

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ahmed Draïa Adrar

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la matière



MEMOIRE

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'environnement

Intitulé

**Etude de l'effet du rapport molaire des HDL
sur la décoloration des eaux**

Présenté par :

MEZAOULI Abdelhak

SALHI Wafaa

Soutenu publiquement le 03/07/2019

Devant le jury :

Président KELLOUM Sliman

M. C. A.

Univ. Adrar

Promotrice RADJI Ghania

M. A. A.

Univ. Adrar

Examineur BERCHID Abdesselam

M. A. A.

Univ. Adrar

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Nous remercions d'abord notre dieu le tout puissant de nous avoir donné assez de courage et de persévérance pour réaliser ce travail.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire pédagogique des méthodes physiques d'analyse, de l'Université Ahmed DRAIA d'Adrar sous la direction de Mlle Ghania RADJI.

Nous tenons tout d'abord à adresser nos remerciements à Mlle Ghania RADJI pour avoir bien voulu diriger ce travail, nous tenons à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements.

Nous tenons à remercier chaleureusement Mr Sliman KELLOUM pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nos profondes reconnaissances vont à Mr Abdessalam BERCHID pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Nous tenons également à remercier l'équipe du laboratoire MPCA pour leur aide, particulièrement Mr Ishak BOUKHETACHE.

Nous tenons également à remercier tous nos collègues pour leur soutien, leur aide et leur amitié.

Table des matieres

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRE	
INTRODUCTION.....	3
1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires.....	3
2. Synthèse des composés HDL (Méthodes de synthèse usuelles).....	4
2.1. Coprécipitation directe.....	4
2.2. Echange anionique.....	5
2.3. Reconstruction.....	6
3. Méthodes usuelles de caractérisation des HDL.....	7
3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	7
3.2. Analyses thermiques différentielle (ATD) et gravimétrique (ATG).....	7
3.3. Méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	7
3.4. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	8
4. Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires.....	8
CONCLUSION	10
CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES COLORANTS	
INTRODUCTION.....	11
1. Couleur et structure chimique.....	11
2. Classification des colorants.....	13
2.1. Classification chimique.....	13
2.2. Classification tinctoriale.....	13
3. Application des colorants.....	14
4. Toxicité des colorants.....	15
4.1. Les dangers potentiels.....	15
4.2. Les dangers à long terme.....	15
5. Le colorant Rouge Congo (RC).....	16
5.1. Description.....	16
5.2. Toxicité du Rouge Congo.....	17
6. Les différentes méthodes de traitements des colorants.....	17
6.1. Traitement biologique.....	18
6.2. Traitement physico-chimique.....	19
6.3. Traitement chimique.....	19
CONCLUSION	19
CHAPITRE III : ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE	
INTRODUCTION	20
1. Définition.....	20
2. Types d'adsorption.....	21
2.1. Adsorption physique ou physisorption	21
2.2. Adsorption chimique ou chimisorption	21

3. Isothermes d'adsorption.....	23
4. Cinétique d'adsorption.....	23
5. Modèles d'adsorption.....	24
5.1. Modèle de Henry.....	24
5.2. Modèle de Langmuir.....	24
5.3. Modèle de Freundlich.....	25
6. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....	26
CONCLUSION.....	27

CHAPITRE IV : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

INTRODUCTION.....	28
<i>I. Synthèse et caractérisation des matériaux carbonatés de type Ni_RAl-CO₃ (R : 1,5 ; 2 et 3).....</i>	<i>28</i>
1. Synthèse des matériaux de type Ni _R Al-CO ₃ (R : 1,5 ; 2 et 3).....	28
1.1. Produits utilisés.....	28
1.2. Conditions de synthèse.....	28
1.3. Méthodes de synthèse.....	29
2. Caractérisation du matériau de type Ni _{1,5} Al-CO ₃	30
2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	30
2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	32
<i>II. Synthèse et caractérisation des matériaux calcinés de type Ni_RAl-T_{cal} (R : 1,5 ; 2 et 3).....</i>	<i>33</i>
1. Synthèse des matériaux calcinés de type Ni _R Al-T _{cal} (R : 1,5 ; 2 et 3).....	33
2. Caractérisation du matériau calcinés de type Ni _{1,5} Al-380.....	36
2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	36
2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	37
CONCLUSION.....	38

CHAPITRE V : EFFET DU RAPPORT MOLAIRES DES HDL SUR LA DECOLORATION DES EAUX

INTRODUCTION.....	39
<i>I. Décoloration des eaux par les HDL.....</i>	<i>39</i>
1. Choix de colorant.....	39
2. Choix de l'adsorbant.....	40
3. Choix de la méthode de traitement.....	40
4. Technique d'analyse.....	41
<i>II. Facteurs influençant l'adsorption de colorant par les HDL.....</i>	<i>44</i>
1. Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du rouge Congo.....	46
2. Effet du temps de contact (adsorbant/adsorbant) sur l'adsorption du rouge Congo.....	46
2.1. Modèle du pseudo-premier ordre (PPO).....	48
2.2. Modèle du pseudo-second ordre (PSO).....	48
3. Isothermes d'adsorption.....	50
3.1. Modélisation selon le modèle de Langmuir.....	52
3.2. Modélisation selon le modèle de Freundlich.....	53
4. Effet du pH de la solution.....	54
5. Effet de la température du milieu.....	55
CONCLUSION.....	59
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	60

Liste des abréviations

ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermique Gravimétrique
BET	Méthode Brunauer, Emmett et Teller
DRX	Diffraction des rayons X
HDL	Hydroxyde Double Lamellaire
IRFT	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier
pH	potentiel d'Hydrogène
RC	Rouge Congo
SPC	Sous-Produits de chloration
THM	Tri-halométhane
UV-visible	Ultra-Violet Visible

Liste des figures

Figure I.1. Representation schematique de la structure d'une phase HDL	3
Figure I.1. Experimental setup for the preparation of ldh materials by the coprecipitation method	5
Figure I.2. Schema of anions exchange by the formation of a salt between an anionic and a cationic surfactant in LDH.....	6
Figure I.3. Methodes usuelles de synthese des HDL	6
Figure I.4. Les differents domaines d'application des HDL.....	9
Figure I.5. Domaines d'application des HDL	10
Figure II.1. Structure du colorant Rouge Congo	17
Figure II.2. Les différentes méthodes de traitements des colorants	18
Figure III.1. Diagramme énergétique de l'adsorption.....	22
Figure IV.1. Différentes étapes de la synthèse des matériaux $Ni_R Al-CO_3$	29
Figure IV.3. Diffractogramme RX de la phase hydrotalcite selon Cavani F. et al., 1991	31
Figure IV.3. Spectre IRTF de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$	32
Figure IV.4. courbes ATD/TG de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$	34
Figure IV.5. Produit calciné de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$	35
Figure IV.6. Diffractogrammes RX des phases $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et $Ni_{1,5}Al-380$	36
Figure IV.7. Spectres IRTF des phases $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et $Ni_{1,5}Al-380$	37
Figure V.1. Structure développée du rouge Congo	39
Figure V.2. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-Visible.....	41
Figure V.3. Spectre UV-Visible du balayage du rouge Congo	42
Figure V.4. Courbe d'étalonnage du Rouge Congo	43
Figure V.5. $Q_e = f(m)$ de $Ni_R Al-CO_3$ et $Ni_R Al-T_{cal}$ (R : 1,5 ; 2 et 3) sur la fixation du rouge Congo	44
Figure V.6. $R = f(m)$ de $Ni_R Al-CO_3$ et $Ni_R Al-T_{cal}$ (R : 1,5 ; 2 et 3) sur la fixation du rouge Congo	45
Figure V.7. $R = f(t)$ de $Ni_R Al-CO_3$ et $Ni_R Al-T_{cal}$ (R : 1,5 ; 2 et 3) sur la fixation du rouge Congo	47
Figure V.8. Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre	48
Figure V.9. Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre	49
Figure V.10. Isothermes d'adsorption par $Ni_R Al-CO_3$ et $Ni_R Al-T_{cal}$ (R : 1,5 ; 2 et 3)	51
Figure V.11. Modélisation des Isothermes d'adsorption selon Langmuir	52
Figure V.12. Modélisation des Isothermes d'adsorption selon Langmuir	53
Figure V.13. $R = f(pH)$ de $Ni_R Al-CO_3$ et $Ni_R Al-T_{cal}$ (R : 1,5 ; 2 et 3) sur la fixation du rouge Congo	55

Figure V.14. $R = f(T)$ de Ni_RAl-CO_3 et Ni_RAl-T_{cal} ($R : 1,5 ; 2$ et 3) sur la fixation du rouge Congo56

Figure V.15. Etude thermodynamique de l'adsorption du rouge Congo sur les phases Ni_RAl-CO_3 et Ni_RAl-T_{cal} ($R : 1,5 ; 2$ et 3).....57

Liste des tableaux

Tableau II.1. Les principaux groupes chromophores	12
Tableau III.1. Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	22
Tableau IV.1. Indexations de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$	30
Tableau IV.2. Parametres de maille de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$	32
Tableau V.1. Principales caracteristiques	40
Tableau V.2 . Masses de Ni_RAl-CO_3 et $Ni_RAl-380$ (R : 1,5 ; 2 et 3) considerees comme optimales et retenues dans la retention de rouge congo	46
Tableau V.3. Temps d'equilibre de Ni_RAl-CO_3 et $Ni_RAl-380$ (R : 1,5 ; 2 et 3) considerees comme optimales et retenues dans la retention de rouge congo	47
Tableau V.4. Les parametres cinetiques relatifs a l'adsorption de colorant rouge congo	49
Tableau V.5. Les modeles de langmuir ; freundlich et langmuir-freundlich combine et leurs formes lineaires.....	52
Tableau V.6. Les parametres relatifs aux deux modeles d'adsorption	53
Tableaux V.7. Parametres thermodynamiques de l'adsorption du rouge congo	58

Introduction générale

Les effluents liquides des diverses industries contiennent des polluants de nature organique et inorganique souvent toxiques pour l'homme et l'environnement. Les pollutions majeures, liées à l'activité humaine, sont généralement constituées de rejets industriels tels que les métaux lourds, les colorants, les produits chimiques, les hydrocarbures...etc.

En 1978, une estimation de 59000 tonnes de colorants dans le monde a été perdue durant les différents processus de teinture et rejetée dans le milieu aquatique. Par ailleurs, leur présence dans la nature engendre de sérieux problèmes à cause de leur stabilité et leur faible biodégradabilité (*Bouraada M., 2008*).

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires constituent une famille de matériaux présentant une alternative avec de fortes potentialités d'application en remédiation environnementale. (*Forano C. et al., 2004*) de par leurs propriétés uniques d'échangeurs d'anions, leurs capacités élevées d'adsorption de polluants...etc.

La présente étude a donc pour objectif de synthétiser, caractériser et appliquer des matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires (HDL) à base des ions métalliques : Ni^{2+} et Al^{3+} dans le domaine de la rétention des colorants. Il s'agit de colorant (Rouge Congo).

L'élimination de colorant rouge Congo en solutions aqueuses a été effectuée par le procédé d'adsorption (appartenant aux méthodes conventionnelles) est un phénomène de surface basé sur la fixation des polluants sur un support appelé adsorbant.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur : Les hydroxydes doubles lamellaires «HDL», leurs principales propriétés structurales, leurs méthodes de préparation, les différents champs d'applications et leurs techniques de caractérisation.

Le deuxième chapitre présente une généralité sur les colorants : structure chimique, classification, propriétés, toxicité et description de rouge Congo comme colorant textile.

Le troisième chapitre traite le phénomène d'adsorption en phase liquide : type d'adsorption, cinétique d'adsorption, modèles d'adsorption et les facteurs affectant le processus d'adsorption.

Le quatrième chapitre traite la synthèse des matériaux de type hydrotalcite (HDL) préparés à base de nickel et d'aluminium à différentes rapports molaires et de leur caractérisation par diffraction des rayons X, par infrarouge de transformé de Fourier et par analyses thermiques différentielle et gravimétrique.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus lors de l'application de nos matériaux élaborés en décoloration de l'eau par adsorption.

Chapitre I : Les hydroxydes doubles lamellaires

Introduction

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire (*Komarneni S. et al., 1998*) Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière (*LakrAIMI M. et al., 2000*).

Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents, et d'inter-feuillets d'anions hydratés (*Kooli E. et al., 1997*) (Figure I.1).

Dans ce chapitre, nous dresserons un état de l'art des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires pour justifier le travail que nous avons entrepris.

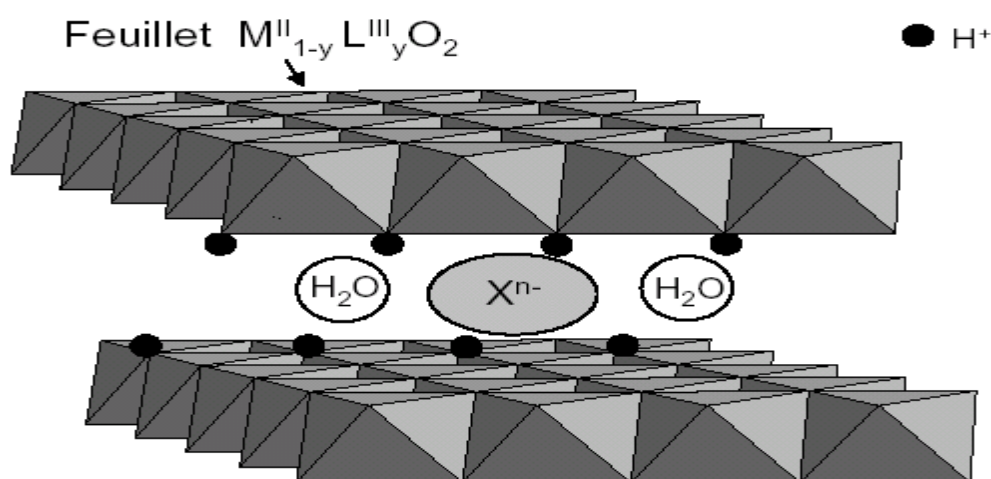


Figure I.1. Représentation schématique de la structure d'une phase HDL (*Vaysse C., 2001*)

1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

Depuis la fin des années soixante, les hydroxydes doubles lamellaires font l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs propriétés d'échange anionique, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leurs utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutiques (*LakrAIMI M. et al., 2000*) C'est pour quoi un effort de recherche se

développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouveaux composés et de la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation.

Les hydroxydes doubles lamellaires s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, sont des composés solides formés d'un empilement de feuillets contenant des cations métalliques entre lesquels peuvent s'intercaler des espèces anioniques et des molécules d'eau. Leur structure est basée sur celle de la brucite $Mg(OH)_2$, dans laquelle une partie des ions divalents est aléatoirement substituée par des ions trivalents, (*Kooli E. et al., 1997*) conférant ainsi au plan d'octaèdres un excès de charge positive.

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

2. Synthèse des composés HDL (Méthodes de synthèse usuelles)

Elles sont principalement au nombre de trois, deux plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. Celle dite de reconstruction est moins courante (*Feng Y., 2006*).

2.1. Coprécipitation directe

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels apportés en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante ; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée. La précipitation se réalise sous atmosphère exempte de CO_2 , afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certaines phases HDL ne peuvent être obtenues par coprécipitation ; cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. La préparation se réalise alors par d'autres voies, comme la réaction d'échange anionique. (*Feng Y., 2006*).

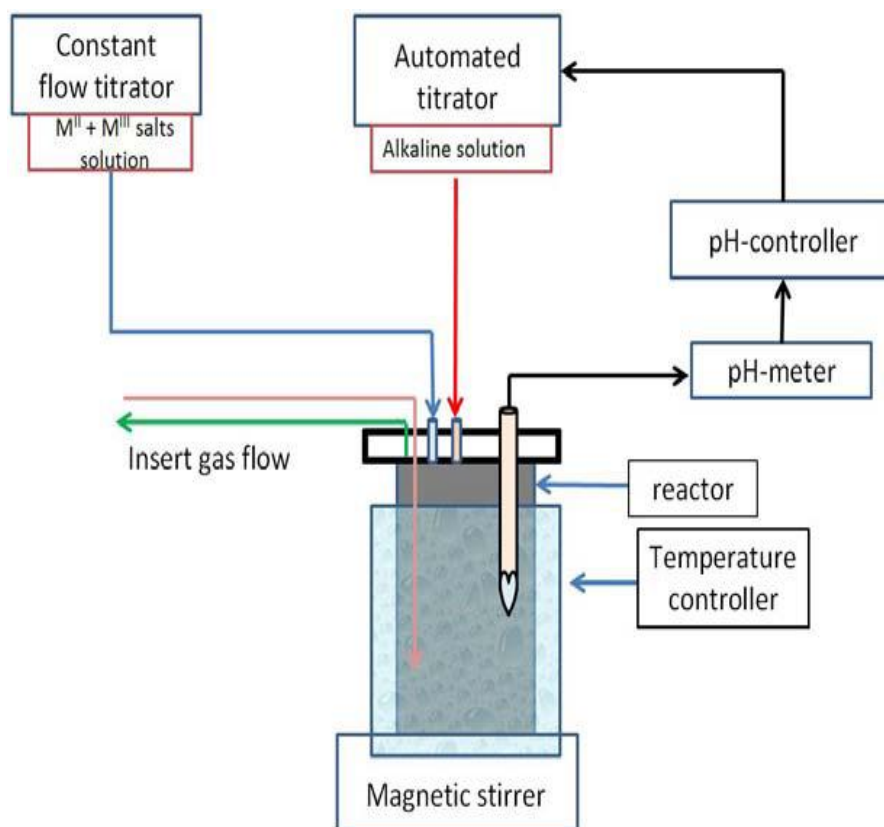


Figure I.1. Dispositif expérimental pour la préparation des matériaux HDL par la méthode de coprécipitation (Feng Y., 2006)

2.2. Echange anionique

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, ou autrement dit, la structure iono-covalente des feuillets est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillets sont elles changées. Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorure ou nitrate est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler.

Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement, puis sont difficilement échangeables.

Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- . Cette affinité diminue en effet dans la série : $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ (Segni R., 2005).

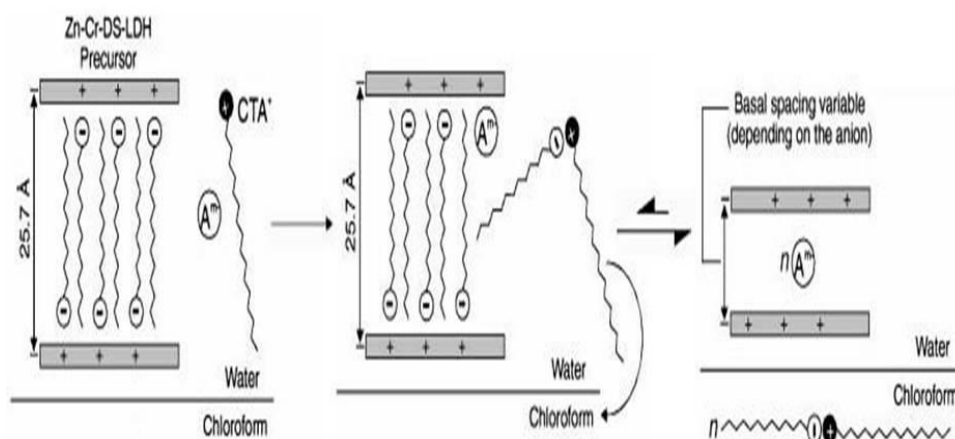


Figure I.2. Schéma d'échange d'anions par la formation d'un sel entre un tensioactif anionique et un cationique dans les HDL (Feng Y., 2006)

2.3.Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion est dégradé dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de « l'effet mémoire » des HDL. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL.

Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination. Pour la phase MgAl-CO_3 , préconise une calcination lente avec un montée en température de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée (Illaik A., 2008).

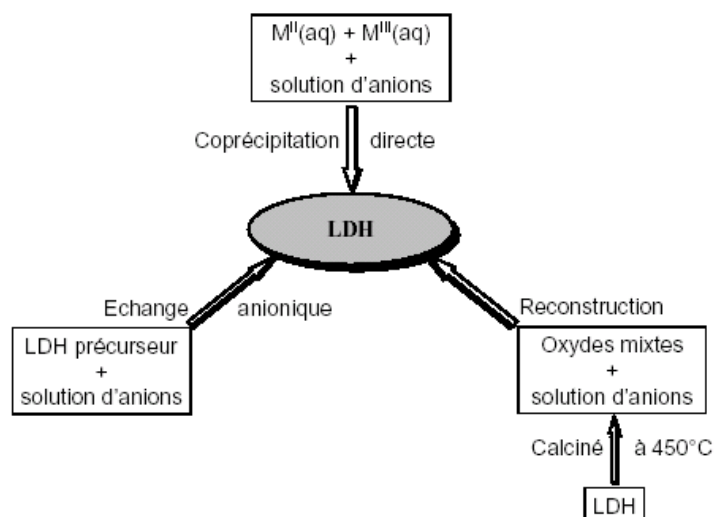


Figure I.3. Méthodes usuelles de synthèse des HDL (Illaik A., 2008)

3. Méthodes usuelles de caractérisation 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 (*Prevot V., 1999*). Parmi les plus importantes on peut citer :

3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse RX des hydroxycalcites naturelles ou synthétique est effectuée essentiellement par la méthode des poudres, une technique facile à réaliser, rapide et non destructive avec laquelle on peut avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace inter-feuillet, et on peut identifier le matériau par l'intermédiaire des distances inter-réticulaire d_{hkl} et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes.

Pour ce type de matériau, les diagrammes de poudre se présentent sous formes de pics étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ , et moins intenses, plus larges et généralement asymétriques pour les valeurs de 2θ plus élevées. Cela est dû à leur structure bidimensionnelle sous forme de feuillet faiblement cristallisés (*Miyata S., 1975*).

3.2. Analyses thermiques différentielle (ATD) et gravimétrique (ATG)

Cette technique d'analyse thermique permet de suivre les différentes modifications (déshydratation, désorganisation et réorganisation structurales) qui peuvent subir un échantillon suite à une élévation progressive de la température sous une atmosphère contrôlée. En effet les matériaux argileux perdent ses différents types d'eau (eau adsorbée, eau cristalline c'est-à-dire des ions OH⁻ de la structure, eau adsorbée dans l'espace inter-foliaire) et même les espèces intercalaires (de nature organique) lors du chauffage.

L'analyse thermique combine deux méthodes : l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) (*Bessaha H., 2017*).

3.3. Méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température.

A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller) (*Mersellem M., 2014*).

3.4. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectroscope à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau module est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent.

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

4. Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les HDL tels quels ou après décomposition thermique trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles et probablement d'autres encore dans le futur dans des domaines encore inexplorés (Figures I.2 et I.3).

En piégeage des polluants :

- L'élimination du colorant bleu Evans, un polluant de l'eau, à l'aide de Cu-Al-CO₃, argile anionique connue également sous le nom d'hydroxyde double en couches (HDL) et sa phase calcinée à 500 °C (Cu-Al-500) (*Kefif et al., 2019*).

En catalyse basique anionique ou cationique :

- Les réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de β -propiolactone et également la condensation d'aldols (*référence*).

En catalyse redox :

- Le reformage des hydrocarbures le recours aux HDL intervient aussi pour l'hydrogénation du nitrobenzène, les réactions de méthanation de CO à partir des HDL à base de nickel la synthèse du méthanol en basse et haute pression ainsi pour la réaction de FISHER-TROPSCH et les réactions d'oxydation (*référence*).

Support de catalyseur :

- Les HDL sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type ZIEGLER-NATTA (*Vaysse C., 2001*).

Malgré les propriétés remarquables des HDL, leur utilisation est restreinte. Les raisons sont (Mersellem M., 2014) :

- Leur grande affinité pour les carbonates (due à la dissolution du CO_2 de l'air ambiant). En effet, les HDL formées avec les carbonates sont les plus stables et des échanges anioniques peuvent être difficiles voire impossible.
- Pour des applications environnementales, les contre-ions tels que les nitrates ou les chlorures contenus dans les HDL utilisés pour la sorption d'anions sont considérés comme des polluants.
- Les réactions d'échanges anioniques nécessitent une concentration de l'anion à piéger deux à cinq fois supérieures à la stœchiométrie nécessaire à la réaction.
- Une solubilité potentielle dans l'eau des HDL. Elle est dictée par la solubilité du sel du cation divalent.
- Les HDL formés à partir de l'anion polluant doivent être moins solubles que l'HDL original.

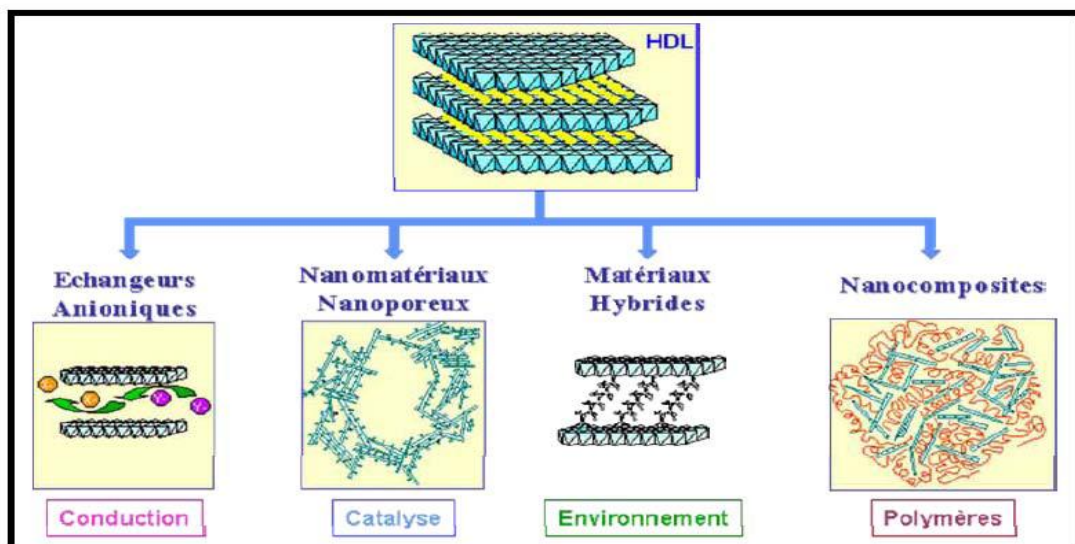


Figure I.4. Les différents domaines d'application des HDL (Segni R., 2005)

Les HDL, ou bien leur produit de décomposition thermique trouvent leur place dans beaucoup d'applications industrielles (Figure I.5)

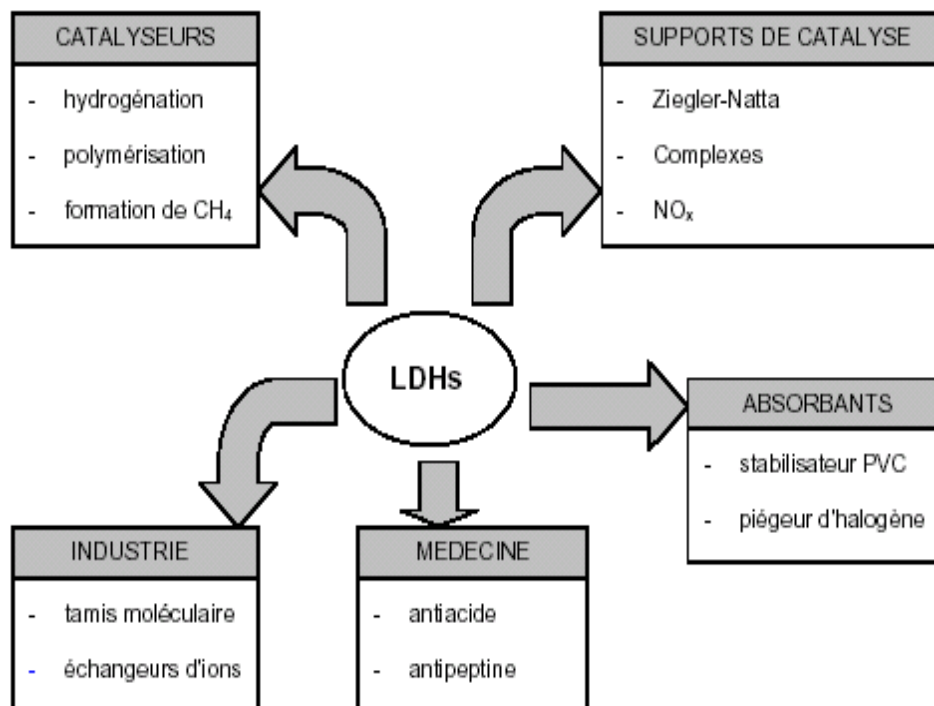


Figure I.5. Domaines d'application des HDL (Illaik A., 2008)

Chapitre II : Généralités sur les colorants

Introduction

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, 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 et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.). On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique. Les premiers colorants employés par l'Homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées). Quand ce lui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale (*Ben Mansour H. et al., 2011*).

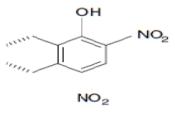
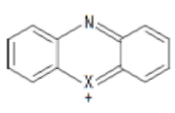
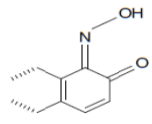
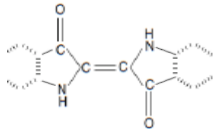
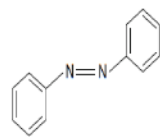
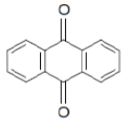
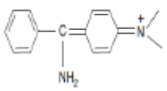
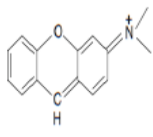
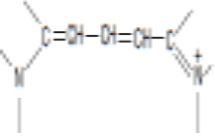
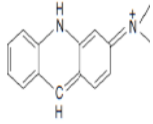
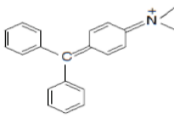
1. Couleur et structure chimique

Les matières colorantes sont des composés qui absorbent l'énergie électromagnétique dans le spectre du visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores (site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse). Ces groupes comportent généralement des hétéroatomes (N, O...) Le groupe responsable de l'interaction avec le substrat à teindre est un auxo-chrome, qui rehaussant la coloration et dont les doublets libres participent également au système conjugué entraînant ainsi un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (*Boucherit N., 2016*).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxo-chromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Parmi les groupes auxo-chromes les plus importants : NH_2 , $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ et $-\text{OCH}_3$ Par conséquent, la coloration et l'intensité de couleur, les propriétés et l'application des colorants sont liées à leur constitution chimique (*Boucherit N., 2016*).

Les principaux groupes chromophores sont détaillés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Les principaux groupes chromophores

Groupes chromophores	Classe du colorant	Groupe chromophore	Classe du colorant
	Nitro		Quinoneimines
	Nitroso		Indigoïdes
	Azo		
	Anthraquinones		Triphénylméthane
	Xanthènes		Diphénylméthane
	Acridines		Cyanines

2. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats comme les fibres textiles, le papier, le cuir et les matières plastiques (*Saaidia S., 2018*).

2.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (*Ben Mansour H. et al., 2011*).

- Les colorants anthraquinoniques Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.
- Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.
- Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture.
- Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).
- Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. 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 types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (*Ben Mansour H. et al., 2011*).

- Les colorants acides ou anioniques : Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, 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.
- Les colorants basiques ou cationiques : Classe des colorants par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques.
- Les colorants à mordants, on peut distinguer deux types :
 - Colorants à complexe métallifère type 1:1 : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire.
 - Colorants à complexe métallifère type 1:2 : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome.
- Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone.
- Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre.
- Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.
- Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium.

3. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles (*Saaidia S., 2018*).

- 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 et pour les emplois médicaux et cosmétiques.

4. Toxicité des colorants

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique (*Ben Aissa 2011*).

4.1. Les dangers potentiels

Eutrophisation : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), (*Saaidia S., 2018*) qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques.

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 estimée que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Couleur, turbidité, odeur : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g.L⁻¹. 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.

4.2. Les dangers à long terme

La persistance : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle (*Saaidia S., 2018*). Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

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

La bioaccumulation : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..).

Certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables) (*Saaidia S., 2018*). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

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

Les sous-produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (*Saaidia S., 2018*) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L⁻¹. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme

5. Le colorant Rouge Congo (RC)

5.1. Description

Le Rouge Congo (RC) a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, il a été utilisé pour la coloration des textiles, papier, plastique, en impression, etc. Il a été utilisé aussi très vite en histologie avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides....

En mycologie, c'est un colorant universel convenant spécialement pour les parois. Ce colorant qui fait partie de la catégorie des poly-azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués (Figure II.1) (Meroufel B., 2015).

C'est un colorant anionique, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les sites positifs.

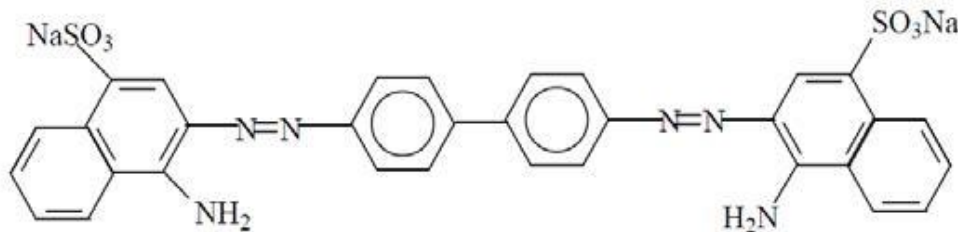


Figure II.1. Structure du colorant Rouge Congo (Meroufel B., 2015)

5.2.Toxicité du Rouge Congo

Le traitement des eaux contaminées par le Rouge Congo n'est pas simple, car le colorant est présent sous forme de sel de sodium ce qui lui donne une grande solubilité dans l'eau. En outre, la grande stabilité de sa structure le rend difficilement biodégradable et photodégradable. La fonction azoïque présente dans la structure du colorant est la base de sa toxicité ; elle libère par réduction des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme (Meroufel B., 2015).

6. Les différentes méthodes de traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley et kurbus et se divisent en trois types (Ben Djelloul M., 2017).

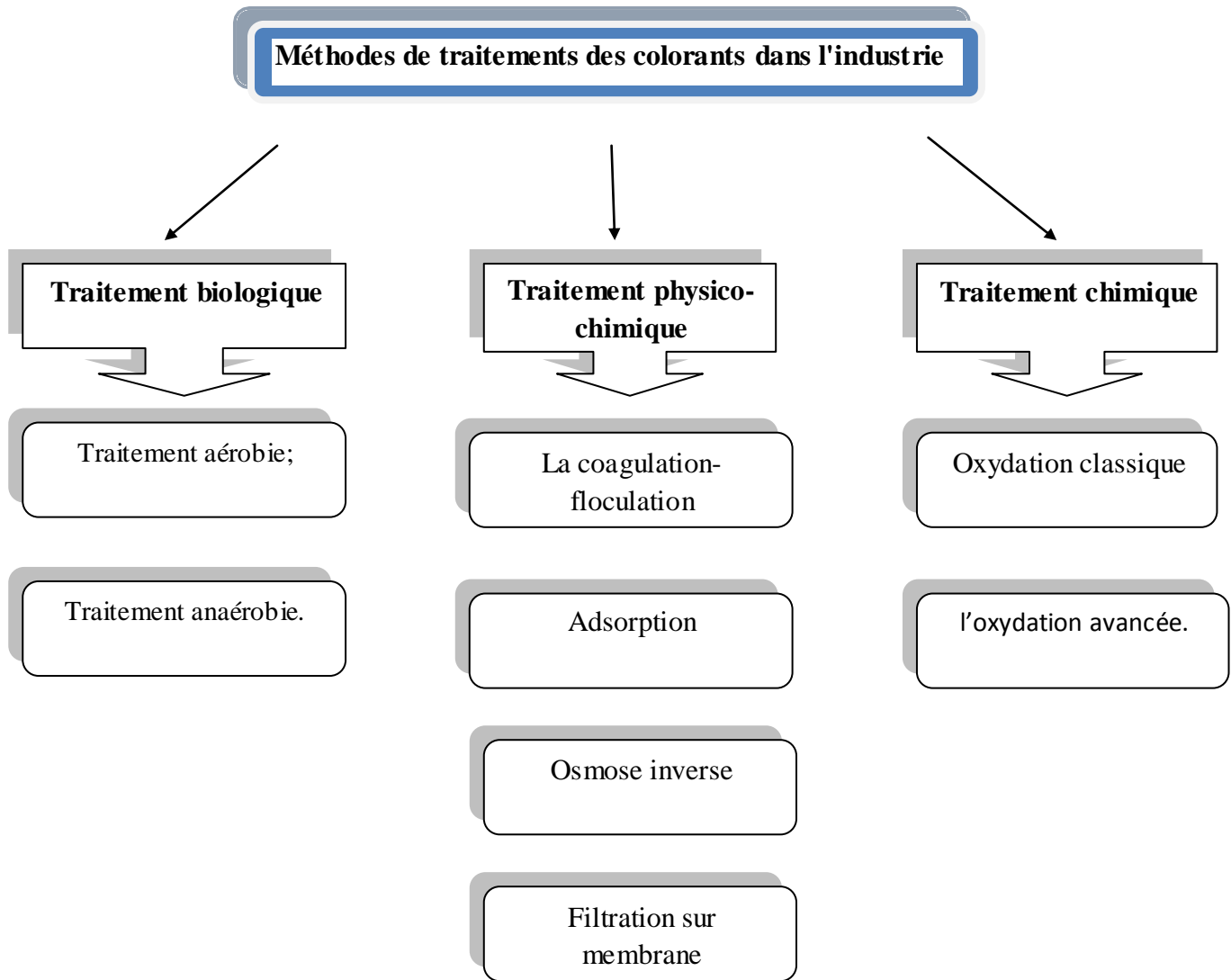


Figure II.2. Les différentes méthodes de traitements des colorants (Ben Djelloul M., 2017)

6.1. Traitement biologique

Cette méthode consiste à décomposer les polluants organiques présents dans l'eau par des microorganismes. On distingue deux modes pour ce type de traitement (Ben Tahar Y., 2017) :

- **Mode de traitement aérobie** qui se déroule dans un bassin constitué de boues actives sur lesquelles les polluants organiques vont subir une biodégradation par les bactéries et les autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur.
- **Mode de traitement anaérobie** est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau.

6.2. Traitement physico-chimique

L'adsorption sur les phases solides : est une méthode qui a donné des résultats prometteurs pour l'élimination des colorants. De nombreux matériaux ont montré des capacités considérables de rétention de ces polluants. Le charbon actif est parmi les adsorbants le plus utilisé (*Ben Tahar Y., 2017*).

