لجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAIA
-ADRAR-

جامعة أحمد دراية- أدرار

Année / 2021

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme de Master en

Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Thème

Adsorption d'un colorant anionique sur Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

Présenté Par :
Melle. Hayam AZI

Devant le jury composé de :15/06/2021

Mr. Billel SMILI	Président	MCB	Université Ahmed Draia-Adrar
Meme. Nacera BOUDAOUD	Rapporteur	MCB	Université Ahmed Draia -Adrar
Mr. Nasri BAHOUS	Examinateur	MCB	Université Ahmed Draia -Adrar

Année Universitaire 2020/2021

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne populaire et démocratique
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAYA - ADRAR
BIBLIOTHÈQUE CENTRALE
Service de recherche bibliographique
N°.....B.C/S.R.B//U.A/2021

جامعة احمد دراية - ادرار
المكتبـــة المركـــزية
مصلحة البحث الببليوغرافي
الرقم.....م.م/م.ب.ب /ج.أ/2021

شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة): بوداود زهيرة

المشرف على مذكرة الماستر.

الموسومة بـ:

من إنجاز الطالب(ة): عزي هيام

و الطالب(ة):

كلية : العلوم والتكنولوجيا

القسم : ~~علوم المادة~~

التخصص: ~~حساء المواد~~

تاريخ تقييم / مناقشة: 24/06/2021

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.
وبإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والاليكترونية (PDF).

- امضاء المشرف

ادرار في : 06 جويلية 2021

مساعد رئيس القسم:-

د. سميلي بلال
رئيس قسم علوم المادة

ملاحظة :لاتقبل أي شهادة بدون التوقيع والمصادقة.

Remerciements

En premier lieu, nous remercions Dieu qui nous a procuré ce succès.
Nous tenons tout particulièrement à remercier notre

Meme Nacera BOUDAOUD pour son encadrement.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs

Mr Billel SMILI et ***Mr Nasri BAHOUS***

Un grand merci à l'équipe du Laboratoire MPCA pour leur accueil et leur sympathie qui a aidé à développer un environnement de travail, particulièrement ***Mr Ishak BOUKHETACHE.***

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

Sans omettre bien sûr de remercier profondément tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à réalisation du présent travail. Et enfin, que nos chers parents et familles, et bien avant tout, trouvent ici l'expression de nos remerciements les plus sincères et les plus profonds en reconnaissance de leurs sacrifices, aides, soutien et encouragement afin de nous assurer cette formation d'ingénieur dans les meilleures conditions.

Hayam AZI

LISTE D'ABREVIATION

HDL : Hydroxydes doubles lamellaires.

NET : Noir ériochrome T(EBT).

$\mathbf{M^{II}}$: Un cation métallique divalent.

$\boldsymbol{M^{III}}$: Un cation métallique trivalent.

$\boldsymbol{A^{n-}}$: Un anion compensateur.

y : Nombre des molécules d'eau .

X : La fraction molaire de cations trivalents.

R : Le rapport de cations divalents sur trivalents.

$\boldsymbol{q_e}$: Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

$\boldsymbol{C_e}$: Concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

$\boldsymbol{C_0}$: Concentration initiale de soluté (mg/L).

m : Masse d'adsorbant (g).

$\boldsymbol{q_m}$: Quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

V : Volume de la solution (L).

X : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).

$\boldsymbol{K_L}$: Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

$\boldsymbol{K_F}$: Coefficient de Freundlich.

1/n : L'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

$\boldsymbol{pH_i}$:pH initial.

$\boldsymbol{pH_e}$:pH à l'équilibre.

UV-Vis : Spectrophotomètre UV-visible.

λ : Longueur d'onde.

d :La distance interreticulaire entre les plans diffractants.

A : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

I : Intensité du faisceau émergeant.

I_0: Intensité du faisceau incident.

$\mathcal{E}$: Coefficient d'extinction moléculaire de la substance absorbante

l :épaisseur de la cuve

DRX **:**La diffraction par Rayons X

IRTF :La Spectroscopie Infrarouge à transformer de Fourier.

λ: La longueur d'onde du faisceau incident (λ =1.5406).

d: La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

d_{Bregg}**:** La distance inter réticulaire entre les plans diffractant du loi Bregg.

θ: L'angle entre le faisceau incident et les plants diffractant

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Différents types de matériaux lamellaires : (a) feuillets neutres, (b) feuillets chargés négativement et (c) feuillets chargés positivement.[1] 1

Figure I.2: Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite. 4

Figure I.3 :Méthodes usuelles de synthèse des HDL (Co-précipitation à pH constant et Echange anionique) 5

Figure I.4 :Schéma d'échange d'anions 7

Figure I.5 :Domaine d'application des HDL 8

Figure I.6:Classification des colorants selon le domaine d'application 12

Figure I.7 : Phénomène d'adsorption 14

Figure I.8 : Classes des isothermes d'adsorption 17

Figure II.1 : Différentes étapes de la synthèse des matériaux $Zn_3Al\text{-}CO_3$ 26

Figure II.2 : caractéristiques physiques et chimiques du Noir ériochrome t 29

Figure II.3 :Spectre UV-Visible du balayage du noir ériochrome t 32

Figure II.4 : Courbe d'étalonnage du noir ériochrome t 32

Figure III.1 : diagrammes de diffraction des rayon X du HDLs de type $Zn_3Al\text{-}CO_3$ 36

Figure III.2 : diagrammes de diffraction des rayon X du HDL de type ZnAl-500 37

Figure III.3 :Diffractogrammes RX des phases $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500 38

Figure III.4 : spectre d'infrarouge du HDL de type $Zn_3Al\text{-}CO_3$. 39

Figure III.5 : spectre d'infrarouge du HDL de type Zn_3Al-500. 40

Figure III.6 :Spectres IRTF des phases Zn_3Al-CO_3 et ZnAl-500 41

Figure III.7 :détermination du point isoélectrique du Zn3Al-CO3(a) et ZnAl-500(b) 42

Figure III.8 : Influence de la masse de Zn_3Al-CO_3(a) et ZnAl-500(b) sur la fixation du NET 43

Figure III.9 : Influence de temps de contact de Zn_3Al-CO_3(a) et ZnAl-500(b) sur la fixation du NET 44

Figure III.10 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre (PPO) 45

Figure III.11 :Modèle de la cinétique selon le pseudo- second ordre (PSO) 46

Figure III.12 : Isotherme d'adsorption du NET 47

Figure III.13 : Modélisation des Isothermes d'adsorption selon langmuir 48

Figure III.14 : Modélisation des Isothermes d'adsorption selon Freundlich 49

Figure III.15: Effet de pH de solution de NET sur l'adsorption 50

Figure III.16: diagrammes de diffraction des rayon X du HDL de type Zn_3Al-NET 51

Figure III.17: diagrammes de diffraction des rayon X du HDLs de type Zn_3Al_C-NET 52

Figure III.18: diagrammes de diffraction des rayon X du HDLs de type Zn_3Al-CO_3, ZnAl-500, Zn_3Al-NET et Zn_3Al_C-NET 53

Figure III.19 : spectre d'infrarouge du HDL de type Zn_3Al-NET. 55

Figure III.20 : spectre d'infrarouge du HDL de type Zn_3Al_C-500 55

Figure III.21 : les spectres d'infrarouge de Zn_3Al-CO3, ZnAl-500, Zn_3Al-NET et Zn_3Al_C-NET. 56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Principaux couples cationiques ayant été incorporé dans des HDL. 4

Tableau I.2 : Les principales différences entre les deux types d'adsorption [45]. 15

Tableau III.1 : distances interlamellaire d_{hkl} des phases $Zn_3Al\text{-}CO_3$.....36

Tableau III.2 : Paramètres de maille pour [$Zn_3Al\text{-}CO_3$] aux rapports R = 3.....37

Tableau III.3 : distances interlamellaire d_{hkl} des phases ZnAl-500.....37

Tableau III.4 : Attribution des bandes de vibration pour la phase $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500.....41

Tableau III.5 : Les paramètres cinétique relatifs à l'adsorption de colorant NET 46

Tableau III.6 : Les paramètres relatifs aux deux modèles d'adsorption de colorant NET.....49

Tableau III.7 :distances interlamellaire d_{hkl} des phases Zn_3Al-NET.....51

Tableau III.8 : distances interlamellaire d_{hkl} des phases Zn_3Al-NET.....52

Tableau III.9: Paramètres de maille pour $Zn_3Al\text{-}CO_3$, Zn_3Al-NET et Zn_3Al_C-NET.....53

Tableau III.10 :Attribution des bandes de vibration pour la phase $Zn_3Al\text{-}CO_3$,ZnAl-500, Zn_3Al-NET et Zn_3Al_C-NET.....55

SOMMAIRE

Introduction générale

I Chapitre I : Étude bibliographique 1

I.1 Les Matériaux Lamellaires 1

I.1.1 Généralités sur les matériaux lamellaires 1

I.1.2 Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) 2

I.1.3 Méthodes de synthèse 5

I.1.4 Application des HDL 7

I.2 Les colorants 10

I.2.1 Définition des colorants 10

I.2.2 Classification des colorants 10

I.2.3 Toxicité des colorants 13

I.3 Adsorption 13

I.3.1 Généralité sur l'adsorption 13

I.3.2 Types d'adsorption 14

I.3.3 Isotherme d'adsorption 15

I.3.4 Modèles d'adsorption 18

I.3.5 Cinétique d'adsorption 20

I.3.6 Facteurs influençant le processus d'adsorption 22

I.3.7 Application de l'adsorption 22

II Chapitre II : Matériels et Méthodes 25

II.1 Synthèse de HDL 25

II.1.1 Protocoles de synthèse $Zn_3Al\text{-}CO_3$ 25

II.1.2 Méthodes et techniques de caractérisation 26

II.2 Noir ériochrome T (NET) 28

II.2.1 Technique d'analyse 29

II.2.2 Préparation de NET 31

II.2.3 Caractéristique spéctrophotométrique du noir ériochrome t (NET) 31

II.2.4 Concentrations résiduelles (Ce) et quantités adsorbées (Qe=X/m) 33

III Chapitre III : Résultats et Discussions 35

III.1 Caractérisation des HDL 35

III.1.1 La diffraction des rayons X 36

III.1.2 La spectrométrie infrarouge (IR) 39

III.1.3 Détermination du point isoélectrique 42

III.2 Etude de l'élimination des colorants (NET) sur les HDL 43

III.2.1 Effet de la masse sur l'adsorption des colorants 43

III.2.2 Etude de la cinétique d'adsorption 44

III.2.3 Etude des isothermes d'adsorption du NET 47

III.2.4 Effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants 50

III.3 Caractérisation des phases après adsorption du colorant 51

III.3.1 La diffraction des rayons X 51

III.3.2 La spectrométrie infrarouge (IR) 54

Conclusion générale

Introduction Générale

Introduction Générale

L'eau est un élément indispensable et un moyen efficace de transport et de diffusion de la pollution, car elle intervient dans toutes les activités quotidiennes, notamment dans les activités agricoles, urbaines ou industrielles (textile, papier, cuir, agroalimentaire, etc.), ce qui l'expose aux éléments récepteurs de tous les types de pollution. Les ressources en eau potable étant affectées et la quantité d'eaux usées générées dans les différents domaines d'activité étant de plus en plus importante, ce phénomène est à l'origine de la plupart des préoccupations environnementales[1].

De nombreux secteurs industriels tels que le papier, le cuir et les textiles utilisent des colorants. La présence de ces derniers dans les déchets constitue une menace sérieuse pour l'environnement lorsqu'ils sont rejetés dans la biosphère sans traitement préalable. C'est pourquoi il est indispensable de veiller avec un soin extrême et une vigilance constante à la qualité et à la potabilité de l'eau[2].

Plusieurs méthodes ont été développées pour le traitement des eaux usées, dont la majorité est basée sur des procédés de séparation physique à l'aide de matériaux adsorbants tels que les zéolithes, le charbon actif, les argiles, etc., des procédés membranaires (osmose inverse), ou des procédés chimiques (oxydation poussée, ozonation, échange d'ions, etc.) et de biodégradation[3][4]. Parmi ces procédés de traitement des déchets liquides, l'adsorption est considérée comme la méthode de choix la plus favorable pour la décoloration des effluents, et reste une technique relativement utilisée en raison de sa facilité de mise en œuvre. Le matériau le plus utilisé pour ce procédé est le charbon actif, en raison de sa grande capacité d'adsorption, de sa grande surface spécifique et de sa structure microporeuse. Mais son utilisation pose des problèmes, notamment son coût élevé, ce qui conduit à la recherche de nouveaux adsorbants[5].

Dans le développement de nouveaux procédés de dépollution, les recherches se focalisent sur l’élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d’adsorption ou de dégradation de polluants. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) constituent une famille de matériaux présentant de fortes potentialités d’application en remédiation

environnementale ; grâce à leurs performances mais aussi à leur synthèse facile et moins coûteuse[6].

Dans cette perspective, l'objectif du présent travail est d'apporter une contribution dans les domaines de l'élaboration, de la caractérisation et de l'étude des propriétés d'un hydroxyde double lamellaire (ZnAl-HDL) et de son application pour l'adsorption de colorant anionique (noir ériochrome T) en phase aqueuse.

Les résultats reportés dans ce mémoire s'articulent autour de trois chapitres.

Le 1er chapitre, présente une revue bibliographique des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires. Après une présentation générale de ces matériaux, nous exposerons leurs méthodes de synthèse, leurs caractéristiques physico-chimiques essentielles et leurs applications actuelles, un rappel bibliographique sur les colorants et le phénomène de l'adsorption avec ses différents aspects.

Le 2eme chapitre présente la partie expérimentale réalisée dans le cadre de ce travail, les différents appareillages et techniques utilisés y seront d'abord évoqués ainsi que les protocoles opératoires.

Une étude de la fixation du colorant sur les deux matériaux est réalisée et fait l'objet du 3éme chapitre de ce travail Dans ce but, nous avons choisi d'utiliser parmi les hydroxydes doubles lamellaires élaborés et Caractérisés le Zn_3AlCO_3 synthétisée en milieu aqueux et ZnAl-500, la phase issue de la calcination de Zn_3Al-CO3 à 500°C, dans le but de valoriser ses propriétés de régénération par hydratation après calcination par l'établissement d'une étude de confirmation et de comparaison par caractérisation (DRX et IR).

De l'on discutera ainsi adsorption du colorant NET à travers l'étude des différents paramètres tel que le pH la capacité le temps d'équilibre. Une modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption lors du phénomène de fixation sont réalisées afin de mieux comprendre le mécanisme.

Chapitre I

Étude bibliographique

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1 Les Matériaux Lamellaires

I.1.1 Généralités sur les matériaux lamellaires

Les matériaux lamellaires, tels que les argiles et le graphite, connaissent un intérêt croissant depuis plusieurs années en raison de leurs nombreuses propriétés physico-chimiques, qui leur permettent d'être utilisés dans de nombreux domaines, comme la catalyse et la dépollution [7].

La famille des matériaux lamellaires peut être divisée en deux grandes classes dépendant de la nature neutre ou chargée des feuillets (positivement/négativement). Il existe enfin deux types de matériaux lamellaires à feuillets chargés :

- Les argiles cationiques, décrites par un empilement de feuillets chargés négativement, et dont la neutralité est assurée par l'intercalation de cations entre les feuillets Figure (I.1.b).
- Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), appelés également argiles anioniques Figure (I.1.c)[8].

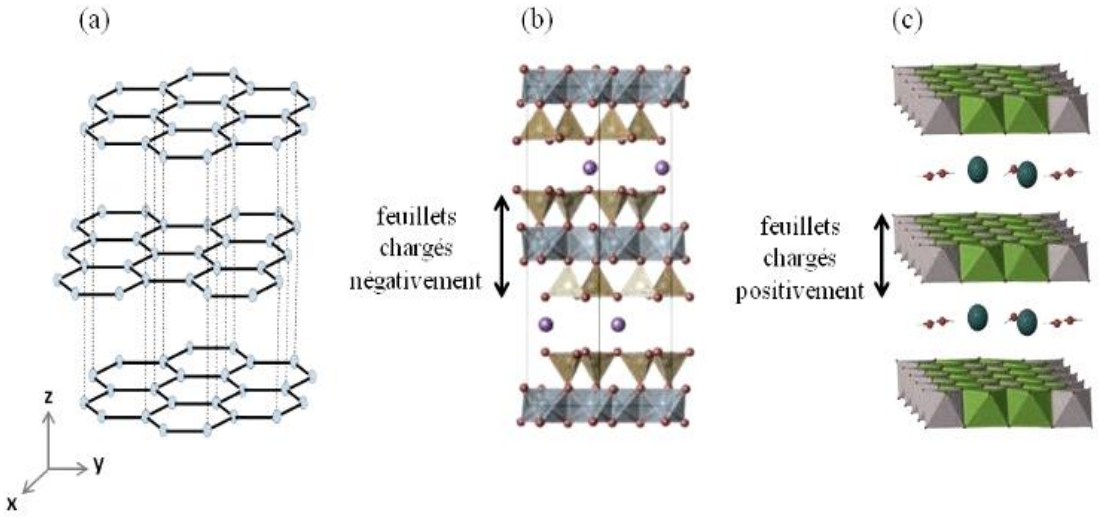


Figure I.1 : Différents types de matériaux lamellaires : (a) feuillets neutres, (b) feuillets chargés négativement et (c) feuillets chargés positivement.[1]

I.1.2 Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

I.1.2.1 Historique de découverte

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été découverts en Suède en 1842, et le minéral en question fut appelé hydrotalcite de par sa quantité d'eau (« hydro- ») et sa ressemblance à du talc (« -talcite ») [9]. La première description structurelle des minéraux provient des travaux de Flink [7], qui ont commencé en 1910, et sa formule chimique $Mg_6Al_2(OH)16CO_34H_2O$ a été établie par Manasse en 1915 [10].Il a notamment identifié les anions carbonate et leur importance au sein de la structure du minéral. Les premiers travaux de synthèse en laboratoire ont été réalisés à partir de 1938 par Feitknecht, en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques divalents M(II) et trivalents M(III) [11,12]. La structure fut alors décrite comme un empilement de feuillets d'hydroxydes d'aluminium et d'hydroxydes de magnésium, et il fallut attendre la fin des années 1960 pour que la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui soit déterminée par diffraction des rayons X [13,14].

