

الجمهورية 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 / 2022

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

**Etude comparative sur la régénération
et la réutilisation d'une phase HDL et de son
oxyde dérivé pour l'adsorption du rouge Congo**

Présenté Par :

Mlle. Fadila SAKET

Et

Mlle. Zineb GARMATI

Devant le jury composé de :

Dr Ilyas ARBAOUI	Président	MCB	Université Ahmed Draia-Adrar
Mr Maamer YOUNSI	Examineur	MAA	Université Ahmed Draia -Adrar
Mlle Ghania RADJI	Promotrice	MAA	Université Ahmed Draia -Adrar
Mr Abderrahmane HIRI	Co-promoteur	Doctorant	Université de M'sila

Année Universitaire 2021/2022



شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة): RADJI Ghania

المشرف مذكرة الماستر الموسومة بـ: Etude comparative sur la régénération et de la réutilisation d'une phase H₂O et de son oxyde dérivé dans l'adsorption du rouge Congo
من إنجاز الطالب(ة): SAKET Fadila

و الطالب(ة): GARMATI Zineb

كلية: Science et de la technologie

القسم: Sciences de la matière

التخصص: Chimie de l'environnement

تاريخ تقييم / مناقشة: 16/06/2022

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

- امضاء المشرف:

ادرار في:

مساعد رئيس القسم:



Remerciements et gratitude

Le prophète Que la paix soit sur lui a dit :

*(Si je remercie les gens pour Dieu Tout-Puissant, je les remercie
pour les gens)*

Nous remercions Dieu Tout-Puissant pour la bienveillance avec laquelle Il nous a accordé la réalisation de ce mémoire qui, nous l'espérons, obtiendra Son approbation.

Alors nous lui offrons les plus belles expressions de remerciements et de gratitude, débordant d'amour, de respect et d'appréciation pour elle. Merci pour tout ce que vous avez fourni et conseillé dans votre supervision de cette note. Vous avez tous nos remerciements et notre gratitude :

Professeuse respectée "Radji Ghania", que Dieu la protège

*Nous adressons également nos sincères remerciements au monsieur **Hiri Abdel Rahman** pour les précieuses observations et les conseils qu'il nous a donnés, ce qui a rendu ce travail plus beau et parfait. Il a nos plus grands remerciements et gratitude.*

Je remercie également chacun des professeurs du Département des sciences de la matière pour leur soutien et leurs encouragements, sans oublier ceux qui nous ont aidés de près ou de loin.

Dédicaces

*A l'âme de mon bien-aimé Messenger de Dieu, que Dieu le bénisse et lui
accorde la paix*

*Je dédie le fruit de mon travail à celui que la langue est incapable de louer
et que la plume est incapable de décrire, à celui que j'ai travaillé dur et
gardé mon éducation et mon éducation.*

"Ma mère bien-aimée, que Dieu la préserve."

*Pour allumer la lampe de mon esprit et éteindre les ténèbres de mon
ignorance, et il a été pour moi le meilleur guide pour celui qui m'a appris
que la vie est patience et don*

"Mon cher père, que Dieu le protège"

*À qui leur amour coule dans mes veines et chante mon cœur à leur
mémoire, à mon âme sœur*

"Mes frères et sœurs"

*A la douceur de la maison et à la joie des poussins "Ibtihaj Yusef Naziha"
comme je n'oublie pas les femmes de mes frères*

A tous ceux qui ont du crédit pour "ma famille est SAKET et BAHAFIDE"

*À qui nous avons marché ensemble alors que nous ouvrons la voie main
dans la main pour achever ce travail Mon amie Zainab Qarmati*

*Au meilleur de ceux que le destin m'a fait connaître, et le cœur leur
rappelle avant que la plume n'écrive Mes amis et collègues*

*A ceux qui ont le mérite de m'avoir formé, aux membres de l'Organisation
du Syndicat Libre des Etudiants, et toutes les associations, en particulier*

l'Association Sheikh Bin Omar -Igastan DaldoUl

*A tous les pensionnaires du Palais d'Igastan et à tous ceux qui m'ont
rapproché dans mon parcours académique*

Je dédie ce travail...

FADILA SAKET

Dédicaces

Je dédie le fruit de mon humble effort à qui je demande à Dieu d'être parmi les dames du peuple du Paradis, à qui les mots manquent de parler, au soleil dont la présence a illuminé mon chemin, à qui je ne remplirai pas son droit quoi qu'il arrive ce que je dis d'elle.

« Ma chère chère mère. Que Dieu la protège et prolonge sa vie »

A l'âme pleine de bonté, à celui qui est fier de porter son nom et aspire à suivre son chemin.

A celui qui m'a facilité les problèmes du monde et qui m'a soutenu avec lui après Dieu, à celui qui a passé sa vie et tout son but, à entendre le mot succès, à une bougie qui éclaire mon chemin, et qui m'a appris la diligence, la persévérance et la patience.

« Mon cher cher père. Que Dieu prolonge sa vie » +

A mes avant-bras en ce monde, à ceux qui m'ont préféré à eux-mêmes et à la chose la plus précieuse que je possède Mes frères Omar Abdel Aziz, Fatima Al-Zahra, Abdel Rahim, Safia, Abdel Hamid, à la joie de la famille "Muhammad Abdullah », et je n'oublie pas mon frère « Abdul Qader » que Dieu lui fasse miséricorde et le fasse entrer dans son vaste paradis.

A Al-Baraem: Muhammad, Hafsa, Khawla.

"A toute la famille un par un"

*A mon bien-aimé et mon ami qui m'a accompagné lors de mon périple
"Fadila Saket"*

A celui qui a allumé le flambeau de l'espoir dans notre pays : "Les Ecoles Coraniques" et "l'Association Nass Al Khair Tsabit"

À ceux que je n'ai pas mentionnés dans mon journal, je ne l'oublierai jamais dans mon cœur et ma mémoire.

A tous, je dédie le fruit de mon humble labeur.

Garmati Zineb

Résumé

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

Après avoir fixé les paramètres influençant l'adsorption de colorant, comme la masse de l'adsorbant, la concentration de colorant, le pH de la solution, le temps du contact, et la température du milieu ; une étude comparative sur la régénération et la réutilisation a été étudié.

Les produits de l'adsorption et la cinétique ont été suivis par UV-Visible.

Mots clés : adsorption, HDL, calcination, oxide, régénération, réutilisation .

Abstract

The work is contributed in the field of water decolorization by adsorption on materials likely to be effective in the fixation of water coloring agents. These materials are an HDL phase based on nickel and aluminum which was synthesized by the method of co-precipitation with a molar ratio $R = Ni^{2+}/Al^{3+} = 1.5$, was characterized by XRD, FTIR and by DTA/TG and then was calcined for their use as adsorbents in colored aqueous solutions. The calcination leads to the formation of mixed oxides having an action of being able to regenerate by adsorbing new anionic entities present in the wastewater "memory effect".

After fixing the parameters influencing the adsorption of dye, such as the mass of the adsorbent, the concentration of dye, the pH of the solution, the time of contact, and the temperature of the medium; a comparative study on regeneration and reuse was studied.

Adsorption products and kinetics were monitored by UV-Visible.

Keywords: adsorption, LDH, calcination, oxide, regeneration, reuse.

ملخص

ساهم العمل في مجال تنقية الماء عن طريق امتصاص المواد التي يحتمل أن تكون فعالة في تثبيت عوامل التلوين المائي. هذه المواد عبارة عن HDL يعتمد على النيكل والألمنيوم الذي تم تصنيعه بواسطة طريقة الترسيب المشترك مع نسبة مولارية $R = Ni^{2+}/Al^{3+} = 1.5$ ، تم تمييزها بـ DRX و IRTF و ATD / TG ثم تم تكليسها لاستخدامها كمادة ماصة في المحاليل المائية الملونة. يؤدي التكليس إلى تكوين أكاسيد مختلطة لها قدرة على التجدد عن طريق امتصاص كيانات أنيونية جديدة موجودة في مياه تصريفات "تأثير الذاكرة".

بعد ضبط المعلمات التي تؤثر على امتصاص الصبغة، مثل كتلة المادة الماصة، وتركيز الصبغة، ودرجة الحموضة في المحلول، ووقت التلامس، ودرجة حرارة الوسط؛ تمت دراسة مقارنة حول التجديد وإعادة الاستخدام.

تمت مراقبة منتجات وحركية الامتزاز بواسطة تقنية UV-Visible.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، HDL، التكليس، الأكسيد، التجديد، إعادة الاستخدام.

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES HYDROXYDE DOUBLES LAMELLAIRES 3

INTRODUCTION	3
1. <i>Définition</i>	3
2. <i>Historique</i>	4
3. <i>Structure de bas</i>	5
3.1. Composition des feuillets	6
3.2. Entités inter-lamellaires	7
4. <i>Technique de caractérisation des HDL</i>	7
4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	8
4.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)	8
4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	8
4.4. Méthode de Brunauer-EmmettTeller (BET)	9
4.5. Analyses thermiques différentielle (ATD) et gravimétrie (ATG)	9
5. <i>Propriétés des HDL</i>	9
5.1. Capacité d'échange anionique (CEA)	9
5.2. Surface spécifique (Ssp)	10
6. <i>Synthèse de HDL</i>	10
6.1. Coprécipitation directe	10
6.2. Echange anionique	11
6.3. Reconstruction	12
7. <i>Différentes applications des HDL</i>	12
7.1. Précurseurs en catalyse	13
7.2. Applications environnementales	14
7.3. Applications médicales	14
7.4. Applications biochimiques	14
7.5. Application pour l'immobilisation d'enzymes	15
CONCLUSION	15

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES COLORANTS 16

INTRODUCTION	16
1. <i>La pollution</i>	16
1.1. Définition de la pollution	16
1.2. Classification de la pollution	17
1.3. Principaux types de la pollution	17
2. <i>Les colorants</i>	20

2.1. Définition de colorant.....	20
2.2.1. Classification technologique.....	20
2.2.2. Classification technique.....	20
2.2.3. Classification chimique	21
2.2.4. Classification tinctoriale	23
2.3. Méthodes d'élimination des colorants.....	26
2.3.1. Traitements chimiques.....	26
2.3.2. Traitement physique	26
2.3.3. Traitement biologique.....	27
CONCLUSION	28

CHAPITRE III

GENERALITES SUR L'ADSORPTION 29

INTRODUCTION	29
1. Définition.....	29
2. Structure de l'adsorbant	29
3. Mécanisme d'adsorption	31
4. Les différents types d'adsorption.....	32
4.1. Adsorption physique (ou physisorption)	32
4.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)	33
5. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption.....	34
6. Isothermes d'adsorption	35
6.1. Classification des isothermes d'adsorption	35
6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	36
7. Forces d'adsorption	38
8. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....	38
8.1. Structure des adsorbants	38
8.2. Influence de l'adsorbat	38
8.3. Influence du pH.....	38
8.4. Influence de la température	39
CONCLUSION	39

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES ADSORBANTS 40

INTRODUCTION	40
1. Synthèse des adsorbants $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et $Ni_{1,5}Al-380$	40
1.1. Synthèse de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$	40
1.1.1. Produits utilisés.....	40
1.1.2. Conditions de synthèse	41
1.1.3. Préparation de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$	41
1.2. Synthèse de la phase $Ni_{1,5}Al-380$	42
2. Caractérisation des adsorbants $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et $Ni_{1,5}Al-380$	43
2.1. Caractérisation par DRX	43
2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF).....	47
CONCLUSION	48