La coagulation-floculation : Plusieurs travaux se sont intéressés à l'utilisation de cette technique pour réduire le pourcentage des colorants dans les eaux usées. L'ont appliquée pour le traitement des colorants réactifs et les effluents industriels en utilisant $MgCl_2$ comme coagulant.

Les techniques membranaires : On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants synthétiques. Elles sont appliquées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La microfiltration est généralement utilisée pour la rétention des colorants dispersés ou de cuve. L'ultrafiltration est généralement utilisée pour la purification de l'eau souterraine.

Elle possède une grande efficacité en combinaison avec la méthode coagulation/floculation, ont expérimenté cette technique pour la rétention des colorants bi-fonctionnels. La nanofiltration donne souvent des taux d'élimination importants des colorants présents dans des effluents de l'industrie textile

6.3. Traitement chimique

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée (*Ben Tahar Y., 2017*) :

- **Le procédé d'oxydation classique** consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3).
- **Le procédé d'oxydation avancée** est basé sur la génération d'un radical $\bullet OH$ qui est un oxydant très fort ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à $25^\circ C$) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires.

Chapitre III : Adsorption en phase liquide

Introduction

L'eau a un large impact sur tous les aspects de la vie humaine, y compris mais sans s'y limiter, la santé, l'alimentation, l'énergie et l'économie (*Al-rimawi F. et al., 2018*).

Les rejets de certaines industries, entre autres, l'industrie textile, les tanneries ou encore l'industrie de pulpe et papier sont parfois très chargées de colorants. La plupart de ces colorants sont peu biodégradables et résistent aux traitements biologiques. Différentes techniques de dépollution des eaux résiduaires ont été appliquées, avec des efficacités et des coûts de traitement variables. Nous pouvons classer ces procédés en deux catégories : les méthodes non destructives telles que l'adsorption, la coagulation, la filtration membranaire, et les méthodes destructives telles que la photo catalyse, l'ozonation et l'oxydation.

Plusieurs de ces méthodes se sont avérées efficaces, mais leur application exige des coûts élevés. Parmi les méthodes dont les coûts sont modères, l'adsorption se place en bonne position en matière d'efficacité. Pour éviter le problème des prix de revient élevés des charbons actifs, les recherches se sont focalisées sur le choix de certains adsorbants disponibles et bon marché.

L'adsorption consiste à fixer des molécules ou ions polluants, appelée adsorbats, sur des matériaux solides appelés adsorbants. Plusieurs matériaux minéraux tels que les argiles, les zéolites, ou organiques tels que les polymères synthétiques et nature, ou encore les composites tels que les nanoparticules de zinc ont été testés à l'échelle de laboratoire. La modélisation statistique et mathématique de la cinétique et des isothermes de l'adsorption est souvent employée pour décrire le mode d'interactions adsorbat-adsorbant (*Mekhalef Benhafsa F. et al., 2018*).

1. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (*Reungoat J., 2007*).

2. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique (*Ghecham F, 2019*).

2.1. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène spontané toujours exothermique ; le déplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures.

Les forces d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 30 à 40 kJ.mol⁻¹ ; ce sont des forces de types Van der Waals, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface. Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant. Dans ce type ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion (*Ghecham F., 2019*).

2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y'a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. La chimisorption est en réalité beaucoup plus proche d'une réaction chimique. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 kJ.mol⁻¹. La figure III.1 présente un diagramme énergétique du procédé d'adsorption. Signalant que, l'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires (*Ghecham F., 2019*).

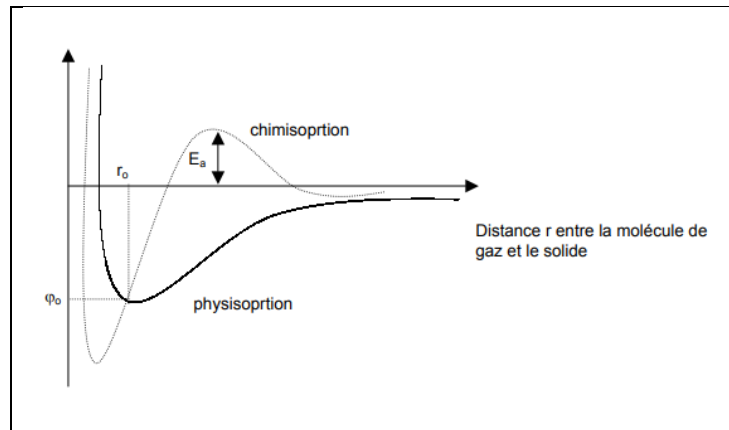


Figure III.1. Diagramme énergétique de l'adsorption (Meljac L., 2004)

Le tableau III.1 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau III.1. Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Ghecham F., 2019)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbant	Élevée
Nature de liaison	Physique (Vander Waals)	Chimique
La désorption	Plus au moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mis en jeu
La cinétiques	Très rapide	Lente

Dans le cas d'un adsorbant liquide et un adsorbant solide, la nature des interactions adsorbant-adsorbant dépend éventuellement de plusieurs facteurs physicochimiques.

Les propriétés de l'adsorbant : pH, température et le potentiel électrique d'oxydoréduction exprimé en mV qui résulte du transfert d'électrons d'un donneur à un récepteur.

- La nature chimique des molécules de l'adsorbant, leurs formes, leurs concentrations et leurs poids moléculaires.
- Les caractéristiques structurales du solide (adsorbant) comme la porosité, la surface spécifique, le degré de gonflement et la taille des particules adsorbantes.
- La nature de charges électrostatiques des molécules du soluté (adsorbant) et des sites actifs du solide adsorbant.
- La polarité des molécules de soluté et du site de liaison de la matrice solide.

- Le temps de contact adsorbat-adsorbant.
- La vitesse d'agitation.
- Le ratio solide / liquide.

3. Isothermes d'adsorption

En général, les équations de Langmuir et de Freundlich ont été utilisées pour étudier les isothermes d'adsorption. Les équations de Langmuir et de Freundlich sont exprimées en équation 1 et 2, respectivement (*Khorasanil A. et al., 2019*).

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot C_e}{k_l + C_e} \quad (\text{III.1})$$

$$Q_e = k_f C_e^n \quad (\text{III.2})$$

Où Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la capacité d'adsorption à l'équilibre ; C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) est la concentration à l'équilibre ; Q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la capacité maximale d'adsorption ; k_l ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) et k_f sont les constantes d'adsorption des équations de Langmuir et de Freundlich, respectivement; n est l'intensité d'adsorption.

Les paramètres d'ajustement et la somme des carrés d'erreur estimés à l'aide de la méthode de résolution non linéaire (logiciel Excel) (*Khorasanil A. et al., 2019*).

4. Cinétique d'adsorption

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été utilisés pour ajuster les données expérimentales cinétiques: modèles pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. L'équation de cinétique de pseudo-premier ordre peut décrire la phase initiale du processus d'adsorption et, avec l'adsorption progressive, les données d'adsorption peuvent s'écarter de la courbe d'ajustement. L'équation de pseudo-second ordre s'accorde avec la chimisorption en tant que mécanisme de contrôle de la vitesse. Selon le modèle de diffusion intra-particulaire, plusieurs mécanismes sont impliqués et le processus d'adsorption peut être caractérisé en trois étapes: l'adsorption de surface externe, la diffusion intra-particulaire qui constitue l'étape limitante et l'équilibre final très rapide. L'équation d'Elovich est utilisée pour décrire le taux d'adsorption qui diminue de manière exponentielle avec une augmentation de la quantité d'adsorbat mais ne fournit aucune information mécaniste sur le processus d'adsorption. La forme linéaire du pseudo-premier ordre, du pseudo-deuxième ordre, de la diffusion intra-particulaire et des équations du taux cinétique d'Elovich sont donnés comme par des équations 3-6 respectivement (*Gamoudi S. et al., 2019*).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (\text{III.3})$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{III.4})$$

$$Q_t = k_3 t^{1/2} + C \quad (\text{III.5})$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{III.6})$$

Où Q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la quantité de colorant adsorbé au temps t (min) ; Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est la capacité d'adsorption à l'équilibre ; k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de l'équation du pseudo-premier ordre ; k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) est le taux constant de l'équation de pseudo-second ordre ; k_3 ($\text{mg} / (\text{g} \cdot \text{min}^{1/2})$) et C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) sont la constante de vitesse et l'intercept de l'équation de diffusion intra-particulaire ; α ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) et β ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) sont le taux et le paramètre d'adsorption initiaux liés à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation de l'équation d'Elovich (*Gamoudi S. et al., 2019*).

5. Modèles d'adsorption

5.1. Modèle de Henry

Le modèle de Henry prévoit que pour des concentrations faibles, la quantité de molécules adsorbées croît linéairement avec la concentration suivant la relation (III.7) (*Nguemalieu Kouetcha D., 2017*).

$$\rho_s n_{ads} = K_H C \quad (\text{III.7})$$

Avec K_H la constant d'isotherme de Henry, ρ_s la masse volumique de l'adsorbant, n_{ads} la quantité de molécules adsorbées et C la concentration (*Nguemalieu Kouetcha D., 2017*).

5.2. Modèle de Langmuir

Ce modèle est applicable en cas de chimisorption et de physisorption notamment aux isothermes de type I. Dans le cas de la chimisorption, la plupart des réactions produites au cours de l'adsorption sont décrites par ce modèle.

L'expression du taux de recouvrement exprimé à l'Equation 2.5 est déduite à partir de ce modèle. Le modèle de Langmuir repose sur plusieurs hypothèses à savoir (*Nguemalieu Kouetcha D., 2017*).

1. La surface de l'adsorbant est idéalement homogène (uniforme) et tous les sites sont équivalents (l'adsorption est localisée avec une seule molécule par site).

2. Les interactions latérales entre molécules adsorbées sur des sites voisins sont négligeables et il n'y a aucune corrélation entre la chaleur d'adsorption et le taux de recouvrement " τ " de la surface du solide.

3. Il y a l'équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

Ainsi, connaissant le taux de recouvrement, l'isotherme d'adsorption à l'équilibre est obtenue à partir de l'Equation (III.8).

$$Q_e = Q_m \frac{KP}{1+KP} \quad (\text{III.8})$$

Avec Q_e la quantité de molécules adsorbées par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre et Q_m la quantité d'adsorbat maximale qui recouvre une monocouche sur la surface d'un adsorbant ($\tau = 1$), $K = K_A/K_D$ est la constante d'équilibre; ici K_A et K_D sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement, P la pression à l'équilibre des molécules adsorbées .

Dans le cas où les molécules sont en solution, l'isotherme est exprimée généralement en fonction de leur concentration à l'équilibre (C_e) comme présenté à l'Equation (III.9).

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (\text{III.9})$$

Avec K_L la constante de Langmuir, C_e la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

Les expressions précédentes montrent que les isothermes d'adsorption, sont issues des expressions simples lorsqu'elles s'appuient sur le modèle de Langmuir. Cependant, ce modèle ne reproduit pas toujours les isothermes d'adsorption expérimentales, ceci est lié aux différentes hypothèses de départ faites. Ce non reproductibilité des résultats expérimentaux à ceux trouvés pas le modèle peut être dû par exemple :

- à basse pression, à la surface de l'adsorbant qui est hétérogène et pourtant dans les hypothèses de Langmuir la surface est supposée parfaitement homogène;
- à pression élevée, aux interactions qui sont très importantes entre les molécules par conséquent, elles ne peuvent plus être négligées ;
- à la négligence de l'attraction qu'exerce le substrat au-delà de la première couche.

Ces hypothèses expliquent bien la raison pour laquelle l'exploitation du modèle de Langmuir conduit le plus souvent à l'adsorption monocouche. Ainsi, pour mettre en évidence et décrire l'adsorption multicouche, les physico-chimistes Stephen Brunauer, Paul H. Emmet et Edward Teller ont proposé un modèle en 1938, connu sous le nom d'isotherme (*Nguemalieu Kouetcha D., 2017*).

5.3.Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante (*Pascaud P., 2012*) :

$$Q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III.10})$$

$$\text{Log} Q_e = \text{Ln} k_f + \frac{1}{n} (\text{Log} C_e) \quad (\text{III.11})$$

Où Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

n, K_F : constantes de Freundlich.

Le tracé de $\log(Q_e)$ vs. $\text{Log}(C_e)$ permet de déterminer n et K_F (*Belaid K. et al., 2011*).

La forme linéarité de l'isotherme de Freundlich se présente comme suit (Equation III.12) (*N'guettia R et al., 2019*) :

$$\text{Ln} Q_e = \text{Ln} k_f + \frac{1}{n} (\text{Ln} C_e) \quad (\text{III.12})$$

6. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants : (*Bentahar Y., 2016*)

- Structure des adsorbants

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

- Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

- Influence du pH

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

- Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique (*Bentahar Y., 2016*).

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du protocole expérimental de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et leurs produits calcinés ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.

Cette partie de travail a pour objectif de préparer les matériaux de type HDL à base de Nickel et d'Aluminium pour obtenir une phase hydroxyde notée Ni_RAl-CO_3 avec différents rapports molaires (R : 1,5 ; 2 et 3), dans une première étape. Une calcination de ces solides conduisant à la formation d'oxydes mixtes notés Ni_RAl-T_{cal} ayant la propriété de pouvoir se régénérer en HDL « par effet mémoire » en adsorbant de nouvelles entités anioniques sera notre seconde étape. Ces oxydes peuvent aussi être utilisés comme catalyseurs de réaction de dégradation de produits organiques qu'on retrouve dans les eaux de rejets (*Radji G. et al., 2018*).

I. Synthèse et caractérisation des matériaux carbonatés de type Ni_RAl-CO_3 (R : 1,5 ; 2 et 3)

1. Synthèse des matériaux de type Ni_RAl-CO_3 (R : 1,5 ; 2 et 3)

1.1. Produits utilisés

Les produits de départ utilisés dans la synthèse de ces matériaux sont :

- Les chlorures de nickel $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Biochem, 97%) ;
- Les sulfates d'aluminium $Al_2O_3 \cdot 12S_3 \cdot 18H_2O$ (Biochem, 99%);
- L'hydroxyde de sodium NaOH (Biochem, 97%) ;
- Les carbonates de sodium Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99,5%).

1.2. Conditions de synthèse

Lors de la préparation des phases Ni_RAl-CO_3 (R : 1,5 ; 2 et 3), les paramètres suivants ont été respectés :

- Rapports molaires sont égaux à 1,5 ; 2 et 3 ;
- pH de la solution compris entre 9,8 et 10 ;
- Agitation vigoureuse continue ;
- Température ambiante ;
- Mûrissement pendant 18 heures à 70°C ;

- Température de séchage, lors de l'étude de la méthode de coprécipitation égale 80°C pendant 20 h.

1.3.Méthodes de synthèse

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus souvent utilisée est la coprécipitation qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par ajout d'une espèce basique (*Armor J.N. et al., 1996 ; Kruissink E.C. et al., 1979*) à une solution de sels correspondants aux cations pris en proportion adéquate.

Des solutions mixtes de Ni^{2+} et Al^{3+} ont été préparées par dissolution de quantités appropriées de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ et $Al_2O_3 \cdot 12S_3 \cdot 18H_2O$ dans 200 mL d'eau distillée. Selon la valeur du rapport molaire R du mélange de départ, les concentrations de ces solutions ont été bien choisies.

De la même manière et séparément, des solutions de concentrations 1 et 2 mol.L⁻¹ pour la soude et les carbonates de sodium ont été préparées respectivement, puis mélangées.

A un volume de 200 mL du mélange des sels métalliques, la solution de (NaOH + Na₂CO₃) a été ajoutée goutte à goutte, sous forte agitation jusqu'à la formation d'un gel dense, en fixant le pH à 10.

Le gel formé à la fin de la co-précipitation a été transvasé dans un flacon hermétique en verre "pyrex" et placé dans une étuve à 70°C pendant 18 h pour subir un traitement hydrothermal. Le produit de synthèse a été ensuite filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché à 80°C pendant 20 h et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre, qui a été identifiée et caractérisée par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infrarouge (IRTF) et par les méthodes thermiques différentielle et gravimétrique (ATD/TG).

La figure IV.1 montre les différentes étapes de la synthèse des matériaux Ni_RAl-CO_3



Figure IV.1. Différentes étapes de la synthèse des matériaux Ni_RAl-CO_3

2. Caractérisation du matériau de type $Ni_{1,5}Al-CO_3$

2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « *X-ray diffraction* ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard ASTM (American Society for Testing and Materials) des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase dans une grande quantité d'échantillons cristallins (<http://www.eaglabs.fr/cm/xrd.html>).

Le diffractogramme RX de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$ (Figure IV.2) a été enregistré à l'aide d'un appareil de type Siemens D-5000. La plage de diffraction angulaire 2θ était comprise entre 5 et 70°. Les données ont été recueillies avec un pas angulaire de 0,05° à 3 secondes par pas et une rotation de l'échantillon. La radiation Cu- α a été obtenue à partir d'un tube à rayons X en cuivre fonctionnant à 40 kV et 30 mA.

L'allure générale est typique des matériaux de type hydrotalcite (*Cavani F. et al., 1991 ; Pesic L. et al., 1992*) (Figure IV.3). Ils présentent des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ ainsi que des pics moins intenses et asymétriques aux valeurs plus élevées des 2θ .

