

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**



Mémoire de Fin d'Etude Présentée en vue de l'obtention du diplôme de :  
**MASTER ACADEMIQUE (Chimie de l'environnement)**

**Intitulée**

**Etude de l'effet de la composition des HDL sur la décoloration des  
eaux**

Soutenu le 15/06/2021

**Présenté par:**

- ✓ **BAHADJI Mounir**
- ✓ **BELHADJ Abdallah**

**Devant le jury composé de:**

<b>Promotrice</b>	<b>Melle RADJI Ghania</b>	<b>M. A. A.</b>	<b>Univ. Adrar</b>
<b>Co-promoteur</b>	<b>Mr HIRI Abderrahmane</b>		<b>Univ. Msila</b>
<b>Évaluateur 1</b>	<b>Dr ARROUSSI Abdelaziz</b>	<b>M. C. B.</b>	<b>Univ. Adrar</b>
<b>Évaluateur 2</b>	<b>Mr YOUNSI Maamar</b>	<b>M. A. A.</b>	<b>Univ. Adrar</b>

**Année Universitaire : 2020/2021**



## Remerciements

*Nous remercions Dieu avant tout de nous avoir donné la patience et la persévérance nécessaires pour faire ce travail.*

*Nous adressons nos sincères et sincères remerciements à nos parents pour leur soutien continu.*

*Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à M<sup>lle</sup> **Ghania Radji** pour avoir dirigée ce travail à l'encourager et à élargir notre champ de vision pour le travail de recherche, et nous tenons à la remercier et remercier **M. Hiri Abderrahmane** pour leur chaleureuse supervision, pour leurs commentaires et conseils encourageants, pour notre motivation, notre soutien et l'opportunité pour faire ce travail dans de bonnes conditions.*

*Nous remercions également tous les membres du jury de nous avoir fait l'honneur d'accepter un jugement sur nos travaux.*

*Nous exprimons également notre gratitude à tous les membres du laboratoire pour avoir fait plus que leur travail et pour leur accueil chaleureux pendant notre période de formation, en particulier **M. Ishaq Boukhtash**.*

*Enfin, nos remerciements à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.*

# *Dédicaces*

*Je dédie Ce mémoire*

*A mes très chers parents*

*A mes chers frères et ma chère sœur*

*A toute ma famille*

*A Melle G. RADJI*

*A M. A. HIRI*

*A mes amis*

*A tous ceux qui me sont chers...*

*Mounir*

# *Dédicaces*

*Je dédie Ce mémoire*

*A mon cher père*

*A ma mère, que Dieu lui fasse miséricorde*

*A mes chers frères et sœurs*

*A toute ma famille*

*A M<sup>lle</sup> G. RADJI*

*A M. A. HIRI*

*A mes amis*

*Abdallah*

# Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

## Chapitre I

### Généralités sur les colorants

Introduction..... 3

I.1. Historique des colorants ..... 3

I.2. Généralités sur les colorants ..... 4

I.3. Définition..... 5

I.4. Classification des colorants ..... 5

I.4.1. Classification chimique..... 5

I.4.1.1. Les Colorants azoïques..... 6

I.4.1.2. Les colorants anthraquinoniques ..... 6

I.4.1.3. Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane..... 7

I.4.2. Classification tinctoriale..... 8

I.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques ..... 8

I.4.2.2. Les colorants basiques ou cationiques ..... 8

I.4.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles ..... 8

I.5. Utilisation des colorants..... 8

I.6. Aspect toxicologique..... 9

I.6.1. Toxicité sur la santé humaine ..... 9

I.6.2. Toxicité sur les milieux aquatiques ..... 10

I.6.3. Toxicité sur les poissons..... 10

I.7. Méthodes de traitement des colorants..... 11

I.7.1. Traitement physico-chimique ..... 11

I.7.2. Traitement chimique..... 12

<b>I.7.3. Traitement biologique.....</b>	<b>12</b>
<b>conclusion.....</b>	<b>14</b>

## **Chapitre II**

### **Généralités sur l'adsorption**

<b>Introduction.....</b>	<b>14</b>
<b>II.1. Définition de l'adsorption .....</b>	<b>14</b>
<b>II.2. Classification des phénomènes d'adsorption .....</b>	<b>14</b>
<b>II.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption) .....</b>	<b>14</b>
<b>II.2.2. Adsorption physique (ou physisorption) .....</b>	<b>15</b>
<b>II.2.3. Applications .....</b>	<b>17</b>
<b>II.3. Description du mécanisme d'adsorption .....</b>	<b>17</b>
<b>II.4. Isothermes d'adsorption.....</b>	<b>18</b>
<b>II.4.1. Isotherme de type I.....</b>	<b>18</b>
<b>II.4.2. Isotherme de type II.....</b>	<b>19</b>
<b>II.4.3. Isotherme de type III .....</b>	<b>19</b>
<b>II.4.4. Isotherme de type IV.....</b>	<b>19</b>
<b>II.4.5. Isotherme de type V .....</b>	<b>19</b>
<b>II.5. Modèles principaux d'isothermes .....</b>	<b>20</b>
<b>II.5.1. Isotherme de LANGMUIR .....</b>	<b>20</b>
<b>II.5.2. Isotherme de FREUNDLICH .....</b>	<b>21</b>
<b>II.6. Cinétique d'adsorption .....</b>	<b>21</b>
<b>II.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre .....</b>	<b>22</b>
<b>II.6.2. Modèle du pseudo-second ordre .....</b>	<b>22</b>
<b>II.7. Paramètres influençant l'adsorption .....</b>	<b>23</b>
<b>II.7.2. Surface spécifique.....</b>	<b>23</b>
<b>II.7.3. Nature de l'adsorbant .....</b>	<b>23</b>
<b>II.7.4. pH.....</b>	<b>23</b>
<b>II 7.5. Polarité.....</b>	<b>23</b>
<b>II.7.6. Température.....</b>	<b>23</b>

Conclusion .....	24
------------------	----

### **Chapitre III**

#### **Généralités sur les hydroxyde double lamellaire**

Introduction.....	25
III.1. Historique.....	25
III.2. Généralité.....	26
III.3. Description des hydroxydes doubles lamellaires.....	27
III.4. Structure .....	27
III.5. Propriétés fondamentales des HDL pour une application en environnement.....	28
III.5.1. La capacité d'échange anionique (CEA) .....	28
III.5.2. Propriétés acido-basiques.....	29
III.5.3. La surface spécifique .....	29
III.5.4. Stabilité thermique.....	29
III.6. Applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires.....	29
III.7. Méthodes de synthèses des LDH.....	30
III.7.1. Co-précipitation .....	30
III.7.2. Echange anionique .....	31
III.7.3. La reconstruction .....	32
III.8. Techniques de caractérisation des HDL .....	33
III.8.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	33
III.8.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	34
III.8.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	34
III.8.4. Méthode de Brunauer Emmett Teller (BET).....	35
Conclusion.....	35

### **Chapitre IV**

#### **Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires**

Introduction.....	36
-------------------	----



<b>IV.1. Synthèse des phases HDL de type Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub>, MgCuAl-CO<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> et de leurs produits de calcination Mg<sub>2</sub>Al-350, MgCuAl-350 et Cu<sub>2</sub>Al-350.....</b>	<b>36</b>
<b>IV.1.1. Produits utilisés .....</b>	<b>37</b>
<b>IV.1.2. Conditions de synthèse.....</b>	<b>37</b>
<b>IV.1.3. Préparation des phases HDL non calcinées.....</b>	<b>37</b>
<b>IV.1.4. Préparation des phases HDL calciné.....</b>	<b>39</b>
<b>IV.2 Caractérisation des phases HDL et de leurs produits de calcination .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) .....</b>	<b>46</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>49</b>

## Chapitre V

### Effet de la composition des HDL sur l'adsorption du Jaune Titan

<b>Introduction.....</b>	<b>50</b>
<b>V.1. Choix d'adsorbants.....</b>	<b>50</b>
<b>V.2. Choix de colorant .....</b>	<b>50</b>
<b>V.3. Technique d'analyse .....</b>	<b>51</b>
<b>V.3.1. Détermination de la longueur d'onde maximale .....</b>	<b>52</b>
<b>V.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....</b>	<b>53</b>
<b>V.4. Concentrations résiduelles (C<sub>e</sub>) et quantités adsorbées (Q).....</b>	<b>54</b>
<b>V.5. Facteurs influençant l'adsorption du Jaune Titan par les HDL ....</b>	<b>54</b>
<b>V.5.1. Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du Jaune Titan .....</b>	<b>54</b>
<b>V.5.2. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Jaune Titan ....</b>	<b>57</b>
<b>V.5.2.1 Modèle du pseudo-premier ordre .....</b>	<b>59</b>
<b>V.5.2.2 Modèle du pseudo-second ordre.....</b>	<b>60</b>
<b>V.5.3 Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>61</b>
<b>V.5.3.1 Isotherme de Langmuir .....</b>	<b>63</b>

<b>V.5.3.2 Isotherme de Freundlich</b> .....	64
<b>V.5.4 Effet du pH de la solution</b> .....	66
<b>V.5.5 Effet de la température du milieu réactionnel</b> .....	69
<b>Conclusion</b> .....	72
<b>Conclusion générale</b> .....	73
<b>Références bibliographiques</b>	
<b>Résumé</b>	

## Liste des abréviations

ASTM	American Society of Testing Materials
ATG	Analyse thermique gravimétrique
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Diffraction des Rayons X
HDL	Hydroxyde Double Lamellaire
IRTF	Infrarouge a transformé de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
pH	potentiel d'Hydrogène
UV	Ultraviolet
CEA	Capacité d'échange anionique
UV-Vis	Ultraviolet-visible
JT	Jaune Titan
HT	Hydrotalcite
PPO	Pseudo-premier ordre
PSO	Pseudo-second ordre

## Liste des Figures

Figure I.1. La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).....	7
Figure I.2. Jaune 2 (colorant diphenylamine).....	7
Figure II.1. Diagramme énergétique de l'adsorption ( <i>Meljac, 2004</i> ).....	15
Figure II.2. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux ( <i>Adamson et Bowden, 1978</i> )	
Figure II.3. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	18
Figure III.1. Représentation schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires.....	28
Figure III.2. Divers domaines d'applications des LDH.....	30
Figure III.3. Méthodes de synthèse usuelles des HDL.....	33
Figure IV.1. Montage permettant la synthèse de HDL par co-précipitation à pH constant .....	38
Figure IV.2. Aspect de poudre des phases HDL non calcinées (a) $Mg_2Al-CO_3$ , (b) $MgCuAl-CO_3$ et (c) $Cu_2Al-CO_3$ .....	39
Figure IV.3. Aspect de poudre des phases HDL calcinées à 350°C pendant 6 h (a) $Mg_2Al-350$ , (b) $MgCuAl-350$ et (c) $Cu_2Al-350$ .....	40
Figure IV.4. Protocole de synthèse des adsorbants type HDL (non calciné et calciné).....	41
Figure IV.5. Diffractogrammes des rayons X des phases HDL non calcinées.....	43
Figure IV.6. Diffractogrammes des rayons X des phases carbonatée $Mg_2Al-CO_3$ et calcinée $Mg_2Al-350$ .....	45
Figure IV.7. Diffractogrammes des rayons X des phases carbonatée $MgCuAl-CO_3$ et calcinée $MgCuAl-350$ .....	45
Figure IV.8. Diffractogrammes des rayons X des phases carbonatée $Cu_2Al-CO_3$ et calcinée $Cu_2Al-350$ .....	46
Figure IV.9. Spectres infrarouges des phases non calcinées $Mg_2Al-CO_3$ , $MgCuAl-CO_3$ et $Cu_2Al-CO_3$ .....	47

Figure IV.10. Spectres infrarouges des phases carbonatée $Mg_2Al-CO_3$ et calcinée $Mg_2Al-350$ .....	48
Figure IV.11. Spectres infrarouges des phases carbonatée $MgCuAl-CO_3$ et calcinée $MgCuAl-350$ .....	48
Figure IV.12. Spectres infrarouges des phases carbonatée $Cu_2Al-CO_3$ et calcinée $Cu_2Al-350$ .....	49
Figure V.1. Structure développée du Jaune Titan (JT).....	51
Figure V.2. Balayage du Jaune Titan.....	53
Figure V.3. Courbe d'étalonnage du Jaune Titan.....	53
Figure V.4. Effet de la calcination sur la fixation du JT (variation de la masse) (a) $Mg_2Al-CO_3$ et $Mg_2Al-350$ , (b) $MgCuAl-CO_3$ et $MgCuAl-350$ et (c) $MgCuAl-CO_3$ et $MgCuAl-350$ .....	55
Figure V.5. Effet de la composition d'adsorbant sur la fixation du JT (variation de la masse) (a) $Mg_2Al-CO_3$ , $MgCuAl-CO_3$ et $Cu_2Al-CO_3$ , (b) $Mg_2Al-350$ , $MgCuAl-350$ et $Cu_2Al-350$ .....	56
Figure V.6. Effet de la calcination sur la fixation du JT (variation du temps du contact) (a) $Mg_2Al-CO_3$ et $Mg_2Al-350$ , (b) $MgCuAl-CO_3$ et $MgCuAl-350$ et (c) $MgCuAl-CO_3$ et $MgCuAl-350$ .....	58
Figure V.7. Effet de la composition d'adsorbant sur la fixation du JT (variation du temps du contact) (a) $Mg_2Al-CO_3$ , $MgCuAl-CO_3$ et $Cu_2Al-CO_3$ , (b) $Mg_2Al-350$ , $MgCuAl-350$ et $Cu_2Al-350$ .....	59
Figure V.8. Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre.....	60
Figure V.9. Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre.....	61
Figure V.10. Isothermes d'adsorption de JT sur les phases HDL non calcinées et calcinées (a) $Mg_2Al-CO_3$ , $MgCuAl-CO_3$ et $Cu_2Al-CO_3$ , (b) $Mg_2Al-350$ , $MgCuAl-350$ et $Cu_2Al-350$ .....	62
Figure V.11. Modélisation des Isothermes d'adsorption selon Langmuir.....	64
Figure V.12. Modélisation des Isothermes d'adsorption selon Freundlich.....	65
Figure V.13. Effet de la calcination sur la fixation du JT (variation du pH initial de la solution) (a) $Mg_2Al-CO_3$ et $Mg_2Al-350$ , (b) $MgCuAl-CO_3$ et $MgCuAl-350$ et (c) $MgCuAl-CO_3$ et $MgCuAl-350$ .....	67

Figure V.14. Effet de la composition d'adsorbant sur la fixation du JT (variation du pH initial de la solution) (a)  $Mg_2Al-CO_3$ ,  $MgCuAl-CO_3$  et  $Cu_2Al-CO_3$ , (b)  $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  et  $Cu_2Al-350$ .....68

Figure V.15. Effet de la composition d'adsorbant sur la fixation du JT (variation de la température) (a)  $Mg_2Al-CO_3$ ,  $MgCuAl-CO_3$  et  $Cu_2Al-CO_3$ , (b)  $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  et  $Cu_2Al-350$ .....69

Figure V.16. Etude thermodynamique de l'adsorption du JT sur les phases (a)  $Mg_2Al-CO_3$ ,  $MgCuAl-CO_3$  et  $Cu_2Al-CO_3$ , (b)  $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  et  $Cu_2Al-350$ .....71

## Liste des tableaux

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	5
Tableau II.1. Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Ghecham F., 2019).....	16
Tableau III.1. pH de formation de certaines matrices HDL.....	31
Tableau IV.1. Les paramètres de maille pour les phases HDL non calcinées.....	44
Tableau V.1. Les spécifications clés ( <i>PubChem, 2016</i> ).....	51
Tableau V.2. Les valeurs de la quantité adsorbée du JT sur les différentes phases carbonatées et calcinées.....	56
Tableau V.3. Les paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du JT.....	61
Tableau V.4. Les paramètres relatifs aux deux modèles d'adsorption.....	65
Tableau V.5. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du JT.....	71

# **Introduction Générale**



## **Introduction générale**

Bien que toute l'importance qu'on reconnaît à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, de la faune et de la flore, on contribue, par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité. Aucun aspect de notre vie moderne n'y échappe : la fabrication des produits de consommation, l'agriculture, l'enfouissement des déchets industriels ont des impacts négatifs importants sur l'eau, l'environnement et notre santé.

Depuis plus d'un siècle, le développement accélère des technologies et des activités humaines fait planer des menaces sur les équilibres de la planète, plus précisément l'influence apparue sur l'environnement (*Bliefert C., 2001*) si l'environnement est l'habitat de la vie, donc la première chose à faire est de la protéger de là (*Hassan S.H., et al. 2008*).

L'utilisation intensive des colorants dans les différents domaines industriels (textiles, tannerie, impression ...) provoque l'altération de l'environnement. Ces produits transportés par les eaux usées présentent des risques importants vis-à-vis les écosystèmes aquatiques, ils sont donc qualifiés de polluants majeurs (*Sauer T. et al., 2002*) (*Daneshvar N., et al. 2003*).

Plusieurs techniques et matériaux ont été employés pour l'élimination des colorants.

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux matériaux lamellaires appelés les hydroxydes doubles lamellaires en raison de leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de feuillets de charge positive, contenant des cations divalents et trivalents. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction et d'adsorption (*Errais E., 2011*).

L'objectif du présent travail est d'apporter une contribution dans le domaine de l'élaboration, la caractérisation de matériaux hydroxydes double lamellaires (HDL) à base de métaux de transition et leur application pour la décoloration des eaux polluées.

Notre travail s'articule en deux parties :

Une partie théorique consacrée aux revues théoriques, sur les colorants, l'adsorption et les propriétés structurales des hydroxydes doubles lamellaires et leurs applications.

Une partie expérimentale liée à la préparation et à la caractérisation par DRX et IRTF des phases HDL à base de magnésium et cuivre et aluminium qui ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation à pH constant, avec un rapport molaire ( $R=2$ ), le colorant a été éliminé par adsorption sur les composés hydroxydes doubles lamellaires et leurs oxydes dérivés. Cette adsorption a été étudiée selon les étapes suivantes :

- Déterminer les conditions optimales d'adsorption du Jaune Titan en solution aqueuse par hydroxydes double lamellaires (HDL) non calcinés et calcinés afin d'obtenir les meilleurs résultats d'élimination de ce contaminant.
- Etude des isothermes d'adsorption et de leur modélisation.
- Etude de la cinétique d'adsorption.
- Etude du pH initial de la solution.
- Etude de la température du milieu réactionnel.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les colorants**



## Chapitre I

### Généralités sur les colorants

#### Introduction

Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive. Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces mêmes vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour les citoyens. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t.an<sup>-1</sup> (*Chen B.Y., 2006*). Une partie de ces colorants, approximativement 140000 t.an<sup>-1</sup>, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus (*DEPA. 2000*).

#### I.1. Historique des colorants

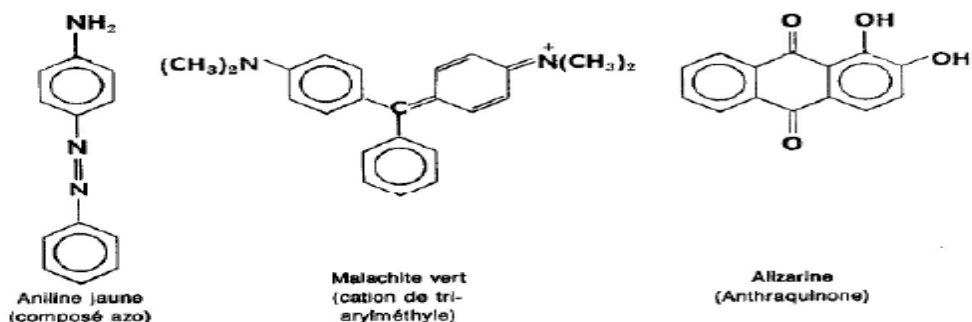
Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels (*Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003*).

## I.2. Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes (*Moore J. A., 1975*).

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques (*Mehdjoubi K., et B. M., 2010*).

Exemples de structures de colorants :



Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène (*Ramade F., 2000*).

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxchromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou  $n$  augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système  $\pi$ , il peut y avoir hyper conjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (*Zhenwang L. et al., 2000*).

**Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes,  
classés par intensité croissante**

<b>Groupements chromophores</b>	<b>Groupements auxochromes</b>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou NO <sub>3</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulfures (>C- S)	Groupements donneurs d'électrons

### I.3. Définition

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support, la coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique.

Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, campêche) ou même animales (cochenille).

A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (*Capon M., et al. 1993*).

### I.4. 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*).

#### I.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

#### I.4.1.1. Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ , mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits.

Le groupement chromophore ( $-N=N-$ ) a été découvert par P.Griess en 1858 (*Perrin R. et Scharef J.P., 1995*).

Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les diazoïques et les poly azoïques.

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ( $-N=N-$ ) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répondeuse sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (*DEPA., 2000*) et (*Bauer C. et al., 2001*) répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

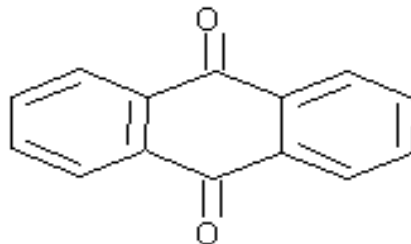
On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents (*Bauer C. et al., 2001*). Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en oeuvre et sont très résistants à la biodégradation (*Capon M. et al., 1993*).

#### I.4.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. 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. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.



La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène (*Stolte M. et V. M., 2001*).



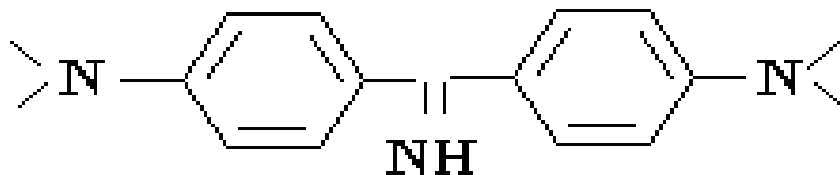
**Figure I.1. La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)**

#### I.4.1.3. Les colorants diphenylamine et triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille.

Un exemple d'un tel colorant est le jaune 2 :



**Figure I.2. Jaune 2 (colorant diphenylamine)**

### **I.4.2. Classification tinctoriale**

On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes :

#### **I.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

#### **I.4.2.2 Les colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres, en passant de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

#### **I.4.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles**

Ils sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

### **I.5. Utilisation des colorants**

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- pigments (industrie des matières plastiques).
- encre, papier (imprimerie).
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques).

- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- carburants et huiles (industrie automobile etc.....).
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. (*Belegald J., 1987*).

## I.6. Aspect toxicologique

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

### I.6.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés (*Abouzaid A., 2001*). En effet, des chercheurs (*Desiolle H. et al., 1987*) ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites.

Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane (*Abouzaid A., 2001*). Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) (*Desiolle H. et al., 1987*).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie (*Desiolle H. et al., 1987*) en 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands (*Bliefert C. et P. R., 2007*).

D'autres recherches (*Hansser L., 1984*) ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations

d'épuration à cause de leur toxicité élevée (Norseth T., 1981). L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer (Desiolle H. et al., 1987).

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années (Desiolle H. et al., 1987).

### **I.6.2. Toxicité sur les milieux aquatiques**

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques (Arafat H. et al., 1999).

La fuchsine, en concentration supérieure à  $1\text{mg.L}^{-1}$ , exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues (Bringmann G. et K. R., 1959).

Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO<sub>5</sub> et la DCO, diminuant la capacité de préaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse (Poots V.J.P. et al., 1978).

### **I.6.3. Toxicité sur les poissons**

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme.

Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale  $CL_{50}$  supérieures à  $1\text{mg.L}^{-1}$ , concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable.

Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane (Tooby T.E. et al., 1957).

Le colorant "noir de luxanthol G" utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de  $75 \text{ mg.L}^{-1}$  (*Bringmann G. et K. R., 1959*). Cependant, l'éosine, la fluorescine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu'à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  (*Bandt H. J., 1957*).

### **I.7. Méthodes de traitement 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*).

#### **I.7.1. 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  $\text{MgCl}_2$  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 nano filtration, 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 nano filtration donne souvent des taux d'élimination importants des colorants présents dans des effluents de l'industrie textile.

### **I.7.2. 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.

### **I.7.3. 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.

### **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons exposés des généralités sur les colorants : l'historique, la définition, la classification, la toxicité et les méthodes de traitement des colorants.

Parmi les méthodes de traitement des colorants ; le chapitre suivant présente des généralités sur l'adsorption sur les phases solides.

# **Chapitre II**

## **Généralités sur l'adsorption**



## Chapitre II

### Généralités sur l'adsorption

#### Introduction

Les phénomènes l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, la première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par la suite au début du 20ème siècle les techniques d'adsorption ont été développées (*Daoud T., 2007*) pour la séparation et la purification de molécules dans des domaines très variés : la pétrochimie, l'agroalimentaire, le traitement des effluents (*Lian-Ming S. et al., 2016*).

#### II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) Viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (*Creangă M., 2007*).

#### II.2. Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

##### II.2.1. 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<sup>-1</sup>. La figure II.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*).

### II.2.2. 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  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; 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*).

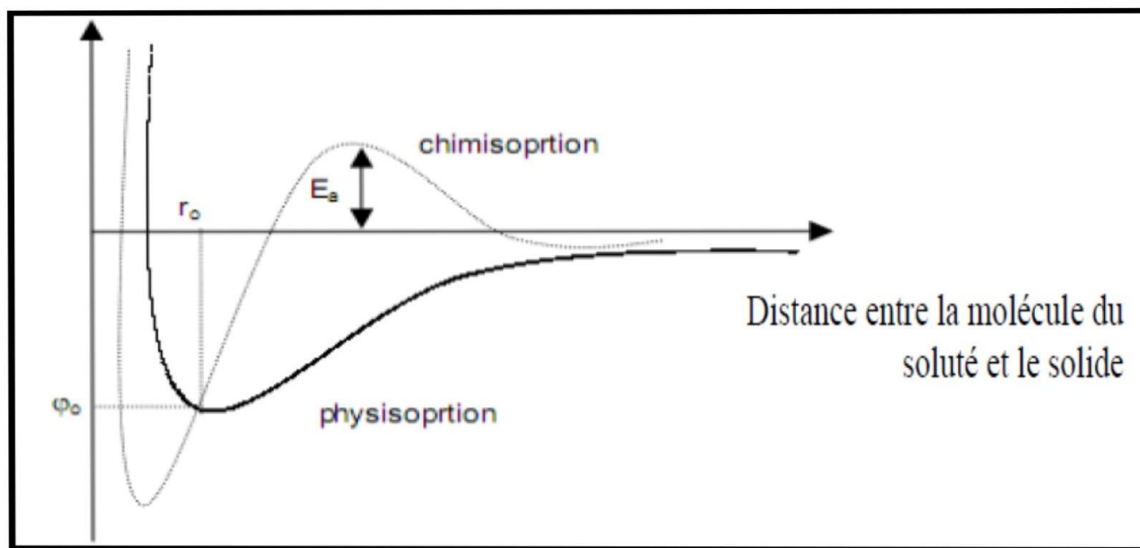


Figure II.1. Diagramme énergétique de l'adsorption (*Meljac, 2004*)

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

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

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5à10Kcal/mol	20à100Kcal /mol
Température de processus	Inferieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
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 adsorbat liquide et un adsorbant solide, la nature des interactions adsorbat adsorbant dépend éventuellement de plusieurs facteurs physicochimiques. Les propriétés de l'adsorbat : 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'adsorbat, leurs formes, leurs concentrations et leurs poids moléculaires.
- Les caractéristiques structurelles 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 (adsorbat) 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.

### II.2.3. Applications

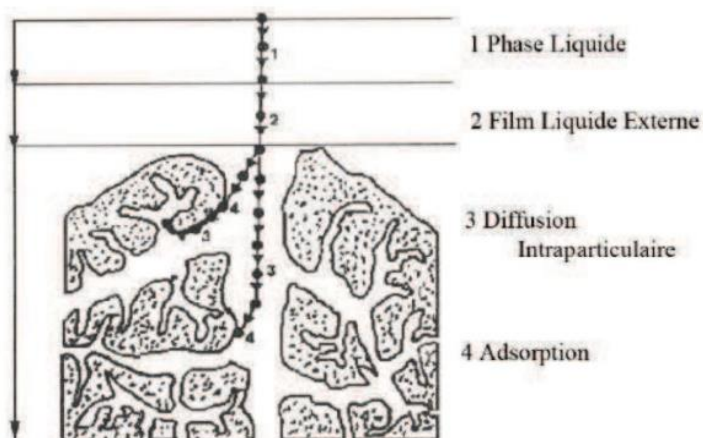
L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant (*Reungoat J., 2007*).

### II.3. Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer (*Adamson et Bowden., 1978*):

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'entrer en interaction avec le solide (*Nejib A., 2015*).



**Figure II.2. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (*Adamson et Bowden, 1978*).**

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

- Etape 1 (diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- Etape 2 (diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- Etape 3 diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- Etape 4: adsorption (*Louni A. et A. M., 2018*).

### II.4. Isothermes d'adsorption

Les solides et leurs surfaces peuvent se distinguer entre autres par leurs natures (métaux, argiles...), leurs étendues et leurs degrés d'homogénéité. Certains solides peuvent posséder en outre une structure poreuse, ce qui se traduit par des isothermes d'adsorption différentes. Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming et Teller en cinq catégories (*Babaa M. R., 2004*).

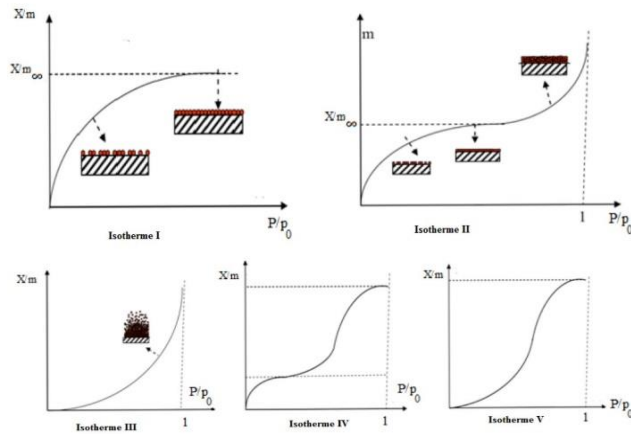


Figure II.3. Différents types d'isothermes d'adsorption

#### II.4.1. Isotherme de type I

La forme est hyperbolique et la courbe  $x/m = f(P/P_0)$  approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.

- P : la pression partielle de l'adsorbat.
- $P_0$ : la tension de vapeur du soluté.
- $P/P_0$  : l'activité ou saturation relative du soluté.

#### II.4.2. Isotherme de type II

Appelé sigmoïde. La courbe  $x/m = f(P/P_0)$  admet une asymptote pour  $P/P_0 = 1$ . C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono couche, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

#### II.4.3. Isotherme de type III

La concavité des courbes tournée vers l'axe des ordonnées ( $x/m$ ). La quantité adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que  $P/P_0$  tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant (*Tadier S., 2009*).

#### II.4.4. Isotherme de type IV

Est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme.

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI.

#### II.4.5. Isotherme de type V

Ce type est semblable au type II, mais la quantité adsorbée atteint une valeur finie pour  $P/P_0 = 1$ , il y a donc un phénomène de condensation capillaire, et le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

## II.5. Principaux modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

### II.5.1. Isotherme de LANGMUIR

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse.

Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $Q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K_L$  par l'équation :

$$\frac{Q_{ads}}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation (*Suziki T. et K. I., 1985*) :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \cdot \frac{1}{C_e}$$

En portant  $\frac{1}{Q_{ads}}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$  on obtient une droite de pente  $\frac{1}{K_L Q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{Q_m}$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $K_L$ .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de LANGMUIR, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres  $Q_m$  et  $K$  qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $K$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de  $Q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle. (*Hiemenz P.C., 1986*).

### II.5.2. Isotherme de FREUNDLICH

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles (*Calvet R. et al., 1980*). Elle se présente sous la forme :

$$Q_{ads} = K_F \cdot C_e^{1/n_F}$$

$Q_{ads}$  : Quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$  : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_F$  et  $\frac{1}{n_F}$  : constantes de FREUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique (*Stumm W.J.J.M., 1981*) :

$$\ln Q_{ads} = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e$$

En traçant  $\ln Q_{ads}$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $\frac{1}{n_F}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ .

### II.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $Q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption.



### II.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre et donnée par l'expression suivante (*Lagergren, S. K. 1898*) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{K_1}{Q} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{Q}$$

$Q_t$  (mg. g<sup>-1</sup>) : représente la quantité du colorant adsorbée à l'instant t.

$Q$  (mg. g<sup>-1</sup>) : représente la quantité adsorbée à l'équilibre.

$K_1$  (min<sup>-1</sup>) : représente la constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du colorant.

t (min) : représente le temps de contact.

### II.6.2. Modèle du pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre et son équation différentielle s'écrit : (*Cochrane E.L. et al., 2006*), (*Ho Y. S., et M. G., 1998*).

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q - Q_t)^2$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q} + \frac{1}{Q} \cdot t$$

$Q_t$  (mg. g<sup>-1</sup>) : représente la quantité du colorant adsorbée à l'instant t.

$Q$  (mg. g<sup>-1</sup>) : représente la quantité adsorbée à l'équilibre.

$K_2$  (g.mg<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>) : représente la constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du colorant.

t (min) : représente le temps de contact.

## II.7. Paramètres influençant l'adsorption

### II.7.1. Solubilité

Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbât, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau (*Hibino T. et al., 1995*).

### II.7.2. Surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible (*Chitour C. E., 2004*).

### II.7.3. Nature de l'adsorbant

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel (*Bouras O., 2003*), mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse ; ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

### II.7.4. pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre (*Hibino T. et al., 1995*).

### II 7.5. Polarité

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant (*Jiang M. Q. et al., 2009*).

### II.7.6. 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*).

### **Conclusion**

L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un matériau (adsorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques. Les matériaux présentant des capacités d'adsorption importantes ont une structure poreuse très développée ce qui crée une grande surface spécifique. Cette structure poreuse se caractérise par la distribution de la taille des pores, qui varie selon le type d'adsorbant. Les isothermes d'équilibre d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur l'affinité des molécules pour le matériau et la capacité d'adsorption de ce dernier. Les modèles de Langmuir et Freundlich permettent de représenter la plupart des isothermes d'adsorption en phase liquide dans le cas d'un seul composé. En ce qui concerne le transport de matière dans les procédés d'adsorption, il se divise en plusieurs étapes : le transfert externe, le transfert interne macroporeux et le transfert interne microporeux. La vitesse intrinsèque d'adsorption étant très rapide devant les vitesses de diffusion des molécules, la cinétique globale de l'adsorption est contrôlée par les phénomènes de transfert (*Reungoat J., 2007*).

**Chapitre III**  
**Généralités**  
**sur les Hydroxydes doubles**  
**lamellaires**



## Chapitre III

### Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

#### Introduction

Les matériaux type-hydrotalcites (ou hydroxydes doubles lamellaires, HDL) appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Découverts en Suède au milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, ils doivent leur nom au fait qu'une fois broyés ils ressemblent à du talc (*Laurent D., 2005*).

#### III.1. Historique

En 1915, E. Manasse (professeur de minéralogie à l'Université de Florence) proposa la première formule pour le composé hydrotalcite naturel. Cette formule  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure (*Laurent D., 2005*).

S'appuyant sur une étude réalisée en 1930 sur la base d'expérimentations de diffraction des rayons X, Aminoff et Broomè, montrèrent l'existence de deux variétés d'hydrotalcite, la première est de symétrie rhomboédrique ( $3R$ ) et appelée "hydrotalcite", la seconde de symétrie hexagonale ( $2H$ ) est appelé "manasseite" en l'honneur de E. Manasse.

La synthèse de composés type hydrotalcite fut réalisée, pour la première fois, dès 1942 par Feitknecht .Il appela ces composés "doppel schichtstrukturen" (structures à doubles couches) appelés par la suite hydroxydes doubles lamellaires (HDL), considérant l'empilement simple de feuillets de brucite  $Mg(OH)_2$  et de feuillets  $Al(OH)_3$  (*Bekkouche M., 2014*).

Cette structure simple fut démentie dans les années 60 par Allman et Taylor qui se sont appuyés sur une analyse cristallographique d'un monocristal. Ils conclurent que les deux cations ( $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$ ) étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de l'eau dans le domaine inter lamellaire (*Laurent D., 2005*).

Un long délai s'est écoulé entre la découverte des composés hydrotalcites et la publication de leur structure. Ceci est dû à leur caractère non stœchiométrique et à la difficulté de former un monocristal adapté à des analyses de diffractions des rayons X.

En effet, les derniers travaux publiés par Allman et Taylor étaient essentiellement consacrés à la structure pyrolusite (pour laquelle des monocristaux étaient disponibles). Les hydrotalcites ont été, quant à elles, étudiées bien plus tard (*Bekkouche M., 2014*).

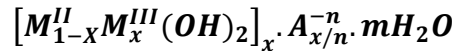
Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites. En 1971, Miyata et coll. publièrent les premiers travaux sur les hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques. En 1975, Bröcker et Kaempfer, puis Miyata en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation (*Laurent D., 2005*).

Les hydrotalcites appartiennent à la famille des argiles anioniques qui sont moins représentées dans la nature que les argiles cationiques. Cependant, les composés de type hydrotalcite ont trouvé de nombreuses applications comme catalyseurs (hydrogénation, polymérisation), échangeurs d'ions, absorbants, retardateurs de flamme, antiacides anti-peptides, tamis moléculaires ou stabilisateurs en pharmacologie (*Laurent D., 2005*).

### III.2. Généralité

Les HDL sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux di et trivalents (*Inacio J. et al., 2006*), ils sont des matériaux particuliers permettant des applications dans de nombreux domaines comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques ont réalisés; également appelés argiles anioniques, sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite, qui constitue avec la sjögrenite, les composés types de cette grande classe de minéraux.

Ces matériaux ont une formule chimique générale :



Avec :

$A_{x/n}^{-n}$  : Anion inter-feuillet ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , ...);

$M^{II}$  : cation divalent ( $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , ...);

$M^{III}$  : cation trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , ...).

et à Famille : Hydrotalcite  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\cdot\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

La stœchiométrie de l'hydrotalcite,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] [\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par E. Manasse professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition  $\text{M}(\text{OH})_2$  analogues à ceux de la brucite.

Actuellement, des incertitudes demeurent sur la composition ou l'arrangement des atomes dans les feuillets et les interfeuillets qui sont à l'origine de polémiques dans la littérature (*Tatangelo A., 2006*), (*Ben Assaker I., 2009*) et (*Illaiik A., 2008*).

En 1930 FEITKNECHT a préparé de petites quantités avec une base, par la suite, de nombreux chercheurs ont examinés l'aspect synthèse de ces substances dont nous pouvons citer : Mortland, Cavani, M. R. Taylor et Miyata.

En 1995 ; les HDL ont été utilisée dans le traitement de l'eau polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates.

### III.3. Description des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires, également nommés argiles anioniques, sont des matériaux peu abondants à l'état naturel, mais facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont l'objet de beaucoup d'études, et de nombreuses publications (plus de 220 articles en 2005).

### III.4. Structure

Le représentant typique des phases hydroxydes doubles lamellaires est l'hydrotalcite, dont la formule simplifiée est :  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Sa structure, ainsi que celle de plusieurs autres phases HDL, ont été déterminées par les études menées par (**Taylor, Brown et Allman**) dans les années 1970 sur des phases naturelles.

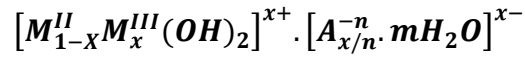
Elle dérive de celle des hydroxydes lamellaires simples de métaux divalents, tels que la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , dans lesquels les feuillets sont formés par l'association coplanaires d'octaèdres  $\text{M}(\text{OH})_6$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) accolés par les arêtes suivant le type structural  $\text{CdI}_2$ .