CHAPITRE V

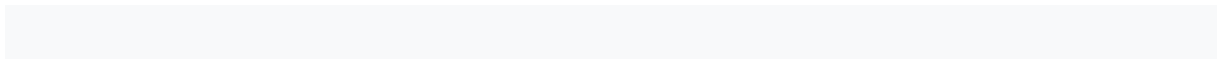
ETUDE DE LA REGENERATION ET DE LA REUTILISATION DES ADSORBANTS

DANS L'ADSORPTION DU ROUGE CONGO..... 49

INTRODUCTION	49
1. Description du colorant adsorbé : rouge Congo (RC).....	49
2. Choix de la méthode de traitement : Adsorption en phase liquide.....	50
3. Choix de l'adsorbant : HDL et son oxyde dérivé	50
4. Choix de la technique d'analyse : spectrophotométrie UV/Visible.....	51
4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale	51
4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	52
5. Facteurs influençant l'adsorption du colorant RC.....	53
5.1. Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption du rouge Congo.....	53
5.2. Effet du temps de contact (adsorbant/adsorbant) sur l'adsorption du rouge Congo	54
5.3. Isothermes d'adsorption	57
5.4. Effet du pH de la solution	60
5.5. Effet de la température du milieu	61
5.6. Thermodynamique de l'adsorption du rouge Congo.....	62
6. La régénération et la réutilisation des phases $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et $Ni_{1,5}Al-380$	64
CONCLUSION	66

CONCLUSION GENERALE 67

Références bibliographiques



Liste des abréviations

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermique gravimétrique
BET	Méthode de Brunauer-Emmett-Teller
CEA	Capacité d'Echange Anionique
COV	Composés Organiques Volatils
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DRX	Diffraction des Rayons X
HDL	Hydroxydes Doubles Lamellaires
IRTF	Infra-Rouge à Transformée de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
O.D.	Oxygène Dissous
pH	potentiel d'Hydrogène
RC	Rouge Congo
Ssp	Surface spécifique
UV-visib	Ultra Violet Visible

Liste des figures

Figure I.1. Schema de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire.....	3
Figure I.2. Representation schematique des HDL	4
Figure I.3. Dispositif experimental de la synthese des hdl par coprecipitation.	11
Figure I.4. Schema des methodes de synthese usuelles des HDL	12
Figure I.5. Les differents domaines d'application des HDL	13
Figure I.6. Methode d'immobilisation des enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires.....	15
Figure II.1. L'eau circule sans cesse, transportant et repandant autour de la planete les polluants que l'activite humaine y a deverses.....	18
Figure II.2. La pollution de l'air.....	19
Figure III.1. Monocouche de molecules de rayon variable, recouvrant la surface rugueuse d'un solide	31
Figure III.2. Les differentes etapes d'adsorption.....	31
Figure III.3. Interactions de surface ou inter lamellaires pour les phases HDL	33
Figure III.4. Diagramme energetique de l'adsorption	33
Figure III.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	35
Figure IV.1. Courbes de perte de masse totale (TG) et differentielle (ATD) de la phase $Ni_{1,5}Al-CO_3$	42
Figure IV.2. Diffractogramme des RX de la phase HDL carbonatee $Ni_{1,5}Al-CO_3$	44
Figure IV.3. Diffractogramme des RX de la phase HDL calcinee $Ni_{1,5}Al-380$	45
Figure IV.4. Spectres IRTF des phases $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et $Ni_{1,5}Al-380$	47
Figure V.1. Structure de Rouge Congo (formule chimique : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$)	50
Figure V.2. Balayage du rouge Congo.....	52
Figure V.3. Courbe d'etalonnage du rouge Congo	52
Figure V.4. Effet de la quantite d'adsorbant sur la fixation du rouge Congo	53
Figure V.5. Effet du temps de contact sur la fixation du rouge Congo	54
Figure V.6. Modele de la cinetique selon le pseudo-premier ordre	56
Figure V.7. Modele de la cinetique selon le pseudo-second ordre.....	56
Figure V.8. Isothermes d'adsorption du rouge Congo	58
Figure V.9. Modelisation selon Langmuir des isothermes d'adsorption du RC	59
Figure V.10. Modelisation selon Freundlich des isothermes d'adsorption du RC	59
Figure V.11. Effet du pH initial de la solution sur la fixation du rouge Congo	61
Figure V.12. Effet de la temperature sur la fixation du Rouge Congo	62
Figure V.13. Etude thermodynamique de l'adsorption du rouge Congo	63

Liste des tableaux

Tableau I.1. Principaux couples cationiques ayant été incorpore dans des HDL.....	6
Tableau IV.1. Indexation de la phase HDL carbonatée $Ni_{1,5}Al-CO_3$	46
Tableau IV.2. Les paramètres de la maille.....	46
Tableau V.1. Les paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption de colorant rouge Congo.....	57
Tableau V.2. Les paramètres des isothermes d'adsorption relatifs à l'adsorption de colorant rouge Congo.....	60
Tableau V.4. Rendement d'adsorption du rouge Congo en fonction du nombre de cycle d'adsorption/désorption.....	65

Introduction générale

L'homme a corrompu l'environnement de sorte qu'il doit réfléchir à la façon de se débarrasser de la pollution et de ses causes, car la terre n'est plus la même qu'elle était et la pollution a atteint tout de sorte que la pollution est définie comme l'introduction d'un élément négatif dans l'environnement, ce qui conduit à un défaut du système environnemental et des organismes qui y sont présents. Parmi les types de pollution, on retrouve la pollution de l'air, du sol et de l'eau, et ce dernier type est un élément nécessaire et important pour la continuation de la vie.

La signification de la pollution de l'eau est que l'une de ses propriétés change. L'eau n'a ni goût, ni odeur, ni couleur. Ainsi, si une rangée des caractéristiques précédentes était perturbée, elle ne conviendrait pas, ce qui entraîne la détérioration de l'écosystème sur la surface de la terre, car l'eau devient impropre ou nocive lorsqu'elle est utilisée ou non. Elle traite des déchets organiques et des micro-organismes qui consomment de l'oxygène. Selon vous, quel est le moyen de résoudre ce problème ou de le réduire ?

Plusieurs études antérieures ont prouvé que les argiles jouent un rôle efficace dans la purification de l'eau polluée, et c'est le meilleur moyen de se débarrasser du problème de la pollution de l'eau.

Dans le premier chapitre, nous avons abordé des généralités sur cette dernière, en commençant par son histoire et ses origines, puis en la définissant, en passant par sa structure et ses caractéristiques, et en arrivant à ses applications.

Quant au deuxième chapitre, du côté théorique, il inclut au premier plan la pollution en général et la pollution de l'eau en particulier, et la deuxième partie comprend une étude générale sur les colorants, qui a servi de moyen de vérifier l'efficacité du double feuilles de stratifié.

Dans le troisième chapitre, nous avons traité une technique de traitement de l'eau importante, qui est l'adsorption, nous avons donc expliqué sa définition et les façons de l'utiliser en plus de ses typesetc.

Dans la partie pratique du mémoire, nous avons traité de la manière de synthétiser et de caractériser les hydroxydes doubles lamellaires, que nous avons utilisé comme substitut de

Introduction générale

l'argile naturelle en raison de leur faible coût, ainsi que des résultats obtenus à partir de l'adsorption de colorant sur nos argiles synthétisés.

CHAPITRE I

Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

Introduction

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire (*S. Komarneni et al., 1998*). Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière (*M. LakrAIMI et al., 2000*). Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés (*E. Kooli et al., 1997*) (Voir Fig. I.1).

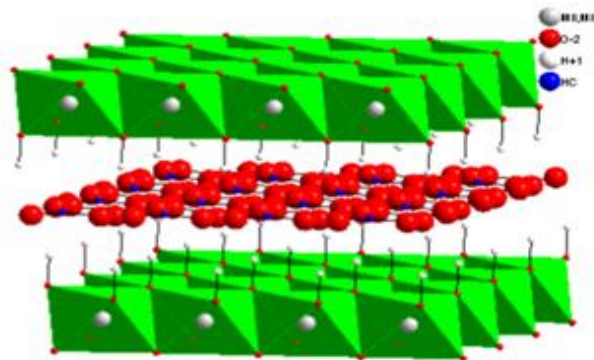
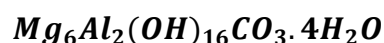


Figure I.1. Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire (*N. Drici, 2014*).

1. Définition

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont, en majorité, des matériaux synthétiques appelés aussi argiles anioniques. Dans la nature ces argiles sont très rares, on y trouve les hydrotalcites ayant une composition chimique (*C. Frondel, 1941*) et (*M. C. Gastuche et al., 1967*) :



L'hydrotalcite est constituée d'une couche de brucite chargée positivement. La neutralité des feuillets brucitiques est assurée par un anion placé dans l'espace interlamellaire, comme les carbonates (V. Rives, 2003).

Les feuillets des HDL sont constitués de cations métalliques entourés des six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles, formant des octaèdres $M(OH)_6$. Ces octaèdres s'assemblent par leurs arêtes de façon coplanaire et constituent alors un feuillet. La substitution des cations métalliques divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable dans le feuillet. Pour compenser l'excès de charge positif, des anions et des molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice. La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires est $[M^{II}1 - xM^x^{III}(OH)_2]^{x+} [X^m - x/m - nH_2O]^{x-}$ où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations divalents et trivalents et X est l'anion assurant la neutralité de l'édifice (N. Boukhalfa, 2014).

Dans la figure I.2, nous donnons un schéma de la structure des HDL.

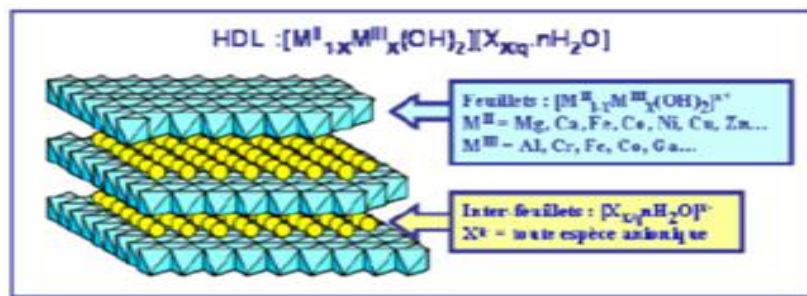


Figure I.2. Représentation schématique des HDL (K. Charradi, 2010).

Les HDL présentent une densité de charge élevée des couches principales. Une phase HDL est principalement décrite par sa formule chimique, l'espacement des couches et la séquence d'empilement. La formule générale donnée dans la figure. I.2 est souvent abrégée : $[M^{II} - M^{III} - X]$ ou même $[M^{II} - M^{III}]$ qui fait référence à la structure indifféremment de la nature de l'anion interlamellaire (R. Mostarih, 2006).

2. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques (H. Besson et al., 1973) et (F. Cavani et al., 1991) sont connus depuis plus de 160 ans avec la découverte de l'hydrotalcite en 1842 par le minéralogiste Hochstetter (C. Hochstetter et al., 1842), elle se

présente dans la nature avec une couleur blanc nacré sous la forme de plaques lamellaires et / ou de masses fibreuses. La stœchiométrie de l'hydrotalcite a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse (*E. Manasse et al., 1915*). En 1935, Feitkn echt a été le premier chercheur qui a synthétisé cette substance. Au début, il a préparé de petites quantités d'hydrotalcite, en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base (*H. Besson et al., 1973*). En revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par Almann (*R. Allmann, 1968*) et Taylor (*H. F. W. Taylor, 1969*) et (*H. F. W. Taylor, 1973*).