L'indexation de la phase HDL $Ni_{1,5}Al-CO_3$ est donnée par le tableau IV.1 suivant :

Tableau IV.1. Indexations de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$

2θ	d-spacing	$I_{obs.}$	h k l
11,474	7,70563	680	0 0 3
23,644	3,85287	859	0 0 6
35,298	2,56854	195	0 0 9
39,194	2,29663	94	0 1 5
48,257	1,88436	55	

61,587	1,50466	329	1 1 0
62,527	1,48428	242	1 1 3

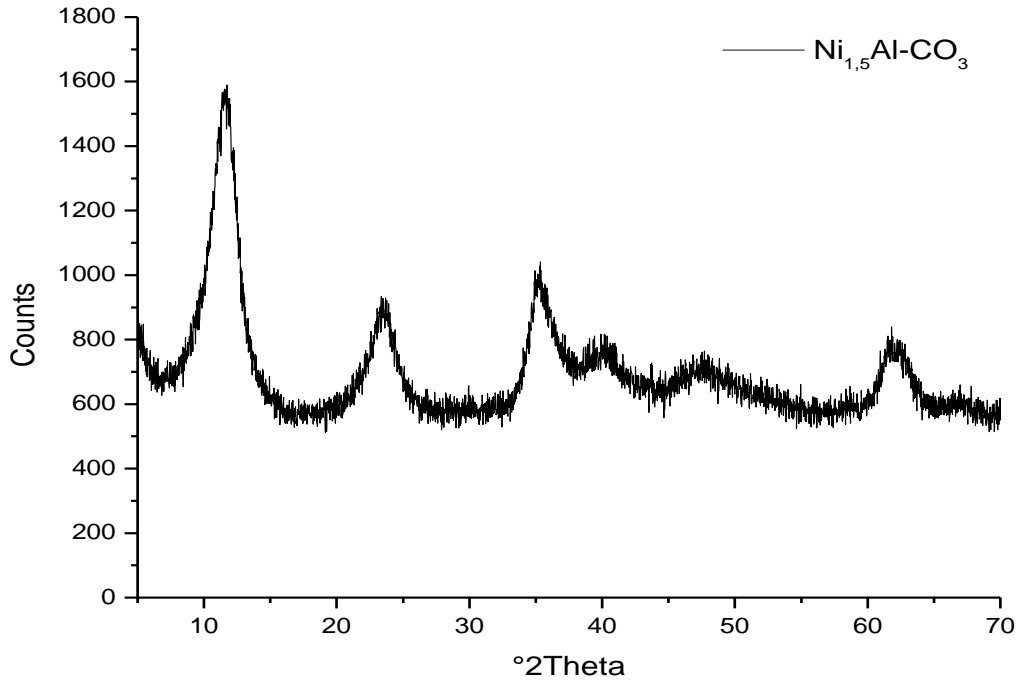


Figure IV.2. Diffractogramme RX de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$

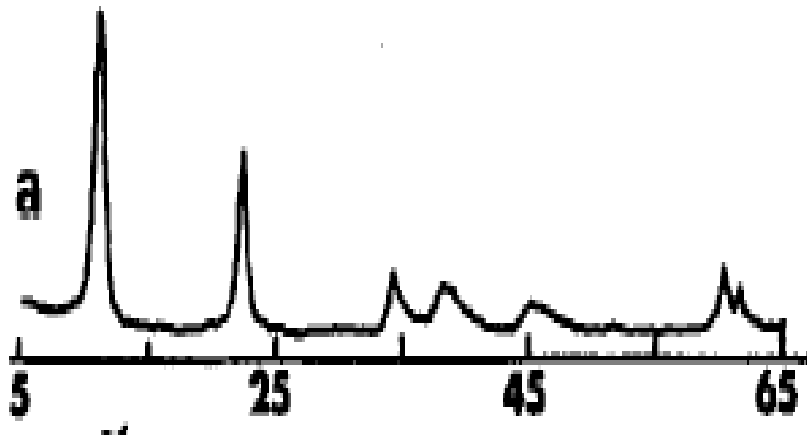


Figure IV.3. Diffractogramme RX de la phase hydrotalcite selon Cavani F. et al., 1991

Les trois premières réflexions (003), (006) et (009), ont une intensité relativement élevée et leurs positions (en 2θ) donnent directement accès aux valeurs des distances inter-réticulaires $d_{hkl}=d_{003}=2.d_{006}=3.d_{009}$, et donc au paramètre de la maille rhomboédrique $c(\text{Å})=3.d_{003}$.

La raie (110), de type (hk0), est la seule facilement observable sur le diffractogramme et sa position angulaire permet de voir l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets brucitiques, et permet de calculer du paramètre de maille $a(\text{Å})=2.d_{110}$ qui représente la distance cation-cation.

Le tableau IV.2 regroupe les valeurs des paramètres de maille expérimentaux :

Tableau IV.2. paramètres de maille de la phase $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$

	c (Å)	a (Å)
$\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$	23,11689	3,00932

2.2.Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La phase HDL $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ a été analysée par un spectrophotomètre à transformée de marque Agilent technologies. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} après pastillage avec le KBr (Figure IV.3).

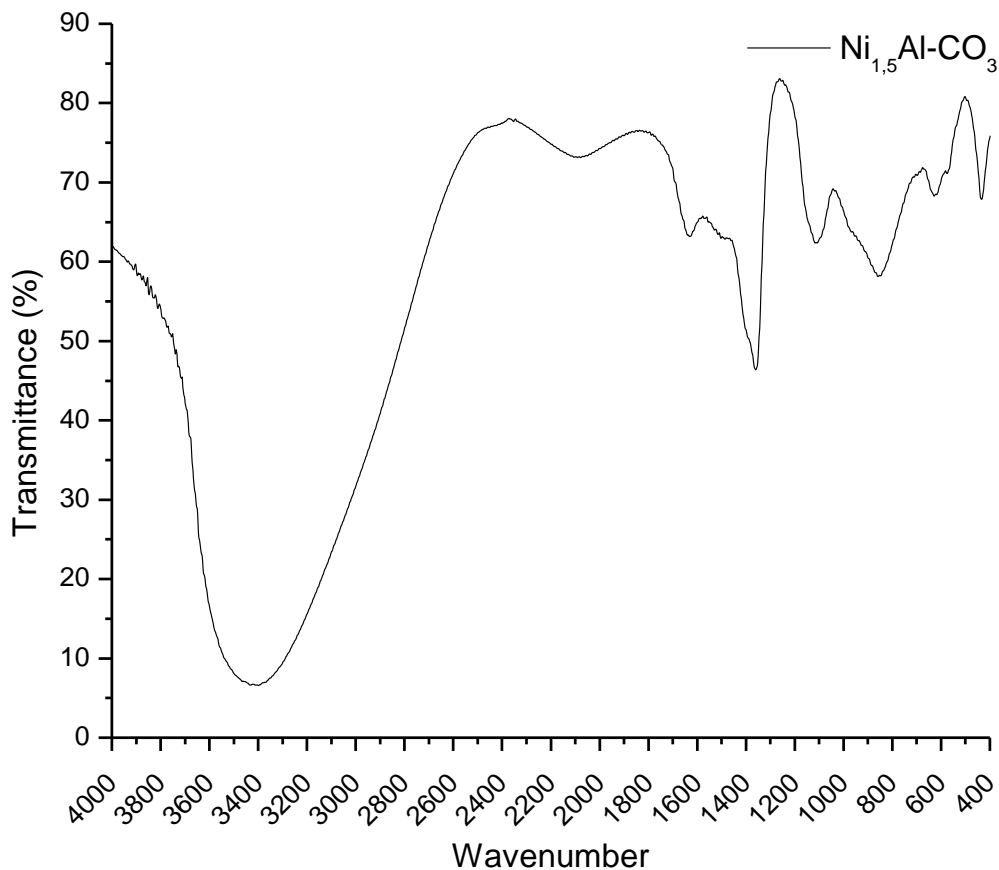


Figure IV.3.Spectre IRTF de la phase $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$

Pour ce spectre les bandes suivantes ont été remarquées :

- Environ 3400 cm^{-1} , une large et intense bande d'absorption associée à la vibration de valence des groupements hydroxyles libre ou à celle des molécules d'eau inter lamellaire liées aux groupements hydroxyles par des liaisons hydrogènes (*Rivera J.A. et al., 2007*) ;
- Autour de 2000 cm^{-1} , une bande attribuée à la liaison hydrogène (hydroxy et/ou aux molécules d'eau) avec les anions carbonates de la couche inter-lamellaire ;
- Au voisinage de 1600 cm^{-1} apparaitre une bande d'absorption attribuée à la déformation des molécules d'eau inter-lamellaire (*Kannan S. et al., 1996*) ;
- A 1400 cm^{-1} ; une bande de vibration est due au mode de vibration antisymétrique des anions carbonatés des couches intercalaires CO_3^{2-} , ainsi une large bande d'absorption qui apparaitre au voisinage de 900 cm^{-1} due également au mode de vibration des ions carbonates (*Auxilio A.R. et al., 2007*) ;
- A 1120 cm^{-1} , une légère bande d'absorption associée au mode de vibration des carbonates libres ;
- Aux valeurs inférieures à 800 cm^{-1} , une grillade de bandes de vibrations qui peut être attribuée aux vibrations de valence entre le métal et les atomes d'oxygènes (M-O), ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène (O-M-O) (*Kannan S. et al., 1996 ; Khenifi A. et al., 2010*).

II. Synthèse et caractérisation des matériaux calcinés de type $\text{Ni}_R\text{Al-T}_{\text{cal}}$ (R : 1,5 ; 2 et 3)

1. Synthèse des matériaux calcinés de type $\text{Ni}_R\text{Al-T}_{\text{cal}}$ (R : 1,5 ; 2 et 3)

La température de calcination (T_{cal}) 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. Ces matériaux, après calcination, sont exploités comme adsorbants ou comme catalyseurs dans différentes réactions chimiques, où ils ont souvent montré une activité supérieure à celle des échantillons de départ (HDL de départ), en raison des propriétés peu communes des phases formées, à savoir, une grande superficie, une non-stœchiométrie, une meilleure dispersion et une bonne stabilité thermique (*Auxilio A.R. et al., 2007*).

Dans notre étude, Ces matériaux sont utilisés dans des applications d'adsorption d'un colorant.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet d'apprécier la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température, s'avère très utile pour suivre l'évolution de la composition (et dans certains cas de la structure) des solides au cours de leur calcination.

L'appareillage utilisé est une thermo-balance de marque SETARAM instrument. Les mesures ont été réalisées sous courant d'azote entre 30 et 500°C avec une vitesse de chauffage de 2°C.min⁻¹.

Sur le graphe (Figure IV.4), sont reportés, pour ce même matériau, à la fois la courbe de perte de masse % (ATG) et celle de la dérivé de Masse/Température (ATD) en fonction de la température afin de mesurer plus précisément les températures auxquelles sont associées les modifications des caractéristiques du matériau analysé.

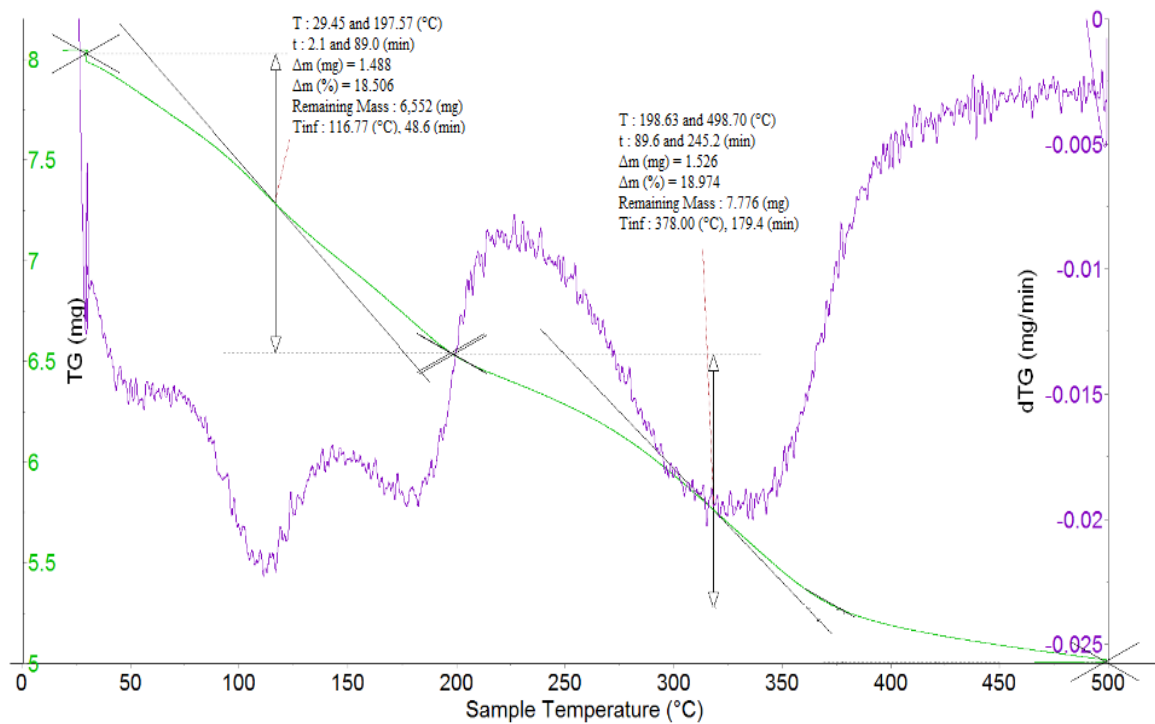
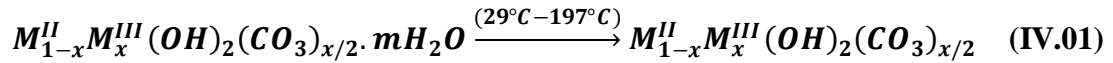


Figure IV.4. Thermo-grammes ATD/TG de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$

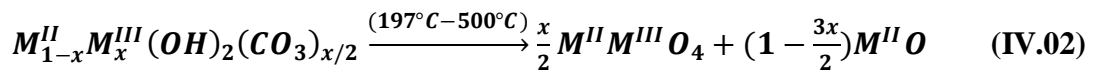
Ces thermo-grammes laissent apparaître plusieurs pertes de masse différentes comme on peut habituellement voir dans la littérature (*Rives V., 2001 ; Stanimirova T. et al., 1999*).

A l'examen du thermo-gramme TG de la phase HDL $Ni_{1,5}Al-CO_3$, nous pouvons remarquer que la perte en masse s'effectue en plusieurs étapes ; les hypothèses émises pour expliquer ces pertes, notamment les plus importantes, peuvent être résumée comme suit :

- De 29°C à 197°C : une légère perte de masse apparaît ; correspondant à la perte de l'eau physisorbée à la surface du matériau et à la perte de l'eau localisée dans le domaine inter-lamellaire, représentée par le 1^{er} et le 2^{ème} pic endothermique d'ATD respectivement, qu'on peut exprimer par l'équation suivante :



- De 197°C à 500°C : une perte de masse correspond à la décomposition des groupements hydroxyles (-OH) (formation d'eau) et à celle des anions CO_3^{2-} qui entraînent un dégagement de CO_2 pour donner lieu à une décomposition des structures lamellaires et formation des oxydes mixtes, associée au 3^{ème} pic endothermique d'ATD, ceci est confirmé ultérieurement par DRX. Ces phénomènes peuvent être exprimés par l'équation suivante :



La phase HDL $Ni_{1,5}Al-CO_3$ a été ensuite calcinée à la température 380°C dans un four à moufle avec programmation de température, pour donner naissance à un autre solide appelé « oxydes mixtes » de couleur noire noté $Ni_{1,5}Al-380$ (Figure IV.5).

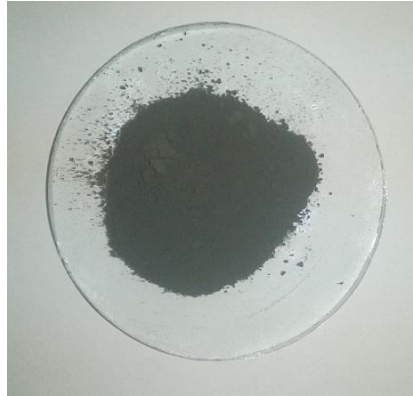


Figure IV.5. Produit calciné de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$

Le traitement thermique de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$ a été réalisé selon le procédé suivant :

- Une montée de 2°C/min, à partir de la température ambiante jusqu'à la température voulue 500°C ;
- Un palier à cette température pendant 6 heures ; cette température de calcination permet la des hydroxylation du matériau et l'augmentation de sa surface spécifique et son volume poreux grâce au départ des molécules d'eau et à la transformation des anions CO_3^{2-} en CO_2 dans la phase HDL carbonaté. Ceci permettra d'éliminer une grande partie des ions carbonatés par décomposition et conduit à la formation d'oxyde

mixte de couleur noire pour les différents matériaux calcinés (*Auxilio A.R. et al., 2007*).

Ces oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL de départ, sont ensuite remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, pour leur permettre de se recombinaison et former une nouvelle phase HDL (*Goswamee R.L. et al., 1998 ; Zhu M.X. et al., 2005*) contenant les anions à intercalées à la place des ions carbonates de départ dans l'espace inter-lamellaire : on parle abusivement alors de « l'effet mémoire » des HDL.

2. Caractérisation du matériau calcinés de type $Ni_{1,5}Al-380$

2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction des rayons X enregistré pour la phase calcinée pendant 6 heures à la température de calcination $380^{\circ}C$ $Ni_{1,5}Al-380$ est représenté sur la figure IV.6.

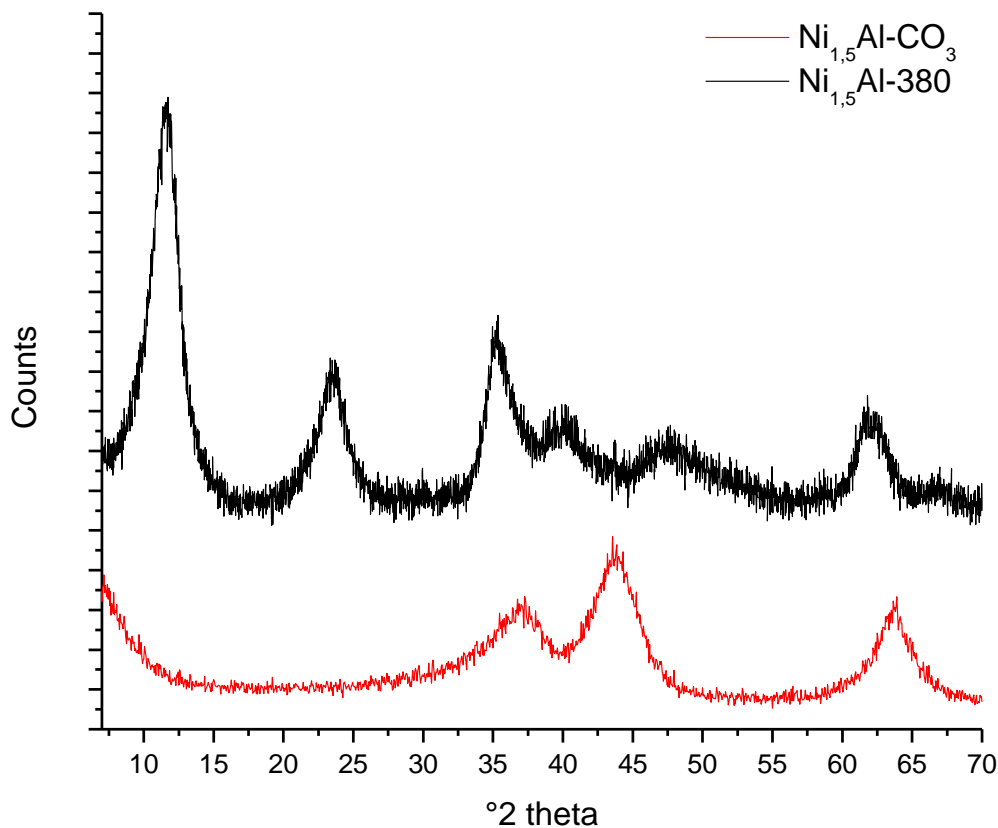


Figure IV.6. Diffractogrammes RX des phases $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et $Ni_{1,5}Al-380$

En comparant le diffractogramme RX de la phase calcinée $Ni_{1,5}Al-380$ à celle de la phase carbonatée $Ni_{1,5}Al-CO_3$, l'apparition de plusieurs pics non attribués aux hydroxycarbonates ont été observés, ce qui traduit la destruction de la structure lamellaire.

Ce comportement s'explique par le départ de l'eau H_2O inter-foliaire et des anions carbonates CO_3^{2-} lors du traitement thermique. Les positions enregistrées $2\theta = 37, 44$ et 63° correspondent aux réflexions principales d'oxyde de nickel (bunsenite) NiO (Fichier ASTM N°47-1049).