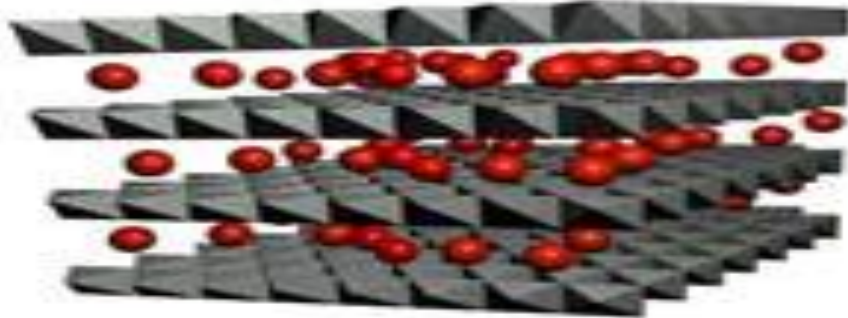
Alors que la brucite possède des feuillets neutres, la substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents dans les HDL impose une charge positive qui est contrebalancée par la présence d'espèces anioniques et de molécules d'eau dans l'espace inter lamellaire.

Le nombre de molécules d'eau dépend des conditions de température et d'hygrométrie, de la densité de charge des feuillets, de la nature des anions et des cations.

Dans la plupart des phases de type hydrotalcite, les cations sont distribués aléatoirement dans les sites octaédriques des feuillets, et la composition des matrices peut être définie par la formule générale :



Cette formule est souvent remplacée par la notation abrégée :  $M^{II}_r M^{III}_1 A$ , avec  $r$  correspondant au rapport entre les cations  $r = M^{II}/M^{III} = 1/(x - 1)$  et  $A$  l'anion intercalé.



**Figure III.1. Représentation schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires**

### III.5. Propriétés fondamentales des HDL pour une application en environnement

#### III.5.1. La capacité d'échange anionique (CEA)

A cause de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne capacité d'échange anionique. Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5 mmole.g<sup>-1</sup>.

### **III.5.2. Propriétés acido-basiques**

Les HDL et leurs phases calcinées présentent des propriétés basiques uniques.

La basicité est principalement une basicité de type Bronsted dû à la présence de groupements -OH, -O<sup>-</sup> et -O<sup>2-</sup>.

La basicité de la structure est évaluée par adsorption au CO<sub>2</sub> ou titration par un acide. Elle est pertinente pour l'obtention de nouveaux matériaux pour la capture des gaz acides (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) ou plus généralement des molécules acides.

### **III.5.3. La surface spécifique**

La surface spécifique des LDHs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle est très importante, elle varie entre 20-120 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

### **III.5.4. Stabilité thermique**

Les HDL ont une stabilité thermique élevée et au-delà de 250°C, il est en général possible d'observer l'apparition de phases amorphes correspondant aux oxydes mixtes finement divisés.

Les propriétés évoquées, en particulier une C.E.A importante, font des HDL des matériaux prometteurs pour l'adsorption et l'intercalation de molécules « indésirables » dans l'environnement.

## **III.6. Applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires**

Les hydroxydes doubles lamellaires ont de nombreuses applications potentielles en raison de leurs compositions variées, leur synthèse assez aisée, leur faible coût, leur faible toxicité et leur surface spécifique élevée.

Le schéma suivant donne quelques domaines d'applications.

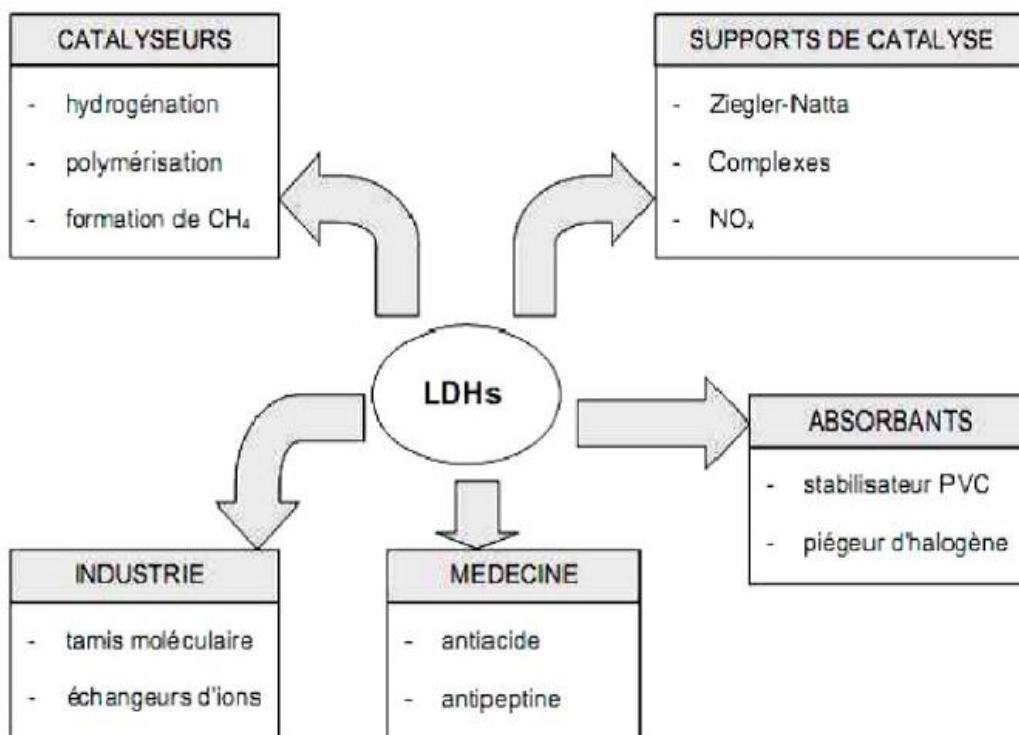


Figure III.2. Divers domaines d'applications des LDHs

### III.7. Méthodes de synthèses des LDHs

Les matériaux des HDL sont principalement préparés par chimie douce. Plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès pour synthétiser les HDL : Le matériau est précipité directement ce qui est le cas lors de la co-précipitation, de l'hydrolyse induite et de la méthode urée. Le matériau désiré est préparé indirectement ce qui est le cas lors de l'échange anionique, la reconstruction basée sur le prétendu "effet de mémoire", la synthèse par voie électrochimique, la synthèse sol-gel et le vieillissement en conditions hydrothermales (*Ben Assaker I., 2009*).

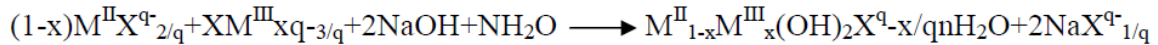
Les caractéristiques principales de chacune d'entre elles sont rappelées ci-dessous.

#### III.7.1. Co-précipitation

La co-précipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée (*Tatangelo A., 2006*), (*Ben Assaker I., 2009*), (*Illaik A., 2008*) et (*Vial S., 2005*). Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une

espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportion adéquates Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre-ions sont généralement des ions chlorure ou nitrates car ceux-ci s'incorporent peu dans les inter feuilletts, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate.

Le pH reste constant tout au long de la synthèse pour favoriser l'obtention de phases homogènes. La réaction qui se produit est la suivante :



Le pH de précipitation dépend des propriétés des cations métalliques. Le Tableau récapitule le pH pour obtenir différentes matrices.

**Tableau III.1. pH de formation de certaines matrices HDL**

M <sup>II</sup> .M <sup>III</sup> -A	pH form.
Zn <sub>2</sub> Cr-Cl	6,5
Cu <sub>2</sub> Cr-Cl	5,5
Zn <sub>R</sub> Al-Cl	7,0 – 9,0
Mg <sub>R</sub> Al-Cl	9,0 – 10,0
Ni <sub>R</sub> Cr-Cl	10,0 – 13,0
Ca <sub>R</sub> Al-Cl	11,0

Pour la phase Zn<sub>R</sub>Al-Cl, un pH inférieur à 7,0 conduit à une précipitation incomplète des ions Zn<sup>2+</sup> et favorise en parallèle la précipitation d'hydroxyde d'aluminium alors qu'un pH supérieur à 9,0 forme de l'hydroxyde voir de l'oxyde de zinc.

Cependant, la co-précipitation des hydroxydes métalliques peut être sur plantée par la précipitation de sels thermodynamiquement plus stables ou moins solubles, tels que les chromates, phosphates. Dans ce cas, il est conseillé de passer par la préparation d'un précurseur avant l'intercalation des anions précipitant (*Ben Assaker I., 2009*), (*Vial S., 2005*).

### III.7.2. Echange anionique

L'échange anionique apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance car il est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL. Il est possible de remplacer l'anion intercalé par un autre (*Vial S., 2005*) ; (*Vaysse C., 2001*).

La réaction d'échange est une réaction topo tactique, ou autrement dit, la structure ion 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<sub>2</sub> de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement 80, 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 chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour la matrice est moindre que celles des ions Cl<sup>-</sup>. Cette affinité diminue en effet dans la série : CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> >> Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (*Ben Assaker I., 2009*).

### III.7.3. La reconstruction

Cette méthode développée notamment par Chibwe et Jones concerne plus particulièrement les HDL à base de magnésium et aluminium et permet de synthétiser des phases contenant des anions assez divers.

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<sub>2</sub>, se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination. Pour la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub>, CARLINO préconise une calcination lente avec une montée en température de 1°C.min<sup>-1</sup> 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 (*Ben Assaker I., 2009*), (*Illaik A., 2008*), (*Vial S., 2005*).

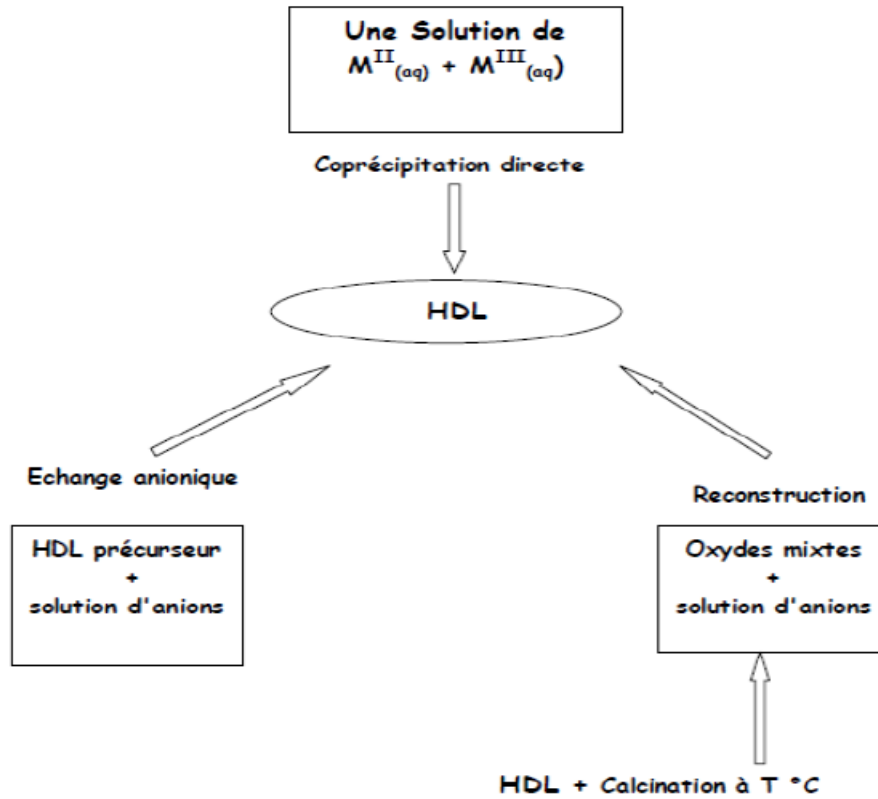


Figure III.3. Méthodes de synthèse usuelles des HDL

### III.8. Techniques de caractérisation des HDL

Les propriétés texturales et structurales des matériaux pouvant renseigner sur les feuillettes et/ou sur l'espace inter-lamellaire. Pour cela, diverses techniques ont été combinées pour la caractérisation. Parmi les différentes techniques physico-chimiques utilisées sont : la diffraction par rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la technique de mesure de la surface spécifique (BET).

#### III.8.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains (*Bahlouli N., 2016*).

L'analyse par diffraction des rayons X des matériaux de type HDL naturels ou synthétiques est effectuée essentiellement sur poudre ; la diffraction des rayons X par ces poudres est un outil de premier ordre, puisqu'à partir d'un diagramme de diffraction X (diffractogramme), on peut mener à bien nos investigations et exploiter les résultats expérimentaux. L'identification des phases HDL à partir des diagrammes de DRX se fait par comparaison avec les fichiers A.S.T.M (American Society of Testing Materials).

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (*Bahlouli N., 2016*).

### III.8.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectrométrie infrarouge fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique ou les vibrations dans un composé inorganique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). L'infrarouge est surtout utilisé en analyse qualitative. Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels ainsi que certaines bandes caractéristiques dans les composés à base d'oxydes ou type HDL. L'IRTF qui met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et le rayonnement électromagnétique peut être utilisée dans la caractérisation des HDL. Elle est simple et rapide comme technique. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  (*Bahlouli N., 2016*).

### III.8.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est principalement utilisée pour étudier les propriétés morphologiques des HDL (forme et taille des particules). En général, les cristallites HDL ont une morphologie hexagonale, mais d'autres formes peuvent être rencontrées comme des particules fibreuses, sphériques, en bâtons ou encore en « fleurs ». Les conditions de synthèse et de traitement hydrothermal peuvent moduler la forme et la taille des particules (*Di Bitetto A., 2017*).

#### III.8.4. Méthode de Brunauer Emmett Teller (BET)

Cette méthode permet la mesure de la surface spécifique d'un solide, résultant des interactions de ce solide avec un gaz de pression connue, à volume constant, c'est la superficie réelle de la surface d'un objet par opposition à sa surface apparente. Cela a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces, comme l'adsorption, l'absorption ou les échanges de chaleur. Grâce à la méthode BET de Brunauer Emmett Teller, il est possible de remonter à une quantité de matière adsorbée sur une surface dans le volume de la monocouche. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) constitue un modèle de représentation de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide. Cette adsorption physique d'un gaz sur toute la surface exposée d'une matière, avec le remplissage de ses pores, est appelée physisorption. Ce phénomène permet de mesurer la surface totale et de déterminer la taille des pores dans les matières nano-poreuses, microporeuses et méso-poreuses (*Djebbi M. A., 2017*).

#### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires ; au tant qu'adsorbants efficace des colorants.

Le chapitre suivant, expose l'élaboration et la caractérisation par DRX et par TRTF des matériaux HDL à base de magnésium, de cuivre et l'aluminium et de leurs produits de calcinations à 350°C pendant 6 heures.



**Chapitre IV**

**Synthèse et caractérisation**

**des hydroxydes doubles**

**lamellaires**



## 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 Magnésium, Cuivre et d'Aluminium pour obtenir des phases hydroxydes notées (X ou Y)<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> ou XYAl-CO<sub>3</sub> avec un rapport molaire R = 2 et leurs produits de calcination à température T<sub>cal</sub> = 350°C notés (X ou Y)<sub>2</sub>Al-350 ou XYAl-350.

#### IV.1. Synthèse des phases HDL de type Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub>, MgCuAl-CO<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> et de leurs produits de calcination Mg<sub>2</sub>Al-350, MgCuAl-350 et Cu<sub>2</sub>Al-350

Plusieurs méthodes de synthèse sont disponibles pour la préparation des HDL (la coprécipitation à pH constant (*Tzompantzi F. et al., 2014*), l'échange anionique (*Zhang L. et al., 2014*), la synthèse par voie sol-gel (*Ghasemi A. et M. M., 2014*), la croissance hydrothermale (*Sarkarat et al., 2013*), la méthode urée (*Liu J. et al., 2014*) et la synthèse électrochimique (*Nejati K. et Z. K. A., 2014*).

Cependant, il apparaît que la co-précipitation est la technique la mieux adaptée et la plus simple pour préparer de grandes quantités d'HDL avec très peu de contraintes expérimentales. Pour nos travaux, ce mode de synthèse a été retenu. Afin d'obtenir des structures pures de type hydrotalcite, les proportions en anions et en cations doivent globalement répondre aux conditions suivantes (*Cavani F. et al., 1991*) :

$$0.2 \leq \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}} \leq 0.4$$

$$\frac{1}{n} \leq \frac{A^{n-}}{M^{III}} \leq 1$$

L'anion de compensation introduit dans l'HDL doit être l'espèce majoritaire dans les solutions de réactifs (afin que son insertion dans le domaine inter-lamellaire soit optimale) et doit avoir une grande affinité avec le composé lamellaire. De plus, les plus grandes précautions doivent être prises afin d'éviter que les anions des solutions métalliques ne contaminent les HDL élaborés pour lesquels les anions de compensation soient des ions carbonates. La synthèse d'HDL devient particulièrement critique lorsque l'anion de compensation n'est pas  $\text{CO}_3^{2-}$ . En effet, le dioxyde de carbone de l'air ambiant peut très facilement s'insérer dans la structure du fait de son fort pouvoir oxydant (*Cavani et al., 1991*).

#### IV.1.1. Produits utilisés

- Les produits de départ utilisés dans la synthèse de ces matériaux sont :
- Nitrates de Magnésium  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (256.41, Biochem, 99%).
- Sulfates de Cuivre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (249.69, Honeywell, 99%).
- Chlorure d'Aluminium  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (241.43, Honeywell, 99%).
- Hydroxyde de Sodium  $\text{NaOH}$  (40, Sigma-Aldrich, 100%).
- Carbonates de Sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (105.99, Biochem, 99,5%).

#### IV.1.2. Conditions de synthèse

Lors de la préparation des phases  $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ ,  $\text{MgCuAl-CO}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$ , les paramètres suivants ont été respectés :

- Rapport molaire est égal à 2.
- pH de la solution compris entre 9,8 et 10.
- Agitation vigoureuse continue.
- Température ambiante.
- Température de séchage  $80^\circ\text{C}$  pendant 20 h.

#### IV.1.3. Préparation des phases HDL non calcinées

##### a) Préparation de la phase HDL $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$

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 à une solution de sels correspondants aux cations pris en proportion adéquate. (Armor J.N. et al., 1996) et (Kruissink E.C. et al., 1979).

Une solution contenant du carbonate de sodium et de l'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ) a été préparée, puis mélangée avec un volume de 200 mL d'une solution de sels minéraux, en dissolvant des quantités appropriées de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans d'eau distillée, goutte à goutte ajoutée à la solution précédente, sous agitation jusqu'à ce qu'un gel dense se forme.

Hydroxyde de sodium agit comme un tampon de la suspension, afin d'éviter des différences de pH excessives au début de la synthèse. Le pH de la coprécipitation a été déterminé à  $10 \pm 0,2$ .

#### b) Préparation de la phase HDL MgCuAl- $\text{CO}_3$

Une solution de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  a été préparée en dissolvant des quantités appropriées de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 200 mL d'eau distillée, goutte à goutte ajoutée à la solution du mélange  $\text{NaOH}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (à température ambiante et  $\text{pH} = 10 \pm 0,2$ ), sous agitation jusqu'à ce qu'un gel dense se forme.

#### c) Préparation de la phase HDL $\text{Cu}_2\text{Al-}\text{CO}_3$

Une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  a été préparée en dissolvant des quantités appropriées de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 200 mL d'eau distillée, goutte à goutte ajoutée à la solution du mélange  $\text{NaOH}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (à température ambiante et  $\text{pH} = 10 \pm 0,2$ ), sous agitation jusqu'à ce qu'un gel dense se forme.

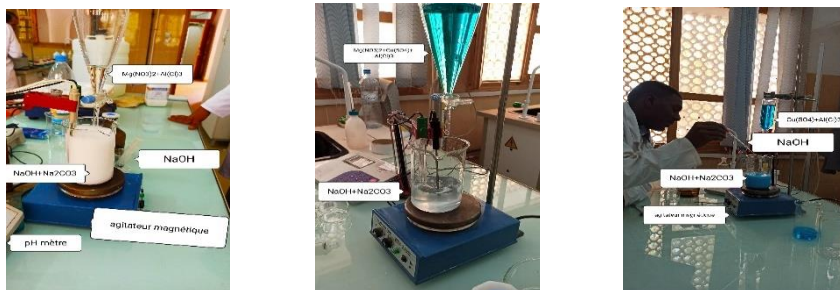


Figure IV.1. Montage permettant la synthèse de HDL par co-précipitation à pH constant

Le gel formé à la fin de la co-précipitation a été transvasé dans un flacon hermétique en verre et placé dans une étuve à 70°C pendant 18 h pour subir un traitement hydrothermal.