I.1.2.2 Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Le terme de " Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)" est utilisé pour désigner les hydroxydes lamellaires synthétiques ou naturels comportant deux types de cations métalliques dans les couches principales et les domaines intercouches contenant des espèces anioniques. Cette vaste famille de composés est également appelée "argiles anioniques", par comparaison avec les argiles cationiques plus courantes dont les domaines interlamellaires contiennent des espèces cationiques. Les HDL sont également signalés comme des composés de type hydrotalcite en référence à l'un des polytypes du minéral correspondant [Zn-Al]. Plus rarement, ils sont appelés composés de type pyroaurite, hydroxydes lamellaires de métaux de transition, hydroxydes métalliques mixtes, hydroxydes à double couche, structures de couches hybrides[15].

Dans cette partie nous présenterons la structure, les différentes méthodes de synthèse ainsi que les applications du HDL [16].

I.1.2.3 La Formule et La Structure

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent ainsi être décrits par la formule chimique suivante :

$$[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}\cdot yH_2O]^{x-}$$ Équation 1

M^{II} : est un cation métallique divalent (Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}…).

M^{III} : est un cation métallique trivalent (Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}…).

A^{n-} : un anion compensateur (CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}…).

y: nombre des molécules d'eau avec $y = 1 - (3/X)$.

X : est la fraction molaire de cations trivalents $[M^{III}]/([M^{III}] + [M^{II}]$, généralement comprise entre 0,20 et 0,33 [9].

Ce paramètre x représente ainsi la densité de charge des feuillets, et détermine par conséquent la quantité d'anions pouvant être intercalés entre les feuillets. Notons que la formule peut également être écrite sous la forme suivante[17,18] :

$$[M^{II}_{R}M^{III}(OH)_{2(1+R)}]^{+}[(A^{n-})_{1/n}\cdot yH_2O]^{-}$$ Équation 2

R : le rapport de cations divalents sur trivalents $[M^{II}]/[M^{III}]$

$$R = [M^{II}]/[M^{III}] \quad R = 1/(X-1)$$ Équation 3

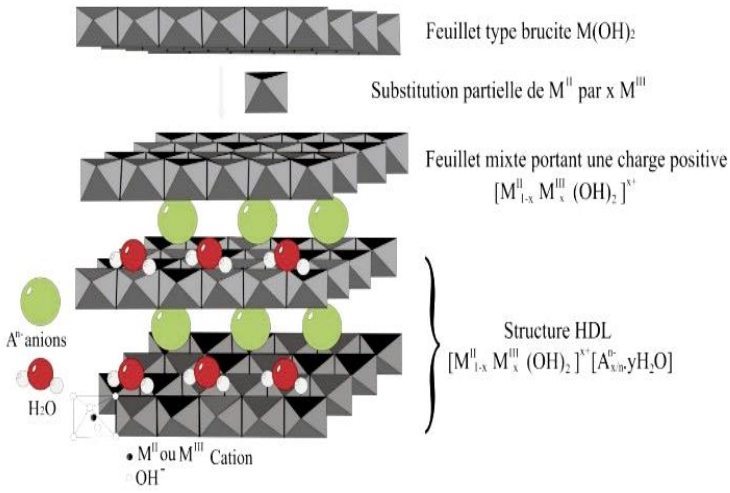


Figure I.2: Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite.

Le Tableau I.1: répertorie les nombreux cations ayant déjà été incorporés dans les feuillets. On pense généralement que les cations avec des rayons ioniques similaires sont facilement liés dans les feuilles[19].

Tableau I.1: Principaux couples cationiques ayant été incorporé dans des HDL.

		M^{2+}						M^{+}						
		Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Sr	Be	Cd	Pb	Mn	Li
	Al	■	■	■	■	■	■	■	■	■		■	■	■
	Cr	■		■	■	■	■	■						
	Fe	■	■	■	■	■	■	■	■		■			
	Co	■	■	■	■		■							
	Ni				■									
	Bi	■	■		■		■							
	Sb	■			■					■				
	Ga	■	■	■	■	■	■	■						
	In	■			■		■							
	V	■					■							
	Cr	■		■			■			■		■		
	Y	■			■			■						
	La	■			■		■	■						
M^{4+}	Ti	■		■	■		■							
	Sn						■	■						
M^{6+}	Mo						■							

I.1.3 Méthodes de synthèse

Les matériaux HDL sont généralement préparés selon deux méthodes qui sont la coprécipitation et les réactions d'échange d'anions. Le choix entre ces deux méthodes dépend généralement de la composition de l'hôte et des propriétés des anions invités[20,21] Figure(I.3).

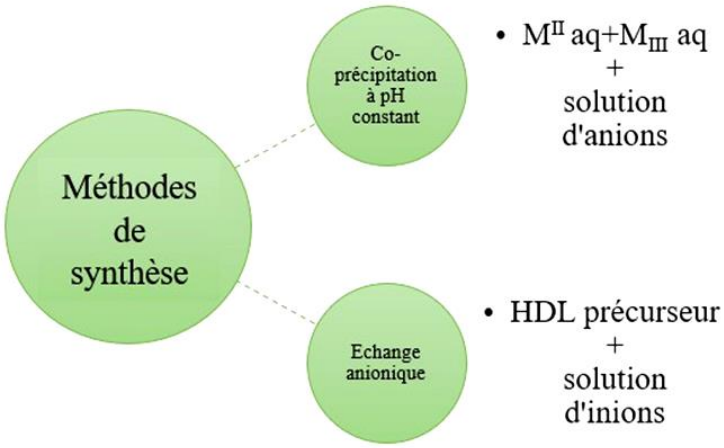


Figure I.3 :Méthodes usuelles de synthèse des HDL (Co-précipitation à pH constant et Echange anionique**)**

I.1.3.1 Co-précipitation à pH constant

La méthode de coprécipitation est largement utilisée pour la synthèse directe de HDL contenant différents types de cations et d'anions intercalaires de stœchiométries variées. De plus cette méthode est facilement tansposable pour produire de grandes quantités d'HDL dans un procédé industriel [22]. La méthode de coprécipitation consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler) de façon à maintenir le pH a une valeur constante. Il est généralement nécessaire de se placer dans les conditions de sursaturation afin de grandir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de phase HDL est celle souhaitée. Il existe deux types de coprécipitation : la coprécipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation [23,24].

a/ La coprécipitation à forte sursaturation, qui consiste en l'ajout rapide ou lent d'une solution basique contenant les anions à intercaler dans la solution contenant les cations métalliques.

Habituellement, de petites cristallites sont obtenues et l'absence de contrôle du pH entraîne souvent la formation d'impuretés telles que de simples hydroxydes.

b/ La coprécipitation à faible sursaturation, où la solution cationique est ajoutée lentement dans un réacteur contenant les anions à intercaler en solution aqueuse, avec addition lente d'une solution basique permettant ainsi de contrôler le pH.

Le pH est fixé à une valeur comprise entre 8,5 et 11, ce qui limite la formation d'impuretés et permet généralement d'obtenir des composés avec peu de défauts [25].

La réaction chimique qui se produit est la suivante [1]:

$$(1\text{-}x)M^{II}A^{n-}_{2/n} + xM^{III}A^{n-}_{3/n} + 2NaOH + yH_2O \rightarrow M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2A^{n-}_{x/n}.yH_2O + 2NaA^{n-}_{x/n}$$

Équation 4

I.1.3.2 Echange anionique

La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, les anions carbonate s'intercalant préférentiellement [23]. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- etCO_3^{2-} [23]. Cette affinité diminue en effet dans la série[26] : $CO_3^{2-} >> Cl^- > NO_3^-$

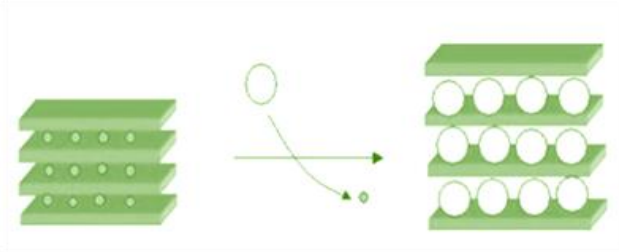


Figure I.4 :Schéma d'échange d'anions

I.1.3.3 Autres méthodes

a. Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice.[27,28].

b. La méthode de l'oxyde de sel

Est basée sur l'addition lente d'une solution de sel métallique (espèces acides, par exemple $CrCl_3$, $AlCl_3$) sur une suspension aqueuse de l'oxyde métallique divalent (espèces basiques, par exemple CuO, ZnO). La phase HDL se forme le long de la dissolution lente de l'oxyde divalent et la réaction peut s'écrire comme suit [29].

c. La méthode hydrothermale

Réalisée en autoclave sous pression autogène est généralement appliquée comme traitement hydrothermal de postsynthèse pour améliorer la cristallinité de la HDL. En quelques occasions, cette méthode s'est avérée efficace pour l'intercalation d'anions de faible affinité[20].

I.1.4 Application des HDL

Les domaines d'application des phases HDL sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, la grande variété des

associations des cations divalents, trivalents, et d'anions pouvant être insérés dans la structure leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement Oxydro-réducteur ou acido-basique.

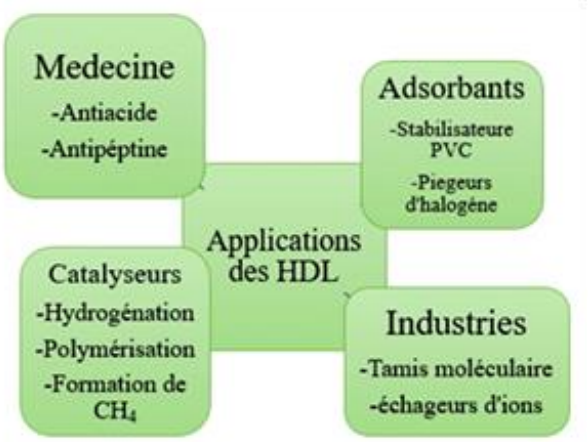


Figure I.5 :Domaine d'application des HDL

I.1.4.1 Catalyse et catalyse supportée

La protection de l'environnement est devenue l'un des défis fondamentaux du développement de nouveaux procédés industriels chimiques. Ceci explique en partie le grand intérêt des procédés catalytiques hétérogènes qui, contrairement aux catalyseurs homogènes, sont plus faciles à récupérer et à régénérer, ce qui réduit la consommation d'énergie et l'utilisation de sels neutralisants. De plus, les catalyseurs hétérogènes sont le plus souvent plus efficaces et sélectifs [22].

La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.).Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. [30,31].

I.1.4.2 Echangeurs anionique et adsorbants

Par leurs propriétés de surface et d'échange anionique, les HDL sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux polluées.L'immobilisation de molécules organiques, inorganiques voire même radioactives, est envisageable par adsorption ou bien incorporation [31,32].

I.1.4.3 Charges inorganiques dans les polymères

De par leur caractère bidimensionnel et leur propriétés physico-chimique. Les HDL sont des candidats intéressants en tant que charges dans les matrices polymères. Ils sont utilisés en particulier comme charge dans le PVC pour augmenter la résistance thermique de ce polymère ou comme un retardateur de flamme. D'autre part, dans le cadre de revêtements automobiles modernes comprenant un nombre réduit de couche, la résistance à l'écaillage causé par les gravillons est devenue un problème. L'incorporation des HDL dans les nano-composites à matrice polymère est facilement accessible et appropriés. Elle modifie les propriétés du matériau pour conférer une résistance aux revêtements, à condition que la compréhension de la relation structure-propriétés à la fois des plaquettes et des composites soit réalisée [31,33].

I.1.4.4 Le domaine médical

Les propriétés "antiacides" du HDL ont conduit aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés d'absorption anionique aident également à piéger le phosphate dans les fluides gastro-intestinaux pour empêcher la croissance de pathologique [34].Les mêmes propriétés sont utilisées pour la libération contrôlée de la substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de l'alcalinité du HDL. Milieu interpolaire joue un rôle important dans la protection de la substance active (contre l'oxygène, les rayons UV, etc.), augmentant sa durée de vie tout en conservant son efficacité. Ensuite, la libération se produit par échange d'anions.

Le taux d'échange dépend de la stoechiométrie de la feuille ainsi que de l'interaction anion-feuille [35] La difficulté réside cependant dans la voie d'administration, car leur nature fondamentale conduit à une dissolution immédiate lorsqu'ils sont administrés par voie orale. En ce sens, de nouveaux composites avec des polymères ont ensuite été développés pour protéger le matériau sans changer sa fonction.

I.2 Les colorants

I.2.1 Définition des colorants

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée utilisée pour changer la couleur d'un support (textile, papier, aliment…). Un colorant peut être une teinture s'il est soluble ou un pigment s'il est insoluble dans son milieu. Il existe deux grandes familles des colorants : les colorants naturels extraits de matières minérales ou organiques et ceux issus de la synthèse chimique.

I.2.1.1 Colorant naturels

Les origines d la teinture remontent à l'antiquité égyptienne. A cette époque , les égyptiens réalisaient des teintures avec les sources naturelles telles que le safran (jaune) , le pastel (bleu) et la garance (rouge).des lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale ,extrait des plantes , arbres, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre[36]

I.2.1.2 Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques ont progressivement supplanté les colorants naturels. Des recherches ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Ces recherches ont joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature de la molécule. La Mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte, par hasard, par le chimiste Britannique W. H. Perkin en 1856 [37] .Obtenue à partir de l'aniline tirée du goudron de houille par action de l'acide sulfurique en présence de bichromate de potassium, elle teint la soie en violet .Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été

I.2.2 Classification des colorants

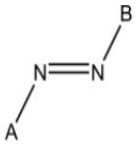
Les colorants pourraient être classés différemment en fonction de leur structure chimique ou de leur application. Deux grandes classifications seront présentées ci-après.

I.2.2.1 Classification chimique

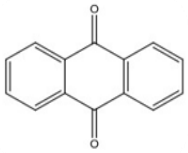
La couleur est essentiellement fonction de la structure des colorants, elle est liée au phénomène d'absorption du rayonnement par la lumière. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes non saturés appelés chromophores. D'autres groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur due au chromophore dits auxochromes. Enfin, d'autres groupes (adjuvants) favorisent la teinture parce qu'ils sont responsables de la solubilité du chromogène [38]

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore[39].

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).



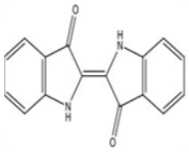
Azoïques



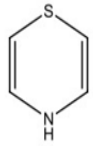
Anthraquinoniques

Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH2, NR2.

L'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baever en 1882.



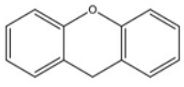
Indigoïdes



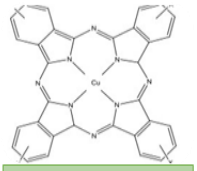
Thiazines

Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.

Composés hétérocycliques de formule C13H10O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.



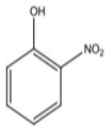
Xanthènes



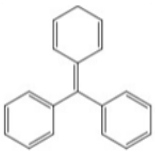
Phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



Nitrés et nitrosés



Triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

I.2.2.2 Classification selon le domaine d'application

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome [40,41].