2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Le spectre IRTF de la phase calcinée $Ni_{1,5}Al-380$ est représenté sur la figure IV.7 suivante :

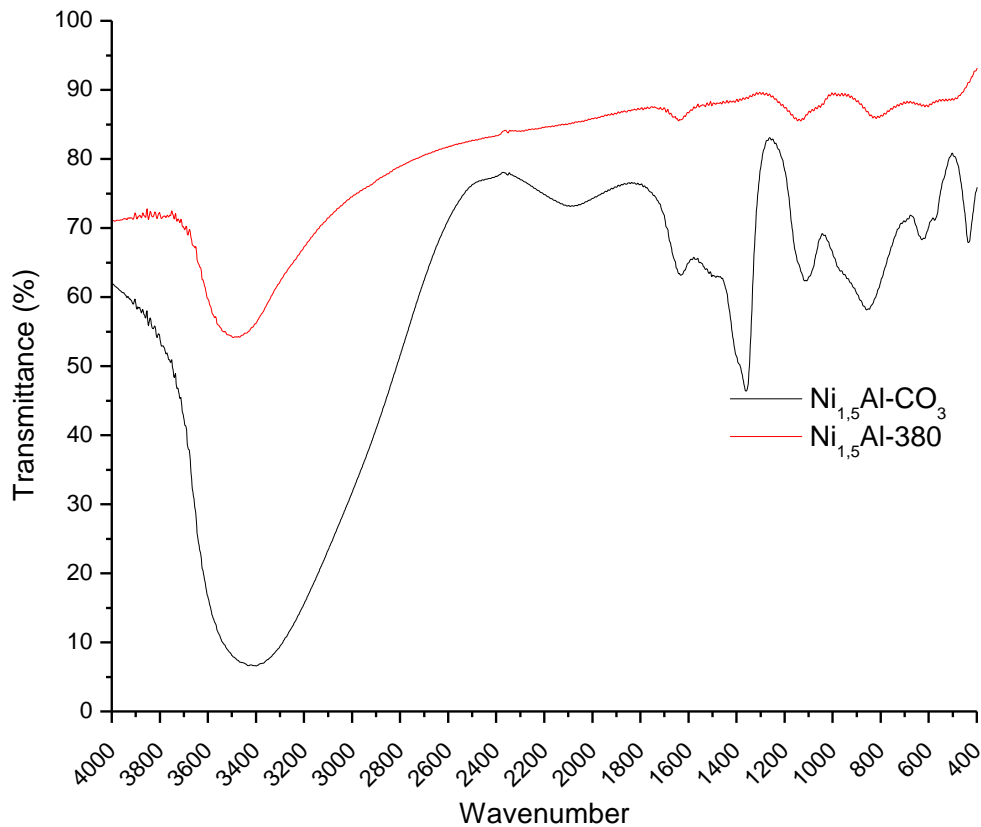


Figure IV.7. Spectres IRTF des phases $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et $Ni_{1,5}Al-380$

Le spectre infrarouge de la phase calcinée $Ni_{1,5}Al-380$ montre une diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques des molécules d'eau (à environ 3400 cm^{-1} et 1640 cm^{-1}). En outre, nous n'avons observé que la bande située aux environs de 1120 cm^{-1} est encore détectable. Néanmoins, la faible intensité de cette bande, comparée à celle observée pour la phase de départ, suggère que des ions carbonates sont adsorbés à la surface des grains de la phase calcinée, la présence de ces derniers serait due à une contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique (Cavani F. et al., 1991).

Conclusion

Dans l'intention d'améliorer la performance de l'adsorption par nos matériaux $\text{Ni}_R\text{Al-CO}_3$ (R : 1,5 ; 2 et 3) et leurs produits de calcination $\text{Ni}_R\text{Al-380}$, nous avons étudié l'effet du rapport molaire R des HDL dans la décoloration des eaux et la protection de l'environnement.

Chapitre V : Effet du rapport molaire des HDL sur la décoloration des eaux

Introduction

Dans cette optique, nous nous sommes proposés d'étudier l'élimination, à partir de solutions aqueuses, de rouge Congo, utilisés dans plusieurs domaines, par sorption sur nos matériaux synthétisés type hydrotalcite Ni_RAl-CO_3 ($R : 1,5 ; 2$ et 3) et par leurs produits obtenus par calcination $Ni_RAl-380$.

A cet effet, nous avons étudié, d'une part, l'influence de certains paramètres importants sur le pouvoir décolorant des matériaux testés, en particulier, le temps de contact, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en colorant et d'autre part, étudié l'effet du rapport molaire de ce matériau sur la décoloration des eaux.

I. Décoloration des eaux par les HDL

1. Choix de colorant

Le choix des colorants répond aux critères suivants (*Baghriche O., 2005*) :

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Analyse par spectrophotomètre UV-visible ;
- Stabilité permanente ou persistance ;
- Réfraction.

Le colorant d'étude est le rouge de Congo (RC), un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple (*Guiza S. et al., 2013*).

La structure développée du " Rouge Congo " est donnée par la figure V.1.

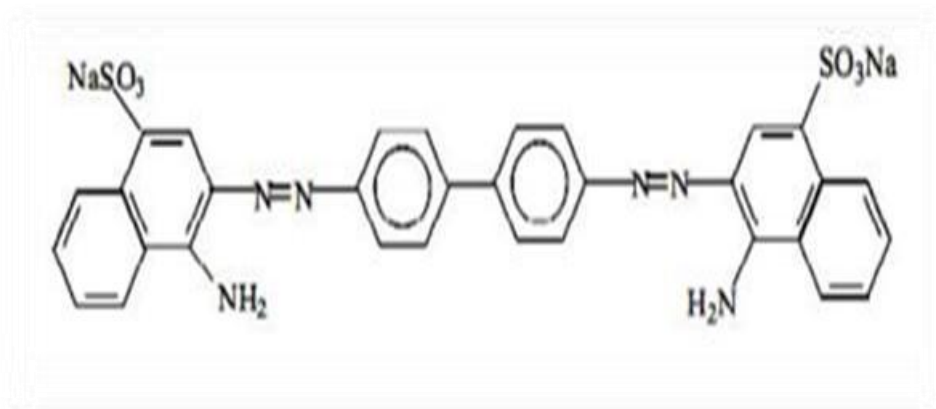


Figure V.1. Structure développée du rouge Congo

Il faut savoir qu'à l'état pur, le rouge Congo :

- est toxique par contact avec la peau ;
- provoque des brûlures ;
- est toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment : le RC est létal à $1,43 \text{ g.kg}^{-1}$ de poids humain ;
- après contact avec la peau, laver immédiatement et abondamment avec une solution à 1% de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) ;
- le traitement des eaux contaminées par le Rouge Congo n'est pas simple, car le colorant est présent sous forme de sel de sodium ;
- est très soluble dans l'eau ;
- est un colorant anionique, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les sites positifs.

Les principales caractéristiques de ce colorant sont regroupées dans le tableau V.1 :

Tableau V.1. Principales caractéristiques (Venkat et al., 2013)

Caractéristiques	Rouge Congo
Formule brute	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$
Masse molaire (g.mol^{-1})	696,66
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	-
Solubilité dans l'eau à 24°C (g.L^{-1})	Elevée

2. Choix de l'adsorbant

Les adsorbants utilisés dans cette étude sont nos matériaux élaborés $\text{Ni}_R\text{Al-CO}_3$ et $\text{Ni}_R\text{Al-380}$ (R : 1,5 ; 2 et 3) sous forme de poudre, leurs principales propriétés sont :

- Non toxiques ;
- Peu coûteux ;
- Synthèse facile et obtention d'une quantité importante ;
- Effet mémoire ;
- Régénérable et réutilisable.

3. Choix de la méthode de traitement

Différentes techniques de décoloration des eaux résiduaires ont été appliquées, avec des efficacités élevées, mais leur application exige des coûts élevés. Parmi les méthodes dont les coûts sont modères, l'adsorption se place en bonne position en matière d'efficacité.

Pour éviter le problème des prix de revient élevés des charbons actifs, les recherches se sont focalisées sur le choix de certains adsorbants disponibles et bon marché.

L'adsorption consiste à fixer des molécules ou ions polluants, appelée adsorbats, sur des matériaux solides appelés adsorbants. Plusieurs matériaux minéraux tels que les argiles, les zéolites, ou organiques tels que les polymères synthétiques et naturelles, ou encore les composites tels que les nanoparticules de zinc ont été testés à l'échelle de laboratoire. La modélisation statistique et mathématique de la cinétique et des isothermes de l'adsorption est souvent employée pour décrire le mode d'interactions adsorbat-adsorbant (*Mekhalef Benhafsa F. et al., 2018*).

4. Technique d'analyse

Le principe de la spectroscopie UV-visible repose sur la transition d'un électron d'un état fondamental vers un état excité par excitation grâce à une interaction avec une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme de photons. Le principe du spectromètre UV-visible (Figure V.2) consiste en une source permettant un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-visible. Cela peut être obtenu par la combinaison de deux lampes (*Assaad A., 2014*) :

- Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV) ;
- Une lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (Visible).

Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'onde et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse l'échantillon, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.

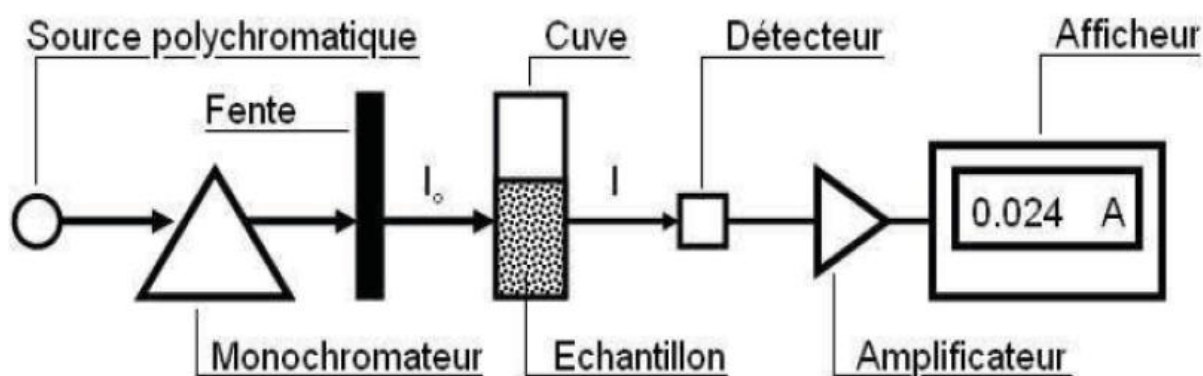


Figure V.2. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-Visible

La transmittance, notée T , est donnée par :

$$\%T = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (\text{V.1})$$

Avec :

I_0 : représente l'intensité incidente ;

I : représente l'intensité transmise.

L'absorbance est définie par :

$$A = -\log T \quad (\text{V.2})$$

L'intensité des radiations transmises est donnée par la loi de B er - Lambert :

$$A = \varepsilon . l . C \quad (\text{V.3})$$

Avec :

A : représente l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ ;

C : représente la concentration de l'espèce absorbante (en mg.L^{-1}) ;

l : représente le trajet optique

ε : représente le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé.

Détermination de la longueur d'onde maximale

Pour déterminer la longueur d'onde maximale du rouge Congo, un balayage de *longueurs* d'onde entre 400 et 800 nm de solutions de colorant au pH de la solution a été effectué (Figure V.3).

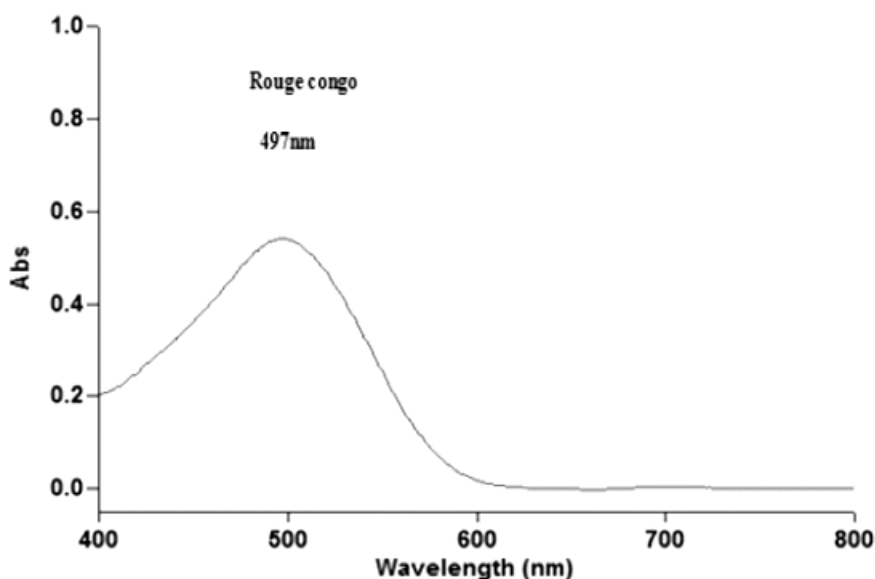


Figure V.3. Spectre UV-Visible du balayage du rouge Congo

La valeur de la longueur d'onde maximale mesurée est $\lambda_{\text{max}} = 497 \text{ nm}$ pour le Rouge Congo.

A cette valeur, une courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration des solutions aqueuses de *Rouge Congo* a été établie, allant de 0 à 10 mg.L⁻¹. Cette droite d'étalonnage obéit à la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de détermination R² proche de 1 (Figure V.4).

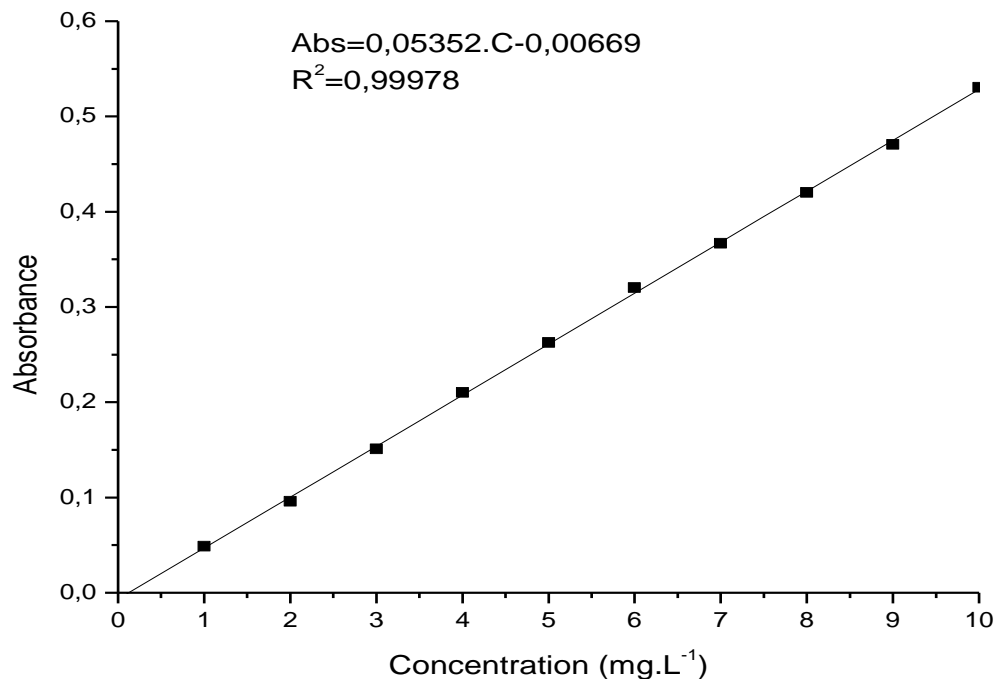


Figure V.4. Courbe d'étalonnage du Rouge Congo

Concentrations résiduelles (C_e) et quantités adsorbées ($Q_e = X/m$)

Un calcul simple permet d'obtenir la concentration résiduelle d'une solution (mg.L⁻¹), à partir de la courbe d'étalonnage (Figure V.4). La quantité adsorbée est exprimée en milligramme de soluté par gramme de solide adsorbant, et est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e).V}{m} \quad (\text{V.4})$$

Avec :

x/m : représente la quantité de polluant par unité de masse d'HDL (mg.g⁻¹) ;

C_i : représente la concentration initiale (mg.L⁻¹) ;

C_e : représente la concentration résiduelle à l'équilibre (mg.L⁻¹) ;

m : représente la masse d'adsorbant (g) ;

V : représente le volume de la solution (mL).

L'isotherme d'adsorption du colorant est obtenue en traçant la courbe : $Q_e = f(C_e)$.

Les taux d'élimination des colorants sont calculés selon la formule suivante :

$$R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} * 100 \quad (\text{V.5})$$

II. Facteurs influençant l'adsorption de colorant par les HDL

1. Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du rouge Congo

Des masses variables des phases carbonatées de $\text{Ni}_R\text{Al-CO}_3$ ($R : 1,5 ; 2$ et 3), et de leurs produits de calcination $\text{Ni}_R\text{Al-T}_{\text{cal}}$, ont été utilisés afin de tester leurs efficacités dans la rétention de colorant. Des volumes de 20 mL de solution à concentration initiale en colorant de 100 mg.L^{-1} pour le rouge Congo ont été mis en contact avec des masses des matériaux comprises entre 10 mg et 100 mg.

Après agitation et centrifugation, les surnageants ont été analysés par spectrométrie UV-Visible à la longueur d'onde maximale de colorant, et le résultat sont reporté sur les figures (V.5 et V.6) suivants :

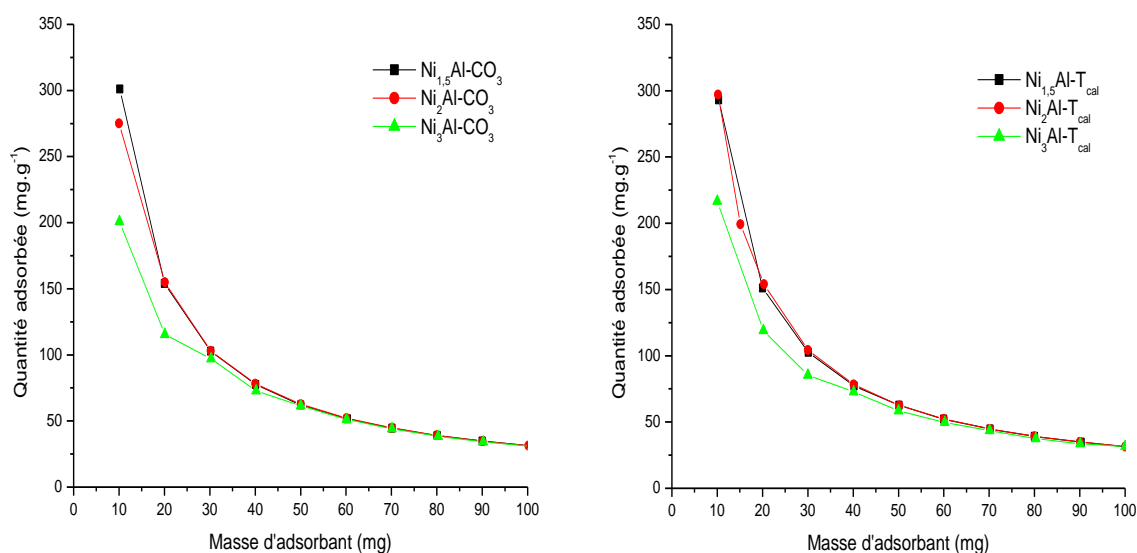


Figure V.5. $Q_e = f(m)$ de $\text{Ni}_R\text{Al-CO}_3$ et $\text{Ni}_R\text{Al-T}_{\text{cal}}$ ($R : 1,5 ; 2$ et 3) sur la fixation du rouge Congo

$C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 20 \text{ mL}$; $T = \text{ambiante}$; $\text{pH} = 6,2$ et $t = 24 \text{ h}$

Les résultats présentés sur la figure V.5 montre que pour chaque matériau carbonatés et calcinés, la quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant Q_e (mg.g^{-1}) décroît lorsque la masse de celui-ci augmente jusqu'à une valeur limite m_{opt} . Après cette valeur, la quantité fixée reste constante ; cette constatation est expliquée par l'état d'agrégation accru des plaquettes d'HDL pour des quantités croissantes de solide engendrant une diminution de la surface totale des particules du matériau disponible à l'adsorption des colorants anioniques, même résultat trouvé lors de l'adsorption de Bleu d'Evans sur les phases Cu-Al-CO_3 et Cu-Al-500 (Kefif F. et al., 2019).