Le produit a ensuite été récupéré après plusieurs cycles de centrifugation et de lavage par l'eau distillée (6 fois), puis a été séché à 80°C pendant 20 heures et broyé jusqu'à obtention d'une poudre (Voir Figure IV.2), qui a été déterminée et caractérisée par diffraction de rayonnement X (DRX) et par spectroscopie infrarouge (IRTF).



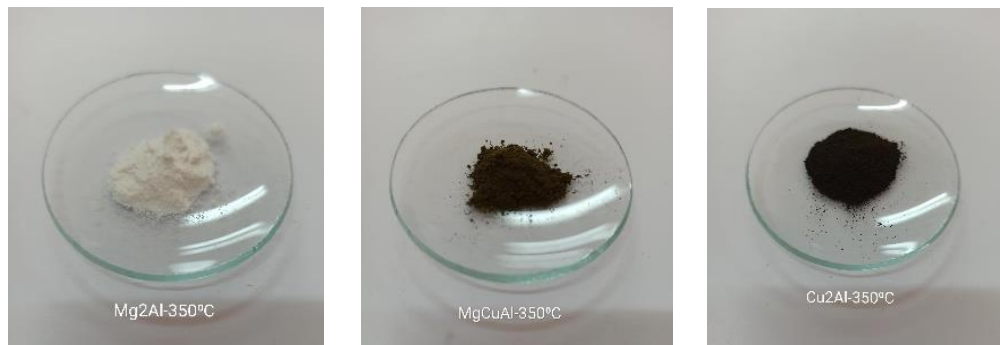
**Figure IV.2. Aspect de poudre des phases HDL non calcinées**

**(a)  $Mg_2Al-CO_3$ , (b)  $MgCuAl-CO_3$  et (c)  $Cu_2Al-CO_3$**

#### **IV.1.4. Préparation des phases HDL calcinées**

La calcination des HDL précurseurs provoque une déshydratation (perte des molécules d'eau interstitielles) et une perte des anions de compensation. Les oxydes mixtes ainsi produits ont l'avantage d'être stables thermiquement, d'avoir des surfaces spécifiques importantes et de présenter une répartition homogène des cations métalliques à la surface.

Les phases HDL synthétisées auparavant ont été calcinées à 350°C pendant 6 heures avec une vitesse de chauffage de 1°C/min. Les résultats étaient comme indiqué dans la figure IV.3 suivante :



**Figure IV.3. Aspect de poudre des phases HDL calcinées à 350°C pendant 6 h**

**(a)  $Mg_2Al-350$ , (b)  $MgCuAl-350$  et (c)  $Cu_2Al-350$**

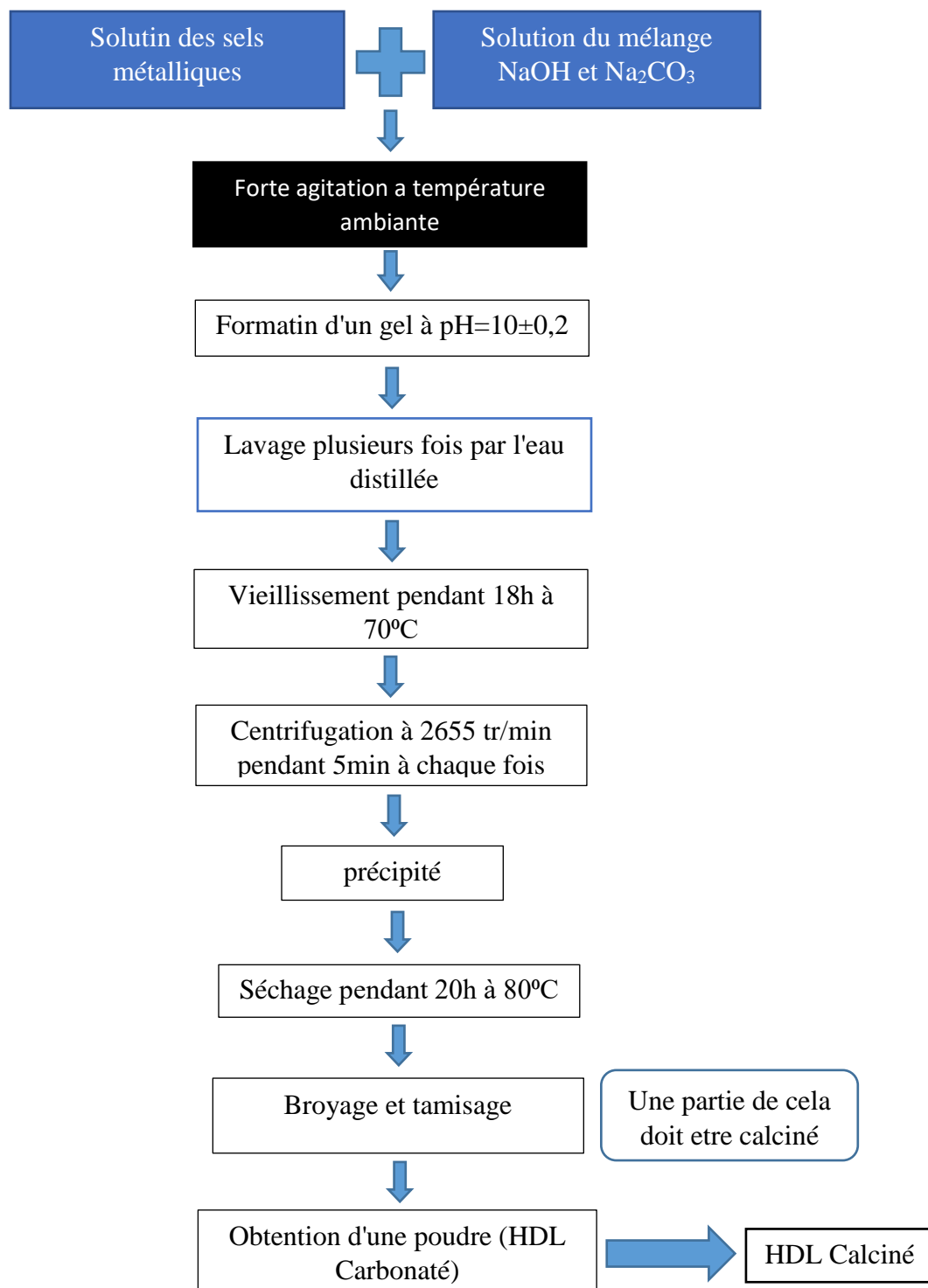


Figure IV.4. Protocole de synthèse des adsorbants type HDL (carbonaté et calciné)



## IV.2. Caractérisation des phases HDL et de leurs produits de calcination

### IV.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

#### a) Caractérisation par DRX des phases carbonatées $Mg_2Al-CO_3$ , $MgCuAl-CO_3$ et $Cu_2Al-CO_3$

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 structurels 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 (*Radji G., 2015*).

Dans cette partie, nous avons assuré seulement la formation de la phase attendue avec la structure cristallographique correspondante (analyse qualitative) ; pour chaque échantillon, nous pouvons préciser ainsi ses paramètres de maille. Pour cela, la connaissance des positions des raies de diffraction en fonction de l'angle  $2\theta$  est suffisante et permet d'attribuer à chaque réflexion un triplet d'indice de Miller  $hkl$  caractéristique du plan diffracté. Les paramètres de maille sont ensuite déduits de l'indexation automatique des raies affinées par la méthode dite des moindres carrés. Pour les HDL, le paramètre  $c$  est déduit de la position de la raie (003) tandis que le paramètre  $a$  découle de la position de la raie (110).

Les diffractogrammes des rayons X des différentes phases  $Mg_2Al-CO_3$ ,  $MgCuAl-CO_3$  et  $Cu_2Al-CO_3$  sont représentés sur les figures (IV.5), (IV.6), (IV.7) et (IV.8).

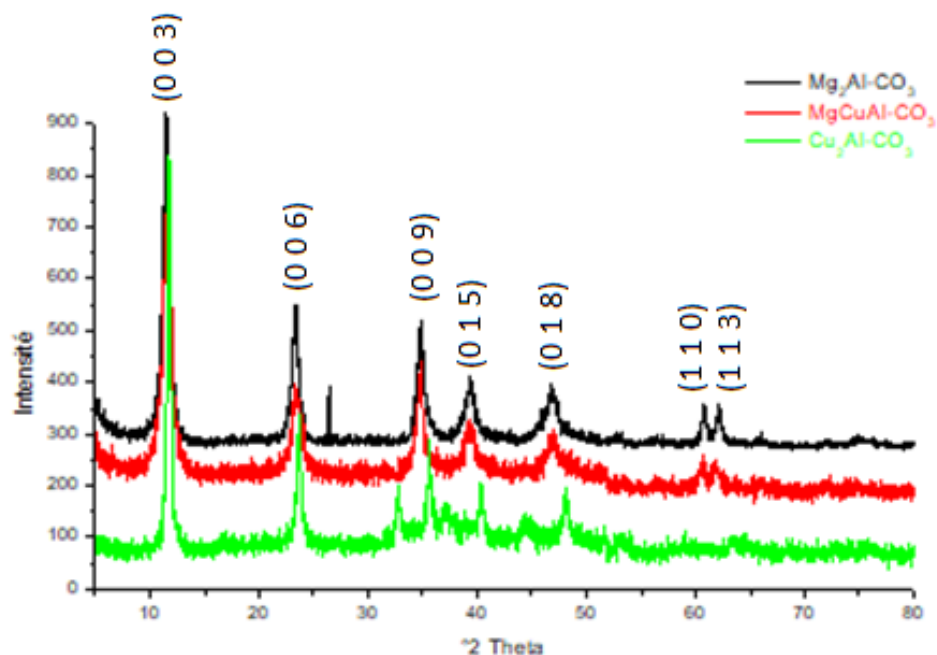


Figure IV.5: Diffractogrammes des rayons X des phases HDL non calcinées

L'allure générale des diffractogrammes des rayons X des trois phases non calcinées est typique des composés de type hydrotalcite (*Crivello M. et al., 2007*) et (*Frost R. et al., 2009*). En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de  $2\theta$ ,  $2\theta = 11^\circ$ ,  $23^\circ$  et  $35^\circ$  sont attribués à la diffraction des plans basaux (003), (006) et (009) et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

Cependant pour la phase  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$ , l'apparition de nouvelles raies ont été observées situées vers  $2\theta = 32^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $44^\circ$  et  $48^\circ$  caractéristiques de phases de type malachite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$  et d'autres raies situées vers  $2\theta=37^\circ$  et  $40^\circ$  caractéristiques de phases de type gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Un mélange de phases existe donc pour ce composé dont le degré de pureté est affaibli, ces résultats ont été retrouvés également par S. Britto (*Britto S. et al., 2009*).

La première réflexion (003) est caractéristique de l'empilement successif des couches suivant l'axe  $c$ . Le paramètre de maille  $c$  est calculé de manière assez simple puisqu'il est égal à  $3c'$  ( $c'$  correspondant à la somme de l'épaisseur d'une couche de brucite (4,8 Å) et du domaine inter-lamellaire de près de 2,82 Å pour les anions carbonates, soit la distance inter-

réticulaire des plans de la famille (003). Le paramètre de maille  $c$  a été calculé à partir de la position du premier pic basal selon  $c=3d_{(003)}$ .

Le premier pic du doublet de près de  $2\theta=60^\circ$  est due à la diffraction des plans (110), cette réflexion est indépendante du type d'empilement des couches et est utilisée pour calculer le paramètre de maille  $a$  (Cavani F. et al., 1991). Le paramètre  $a$  correspond à la distance entre les cations voisins au sein d'une couche de type brucite et est défini à partir de la distance réticulaire  $d_{(110)}$  ( $a=2 \times d_{(110)}$ ). Ainsi, un changement de cation entraînent une évolution du paramètre  $a$  (Å).

Les valeurs calculées de  $c$  et de  $a$  pour nos phases HDL non calcinées sont données dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1. Les paramètres de maille pour les phases HDL non calcinées**

La phase HDL	Les paramètres de maille (Å)	
	$c$	$a$
Mg <sub>2</sub> Al-CO <sub>3</sub>	22,5486	3,0452
MgCuAl-CO <sub>3</sub>	22,9512	3,0630
Cu <sub>2</sub> Al-CO <sub>3</sub>	22,5375	3,1318

Etant donné que le rapport  $M^{II}/Al^{3+}$  dans toutes les phases est identique, une légère variation du paramètre  $c$  est prévisible, la valeur moyenne de  $d_{(003)}$  pour les phases HDL non calcinées est 7,5597 Å.

L'augmentation en passant de la phase Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> à Cu<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> de la taille du doublet au voisinage de  $2\theta=60^\circ$  est logique, car le rayon ionique de Mg<sup>2+</sup> (65 pm) est inférieur à celui de Cu<sup>2+</sup> (69 pm) ; ce phénomène entraîne une augmentation du paramètre  $a$ .

#### **b) Caractérisation par DRX des phases calcinées Mg<sub>2</sub>Al-350, MgCuAl-350 et Cu<sub>2</sub>Al-350**

Les diffractogrammes des rayons X enregistrés pour les phases calcinées Mg<sub>2</sub>Al-350, MgCuAl-350 et Cu<sub>2</sub>Al-350 sont présentés sur les figures IV.6, IV.7 et IV.8.

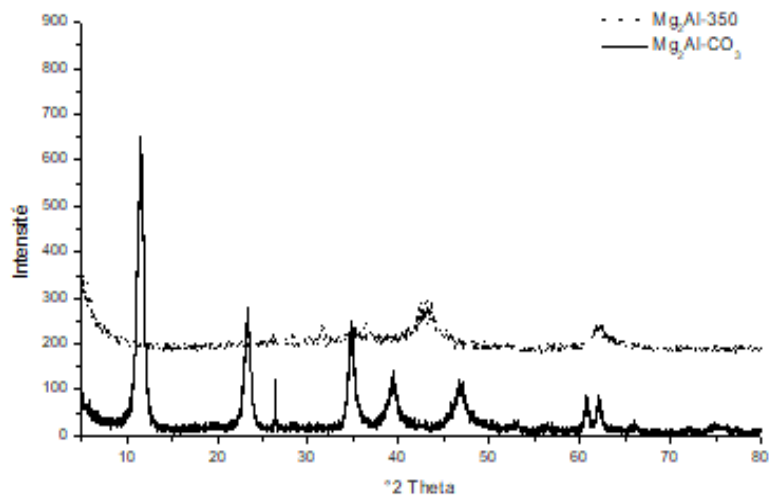


Figure IV.6. Diffractogrammes des rayons X des phases carbonatée Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> et calcinée Mg<sub>2</sub>Al-350

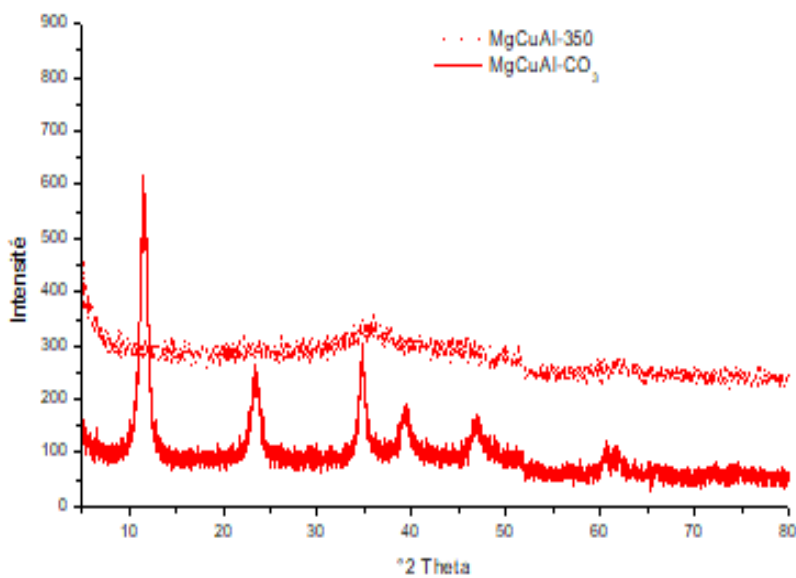
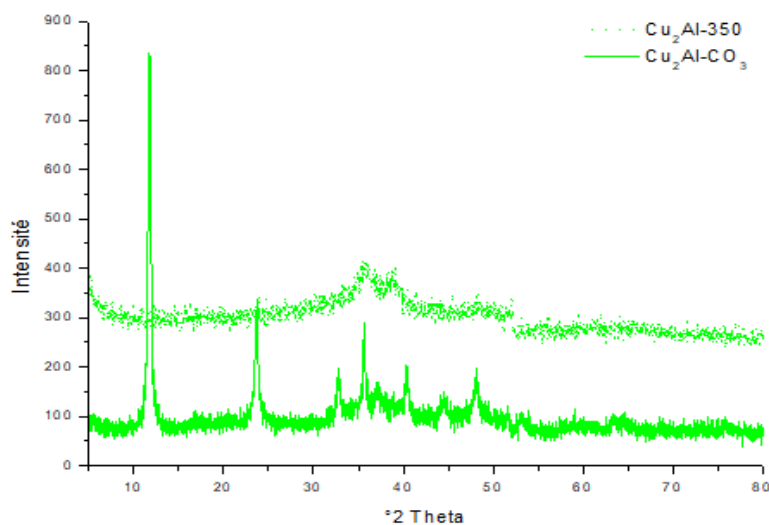


Figure IV.7. Diffractogrammes des rayons X des phases carbonatée MgCuAl-CO<sub>3</sub> et calcinée MgCuAl-350



**Figure IV.8. Diffractogrammes des rayons X des phases carbonatée  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$  et calcinée  $\text{Cu}_2\text{Al-350}$**

En comparant le diffractogramme RX des phases calcinées à celle des phases carbonatées, l'apparition de plusieurs pics non attribués aux hydroxaltes ont été observés, ce qui traduit la destruction de la structure lamellaire.

Nous pouvons remarquer l'apparition de plusieurs pics non attribués aux hydroxaltes, ce qui traduit la destruction de la structure lamellaire. Ce comportement s'explique par le départ de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  inter-foliaire et des anions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  lors du traitement thermique. Les larges raies observées sont caractéristiques de composés faiblement cristallisés.

