET a montré que le diamètre moyen du matériau MgAl-HT est dans le domaine des matériaux mésoporeux.
- ✚ La microscopie électronique à balayage montre une morphologie sphérique et qui se présente sous forme d'agglomérats sous forme d'amas d'agrégats fines et de plaquettes.

Chapitre 3: Adsorption du bleu de méthylène

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

III.1. Introduction

Dans cette partie de travail nous avons testé l'efficacité de notre matériau (MgAl-HT) pour éliminer le colorant bleu de méthylène (BM). Pour cela, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption: le temps de contact, le pH de la solution, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat et la température.

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Courbe d'étalonnage

III.2.1.1. Préparation des solutions du colorant bleu de méthylène

On prépare plusieurs dilutions à partir de la solution mère de 1g/L (1000 ppm) en utilisant le bleu de méthylène ensuite les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution diluée à 100 mg/L (100 ppm).

Par la suite on les fait passer au spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance à la longueur d'onde maximum d'absorption. Pour le BM $\lambda_{\max} = 675 \text{ nm}$. Nous représentons l'absorbance en fonction de la concentration de la solution colorée $A = f[\text{BM}]$. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène est donnée par la courbe de la figure III.1.

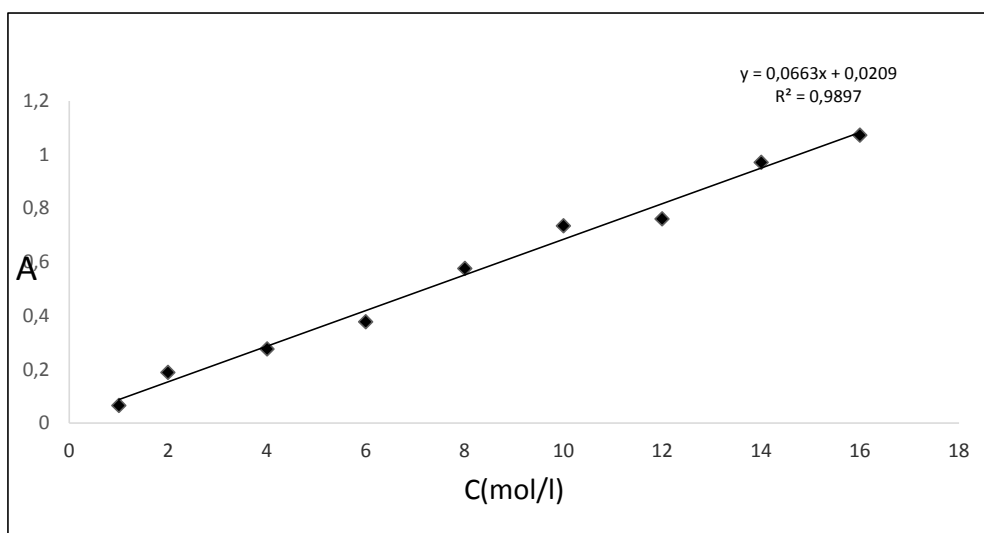


Figure III. 1 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

III.2.2. Protocole expérimental d'adsorption

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

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

Les quantités de colorant BM absorbées : $Q_t = (C_0 - C_t) V / m$

Avec :

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

C_0 : la concentration initiale en (mg/l),

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

V : le volume de la solution (l).

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

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

III.2.3. Effet de la masse en adsorbant

L'effet de la masse de l'hydrotalcite sur l'adsorption du BM a été étudié en faisant une série d'expériences. Différentes masses d'adsorbant comprises entre 0,02 et 0,2 g sont mises en suspension dans un volume de 20 ml de BM de concentration 100 mg/l avec une agitation magnétique de 250 tours/min pendant 25 min.

Les résultats sont représentés sur la figure III.2.

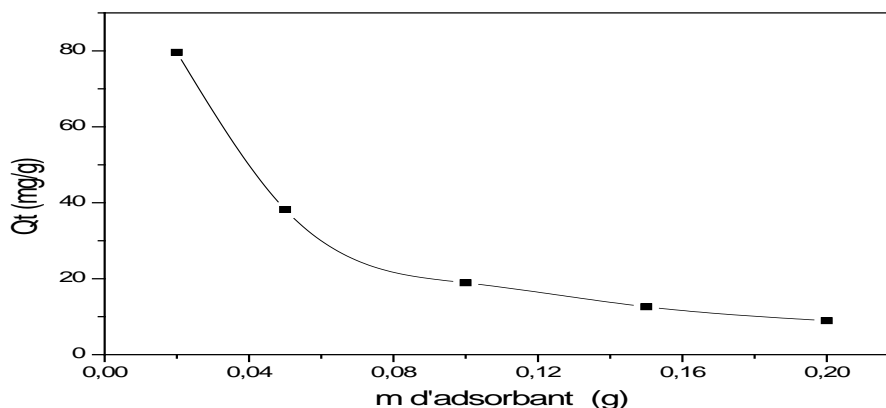


Figure III.2: Effet de la masse d'adsorbant sur la quantité de BM adsorbée.