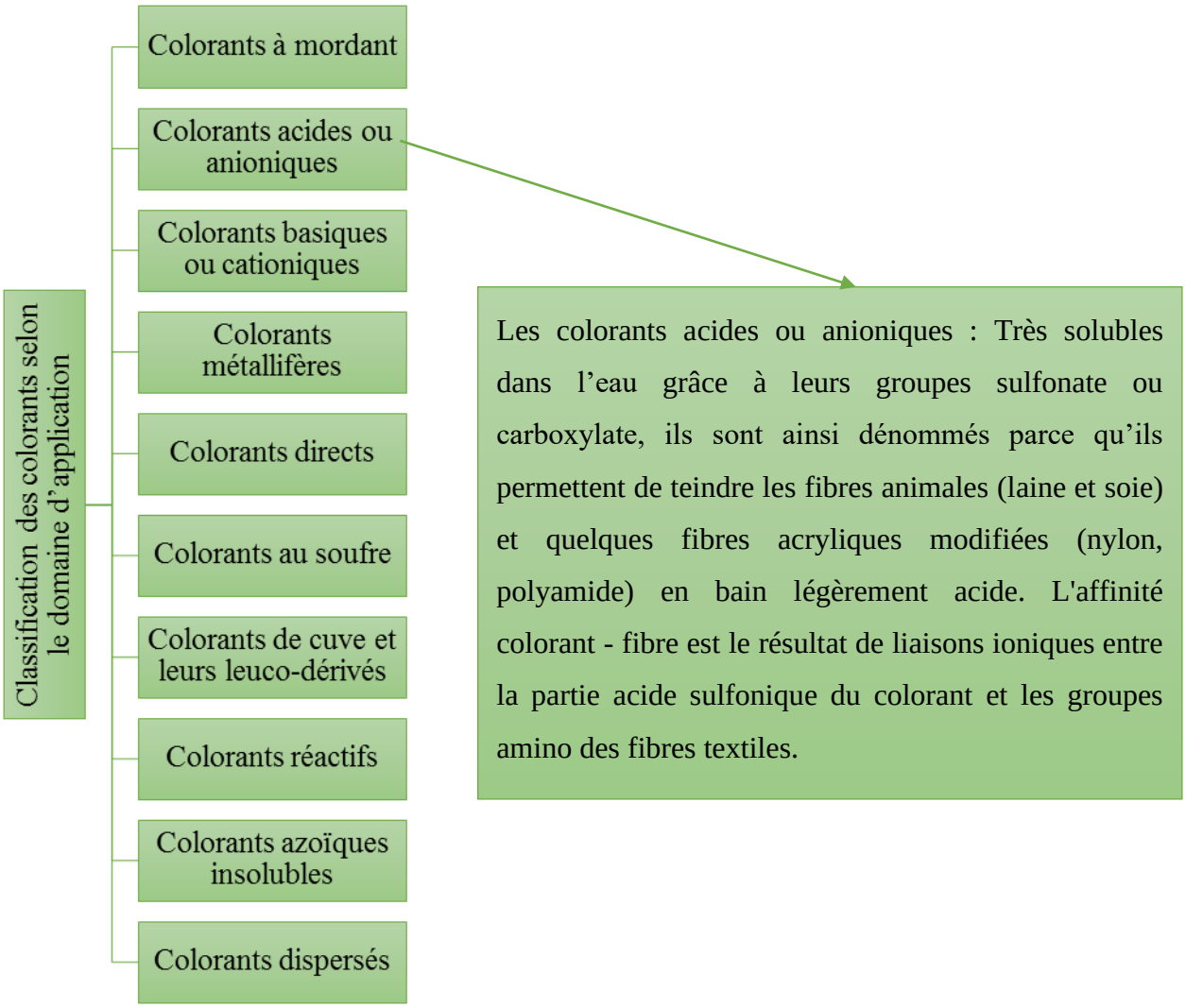


Figure I.6:Classification des colorants selon le domaine d'application

I.2.3 Toxicité des colorants

Les eaux usées de diverses industries telles que le textile, le papier, l'imprimerie, les plastiques, l'alimentation et les cosmétiques ont causé de très graves problèmes environnementaux. En raison de leur production à grande échelle et de leur large application, les colorants synthétiques peuvent causer une pollution environnementale considérable et représenter un facteur de risque très grave pour la santé publique. Les colorants, en particulier les colorants basiques, ont une intensité de couleur élevée, même si la concentration est négligeable, c'est plus évident.

Ils peuvent affecter l'activité photosynthétique des organismes aquatiques en raison d'une pénétration réduite de la lumière, et sont également toxiques pour certaines espèces aquatiques en raison de la présence de métaux et d'hydrocarbures. De plus, ces colorants sont également cancérigènes et peuvent causer de graves problèmes aux reins humains, au système reproducteur, au foie, au cerveau et au système nerveux central [36,37].

I.3 Adsorption

I.3.1 Généralité sur l’adsorption

L’adsorption est un phénomène physico-chimique, définit comme étant un phénomène résultant d’une accumulation nette d’une substance à l’interface entre deux phases différentes. Il s’agit d’un phénomène de fixation des molécules sur la surface d’un solide, régit par l’attraction et le piégeage d’une substance dissoute sur ce dernier : chaque atome ou molécule qui s’approche subit une attraction qui, finalement, peut aboutir à sa fixation dans les circonstances propices ; elle s’effectue en des points particuliers de la surface appelés sites d’adsorption, la désorption de la molécule libère le site.[44,45].

Nous appelons les molécules adsorbées "adsorbants" et les solides qui adsorbent les molécules sont appelés "adsorbants". Le phénomène opposé du détachement moléculaire est la désorption

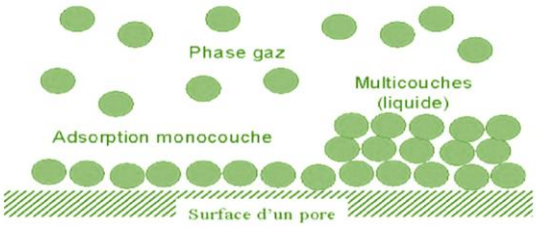


Figure I.7 Phénomène d'adsorption

L'adsorption est d'une grande importance technologique. Ainsi, certains adsorbants sont utilisés à grande échelle comme dessiccateurs, catalyseurs ou supports de catalyseurs ; d'autres sont utilisés pour la séparation des gaz, la purification des liquides, la lutte contre la pollution ou pour la protection respiratoire. En outre, les phénomènes d'adsorption jouent un rôle essentiel dans de nombreuses réactions à l'état solide et dans les mécanismes biologiques.[46].

I.3.2 Types d'adsorption

Selon le type des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

I.3.2.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules adsorbants qui composent la surface du solide et les molécules de soluté en phase liquide, ces forces d'attraction sont de nature physique, y compris les forces dites de Van Der Walls, qui ne détruisent pas l'individualité des molécules, et lorsqu'elles agissent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques KJ par mole[47].

Ce type d'adsorption est caractérisé par[48] :

- La vitesse d'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépend de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.
- Diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- Réversible.

I.3.2.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou adsorption chimique est également appelée adsorption activée. À ceci Dans ce cas, l'adsorption implique l'interaction chimique entre les atomes de la surface solide et les molécules de l'adsorbat. C'est le transfert de charge et sa répartition entre la substance adsorbée et l'adsorbant. Cela conduit à la formation de liaisons fortes avec des propriétés covalentes ou ioniques. Dans ce cas, l'énergie est plus importante et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas d'une adsorption physique. La chimisorption se produit à certains groupes fonctionnels ou à des emplacements spécifiques sur la surface du substrat[49].

Ce type d'adsorption est caractérisé par[48] :

- Equilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide).
- La chaleur d'adsorption est comparable à la chaleur des réactions chimiques.
- Irréversible.

Tableau I.2 Les principales différences entre les deux types d'adsorption [45].

Caractéristiques	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der Waals	Ionique ou covalente
Energie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (kJ/mol)	50	100 à 500

I.3.3 Isotherme d'adsorption

Le concept fondamental de la science de l'adsorption est celui de l'isotherme d'adsorption. Il s'agit de la relation d'équilibre entre la quantité de matière adsorbée et la concentration dans la

phase fluide en vrac à température constante, l'isotherme d'adsorption est la principale source d'information sur le processus d'adsorption [50].

L'isotherme est une courbe représentant la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant q_e ou X / m et la concentration du soluté dans la solution C_e. Une telle courbe est obtenue à partir des résultats d'essais en laboratoire réalisés à température constante. Pour cela, une quantité connue d'adsorbant est introduite dans l'eau à traiter, et après un temps de contact donné, la concentration résiduelle en soluté dans la solution est mesurée [11].

La quantité fixée à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} = \frac{X}{m}$$ Équation 5

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).

I.3.3.1 Classification des isothermes d'adsorption

La forme de la courbe isotherme varie en fonction du couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés de solubilité limitée ont été classés par Giles et al en quatre classes principales (FigureI.6)[51].

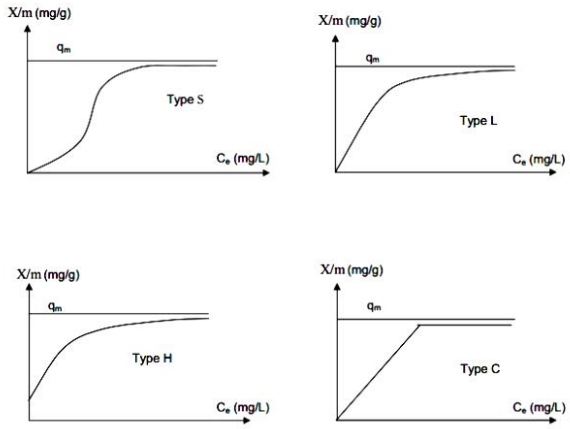


Figure I.8 Classes des isothermes d'adsorption

a - Type L

La forme de la courbe indique que lorsque la concentration d'équilibre augmente, le nombre de sites vacants diminue. Ce type d'isotherme reflète la forte affinité de l'adsorbat / adsorbant. Les solutés peuvent être adsorbés horizontalement sur la surface de l'adsorbant ou ils peuvent être adsorbés verticalement, ce qui minimise la compétition de site d'adsorption entre l'adsorbant et le solvant. La forme de la courbe d'adsorption est caractéristique du processus d'adsorption chimique, puis l'isotherme peut être modélisé par l'équation de Langmuir[52].

b- Type S

L'augmentation de la concentration en soluté conduit à une augmentation de l'adsorption du produit. L'explication suggérée est qu'il y a un effet de synergie coopératif. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption des molécules ultérieures en raison de l'attraction latérale. Par conséquent, dans la couche d'adsorption où les molécules sont adsorbées verticalement, lorsque le solvant entre en compétition avec le soluté. Cette disposition est avantageuse lors de l'occupation des sites d'adsorption[52].

c- Type H

Cet isotherme est considéré comme un cas particulier de l'isotherme L où la surface de l'adsorbant a une forte affinité pour le composé. Est obtenu lors de la chimisorption du soluté. Ils se produisent dans certains cas lors de l'échange d'ions et de l'adsorption sur les fibres textiles[52].

d- Classe C

Cette classe d'isothermes est caractérisée par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à ce qu'ils plafonnent. La linéarité montre que le nombre de lacunes reste constant pendant l'adsorption, ce qui signifie que des sites se forment pendant l'adsorption, ce qui signifie que des isothermes de cette classe sont obtenus lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant les pores qui n'étaient pas précédemment ouverts par le solvant [51–53].

I.3.4 Modèles d'adsorption

La modélisation mathématique est basée sur des hypothèses ou des expériences non vérifiables, mais elle permet d'obtenir une certaine quantité d'informations qualitatives et quantitatives, telles que le type d'interaction, le phénomène de saturation ou la chaleur d'adsorption.

Les modèles les plus couramment utilisés pour étudier les phénomènes d'adsorption, sont des modèles de Langmuir et Freundlich.

I.3.4.1 Modèles de Langmuir

La théorie avancée par Langmuir (1918) est basée sur le point de vue cinétique de l'adsorption moléculaire sur une surface plane : aucune molécule ne s'accumule, les molécules pointent continuellement vers la surface, et un équilibre entre adsorption et désorption moléculaire se produit. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [54] :

- Une énergie d'adsorption constante
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et former une monocouche.
- Chaque site a la même affinité pour les molécules de la solution

- Aucune interaction entre les molécules adsorbées

Dans un état équilibré, nous avons les relations suivantes[55] :

$$q_e = \frac{K_L . q_m . C_e}{1 + K_L . C_e}$$ Équation 6

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_m : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

Après linéarisation, nous pouvons utiliser la relation suivante :

$$\frac{Ce}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{Ce}{q_m}$$ Équation 7

K_L : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

I.3.4.2 Modèles de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été montré pour la première fois en 1926. Il s'agit d'un isotherme empirique basé sur l'adsorption de surfaces hétérogènes. On suppose que plus les sites de liaison sont occupés, la réduction de la liaison diminue à mesure que l'occupation des sites augmente [54].

Généralement, l'isotherme de Freundlich est donné par l'équation suivante[56] :

$$q_e = K_F\, Ce^{\,1/n}$$ Équation **8**

q_e : capacité d'adsorption.

C_e : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

K_F : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

1/n : est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite. Selon les valeurs de 1/n, on distingue :

1/n=1 l'isotherme est linéaire de type C

1/n > 1 l'isotherme et concave de type S

1/n < 1 l'isotherme est convexe de type L

1/n << 1 l'isotherme est de type H

La forme linéaire de cette équation est :

$$\text{Ln } q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$ Équation **9**

I.3.5 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat attaché à un solide avec le temps décrit la cinétique du processus. Cinétique fournit des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur la manière dont les solutés sont transférés de la phase liquide à la phase solide. Les vitesses d'adsorption sont beaucoup plus lentes en phase liquide qu'en phase gazeuse. Ces cinétiques relativement lentes se traduisent par des délais assez longs pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre et le modèle de diffusion[57].

I.3.5.1 Le modèle du pseudo-premier ordre (PPO)

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre (équation de Lagergren). L'équation différentielle s'exprime comme suit :

$$dq_t /dt= k_1 (q_e-q_t)$$ Équation 10

q_e et q_t : les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à un instant t .

K_1 : la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

t : temps de contact (min).

La valeur de q_t en mg/g à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$q_t=(C_0-C_t)\ V/m$$ Équation 11

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

Par intégration de l'équation (I-12) entre les instants t = 0 et t = t on obtient l'expression suivante:

$$Ln\ (q_e- q_t) = Ln\ q_e - k_1\ t$$ Équation 12

I.3.5.2 Le modèle du pseudo-second ordre (PSO)

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre (modèle de Ho et MC Kay) et son équation différentielle s'écrit :

$$dq_t /dt= k_2 (q_e-q_t)^2$$ Équation 13

k_2: constante de vitesse de second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

Après l'intégration de l'équation et sa linéarisation, on obtient:

$$t / q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t / q_e$$ Équation 14

I.3.6 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Plusieurs paramètres influents sur l'adsorption les plus importants sont [58] :

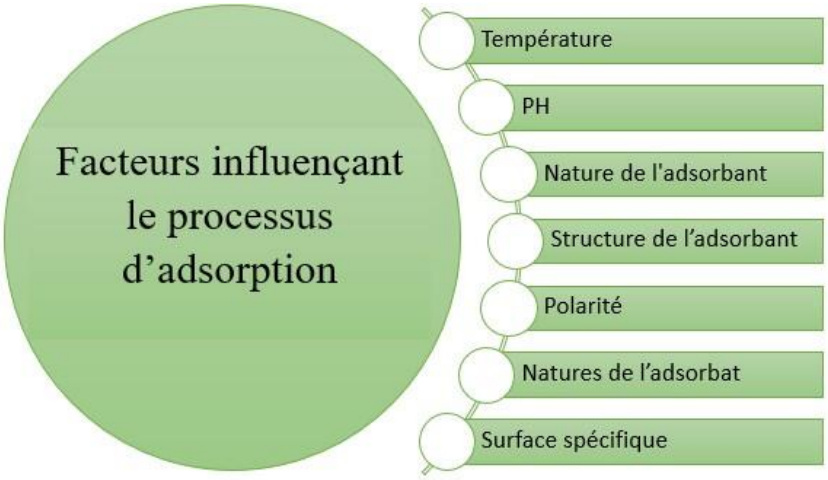


Figure I.13: Facteurs influençant le processus d'adsorption

I.3.7 Application de l'adsorption

Les applications pratiques fondamentales de l'adsorption et des domaines connexes sont les suivantes :

- La séparation et la purification des mélanges de liquides et de gaz, des produits chimiques en vrac, des isomères et de l'air.

- Le séchage des gaz et des liquides avant leur chargement dans les systèmes industriels ; l'élimination des impuretés des milieux liquides et gazeux.

- Récupération des produits chimiques dans les gaz industriels et les gaz de ventilation.

- La purification de l'eau[50].

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 Synthèse de HDL

La synthèse de l'hydrotalcite dont le rapport molaire Zn/Al=3 a été réalisée à partir des sels métalliques. Ces oxydes mixtes ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, IRTF).

II.1.1 Protocoles de synthèse $Zn_3Al\text{-}CO_3$

- La solution du sel : dans 200 ml d'eau distillée on met du Zn SO_4.7 H_2O (1M, 99.5%, BIOCHEM) et du $Al_2(SO_4)_3$.18 H_2O (0.33M, 100%, BIOCHEM)

- La solution basique : 200ml d'eau distillée contenant Na_2CO_3 (1M, 99.5%, BIOCHEM) et de NaOH (0.33M, 100%, BIOCHEM)

L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante. Le pH du mélange est maintenu à (10 ± 0.01) pendant toute la procédure. Pour faciliter la cristallisation du précipité, le contenu du flacon a été renversé dans un flacon hermétique en verre pyrex et placé dans une étuve en vu de son traitement hydrothermal à 85°C. Le produit de synthèse est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau distillée, filtré et séché à l'étuve pendant 24 heures à 65 °C, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène[59–61]**.**

La poudre obtenue a été calcinée à 500°C pendant 8h pour améliorer les propriétés structurales, les propriétés d'échanges anioniques, l'augmentation de l'aire spécifique et du volume poreux[62].