#### **IV.2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)**

Une autre technique de caractérisation structurale telle que l'infrarouge (IR) permet de mettre en évidence la présence de l'entité anionique intercalée dans l'espace interfeuille ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice HDL.

a) Caractérisation par IRTF des phases carbonatées  $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ ,  $\text{MgCuAl-CO}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$

Le figure IV.9 présentent le spectre infrarouge figure en réflexion diffuse sur les phases  $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ ,  $\text{MgCuAl-CO}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$  :

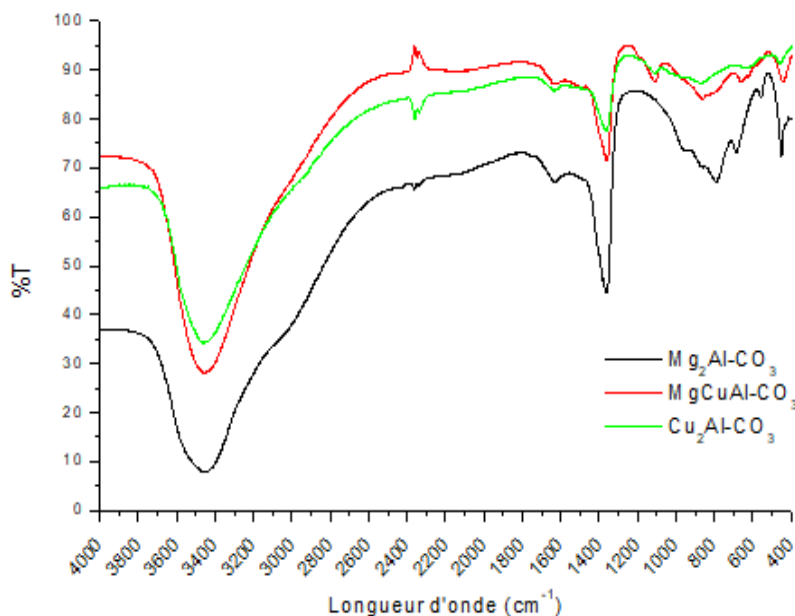
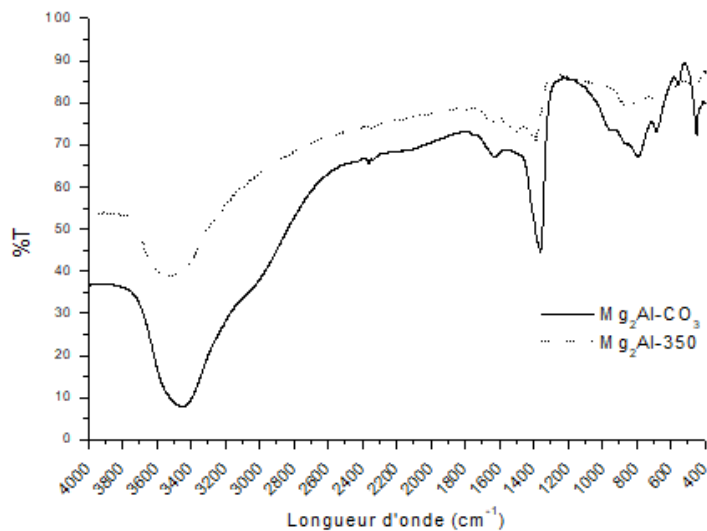


Figure IV.9. Spectres infrarouges des phases non calcinées  $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ ,  $\text{MgCuAl-CO}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$

Les spectres d'absorption infrarouges des HDL sont présentés sur la figure IV.9. L'allure générale des spectres obtenus est commune à toutes les phases de type HDL et les résultats sont en conformité avec ceux donnés dans la littérature (*Inacio J. et al., 2000*). On mentionne une bande large et intense vers  $3470\text{ cm}^{-1}$ , correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles  $\nu(\text{OH})$  liés à  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  et  $\text{Al}^{+3}$  dans les feuillettes et à l'eau inter-lamellaire absorbée, une bande d'adsorption à  $1350\text{ cm}^{-1}$  correspond aux anions carbonate intercalés  $\text{CO}_3^{-2}$ . La série de bandes apparaissant entre  $900\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond à des fréquence d'élongation des liaisons M-O et aux vibrations de valence M-O-M' formant les couches des HDL (*Taviot-Guého C. et al., 2013*).

**b) Caractérisation par IRTF des phases calcinées  $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  et  $Cu_2Al-350$** 

Les spectres IRTF des phases calcinées  $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  et  $Cu_2Al-350$  sont représentés sur la figure IV.10, IV.11 et IV.12 suivantes :



**Figure IV.10. Spectres infrarouges des phases carbonatée  $Mg_2Al-CO_3$  et calcinée  $Mg_2Al-350$**



**Figure IV.11. Spectres infrarouges des phases carbonatée  $MgCuAl-CO_3$  et calcinée  $MgCuAl-350$**



**Figure IV.12. Spectres infrarouges des phases carbonatée  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$  et calcinée  $\text{Cu}_2\text{Al-350}$**

Les spectres infrarouges des phases calcinées montrent une intensité relativement faible des bandes d'absorption caractéristiques des molécules d'eau (à environ  $3400\text{ cm}^{-1}$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$ ). La faible intensité de cette gamme, par rapport à celle observée en phase d'initiation, indique que les ions carbonates sont absorbés à la surface des granulés de la phase calcinée, et la présence de ces derniers serait due à une contamination par  $\text{CO}_2$  atmosphérique (Cavani F. et al., 1991).

### Conclusion

L'élaboration des HDL à base de magnésium, du cuivre et d'aluminium a été faite par la méthode de co-précipitation à pH constant, la caractérisation par DRX des phases HDL non calcinés montre que tous les diffractogrammes des RX sont identiques à celle de hydrotalcite. La calcination à  $350^\circ\text{C}$  pendant 6 h des phases non calcinées conduit à la formation des oxydes mixtes ayant un caractère d'effet mémoire.

Ces matériaux (calcinés et non calcinés) ont été appliqués pour la décoloration des eaux contiennent du Jaune Titan, les résultats obtenus sont exposés au chapitre V suivant.



**Chapitre V**

**Effet de la composition**

**des HDL sur l'adsorption**

**du Jaune Titan**

## Chapitre V

### Effet de la composition des HDL sur l'adsorption du Jaune Titan

#### Introduction

L'étude de l'adsorption d'un colorant synthétique par des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) obtenus par la méthode de coprécipitation (chapitre IV), se résume en ces points :

- Etude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption tels que la masse d'adsorbant, le temps de contact, le pH initial de la solution et la température du milieu réactionnel.
- Etablissement et modélisation des isothermes d'adsorption.
- Etude de la cinétique d'adsorption par l'application du modèle pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.
- Etude de l'influence de la calcination sur l'adsorption du Jaune Titan (JT).
- Etude de l'influence de la composition des HDL sur l'adsorption du JT.

#### V.1. Choix d'adsorbants

Les adsorbants utilisés dans cette étude sont des phases HDL à base de Mg, Cu et Al, notées  $Mg_2Al-CO_3$ ,  $MgCuAl-CO_3$  et  $Cu_2Al-CO_3$  avec un rapport molaire égale à 2 et leurs produits de calcination à 350°C pendant 6 heures notés  $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  et  $Cu_2Al-350$ .

#### V.2. 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 Jaune titan (JT), appelé aussi Clayton Yellow, appartient à la famille des azoïques car il est caractérisé par la fonction azoïque  $-N=N-$  (Hamouda S., 2016). La structure développée du JT est donnée par la figure V.1

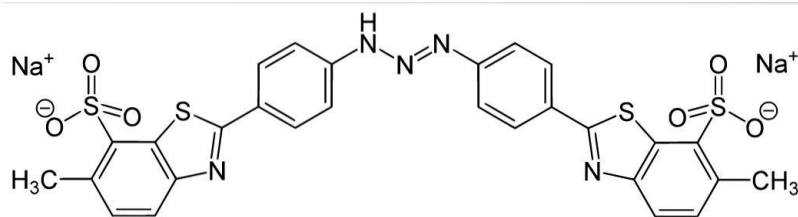


Figure V.1. Structure développée du Jaune Titan (JT)

Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présente un intérêt scientifique majeur. Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels (Mansour H., et al 2011).

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

Tableau V.1. Les spécifications clés (PubChem, 2016)

Caractéristiques	Jaune Titan
Formule Générale	$C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$
Masse molaire	$695,73 \text{ g.mol}^{-1}$
Masse volumique en vrac	$310 \text{ kg.m}^{-3}$
Point de fusion	$>300^\circ\text{C}$ (decomposition)
Solubilité	$29 \text{ g.L}^{-1}$
Synonymes	Thiazole Yellow Clayton Yellow Naphthamine G

### V.3. Technique d'analyse

La spectrométrie ultraviolet et visible (UV/Visible) est largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps dans le domaine du visible. Les mesures reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution. L'origine de cette loi remonte aux travaux du

mathématicien français Lambert qui avait, au XVIIIe siècle, défini les bases de la photométrie. Par la suite Beer, physicien allemand du XIXe siècle, a posé une loi qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante. Il en est résulté la loi de Beer et Lambert présentée ici sous sa forme actuelle :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

$A$  désigne l'absorbance, paramètre optique sans dimension, accessible au moyen du spectrophotomètre,  $l$  est l'épaisseur (en cm) de la solution traversée,  $C$  est la concentration molaire et  $\varepsilon$  est le coefficient d'absorption molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda$  à laquelle on fait la mesure. Ce coefficient, (également appelé coefficient d'absorbance) propre au composé analysé, dépend en outre de la température et du solvant. Généralement sa valeur est repérée pour la seule longueur d'onde du maximum d'absorption (*Rouessac F. et al., 2004*).

Cette loi, qui ne concerne que la fraction de la lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes (*Rouessac F. et al., 2004*) :

- la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- les concentrations doivent être faibles ;
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques ;
- le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

Quand, pour un dosage, on se contente de mesurer l'absorbance à une seule longueur d'onde, on choisit, en général, celle qui correspond au maximum d'absorption (*Rouessac F. et al., 2004*).

### V.3.1. Détermination de la longueur d'onde maximale

Un balayage spectral de longueurs d'onde entre 350 et 500 nm de solutions de colorant du JT aux différents pH de la solution a été fait pour déterminer la longueur d'onde maximale (Voir Figure V.2).

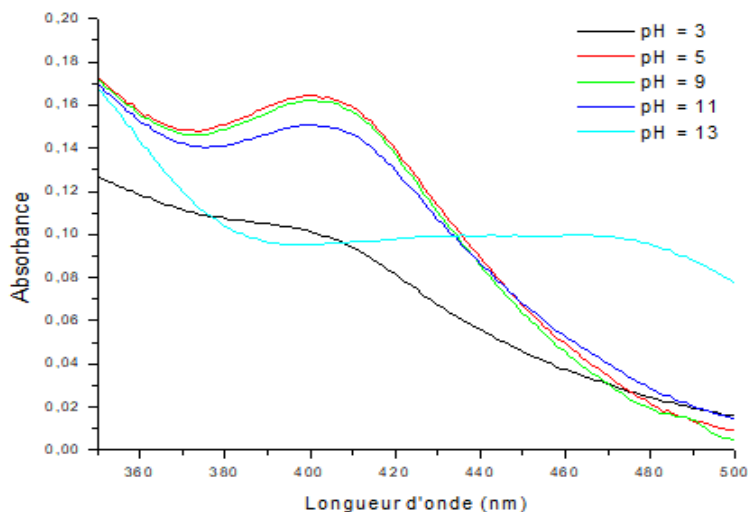


Figure V.2. Balayage du Jaune Titan

### V.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La valeur de la longueur d'onde maximale mesurée est  $\lambda_{max} = 402$  nm pour le Jaune Titan (JT). A cette dernière valeur, une courbe d'étalonnage a été établie, représentant l'absorbance en fonction de la concentration des solutions aqueuses de JT, allant de 0 à 10  $\text{mg.L}^{-1}$ . Cette droite d'étalonnage obéissent à la *loi de Beer-Lambert* avec un coefficient de détermination  $R^2$  proche de 1 (Voir Figure V.3).

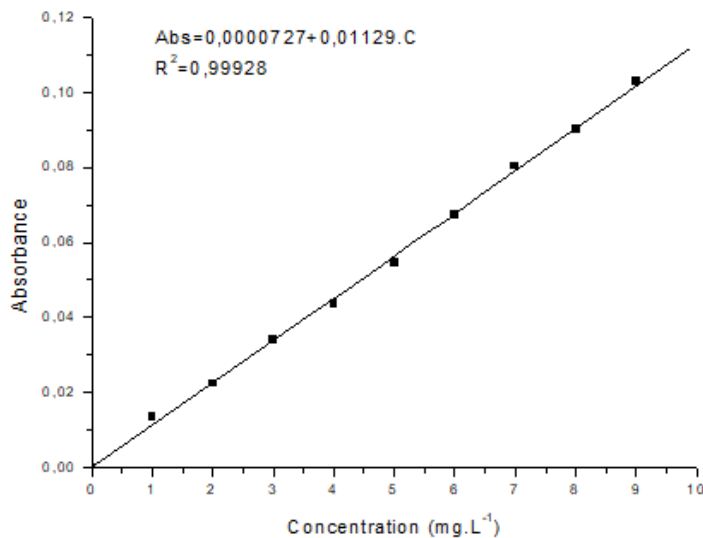


Figure V.3. Courbe d'étalonnage du Jaune Titan

#### V.4. Concentrations résiduelles ( $C_e$ ) et quantités adsorbées ( $Q$ )

Pour obtenir la concentration résiduelle de la solution (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ), à partir de la courbe d'étalonnage (Figure V.3). La quantité adsorbée est exprimée en milligrammes de soluté par gramme de solide adsorbé et est donnée par la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m}$$

Avec :

$Q$  : représente la quantité de polluant par unité de masse d'HDL (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$C_i$  : représente la concentration initiale (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$C_e$  : représente la concentration résiduelle à l'équilibre (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

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

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

#### V.5. Facteurs influençant l'adsorption du JT par les HDL

Dans cette étude nous avons varié plusieurs paramètres influençant l'adsorption tels que la masse de l'adsorbant, le temps du contact, le pH initial de la solution et la température du milieu réactionnel et voir leur influence sur l'adsorption du JT.

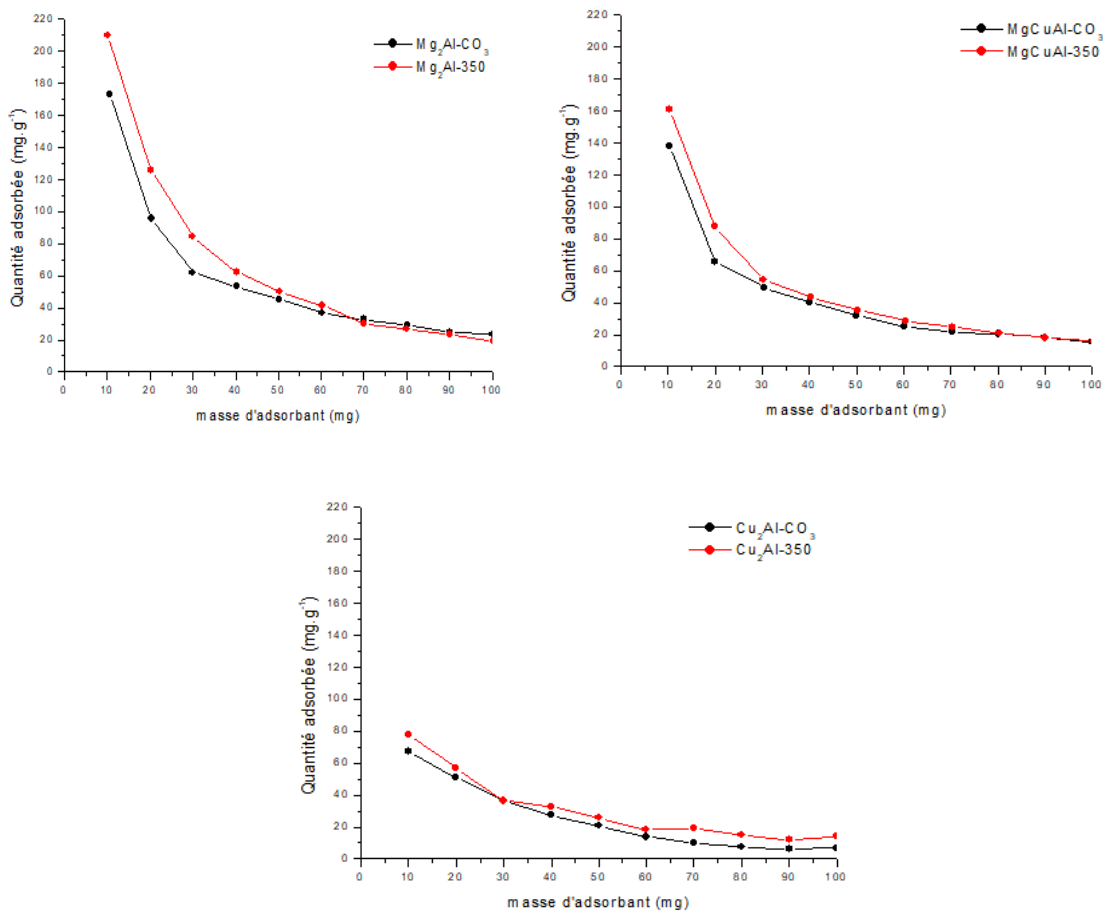
##### V.5.1. Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du Jaune Titan

Afin d'étudier l'effet de la masse d'adsorbants, différentes quantités comprises entre 10 et 100 mg des HDL pour chaque phase non calcinée ( $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ ,  $\text{MgCuAl-CO}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$ ) et calcinée ( $\text{Mg}_2\text{Al-350}$ ,  $\text{MgCuAl-350}$  et  $\text{Cu}_2\text{Al-350}$ ) ont été introduites dans des flacons contenant un volume de 20 mL d'une solution de colorant de concentration initiale  $C_i$  est égale à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  et à la température ambiante et pH de la solution.

Après agitation et centrifugation, les surnageant, ont été analysés par spectrométrie UV/Visible à la longueur d'onde maximale du JT, ont donnés les résultats reportés sur les figures V.4 et V.5.

Les résultats présentés sur la figure V.4 montrent que pour chaque phase (non calcinée et calcinée), la quantité adsorbée  $Q$  (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) décroît lorsque la masse de l'adsorbant

augmente jusqu'à une valeur limite  $m_{opt}$ . Après cette valeur, la quantité adsorbée 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  $\text{CuAl-CO}_3$  et  $\text{CuAl-500}$  (Kefif F. et al., 2019).



**Figure V.4. Effet de la calcination sur la fixation du JT (variation de la masse)**

(a)  $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$  et  $\text{Mg}_2\text{Al-350}$ , (b)  $\text{MgCuAl-CO}_3$  et  $\text{MgCuAl-350}$  et (c)  $\text{MgCuAl-CO}_3$  et  $\text{MgCuAl-350}$

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

La figure V.5 donne l'effet de la composition des phases HDL et de leurs produits de calcination sur la fixation du JT.

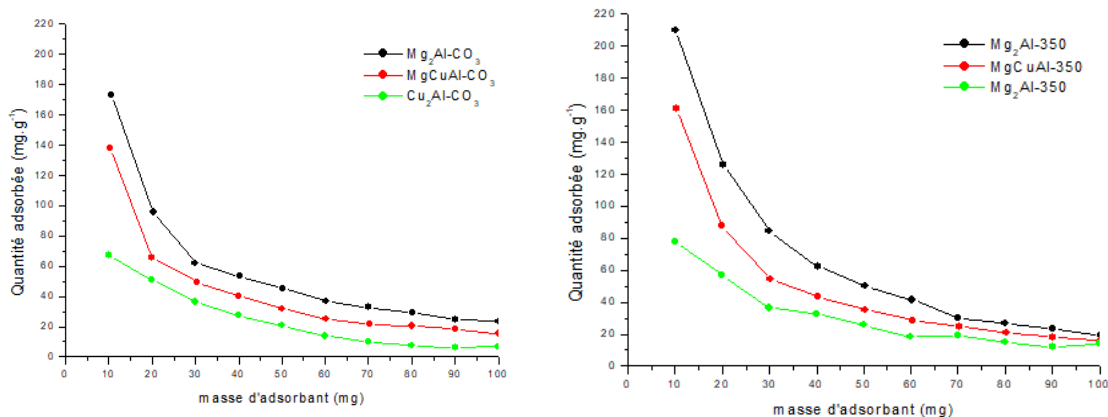


Figure V.5. Effet de la composition d’adsorbant sur la fixation du JT (variation de la masse)

(a)  $Mg_2Al-CO_3$ ,  $MgCuAl-CO_3$  et  $Cu_2Al-CO_3$ , (b)  $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  et  $Cu_2Al-350$

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

Les résultats présentés sur la figure V.5 montrent que pour chaque phase (non calcinée et calcinée), la quantité adsorbée  $Q$  (en  $mg.g^{-1}$ ) sur la phase  $Mg_2Al$  est supérieure à celle adsorbée sur les phases  $MgCuAl$  et  $Cu_2Al$  qui contient le cuivre, pour les différentes masses d’adsorbants.

Les valeurs calculées de la quantité adsorbée du JT de concentration initiale égale à  $100\text{ mg.L}^{-1}$  sur la même quantité (masse optimal) d’adsorbants non calcinés  $Mg_2Al-CO_3$ ,  $MgCuAl-CO_3$  et  $Cu_2Al-CO_3$  sont respectivement  $62,03$  ;  $49,36$  et  $36,19\text{ mg.g}^{-1}$  avec des rendement d’élimination de  $86,09\%$ ,  $71,82\%$  et  $56,72$  respectivement et  $84,53$  ;  $54,39$  et  $36,31\text{ mg.g}^{-1}$  sur la même quantité d’adsorbants calcinés  $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  et  $Cu_2Al-350$ , respectivement et avec des rendements d’élimination du JT de  $97,87\%$ ,  $77,87\%$  et  $56,91\%$  (Voir Tableau V.2).