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse de ce produit, tout en étudiant ses caractéristiques structurales, et en déterminant les paramètres de la maille hexagonale : étant l'épaisseur d'une couche constituée d'un feuillet et d'un espace interfolié (voir Figure I.2). Les plus connus sont Mortland et al. (*M. C. Gastuche, et al, 7. 1967*) Brindley et al. (*G. W. Brindley et S. Kikkaawa, 1979*) et en particulier Miyata et al. (*S. Miyata et T. Kumara, 1973*) et (*S. Miyata et A. Okada, 1977*). En ce qui concerne les propriétés générales de ce type de matériaux, elles ont été examinées en particulier par Miyata et al. (*S. Miyata et T. Hirose, 1978*) et (*D. L. Bish, 1980*).

3. Structure de base

La structure d'un HDL est liée à celle de la brucite, $Mg(OH)_2$, constituée de couches neutres de bords partagés octaèdres d'hydroxyde de magnésium. Dans une HDL, la substitution partielle des cations M^{II} par des cations M^{III} dans les sites octaédriques conduit à une charge positive nette des couches d'hydroxyde en proportions du taux de métal trivalent soit (*K. Cermelj et al., 2019*) :

$$x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$$

Cette charge est équilibrée par des anions dans l'espace intercalaire noté A^{n-} (*K. Cermelj et al., 2019*). Généralement les HDL cristallisent en symétrie rhomboédrique (*R*) ou hexagonal (*H*) et sont alors décrits dans une maille hexagonale de paramètres *a* et *c* qui correspondent respectivement à la périodicité dans le plan des feuillets et à celle de l'empilement de ces feuillets. Certaines phases HDL présentent des structures selon ces deux paramètres ; elles sont traitées en termes d'ordre cationique selon *a* et en termes de séquence d'empilement selon *c* (*F. Boukraa Djellal Ssalah, 2010*).

HDL sont constitués d'avions de feuilles de M (II, III) de type brucite chargées positivement qui sont séparées par des intercalaires occupées par des anions (par exemple NO_3^- , CO_3^{2-}) et des molécules d'eau (N. Daniels al., 2019).

3.1. Composition des feuillets

La grande variété des associations de cations divalents et trivalents pouvant être insérés dans la structure donne un grand nombre de nouveaux matériaux. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de Mg et Al. Ainsi il existe de nombreux exemples de composés formés avec les métaux suivants : métaux divalents : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ... métaux trivalents : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} ... On distingue aussi plusieurs variétés d'HDL ternaires ou quaternaires formés de différents mélanges de cations M^{II} et/ou M^{III} (A. Di Bitetto, 2017). Le tableau I.1 répertorie les nombreux cations ayant déjà été incorporés dans les feuillets. De manière générale, il est admis que des cations ayant des rayons ioniques proches sont facilement associés dans les feuillets.

Tableau I.1. Principaux couples cationiques ayant été incorporé dans des HDL (L. Zhao, 2016).

		M^{2+}, M^{3+}													
		Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Sr	Be	Cd	Pb	Mn	Li	
M^{3+}	Al														
	Cr														
	Fe														
	Co														
	Ni														
	Bi														
	Sb														
	Ga														
	In														
	V														
	Cr														
	Y														

	La												
M ⁴⁺	Ti												
	Sn												
M ⁶⁺	Mo												

Les cases grises indiquent les combinaisons possibles.

3.2. Entités inter-lamellaires

A priori, il n'existe aucune limitation dans l'intercalation d'anions. Cependant il faut que les anions soient stables dans les conditions expérimentales et qu'il n'y ait pas de contraintes stériques ou géométriques. Une grande diversité d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace inter-feuillet (*X. Dang et al., 2019*) :

- Oxo-anions non métalliques : BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- ...
- Halogénures : F^- , Cl^- , Br^- , I^- ...
- Cyanocomplexes : $[Fe(CN)_6]_4^-$, $[Co(CN)_6]_4^-$, $[Mo(CN)_6]_4^-$...
- Anions oxométallates : VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$
- Anions organiques : CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_{12}H_{25}COO^-$, $C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5SO_3^-$...
- Polymère anioniques : polyacrylate, polystyrène sulfonâtes, brins d'ADN ... Ce qui implique donc un rayon ionique limite de ces cations.

4. Technique de caractérisation des HDL

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

4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

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

L'analyse par DRX des matériaux de type HDL naturels ou synthétiques est effectuée essentiellement sur poudre ; la diffraction des rayons X par ces poudres est un outil de premier ordre, puisqu'à partir d'un diagramme de diffraction X (diffractogramme), on peut mener à bien nos investigations et exploiter les résultats expérimentaux. L'identification des phases HDL à partir des diagrammes de DRX se fait par comparaison avec les fichiers A.S.T.M (American Society of Testing Matériels). Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (*N. Bahlouli, 2016*).

4.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

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

4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

synthèse et de traitement hydrothermal peuvent moduler la forme et la taille des particules (A. Di Bitetto, 2017).

4.4. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

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

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

Cette technique d'analyse thermique permet de suivre les différentes modifications (déshydratation, désorganisation et réorganisation structurales) qui peuvent subir un échantillon suite à une élévation progressive de la température sous une atmosphère contrôlée. En effet les matériaux argileux perdent ses différents types d'eau (eau adsorbée, eau cristalline c'est-à-dire des ions OH⁻ de la structure, eau adsorbée dans l'espace inter-foliaire) et même les espèces intercalaires (de nature organique) lors du chauffage. L'analyse thermique combine deux méthodes : l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) (H. Bessaha, 2017).

5. Propriétés des HDL

Il faut connaître plusieurs propriétés essentielles pour définir un HDL de la façon la plus complète possible.

5.1. Capacité d'échange anionique (CEA)

Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles (W. Y. You et al., 2002)

exprimée en (m eq /100) Chaque (HDL) est caractérisé par sa « capacité d'échange anionique » (CEA), elle possède une grande capacité d'échange comprise généralement entre 2 et 5 mmol /g (*W. T. Reichle, 1985*). Elle varie en fonction de la valeur du rapport molaire x (*V. Ambrogi et al., 2001*).

5.2. Surface spécifique (Ssp)

La porosité et la surface spécifique des HDL sont des paramètres très importants en raison de leur application surtout comme adsorbants ou/et catalyseur.

Les HDL possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDLs non calcinés, en littérature, varient entre 50-80 m^2/g alors qu'elles dépassent 200 m^2/g pour les phases calcinées (*Y. W. You et al., 2002*).

La méthode de synthèse peut avoir une grande influence sur les propriétés finales de la Ssp. Plusieurs facteurs peuvent jouer un rôle important en déterminant les propriétés, texturales, tels que le vieillissement et les conditions hydro thermiques des précipités (N. Rouahna).

En général, dans le cas des petits anions inorganiques (carbonates, nitrates, chlorures, etc....) la composition chimique du HDLs n'a pas un effet significatif sur le Ssp obtenu (N. Rouahna).

Bien que, dans certains cas, l'utilisation des mélanges des solvants organiques et l'eau puissent modifier la texture superficielle du HDL synthétisé par un effet d'agrégation des cristallites (*Y. W. You et al., 2002*).

6. Synthèse de HDL

6.1. Coprécipitation directe

Les HDL ont des propriétés physico-chimiques et morphologiques modulables, qui dépendent de leur mode de synthèse. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés, de leur rapport, des conditions de précipitations, ainsi que la nature l'anion utilisé pour compenser la charge du feuillet. Parmi les méthodes de synthèse les plus utilisées pour ces matériaux, il y a la coprécipitation qui est une méthode de synthèse de chimie douce (*A. De Roy et al., 1992*). Elle se fait par l'addition dans un réacteur contenant de l'eau d'un mélange de sels divalent et trivalent dans des proportions adéquates pour avoir un rapport M^{II}/M^{III} fixé (Figure I.3). Une solution basique (NaOH, KOH) est ajoutée afin de maintenir le pH constant pendant toute la durée de la synthèse pour permettre la

coprécipitation des deux sels métalliques sous forme d'une phase homogène d'hydroxydes. La valeur du pH dépend de la nature des cations métalliques utilisés. Cette méthode permet aussi de choisir la nature de l'anion à intercaler lors de la formation du matériau. D'autres paramètres peuvent influencer les propriétés des HDL tel que la température, le pH, la vitesse d'ajout des sels et l'agitation (N. Boukhalfa, 2014).

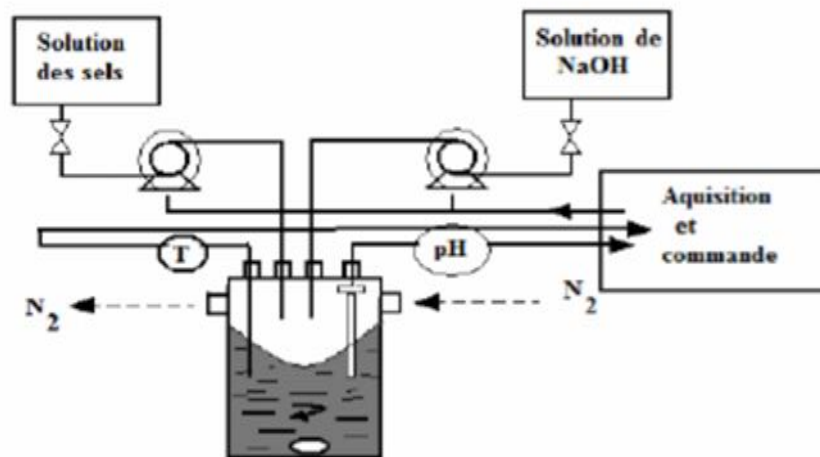


Figure I.3. Dispositif expérimental de la synthèse des HDL par coprécipitation (K. Charradi, 2010).

6.2. Echange anionique

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, ou autrement dit, la structure iono-covalente des feuillets est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillets sont-elles changées. Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorure ou nitrate est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement, puis sont difficilement échangeables (N. Boukhalfa, 2014).

Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- (A. Mendiboure et al., 1986). Cette affinité diminue en effet dans la série: $CO_3^{2-} \gg Cl^- > NO_3^-$.

6.3. Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion est dégradé dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de « l'effet mémoire » des HDL. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinent pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination. Pour la phase $MgAl-CO_3$, CARLINO (*S. Carlino, 1997*), préconise une calcination lente avec un montée en température de $1^\circ C/min$ jusqu'à $500^\circ C$ afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée (*N. Boukhalfa, 2014*).

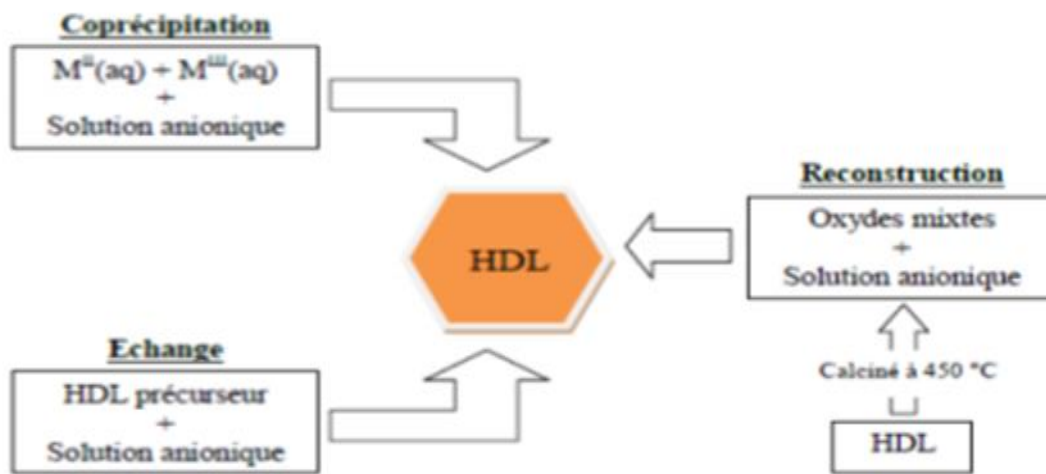


Figure I.4. Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL (*B. Gregoire, 2012*).