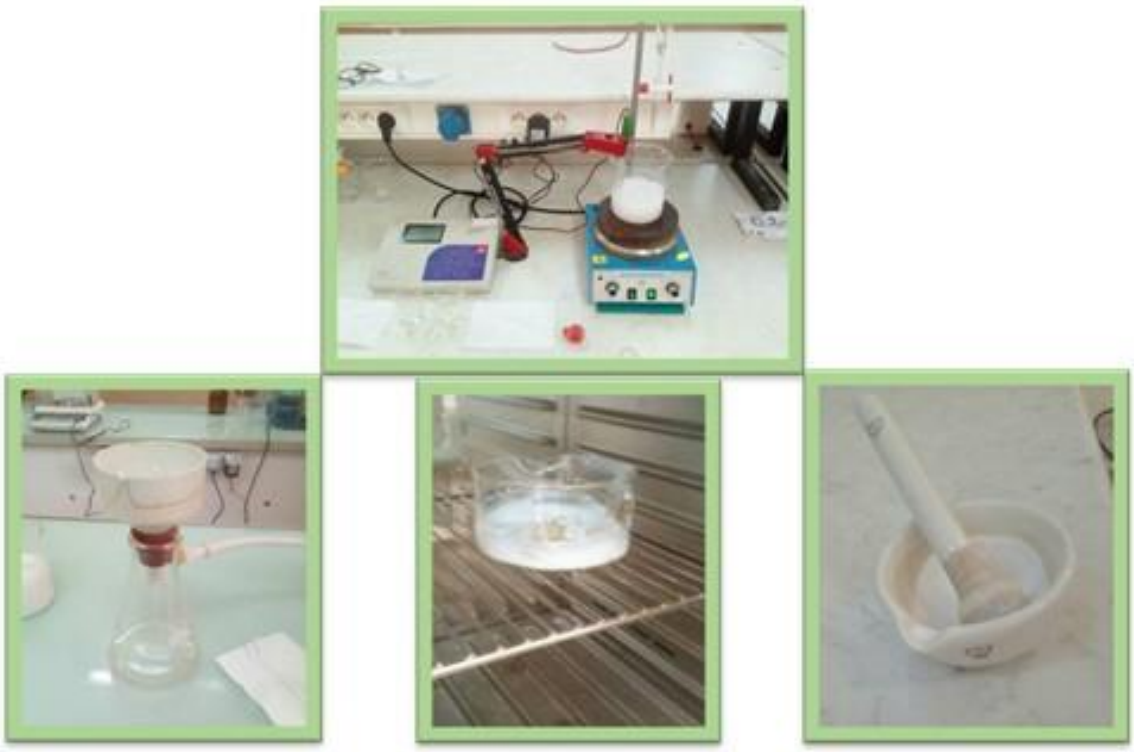


Figure II.1 Différentes étapes de la synthèse des matériaux $Zn_3Al\text{-}CO_3$

II.1.2 Méthodes et techniques de caractérisation

La détermination des propriétés physico-chimiques et l'identification des phases constituent un préalable à l'étude des mécanismes d'interaction entre ces matériaux minéraux naturels et une solution aqueuse. Cette détermination nécessite l'association de plusieurs techniques. Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction par rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF)

II.1.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X renseigne sur la structure du solide, la nature des éléments qui le composent, la maille cristalline et ses paramètres, les positions cristallographiques des atomes dans le solide, les distances interatomiques et angles de liaisons. Cette technique permet l'obtention de diffractogrammes Intensités diffractées/angle de diffraction, signature caractéristique de la structure cristalline analysée[63].

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté[64].

La loi de Bragg est la loi régissant la diffraction des ondes électromagnétiques par un cristal. Cette loi établit un lien entre la distance séparant les atomes d'un cristal et les angles sous lesquels sont principalement diffractés des rayons X envoyés sur le cristal[65].

$$\lambda = 2\, d \sin\theta$$

Équation 15

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil PROTO, en utilisant la raie Cu-Kα de longueur d'onde λ= 1,54056 Å. La source de rayons X est un tube en céramique muni d'une anode de cuivre et alimenté par un courant de 30 kV et une intensité de 20 mA. Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,02°. Les échantillons ont été préparés sous la forme de disques, de 25 mm de diamètre et de 3mm d'épaisseur environ.

Les diffractogrammmes ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- Domaines angulaires en 2θ : 10°-90°, incrément angulaire en 2θ est 0,02° avec un temps d'intégration par comptage : 2 s.

- Domaines angulaires en 2θ : 5°-80°, incrément angulaire en 2θ est 0,02° avec un temps d'intégration par comptage : 2 s.

II.1.2.2 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est une méthode de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Cette méthode de caractérisation permet d'identifier les groupes fonctionnels de la molécule du matériau sur la base du spectre produit[66].

Le spectre IR peut être principalement divisé en trois zones identifiées en fréquence (cm^{-1}) et en longueur d'onde (μm) respectivement comme suit :

- IR lointain (400-10 cm^{-1}, 25-300 μm),

- IR moyen (4000-400 cm^{-1}, 2,5-25 μm)

- IR proche (14 000-4000 cm^{-1}, 0,7-2,5 μm).

La phase HDL (Zn_3Al-CO_3et ZnAl-500) a été analysée par un spectrophotomètre à transformée de marque Agilent technologies. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} Après pastillage avec le KBr .

II.2 Noir ériochrome T (NET)

Le noir ériochrome T (NET) est un composé azoïque, cancérigène par nature. Il est principalement utilisé comme indicateur dans les titrages complexométriques pour la détermination de la dureté totale de l'eau due à des éléments comme le calcium, le zinc, le magnésium et d'autres ions métalliques[67], est un colorant synthétique largement utilisé dans l'industrie textile, dont la dégradation biologique est difficile [68]. La structure de la couleur noire de l'ériochrome T est donnée dans la FigII.2[69].

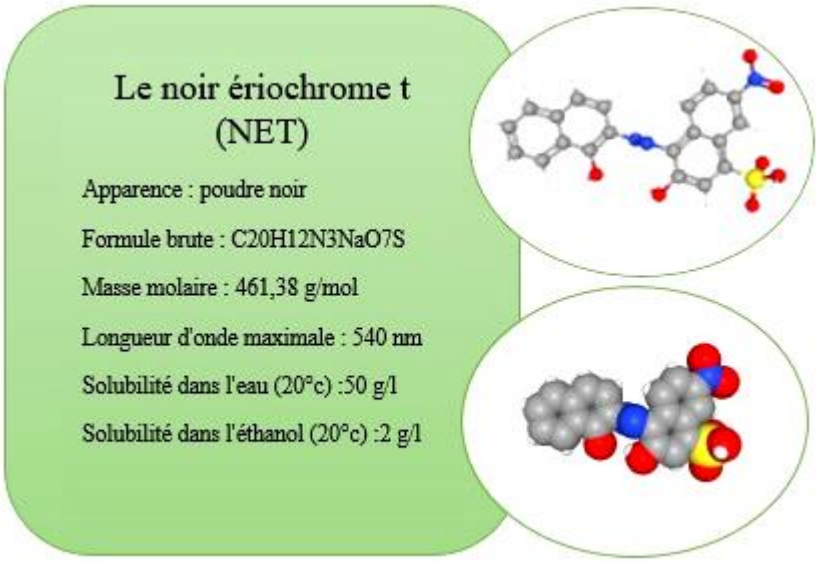


Figure II.2 caractéristiques physiques et chimiques du Noir ériochrome t

II.2.1 Technique d'analyse

La méthode d'analyse a été employées dans notre travail, afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle du colorant au cours de l'adsorption de celui-ci sur HDL. Le principe et la définition de cette méthode sont donnés comme suivant :

II.2.1.1 Spectrophotomètre UV-Visible

Le principe de la spectroscopie UV-visible repose sur la transition d'un électron d'un état fondamental vers un état excité par excitation grâce à une interaction avec une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme de photons. Le principe du spectromètre UV-visible consiste en une source permettant un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-visible. Cela peut être obtenu par la combinaison de deux lampes[70] :

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

Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'onde et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse l'échantillon, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission.[71]

L'intensité de l'adsorption dépend directement du nombre de particules adsorbant la lumière selon la loi de Beer-Lambert dont laquelle l'absorbance A est proportionnelle au coefficient d'adsorption spécifique (K), au trajet optique (L) à la concentration (C)[72].

$$A=K.L. \qquad \text{Équation 16}$$

Où

$$A=\log(I_0/I) \qquad \text{Équation 17}$$

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation transmise.

II.2.2 Préparation de NET

II.2.2.1 Préparation des solution mères

Pour préparer la solution mère, nous avons pris 2.5g du noir ériochrome t (NET) et nous l'avons dilué avec l'eau distillé jusqu'à 1 litre dans une fiole jaugée. A l'aide d'un agitateur magnétique nous avons obtenu une solution homogène. Le pH des solutions est de 6.63.

II.2.2.2 Préparation des solution diluées

A partir de solution mère déjà préparées nous avons pris les volume suivants en ml (10, 20, 50,100,150,200 et 250). Chaque volume de solution est dilué jusqu'à (250 ml) Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante

$$C_1.V_1 = C_2.V_2$$ Équation 18

C_1 : Concentration de la solution mère(mg/l).

V_1 : Volume de la solution mère à prélever.

C_2 : Concentration de la solution fille.

V_2 : Volume de la solution mère fille.

II.2.3 Caractéristique spéctrophotométrique du noir ériochrome t (NET)

La figure II.3 représente le spectre d'adsorption du noir ériochrome t (NET) en solution aqueuse. D'après cette figure, on peut déterminer la longueur d'onde maximale pour effectuer le dosage, il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle le polluant représente un maximum d'absorption. Nous remarquerons que le NET représente un maximum d'absorption à λ=530 nm.

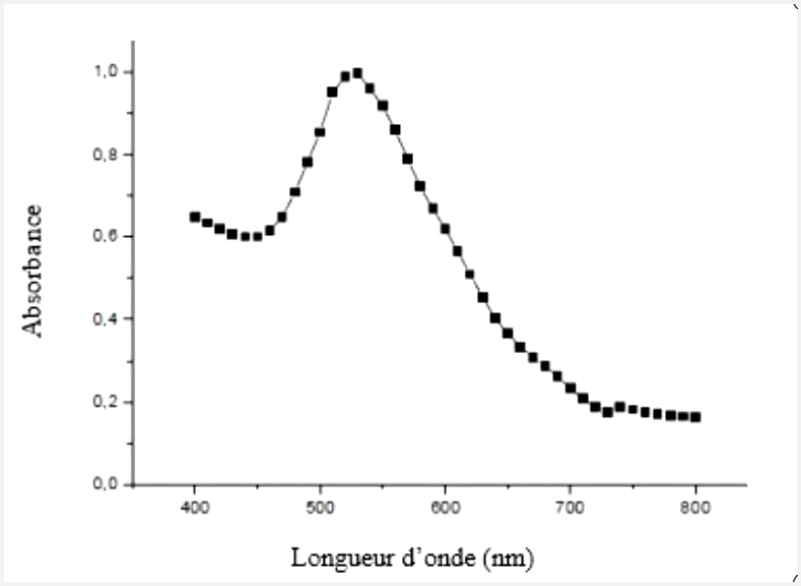


Figure II.3 Spectre UV-Visible du balayage du noir ériochrome t

A cette valeur, une courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration des solutions aqueuses de noir ériochrome t a été établie, allant de 0 à 70 mg/L. Cette droite d'étalonnage obéie à la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de détermination R^2 proche de 1

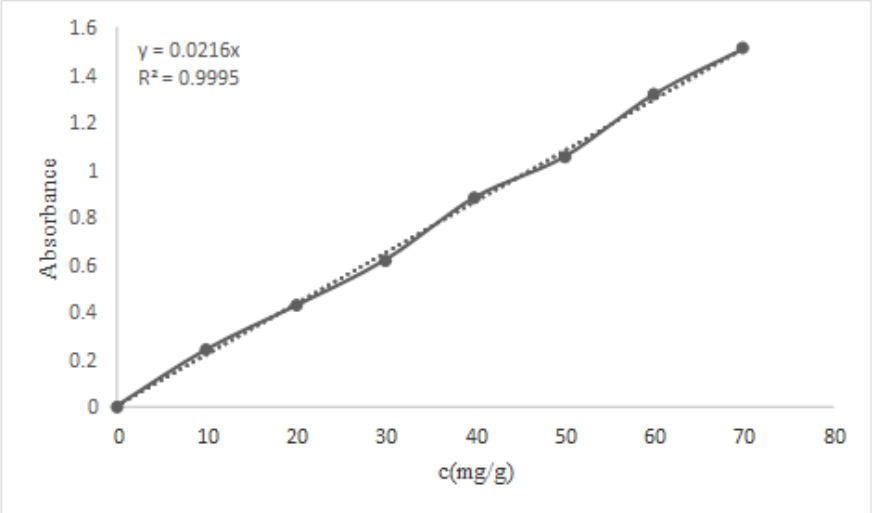


Figure II.4 Courbe d'étalonnage du noir ériochrome t

II.2.4 Concentrations résiduelles (Ce) et quantités adsorbées (Qe=X/m)

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en mg ou en moles de soluté par gramme de solide adsorbant, est donnée par la relation suivantes [73]:

$$Q_e = (V/m).(C_0 - C_e)$$ Équation 19

Q_e: La quantité adsorbé à l'équilibre

V : volume de solution

C_0: Concentration initiale en soluté en phase liquide

C_e: concentration en phase liquide à l'équilibre

Chapitre III

Résultats et Discussions

Chapitre III : Résultats et Discussions

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion. Les résultats obtenus sont regroupés en trois parties :

- La première partie concerne les résultats de la caractérisation de l'absorbant préparé par DRX et FTIR.

- La deuxième partie résume les résultats de l'étude du procédé d'adsorption des colorants anioniques (Noir ériochrome T)

- La troisième partie présente les résultats de la caractérisation de l'absorbant après adsorption par XRD et FTIR.

III.1 Caractérisation des HDL

La caractérisation physico-chimique des différentes phases préparées est une étape décisive après la synthèse chimique.

Ce travail vise principalement à déterminer les propriétés texturales et structurales d'argiles anioniques et de corréler ces propriétés physico-chimiques données en littérature, parmi ces propriétés : la distance interlamellaire (d_{hkl}), les plans réticulaires (hkl), etc.

Dans notre travail nous disposons des techniques de caractérisations suivantes :

- Diffractions des rayons X (DRX).

- Spectroscopie IR a transformée de Fourier (IRTF).

III.1.1 La diffraction des rayons X

Tableau III.1 : distances interlamellaire d_{hkl} des phases $Zn_3Al\text{-}CO_3$.

Hkl	2θ(°)	d_{hkl}(Å)	d_{hkl}(Å)bib[74]
003	11.67	7.57	7.60
006	23.51	3.78	3.8
009	34.61	2.58	2.58
015	39.23	2.29	2.31
018	46.76	1.94	1.97
110	60.22	1.53	1.55
113	61.57	1.50	1.52

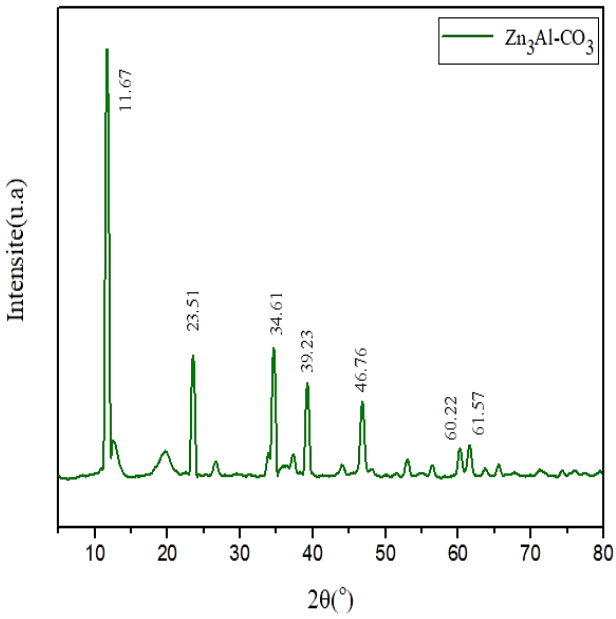


Figure III.1 diagrammes de diffraction des rayon X du HDLs de type $Zn_3Al\text{-}CO_3$

Les difractogrammes Rx de la phase $Zn_3Al\text{-}CO_3$ aux rapports R =3 de Figure III.1, présentent une signature caractéristique à toutes les phases des hydroxydes doubles lamellaires.

On remarque que parmi les raies (00l) seuls les deux premières (003) et (006), ont une forte intensité et sont observables. Leurs positions angulaires donnent directement accès à la distance interlamellaire d ($d=d_{003}=2d_{006}$), donc au paramètre de maille c ($c = d_{003}+2d_{006}+3d_{009}$)[75].