Tableau V.2. Les valeurs de la quantité adsorbée du JT sur les différentes phases carbonatées et calcinées

		$m_{opt}$ (mg)	$Q$ ( $mg.g^{-1}$ )	$R$ (%)
Phases non calcinées	$Mg_2Al-CO_3$	30	62,03	86,09
	$MgCuAl-CO_3$	30	49,36	71,82
	$Cu_2Al-CO_3$	30	36,19	56,72
Phases calcinées	$Mg_2Al-350$	30	84,53	97,87
	$MgCuAl-350$	30	54,39	77,87
	$Cu_2Al-350$	30	36,31	56,91



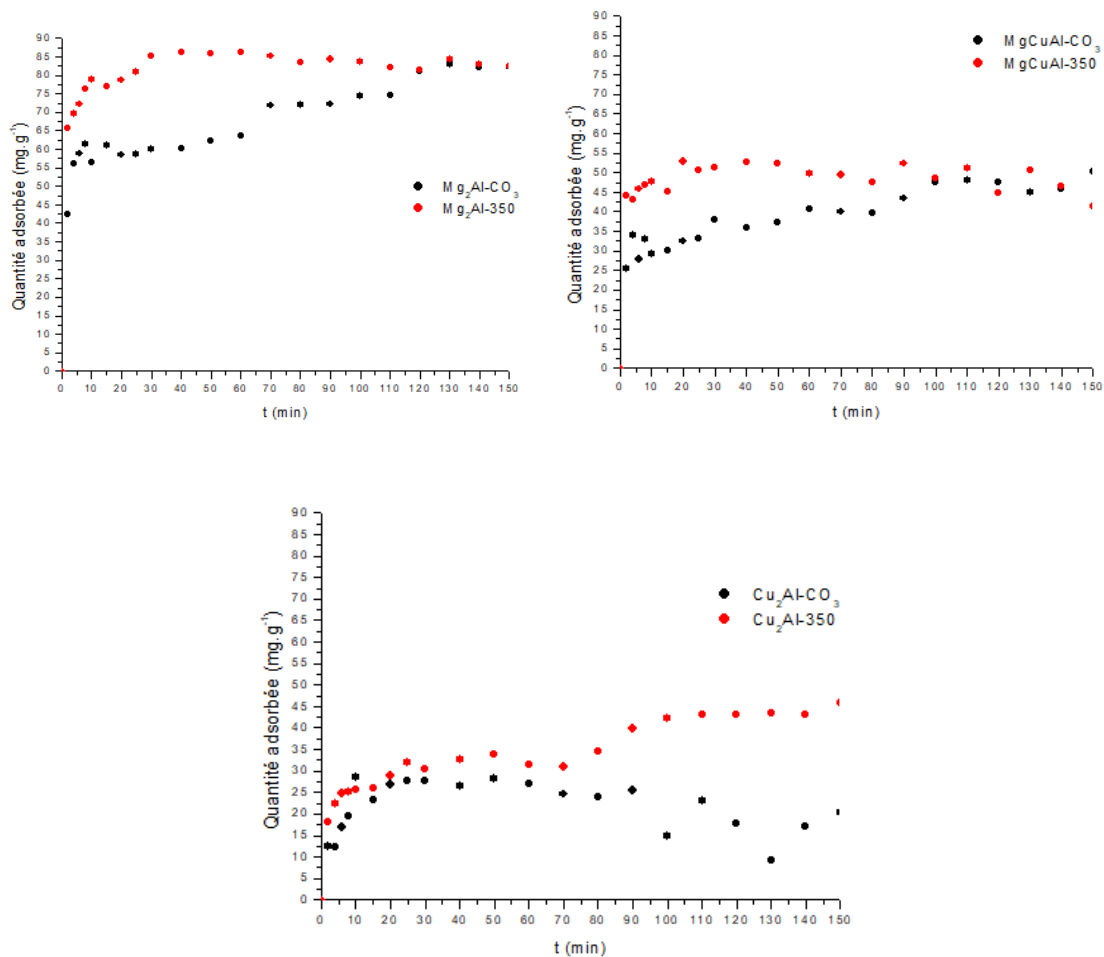
La phase  $Mg_2Al-CO_3$  et son produit de calcination  $Mg_2Al-350$  obtenus présentent une plus grande capacité d'adsorption par rapport aux phases  $MgCuAl-CO_3$  et  $Cu_2Al-CO_3$  et leurs produits de calcination élaborés, ce qui explique que la présence du cuivre influe sur l'adsorption du JT.

### V.5.2. Effet du temps de contact sur l'adsorption du Jaune Titan

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 300 mg des HDL pour chaque phase dans 200 mL de solution aqueuse de colorant Jaune Titan à concentration initiale de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Les mélanges sont mis sous agitation constante, pendant des durées de temps allant de 2 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 centrifugé pendant 5 minutes, des dilutions ont été effectuées, si c'est nécessaire. À chaque fois la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant a été mesurée à la longueur d'onde  $\lambda_{max} = 402 \text{ nm}$  pour le JT.

Les courbes de cinétique sont représentées sur les figures V.6 et V.7.

Les figures V.6 et V.7 donnent l'effet de la calcination et l'effet de la composition des HDL sur la fixation du JT en fonction du temps de contact, respectivement, et montrent que l'adsorption est rapide dès les premières minutes jusqu'au temps d'équilibre pour les deux phases (non calcinée et calcinée) et pour les trois compositions ( $Mg_2Al$ ,  $MgCuAl$  et  $Cu_2Al$ ), suivie d'une étape 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 JT a été influencée par le paramètre de temps ; les temps d'équilibre obtenus varient selon le matériau (non calciné ou calciné) et selon la composition de la phase HDL.



**Figure V.6. Effet de la calcination sur la fixation du JT (variation du temps du contact)**  
 (a) Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub> et Mg<sub>2</sub>Al-350, (b) MgCuAl-CO<sub>3</sub> et MgCuAl-350 et (c) MgCuAl-CO<sub>3</sub> et MgCuAl-350

$m = 300 \text{ mg}$  ;  $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V = 200 \text{ mL}$  ;  $T = \text{ambiante}$  ;  $pH = 6,2$  et  $t = \text{varié}$

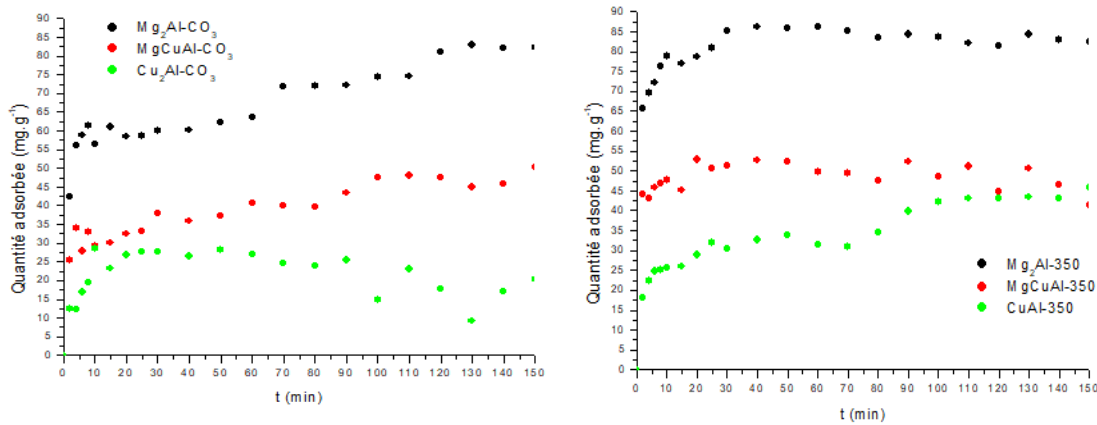


Figure V.7. Effet de la composition d'adsorbant sur la fixation du JT (variation du temps du contact)

(a) Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub>, MgCuAl-CO<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub>, (b) Mg<sub>2</sub>Al-350, MgCuAl-350 et Cu<sub>2</sub>Al-350

$m = 300 \text{ mg}$  ;  $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V = 200 \text{ mL}$  ;  $T = \text{ambiante}$  ;  $pH = 6,2$  et  $t = \text{varie}$

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme d'adsorption sont le modèle du pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre.

#### a) Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression est donnée par Lagergren (*Lagergren, S. K., 1898*) suivant :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 \cdot (Q_e - Q_t)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{K_1}{Q_e} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e}$$

Avec :

: représente la quantité d'adsorbant adsorbée à l'instant  $t$  (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

: représente la quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;

$K_1$ : représente la constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1 ;

$t$  : représente le temps de contact (en 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.

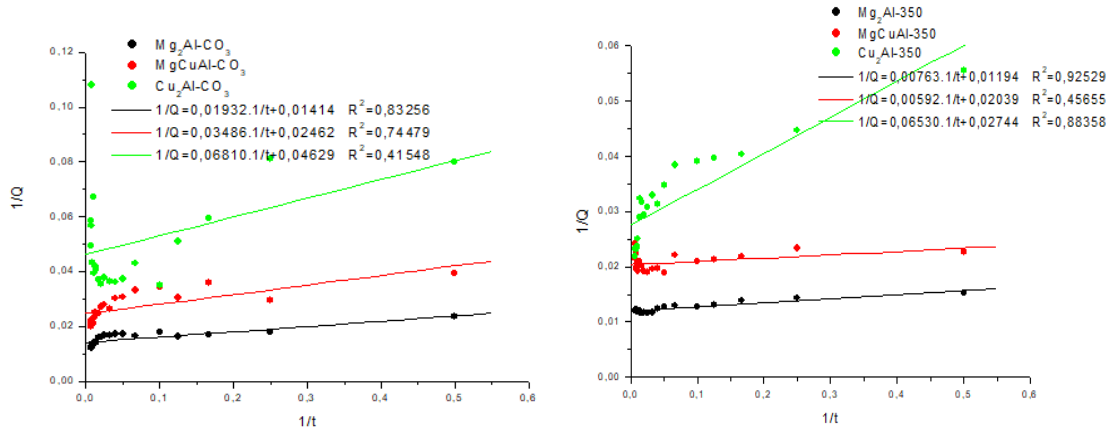


Figure V.8. Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre

**b) Modèle du pseudo-second ordre**

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est représenté par l'expression suivante (Ho Y. S. et M. G. 1998) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q - Q_t)^2$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e} + \frac{1}{Q_e} \cdot t$$

Avec :

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

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

$K_2$  : représente la constante de vitesse de réaction de second ordre ;

t : représente le temps de contact (en min).

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.7.

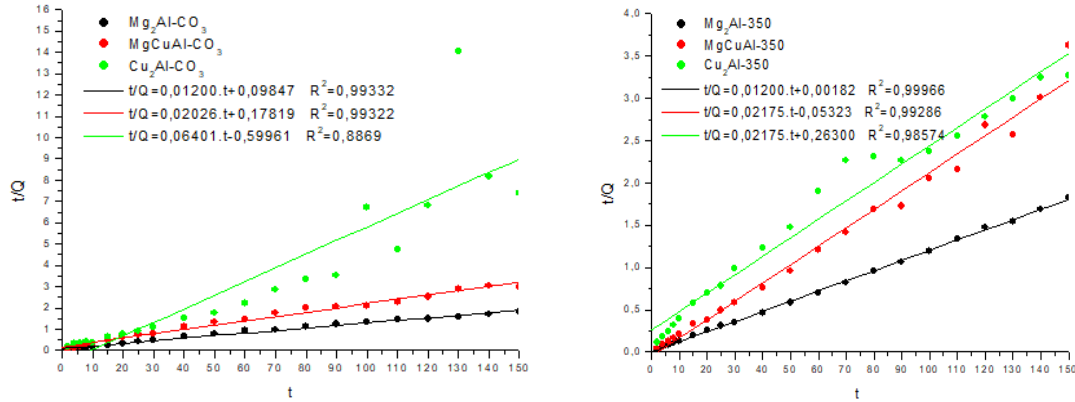


Figure V.9. Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre.

Les paramètres relatifs pour ces modèles d'adsorption sont récapitulés dans le tableau V.3 suivant:

Tableau V.3. Les paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du JT

		PPO			PSO		
		Q <sub>1</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>2</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
		(mg.g <sup>-1</sup> )			(mg.g <sup>-1</sup> )		
Phases non calcinées	Mg <sub>2</sub> Al-CO <sub>3</sub>	63,69	0,9808	0,83256	84,74	0,1136	<b>0,99332</b>
	MgCuAl-CO <sub>3</sub>	40,48	1,4089	0,74479	49,26	0,0962	<b>0,99322</b>
	Cu <sub>2</sub> Al-CO <sub>3</sub>	20,96	1,1761	0,41548	15,5	6,6666	<b>0,88690</b>
Phases calcinées	Mg <sub>2</sub> Al-350	84,03	0,6470	0,92529	83,33	0,4090	<b>0,99966</b>
	MgCuAl-350	49,01	0,2941	0,45655	45,87		<b>0,99286</b>
	Cu <sub>2</sub> Al-350	3,81	2,3759	0,88358	45,87	0,0811	<b>0,98574</b>

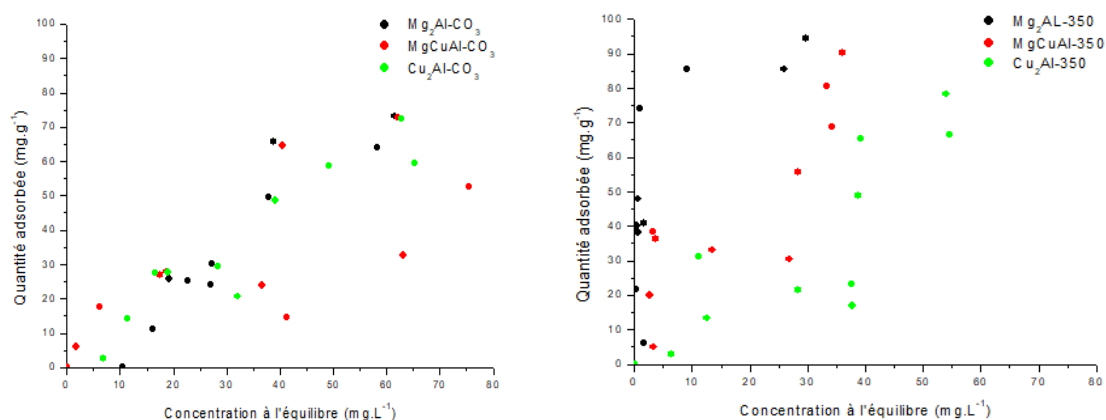
L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir des droites est rassemblé dans le tableau V.3. Ils montrent que les valeurs du coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) correspondant au modèle de deuxième ordre sont plus proches de la valeur « 1 » que celles du modèle de premier ordre (Wu F. C. et al., 2001). Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre. Ce modèle suppose que à l'étape limitant, l'adsorption est chimisorption qui implique des échanges d'électrons à l'interface solide-liquide (Choy J. H. et al., 2007) et (Leroux F. et al., 2001).

### V.5.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées par mise en suspension de  $m_{opt}$  (en mg) de matériau dans 20 mL de solution aqueuse de colorant aux concentrations allant de 20 à 200

mg.L<sup>-1</sup> pour le JT au même pH de la solution. Les suspensions ont été agitées pendant une heure à température ambiante afin que l'équilibre soit atteint, puis ont été centrifugées. Une dilution a été effectuée. Les surnageant ont été ensuite analysés par UV/Visible.

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité de polluant adsorbé ( $Q$ ) en fonction de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ).



**Figure V.10. Isothermes d'adsorption de JT sur les phases HDL non calcinées et calcinées (a) Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub>, MgCuAl-CO<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub>, (b) Mg<sub>2</sub>Al-350, MgCuAl-350 et Cu<sub>2</sub>Al-350**

*m = 30 mg ; C<sub>i</sub> = variée ; V = 20 mL ; T = ambiante ; pH = 6,2 et t = 1 h*

D'après l'allure des isothermes de fixation du JT sur les différentes phases selon la classification proposée par Giles et al. (Giles C.H. et al., 1960 ; Leroux F. et al., 2001), ces isothermes d'adsorption sont de type « L » dite de Langmuir indiquant une grande affinité entre l'adsorbé 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. 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 sont remarquablement supérieures à celles des quantités adsorbées par les phases non calcinées, cette différence de sorption observée entre les deux types de matériaux « non calcinés » 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 et par l'effet mémoire des matériaux calcinés.

La phases  $Mg_2Al-CO_3$  et son produit de calcination  $Mg_2Al-350$ , présentent une bonne efficacité de fixation du colorant pour des concentrations élevées.

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse de l'adsorbat 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 « Micrcpal Origin 6.0 », 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.

#### a) Isotherme de Langmuir

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation (*Suziki T. et K I., 1985*).

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_m K_L} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{Q_m}$$

En portant  $\frac{1}{Q_{ads}}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$  on obtient une droite de pente  $\frac{1}{K Q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{Q_m}$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $Q_m$  et  $K_L$ .

Avec :

$Q_m$  : représente la quantité d'adsorbat maximale qui recouvre une monocouche sur la surface d'un adsorbant (en  $mg \cdot g^{-1}$ ) ;

$Q$  : représente la quantité adsorbée par gramme du solide (en  $mg \cdot g^{-1}$ ) ;

$C$  : représente la concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption (en  $mg \cdot L^{-1}$ ) ;

$K_L$  : représente la constante de Langmuir.

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

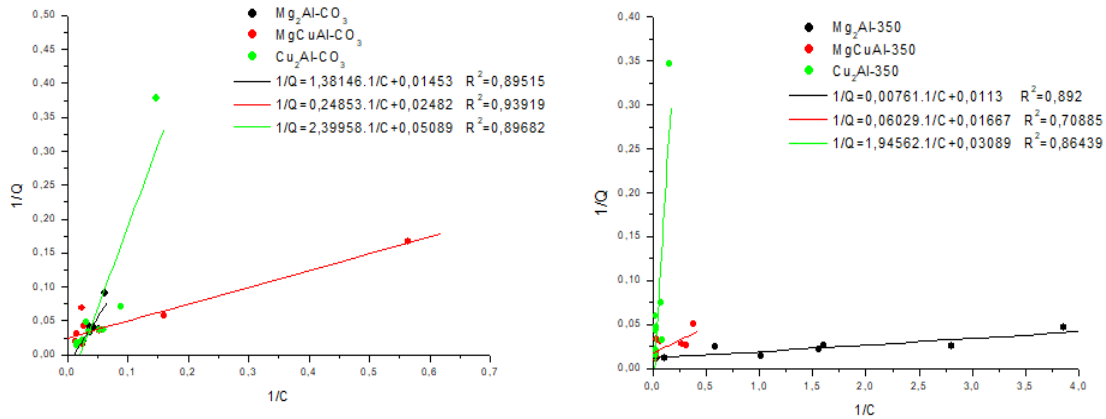


Figure V.11. Modélisation des Isothermes d'adsorption selon Langmuir.

### b) Isotherme de Freundlich

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique. (Stumm, W., et M. J. J., 1981).