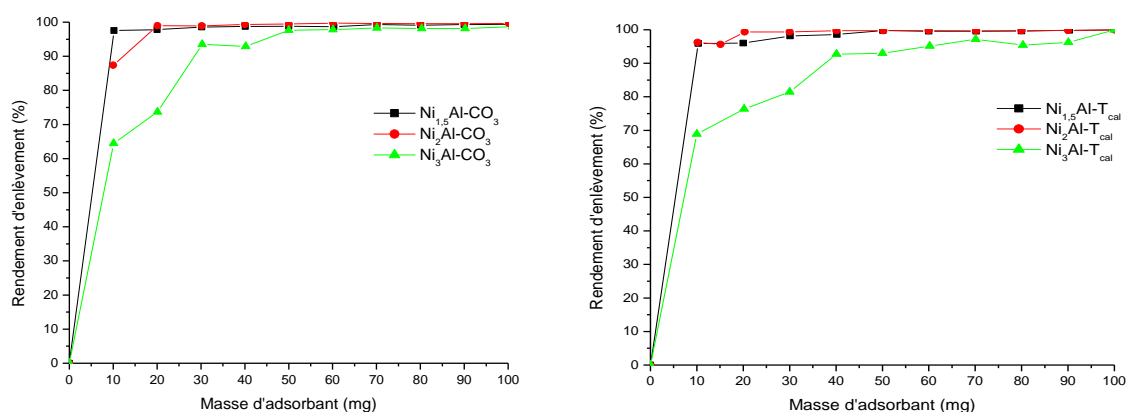


Figure V.6. $R = f(m)$ de $\text{Ni}_R\text{Al-CO}_3$ et $\text{Ni}_R\text{Al-T}_{\text{cal}}$ ($R : 1,5 ; 2 \text{ et } 3$) sur la fixation du rouge Congo
 $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 20 \text{ mL}$; $T = \text{ambiante}$; $\text{pH} = 6,2$ et $t = 24 \text{ h}$

A partir des résultats présentés par la figure V.6, nous remarquons que le rapport molaire R a un effet significatif sur la fixation de rouge Congo sur les matériaux $\text{Ni}_R\text{Al-CO}_3$ et $\text{Ni}_R\text{Al-T}_{\text{cal}}$ ($R : 1,5 ; 2 \text{ et } 3$).

Les valeurs de Q_e (mg.g^{-1}) calculées pour le rouge Congo de concentration initiale 100 mg.L^{-1} sur la même quantité (m_{opt}) du matériau carbonaté $\text{Ni}_R\text{Al-CO}_3$ à différents rapports molaires $R=1,5 ; 2 \text{ et } 3$ sont respectivement $153,98 ; 152,90 \text{ et } 115,36 \text{ mg.g}^{-1}$, avec des rendements d'élimination de $98,97\% , 95,79\% \text{ et } 73,67\%$ respectivement et les valeurs de Q_e (mg.g^{-1}) calculées pour le rouge Congo sur le produits de calcination $\text{Ni}_R\text{Al-T}_{\text{cal}}$ avec $T_{\text{cal}} = 380^\circ\text{C}$ à différents rapports molaires $1,5 ; 2 \text{ et } 3$ sont $154,01 ; 153,06 \text{ et } 118,95 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement avec des rendements d'élimination de $99,33\% , 97,99\% \text{ et } 76,34\%$.

Le matériau $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ et son produit de calcination obtenu avec le rapport molaire $R=1,5$ présente une plus grande capacité d'adsorption par rapport au même matériau élaboré avec les autres valeurs de rapports molaires R .

Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait qu'avec le rapport $R = 1,5$ pour le matériau $Ni_{1,5}Al-CO_3$, les feuillets seraient chargés positivement plus que pour les autres rapports ; la conséquence immédiate est de fixer plus d'anions du colorant pour compenser cette charge positive des feuillets.

Le tableau V.2 représente les masses optimisées des matériaux carbonatés Ni_RAl-CO_3 et calcinés $Ni_RAl-380$ retenues dans la fixation de rouge Congo.

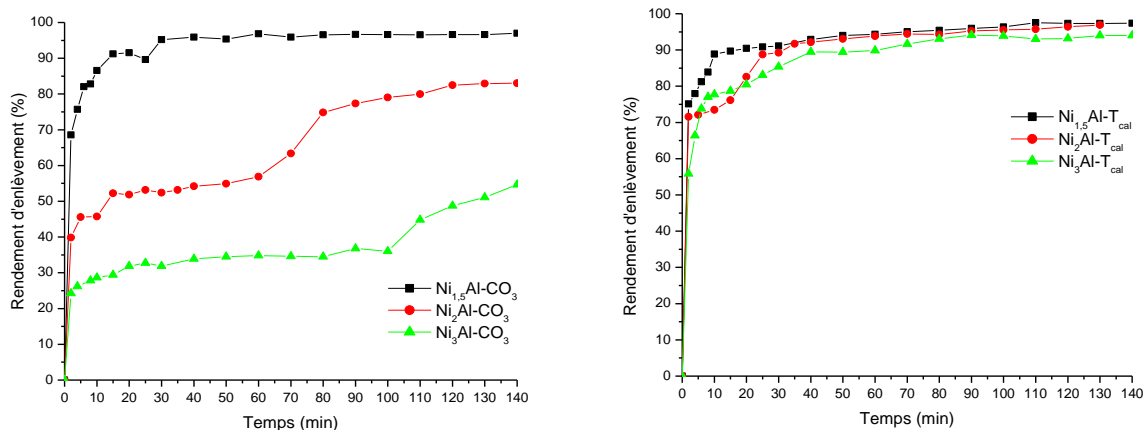
Tableau V.2 . Masses de Ni_RAl-CO_3 et $Ni_RAl-380$ ($R : 1,5 ; 2$ et 3) considérées comme optimales et retenues dans la rétention de rouge Congo

		Masse optimale (mg/20 mL)	Quantité adsorbée (mg.g ⁻¹)	Rendement d'élimination du colorant (%)
Rouge Congo	$Ni_{1,5}Al-CO_3$	20	153,98	98,97
	Ni_2Al-CO_3	20	152,90	95,79
	Ni_3Al-CO_3	20	115,36	73,67
	$Ni_{1,5}Al-380$	20	154,01	99,33
	$Ni_2Al-380$	20	153,06	97,99
	$Ni_3Al-380$	20	118,95	76,34

2. Effet du temps de contact (adsorbat/adsorbant) sur l'adsorption du rouge Congo

Pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, une étude cinétique a été préalablement réalisée dans l'adsorption d'une solution du colorant par les HDL synthétisés (Zhu M.X., 2005). L'étude de l'adsorption a été réalisée à température ambiante et à pH de la solution en utilisant une masse de 200 mg des phases Ni_RAl-CO_3 et $Ni_RAl-380$ ($R : 1,5 ; 2$ et 3) dans 200 mL de solution aqueuse de colorant Rouge Congo à concentration initiale de 100 mg.L⁻¹. Les mélanges sont mis sous agitation constante, pendant des durées de temps allant de 0 à 140 minutes et à chaque durée de temps prévue, un prélèvement de 5 mL de solution de colorant a été effectué. Chaque mélange obtenu a été ensuite centrifugée pendant 5 minutes. On procède ensuite à des dilutions si c'est nécessaire. À chaque fois la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est mesurée à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 497$ nm pour le rouge Congo.

Les courbes des cinétiques sont représentées sur la figure V.7 suivante, en traçant $R = f(t)$:



**Figure V.7. $R = f(t)$ de Ni_RAl-CO_3 et Ni_RAl-T_{cal} ($R : 1,5 ; 2 \text{ et } 3$)
sur la fixation du rouge Congo
 $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 20 \text{ mL}$; $T = \text{ambiante}$; $pH = 6,2$ et $m_{opt} = 20 \text{ mg}$**

La figure V.7 donne la variation du rendement d'élimination du rouge Congo (%) en fonction du temps de contact, et montre que l'adsorption est rapide dès les premières minutes jusqu'au temps d'équilibre, suivie d'une étape plus en plus lente, même résultat trouvé par *Hamouda S. et al., 2018* lors de l'adsorption de bleu de Trypan sur les phases $ZnAl-CO_3$ et $MnAl-CO_3$ et sur leurs produits de calcination. L'élimination du rouge Congo a été influencée par le paramètre de temps ; les temps d'équilibre obtenus varient selon le matériau (calciné ou non) et selon le rapport molaire R .

Le tableau V.3 représente les temps d'équilibre des matériaux carbonatés Ni_RAl-CO_3 et calcinés $Ni_RAl-380$ retenues dans la fixation de rouge Congo.

Tableau V.3. Temps d'équilibre de Ni_RAl-CO_3 et $Ni_RAl-380$ ($R : 1,5 ; 2 \text{ et } 3$) considérées comme optimales et retenues dans la rétention de rouge Congo

		Temps d'équilibre (min)	Quantité adsorbée (mg.g^{-1})	Rendement d'élimination du colorant (%)
Rouge Congo	$Ni_{1,5}Al-CO_3$	30	143,35	91,09
	Ni_2Al-CO_3	30	39,52	52,42
	Ni_3Al-CO_3	30	22,42	31,89
	$Ni_{1,5}Al-380$	30	149,82	95,21
	$Ni_2Al-380$	30	64,79	89,24
	$Ni_3Al-380$	30	60,65	85,39

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi ces modèles nous citerons le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre (*dos Santos R.M.M. et al., 2013*).

2.1. Modèle du pseudo-premier ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren (Largergrén, 1898) suivant :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 \cdot (Q_e - Q_t) \quad (\text{V.6})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{k_1}{Q_e} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e} \quad (\text{V.7})$$

Avec :

k_1 : représente la constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du colorant (min^{-1}) ;

Q_e : représente la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

Q_t : représente la quantité du colorant adsorbée à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

t : représente le temps de contact (min).

Le tracé de $(1/Q_t)$ en fonction de l'inverse du temps $(1/t)$ en appliquant l'équation de Lagergren, donne une droite de pente k_1/Q_e et d'ordonnée à l'origine $1/Q_e$. Les résultats sont reportés sur la figure V.8.

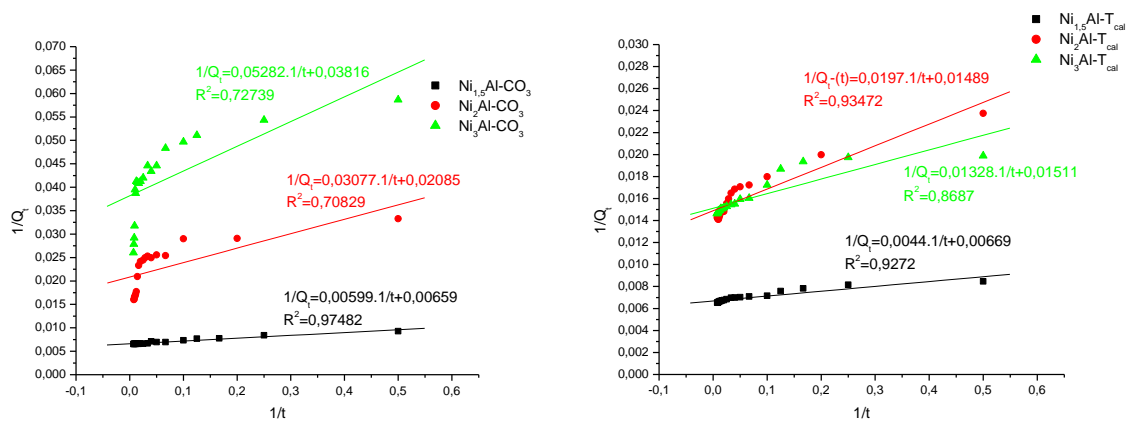


Figure V.8. Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre

2.2. Modèle du pseudo-second ordre (PSO)

Le modèle PSO est donné par l'expression suivante (*Ho Y.S. et Kay G.M., 1998*) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{V.8})$$

Avec :

k_2 : représente la constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du colorant ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ;

Q_e : représente la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

Q_t : représente la quantité du colorant adsorbée à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

t : représente le temps de contact (min).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (\text{V.9})$$

Le tracé t/Q_t en fonction du temps t (min) donnera une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 \cdot Q_e$. Les résultats sont reportés sur la figure V.9.

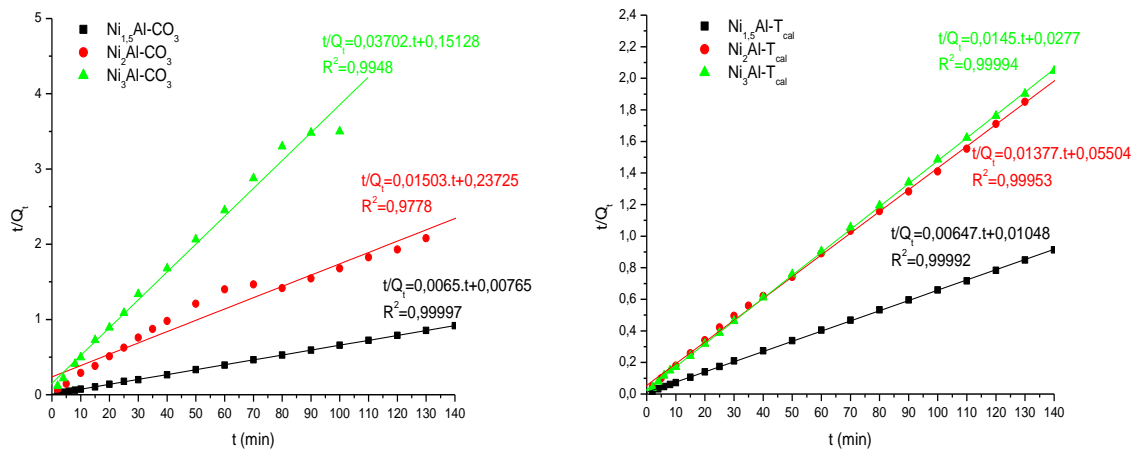


Figure V.9. Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre

Les paramètres relatifs pour ces modèles d'adsorption sont récapitulés dans le tableau V.4 suivant :

Tableau V.4. Les paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption de colorant rouge Congo

	PPO			PSO		
	k_1 (min^{-1})	Q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R_1^2	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	Q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R_2^2
$\text{Ni}_R\text{Al-CO}_3$						
$\text{Ni}_{1.5}\text{Al-CO}_3$	0,91	151,74	0,9748	0,8496	153,85	0,9999
$\text{Ni}_2\text{Al-CO}_3$	1,48	47,96	0,7083	0,0633	66,53	0,9778
$\text{Ni}_3\text{Al-CO}_3$	1,38	26,20	0,7274	0,2447	27,01	0,9948

$Ni_{RAl}-T_{cal}$ avec $T_{cal} = 380^{\circ}C$						
$Ni_{1,5Al-380}$	0,66	149,48	0,9272	0,6174	154,60	0,9999
$Ni_2Al-380$	0,88	66,18	0,8667	0,2502	72,62	0,9995
$Ni_3Al-380$	1,32	67,16	0,9347	0,5271	68,49	0,9999

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir des droites est rassemblé dans le tableau V.4. Ils montrent que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) correspondant au modèle de deuxième ordre sont plus proches de la valeur « 1 » que celles du modèle de premier ordre.

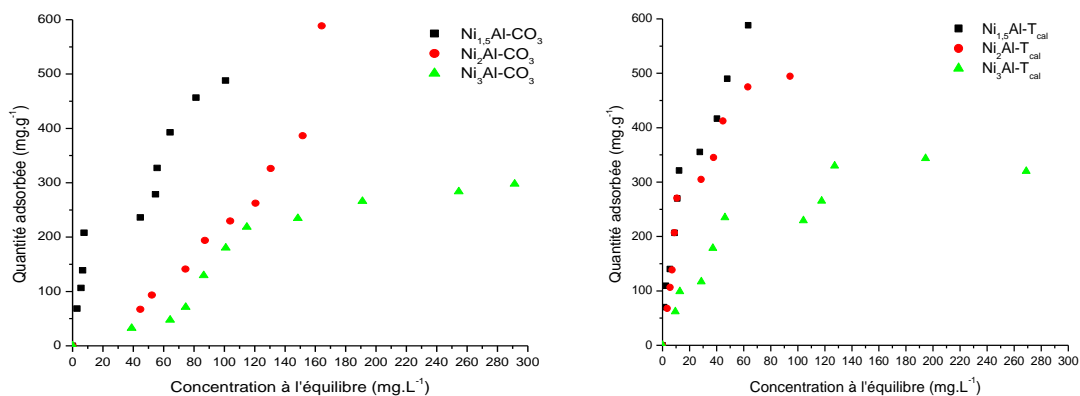
L'utilisation de l'équation de pseudo-second ordre, pour l'adsorption du rouge Congo sur les matériaux étudiés laisse remarquer que la capacité d'adsorption Q_{max} par les matériaux calcinés est supérieure à celle de Q_{max} des matériaux carbonatés. Ainsi, l'adsorption du rouge Congo sur nos matériaux carbonatés et calcinés suit très probablement une expression de vitesse de pseudo second ordre (*Wu F.C. et al., 2001*).

Le modèle de deuxième ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

3. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption exprime la relation entre la concentration de l'adsorbat (rouge Congo) et son degré d'accumulation sur la surface de l'adsorbant (nos matériaux), joue un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption, il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer (*Robert D. et al., 2000 et Amalric L. et al., 1996*). L'étude a été menée avec des masses optimisées (m_{opt}) de matériau dans 20 mL de solution aqueuse de concentration déterminée en colorant. Les essais ont été effectués à la température ambiante, la concentration initiale variant de 50 à 500 mg.L⁻¹, Les solutions sont agitées pendant 30 min afin que l'équilibre soit atteint, puis centrifugées et analysées par UV-visible.

Les isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$ (Figure V.10), Q_e étant la quantité d'adsorbant adsorbée par gramme d'adsorbant et C_e la concentration à l'équilibre.



**Figure V.10. Isothermes d'adsorption par Ni_RAl-CO_3 et Ni_RAl-T_{cal} ($R : 1,5 ; 2$ et 3)
 $m_{opt} = 20 \text{ mg}$; $V = 20 \text{ mL}$; $T = \text{ambiante}$; $pH = 6,2$ et $t = 30 \text{ min}$**

D'après l'allure des isothermes de fixation du rouge Congo sur les différents matériaux selon la classification proposée par Giles et al. (Giles C.H. et al., 1960 ; Leroux F. et al., 2001) (Voir Annexe), ces isothermes d'adsorption sont de type « L » dite de Langmuir indiquant une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et correspondant à la formation d'une monocouche de colorant (El Moujahid M. et al., 2002). Ces isothermes présentent une pente initiale plus ou moins marquée indiquant que l'adsorbant agit avec efficacité élevée à faible concentration du colorant. Ceci traduit probablement des interactions importantes à la surface du matériau et une affinité « colorant/matériau » élevée ; le colorant pouvant s'adsorber soit horizontalement à la surface de l'adsorbat, soit verticalement. Lorsque la concentration à l'équilibre augmente, le nombre de sites vacants diminue entraînant un ralentissement de l'adsorption.