Dans la série (hk0), la raie (110) est la seule facilement observable de maille. Son positon angulaire dépond directement de l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets breucetique, donc du paramètre de maille a (a= $2d_{110}$) qui représente la distance cation – cation[52]

Tableau III.2 Paramètres de maille pour [Zn_3Al-CO_3] aux rapports R = 3

Paramètre de maille	Zn_3Al-CO_3
c (Å)	22.87
a (Å)	3.06

Tableau III.3 : distances interlamellaire d_{hkl} des phases ZnAl-500

Hkl	2θ(°)	d_{hkl}(Å)	d_{hkl}(Å)bib[1]
100	31.82	2.81	2.81
101	36.18	2.48	2.47
102	47.58	1.90	1.91
110	57.19	1.60	1.62
103	62.58	1.48	1.47
112	68.64	1.36	67.99

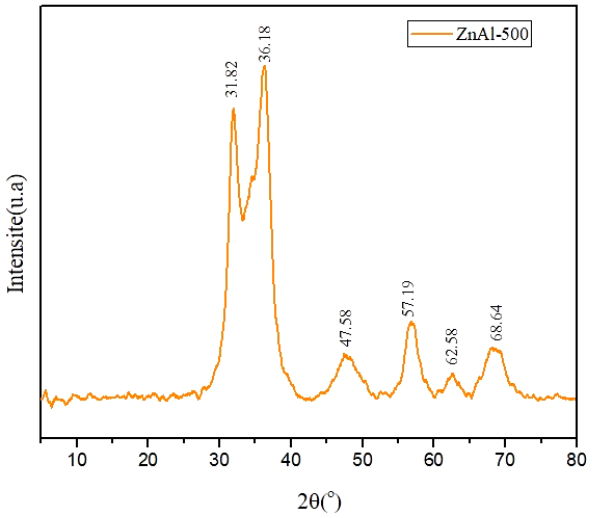


Figure III.2 : diagrammes de diffraction des rayon X du HDL de type ZnAl-500

D'après le diffractogramme présenté sur la Figure III.2, pour la phase calcinée ZnAl-500, on peut dire que la structure hydrotalcite est détruite à cause de la déshydroxylation du système et la disparition des molécules d'eau et des anions carbonatés [62], et seul l'oxyde de zinc ZnO est détecté.

Cette transformation de phase est confirmée par la disparition des réflexions (003) et (006) et l'apparition des pics qui correspondent aux principales réflexions caractéristiques de l'oxyde de zinc ZnO . À cette température de calcination (T=500°C), les oxydes d'aluminium sont à l'état amorphes et donc non détectables [63].

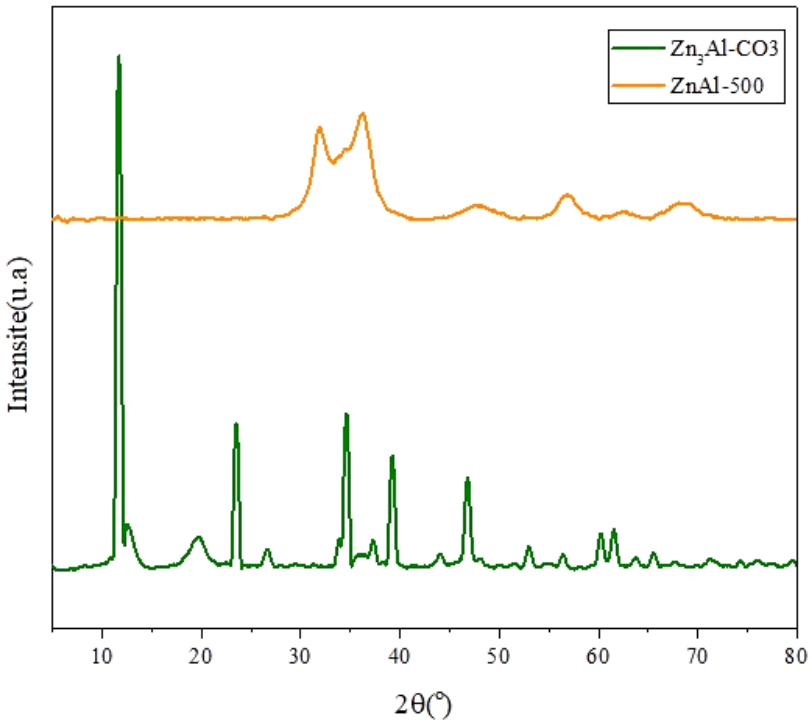


Figure III.3 :Diffractogrammes RX des phases $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500

III.1.2 La spectrométrie infrarouge (IR)

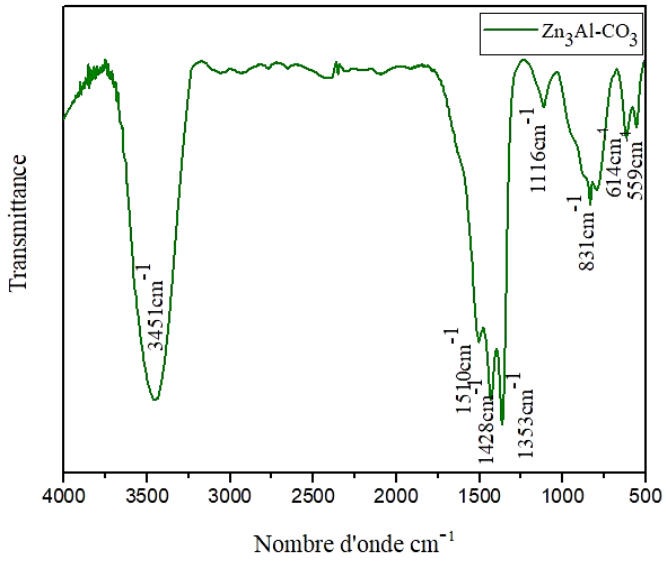


Figure III.4 spectre d'infrarouge du HDL de type $Zn_3Al\text{-}CO_3$.

Les spectres d'IRTF de la phase $Zn_3Al\text{-}CO_3$ non calciné, est après l'adsorption sont représenté sur la Figure III.4 l'interprétation se fait comme suit :

- Domaines (4000 -3000) :

Le spectre de la phase $Zn_3Al\text{-}CO_3$ présent une large et intense bande autour de $3451cm^{-1}$ qui précise groupement (OH^-)

- Domaines (2000-1200) :

Dans ce domaine on constate deux pic 1510 et 1428 cm^{-1} qui correspond mode de vibration des molécules d'eau (H_2O) présentent dans l'espace interfolliaire. La présence des ions carbonate (CO_3) de l'espace interfolliaire est conformé par l'absorption au longueur d'onde $1353cm^{-1}$.

- Domaines (1200-500) :

Cette domaine caractérise de charpente métallique (feuillet), on observe des pic dans 1116, 831,614 et 559 cm^{-1}qui correspondent aux modes de vibration(M-O et M-O-M)).

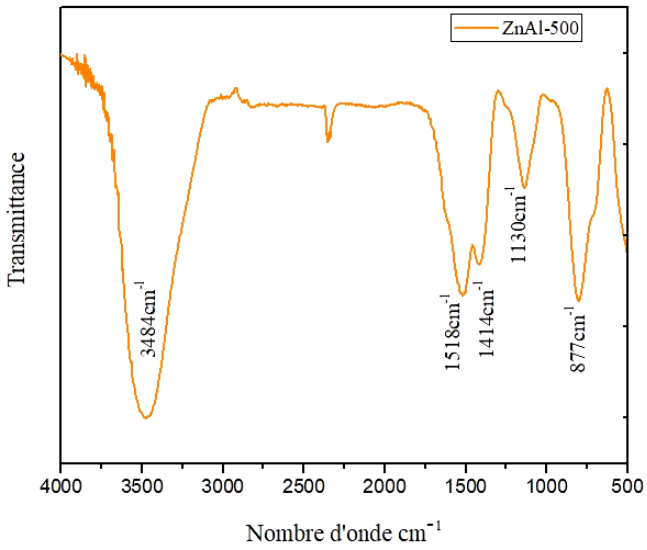


Figure III.5 : spectre d'infrarouge du HDL de type Zn_3Al-500.

Les spectres d'IRTF de la phase ZnAl-500, est après l'adsorption sont représenté sur la figure III.5 l'interprétation se fait comme suit :

- Domaines (4000 -3000) :

Le spectre de la phase ZnAl-500 présent Une large bande vers 3484 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration de valence des molécules d'eau physisorbée.

- Domaines (2000-1200) :

Dans ce domaine on constate un pic 1518 cm^{-1}, correspondent au mode de vibration de déformation des molécules d'eau fortement adsorbées. De très faibles bandes caractérisant des anions carbonates 1353cm^{-1}.

- Domaines (1200-500) :

Ce domaine caractérise de charpente métallique (feuillet), on observe des pics dans 1130et 877cm^{-1}qui correspondent aux modes de vibration (M-O et M-O-M).

Tableau III.4 Attribution des bandes de vibration pour la phase $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500

Domaine	***Vibration***	***$Zn_3Al\text{-}CO_3$***	***ZnAl-500***
4000-3000	ν(OH^-)	3451	3484
2000-1200	ν (H_2O) ν (CO_3)	1510 1428 1353	1518 1414
1200-500	ν (M-O-M) ν (O-M)	1116 831 614 559	1130 877

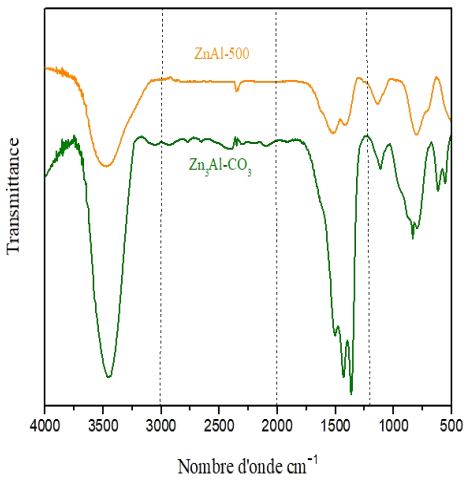


Figure III.6 Spectres IRTF des phases $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500

III.1.3 Détermination du point isoélectrique

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

Sur la figure III.7 nous avons tracés les courbes de (pHf - pHi) en fonction de pHi .

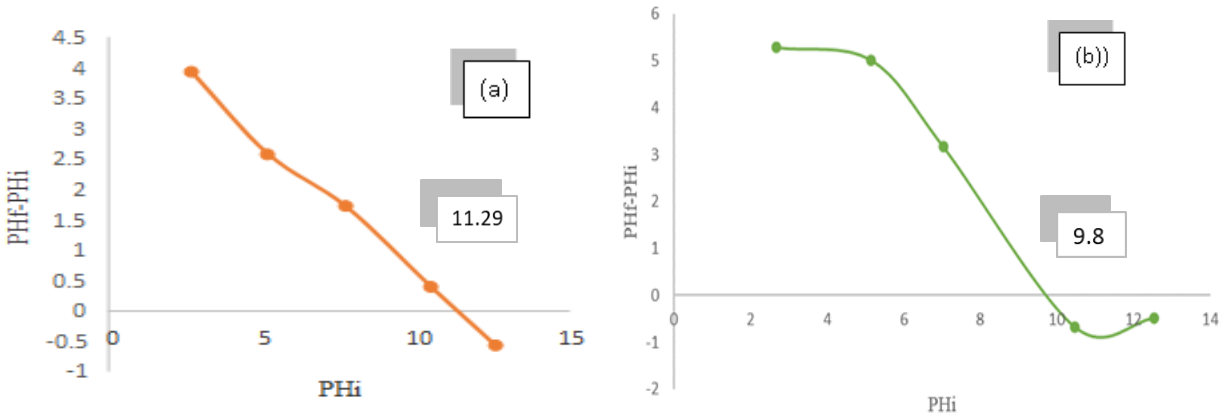


Figure III.7 détermination du point isoélectrique du Zn3Al-CO3(a) et ZnAl-500(b)
(V=20mL;m_a=60mg ;m_b=40mg ; C=1g/L)

NET	**$Zn_3Al\text{-}CO_3$**	**ZnAl-500**
pH_{PZC}	11.29	9.8

Nous constatons alors que l'HDL présents une surface non chargée. Par contre, pour des valeurs de pH supérieure à celle de PZC, la surface du matériau est chargée négativement alors qu'elle est positive aux pH inférieurs à PZC.

La valeur de pH_{pzc} obtenue de déterminer la caractère acide ou basique du matériau étudie et de connaitre, selon le pH de la solution, sa charge nette de surface.

III.2 Etude de l'élimination des colorants (NET) sur les HDL

III.2.1 Effet de la masse sur l'adsorption des colorants

L'effet de masse est réalisé à température ambiante, en utilisant le matériau $Zn_3Al\text{-}CO_3$ obtenu par coprécipitation directe à pH constant, et le rapport molaire R = 3. Disperser la gamme de masse de 10 à 100 mg dans une série de flacons contenant 20 ml de solution de colorant avec une concentration initiale de Ci = 1 g / l.

Après une agitation vigoureuse pendant 24 heures, le mélange a été centrifugé et le surnageant a été analysé par lumière UV visible à une longueur d'onde λ_{max} = 530 nm.

L'effet de masse est déterminé en traçant les courbes représentant la quantité adsorbée par unité de masse du solide Qe (mg /g) en fonction de la masse m (mg). Les divers résultats sont reportés sur la figure III.8

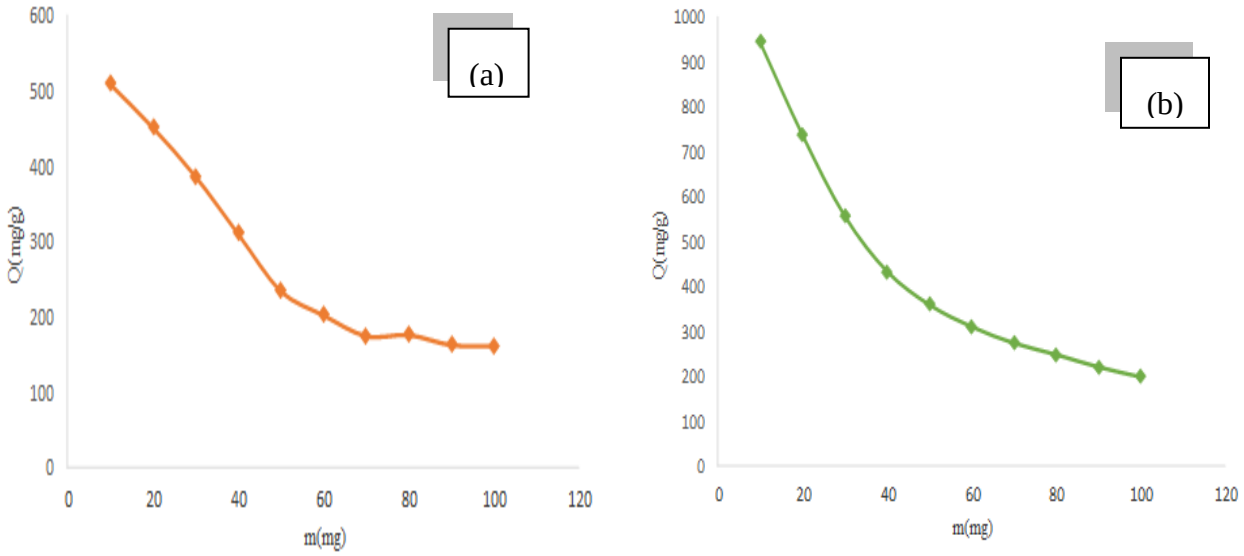


Figure III.8 : Influence de la masse de $Zn_3Al\text{-}CO_3$(a) et ZnAl-500(b) sur la fixation du NET (V=20mL ;pH=6.25 ; C=1g/L)

Les résultats présentés sur les figures III.8, montrent que pour chaque matériau , la quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant Q(mg/g) décroit lorsque la masse de celui-ci augmente jusqu'à une valeur limite .après de la masse optimale du matériau .la quantité fixée

reste constants ;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 total des particules de matériau disponible à l'adsorption des colorants anioniques.

Les masses optimales de matériaux utilisées dans ces expériences sont respectivement 60et 40mg de chaque matériau ($Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500) pour le colorant NET.

III.2.2 Etude de la cinétique d'adsorption

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer le temps d'équilibre. l'étude de l'adsorption a été réalisée à température ambiante et à pH de la solution avec des suspensions des masses optimales (60 et 40 mg) de chaque matériau respectivement ($Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500) dans 20ml de solution aqueuse le colorant NET et à concentration initiale de 1g/L .

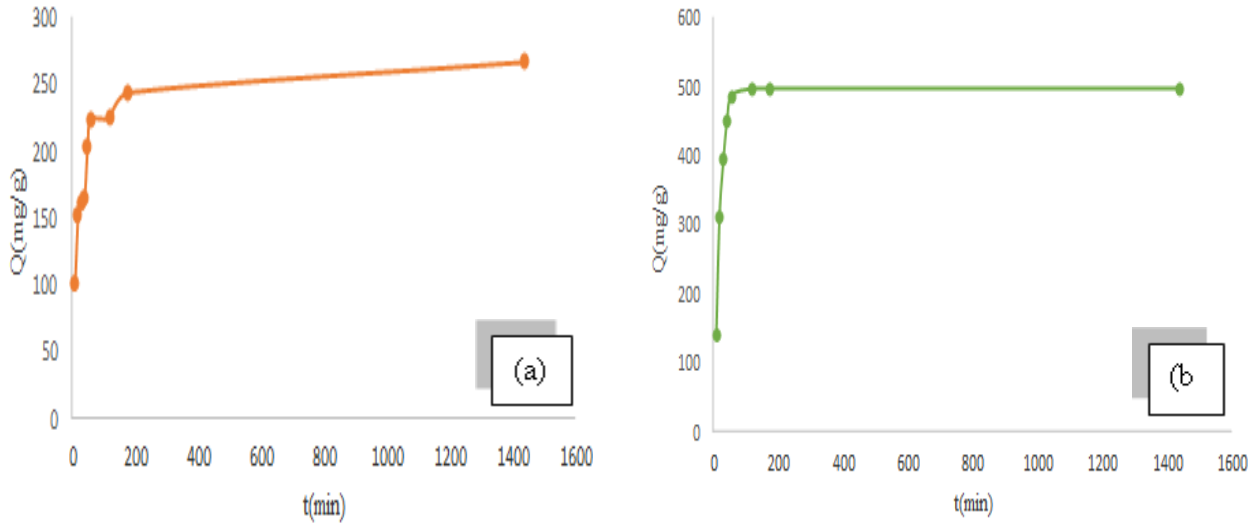


Figure III.9 Influence de temps de contact de $Zn_3Al\text{-}CO_3$(a) et ZnAl-500(b) sur la fixation du NET (V=20mL ;pH=6.25 ;m_a=60mg ;m_b=40mg ; C=1g/L)

Les courbes des données cinétiques présentent presque à la même pour les deux phases étudiée (Zn/Al calcinée et non calcinée). Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de l'adsorption des NET. Au cours de la première étape une augmentation rapide de la quantité adsorbée durant les premières minutes de contact. En revanche, la deuxième étape est caractérisée par un ralentissement de l'efficacité d'adsorption jusqu'au une valeur maximal correspond au temps d'équilibre (60 minutes). La quantité maximale adsorbée était de 250mg/g et 500 mg/g dans le cas de $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500 respectivement.