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C$$

Avec :

$Q$  : représente la quantité adsorbée par gramme du solide (en  $mg \cdot g^{-1}$ ) ;

$C$  : représente la concentration de l'adsorbé à l'équilibre d'adsorption (en  $mg \cdot L^{-1}$ ) ;

$K_F$  et  $\frac{1}{n_F}$  : représentent les constantes de FREUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

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



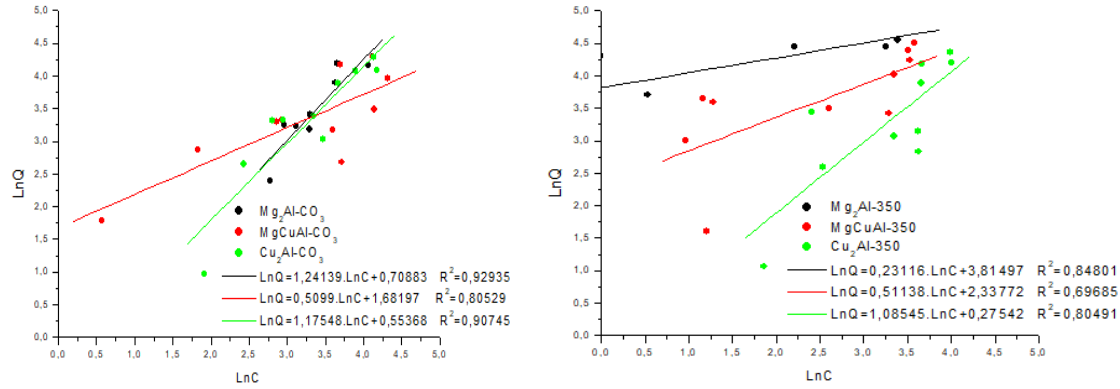


Figure V.12. Modélisation des Isothermes d'adsorption selon Freundlich

Les paramètres relatifs pour les deux modèles sont récapitulés dans le tableau V.4 suivant :

Tableau V.4. Les paramètres relatifs aux deux modèles d'adsorption

		Langmuir			Freundlich		
		$Q_m$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$K_L$	$R^2$	$n_F$	$K_F$	$R^2$
Phases non calcinées	$Mg_2Al-CO_3$	68,82	0,0105	0,89515	0,8055	2,0316	0,92935
	$MgCuAl-CO_3$	40,29	0,0998	0,93919	1,9611	5,3761	0,80529
	$Cu_2Al-CO_3$	19,65	0,0212	0,89682	0,8507	1,7396	0,90745
Phases calcinées	$Mg_2Al-350$	88,49	1,4849	0,89200	4,3260	45,3753	0,84801
	$MgCuAl-350$	59,98	0,2765	0,70885	1,9554	10,3537	0,69685
	$Cu_2Al-350$	32,37	0,0158	0,86439	0,9212	1,3170	0,80491

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau V.4, nous remarquons que le modèle de Langmuir convient mieux pour décrire l'adsorption du JT sur les phases étudiées. Ce modèle est caractérisé par la détermination de la capacité d'adsorption maximale du matériau. En effet, les phases considérées présentent des capacités d'adsorption différentes variant selon le type du matériau (*non calciné ou calciné*) et selon la composition du matériau :

- Selon le type du matériau (non calciné ou calciné) :

La capacité d'adsorption maximale du JT sur la phase  $Mg_2Al-CO_3$  est égale à  $68,82 \text{ mg} \cdot g^{-1}$  et sur la phase calcinée  $Mg_2Al-350$  est égale à  $88,49 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ , cette capacité est élevée pour les phases calcinées pour toutes les phases d'HDL, ce qui laisse déduire que les anions

carbonates dans la phase non calcinée sont remplacées par les anions de colorant JT par effet de mémoire.

- Selon la composition du matériau :

Les capacités d'adsorption maximales  $Q_{max}$  du JT sur les phases non calcinées variant de 68,82 ; 40,29 et 19,65 mg.g<sup>-1</sup> et sur les phases calcinées variant de 88,49 ; 59,98 et 32,37 mg.g<sup>-1</sup> pour les phases Mg<sub>2</sub>Al, MgCuAl et Cu<sub>2</sub>Al ; respectivement. Cette capacité est en diminution lorsque la présence du cuivre est en augmentation pour les deux types de matériaux non calciné ou calciné, ce qui laisse déduire que, la présence du cuivre dans la composition des HDL entraîne une diminution d'adsorption.

L'exploitation des équations des droites de l'isotherme de Freundlich permet de calculer les constantes  $K_F$  et  $n_F$  qui varient selon le type de matériau. D'après les valeurs de  $n$  qui sont supérieures ou proches à 1, on peut conclure que l'adsorption est favorable dans tous les cas (*M. Suzuki, 1990*).

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

#### V.5.4. Effet du pH de la solution

Des masses optimales (en mg) à chaque phase HDL non calcinée et calcinée ont été introduites dans 20 mL de solution du JT à des concentrations de 100 mg.L<sup>-1</sup> avec différents valeur de pH (3, 5, 7, 9 et 11). Le pH de la solution a été ajusté à l'aide des solutions d'acide chlorhydrique HCl (1N) ou de la soude NaOH (1N) avec agitation. Les figure V.13 et V.14 représentent les résultats obtenus de l'effet du pH initial de la solution sur le rendement d'élimination du colorant étudié.

Les taux d'élimination des colorants sont calculés selon la formule suivante : (*Saiah, F. B. D., et al., 2009*).

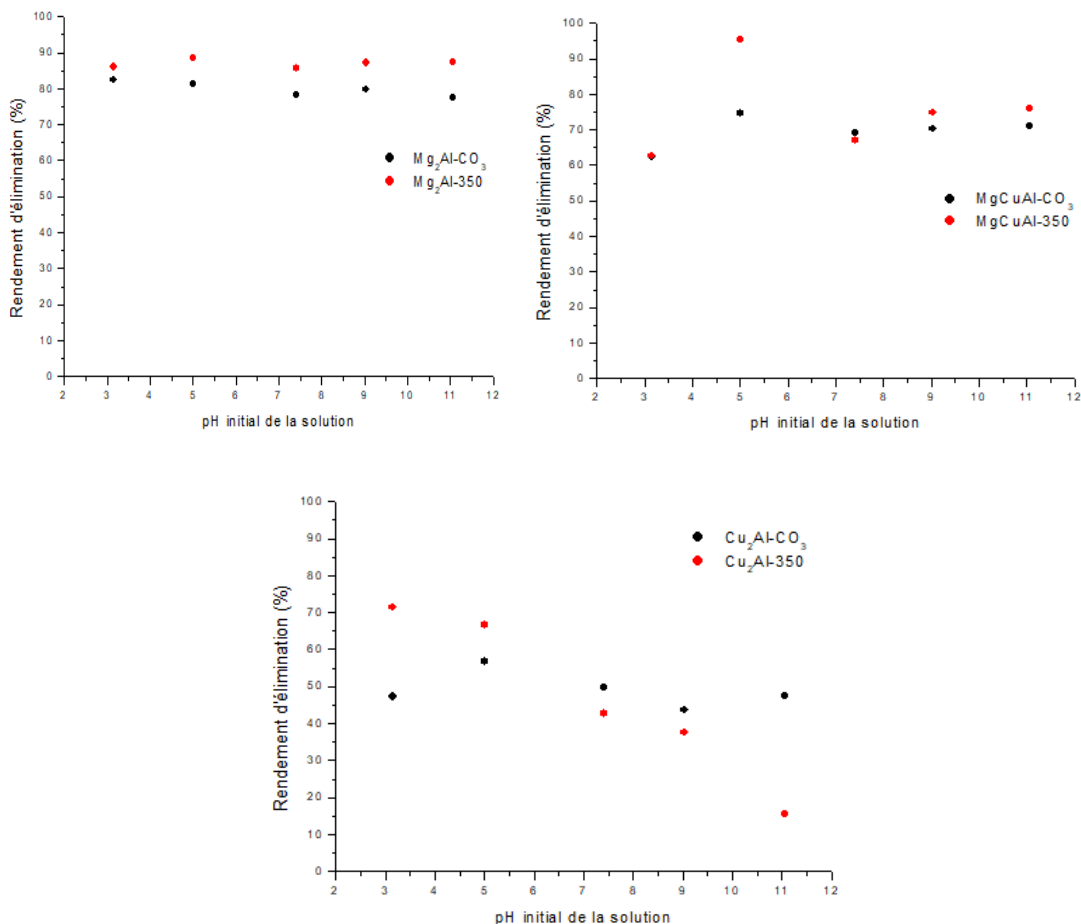
$$R\% = \left( \frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100$$

Avec :

$R$  : représente le rendement d'élimination (en %) ;

$C_i$  : représente la concentration initiale de la solution (en mg.L<sup>-1</sup>) ;

$C_e$  : représente la concentration résiduelle (en mg.L<sup>-1</sup>).



**Figure V.13. Effet de la calcination sur la fixation du JT (variation du pH initial de la solution)**

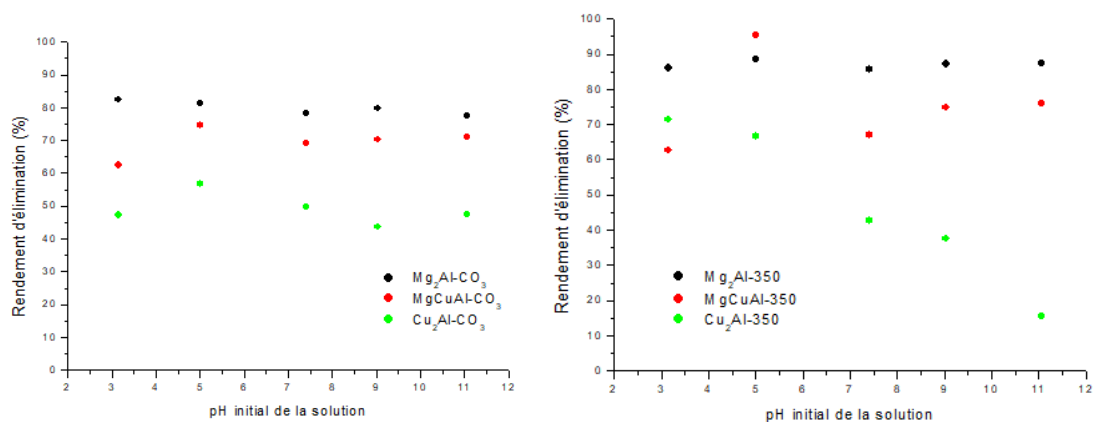
(a)  $Mg_2Al-CO_3$  et  $Mg_2Al-350$ , (b)  $MgCuAl-CO_3$  et  $MgCuAl-350$  et (c)  $MgCuAl-CO_3$  et  $MgCuAl-350$

$m = 30 \text{ mg}$  ;  $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V = 20 \text{ mL}$  ;  $T = \text{ambiante}$  ;  $pH = \text{varié}$  et  $t = 1 \text{ h}$

D'après la figure V.13 et V.14 nous constatons que :

- (a) la valeur du pH initial de la solution n'a aucun effet sur l'efficacité d'élimination du JT par la phase  $Mg_2Al-CO_3$  et par son produit de calcination  $Mg_2Al-350$  ;
- (b) le rendement d'élimination du JT par la phase  $MgCuAl-CO_3$  et par son produit de calcination  $MgCuAl-350$  est maximal à  $pH = 5$ , est égal à 74,62% et 95,40%, respectivement ;

(c) le rendement d'élimination du JT par la phase  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$  et par son produit de calcination  $\text{Cu}_2\text{Al-350}$  est maximal à  $\text{pH} = 3$ , est égal à 47,22% et 71,37%, respectivement, et en diminution lorsque la solution devienne plus basique ; à  $\text{pH} = 11$ , le rendement d'élimination du JT par la phase  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$  et par son produit de calcination  $\text{Cu}_2\text{Al-350}$  est égal à 47,40% et 15,66%, respectivement



**Figure V.14. Effet de la composition d'adsorbant sur la fixation du JT (variation du pH initial de la solution)**

**(a)  $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ ,  $\text{MgCuAl-CO}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$ , (b)  $\text{Mg}_2\text{Al-350}$ ,  $\text{MgCuAl-350}$  et  $\text{Cu}_2\text{Al-350}$**

$m = 30 \text{ mg}$  ;  $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V = 20 \text{ mL}$  ;  $T = \text{ambiante}$  ;  $\text{pH} = \text{varié}$  et  $t = 1 \text{ h}$

Des études ont montré que l'adsorption sur les hydrotalcites (*Ulibarri M. A. et al., 2001*) est favorisée dans un milieu acide, ceci expliquerait que le fait d'être dans un environnement acide la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface des HDL et les charges négatives des colorants.

Au pH basique, malgré la présence des ions  $\text{OH}^-$  sur la surface des HDL nous observons que le rendement d'élimination est supérieure à 50% pour les phases  $\text{Mg}_2\text{Al}$  et  $\text{MgCuAl}$  (non calcinée et calcinée) ; nous pouvons dire qu'il existe toujours une attraction entre le colorant JT et l'adsorbant ; par contre pour la phase  $\text{Cu}_2\text{Al}$  (non calcinée et calcinée) il y aurait une compétition entre les ions  $\text{OH}^-$  et les anions du colorant JT (*Millange F., et al., 2000*).

### V.5.6. Effet de la température

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).

Des masses optimales (en mg) à chaque phase HDL non calcinée et calcinée ont été introduites dans 20 mL de solution du JT avec une concentration initiale égale à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  avec différentes valeurs de température (28, 40, 50 et  $60^\circ\text{C}$ ), 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 d'une heure les suspensions ont été centrifugées et analysées par spectromètre UV-visible avec dilution si nécessaire.

La figure V.15 représente l'effet de la température du milieu réactionnel sur la fixation du JT.

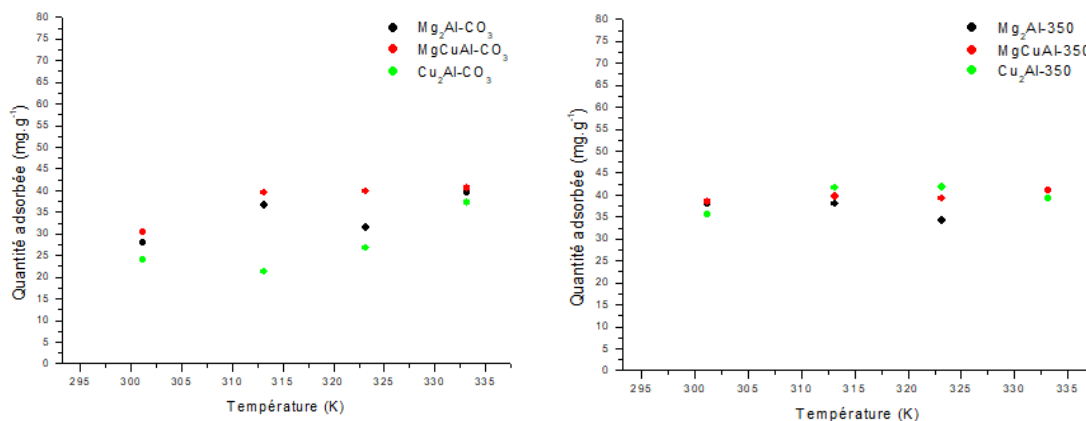


Figure V.15. Effet de la composition d'adsorbant sur la fixation du JT (variation de la température)

(a) Mg<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub>, MgCuAl-CO<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>Al-CO<sub>3</sub>, (b) Mg<sub>2</sub>Al-350, MgCuAl-350 et Cu<sub>2</sub>Al-350

$m = 30 \text{ mg}$  ;  $C_i = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  ;  $V = 20 \text{ mL}$  ;  $T = \text{variée}$  ;  $pH = 6,2$  et  $t = 1 \text{ h}$

D'après cette figure, une augmentation de la température du milieu de 30 à  $60^\circ\text{C}$  entraîne une légère augmentation de la capacité d'adsorption du colorant JT sur toutes les phases HDL élaborées (non calcinées ou calcinées).

L'élévation de la température fait augmenter la mobilité des ions de colorant en leur facilitant la pénétration dans la structure interne des HDL (*H. Yoshida et al., 1993 ; S. M. Venkat 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 ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie d'adsorption ( $\Delta S^\circ$ ) du colorant sur les différentes surfaces solides à partir des équations suivantes (*X. Jin et al., 2005 ; Y-H. Huang et al., 2007*).

On a :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \dots\dots\dots (2)$$

De (1) et (2), on obtient :

$$\ln K_d = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Avec :

$K_d$  : représente la constante de distribution ;

$Q_e$  : représente la capacité d'adsorption à l'équilibre (en mg.g<sup>-1</sup>) ;

$C_e$  : représente la concentration à l'équilibre du soluté en solution (en mg.L<sup>-1</sup>) ;

$R$  : représente la constante des gaz parfaits (en J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ;

$T$  : représente la température absolue (en K).

L'examen thermodynamique peut être obtenu par la représentation graphique de  $\ln K_d = f(1/T)$ , 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  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont constantes et indépendants de  $T$  ; par conséquent, la variation de  $K_d$  en fonction de  $T$  peut être utilisée pour calculer  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ .

Les paramètres thermodynamique ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) obtenus sont donnés dans le tableau V.5.

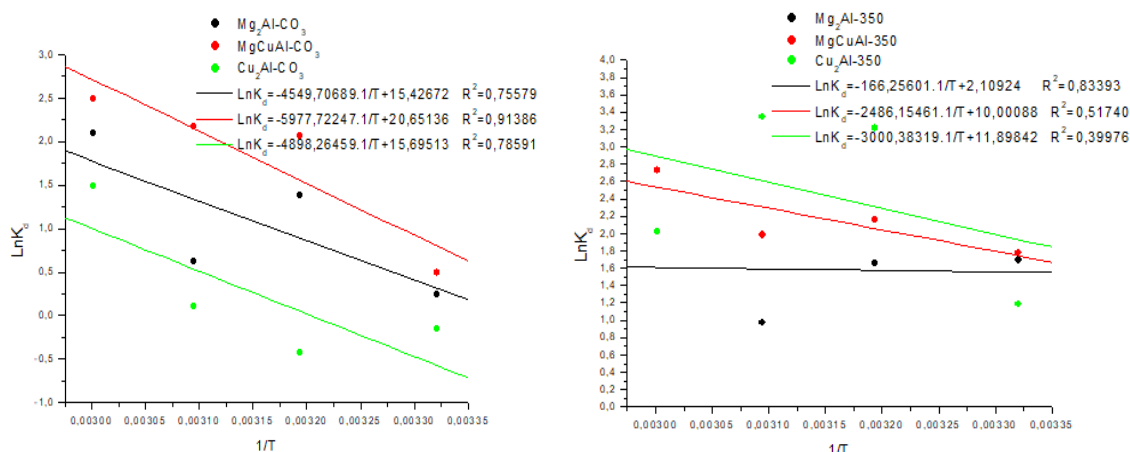


Figure V.16. Etude thermodynamique de l'adsorption du JT sur les phases (a)  $Mg_2Al-CO_3$ ,  $MgCuAl-CO_3$  et  $Cu_2Al-CO_3$ , (b)  $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  et  $Cu_2Al-350$

Tableau V.5. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du JT

		$R^2$	$T$ (K)	$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
Phases non calcinées	$Mg_2Al-CO_3$	0,75579	301,15	37,826	0,128	-0,721
			313,15			-2,257
			323,15			-3,537
			333,15			-4,817
	$MgCuAl-CO_3$	0,91386	301,15	49,698	0,171	-1,799
			313,15			-4,364
			323,15			-5,561
			333,15			-7,271
	$Cu_2Al-CO_3$	0,78591	301,15	40,724	0,130	-1,574
			313,15			-0,014
			323,15			-1,285
			333,15			-2,585
Phases calcinées	$Mg_2Al-350$	0,83393	301,15	1,382	0,017	-3,737
			313,15			-3,941
			323,15			-4,111
			333,15			-4,281
	$MgCuAl-350$	0,51740	301,15	20,669	0,083	-4,326
			313,15			-5,322
			323,15			-6,152
			333,15			-6,982
	$Cu_2Al-350$	0,39976	301,15	24,945	0,098	-4,568
			313,15			-5,744
			323,15			-6,724
			333,15			-7,704

D'après les résultats présentés dans le Tableau V.5, 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 toutes les phases (carbonatées et calcinées) est endothermique (*L. Lian et al., 2009*).

La valeur de l'entropie est supérieure à zéro ( $\Delta S^\circ > 0$ ) pour les différentes températures étudiées et pour les différentes phases, reflète l'affinité de nos matériaux vers le JT en milieu aqueux et plus ces valeurs de  $\Delta S^\circ$  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 ( $\Delta G^\circ < 0$ ), une valeur négative de  $\Delta G^\circ$  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 ce chapitre, une étude comparative entre trois compositions des HDL et pour deux types de matériaux (non calcinés et calcinés) notés  $Mg_2Al$ ,  $MgCuAl$  et  $Cu_2Al$  sur l'adsorption du jaune titan a été étudiée, après avoir étudié tous les paramètres influençant l'adsorption, tels que la masse d'adsorbant, le temps du contact, le pH initial de la solution et la température du milieu réactionnel.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption du Jaune Titan est efficace sur les phases HDL calcinés par rapport aux phases non calcinées et sur les phases  $Mg_2Al-CO_3$  et  $Mg_2Al-350$  qui ne contiennent pas du cuivre dans leur composition.