7. Différentes applications des HDL

Les HDL tels quels ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques (composition variée, synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée, ...), ce qui leur confère des potentialités d'application larges et diverses. Ils suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental (*W. T. Reichle, 1986*). Parmi lesquels on peut citer :

7.1. Précurseurs en catalyse

L'application la plus importante des HDL se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température (*M. Lakraimi et al., 2000*). Par simple activation thermique, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques (de par leur composition) (*M. Belloto et al., 1996*).

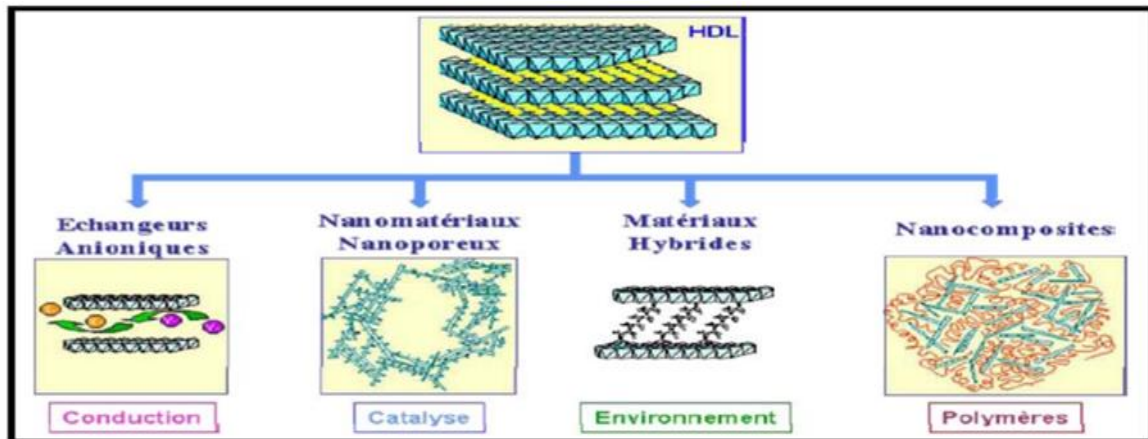


Figure I.5. Les différents domaines d'application des HDL (R. SEGNI, 2005)

Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de $100\text{-}200\text{m}^2/\text{g}$ et résultent de la présence de mésopores intercrystallites. Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et HDL en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux (*W. T. Reichle et al., 1986*).

(*F. Lepeltier, 1985*), par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la polymérisation et la condensation aldolique (*C. Busetto et al., 1984*) et (*E. Suzuki et al., 1989*). L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement a orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides. Les phases de types Mg-Al ont été les plus étudiées dans des réactions telles que la condensation aldolique, l'estérification et l'isomérisation de doubles liaisons. D'autre part, les hydroxydes doubles lamellaires contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir) sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnels (*C. Busetto et al., 1984*) (*W. T. Reichle et al., 1985*). Dans le même contexte, de nombreux travaux ont porté également sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques (*C. S. Swamy et al., 1996*).

7.2. Applications environnementales

Les HDL ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace interfeuillettes (*S. P. Newman et al., 1999*) et (*T. Toraiishi et al., 2002*). Cette aptitude à piéger des anions trouve son application dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux. De même les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques ou inorganiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction (*R. L. Goswamee et al., 1998*) et (*T. Kameda et al., 2003*). L'efficacité de ces composés dans le traitement des eaux polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates a déjà été démontrée (*B. Hourri et al., 1998*) et (*L. M. Parker et al., 1995*), ainsi que le piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture (*J. Inacio et al., 2001*) et de même pour la sorption du Ni sur le minéral pyrophyllite (*R. G. Ford et al., 1999*). Dans une autre étude, Seida et al., 2000 démontrent l'efficacité des HDL riches en fer pour l'élimination de la substance humique (*Y. Seida et al., 2000*).

7.3. Applications médicales

Grace à leurs propriétés acido-basiques, les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisés comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique (*H. Stass, 1996*), et pour lutter contre les ulcères. Par exemple l'hydrotalcite $MgAlCO_3$ est utilisée comme agent antiacide, en ramenant le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6 après une administration par voie orale (*A. C. Playle et al., 1974*). De même la phase [Mg-Al, Fe] s'avère très efficace pour la prévention et le traitement des maladies associées à des déficiences en fer (*S. Miyata et al., 1973*), (*W. T. Reichel, 1986*), (*H. Anabuki et al., 1982*).

7.4. Applications biochimiques

Certains HDL sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'Acide désoxyribonucléique jusqu'à la cellule cible, cette dernière est ensuite libérée par simple dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire (*J.-H. Choy et al., 2000*). Afin de leur permettre d'acquiescer une stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, les vitamines A, C et E sont intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al par la méthode de coprécipitation (*J.-H. Choy et al., 2007*).

7.5. Application pour l'immobilisation d'enzymes

Les HDL sont également très intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes (*L. Ren et al., 2001*) et (*M. B. A. Rahman et al., 2004*).

Ils apparaissent comme des matériaux uniques pour cette application qui présentent dans la majorité des cas des points isoélectriques bas et des charges de surfaces globalement négatives. Comme le montre la figure. I.6, différents procédés sont décrits dans la littérature pour la préparation des nanohybrides Enz-HDL en fonction des matrices HDL, des enzymes et de leur application (*C. Forano et al., 2006*). Le principe consiste à l'immobilisation d'une grande quantité d'enzyme avec le maintien de son intégralité structurale et donc de son activité et de permettre la diffusion du substrat de l'enzyme. La versatilité de propriétés acido-basiques, dépendante du couple M^{II}/M^{III} , permet de choisir la matrice d'immobilisation la mieux adaptée au pH d'activité optimum de l'enzyme (*N. Drici, 2014*).

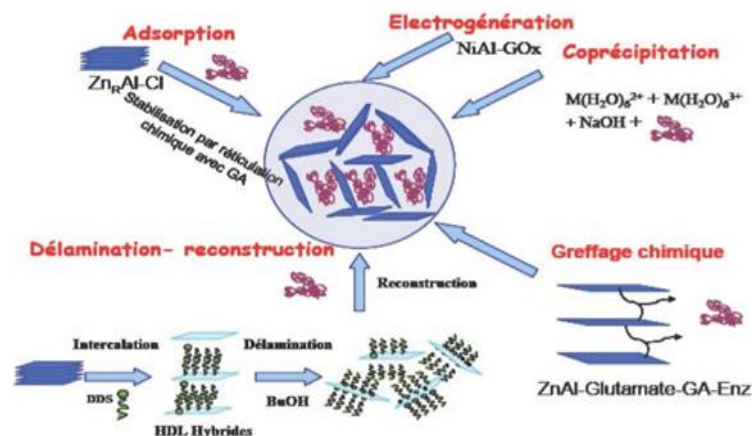


Figure I.6. Méthode d'immobilisation des enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires (*N. Drici, 2014*).

Conclusion

Notre discussion dans cette partie a tourné autour de l'aspect cognitif des hydroxydes doubles lamellaires, y compris leur histoire, leur formation, leur structure ... etc.

CHAPITRE II**Généralités sur les colorants****Introduction**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ocre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo (*S. Hammami, 2008*).

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation (*P. Arnauld et al., 1990*).

1. La pollution**1.1. Définition de la pollution**

La pollution est toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement déconcentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle (*W. Guermazi, 2017*).

1.2. Classification de la pollution

On peut classer la pollution selon la nature de l'agent polluant comme suit :

- **Pollution physique**

La pollution naturelle physique est celle qui résulte de l'entraînement en suspension d'éléments minéraux menus : sable fin, limons, argiles, lors de pluies violentes ou de crues abondante.

- **Pollution chimique**

La pollution chimique résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans l'environnement, par exemple : les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autres sels, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses.

- **Pollution biologique**

La pollution biologique est l'introduction d'espèces exogènes ou d'organismes génétiquement modifiés dans un milieu, ainsi que les modifications environnementales qui aboutissent à une modification des peuplements.

1.3. Principaux types de la pollution

- **Pollution de l'eau**

Toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif les êtres vivants la consommant. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses pour leur santé.

La pollution est définie par *Le Nouveau Petit Robert* comme étant la dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant, qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie.

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol (A. Aissani, 2010).

L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures.

L'importance de la pollution des eaux a cru considérablement depuis le début des années soixante dans l'ensemble du monde. Certes, dans les pays industrialisés, de vastes programmes ont permis de ralentir la progression de la contamination des eaux continentales, voire parfois la faire régresser (A. Aissani, 2010).



Figure II.1. L'eau circule sans cesse, transportant et répandant autour de la planète les polluants que l'activité humaine y a déversés

- **Pollution du sol et de végétation**

La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchante n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain...).

Un sol pollué devient à son tour une source possible de diffusion directe ou indirecte de polluants dans l'environnement, *via* l'eau, les envols de poussières, vapeurs gazeuses ou *via* un ré concentration et transfert de polluants par des organismes vivants (bactéries, champignons, plantes à leur tour mangés par des animaux).

- **Pollution de l'air**

-La pollution atmosphérique peut être définie comme la présence d'impuretés dans l'air pouvant provoquer un gêne notable pour les personnes et un dommage aux biens. La pollution atmosphérique est donc fortement influencée par le climat et tout particulièrement par le vent, la température, l'humidité et la pression atmosphérique (*W. Guermazi, 2017*).

La pollution atmosphérique concerne la dégradation de l'air que nous respirons à cause de substances polluantes qui se retrouvent dans l'atmosphère. Des pics de pollution atmosphérique ont souvent lieu en été. Les principaux polluants atmosphériques sont les particules fines, le dioxyde de soufre (SO_2), l'ozone (O_3), les oxydes d'azote (NO et NO_2), les composés organiques volatils (COV), etc.



Figure II.2. La pollution de l'air.

1.4. Les principaux polluants de l'eau

- Les matières organiques.
- Polluants bactériologiques.
- Polluants toxiques.
- Polluants métalliques.
- Éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates).
- Métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.).
- Pollution des eaux par les composés organiques de synthèse (Produits phytosanitaires).
- Pollution par les hydrocarbures.

2. Les colorants

2.1. Définition de colorant

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps. C'est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, ...) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille (*R. Perrin et al., 1999*).

L'affinité des colorants pour les fibres est spécialement développée pour les colorants qui ont un caractère acide ou basique prononcé. Ces caractéristiques sont propres à Les pigments organiques augmentent et diminuent leur stabilité dans l'environnement prêt pour la biodégradation (*M. Capon et al., 1993*).

2.2. Classification des colorants

La structure chimique des colorants et leur méthode d'application (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.), permet de classées les colorants synthétiques (MCHI 15. Pdf-Adobe-Readé).

2.2.1. Classification technologique

Permette à l'utilisateur de connaitre le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisations, ses propriétés (solubilités, affinités, nature de la fixation).