D'après cette figure III.2, nous constatons que la capacité d'adsorption du colorant BM est maximale est de 79 mg/g pour une masse de 0,025 g en adsorbant. Au-delà de cette masse, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.

0,025 g est la masse optimale de l'adsorbant MgAl-HT. Une grande quantité d'adsorbant peut créer des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption. Cette masse de 0,025g est utilisée pour la suite des paramètres d'adsorption.

III.2.4. Influence de la vitesse d'agitation

Pour déterminer la vitesse d'agitation idéale de l'adsorption du BM, nous avons varié la vitesse d'agitation de 150 tours/min à 300 tours/min. Des prises d'essais de 20 ml de BM (100mg/l) sont mises en contact avec une masse 0,025 g d'adsorbant pendant 25 min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3.

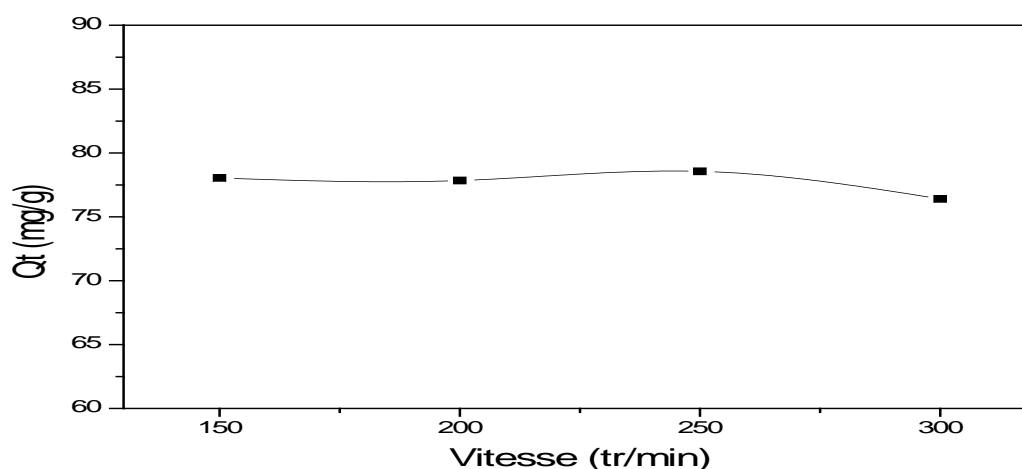


Figure III.3 : Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de BM adsorbée.

Cette figure montre qu'à partir d'une vitesse d'agitation supérieure à 250 tr/min la capacité d'adsorption du colorant BM diminue. Donc la vitesse correspondante aux meilleures capacités d'adsorption à l'équilibre est de 250 tr/min, ainsi cette vitesse est utilisée pour la suite des résultats d'adsorption.

III.2.5. Influence du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique de fixation du BM sur l'hydrotalcite MgAl-HT, 0,025 g d'adsorbant est mis en contact avec un volume de 25 ml de solution du colorant BM à 100 mg/l, en variant le temps entre 15-300 min avec agitation à 250 tr/min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.4.

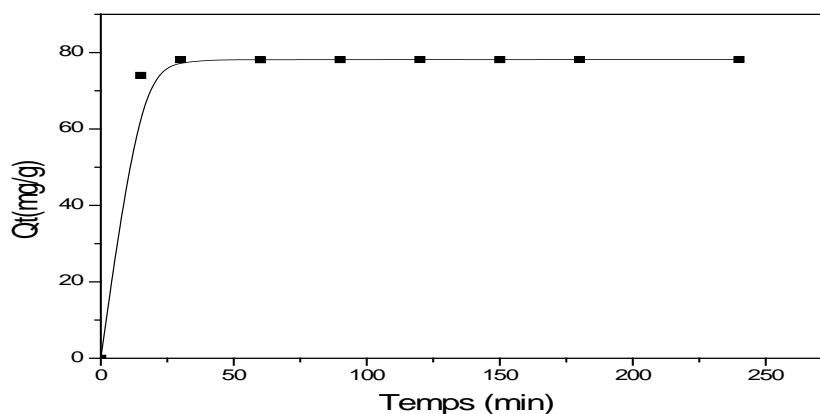


Figure III. 4: Influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène.