# **Conclusion Générale**



## **Conclusion générale**

Le travail réalisé a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des matériaux hydroxydes doubles lamellaires et de leurs produits de calcinations et leurs contributions dans le domaine de décoloration des eaux qui posent un grand problème de pollution, notamment les colorants industriels.

Le but visé est de rechercher des adsorbants ayant la caractéristique d'être stables en milieu aqueux et qui permettent l'adsorption des composés organiques comme le cas du colorant azoïque et en présence d'un HDL, Nous avons choisi le Jaune Titan.

Les phases HDL à base de magnésium, du cuivre et l'aluminium ont été préparés par la méthode de coprécipitation à pH constant avec un rapport molaire égal à 2. La calcination de ces phases à 350°C pendant 6 h, conduit à la formation des oxydes mixtes ayant le caractère d'effet mémoire.

La caractérisation par diffraction des rayons X (XRD), et par spectroscopie infrarouge (IRTF) confirme qu'il s'agit bien d'un hydroxyde double lamellaires (HDL).

Le polluant (jaune titan) a été éliminé par adsorption à partir des solutions aqueuses sur les HDL élaborés et sur leurs produits de calcination.

L'effet de chaque paramètre influençant l'efficacité d'adsorption a été étudié, les paramètres étudiés sont : la quantité d'adsorbant, le temps de contact, le pH initial de la solution et la température du milieu réactionnel.

L'allure des isothermes de fixation du JT sur les différentes phases selon la classification proposée par Giles et al. sont de type « *L* » dite de Langmuir indiquant une grande affinité entre le Jaune Titan et nos phases HDL élaborées et leurs produits de calcination. Les quantités de colorant retenues par les phases calcinées sont remarquablement supérieures à celles des quantités adsorbées par les phases non calcinées, la phases  $Mg_2Al-CO_3$  et son produit de calcination  $Mg_2Al-350$ , présentent une bonne efficacité de fixation du colorant pour des concentrations élevées.

Les quantités adsorbées maximales sur les phases  $Mg_2Al-CO_3$  et  $Mg_2Al-350$  obtenues par le modèle de Langmuir (le modèle qui convient mieux pour décrire l'adsorption du JT) sont 68,82 et 88,49  $mg.g^{-1}$ , respectivement. Cette capacité est en diminution lorsque la

présence du cuivre est en augmentation pour les deux types de matériaux non calciné ou calciné, ce qui laisse déduire que, la présence du cuivre dans la composition des HDL entraîne une diminution d'adsorption.

La valeur du pH initial de la solution n'a aucun effet sur l'efficacité d'élimination du JT par la phase  $Mg_2Al-CO_3$  et par son produit de calcination  $Mg_2Al-350$  et le taux d'élimination du Jaune Titan sur les matériaux calcinés est rapide et atteint des valeurs importantes au bout de 20 minutes pour  $Mg_2Al-CO_3$  et  $Mg_2Al-350$  de 65,25% et 91,27%, respectivement.

La modélisation de la cinétique d'adsorption montre qu'un modèle de pseudo-second degré est le mieux adapté pour décrire la cinétique d'adsorption du JT.

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

Enfin, cette étude nous a permis de conclure que notre phase HDL élaborée et en particulier son produit de calcination qui ne présente pas la présence du cuivre dans sa composition peut bien être une alternative, à coût réduit, pour être utilisée 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.

## Références Bibliographiques

### A

Abouzaid, A. (2001). *Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile*. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc.

Adamson, I.Y.R., Bowden, D.H., (1978)-The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cyto-dynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lab. Invest*, 30, 35-42.

Allmann, R. V. (1970). Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen [Me (II)  $\text{Me (III) }_x(\text{OH})_{2-x}$ ]. *Chimia*, 24, 99-108.

Arafat, H. A., Franz, M., et Pinto, N. G. (1999). Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon. *Langmuir*, 15(18), 5997-6003.

Armor, J. N., Braymer, T. A., Farris, T. S., Li, Y., Petrocelli, F. P., Weist, E. L., ... & Swamy, C. S. (1996). Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O in simulated process streams. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7(3-4), 397-406.

### B

Babaa, M. R. (2004). *Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois* (Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré-Nancy 1).

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.

Bahlouli, N. (2016). *Synthèse d'oxydes mixtes à partir d'un précurseur hydroxyde double lamellaire et application*, Thèse de magister, Université USTO Oran.

Bandt, H. J. (1957). *Dische. Fisch. Ztg.* 4, 170-171.

Bauer, C., Jacques, P., et Kalt, A. (2001). Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(1), 87-92.

Bekkouche, M. (2014). Synthèse, Caractérisation d'hydroxydes lamellaires type Cu-M (M = Al, Fe) et application dans le traitement de l'eau. Mémoire de magister, université des Sciences et de la technologie -Mohamed Boudiaf-, Oran.

Belegald, J. (1987). Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. *Editions Techniques*, 5.

Ben Assaker, I. (2009). *Synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires: applications aux biocapteurs* (Doctoral dissertation, Evry-Val d'Essonne).

Ben Djelloul 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.

Ben Tahar 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.

Bliefert, C., & Perraud, R. (2001). Nitrogen oxide. *Environnemental chemistry, air, water, soils, waste. (In French)*, 177-188.

Bliefert, C., et Perraud, R. (2007). *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*. De Boeck Supérieur.

Bouras, O. (2003). *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation* (Doctoral dissertation, Limoges).

Bouziane, N. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre.

Bringmann, G., et Kuhn, R. (1959). Comparative toxicological investigations on bacteria, algen and crustacea. *Gesundheitsing*, 80, 115-120.

Brown, G. and Van Oosterwyck-Gastuche, M. C. (1973). "Mixed magnesium-aluminum e double hydroxide minerals". *Mineral. Mag*, 39(304), 377–89. Hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds". *Clay Minerals*, 1967, 7(2), 193–201.

**C**

Calvet, R., Tercé, M., & Arvieu, J. C. (1980). Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituents. III. Caractéristiques générales de l'adsorption des pesticides. *Ann. Agron*, 31, 239-257.

Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., Valette, C. (1993). *Chimie des couleurs et des odeurs*. Culture et technique.

Cavani, F., Trifiro, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301.

CHEN B.Y. (2006). Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: chemostat pulse technique and dose-response analysis. *Process Biochemistry*, 41(7), 1529–1538.

Chitour, C. E. (2004). *Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide*. Office des publications universitaires.

Choy, J. H., Choi, S. J., Oh, J. M., and Park, T. (2007). Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*, 36 (1-3), 122–132.

Cochrane, E. L., Lu, S., Gibb, S. W., & Villaescusa, I. (2006). A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 198-206.

Crivello, M., Pérez, C., Fernández, J., Eimer, G., Herrero, E., Casuscelli, S., & Rodríguez-Castellón, E. (2007). Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamylic alcohol. *Applied Catalysis A: General*, 317(1), 11-19.

**D**

Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1), 111-116.

Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La *Streptomyces Rimosus* », *Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger*, juin, 2007.

DEPA (Danish Environmental Protection Agency) (2000). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.

Desoille, H., Scherrer, J., et Truhaut, R. (1987). Précis de médecine du travail. 5ème Edition Masson, 838-845.

Di Bitetto, A. (2017). *Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires: du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

Djebbi, M. A. (2017). *Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie: évaluation des applications médicales et environnementales* (Doctoral dissertation, Université de Lyon).

## **E**

Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003

Errais, E. (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques* (Doctoral dissertation, Strasbourg).

## **F**

Frost, R. L., Spratt, H. J., & Palmer, S. J. (2009). Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72(5), 984-988.

## **G**

Gastuche, M. C., Brown, G., & Mortland, M. M. (1967). Mixed magnesium-aluminium hydroxides. *Clay Miner*, 7(177), e92.

Ghasemi, A. & Mousavinia, M., (2014). Structural and magnetic evaluation of substituted NiZnFe 2O4 particles synthesized by conventional sol-gel method. *Ceramics International*, 40(2), 2825–2834.

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.



## **H**

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.

Hansser, L. (1984). Tartrazine on trial. *Fd. Chem. Toxicol.* 22, 1019-1026.

Hassan, S. H., Singh, K., Prakash, O., & Talat, M. (2008).

Heath, E. et al, *Talanta*, 81 (2010) 1189-96.

Hibino, T., Yamashita, Y., Kosuge, K., & Tsunashima, A. (1995). Decarbonation behavior of Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite-like compounds during heat treatment. *Clays and Clay Minerals*, 43(4), 427-432.

Hiemenz, P. C. (1986). Principles of colloid and surface chemistry. 2nd edn. New York: M.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, 70(2), 115-124.

<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/adsorption-j2730/>

## **I**

Illaik, A. (2008). *Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL)* (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

Inacio J., Taviot-Guèho et C., Forano C. (2006). Etude des interactions pesticides/argiles anioniques, Université Blaise Pascal.

Inacio, J., Forano, C., Taviot – guèho, C., et Besse, J. P. (2000). *Microp Mater* 10, 67-84.

## **J**

Jiang, M. Q., Wang, Q. P., Jin, X. Y., & Chen, Z. L. (2009). Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 332-339.

**K**

Kefif F., Ezziane K., Bahmani A., Bettahar N., Mayouf S. (2019). Evans Blue dye removal from contaminated water on calcined and uncalcined Cu-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide materials prepared by coprecipitation. *Bulletin of Materials Science*, 42(1), 14.

Kruissink, E. C., Doesburg, E. B. M., van Reijen, L. L., Alzamora, L. E., Orr, S., Ross, J. R. H., & Van Veen, G. (1979). The preparation and pretreatment of coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperatures. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 3, pp. 143-157). Elsevier.

Kümmerer, K., *Environmental management*, 90 (2009) 2354-66.

**L**

Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.

Laurent, D. (2005). *Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires : Application de nonafilaments de carbone*. (Doctoral dissertation, Université de Pau et des Pays de l'Adour).

Leroux, F., Adachi-Pagano, M., Intissar, M., Chanvière, S., Forano C. and Besse, J. P. (2001). Delamination and restacking of layered double hydroxides Basis of a presentation given at materials Discussion No. 3, 26-29 September, 2000, University of Cambridge, UK. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1). 105-112.

Lian-Ming Sun, Francis Meunier, Nicolas Brodu, Marie-Hélène Manero. (2016) Adsorption – Aspects théoriques J2730 v2.

Liu, J. et Song, J., Xiao, H., Zhang, L., Qin, Y., Liu, D., Hou, W. & Du, N., (2014). Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. *Powder Technology*, 253, 41–45.

Louni, Amine et Ammi, Mehdi. (2018). *Synthèse et caractérisation des matériaux HDL à différents rapports molaires et leurs applications dans l'élimination des polluants*. Thèse de mémoire. Université A. M. OULHADJ-Bouira.

**M**

MANOLE CREANGĂ, C. (2007). *Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)*. Thèse de doctorat, de l'institut national polytechnique de Toulouse.

Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238.

Mehdjoubi, K., et Belmimouni, M. (2010). Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités. *Université de Tlemcen*.

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 de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monnet, décembre.

Millange, F., Walton, R. I., Lei, L., & O 'Hare, D. (2000). Efficient Separation of Terephthalate and Phthalate Anions by Selective Ion-Exchange Intercalation in the Layered Double Hydroxide  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Chemistry of materials*, 12(7), 1990-1994.

Moore, J. A. (1975). *Chimie organique moderne, travaux pratiques*. Edition HRW LTEE. Université de Delaware.

**N**

Nejati, K. & Zeynali K. A., (2014). Electrochemical synthesis of nickel–iron layered double hydroxide: Application as a novel modified electrode in electrocatalytic reduction of metronidazole. *Materials Science and Engineering C*, 35, 179–184.

Nejib, A (2015). *Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants*. Sciences de la Terre. Université de Strasbourg, Français. ffNNT : 2015STRAH005ff. fftel-01222041ff.

Norseth, T. (1981). The carcinogenicity of chromium. *Environmental health perspectives*, 40, 121-130.

## **P**

Perrin, R., Scharef, J.P. (1995). Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson, Paris.

Poots, V. J. P., Mckay, G., et Heal, J. J. (1978). Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II. *J. Water Wood Research*. 10, 926-935.

PubChem, (2016). Titan yellow, National Center for Biotechnology Information, 20894 USA. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/73217>.

## **R**

Radji, G., (2015). *Synthèse d'une nouvelle phase HDL et son oxyde : application en catalyse*. Mémoire de magister, université des sciences et de la technologie -Mohamed Boudiaf-, Oran.

RADJI, G., Salhi, W., & MEZAOULI, A. (2019). *Etude de l'effet du rapport molaire des HDL sur la décoloration des eaux* (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draia-ADRAR).

Ramade, F. (2000). *Dictionnaire encyclopédique des pollutions*. Editions Ediscience International, Paris, 110.

Rapport de la fédération algérienne de l'industrie textile 2000

Reungoat, J. (2007). *Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels* (Doctoral dissertation, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse).

## **S**

Saaidia 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.

Saiah, F. B. D., Su, B. L., & Bettahar, N. (2009). Nickel–iron layered double hydroxide (LDH): textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 206-217.

Sarkarat, M., Komarneni, S., Rezvani, Z., Xiaoyong, W., Shu-Yin, T. S., & Zi-Feng, Y., (2013). Multi-cationic layered double hydroxides: Calcined products as photocatalysts for decomposition of NO<sub>x</sub>. *Applied Clay Science*, 80–81, 390–397.

Sauer, T., Neto, G. C., Jose, H. J., & Moreira, R. F. P. M. (2002). Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 149(1-3), 147-154.

SIGMA-ALDRICH, (2013). Titan yellow (C.I. 19540) MSDS (material safety data sheet) or SDS, CoA and CoQ, dossiers, brochures and other available documents. Darmstadt, Germany and / or its affiliates. [https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Titan-yellow-C.I.-19540,MDA\\_CHEM-](https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Titan-yellow-C.I.-19540,MDA_CHEM-101307?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F)

[101307?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F](https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Titan-yellow-C.I.-19540,MDA_CHEM-101307?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F)

Stolte, M., et Vieth, M. (2001). Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the Endoscopist can (and must) see. *Acta Endoscopica*, 31(2), 125–130.

Stumm, W., & Morgan, J. J. (1981). *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*.

SUZUKI, T., ISHIGAKI, K., & AYUZAWA, N. (1985). Removal of toxic Pb<sup>2+</sup> ions by synthetic hydroxyapatites. *Chemical Engineering Communications*, 34(1-6), 143-151.

## **T**

Tadier, S. (2009). *Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium: apport du procédé de co-broyage* (Doctoral dissertation).

Tatangelo, A. (2006). *Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes: application aux effluents de traitement de surfaces* (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne).

Taviot-Guého, C., Leroux, F., Goujon, F., Malfreyt, P., & Mahiou, R. (2013). Étude du mécanisme d'échange et de la structure des matériaux hydroxydes doubles lamellaires (HDL) par diffraction et diffusion des rayons X. In *UVX 2012-11e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X; Applications et Développements Récents* (p. 01016). EDP Sciences.

Taylor, H. F. W., & Buttler, F. G. (1958). 433. The system CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O at 5°. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 2103-2110.

Tooby, T. E., Hursey, P. A., et Alabaser, J. S. (1957). *Chem. Ind*, 12, 523.

Tzompantzi, F., Mendoza-Damian, G., Rico, J. L., & Mantilla, A., (2014). Enhanced photoactivity for the phenol mineralization on ZnAlLa mixed oxides prepared from calcined LDHs. *Catalysis Today*, 220- 222, 56–60.

## U

Ulibarri, M. A., Pavlovic, I., Barriga, C., Hermosin, M. C., & Cornejo, J. (2001). Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity. *Applied Clay Science*, 18(1-2), 17-27.

## V

Vaysse, C. (2001). *Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).

Vial, S. (2005). *Immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires. Réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques* (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

## W

Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. (2001). Kinetics of colour removal by adsorption from water using activated clay. *Environmental technology*, 22(6), 721-729.

## Z

Zhang, L., Chen, Y., Zhang, Z. & Lu, C., (2014). Highly selective sensing of hydrogen peroxide based on cobalt-ethylenediaminetetraacetate complex intercalated layered double

hydroxide-enhanced luminol chemiluminescence. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 193, 752–758.

Zhenwang, L., Zhenluc, C., et Jianyan, L. (2000, October). The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanisme. In *15th World Conference on Non-Destructive Testing* (pp. 15-21).

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.

## Résumé

Le but de ce travail se situe dans le cadre d'une contribution dans le domaine de purification des eaux colorées par adsorption sur des matériaux susceptibles d'être efficaces dans la fixation des agents de coloration des eaux. Ces matériaux sont des HDL à base de magnésium, de cuivre et d'aluminium, ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation à pH constant, avec un rapport molaire  $R=(M^{+2})/(Al^{+3})=2$ , ont été caractérisés par DRX et IRTF puis ont été calcinés à 350°C pendant 6 h pour leur utilisation comme adsorbants dans les solutions aqueuses du Jaune Titan. 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 de rejets « Effet mémoire ».

Avant leurs mises en œuvre dans l'adsorption du Jaune Titan, plusieurs paramètres ont été examinés comme la masse de l'adsorbant, la concentration de colorant, le pH initial de la solution, le temps du contact, et la température du milieu réactionnel. Ensuite, une étude comparative entre les trois phases HDL ( $Mg_2Al-CO_3$ ,  $MgCuAl-CO_3$  et  $Cu_2Al-CO_3$ ) et entre leurs oxydes dérivés ( $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  et  $Cu_2Al-350$ ) sur l'adsorption du Jaune Titan a été étudiée. Les produits de l'adsorption et la cinétique ont été suivis par UV-Visible.

**Mots clés :** Colorant, adsorption, HDL, calcination.

## Abstract

The aim of this work is to contribute to the field of purification of colored waters by adsorption on materials likely to be effective in the fixation of water coloring agents. These materials are DLH based on magnesium, copper and aluminum, were synthesized by co-precipitation method at constant pH, with a molar ratio  $R = (M^{+2})/(Al^{+3}) = 2$ , were characterized by XRD and FTIR and then were calcined at 350°C for 6 h for their use as adsorbents in aqueous solutions of Titan Yellow. The calcination leads to the formation of mixed oxides having an action of being able to regenerate by adsorbing new anionic entities present in the wastewater "Memory effect".

Before their implementation in the adsorption of Titan Yellow, several parameters were examined such as the mass of the adsorbent, the concentration of dye, the initial pH of the solution, the contact time, and the temperature of the reaction medium. Then, a comparative study between the three HDL phases ( $Mg_2Al-CO_3$ ,  $MgCuAl-CO_3$  and  $Cu_2Al-CO_3$ ) and between their derivative oxides ( $Mg_2Al-350$ ,  $MgCuAl-350$  and  $Cu_2Al-350$ ) on the adsorption of Titan Yellow was studied. The adsorption products and kinetics were followed by UV-Visible.

**Key words:** Dye, adsorption, HDL, calcination.

## ملخص

يعد هذا العمل جزءاً من المساهمة في مجال تنقية المياه الملونة عن طريق الامتزاز على مواد يحتمل أن تكون فعالة في تثبيت عوامل تلويث المياه. هذه المواد هي HDL على أساس المغنيسيوم والنحاس والألمنيوم، تم تصنيعها بطريقة الترسيب المشترك عند درجة حموضة ثابتة، مع نسبة مولارية  $R=(M^{+2})/(Al^{+3})=2$ ، تم تمييزها بـ DRX و IRTF ثم تم تحميلها لاستخدامها كمواد ماصة في المحاليل المائية الملونة. يؤدي التكليس إلى تكوين أكاسيد مختلطة لها القدرة على التجدد عن طريق امتصاص كيانات أنيونية جديدة موجودة في مياه الصرف "تأثير الذاكرة".

قبل تنفيذها في امتصاص الأصباغ، تم فحص العديد من المعلمات مثل كتلة المادة الماصة وتركيز الصبغة ودرجة الحموضة الابتدائية للمحلول ووقت التلامس ودرجة حرارة الوسط. بعد ذلك، تمت دراسة مقارنة بين أطوار الـ HDL الثلاث  $Mg_2AlCO_3$ ،  $MgCuAlCO_3$  و  $Cu_2AlCO_3$  وبين أكاسيدها المشتقة على امتصاص الصبغة. تم تتبع منتجات وحركية الامتزاز بالأشعة فوق البنفسجية المرئية.

**الكلمات المفتاحية:** صبغ، امتزاز، HDL، تكليس.