2.2.2. Classification technique

La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est les groupes acides sulfonique qui permettent à la molécule du colorant de se lier ironiquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu, suivant leur synthèse on peut les classés selon deux catégories.

- **Colorants naturels**

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux.

On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau (*N. Khelloul, 2012*).

- **Colorants synthétiques**

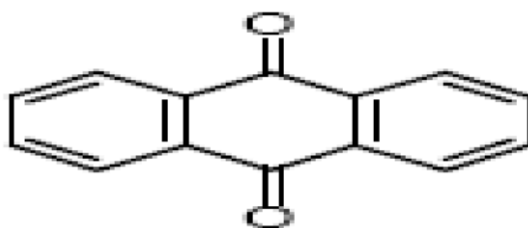
Aujourd'hui plus de 5000 colorants synthétiques sont disponibles donnant naissance à l'industrie mondiale représentant plusieurs milliards de dollars. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion. Ils sont plus populaires que les colorants naturels, et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an. Car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance (*S. Chetioui, 2010*).

2.2.3. Classification chimique

Leur formule générale dérivées de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

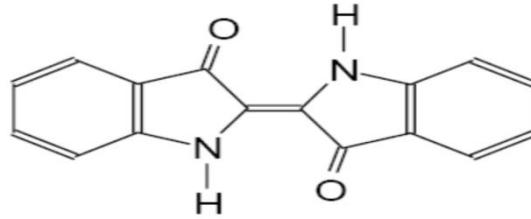
- **Les colorants anthraquinonique**

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (*S. Hammami, 2008*).



- **Les colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'indigo, les homologues sélénisés soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes (*S. Hammami, 2008*).



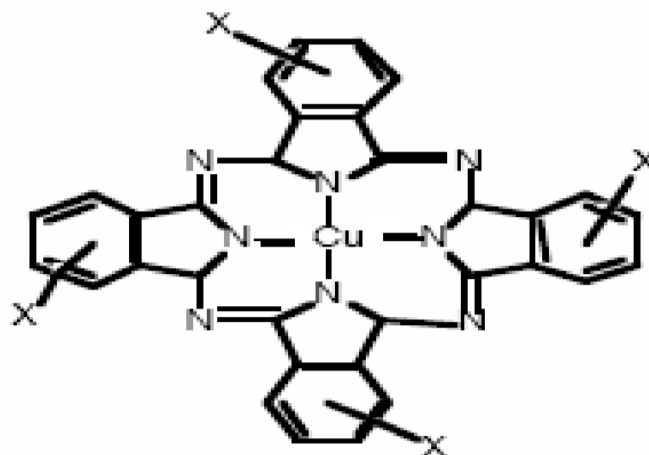
- **Les colorantes xanthines**

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie (S. Hammami, 2008).



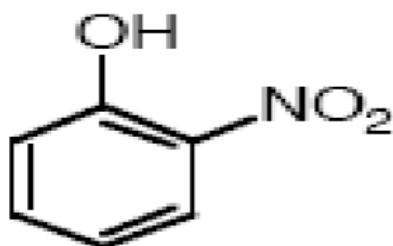
- **Les phtalocyanines**

ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (N. Khelloul, 2012).



- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe intro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Y. *Bentahar*, 2016).

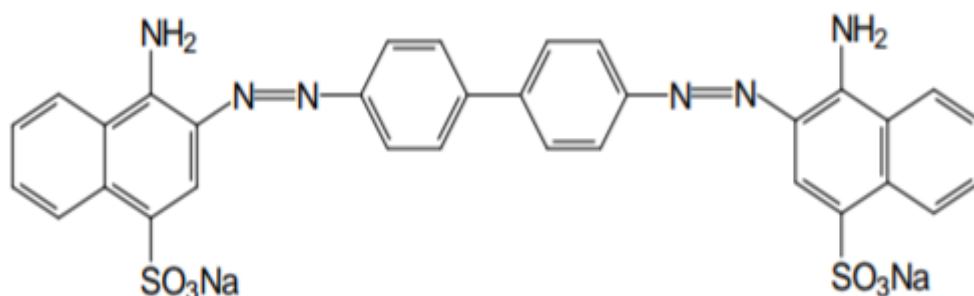


2.2.4. Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les autochromes :

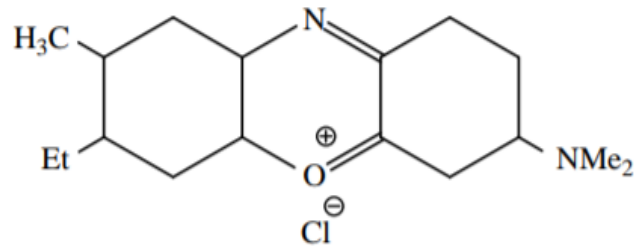
- **Les colorants acides ou anioniques**

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



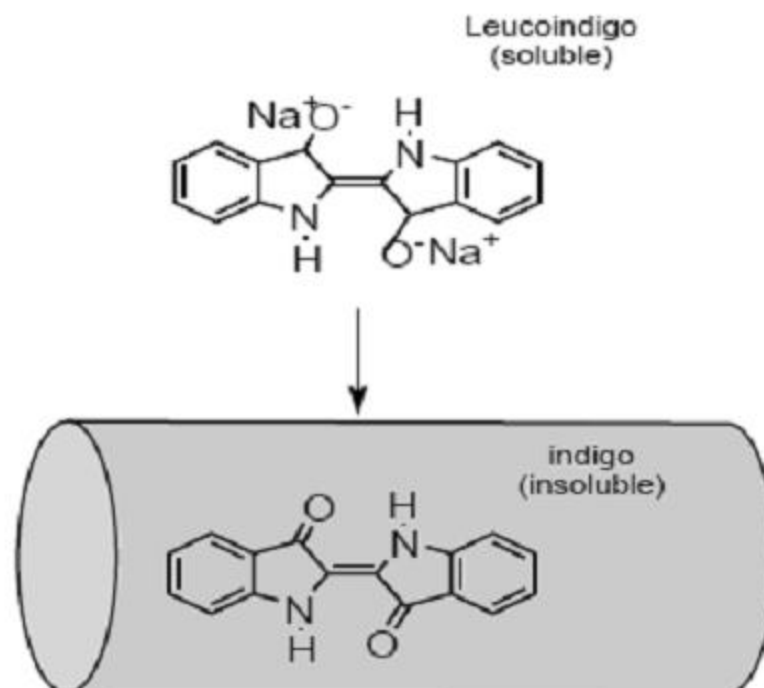
- **Les colorants basiques ou cationiques**

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (*S. Chetioui, 2010*).



- **Les colorants de cuve**

Sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim (*S. Chetioui, 2010*).

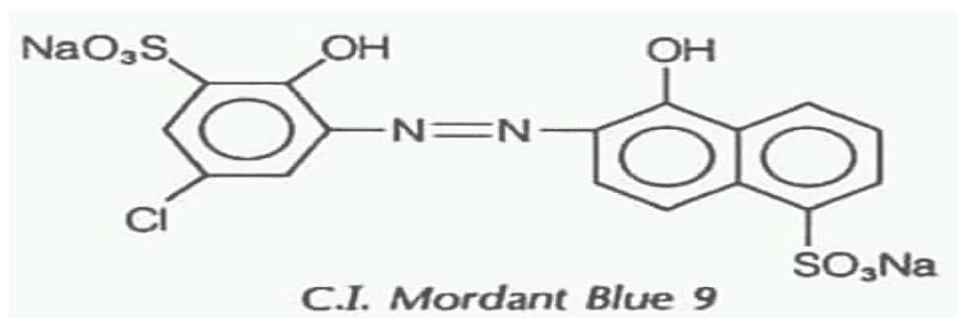


- **Les colorants directs**

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule (N. *Khelloul, 2012*).

- **Les colorants à mordants**

Qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chroma tables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins. Un exemple de ce type de colorant est représenté (S. *Aliouche, 2017*).



- **Les colorants réactifs**

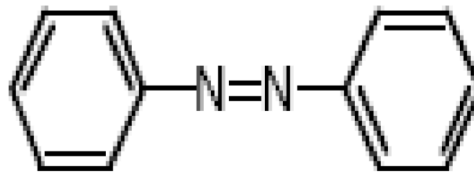
Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides (S. *Chetioui, 2010*).

- **Les colorants développés ou azoïques insolubles**

Ils sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de

diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (*S. Hammami, 2008*).



2.3. Méthodes d'élimination des colorants

2.3.1. Traitements chimiques

- **Procédé d'oxydation classique :** consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'oxygène (O₂) et l'ozone (O₃) (*Y. Bentahar, 2016*).
- **Procédé d'oxydation avancée :** est basé sur la génération d'un radical •OH qui est un oxydant très fort ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires (*Y. Bentahar, 2016*).

2.3.2. Traitement physique

- **Coagulation/floculation**

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement (*S. Papic et al., 2000*). Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration (*S. Hammami, 2008*).

- **Adsorption**

Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs) (*O. J. Hao et al., 2000*) (*T. Robins on et al., 2001*). De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus en décharges et des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps (*H. Ben Mansour et al., 2022*).

- **Filtration membranaire**

Les différentes techniques de filtration peuvent être appliquées comme procédés principaux ou après traitement pour la séparation et la purification des effluents colorés (*Z. Carmen et al., 2012*) (*L. Pereira et al., 2012*).

- La microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une membrane écran.
- L'osmose inverse et la nano filtration peuvent enlever les colorants réactifs hydrosolubles.

2.3.3. Traitement biologique

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. Beaucoup de recherches ont montré une biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique (*M. Adosinda et al., 2003*) (*C. Lopez et al., 2004*). Même si une majorité de colorants est très stable et non biodégradable. Ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, mais ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations et des toxicités qui entraîneraient la mort des microorganismes.

L'avantage des procédés biologiques est qu'ils peuvent être combinés aux procédés chimiques (*A. Aissani, 2010*).

Conclusion

Grâce à notre étude de cette partie, nous avons conclu que la pollution de l'eau a connu une grande propagation récemment, donc plusieurs solutions doivent être apportées à ce problème, afin de mener une étude cognitive sur les colorants, leurs types, leur division et leurs méthodes de traitement que nous prouverons dans la partie appliquée.

CHAPITRE III

Généralités sur l'adsorption en phase liquide

Introduction

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption est une étape essentielle permettant d'éliminer une grande partie de substances nocives. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme des adsorbants tel que : les charbons actifs, les zéolites, les oxydes métalliques, les argiles...etc. Les argiles anioniques ou les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ont des bonnes caractéristiques structurales et texturales qui lui confèrent une grande capacité d'adsorption (*N. Rouhna, 2020*).

Ce chapitre a pour objectif de présenter les aspects théoriques des mécanismes d'adsorption et les paramètres influençant ce processus.

1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface qui se traduit par la fixation des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) sur la surface d'un matériau solide (*L. M. Sun et al., 2003*). On appelle un adsorbat la substance qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel se fixe l'adsorbat. Ce phénomène s'effectue par modification de concentration à l'interface de deux phases (gaz / solide, liquide / solide). Le mécanisme d'adsorption dépend des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et des caractéristiques structurales et texturales de l'adsorbant. Dans le cadre de ce travail on s'intéresse par l'étude des interactions liquide-solide (*N. Rouhna, 2020*).

2. Structure de l'adsorbant

Mais l'adsorption ne dépend pas uniquement de la nature chimique des deux phases en présence, elle varie également en fonction de la structure de l'adsorbant. Pour tenir compte de ce second paramètre, le terme de surface doit donc être étendu à la totalité de la surface externe géométrique, à laquelle s'ajoute, la surface interne due aux pores, aux cavités ou capillarités accessibles aux molécules gazeuses, pour un solide poreux (*H. Jankowska et al., 1991*).