La figure III.4 montre que le temps d'équilibre obtenu pour cette étude est de 25 min. La quantité maximale adsorbée à l'équilibre est de 79 mg/g.

III.2.6. Effet du pH

L'étude de la capacité d'absorption du bleu de méthylène sur le MgAl-HT est effectuée à des valeurs de pH comprises entre 2 et 11. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,025g d'adsorbant à 25 ml de la solution du bleu de méthylène 100 mg/l à température ambiante pendant 24h. Le pH du système a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl ou de NaOH. L'évolution de l'adsorption du colorant en fonction de pH est représentée sur la Figure III. 5.

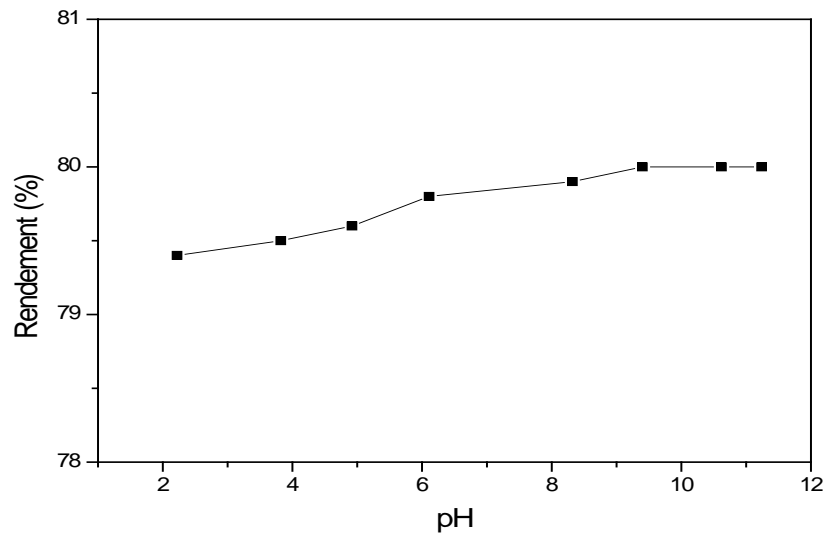


Figure III.5: Effet du pH sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène.

Nous constatons que la capacité d'adsorption du colorant BM pour notre matériau est maximale, elle atteint les 80 % pour une valeur de $\text{pH} = 9$, l'augmentation de la capacité d'adsorption de BM pour un pH basique est justifiée par la présence de fortes interactions entre la surface du solide qui porte des charges négatives et les charges positives du colorant BM.

III.2.7. Effet de la concentration de l'adsorbat

Pour étudier l'effet de la concentration sur l'adsorption de BM, une masse de 0,025 g de MgAl- HT est mise en contact avec 25 ml de colorant BM à différentes concentrations allant de 50 mg/l jusqu'à 150mg/l, sous agitation de 250 tr/min à une durée de temps de 25min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.6.

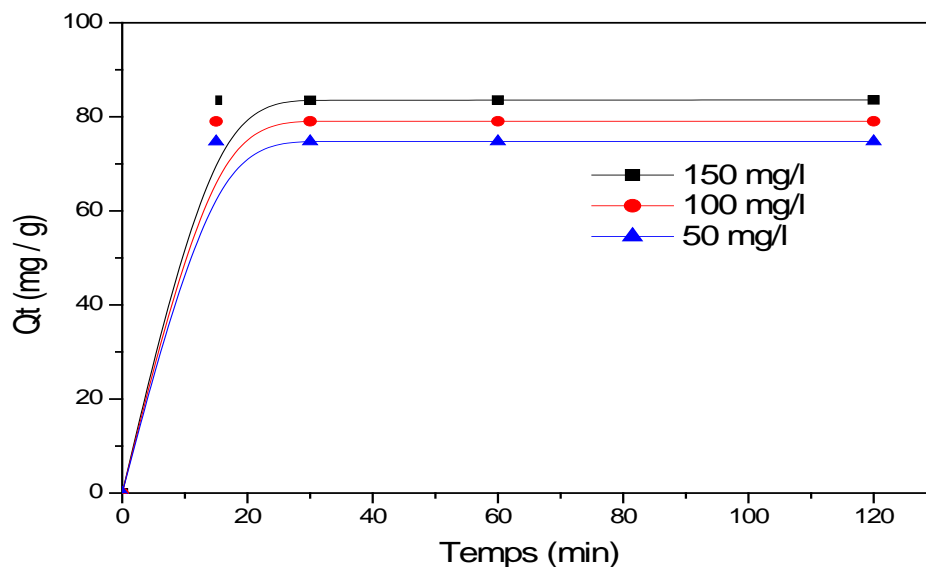


Figure III.6: Effet de la concentration en colorant BM sur la quantité adsorbée de BM.