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi ces modèles nous citerons le modèle de pseudo-premier ordre (PPO), le modèles de pseudo-second ordre (PSO).

III.2.2.1 Modèles appliqués à la cinétique d'adsorption

III.2.2.1.1 Modèle de pseudo premier ordre

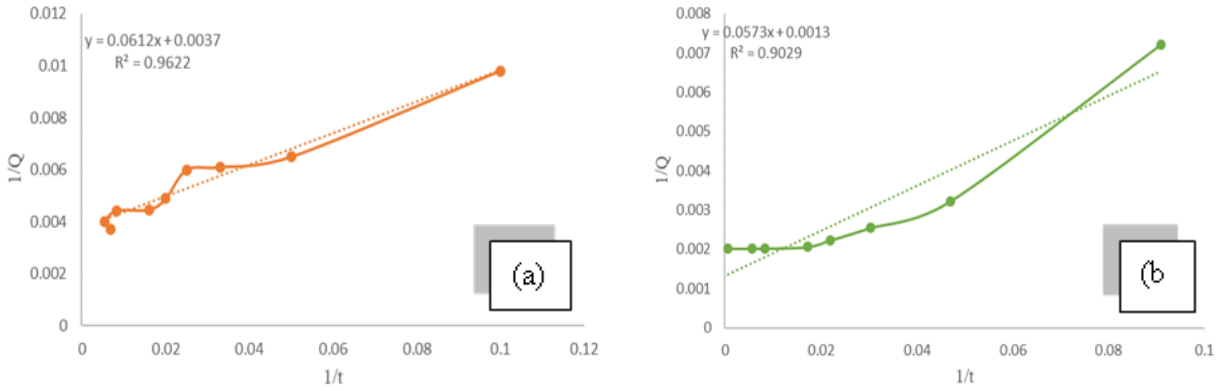


Figure III.10 : Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre (PPO)

$Zn_3Al\text{-}CO_3$(a) et ZnAl-500(b**)** (V=20mL ;pH=6.25 ;m_a=60mg ;m_b=40mg ; C=1g/L)

III.2.2.1.2 Modèle de pseudo-second ordre

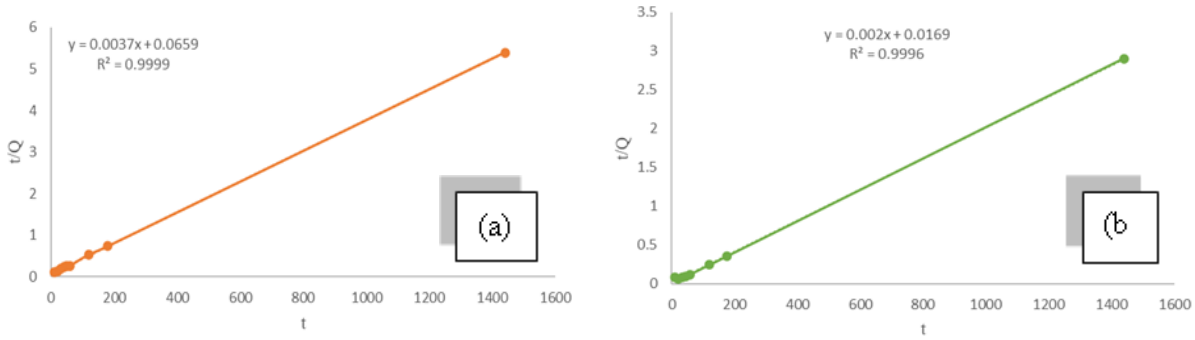


Figure III.11 Modèle de la cinétique selon le pseudo- second ordre (PSO)

$Zn_3Al\text{-}CO_3$(a) et ZnAl-500(b**)** (V=20mL ;pH=6.25 ;m_a=60mg ;m_b=40mg ; C=1g/L)

Tableau III.5 Les paramètres cinétique relatifs à l'adsorption de colorant NET

NET	***PPO***			***PSO***		
	K_1 (min^{-1})	Q_1 *(mg/g)*	R_1^2	K_2 *(g/mg.min)*	Q_2 *(mg/g)*	R_2^2
$Zn_3Al\text{-}CO_3$	16.54	270.27	0.9622	$2.07.10^{-4}$	270.27	0.9999
Zn_3 Al-500	44.07	769.23	0.9029	$2.36.10^{-4}$	500	0.9996

L'ensemble des paramètres cinétique déterminés à partir des droites est rassemblé dans le Tableau III.5. Ils montrent que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) correspondant au modèle de deuxième ordre sont plus proches de la valeur « 1 » que celles du modèle de premier ordre. Le modèle de deuxième ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

III.2.3 Etude des isothermes d'adsorption du NET

L'isotherme d'adsorption a été réaliser à température ambiante, en dispersant une quantité de 40 mg de [ZnAl-500] et 60mg de [Zn_3Al-CO_3] dans des solutions de Noir ériochrome T (NET) de concentrations varient de 100 à 2500 mg/l. après un temps d'équilibre, les suspensions centrifugées et les surnageants sont dosés par UV-Visible à longueur d'onde λ_{max}=530 nm.

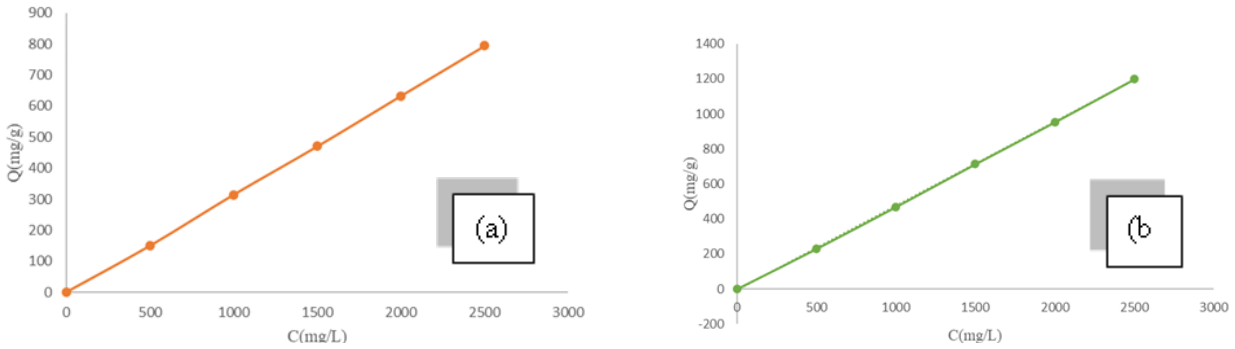


Figure III.12 Isotherme d'adsorption du NET

Zn_3Al-CO_3(a) et ZnAl-500(b) (V=20mL ;pH=6.25 ;m_a=60mg ;m_b=40mg)

Selon la classification de (Giles et al, 1997) [32] les isothermes des Zn_3Al-CO_3et ZnAl-500 sont de type-C. il existe dans ce cas une relation linéaire entre la quantité de soluté adsorbée q_e et la concentration à l'équilibre Ce. Ce type d'isotherme traduit des interactions coopératives entre l'adsorbat et l'adsorbant. D'autre part, des isothermes linéaires suggèrent que le phénomène de sorption est contrôlé par un processus de partage. La sorption des polluants sur les argiles et les argiles calcineé est régit par plusieurs mécanismes, incluant le partage de soluté entre la phase aqueuse et la phase solide, la solvatation et l'adsorption sur les surfaces de l'adsorbant. Le plateau de saturation n'apparaît plus, on observe une augmentation linéaire de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de colorant NET.

III.2.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire, au moins sur une portion, une Isotherme d'adsorption. Les plus connus et utilisés sont le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Les courbes de Langmuir et de Freundlich obtenues sont représentées sur les Figures

III.13, et III.14 respectivement. Les paramètres d'équilibre obtenus avec les deux représentations sont portés sur le Tableau III.6.

III.2.3.1.1 Modèles de Langmuir

En traçant 1/Qe en fonction de 1/Ce on obtient la courbe correspondante à l'expression linéaire du modèle de Langmuir.

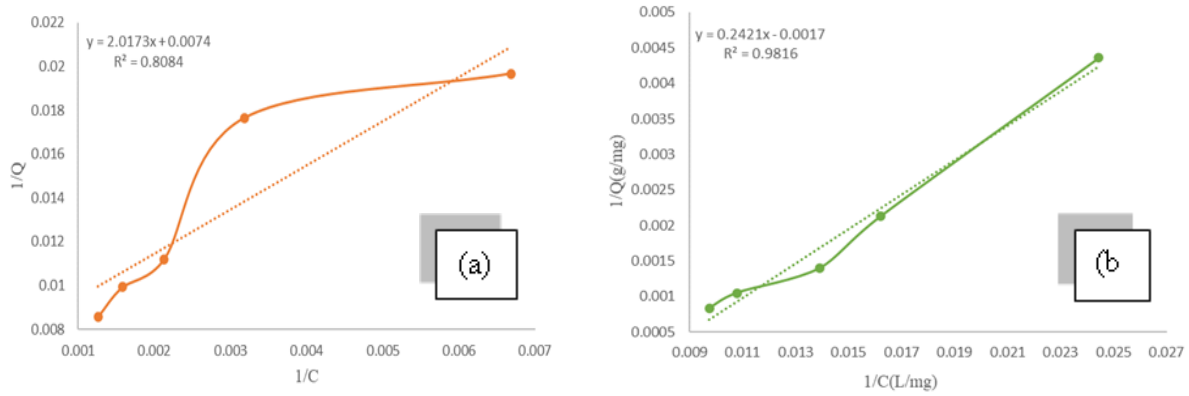


Figure III.13 Modélisation des Isothermes d'adsorption selon langmuir

Zn_3Al-CO_3(a) et ZnAl-500(b) (V=20mL ;pH=6.25 ;m_a=60mg ;m_b=40mg)

III.2.3.1.2 Modèles de Freundlich

En traçant Ln(Qe) en fonction de Ln(Ce) on obtient la courbe correspondante à l'expression linéarisée du modèle de Freundlich.

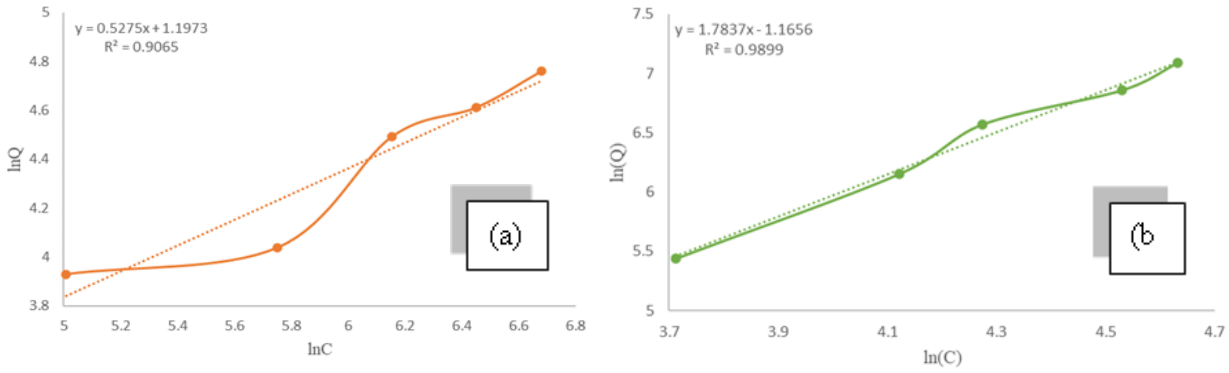


Figure III.14 Modélisation des Isothermes d'adsorption selon Freundlich

Zn_3Al-CO_3(a) et ZnAl-500(b) (V=20mL ;pH=6.25 ;m_a=60mg ;m_b=40mg)

Les principaux paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans le Tableau (III.6).

Tableau III.6 Les paramètres relatifs aux deux modèles d'adsorption de colorant NET

Matériau	***Langmuir***			***Freundlich***		
	K_l	$Q_{max(mg/g)}$	R^2	K_f	n	R^2
Zn_3Al-CO_3	$3.66.10^{-3}$	135.1351	0.8084	3.3111	1.8957	0.9065
ZnAl-500	$1.7.10^{-3}$	142.41	0.9065	0.3117	0.5606	0.9899

On peut constater que le modèle de Freundlich est le modèle le plus crédible qui décrit mieux les données expérimentales, vu le coefficient de corrélation qui est de l'ordre de 0.9065 pour le $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et de 0,989 pour le ZnAl-500.

III.2.4 Effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [6], il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [13].

Pour étudier L'influence du pH sur l'adsorption du NET par les $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500 en utilisant 20ml de le colorant de concentration 1g/L pour des pH différents, une température 24°C et un temps de contact de 60 min, la quantité de $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500 utilisée est 40 mg et 60mg. Les résultats sont représentés sur la Figure III.15.

Figure III.15: Effet de pH de solution de NET sur l'adsorption (C=1g/L ; V=20mL ; m_a=60mg ; m_b=40mg))

Les courbes expérimentales (Q = f (pH_i)) de l'adsorption du NET par les deux materiaux sont représentées sur la Figure III.15. On constate que l'adsorption du NET par les deux matériaux se fait dans un domaine de pH compris entre 2.68 et 7,7. Le matériau Zn_3Al-CO_3 extrait environ de 180.94mg/ de NET à partir d'un pH = 2,7 et atteint un maximum de 256,32 à un pH proche de 10,50. La quantité de NET adsorbe par le matériau ZnAl-500 est de 475,60mg/g à pH = 2.68 et 447,95mg/g à pH=7.7. On remarque que la quantité extraite par ce matériau augmente après calcination, ce qui favorise l'extraction de ce colorant dans des lixiviats de rejets industriels acides[76].

III.3 Caractérisation des phases après adsorption du colorant

III.3.1 La diffraction des rayons X

Tableau III.7 :distances interlamellaire d_{hkl} des phases Zn_3Al-NET

Hkl	2θ(°)	d_{hkl}(Å)	d_{hkl}(Å)bib[77][78]
003	11.77	7.51	7.60
006	23.63	3.76	3.8
009	34.73	2.58	2.58
015	39.35	2.28	2.31
018	46.96	1.93	1.97
110	60.36	1.53	1.55
113	61.65	1.50	1.52

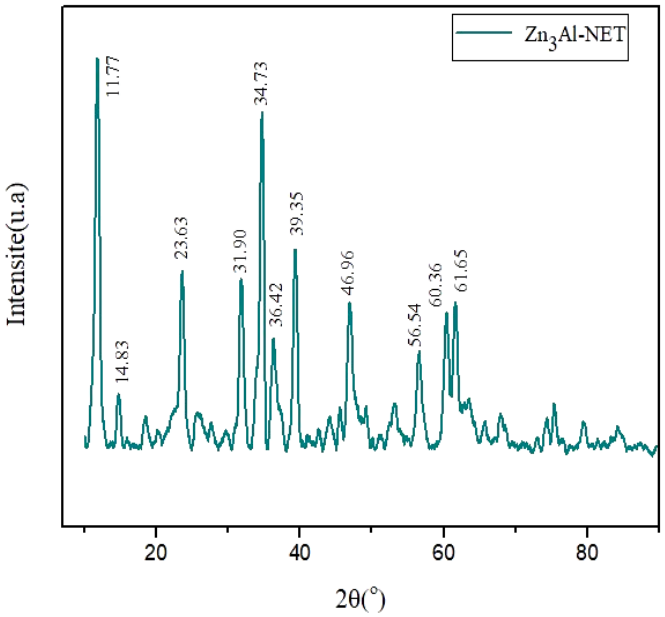


Figure III.16: diagrammes de diffraction des rayon X du HDL de type Zn_3Al-NET

Tableau III.8 : distances interlamellaire d_{hkl} des phases Zn_3Al-NET

Hkl	2θ(°)	d_{hkl}(Å)	d_{hkl}(Å)bib[78]
003	11.92	7.41	7.60
006	23.59	3.76	3.8
009	34.71	2.58	2.58
015	39.31	2.29	2.31
018	46.79	1.93	1.97
110	60.35	1.50	1.55
113	61.65	1.50	1.52

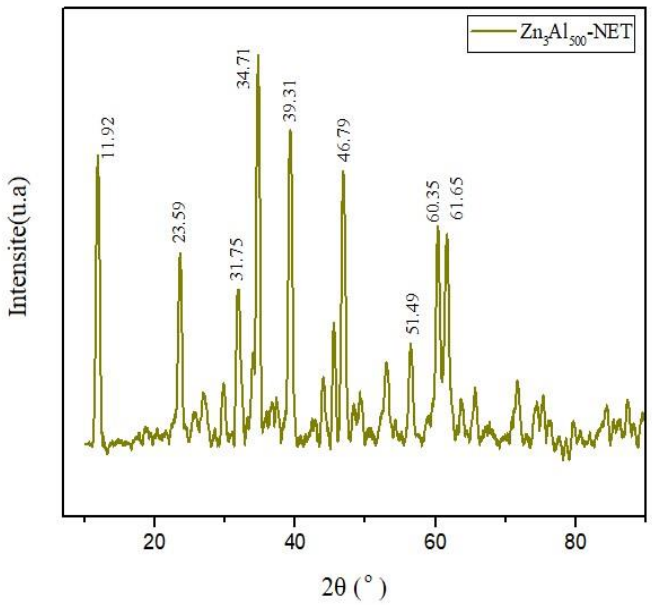


Figure III.17: diagrammes de diffraction des rayon X du HDLs de type Zn_3Al_C-NET

Tableau III.9: Paramètres de maille pour $Zn_3Al\text{-}CO_3$, Zn_3Al-NET et Zn_3Al_C-NET.