Les quantités de colorant retenues par les phases calcinées $Ni_RAl-380$ à différents rapports molaires ($R : 1,5 ; 2$ et 3) sont remarquablement supérieures à celles des quantités adsorbées par les phases carbonatées Ni_RAl-CO_3 , cette différence de sorption observée entre les deux types de matériaux « carbonatés » et « calcinés » est liée au déplacement difficile des anions carbonates du matériau carbonaté, en raison de la faible taille de l'anion carbonate par rapport à sa charge (Crepaldi E.L. et al., 2000).

Le matériau $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et son produit calciné $Ni_{1,5}Al-380$, présentent une bonne efficacité de fixation du colorant pour des concentrations élevées.

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant par les matériaux synthétisés, une modélisation linéaire des isothermes d'adsorption est effectuée en utilisant plusieurs modèles on cite (Tableau V.5) : Le modèle de Langmuir et celle de Freundlich (Abdelwahab O., 2007).

Tableau V.5. Les modèles de Langmuir ; Freundlich et Langmuir-Freundlich combiné et leurs formes linéaires

Modèle	La forme	Forme linéaire	Paramètres
Langmuir	$Q_e = Q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e}$	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{k_1 Q_{\max}} \cdot \frac{1}{C_e}$	Q_{\max} k_1
Freundlich	$Q_e = k_f C_e^{1/n}$	$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	k_f $1/n$
Langmuir-Freundlich combiné	$Q_e = Q_{\max} \frac{k_{lf} C_e^{1/n}}{1 + k_{lf} C_e^{1/n}}$	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{1 + k_{lf} Q_{\max} C_e^{1/n}}$	Q_{\max} k_{lf} $1/n$

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse de l'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu.

Le calcul des différents paramètres liés à ces modèles a été effectué en utilisant le produit « *Microsoft Excel* », dont le principe est basé à son large utilisation et sa facilité dans la programmation.

Afin d'exploiter encore plus nos résultats expérimentaux, nous avons proposé d'effectuer une modélisation mathématique, en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich.

2.1. Modélisation selon le modèle de Langmuir

Le tracé de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ donne les courbes représentées par la figure V.11 et qui correspondent à l'expression linéarisée du modèle de Langmuir.

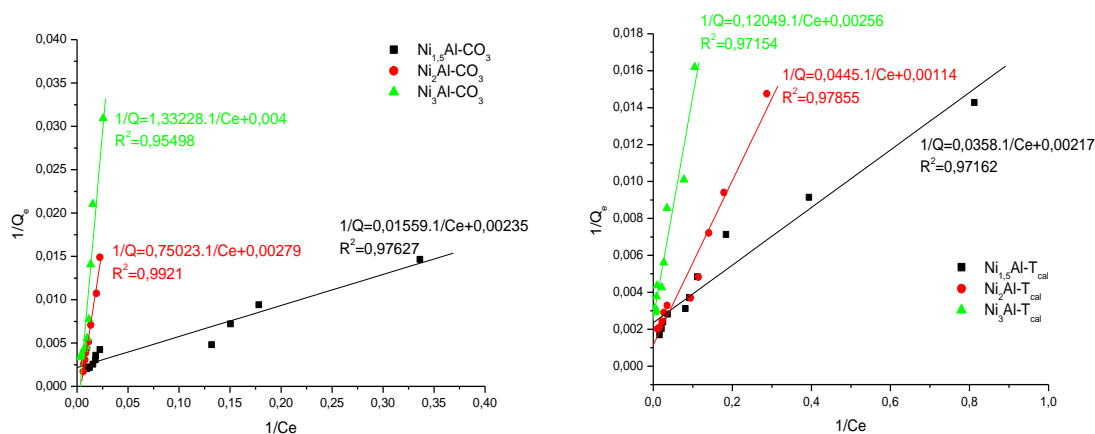


Figure V.11. Modélisation des Isothermes d'adsorption selon Langmuir

2.2. Modélisation selon le modèle de Freundlich

La représentation de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, donne des courbes représentées par la figure V.12 correspondant à l'expression linéarisée du modèle de Freundlich.

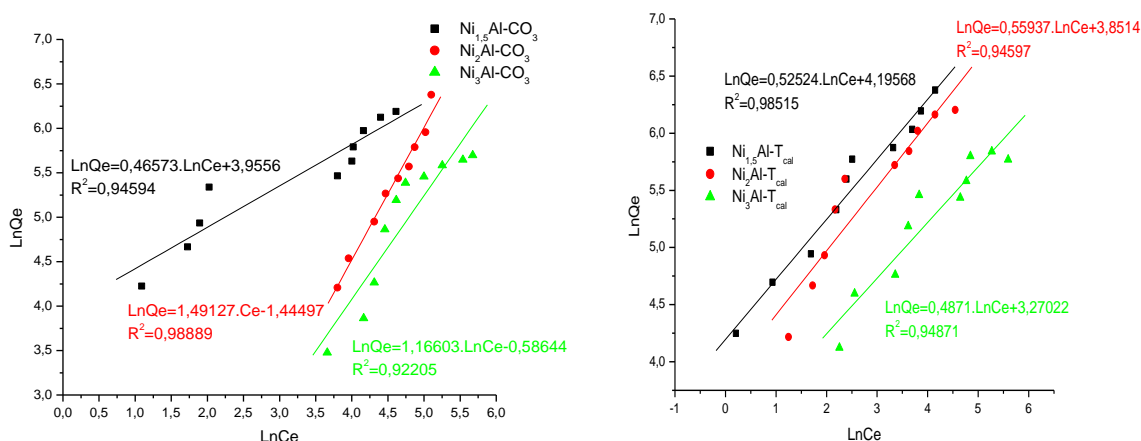


Figure V.12. Modélisation des Isothermes d'adsorption selon Langmuir

Les courbes $1/Q_e = f(1/C_e)$ et $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ représentées respectivement par les figures V.11 et V.12 sont des droites dont le coefficient de régression est proche de l'unité pour chaque droite.

Les paramètres relatifs pour les deux modèles sont récapitulés dans le tableau V.6 suivant :

Tableau V.6. Les paramètres relatifs aux deux modèles d'adsorption

	Langmuir			Freundlich		
	k_l	Q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	k_f	n	R^2
$\text{Ni}_R\text{Al-CO}_3$ ($R : 1,5 ; 2 \text{ et } 3$)						
$\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$	0,1507	425,53	0,97627	52,227	2,15	0,94594
$\text{Ni}_2\text{Al-CO}_3$	0,0037	358,42	0,99210	4,2417	0,6706	0,98889
$\text{Ni}_3\text{Al-CO}_3$	0,0030	250,00	0,95498	1,7975	0,8576	0,92205
$\text{Ni}_R\text{Al-T}_{cal}$ avec $T_{cal} = 380^\circ\text{C}$						
$\text{Ni}_{1,5}\text{Al-380}$	0,0606	460,83	0,97162	66,398	1,90	0,98515
$\text{Ni}_2\text{Al-380}$	0,0512	438,60	0,97855	47,059	1,79	0,94597
$\text{Ni}_3\text{Al-380}$	0,9715	390,62	0,97154	26,317	2,05	0,94871

Le modèle de Langmuir convient mieux pour décrire l'adsorption de rouge Congo sur les matériaux étudiés. Ce modèle est caractérisé par la détermination de la capacité d'adsorption maximale du matériau. En effet, les matériaux considérés présentent des capacités d'adsorption différentes variant selon le rapport molaire ($R : 1,5 ; 2 \text{ et } 3$) et selon le type du matériau (*calciné ou non*) :

- Selon le rapport molaire R :

Les capacités d'adsorption maximales Q_{max} de rouge Congo sur les matériaux carbonatés variant de 425,53 ; 358,42 et 250 mg.g^{-1} et sur les matériaux calcinés variant de 460,83 ; 438,60 et 390,62 mg.g^{-1} pour $R : 1,5 ; 2 \text{ et } 3$; respectivement. Cette capacité est en augmentation lorsque le rapport diminue pour les deux types de matériaux calcinés ou non, ce qui laisse déduire que, l'augmentation de la charge (et donc la diminution du rapport molaire) sur le matériau entraîne une augmentation d'adsorption.

- Selon le type du matériau :

La capacité d'adsorption maximale de rouge Congo sur la phase $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ est égale à 425,53 mg.g^{-1} et sur la phase calcinée $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-380}$ est égale à 460,83 mg.g^{-1} , cette capacité est élevée pour les phases calcinées pour tous les rapports molaires R , ce qui laisse déduire que les anions carbonates dans la phase carbonatée sont remplacées par les anions de colorant rouge Congo par effet de mémoire.

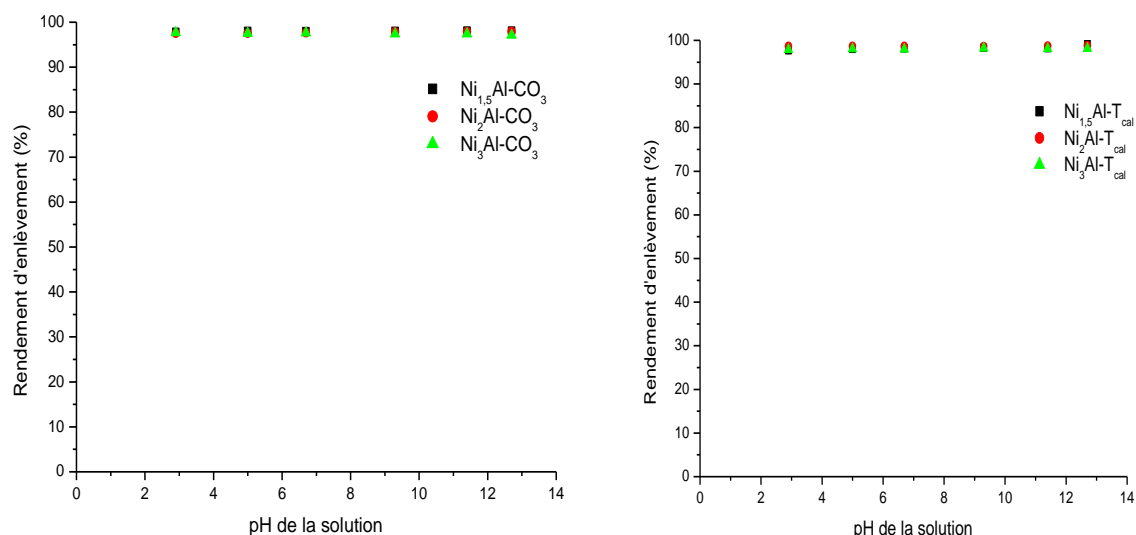
L'exploitation des équations des droites de l'isotherme de Freundlich permet de calculer les constantes k_f et n qui varient selon le type de matériau. D'après les valeurs de n , on peut conclure que l'adsorption est favorable dans tout les cas. L'efficacité d'adsorption de ces matériaux est d'autant plus élevée que le coefficient n est petit (*Suzuki M., 1990*).

On remarque aussi que le coefficient de corrélation R^2 est proche de 1 dans tout les cas.

4. Effet du pH de la solution

Des quantités m_{opt} (en mg) d'HDL ont été introduites dans 20 mL de solution du rouge Congo à des concentrations de 100 mg.L^{-1} avec différents valeur de pH (3, 5, 7, 9,11 et 12). Le pH de la solution a été ajusté à l'aide des solutions d'acide chlorhydrique HCl (1N) et de la soude NaOH (1N) avec agitation.

La figure V.13 représente les résultats obtenus de l'effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination du colorant étudié.



**Figure V.13. $R = f(pH)$ de Ni_RAl-CO_3 et Ni_RAl-T_{cal} ($R : 1,5 ; 2$ et 3)
sur la fixation du rouge Congo**

$C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 20 \text{ mL}$; $T = \text{ambiante}$; $m_{opt} = 20 \text{ mg}$; $t = 30 \text{ min}$

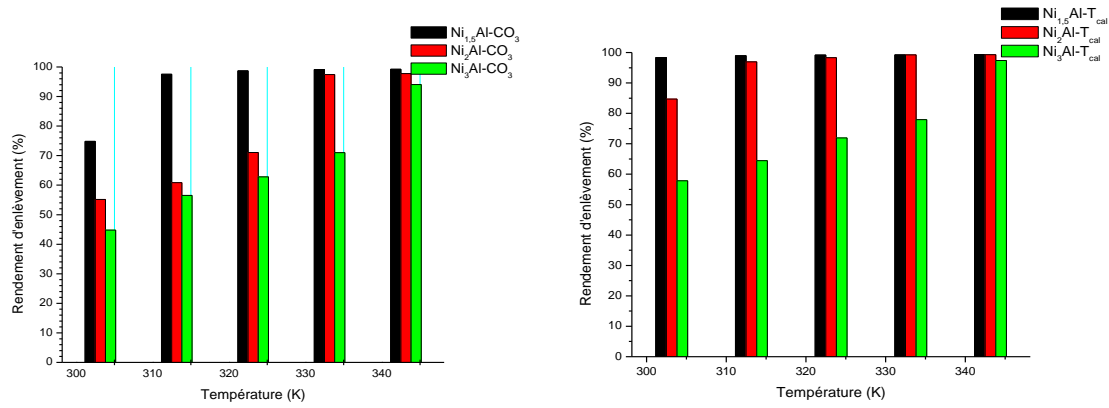
A l'examen de ces courbes nous constatons que la valeur du pH initial de la solution n'a aucun effet sur l'efficacité de fixation du rouge Congo sur nos matériaux soit calcinés ou non et pour tous les rapports molaires.

5. Effet de la température du milieu

L'adsorption du soluté est un phénomène qui présente de point de vue thermodynamique un caractère exo ou endothermique suivant le couple adsorbat-adsorbant considéré ; pour cela on peut dire que la température est un paramètre très important pour le processus d'adsorption (*Ni Z.M. et al., 2007*).

Pour observer l'effet de la température sur l'adsorption du colorant par nos matériaux l'expérience a été réalisée à différentes températures (30, 40, 50, 60 et 70°C) avec la masse optimale 20 mg pour chaque matériau (Ni_RAl-CO_3 et Ni_RAl-T_{cal}) dans 20 mL de colorant rouge Congo avec une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ et le pH de la solution. Les flacons ont été placés dans un bain marie qui a permis le maintien de la température à la valeur désirée. Après un temps d'agitation de 30 min les suspensions ont été centrifugées et analysées par spectromètre UV-visible avec dilution si nécessaire.

La figure V.14 représente l'effet de la température du milieu sur la fixation du rouge Congo.



**Figure V.14. $R = f(T)$ de Ni_{RAl-CO_3} et $Ni_{RAl-T_{cal}}$ ($R : 1,5 ; 2$ et 3)
sur la fixation du rouge Congo
 $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $V = 20 \text{ mL}$; $pH = 6,7$; $m_{opt} = 20 \text{ mg}$; $t = 30 \text{ min}$**

D'après cette figure, une augmentation de la température du milieu de 30 à 70°C entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption du colorant rouge Congo sur les deux phases (Ni_{RAl-CO_3} et $Ni_{RAl-T_{cal}}$) avec $R = 2$ et 3 , par contre l'effet de la température sur l'adsorption du rouge Congo pour le rapport 1,5 n'a presque aucun effet.

L'élévation de la température fait augmenter la mobilité des ions de colorant en leur facilitant la pénétration dans la structure interne des HDL et par conséquent elle fait augmenter leur diffusion dans les pores des matériaux (*Yoshida H. et al., 1993 ; Venkat S.M. et al., 2007*).

L'étude de l'influence de la température et sa relation avec le coefficient de distribution K_d (*Djebbar, 2014*), nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques à l'équilibre caractérisant le phénomène, tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie d'adsorption (ΔS°) du colorant sur les différentes surfaces solides à partir des équations suivantes (*Jin X. et al., 2005 ; Huang Y-H. et al., 2007*).

On a :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{V.10})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{V.11})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \quad (\text{V.12})$$

De (V.11) et (V.12), on obtient :

$$\ln K_d = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (\text{V.13})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{V.14})$$

Avec :

K_d : représente la constante de distribution ;

Q_e : représente la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}) ;

C_e : représente la concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg.L^{-1}) ;

R : représente la constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

T : représente la température absolue (K).

L'examen thermodynamique peut être obtenu par la représentation graphique de $\text{Ln}K_d = f(1/T)$, où $-\Delta H^\circ/R$ est la pente et $\Delta S^\circ/R$ l'ordonnée à l'origine.

L'équation de van't Hoff suppose que ΔH° et ΔS° sont constantes et indépendants de T ; par conséquent, la variation de K_d en fonction de T peut être utilisée pour calculer ΔH° et ΔS° .

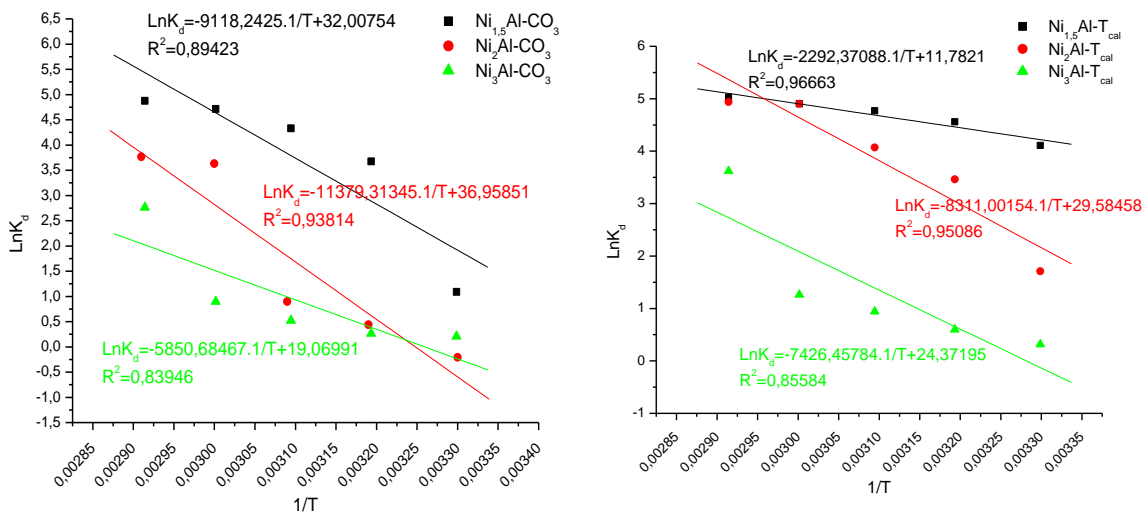


Figure V.15. Etude thermodynamique de l'adsorption du rouge Congo sur les phases $\text{Ni}_R\text{Al-CO}_3$ et $\text{Ni}_R\text{Al-T}_{cal}$ ($R : 1,5 ; 2$ et 3)

Les paramètres thermodynamique (ΔG° , ΔH° et ΔS°) obtenus sont donnés dans le tableau V.7.

D'après les résultats présentés dans le Tableau V.7, la valeur de l'enthalpie pour les différentes températures étudiée est supérieure à zéro ($\Delta H^\circ > 0$) qui confirme que le processus de la fixation de ce colorant sur les deux phases (*carbonatée et calcinée*) est endothermique (Lian L. et al., 2009).