D'après ces résultats nous constatons que la quantité de bleu de méthylène fixé sur le matériau augmente avec l'augmentation de la teneur de la solution d'adsorbat. Pour une concentration de 150 mg/l, la capacité d'adsorption atteint une valeur d'environ 83 mg/g d'adsorbat.

En effet, l'augmentation de la concentration induit l'augmentation de la diffusion des molécules de colorant en solution à travers la surface de l'adsorbant [46].

III.2.8. Effet de température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption, une série d'expériences a été réalisée à différentes températures (25, 40, 50 et 70 °C). Une masse de 0,025 g d'adsorbant est mise en contact avec un volume de 25ml de colorant BM de concentration 100mg/l. Les différentes suspensions sont soumises sur une plaque chauffante agitatrice à une agitation magnétique de 250 tours/min pendant 75min. La Figure III. 7 traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du bleu de méthylène.

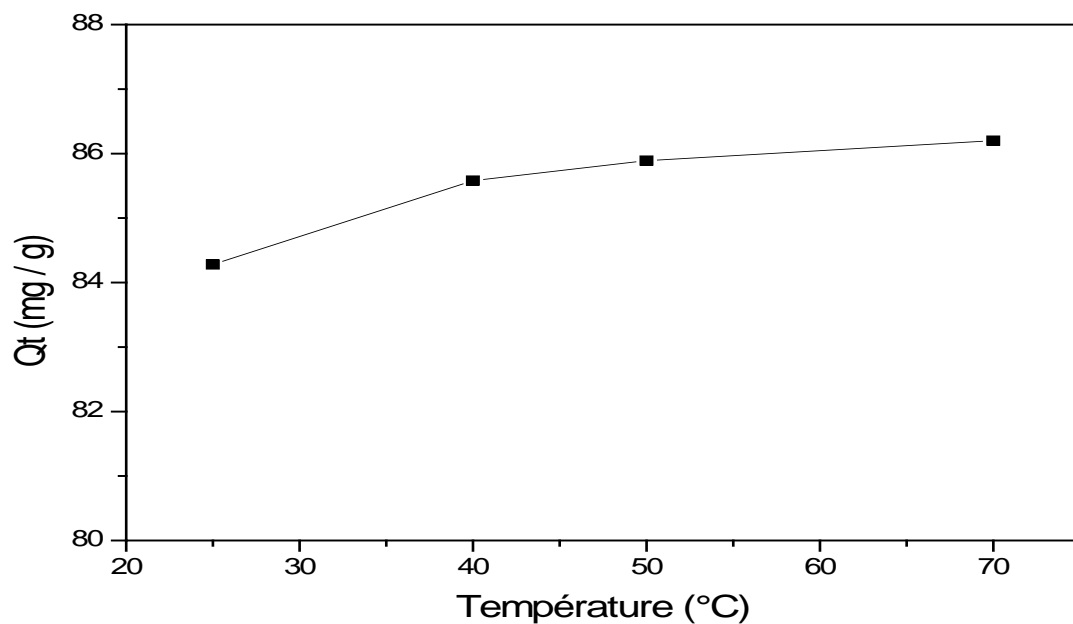


Figure III.7: Effet de la température sur les quantités adsorbées du bleu de méthylène.

La figure III. 7 indique que la capacité d'adsorption augmente légèrement quand la température augmente, ceci est dû à la déstabilisation des liaisons entre l'adsorbant et le soluté et explique que l'adsorption est exothermique.

III.2.9. Détermination des grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures en utilisant les équations suivantes : $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

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

$$K_d = Q_e / C_e$$

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

$$\ln(K_d) = (\Delta S^0 / R) - (\Delta H^0 / RT)$$

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

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

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

Le graphe $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ nous a permis de déterminer les valeurs de « ΔH^0 » et « ΔS^0 » (Figure III.8).