Paramètre de maille	$Zn_3Al\text{-}CO_3$	Zn_3Al-NET	Zn_3Al_C-NET
c (Å)	22.87	22.77	22.67
a (Å)	3.06	3.06	3

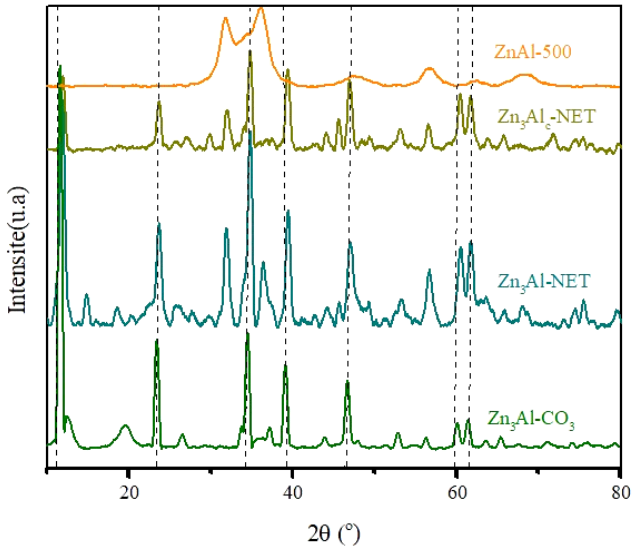


Figure III.18: diagrammes de diffraction des rayon X du HDL de type $Zn_3Al\text{-}CO_3$, ZnAl-500, Zn_3Al-NET et Zn_3Al_C-NET.

Le schéma DRX de $Zn_3Al\text{-}CO_3$ après l'adsorption de le NET a été analysé pour confirmer davantage le mécanisme d'échange d'ions en évaluant le changement de l'espacement du plan basal des réflexions 003 après l'adsorption du colorant. On s'attendait à ce que l'espace interlamellaire du matériau HDL soit légèrement déplacé vers les angles 2θ plus bas de la réflexion 003 en raison de la présence de l'anion NET après son adsorption. Ainsi, les diagrammes XRD présentés sur la figure III.18 montrent une légère diminution de l'espacement

basal de 003 de 7.57Å(2Θ=11,67) à 7.51Å (2Θ=11.77) après adsorption de le NET . Cela suggère que l'adsorption de surface des anions est l'un des mécanismes d'adsorption proposés par Wang et al. Cela indique également que les molécules de NET ont été uniformément adsorbées dans les pores et la surface intercouche des composites $Zn_3Al\text{-}CO_3$ par échange d'anions et par liaison chimique électrostatique. Par conséquent, l'adsorption de le NET sur $Zn_3Al\text{-}CO_3$ a été dominée par l'électrostatique, l'adsorption de surface et l'interaction chimique entre les molécules de NET et certains groupes fonctionnels des composites $Zn_3Al\text{-}CO_3$.[79].

La figure III.18 montre les diagrammes DRX de ZnAl-500 avant et après adsorption de NET. La figure montre la réapparition des pics typiques de la structure HDL correspondant aux plans réticulaires (003), (006), (009), (015), (018), (110) et (113). Ce résultat confirme le phénomène de reconstruction. Après calcination, l'espace intercouche est supprimé. Le matériau réalisé peut reprendre les anions et l'eau dans les espaces intercouches au contact de la solution. Après l'ajout de ZnAL-500 dans une solution de NET, ils peuvent absorber de nouveaux anions (NET) dans leurs espaces intercouches en raison de l'effet mémoire[80].

III.3.2 La spectrométrie infrarouge (IR)

En comparant systématiquement avec les spectres infrarouges du matériau avant adsorption et après adsorption.

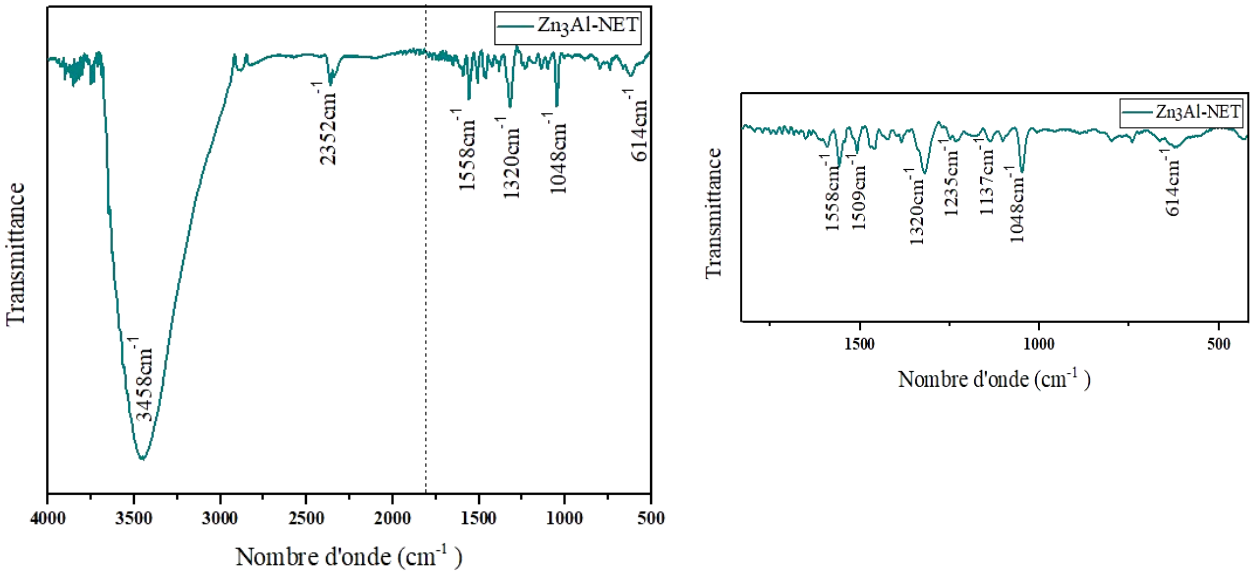


Figure III.19 spectre d'infrarouge du HDL de type Zn_3Al-NET.

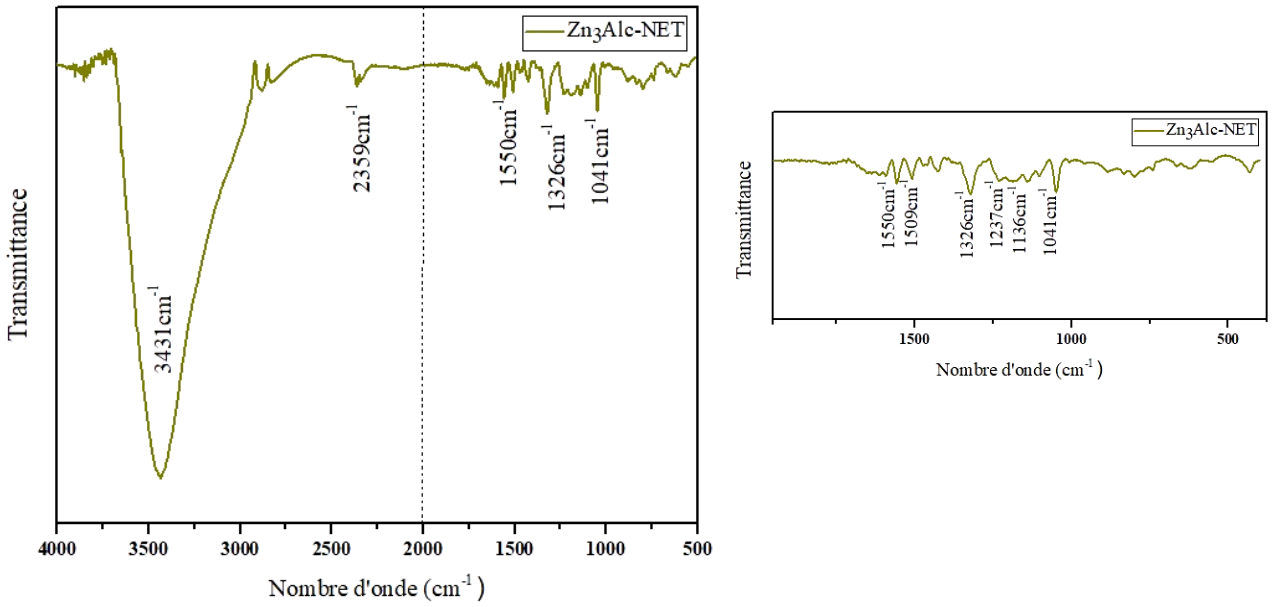


Figure III.20 spectre d'infrarouge du HDL de type Zn_3Al_C-500

Tableau III.10Attribution des bandes de vibration pour la phase Zn_3Al-CO_3 ,ZnAl-500, Zn_3Al-NET et Zn_3Al_C-NET

Domaine	***Vibration***	***Zn_3Al-CO_3***	***ZnAl-500***	***Zn_3Al-NET***	***ZnAl-500-NET***
4000-3000	$\nu(OH^-)$	3451	3484	3458	3431
2000-1200	ν (H_2O)	1510-1428	1518	1558	1550
	ν (CO_3^-)	1353	1414	1320	1326
	$\nu(C=C_{aro})$	-	-	1509	1509
	$\nu(NO_2)$	-	-	1235	1237

1200-500	ν (M-O-M)	1116-831	1130	1048	1041
	ν (O-M)	614-559	877	614	-
	$\nu(SO^{2-}{}_3)$	-	-	1137	1136

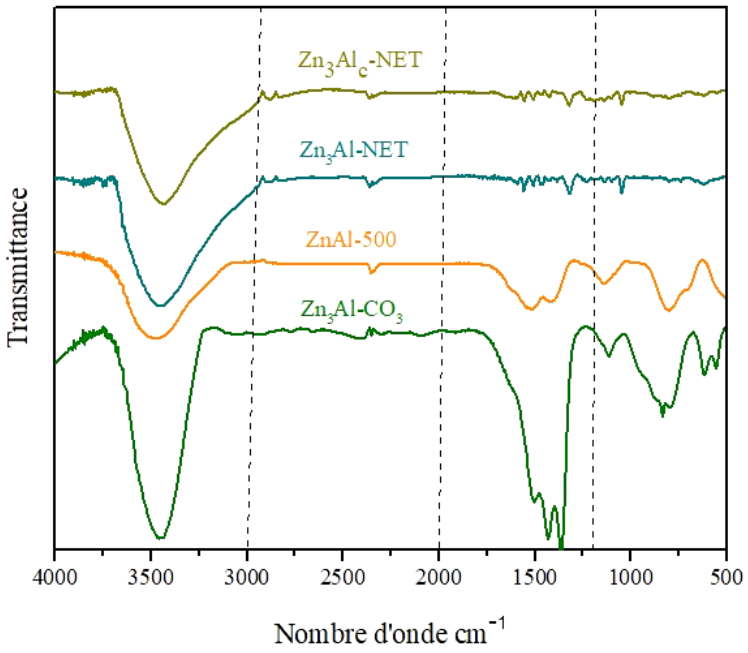


Figure III.21 les spectres d'infrarouge de Zn_3Al-CO3, ZnAl-500, Zn_3Al-NET et Zn_3Al_C-NET.

Les spectres FTIR des HDL+ colorants sont représentés sur les figures III-21. On peut remarquer l'apparition des pics de vibration des liaisons de colorants adsorbés sur ces matériaux. En comparant avec les spectres du matériau avant adsorption et après adsorption, on peut remarquer que :

- La forte et large bande d'absorption située entre 4000 et 3000 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence des groupements hydroxyles libres ou à ceux des molécules d'eau interlamellaires liées aux groupements hydroxyles par des liaisons hydrogènes [81].

- Les bandes se situant autour de 1235 cm^{-1} pour les deux matériaux caractérisent la présence des ion -NO_2[82].

- La présence de bandes à environ 1136 cm^{-1} pour Zn_3Al-NETet Zn_3Al_C-NET peut être due à la présence des ions (anions) $-SO^{2-}_3$[83].

- Une diminution de l'intensité des bandes attribuées aux anions de carbone a été observée après l'entrée du colorant.

- Les bandes situées aux environs de 1500 cm^{-1} pour les deux matériaux caractérisent les vibrations des liaisons C=C du cycle aromatique [84], confirmant le fait que la présence des ions de colorants adsorbés sur les trois matériaux.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'utilisation de l'argile dans les procédés industriels, notamment dans Le traitement des eaux industrielles s'inscrira dans le cadre du développement durable, à travers Aspects environnementaux et sociaux ; mais les aspects économiques doivent également être pris en compte, on cherche donc à utiliser des argiles ayant de meilleures propriétés d'adsorption à moindre coût.

En conclusion on peut dire que cette étude avait comme principal objectif de tester la capacité et l'efficacité de HDL (Zn_3Al-CO_3 et ZnAl-500) en vue de la dépollution des eaux usées chargées en colorant Noir Eriochrome t par la technique de l'adsorption.

De ce fait, la partie expérimentale a englobé trois parties ; la première partie a été consacré aux caractérisations de matériau utilisé dans cette étude. Dans la seconde partie, on présente tous les résultats issus des essais de l'adsorption de colorant NET sur les Zn_3Al-CO_3 et ZnAl-500 ainsi que leurs interprétations. Dans la troisième partie, on a étudié les caractéristiques du matériau après adsorption.

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que :

Les résultats de la DRX ont montré que la structure en couches a été formée avec succès dans les conditions expérimentales utilisées. Ceci est confirmé par l'apparition des pics caractéristiques des hydroxydes doubles en couches à des angles spécifiques.

- Après la calcination, la DRX a illustré la destruction de la structure en couches où les principaux pics caractéristiques du HDL ont disparu.

- Le spectre FTIR confirme l'appartenance de ces matériaux synthétisés à la famille HDL, bien que la présence d'oxydes mixtes fût difficile à détecter.

- Le point de charge nulle (pH_{PZC}) de $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500 est de 11,29 et 9,8 respectivement, donc pour un pH plus élevé, la surface est chargée positivement, tandis que pour un pH plus bas, la surface est chargée négativement.

- L'adsorption maximale en monocouche Q_{max} pour la HDL était de 135.13mg/g alors que pour la HDL elle était de 142.41 mg/g. Cette capacité d'adsorption réalisée fait du ZnAl-500 un adsorbant compétitif.

- Pour le $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500, la modélisation de la cinétique d'adsorption est décrite par le modèle de pseudo second ordre.

- Les isothermes d'adsorption de colorant par les HDL sont mieux décrites par le modèle de Freundlich.

- L'étude de l'effet des différents paramètres sur la capacité d'adsorption révèle que le pH de la solution est un paramètre primordial qui peut fortement affecter le processus d'adsorption.

- L'analyse DRX montre que les deux matériaux ($Zn_3Al\text{-}CO_3$ et ZnAl-500) conservent leur intégrité structurelle même après l'adsorption du colorant.

- Dans le spectre FTIR, une diminution de l'intensité des bandes attribuées aux anions de carbone a été observée après l'adsorption du colorant. La présence de pics distinguant les liaisons spécifiques au colorant a également été clairement observée.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles anioniques HDL dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants anioniques.

Perspectives :

Vu les résultats encourageants obtenus, nous trouvons judicieux de proposer les perspectives suivantes pour compléter ce travail :

- Etude complète de la désorption du colorant.

- Etude de la nature de l'éluant sur la désorption

- Tester l'affinité de notre adsorbant par rapport à d'autres polluants comme les produits pharmaceutiques et les métaux lourds.

- Application de $Zn_3Al\text{-}CO_3$ et du ZnAl-500 pour l'élimination des colorants cationiques.

Références Bibliographiques

[1] R. Kamel, D. Habiba, Synthèse et caractérisation d ’ hydroxyde double lamellaire (ZnAl-HDL) et application à l ’ élimination des colorants anioniques Encadré par : Remerciements, 2019.

[2] W. LEMLIKCHI, Elimination de la pollution organique des eaux industrielles par differents procédés d’oxydation et de Co-précipitation., (n.d.).

[3] S. Syafalni, I. Abustan, I. Dahlan, C.K. Wah, G. Umar, Treatment of dye wastewater using granular activated carbon and zeolite filter, Mod. Appl. Sci. 6 (2012) 37–51. https://doi.org/10.5539/mas.v6n2p37.