L'interface n'est donc pas plane quand les adsorbants développent une porosité importante.

Rappelons que la porosité est le volume des pores (c'est à dire des interstices ou cavités), rapporté au volume total du grain de l'adsorbant. Selon la nature des adsorbants, on parle de solide macroporeux, mésoporeux ou microporeux.

Les différents types de pores définis par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C), sont les suivantes :

- Les macropores dont le rayon est compris entre quelques micromètres et 30 nm :

En présence d'une phase gazeuse, ils peuvent être remplis par le processus de condensation capillaire. Il s'agit de la condensation de l'adsorbat recouvrant les parois du capillaire à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du gaz (*V. Mouton, 1994*).

Les macropores jouent un rôle important dans la pénétration des gaz venant s'adsorber au sein des particules du solide. Ils sont le plus souvent le lieu de passage forcé pour atteindre les pores les plus fins qui contiennent la plus grande part de la surface adsorbant.

- Les mésopores dont le rayon va de 1,5 à 1,6 nm jusqu'à 100 à 200 nm :

La condensation capillaire y est également prédominante.

- Les micropores de rayon inférieur à 1,5 nm :

Leur taille devient comparable à celle des molécules adsorbées. Ce sont eux qui ont la part la plus importante du volume poreux total dans des solides microporeux tels que zéolithes ou charbons actifs. L'épaisseur d'une couche Monomoléculaire adsorbée dépend de la nature de l'adsorbant, mais elle se situe entre 0,4 et 0,6 nm pour un grand nombre de molécules. Dans ces conditions le nombre de couches sur les parois des micropores ne peut dépasser 2 à 4 (*H. Jankowska et al., 1991*).

On trouve deux catégories de micropores: les supermicropores et les ultramicropores de l'ordre de 0,3 à 1 nm qui régissent les phénomènes de tamisage, les grosses molécules étant exclues de ces micropores au profit de molécules plus petites. Cette propriété caractérise les adsorbants appelés tamis moléculaire (*H. Jankowska et al., 1991*).

On considère souvent que la surface d'un solide adsorbant, par exemple un charbon actif, est un objet fractal, c'est à dire une forme géométrique telle que le grossissement par un facteur donné d'une partie de la surface, reproduit l'objet originel (*H. Jankowska et al., 1991*).

Le diagramme schématique suivant représente une monocouche de molécules (de rayon variable) recouvrant la surface rugueuse d'un solide (*H. Jankowska et al., 1991*).

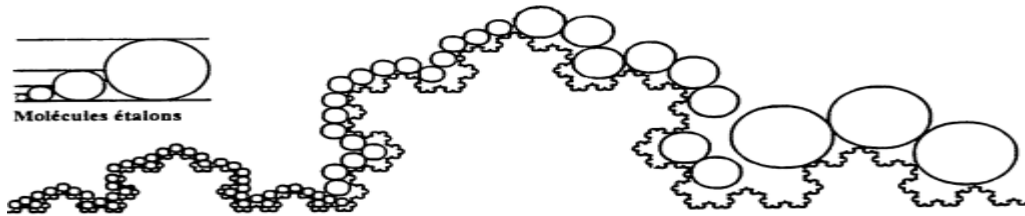


Figure III.1. Monocouche de molécules de rayon variable, recouvrant la surface rugueuse d'un solide (*H. Jankowska et al., 1991*).

3. Mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention du soluté à la surface du solide adsorbant (Voir figure III.2). Ce processus se déroule en plusieurs étapes (*C. Cardot, 2010*) :

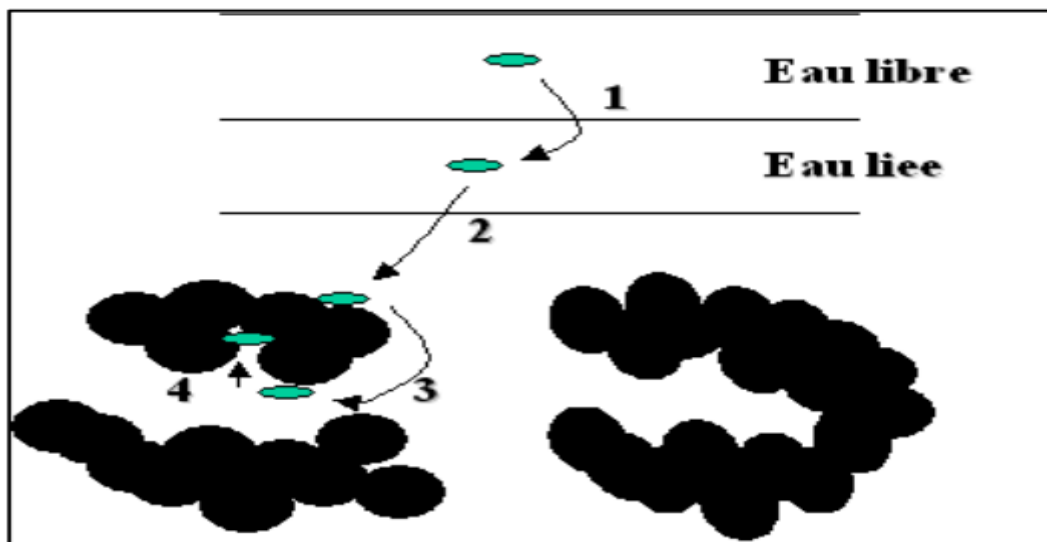


Figure III.2. Les différentes étapes d'adsorption (*N. Rouhna, 2020*).

Étape 01 (très rapide)

Transfert des molécules adsorbées de la couche externe d'hydratation vers la couche limite.

Étape 02 (rapide)

Déplacement de la molécule adsorbée à travers le film liquide vers la surface externe du solide.

Étape 03 (lente)

Diffusion à l'intérieur de l'adsorbent sous l'effet du gradient de concentration.

Étape 04 (très rapide) :

Adsorption sur les sites actifs sur la surface interne. Pour la deuxième étape on détermine un coefficient de transfert dénommé K_f dépend de l'agitation du milieu. La valeur de ce coefficient est de l'ordre de 10^{-3} cm/s, celle-ci augmente avec la diminution de la granulométrie. En revanche, elle diminue avec l'accroissement de la masse moléculaire du soluté car la diffusibilité moléculaire est restreinte. Cette étape limite la vitesse de processus d'adsorption.

La troisième étape fait intervenir un coefficient de diffusion D_s dont les valeurs extrêmes sont de l'ordre de 10^{-2} cm²/s pour les composés simples comme le phénol et 10^{-12} cm²/s pour les macromolécules de type acide humique (*N. Rouhna, 2020*).

4. Les différents types d'adsorption**4.1. Adsorption physique (ou physisorption)**

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) (Figure III.3), il peut s'agir :

- d'interaction de type Van Der Waals qui sont des interactions dipôle-dipôle, additives et qui augmentent avec l'aire de contact. Elles peuvent être particulièrement importantes lors de l'adsorption de molécules neutres de poids moléculaire élevé (*D. C. Nearpass, 1976*).
- des liaisons hydrogène qui sont un cas particulier d'interactions dipôle-dipôle. Leur importance dans l'adsorption de composés polaires non ioniques par les argiles cationiques, les hydroxydes simples et les hydroxydes doubles lamellaires a été démontrée dans de nombreux travaux (*L. Cox et al., 1995*) et (*M. C. Hermosin et al., 1991*). La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées, où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à ≈ 40 kJ).

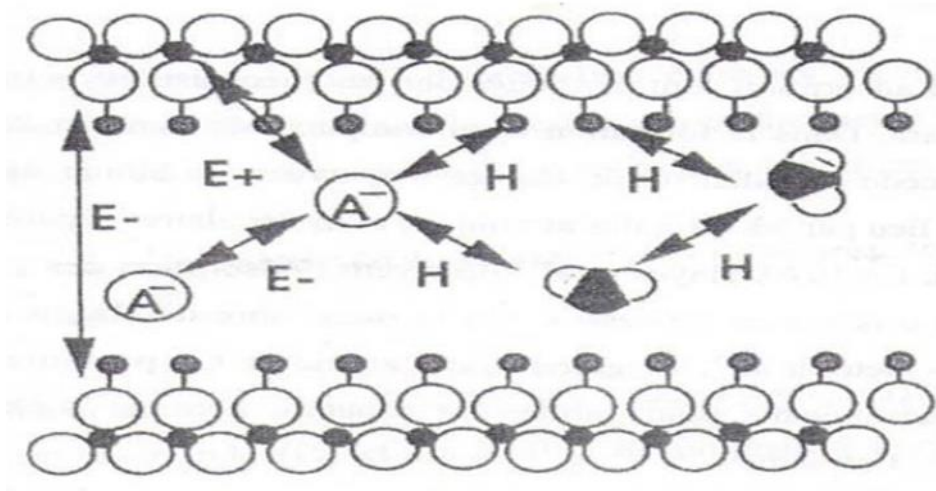


Figure III.3. Interactions de surface ou inter lamellaires pour les phases HDL

(H : Liaison hydrogène, E^+ : Attraction électrostatique, E^- : Répulsion électrostatique)

(J. Inacio, 2002).

4.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (couche d'une molécule d'épaisseur). La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles, (pour une chimisorption les énergies d'interaction sont très élevées et varient entre 40 et 400 KJ) (N. Drici, 2014).

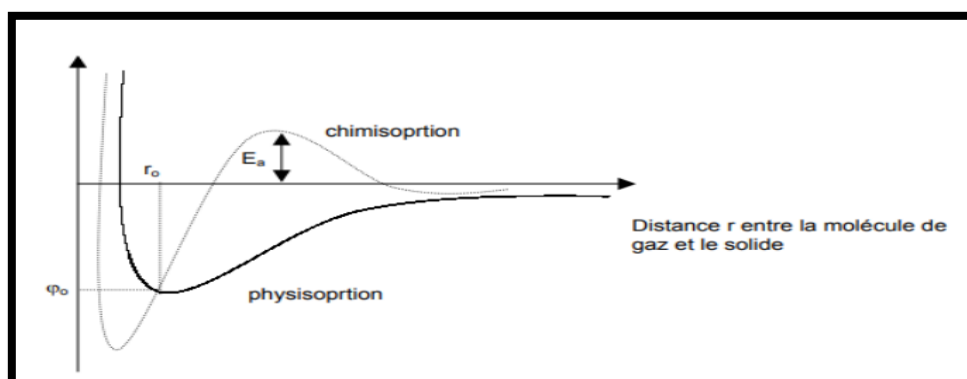


Figure III.4. Diagramme énergétique de l'adsorption (L. Meljac, 2004).

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

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

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

Dans le cas d'un adsorbat liquide et un adsorbant solide, la nature des interactions adsorbat/adsorbant dépend éventuellement de plusieurs facteurs physicochimiques. Les propriétés de l'adsorbat : pH, température et le potentiel électrique d'oxydoréduction exprimé en mV qui résulte du transfert d'électrons d'un donneur à un récepteur (*M. Belmouden, 2000*).

La nature chimique des molécules de l'adsorbat, leurs formes, leurs concentrations et leurs poids moléculaires.