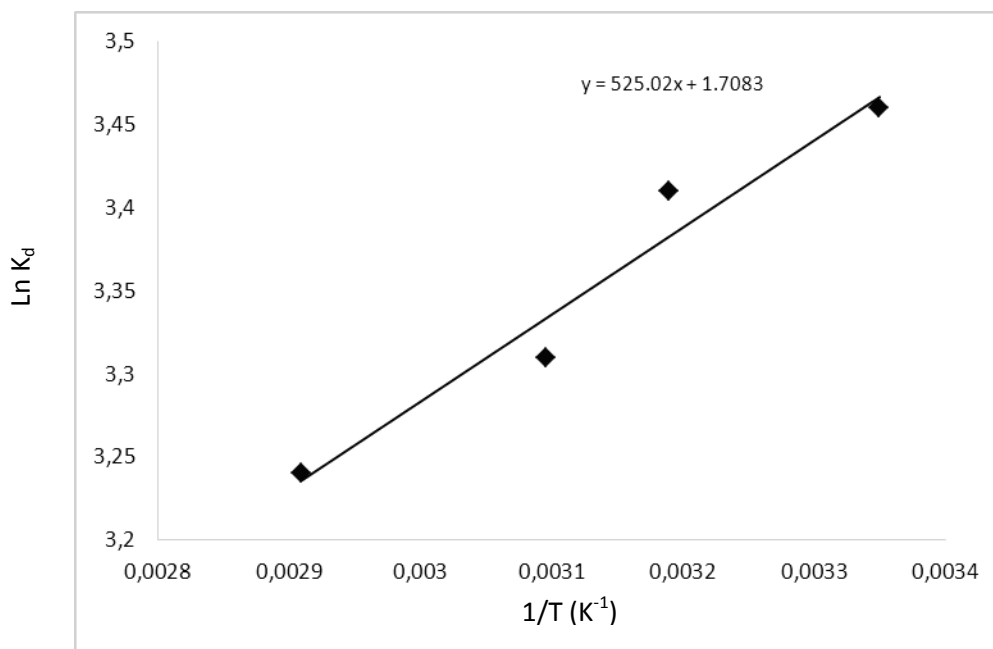


Figure III.8: Représentation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$.

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le tableau III.1

Tableau III.1: Paramètres thermodynamique d'adsorption de bleu de méthylène sur le MgAl-HT.

| Température ($^{\circ}C$) | ΔG^0 (Kj/mol) | ΔH^0 (Kj/mol) | ΔS^0 (Kj/K.) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| 25 | -8.542 | -4,37 | 0,014 |
| 40 | -8.752 | | |
| 50 | -8.892 | | |
| 70 | -9.172 | | |

A partir des résultats obtenus on peut déduire que la nature du processus est exothermique qui est indiqué par la valeur négative de l'enthalpie ΔH^0 . Les valeurs négatives de ΔG^0 indiquent que l'adsorption du colorant bleu de méthylène BM sur le solide MgAl-HT est spontanée. La valeur positive de l'entropie ΔS^0 montre l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis du colorant [47].

III.3. Conclusion

Les essais réalisés au cours de cette étude ont eu pour objectif l'application du procédé d'adsorption du colorant BM sur l'hydrotalcite de type MgAl-HT.

Les résultats expérimentaux nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✚ Le temps d'adsorption optimal est de 25 min pour une vitesse d'agitation de 250 tr/min et une masse d'adsorbant de 0,025 g. Dans ces conditions, le taux d'élimination du colorant BM atteint les 80 %.
- ✚ Les résultats expérimentaux montrent que le processus d'adsorption dépend de la vitesse d'agitation, de la masse d'adsorbant et la concentration en colorant.
- ✚ L'étude de l'effet de la température a montré que la capacité d'adsorption augmente légèrement quand la température augmente et la nature du processus est exothermique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce modeste travail s'inscrit dans le cadre d'une contribution environnementale.

Généralement, les polluants organiques, tels que les colorants synthétiques, 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 (hydroxyde double lamellaire HDL) dans l'élimination des colorants textiles tels que le bleu de méthylène (BM).

Dans cette perspective nous avons synthétisé un matériau, à base d'argile anionique de type hydrotalcite à base de magnésium et d'aluminium « MgAl » qui a été préparé par une méthode de coprécipitation de solution de sels métalliques divalents $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et trivalents $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ en milieu basique selon un rapport molaire Mg/Al égal à 2 puis caractérisé par de différentes techniques physico-chimiques d'analyse.

L'analyse chimique par adsorption atomique a permis de vérifier que le rapport molaire est en bon accord avec la valeur théorique calculée et la valeur de X obtenues proches de la valeur optimale qui permet une bonne cristallisation de la structure de l'hydrotalcite.

L'analyse par diffraction des rayons X confirme que le matériau hydrotalcite synthétisé est caractéristique des HDL par la présence des pics caractéristiques avec notamment la raie (003) qui correspond à l'espace interfeuille et la raie (110) qui correspond à la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet.

La caractérisation IR montre que le matériau étudié présente un spectre identique à toutes les phases de type hydrotalcite, ceci nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaire et aux vibrations des groupements hydroxylés.

La détermination de l'air spécifique par la méthode de BET a montré que le matériau synthétisé possède une surface spécifique élevée de $78 \text{ m}^2/\text{g}$.