[4] P. Nigam, G. Armour, I.M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues, Bioresour. Technol. 72 (2000) 219–226.

[5] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresour. Technol. 77 (2001) 247–255.

[6] H. Beldjilali, Effet de la texture et de la morphologie d’une matrice d’hydroxyde double lamellaire sur l’adsorption: Application sur un colorant textile, Mémoire De. (2010).

[7] A. Di Bitetto, Étude structurale et dynamique d’hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux, (2018).

[8] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, Catal. Today. 41 (1998) 53–71.

[9] F. Cavani, F. Trifirb, A.Vaccari, HYDROTALCITE-TYPE AN|ON|C CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS., Catal. Today. 11 (1991) 173–301.

[10] E. Manasse, Atti Soc Toscana Sc Nat, in: Proc Verb, 1915: p. 92.

[11] W. Feitknecht, Über die α-Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle, Helv. Chim. Acta. 21 (1938) 766–784.

[12] W. Feitknecht, M. Gerber, Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd, Helv. Chim. Acta. 25 (1942) 131–137.

[13] G. J. Ross, lxn H. Kooeue, Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite, Am. Mineral. 52 (1967) 1036–1047.

[14] H.F.W. Taylor, Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite, Mineral. Mag. 37 (1969) 338–342. https://doi.org/10.1180/minmag.1969.037.287.04.

[15] A. De Roy, Lamellar double hydroxides, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst. 311 (1998) 173–193. https://doi.org/10.1080/10587259808042384.

[16] H. Lassoued, Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires modifies : Application à l ' élimination des cations Cu + 2, Echahid Hamma Lakhdar. El Oued, 2017.

[17] M. Boutahala, B. Djellouli, A. Maiza, A. SAMRA, Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques.Application à des biomolécules., 2009.

[18] L. Arab, Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques: synthèse et caractérisation, Mémoire Magistère, Univ. Ferhat Abbas-Sétif. (2005) 33.

[19] A. HIRI, K. LITIM, Elaboration , caractérisation et application des hydroxydes doubles lamellaires dans la dégradation du phénol, 2019.

[20] Y. Feng, Formation and Properties of Second-stage Layered Double Hydroxide Materials. Soutenue, (2012).

[21] N. Bahlouli, Synthèse d'oxydes mixtes à partir d'un précurseur hydroxyde double lamellaire et application Spécialité, Thèse Magister En Vue l'obtention Du Diplôme Magister Présentée. (2016).

[22] S. Touati, Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2013. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00975932 (accessed February 15, 2021).

[23] A. Mendiboure, R.S.-R. de chimie minérale, undefined 1986, (OH) 2 (CO3) x/2 (H2O) z (M= Fe, Co), Pascal-Francis.Inist.Fr. (n.d.). https://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=8066405 (accessed February 15, 2021).

[24] N. Taoualit, Adsorption des espèces métallique d'argent sur les hydroxydes doubles lamellaires type Fe-Al-HDL Application aux rejets de l'analyse de la DCO, (n.d.).

[25] B. Grégoire, B. Grégoire, R. Composition-structure, H. Doubles, L. Effets, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, (2018).

[26] C. Vaysse, Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008468 (accessed February 11, 2021).

[27] J. Rocha, M. Del Arco, … V.R.-J. of M., undefined 1999, Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and 27 Al MAS NMR study, Pubs.Rsc.Org. (n.d.). https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1999/jm/a903231b (accessed February 15, 2021).

[28] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N.M. Van Der Pers, Memory effect of activated Mg-Al hydrotalcite: In situ XRD studies during decomposition and gas-phase reconstruction, Chem. - A Eur. J. 13 (2007) 870–878. https://doi.org/10.1002/chem.200600767.

[29] H. Boehm, J. Steinle, C. Vieweger, [Zn2Cr (OH) 6] X· 2H2O, New layer compounds capable of anion exchange and intracrystalline swelling, Angew. Chemie Int. Ed. English. 16 (1977) 265–266.

[30] B. Grégoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, (2012).

[31] U. Echahid, H. Lakhdar, F. Des, S. Et, D.E.S. Technologie, U.D. El-oued, U.D. El-oued, U.D. El-oued, U.D. El-oued, Utilisation d ' une argile synthétique comme charge renforçant pour les matériaux composites, (2016).

[32] R. Mostarih, Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique, (2006).

[33] A. Faour, Relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), 2012. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00822128/ (accessed February 15, 2021).

[34] A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate, J. Pharm. Sci. 81 (1992) 1139–1140.

[35] J. Choy, S. Kwak, Y. Jeong, J. Park, Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors, Angew. Chemie Int. Ed. 39 (2000) 4041–4045.

[36] Capon.M, Comllleau.C, Vaîte.C, Chimie des couleur et des odeurs, FOF, Berli, n.d.

[37] R. Perrin, J.P. Scharff, Chimie industrielle, 2eme Eddit, n.d.

[38] M. Miocque, C.C. Fameux, H. Moskowite, Abrégé de chimie organique, tome2, 2êm ed., n.d.

[39] F.Z. SAIDI, Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée,

2013.

[40] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitementTextiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods, Rev. Des Sci. l'eau. 24 (2011) 209. https://id.erudit.org/iderudit/1006453ar.

[41] S. Fassi, Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable , par des techniques photochimiques et sonochimiques, UNIVERSITE CONSTANTINE 1, 2014.

[42] S. Chergui, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels, (2010).

[43] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, Adv. Colloid Interface Sci. 209 (2014) 172–184.

[44] T. Madrakian, A. Afkhami, H. Mahmood-Kashani, M. Ahmadi, Adsorption of some cationic and anionic dyes on magnetite nanoparticles-modified activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics study, J. Iran. Chem. Soc. 10 (2013) 481–489.

[45] C.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces, (2004).

[46] F. Rwquerol, L. Rouquerol, H. Sing, Adsorption by powders and porous solids., 1999. https://doi.org/10.1002/vipr.19990110317.

[47] K. Tizaoui, Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles Algériennes, 2013.

[48] B. Benguella, Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution, (2009).

[49] S.B. Neji, M. Trabelsi, M.H. Frikha, Activation d'une argile smectite Tunisienne à l'acide sulfurique: rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile, J. La Société Chim. Tunisie. 11 (2009) 191–203.

[50] A. Dąbrowski, Adsorption - From theory to practice, Adv. Colloid Interface Sci. 93 (2001) 135–224. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8.

[51] A. Boivin, Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, (2003).

[52] H. Fatiha, M. Aissa, Elimination du bleu de trypan par les hydroxydes doubles lamellaires et leurs produits calcinés, (2016).

[53] C. Brasquet, P. Le Cloirec, Adsorption onto activated carbon fibers: application to water

and air treatments, Carbon N. Y. 35 (1997) 1307–1313.

[54] S. BOUZID, Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, 2015.

[55] F. Edeline, L'épuration physico-chimique de l'eau. 4 éme édition, CEBDOC Tec Doc, Paris. (1998).

[56] H. Wanner, Y. Albinsson, O. Karnland, E. Wieland, P. Wersin, L.C. Stumm, W., Morgan, JJ: Aquatic chemistry, (1981).

[57] A. BELAYACHI, ELIMINATION D'UN COLORANT ANIONIQUE PAR ADSORPTION, ELECTROCOAGULATION, FENTON, UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS, MOSTAGANEM, 2017.

[58] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister. (2013).

[59] R.M.M. Santos, J. Tronto, V. Briois, C. V Santilli, Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl–CO 3 layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect., J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 9998–10009.

[60] R. Lafi, K. Charradi, M.A. Djebbi, A.B.H. Amara, A. Hafiane, Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide, Adv. Powder Technol. 27 (2016) 232–237.

[61] S. Miyata, Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, Clays Clay Miner. 28 (1980) 50–56.

[62] K. Djedid, N. Rezak, N. Bettahar, A. Bahmani, Utilisation de matériaux macroporeux dans le traitement des eaux polluées, Rev. Des Energies Renouvelables ICESD. 11 (n.d.) 12.

[63] M.L. Cazalet, Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques: Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques, (2012).

[64] S. HAMMOUYA, H.S. NECIRA, Synthèse de hydrotalcites de type Mg/Al, Zn/Al et leur application à l'élimination d'oxo métallique, (2016).

[65] A. Tatangelo, Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes: application aux effluents de traitement de surfaces, (2006).

[66] M. BENDAIKHA, Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition : Les analogues de bleu de Prusse, 2013.

[67] P.N. Dave, S. Kaur, E. Khosla, Removal of Eriochrome black-T by adsorption on to eucalyptus bark using green technology, Indian J. Chem. Technol. 18 (2011) 53–60.

[68] A. Gouder, W. Nekkaa, M. Guouadjlia, Adsorption d'un colorant noir ériochrome t sur un semiconducteur oxyde de zinc, (2016).

[69] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/Eriochrome black t (Compound), Natl. Cent. Biotechnol. Inf. (n.d.).

[70] A. BOUMAR, Élimination du Noir d'Ériochrome T des solutions aqueuses par adsorption sur l'amidon de blé, 2014.

[71] A. MEZAOULI, W. SALHI, Etude de l'effet du rapport molaire des HDL sur la décoloration des eaux, 2019.

[72] D.U. Diplome, D.E.M. En, Adsorption d'un colorant noir ériochrome t sur un semi-conducteur oxyde de zinc, (2016).

[73] C. R, Le sol-Propriétés et fonction, Tome 1: Ed, n.d.

[74] M. Tir, S. Kadri, Elimination du colorant (Méthyl orange) Par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), (2018).

[75] S.H.H. Al Ali, M. Al-Qubaisi, M.Z. Hussein, M. Ismail, Z. Zainal, M.N. Hakim, Comparative study of Mg/Al-and Zn/Al-layered double hydroxide-perindopril erbumine nanocomposites for inhibition of angiotensin-converting enzyme, Int. J. Nanomedicine. 7 (2012) 4251.

[76] D. Zoubi, N. BOUDAOUD, T. Aek, M. Hafi, SYNTHESE ET CARACTERISATION D ' UN NOUVEAU MATERIAUX (HDL), (2012) 135–139.

[77] N.B.-H. Abdelkader, A. Bentouami, Z. Derriche, N. Bettahar, L.-C. De Menorval, Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution, Chem. Eng. J. 169 (2011) 231–238.

[78] R. Scientifique, Synthèse de hydrotalcites de type Mg / Al , Zn / Al et leur application à l ' élimination d ' oxo métallique, (2016).

[79] N.D. Mu'azu, N. Jarrah, T.S. Kazeem, M. Zubair, M. Al-Harthi, Bentonite-layered double hydroxide composite for enhanced aqueous adsorption of Eriochrome Black T, Appl. Clay Sci. 161 (2018) 23–34. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.009.

[80] A. Elhalil, M. Farnane, A. Machrouhi, F.Z. Mahjoubi, R. Elmoubarki, H. Tounsadi, M. Abdennouri, N. Barka, Effects of molar ratio and calcination temperature on the adsorption performance of Zn/Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants, J. Sci. Adv. Mater. Devices. 3 (2018) 188–195.

https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.03.005.

[81] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, Preparation of a well-ordered layered nanocomposite from zinc–aluminum–chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange, Mater. Res. Bull. 33 (1998) 1835–1843.

[82] R. Georges, Spectroscopie vibronique de la molécule NO2 refroidie en jet supersonique, (1994).

[83] V. Rives, S. Kannan, Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure containing Cu2+, Ni2+ and Al3+, J. Mater. Chem. 10 (2000) 489–495.

[84] F.M. Labajos, M.D. Sastre, R. Trujillano, V. Rives, New layered double hydroxides with the hydrotalcite structure containing Ni (II) and V (III), J. Mater. Chem. 9 (1999) 1033–1039.

ANNEXE (A)

Figure A.1: spectrophotomètre IR (Agilent technologies)

Figure A.2: La diffractométrie de rayons X (PROTO)

Figure A.3: Effet de la masse sur l'adsorption de NET

Figure A.4 : Image de l'effet du pH sur les caractéristiques du NET

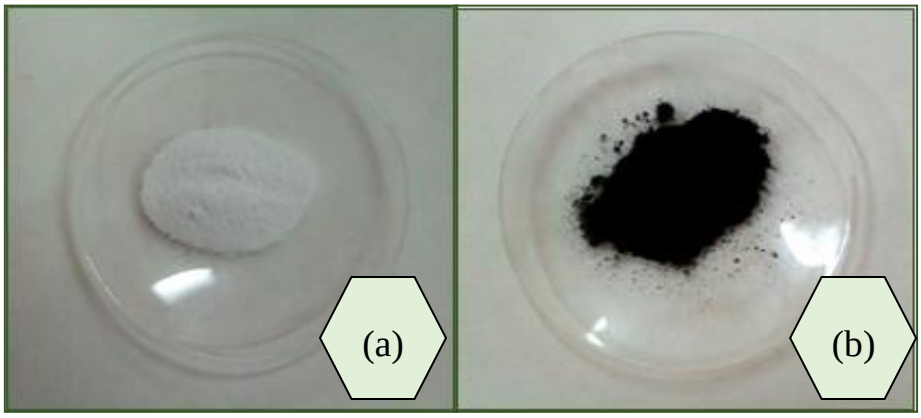


Figure A.5: HDL avant (a) et après (b) adsorption

ANNEXE (B)

Tableau B.1 : Variation de la densité optique en fonction de la concentration.

C(mg/L)	0	10	20	30	40	50	60	70
A	0	0.2393	0.4251	0.6188	0.8834	1.0553	1.3192	1.5117

Tableau B.2 :Effet de la masse avec C0= 1g/L ; V=20ml

$ZnAl_3$-CO_3	m(mg)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	Q(mg/g)	509.9	452.2	387.5	311.1	235.3	203.3	175.6	177.1	163.6	162.8
ZnAl-500	m(mg)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	Q(mg/g)	944.9	738.7	557.9	434.5	360.45	311.4	275.0	249.66	221.66	199.6

Tableau B.3 :Effet du temps de contact avec C0= 1g/L ; V=20ml

$ZnAl_3$-CO_3	t (min)	10	20	30	40	60	120	180	1440
	Q(mg/g)	101.91	153	162.11	165.25	223.68	225.48	243.98	266.91
ZnAl-500	t(min)	11	21	33	44	58	120	179	1440
	Q(mg/g)	138.83	310.76	212.96	101.34	28.05	8.63	7.59	7.51

Tableau B.4 :Effet de la concentration initiale avec V=20ml

	C_i (mg/L)	100	200	500	1000	1500	2000	2500
$ZnAl_3$-CO_3	Q(mg/g)	33.17	58.4	149.71	314.4	470.21	633.08	794.41
ZnAl-500	Q(mg/g)	49.38	99.34	229.53	469.18	714.09	953.63	1198.69

Tableau B.5 : Effet de pH avec C_0= 1g/L ; V=20ml

$ZnAl_3$-CO_3	pHi	2.68	5.14	7.7	10.46	12.54
	pHf	6.61	7.73	9.42	10.86	11.98
	Q(mg/g)	180.94	165.78	95.41	256.32	88.57
ZnAl-500	pHi	2.68	5.14	7.03	5.14	12.54
	pHf	7.97	10.16	10.2	9.79	12.06
	Q(mg/g)	475.6	442.8	447.95	209.63	127.46

Résumé

L'argile anionique reçoit actuellement de plus en plus d'attention dans le traitement de la pollution de l'environnement, en particulier de l'eau utilisée pour l'agriculture et la consommation. En raison de leurs propriétés d'échange d'anions ou de l'interaction de divers anions inorganiques et organiques, ces matériaux sont utilisés pour traiter ces eaux. Dans les minéraux argileux synthétiques, nous utilisons de l'argile carbonatée de type [Zn-Al-CO_3] et ses produits calcinés. Ces matériaux sont préparés par une méthode de co-précipitation, qui consiste à précipiter une solution contenante M^{2+}=Zn^{+2} et M^{3+}=Al^{3+} à un rapport molaire R=M^{2+}/M^{3+} égal à 3. Nous avons étudié l'adsorption possible du colorant suivant (noir ériochrome T) sur ces hydroxydes synthétiques à double lamellaires. L'influence du temps de contact et de la valeur du pH a été vérifiée.

Mots clés : Hydroxyde double lamellaire, NET, adsorption, Aluminium, Zinc, DRX.

الملخص

يحظى الطين الأنيوني حاليًا باهتمام متزايد في معالجة التلوث البيئي ، وخاصة المياه المستخدمة في الزراعة والاستهلاك. نظرًا لخصائص تبادل الأنيونات أو تفاعل مختلف الأنيونات العضوية وغير العضوية ، تُستخدم هذه المواد لمعالجة هذه المياه. في معادن الصلصال الاصطناعية ، نستخدم طين كربوني من نوع [Zn-Al-CO_3] ومنتجاته المكلسة. يتم تحضير هذه المواد بطريقة الترسيب المشترك ، والتي تتكون من ترسيب محلول يحتوي على $M^{2+} = Zn^{+2}$ و $M^{3+} = Al^{3+}$ بنسبة مولارية $R = M^{2+} / M^{3+}$ تساوي 3. لقد درسنا الممكن امتزاز الصبغة التالية (Eriochrome black T) على هذه الهيدروكسيدات الاصطناعية المزدوجة الصفائحية. تم التحقق من تأثير وقت الاتصال وقيمة الرقم الهيدروجيني.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيد صفائحي مزدوج ، امتصاص ، ألمنيوم ، زنك ، NET،DRX