- Les caractéristiques structurelles du solide (adsorbant) comme la porosité, la surface spécifique, le degré de gonflement et la taille des particules absorbantes.
- La nature de charges électrostatiques des molécules du soluté (adsorbat) et des sites actifs du solide adsorbant.
- La polarité des molécules de soluté et du site de liaison de la matrice solide.
- Le temps de contact adsorbat-adsorbant.
- La vitesse d'agitation.
- Le ratio solide / liquide.

5. Domaines d'application des phénomènes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont opératoires dans les systèmes physiques, biologiques, et chimiques les plus normaux. Des opérations d'adsorption utilisant des solides tels que le

charbon actif et les résines synthétiques sont utilisées largement dans des applications industrielles et pour la purification des eaux.

6. Isothermes d'adsorption

Une isotherme est une courbe montrant la variation de la quantité d'une espèce liquide ou gaz adsorbée sur une surface solide en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre. Les expériences d'adsorption sont effectuées à une température constante (*C. H. Giles et al., 1960*).

6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (Partition constante). La figure III.5 représente cette classification (*F. Edeline, 1992*).

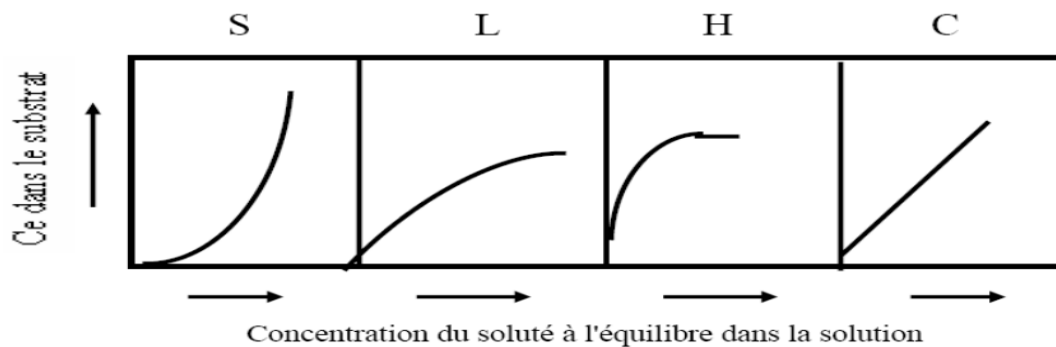


Figure III.5. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al., (*Y. Bentahar, 2016*).

Les différentes classes d'isothermes :

- Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (*N. Drici, 2014*).

- **Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (*N. Drici, 2014*).

- **Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (*N. Drici, 2014*).

- **Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (*N. Drici, 2014*).

6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

6.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses (*S. Zeggai et L. Kherchouche, 2018*):

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.

- L'adsorption se fait en monocouche.
- IL n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation (III.1).

$$Q_e = \frac{Q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (III.1)$$

Où :

Q_{max} : représente la capacité maximale d'adsorption en $mg.g^{-1}$;

k_L : représente la constante de Langmuir caractéristique en $l.mg^{-1}$.

La linéarisation de l'équation (III.2), nous donnera une droite de pente $\frac{1}{k_L Q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{max}}$.

$$\frac{C_e}{Q_{max}} = \frac{C_e}{Q_{max}} + \frac{1}{k_L Q_{max}} \quad (III.2)$$

6.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment ceux de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées (*N. Barka, 2008*).

C'est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation expérimentale de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme se présente sous la forme :

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (III.3)$$

La linéarisation de cette équation en échelle logarithmique a le plus souvent la forme suivante :

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (III.4)$$

En traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $(1/n)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$ (*N. Barka, 2008*).

7. Forces d'adsorption

Les molécules, ions ou atomes, formant la surface d'un solide sont soumises à des forces dissymétriques qui se traduisent par un champ de forces attractives. Ce champ représente une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque les particules mobiles (un gaz ou un solide) se fixent à la surface, on dit qu'elles s'adsorbent. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface (*F. Edeline, 1992*).

8. Facteurs influençant le processus d'adsorption

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

8.1. Structure des adsorbants

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

8.2. Influence de l'adsorbat

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

8.3. Influence du pH

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

8.4. Influence de la température

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

Conclusion

Dans ce domaine, notre sujet portait sur un élément important et fondamental dans cette étude, qui est le phénomène d'adsorption, dans lequel nous nous sommes référés à une définition de ce phénomène et de ses types en plus de sa cinétique et de ses mécanismes, puis aux modèles les plus utilisés pour expliquer le phénomène d'adsorption solide et liquide, ainsi que les facteurs influant sur ce phénomène.

CHAPITRE IV

Synthèse et caractérisation des adsorbants

Introduction

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

Cette partie de travail a pour objectif de préparer une phase HDL à base de Nickel et d'Aluminium pour obtenir une phase hydroxyde notée $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ avec un rapport molaire $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ égal à 1,5.

Une calcination de cette phase conduisant à la formation d'oxydes mixtes notés $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-380}$ ayant la propriété de pouvoir se régénérer en HDL « par effet mémoire » en adsorbant de nouvelles entités anioniques sera notre seconde étape.

1. Synthèse des adsorbants $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ et $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-380}$

Alors que de nombreux HDL ont été identifiés dans la nature comme des minéraux, beaucoup d'autres peuvent être préparés synthétiquement en laboratoire, pilotes et processus à l'échelle industrielle. La synthèse des HDL permet un contrôle précis de la composition et de la structure d'HDL, ce qui est important pour de nombreuses applications. Les impuretés indésirables dans les HDL causé par l'existence des anions non désirées entre les couches, la substitution partielle des actions de la couche d'intérêt et même la croissance d'autres minéraux, peuvent être variés en fonction de la source des échantillons analysés (*F. L. Theiss et al., 2016*).

1.1. Synthèse des matériaux de type $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$

Dans cette partie la synthèse d'une phase HDL a été menée à base de Nickel et d'aluminium selon un rapport molaire $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1,5$.

1.1.1. Produits utilisés

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

- Les chlorures de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Biochem, 97%) ;
- L'hydroxyde de sodium NaOH (Biochem, 97%) ;
- Les carbonates de sodium Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.5%) ;
- Aluminum chloride $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Biochem, 99%).

1.1.2. Conditions de synthèse

Lors de la préparation de la phase $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$, les paramètres suivants ont été respectés :

- Rapport molaire est égal à 1,5 ;
- Agitation vigoureuse continue ;
- Température de vieillissement égale à 70°C ;
- Temps de vieillissement égal à 18 h ;
- Température de séchage égale à 80°C ;
- Durée du séchage égale à 20 h.

1.1.3. Préparation de la phase $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$

La synthèse de la phase HDL a été réalisée par la coprécipitation d'une solution de sel de Ni^{2+} et Al^{3+} par une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 . A un volume connu de solution de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été ajoutée, goutte à goutte, une quantité d'une solution d'un mélange de NaOH (1M) et de Na_2CO_3 (2M), l'addition se faisant sous agitation pendant 3 heures (à température ambiante le pH étant contrôlé à l'aide d'une solution de soude (1M) et maintenu constant).

Afin de faciliter la cristallisation du précipité, Le contenu a été maintenu dans un flacon hermétique à 70°C durant 18 heures. Le produit de synthèse a été ensuite filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute trace des chlorures et de sodium qui se forme lors de la réaction de synthèse.

Après purification, le produit obtenu a été séché à l'étuve, et enfin a été broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène, de couleur verte, qui a été identifiée et caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX), par les analyses thermiques (ATD/TG) et par la spectroscopie infra rouge (IRTF).

1.2. Préparation de la phase Ni_{1,5}Al-380

La calcination des HDL précurseurs provoque une déshydratation (perte des molécules d'eau interstitielles), une dés-hydroxylation et une perte des anions de compensation. Les oxydes mixtes ainsi produits ont l'avantage d'être stables thermiquement, d'avoir des surfaces spécifiques importantes et de présenter une répartition homogène des cations métalliques à la surface (*G. Radji, 2015*).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui d'apprécier la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température, s'avère très utile pour suivre l'évolution de la composition du solide au cours de son calcination.

L'appareillage utilisé est une thermobalance de marque T.A. instrument (TGA 2950). Les mesures ont été réalisées sous courant d'azote entre 30 et 500°C avec une vitesse de chauffage de 2°C/min .

Sur le graphe enregistré (Figure IV.1), nous avons reporté, à la fois la courbe de perte de masse (ATG) et celle de la dérivée masse/température (ATD) en fonction de la température afin de mesurer plus précisément les températures auxquelles sont associées les modifications du solide analysé.

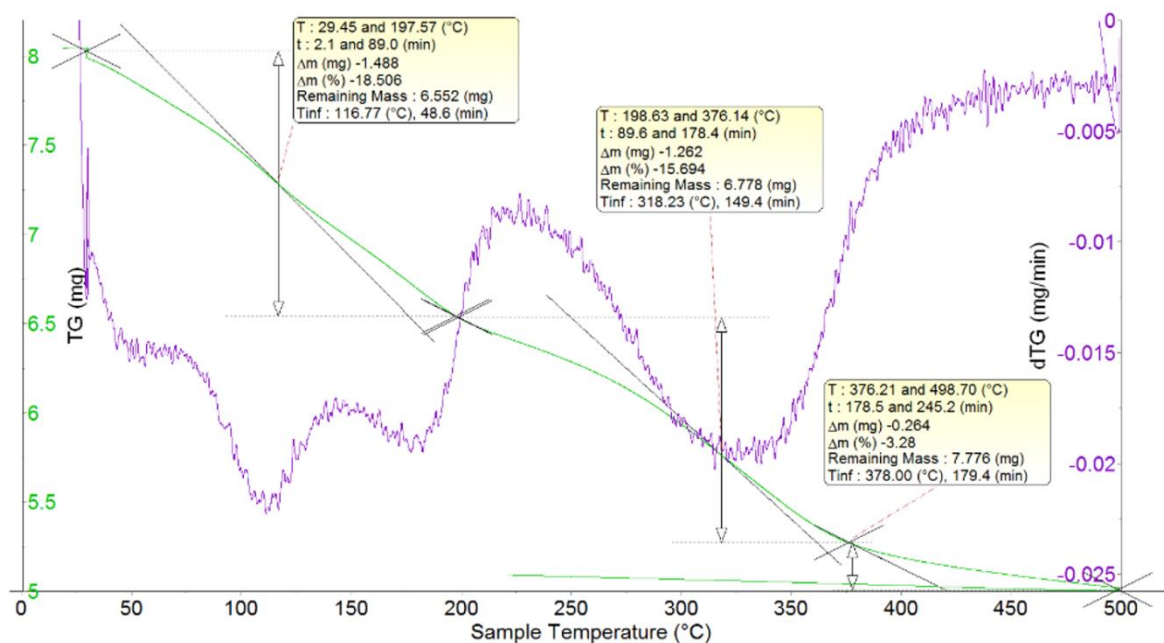


Figure IV.1. Courbes de perte de masse totale (TG) et différentielle (ATD) de la phase Ni_{1,5}Al-CO₃

Ce thermogramme (Figure IV.1) présente plusieurs pertes de masse bien différenciées comme habituellement recensé dans la littérature (*F. Cavani et al., 1991 ; H. Wang et al., 2009 ; G. de Souza et al., 2012*).

Sur la courbe TG, la perte en masse s'effectue en plusieurs étapes ; les hypothèses émises pour expliquer ces pertes, notamment les plus importantes, peuvent être résumées comme suit :

- La première perte commençant à partir de la température ambiante jusqu'à 198°C, correspond à la perte de l'eau physisorbée à la surface du matériau et à la perte de l'eau localisée dans le domaine inter-lamellaire ;
- La deuxième perte de masse est enregistrée entre 198 et 376°C et peut être associée au départ des groupements hydroxyles (et formation d'eau) ;
- La troisième perte de masse est enregistrée entre 376 et 498°C et peut être associée au départ des anions carbonates de compensation (et formation de CO₂) pour donner lieu à une décomposition des structures lamellaires et formation des oxydes mixtes dérivés ; ceci sera confirmé ultérieurement par DRX.