Afin de tester l'efficacité de nos matériaux sur l'élimination du colorant bleu de méthylène, les divers paramètres (le temps de contact, l'effet de pH, influence de la vitesse d'agitation, effet de masse en adsorbant, effet de concentration et la température) d'influences variables sont étudiés. Les résultats de cette élimination ont montré que :

- ✓ L'effet du pH initial influe sur la capacité de sorption par le matériau MgAl-HT. La quantité du colorant éliminée par unité de masse de solide n'est pas constante ce qui prouve que le pH a une influence sur l'interaction colorant-matériau l'élimination est favorisée par un pH basique et la capacité d'adsorption atteint les 80 % pour une valeur de pH= 9,1.
- ✓ Le temps de contact nécessaire pour une capacité d'adsorption maximale est de 25 min.
- ✓ La vitesse d'agitation pour la meilleure capacité d'adsorption est de 250 tr/min.
- ✓ La masse optimale pour une capacité d'adsorption maximale est de 0.025g au-delà de cette masse, la capacité d'adsorption diminue.
- ✓ La quantité du colorant (BM) fixé sur le matériau augmente avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat
- ✓ L'effet de la température sur l'adsorption de colorant BM par le matériau montre que le processus est spontané ($\Delta G^0 < 0$), exothermique ($\Delta H < 0$) et de type physisorption.

D'après les résultats obtenus de cette étude nous pouvons conclure que le matériau synthétisé Mg-Al peut être un bon candidat dans les processus de l'élimination des colorants anioniques à des fins environnementales et de purification.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]: Mei, X., Wang, W., Yan, L., Hu, T., Liang, R., Yan, D., ... & Duan, X. (2018). Hydrotalcite monolayer toward high performance synergistic dual-modal imaging and cancer therapy. *Biomaterials*, 165, 14-24.
- [2]: K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas, Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, *Water Res.* 37 (2003) 3023-3033.
- [3]: A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, editor, *Layered Double Hydroxides : present and Future*, Nova Science publishers, New York, (2001).
- [4]: A. Vaccari, *Appl. Clay Sci*, 14(1999)161-198.
- [5]: Crepy M N. *Dermatoses professionnelles aux colorants*, Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [6]: Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: «Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents»: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177, 70–80.(2010)
- [7]: W.T Reichle, *Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)*, *Solid State Ionics* 22 (1986) 135-141.
- [8]: C. Vaysse, *Caractérisation structurale d'hydrotalcite doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés*, Thèse de Doctorat (2001), Ecole Doctorale des Sciences Chimiques Université Bordeaux I, France.
- [9]: S-J. Xia, Z-M. Ni, Q. Xu, B-X. Hu, J. Hu, *Layered double hydroxides as supports for intercalation and sustained release of antihypertensive drugs*, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2610 – 2619.
- [10]: R. M. Taylor, *The Rapid Formation of Crystalline Double Hydroxy Salts and Other Compounds by Controlled Hydrolysis*, *Clay Miner.* 19 (1984) 591-603.
- [11]: Lakraimi M, Legrouri A, Barroug A, De Roy A, Besse J P. Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium- chloride layered double hydroxide, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) pp.1007-1011.
- [12]: Tichit D, Lutic D, Coq B, Durand R, Teissier R. The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts, *J. Catal.*, 219 (2003) pp.167-175.
- [13]: Akir S, Barras A, Coffinier Y, Bououdina M, Boukherroub R, Omrani A D. Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of rhodamine B. *Ceram. Int.*, 42 (2016) pp.10259–10265.

- [14]: K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas, Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, *Water Res.* 37 (2003) 3023-3033.
- [15]: Costantino U, Nocchetti M. Layered double hydroxides and their intercalation compounds in photochemistry and medicinal chemistry, *Layered double hydroxides : present and future*, Ed. Rives V, NY: Nova Science Publisher, New York, (2001) pp.383-411.
- [16]: Fernandez J M, Ulibarri M A, Labajos F M, Rives V. The effect of iron on the crystalline phase formed up on thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites, *J. Mater. Chem.*, 8(1998) pp.2507-2514.
- [17]: Zhao, S., Yi, H., Tang, X., Kang, D., Gao, F., Wang, J., ... & Yang, Z. (2018). Calcined ZnNiAl Hydrotalcite-like Compounds as Bifunctional Catalysts for Carbonyl Sulfide Removal. *Catalysis Today*.
- [18]: Nait Merzoug Nesrine « Application des tiges des dattes dans l'adsorption de polluants organiques » mémoire de magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2014.
- [19]: (Salleh et al, 2011) Salleh M A M, Mahmoud D K, Karim W A, Idris A, (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid Wastes : a comprehensive review, *Desalination*, Vol 280, P1-13.
- [20]: (errais, 2011) (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg , France , p75-86
- [21]: F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: «Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*» 162 , 250–256.(2010)
- [22]: Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*» 164, 53–60. (2009)
- [23]: V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: «Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue». *Journal of Quantum Information Science* 1, 69-72.(2011)
- [24]: P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimic Acta Part*» A 64, 693–697.(2006).
- [25]: J. Cenens, R. A. Schoonheydt: «Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite laponite b, and barasym in aqueous suspension » *Clays and Clay Minerals* 36,214-224.(1988).
- [26]: P. Barriot, V. Danel : «Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A» 2ème édition (1999).