Tableaux V.7. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo

	R	T (°C)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Ni_RAl-CO₃	1,5	30	-2,748	75,809	266,111
		40	-9,564		
		50	-11,631		
		60	-13,054		
		70	-13,912		
	2	30	-	94,607	307,273
		40	-1,146		
		50	-2,414		
		60	-10,056		
		70	-10,745		
	3	30	-0,521	48,642	158,547
		40	-0,682		
		50	-1,406		
		60	-2,481		
		70	-7,878		
Ni_RAl-380	1,5	30	-10,357	19,058	97,956
		40	-11,874		
		50	-12,817		
		60	-13,576		
		70	-14,351		
	2	30	-4,311	69,097	245,966
		40	-9,011		
		50	-10,934		
		60	-13,576		
		70	-14,089		
	3	30	-0,796	61,743	202,628
		40	-1,550		
		50	-2,529		
		60	-3,491		
		70	-10,323		

La valeur de l'entropie est supérieure à zéro ($\Delta S^0 > 0$) pour les différentes températures étudiée pour les différents rapports molaires, reflète l'affinité de nos matériaux vers le rouge Congo en milieu aqueux et plus ces valeurs de ΔS^0 sont élevées plus on a une augmentation de désordre à l'interface solide-solution pendant l'adsorption (*Gereliet G. et al., 2006*).

Nous pouvons remarquer aussi que la valeur de l'enthalpie libre pour les différentes températures étudiées est inférieure à zéro ($\Delta G^0 < 0$), une valeur négative de ΔG^0 indique que la réaction est spontanée et l'affinité entre adsorbat-adsorbant est forte (*Das J. et al., 2007 ; Hu Q. et al., 2007*).

Conclusion

Dans cette partie, une étude comparative entre trois rapports molaires pour deux type de matériaux (carbonaté et calciné) notés Ni_RAl-CO_3 et Ni_RAl-T_{cal} (R : 1,5 ; 2 et 3) sur l'adsorption du rouge Congo a été faite.

Conclusion générale

Un des objectifs fixés dans le cadre de ce travail était d'élaborer des matériaux bidimensionnels (à caractère lamellaire), connus sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (acronyme HDL) et l'exploitation de cette nouvelle génération de matériaux dans le domaine du traitement des effluents liquides qui pose un grand problème de pollution, notamment les colorant de l'industrie textile. Pour cela nous avons utilisé la technique de synthèse par co-précipitation à pH constant, méthode très souvent utilisée dans ce cas car ayant pour avantage l'obtention de matériaux homogènes (même composition chimique en surface et à l'intérieur du matériau) et qui permet d'obtenir ce matériau les techniques de diffraction X (DRX), la spectroscopie infra rouge (IRTF), et les analyses thermiques (ATD /ATG) prouvent et confirment qu'il s'agit bien d'hydroxyde double lamellaire (HDL), on a choisi le rouge Congo comme polluant et des différent rapport molaire de l'HDL.

Le polluant (rouge Congo) a été éliminé par adsorption a partir des solutions aqueuses et les matériaux utilisés sont des HDL et leurs produits calcinés, les HDL sont caractérisé par un empilement de feuillets compose de métaux divalent et trivalents chargé positivement (dans notre cas $M^{+2}=Ni^{+2}$ et $M^{+3} =Al^{+3}$) ces feuillets étant séparer par des domaines inter-lamellaires dans lesquels se fixent ces colorants anioniques.

Pour l'adsorption du colorant, nous avons utilisé le matériau carbonaté Ni_RAl-CO_3 avec des rapports molaires $R=M^{II}/M^{III}$ égales a (1,5 ; 2 et 3). La calcination de ces produits à température étant 380°C donne une autre variété de matériau qui a été à leur tour utilisé comme adsorbant.

Lors des expériences de fixation du colorant sur nos matériaux, plusieurs paramètres qui ont une influence sur la capacité d'élimination du colorant, tel que la quantité d'adsorbant, le pH de la solution, la température et les isothermes ont été étudiés.

Les résultats des données cinétiques et des isothermes d'adsorption du colorant sur les matériaux obéissent au modèle cinétique du pseudo-second ordre et au modèle d'isotherme de Langmuir.

L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption du colorant rouge Congo se fait d'une manière spontanée et que le processus est exothermique.

Enfin, cette étude nous a permis de conclure que l'hydroxyde double lamellaire carbonaté $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ et en particulier son produit de calcination peuvent bien être une alternative, à coût réduit, pour être utilisés dans des processus de décoloration des eaux usées par adsorption.

Les résultats que nous avons exposés semblent être encourageants et nous pensons pouvoir augmenter la capacité d'adsorption de colorant et cela en étudiant la régénération et la réutilisation de nos matériaux, aussi en effectuant l'adsorption dynamique sur nos matériaux.

Références bibliographiques

- Al-rimawi F., Daana M., Khamis M., Karaman R., Khoury H., Qurie M. (2018). Removal of Selected Pharmaceuticals from Aqueous Solutions Using Natural Jordanian Zeolite. *Arabian Journal for Science and Engineering*.
- Amalric L., Guillard C., Blanc-Brude E., Pichat P. (1996). Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties. *Water Research* 30 (5), 1137-1142.
- Auxilio A.R., Andrews P.C., Junk P.C., Spiccia L., Neumann D., Raverty W., Vanderhoek N. (2007). Adsorption and intercalation of Acid Blue 9 on Mg–Al layered double hydroxides of variable metal composition. *Polyhedron* 26, 3479–3490.
- Baghriche O. (2005). *Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse*. Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine.
- Belaid K., Kacha S. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 24 (2), 131–144.
- Ben Aissa A. (2011). *Etude de la dégradation photo-catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif*. Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine.
- Ben Mansour H., Chekir-Ghedira L. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Article in *Revue Des Sciences De L'Eau* 24, (3), 209–238.
- Bendjelloul M. (2017). *Conception d'adsorbants a propriétés de surface modulables par des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses*. Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem.
- Bentahar Y. (2016). *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis.
- Bessaha H. (2017). *Synthèses, caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydrotalcite a la dépollution des eaux*. Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.
- Boucherit N. (2016). *Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme*. Thèse de Doctorat en Sciences, Tizi-Ouzou.
- Bouraada M. (2008). *Synthèse, modifications et applications d'argiles du type hydrotalcite*, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie.
- Cavani F., Trifirb F. et Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalys today* 11, 173-301.
- Crepaldi E.L., Pavan P.C., Valim B. (2000). Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation. *J. Mat. Chem*, 10, 1337-1343.
- Das J., Sairam Patra B., Baliarsingh N. et Parida K. M. (2007). Calcined Mg-Fe-CO₃ LDH as an adsorbent for the removal of selenite. *J. Colloid and Interface Sci* 316 (2), 216–223.

- Djebbar M. (2014). *Argile de Maghenia : purifications et adsorption de polluants*. Thèse de Doctorat, Université d'Oran.
- dos Santos R.M.M., Gonçalves R.G.L., Constantino V.R.L., da Costa L.M., da Silva L.H.M., Jairo Tronto, Pinto F.G. (2013). Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 80–81, 189–195.
- Elabed A. (2007). *Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique*. Thèse de Doctorat Chimie, Université Mohammed V. Agdal Rabat, Maroc.
- Feng Y. (2006). *Formation and Properties of Second-stage Layered Double Hydroxide Materials*. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand).
- Forano C. Wypych F. Satyanarayana K.G. (2004). Environmental remediation involving layered double hydroxides. *Clay Surfaces – Fundamentals and Applications*, Elsevier Academic Press, 425-458.
- Gamoudi S., Srasra E. (2019). Adsorption of organic dyes by HDPy⁺-modified clay: effect of molecular structure on the adsorption. *Journal of Molecular Structure*. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.05.05.
- Ghecham, F. (2019). *Effet de la présence des sels métalliques sur l'élimination des composés organiques azotés par des procédés physico-chimiques. Incidence de la minéralisation*. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.
- Giles C. H., T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa et D. Smith, « 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids », *J. Chem. Soc* 3 (1960) 3973-3993.
- Goswamee R. L., Sengupta P., Bhattacharyya K. G. and Dutta D. K. (1998). Adsorption of Cr(VI) by layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, 13 (1), 21- 34.
- Guendouz S. (2014). *Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau*. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba.
- Guiza S. et M. Bagane. (2013). Kinetics study of Congo red dye adsorption from aqueous solutions onto bentonite. *Revue des Sciences de l'eau* 26 (1), 39-51.
- Hamouda S., Bouteraa S., Aissat A., Mekki I., Bahmani A., Bettahar N. (2018). Adsorption Behavior of Trypan Blue on Hydrotalcite. *Der Pharma Chemica*, 10(6): 128-134
- Ho Y. S. et McKay G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering* 70, 115-124.
- Hu Q., Xu Z., Qiao S., Haghseresht F., Wilson M. et Lu G. Q. (2007). A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays. *J. Colloid Interface Sci.* 308 (1), 191-199.
- Huang Y-H., Hsueh C-L., Huang C-P., Su L-C. et Chen C-Y. (2007). Adsorption thermodynamic and kinetic studies of Pb(II) removal from water onto a versatile Al₂O₃-supported iron oxide. *Sep. Purif. Technol* 55, 23–29.
- Illaik A. (2008). *Synthèse et caractérisation de nano-composites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL)*. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.

- Jin X., Wang S., Pang Y., Zhao H. et Zhou X. (2005). Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 254, 241-248.
- Kannan S., Narayanan A. et Swamy C. S. (1996). Effect of Composition on the Physico Chemical properties of nickel aluminium hydrotalcites. *Journal of Materials Science* 31, 2353.
- Kefif F., Ezziane K., Bahmani A., Bettahar N., Mayouf S. (2019). Evans Blue dye removal from contaminated water on calcined and uncalcined Cu-Al-CO₃ layered double hydroxide materials prepared by coprecipitation. *Bull. Mater. Sci.*, 42:14.
- Khenifi A., Derriche Z., Mousty C., Prévot V., Forano C. (2010). Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by Ni₂AlNO₃ layered double hydroxide. *Applied Clay Science* 47, 362–371.
- Khorasani A., Shojaosadati A. (2019). Magnetic pectin-Chlorella vulgaris biosorbent for the adsorption of dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103062>
- Komarneni S., Kozai N., and Roy R., Mater R. (1998). *Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy*. Chem., 8 (6) 1329-1331.
- Kooli F., Depege C., Ennaqadi A., DeRoy A. and P. Besse J., (1997). *Rehydration of Zn-Al layered double hydroxide*. Clays and Clay miner, Vol 45 N° 1 92-98.
- Kruissink E.C., Alzamora L.E., Orr S., Doesburg E.B.M., van Reijen L.L., Ross J.R.H., van Veen G. (1979). Preparation of catalysts II. *Ed. B. Delmon et al. Elsevier*, 143.
- Lakraimi M., Legrouri A., Barroug A., DeRoy A and Besse J. P., Mater J. (2000). *Preparation of a new stable hybrid material by chloride±2,4- dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc± aluminum± chloride layered double hydroxide*. Université Cadi Ayyad, Chem, 10 1007-1011.
- Leroux F. et J-P. (2001). Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites. *Besse, Chem. Mater.* 13, 3507-3515.
- Lian L., Guo L. et Guo C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *J. Hazard. Mater* 161, 126–131.
- Mekhalef Benhafsa F., Kacha S., Leboukh A., Belaid K. (2018). Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. *Revue des sciences de l'eau*, 31 (2), 109–126.
- Meljac, L. (2004). *Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène*. Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne.
- Meroufel, B. (2015). *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- Mersellem M. (2014). *Synthèse et caractérisation des Hydroxydes Double Lamellaire (HDL) et application au transfert de biomolécules*. Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.
- Miyata S. (1975). *The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structure and physico-chemical properties*. University of Japan Clays Clay Miner., 23 n°5 369.

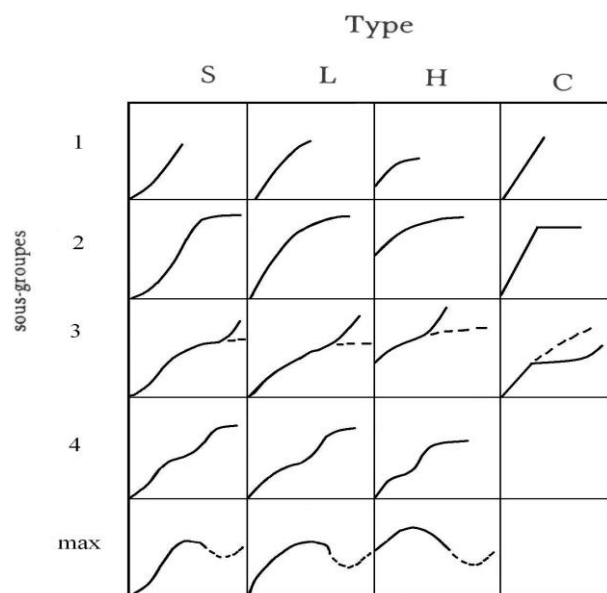
- N'guettia R., Aboua N., Diarra M., Kpan G., Soro B., Meite L., Gombert B., Dembele A., Traore K. (2019). Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'élimination de la ciprofloxacine par des matériaux à base d'argile. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 13(1): 543-556.
- Nguemalieu Kouetcha D. (2017). *Adsorption dans un milieu carboné lamellaire nano poreux : simulation Monte Carlo Grand Canonique, synthèse et caractérisation*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- Ni Z-M., Xia S-J., Wang L-G., Xing F-F. et G-X. (2007). Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies. *J. Colloid and Interface Sci.* 316 (2), 284–291.
- Ola A. (2007). Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from wastewater using various adsorbents. *Egyptian Journal of aquatic research* 33 (1), 125-143.
- Pascaud, P. (2012). *Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate*. Thèse de doctorat, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- Pesic L., Salipurovic S., Markovic V., Vuselic D. et Jones W. (1992). Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like mineral. *J. Mater. Chem.* 2, 1069-1073.
- Radji G., Bahmani A., Ezziane K., Bettahar N., Sellami M. (2018). Synthesis, Characterization and Applications of New Hydrotalcite-Like Nano and Innovative Materials. *Der Pharma Chemica*, 2018, 10 (7) : 60-66.
- Reungoat, J. (2007). *Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- Rives V. (2001). Layered Double Hydroxides : Present and Future. *Nova Science Publisher*, New York.
- Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A. et Weber J. V. (2000). Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Appl. Surf. Sci.* 167 (1-2), 51-58.
- Saaïdia S. (2018). *Dégradation d'un colorant cationique par photo-catalyse, électro photocatalyse, électro -oxydation et leur oxydation et leur couplage*. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba.
- Segni R. (2005). *Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite [Ca₂M(OH)₆] + [X_n 1/n. xH₂O]- avec M = Al, Fe et Sc et X = SO₄, CrO₄, V₂O₇ et SiO₃*. Thèse de l'Université Blaise Pascal, Clermont – Ferrand.
- Stanimirova Ts., Vergilov I., Kirov G., Petrova N. (1999). Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases. *Journal of Materials Science*, 34 (17), 4153–4161.
- Suzuki M. (1990). Adsorption Engineering. *Elsevier*, Amsterdam.
- Vaysse C. (2001). *Caractérisation structurale d'HDL contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalé*. Thèse doctorat, Université Bordeaux I.
- Venkat S. et Vijay Babu P. V. (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (Eucalyptus globulus) saw dust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44, 81–88.

Venkat S. M., D. M. Indra, C.S.Vimal, *Dyes Pigm.* 73 (2007) 269–278.

Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. (2001). Kinetics of colour removal by adsorption from water using activated clay. *Eenviron. Tech.* 22, 721.

Yoshida H., Okamoto A., Kataoka T. (1993). Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: Equilibria. *Chem. Eng. Sci.* 48 (12), 2267–2272.

Zhu X. M., Lei M. K. (2005). Surface engineering of biomedical metallic materials by plasma-based low-energy ion implantation. *Current Applied Physics*, 5 (5), 522-525.

Annexe. Classification d'isothermes selon Giles et al.

Résumé

Le travail est contribué dans le domaine de décoloration des eaux par d'adsorption sur des matériaux susceptibles d'être efficaces dans la fixation des agents de coloration des eaux. Ces matériaux sont des HDL à base du nickel et d'aluminium, ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation à différents rapport molaires $R = Ni^{2+}/Al^{3+} = 1,5 ; 2 \text{ et } 3$, ont été caractérisés par DRX, IRTF et par ATD/TG puis ont été calcinés pour leurs utilisation comme adsorbants dans les solutions aqueuses colorées. La calcination conduit à la formation d'oxydes mixtes ayant une action de pouvoir se régénérer en adsorbant de nouvelles entités anioniques présentes dans les eaux des rejets « effet mémoire ».

Avant leurs mises en œuvre dans l'adsorption de colorants plusieurs paramètres ont été examinés comme la masse de l'adsorbant, la concentration en colorant, le pH de la solution, le temps du contact et la température du milieu. En suite l'effet de rapport molaire de la phase HDL sur l'adsorption de rouge Congo a été étudié. Les produits de l'adsorption et la cinétique ont été suivis par UV-Visible.

Mots clés : colorant, adsorption, HDL, calcination, effet mémoire.

Abstract

This work is part of a contribution in the field of discoloration of water by adsorption on materials likely to be effective in the fixing of water coloring agents.

These materials are DLH based on nickel and aluminum, have been synthesized by the method of co-precipitation at different molar ratios $R = Ni^{2+}/Al^{3+} = 1.5; 2 \text{ and } 3$, have been characterized by XRD, FTIR and TG/dTG and have been calcined for their use as adsorbents in colored aqueous solutions. Calcination leads to the formation of mixed oxides having an action of being able to regenerate by adsorbing new anionic entities present in the waters of the "memory effect" discharges

Before their implementation in the adsorption of dyes several parameters have been examined as the mass of the adsorbent, the concentration of dyes, the pH of the solution, the time of the contact and the temperature of the medium. As a result, the molar ratio effect of the HDL phase on adsorption and kinetics will be monitored by UV-visible.

Key words: dye, adsorption, HDL, calcination, memory effect.

ملخص

يعد هذا العمل جزءاً من المساهمة في مجال تنقية المياه الملونة عن طريق الامتزاز على المواد التي من المحتمل أن تكون فعالة في تحديد عوامل تلويح المياه.

هذه المواد هي HDL القائمة على النيكل والألمنيوم ، و تم توليفها من خلال طريقة الهطول المشترك في نسب المولي المختلف $R=1.5, 2, 3$ ، تم تمييزها DRX ، FTIR و ATD / TG وتم تكليسها لاستخدامها كمادة ماصة في المحاليل المائية الملونة. يؤدي التكلس إلى تكوين أكاسيد مختلطة لها القدرة على التجديد من خلال امتصاص الكيانات الأنيونية الجديدة الموجودة في مياه تصريفات "تأثير الذاكرة".

قبل تنفيذها في امتصاص الأصباغ، تم فحص العديد من المعلمات مثل كتلة المادة الماصة، وتركيز الأصباغ، و درجة الحموضة في المحلول، وزمن التلامس ودرجة حرارة الوسط. نتيجة لذلك، تم رصد تأثير النسبة المولية للمواد HDL على الامتزاز والحركية بواسطة الأشعة فوق البنفسجية المرئية.

الكلمات المفتاحية: الصبغ ، الامتزاز ، HDL ، التكلس ، تأثير الذاكرة