- [27]: Manahan S.E; 1994; Lewis publishing; 6eédition; Atlanta;GA; USA.
- [28]: Willmott N.J., J.T. Guthrie et G. Nelson; 1998; The biotechnology approach to colour.
- [29]: P.V. Messina, P.C. Schulz, J. Colloid Interf. Sci. 299 (2006) 305-320.
- [30]: R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th: Chim. : Virginia polytechnic institute and state university: 1992, 193 p.
- [31]: S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, et al, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leuco molachite green. Mutation research, 2002, 506-507, 55-63.
- [32]: « Adsorption" IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (The "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [33]: F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing et coll. "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications" Academic Press 2nd edition (2014).
- [34]: L-M Sun, F. Meunier, N. Brodu, M-H Manero "Adsorption - Aspects théoriques" techniques de l'ingénieur J2730 V2 (2016).
- [35]: P. Le Cloarec, "Adsorption en traitement de l'air" Techniques de l'Ingénieur, G1770 V1 (2003).
- [36]: N. Barka, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté», thèse doctorat, Agadir, (2008).
- [37]: F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. Catal. Today, 11 (1991) 173.
- [38]: Z. Yu, D. Chen, M. Ronning, T. Vralstad, E. Ochoa-Fernandez, A. Holmen. Appl. Catal. A : General, 338 (2008) 136.
- [39]: A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Occelli, H. E. Robson Editions, Expanded Clays and Other Microporous Solids, Vol.2, Reinhold, New York, (1992).
- [40]: H-Zhu: Adsorption of metal cations by anions clay hydrotalcite. Wars with town send. Individual Inquiry, (2001).
- [41]: .F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. Catal. Today, 11 (1991) 173.
- [42]: M-L- Occelli, J-P. Olivier, A. Auroux, H-Ecker, Chem. Mater. 15(2003) 4231- 4238 .
- [43]: N.Bark, Thèse de Doctorat, Université de IbnZohr ,physico-chimie des matériaux à caractères appliqué, (2008).
- [44]: Z. Yu, D. Chen, M. Ronning, T. Vralstad, E. Ochoa-Fernandez, A. Holmen. Appl. Catal. A : General, 338 (2008) 136.
- [45]: .T. Tittubut et W. Trakarnpruk. J. Am. Chem. Soc., 7 (2008) 2176.

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

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

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 (spectroscopie par absorption atomique SAA), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la mesure des surfaces spécifiques (BET), ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB).

1. Réactifs utilisés

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

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

| Nom | Formule chimique | Fournisseur | Masse molaire (g/mol) | Pureté (%) | Masse (g) |
|------------------------------------|----------------------------------|---------------|-----------------------|------------|-----------|
| Nitrates de magnésium hexahydraté. | $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | Merck | 256,41 | 98,0 | 10,00 |
| Nitrates d'aluminium nanohydraté | Nitrates d'aluminium nanohydraté | Merck | 375,13 | 98,3 | 7,32 |
| Hydroxyde de sodium | NaOH | Sigma-Aldrich | 40,00 | 99,0 | 4,00 |

B/ Les caractéristiques de bleu de méthylène utilisé dans notre étude sont données dans le tableau 2.

Tableau.2. Caractéristiques du colorant étudié

| Nom | Formule chimique | Fournisseur | Masse molaire (g/mol) | Λ_{max} (nm) |
|-------------------|----------------------|---------------|-----------------------|----------------------|
| Bleu de méthylène | $C_{16}H_{18}ClN_3S$ | Sigma-Aldrich | 319.85 | 675 |

C/ Les caractéristiques des autres produits qui ont servis à notre analyse sont reportées dans le tableau 3:

Tableau .3. Caractéristiques des produits utilisés.

| Nom | Formule chimique | Fournisseur | Masse molaire (g/mol) | Pureté (%) | Masse (g) |
|-----------------------|------------------|---------------|-----------------------|------------|-----------|
| Nitrates de potassium | KNO ₃ | Sigma-Aldrich | 101,103 | 98 | 0.25 |
| Soude | NaOH | Sigma-Aldrich | 40 | 99 | 0.1 |
| Acide chlorhydrique | HCl | Sigma-Aldrich | 36,5 | 37 | - |

2. Caractérisations physico-chimiques de HDL

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

2.1. Spectroscopie d'absorption atomique

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

La spectroscopie d'adsorption atomique nous permet de proposer une formulation chimique du matériau et de confirmer le rapport si important M (II)/M (III).

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

2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau

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

2.3. Diffraction par rayon X (DRX)

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

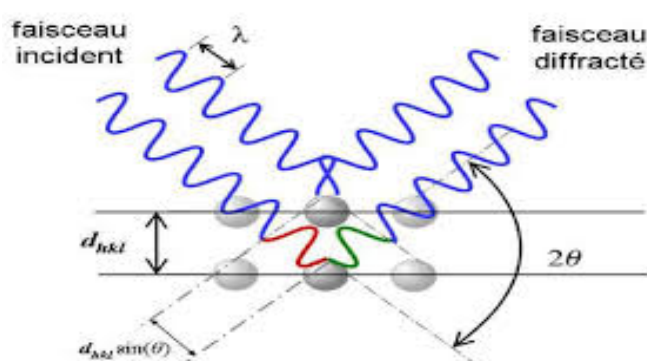


Figure 1 : Principe de diffraction de rayons X (DRX)

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

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

L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée, à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Alpha de la marque BRUKER piloté par un logiciel Opus 6,5.

2.5. Mesure de surfaces spécifiques (méthode BET)

Le principe de cette technique consiste à adsorber un gaz inerte, à sa température de liquéfaction, sur l'échantillon. En suite la surface de cet échantillon est calculée à partir des formules classiques de Brunauer, Emmett et Teller. L'azote a été utilisé comme gaz inerte. La quantité d'azote physisorbée à la température de l'azote liquide (-196 °C) à la surface du solide est mesurée en fonction de la pression.

$$\left[\frac{1}{V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} \right] = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

V = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p,

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

P = pression partielle du gaz,

P° = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail (77 K pour l'azote),

C = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

Sachant également que la surface spécifique BET est la surface occupée par une molécule, multipliée par le nombre de molécules adsorbées, on obtient l'équation:

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

σ = surface occupée par une molécule d'adsorbat (16.2 Å² dans le cas de l'azote),

N = nombre d'Avogadro (6,02 10²³ mol⁻¹),

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

V_M = volume occupé par une mole d'adsorbat.

Les surfaces spécifiques ainsi que la porosité des catalyseurs ont été mesurées par un **appareil standard automatique ASAP2010 et le Tristar II 3020 de Micromeritics** respectivement.

2.6. Spectrophotomètre UV Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre (**UV mini -1240. UV-Vis Spectrophotometer SHIMADZU.**). Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 400 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.



Figure 2: Spectrophotomètre UV Visible

Résumé

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la synthèse de nouveaux matériaux adsorbant moins coûteux.

Dans ce travail nous avons préparé des hydrotalcites (HT), à partir de nitrate de magnésium et nitrate d'aluminium par la méthode de coprécipitation. Les hydrotalcites sont utilisés comme adsorbants pour l'adsorption des colorants cationiques (bleu de méthylène BM). L'influence des différents paramètres tels que la température, le pH, la masse et le temps de contact ont été étudiés. L'adsorbant MgAl-HT a été caractérisé par SAA, DRX, IRTF, BET et MEB. Les résultats expérimentaux ont montré que le taux d'élimination du colorant BM atteint les 80 % pour un temps d'adsorption de 25 min, une vitesse d'agitation de 250 tr/min et une masse d'adsorbant MgAl-HT de 0,025 g. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption révèlent que le processus d'adsorption étudié est spontané et exothermique.

Mots clés: Hydrotalcite, coprécipitation, adsorption et bleu de méthylène.

Abstract

The increasing request for adsorbents used in the processes of environmental protection costs increasingly large expenses which concretely need a complementary research for the of new adsorbent materials.

In this work we prepared hydrotalcites (HT), from magnesium nitrate and aluminum nitrate by coprecipitation method. Hydrotalcites are used as adsorbents for the degradation of cationic dyes (methylene blue BM). The influence of different parameters such as temperature, pH, mass and contact time were studied. The MgAl-HT adsorbent was characterized by SAA, XRD, IRTF, BET and MEB. The experimental results showed that the BM dye removal rate reached 80 % for the adsorption time of 25 min, a stirring speed of 250 rpm and a mass of MgAl-HT adsorbent was 0.25 g. The thermodynamic parameters of the adsorption reveal that the adsorption process studied is spontaneous and exothermic.

Keywords: Hydrotalcite, coprecipitation, adsorption and methylene blue