En complément la courbe TG, l'examen de la courbe ATD, montre trois pics. Le premier correspondant à la perte d'eau physisorbée et qui se situe à 116°C, suivi de deux autres pics correspondants à la perte des ions carbonates autour de 318°C et 378°C.

La phase HDL Ni_{1,5}Al-CO₃ a été ensuite calcinée à la température 380°C pour donner naissance à un autre solide appelé « oxyde mixte » de couleur noire noté Ni_{1,5}Al-380.

Le traitement thermique a été effectué dans un four à programmation de température.

2. Caractérisation des adsorbants Ni_{1,5}Al-CO₃ et Ni_{1,5}Al-380

2.1. Caractérisation par DRX

La caractérisation par DRX a été réalisée par la méthode de poudres au niveau de laboratoire des analyses physico-chimiques de l'université d'Adrar. L'analyse du diffractogramme aux hauts angles de l'HDL permet d'identifier le matériau par l'intermédiaire des distances inter-réticulaires d_{hkl} mesurées et comparées aux raies de diffraction des fichiers ASTM (American Society for Testing and Materials) ou JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type Siemens D-5000, en utilisant le rayonnement Cu-K α et équipé de logiciel d'identification des phases cristallines par comparaison avec les fichiers JCPDS.

Pour cette étude, la connaissance des positions des raies de diffraction en fonction de l'angle 2θ est suffisante et permet d'attribuer à chaque réflexion un triplet d'indice de Miller $h k l$ caractéristique du plan diffracté.

Les paramètres de maille pour l'HDL sont ensuite déduits de l'indexation automatique des raies, le paramètre c est déduit de la position de la raie (003) tandis que le paramètre a découle de la position de la raie (110).

Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et $Ni_{1,5}Al-380$ sont représentés par les figures IV.2 et IV.3.

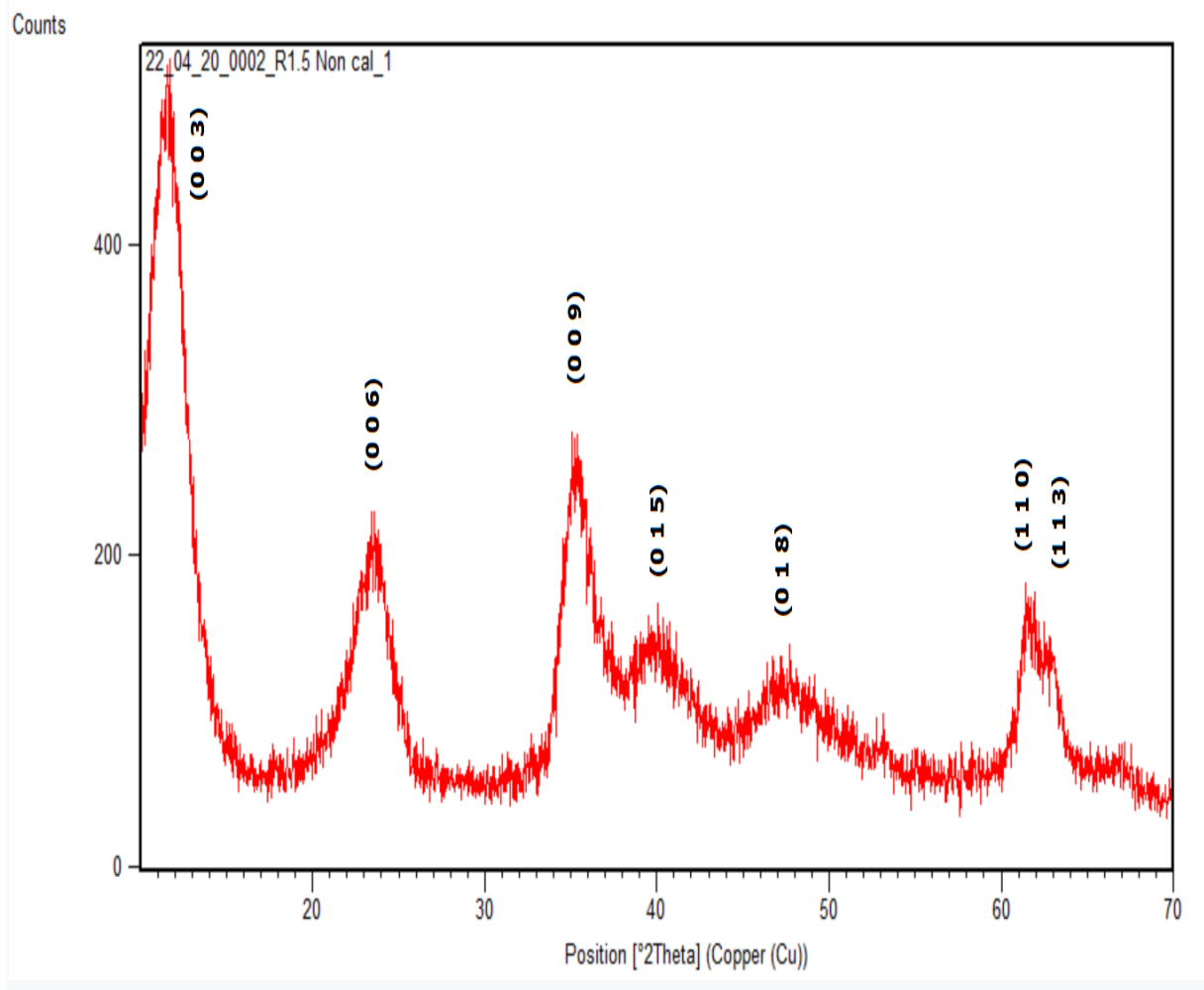


Figure IV.2. Diffractogramme des RX de la phase HDL carbonatée $Ni_{1,5}Al-CO_3$

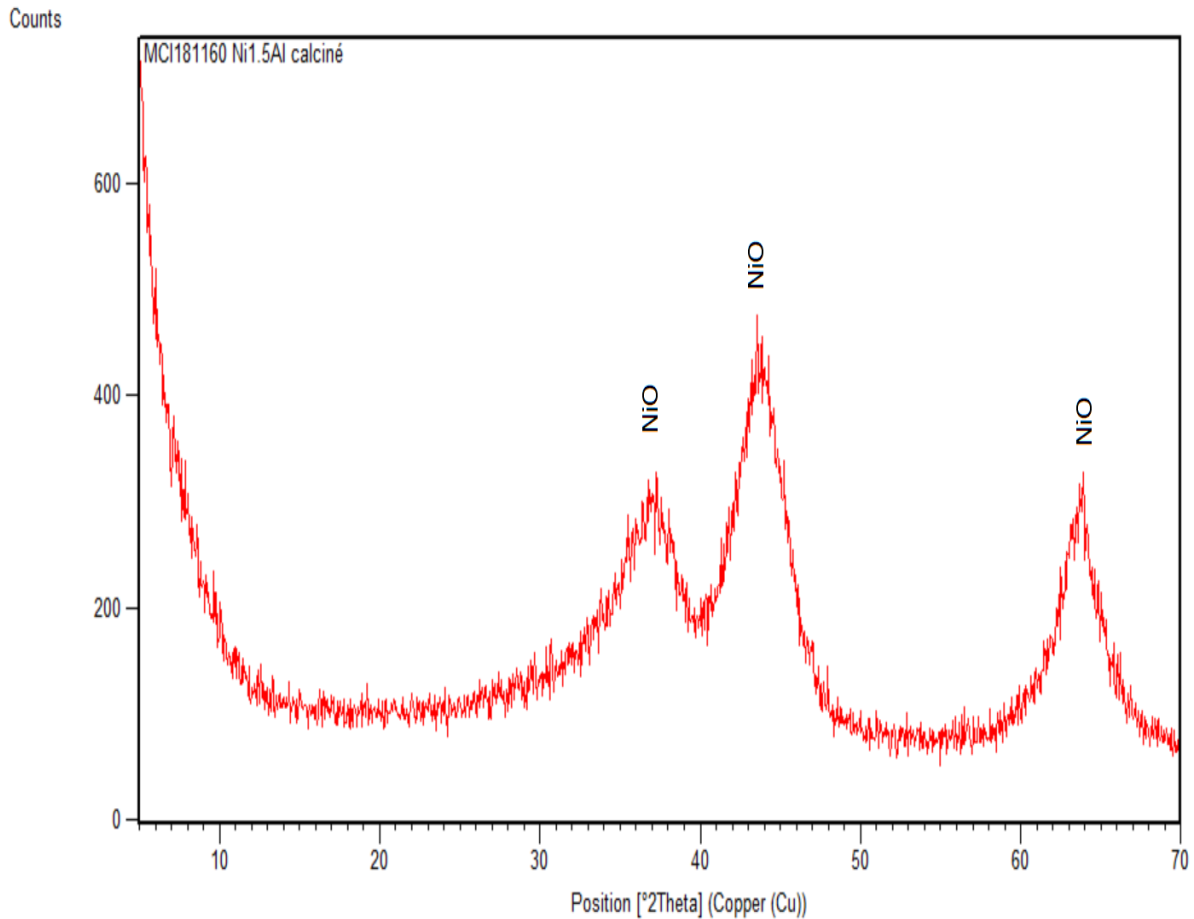


Figure IV.3. Diffractogramme des RX de la phase HDL calcinée $\text{Ni}_{1,5}\text{Al}$ -380

L'allure générale de diffractogramme de la phase carbonatée $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ est typique de l'hydrotalcite (Fichier JCPDS N°14-0191). Assumant un assemblage 3R des couches, les pics intenses aux bas angles, $2\theta = 11^\circ$, 23° et 35° (c'est à dire d_{hkl} avoisinant 7,54 ; 3,78 et 2,53 Å, respectivement) sont attribués à la diffraction des plans basaux (003), (006) et (009) ont une intensité relativement élevée et leurs positions (en 2θ) donnent directement accès aux valeurs des distances inter réticulaires $d_{hkl} = d_{003} = 2 \cdot d_{006} = 3 \cdot d_{009}$, et donc au paramètre de la mailleombohydrique c (Å) = $3 \cdot d_{003}$.

Dans la série des raies de type (hk0), on peut remarquer que la raie (110) permet facilement le calcul du paramètre a qui représente l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets brucitiques, avec a (Å) = $2 \cdot d_{110}$ qui représente la distance catio-cation.

L'indexation de la phase HDL $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ est donnée par le tableau IV.1 suivant :

Tableau IV.1. Indexation de la phase HDL carbonatée Ni_{1,5}Al-CO₃

2θ (°)	d _{hkl} (Å)	Intensité observée
11,729230	7,53878	33,472630
23,536100	3,77690	4,186867
35,457610	2,52962	17,426780
40,042800	2,24989	5,722191
47,379110	1,91721	0,853358
61,478580	1,50704	0,024200
62,166360	1,49201	3,594758

Les valeurs de a et de c pour la phase Ni_{1,5}Al-CO₃ sont données dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Les paramètres de la maille

	c (Å)	a (Å)
Ni _{1,5} Al-CO ₃	22,616	3,014

Le diagramme de diffraction des rayons X enregistré pour la phase calcinée pendant 6 heures à la température de calcination 380°C Ni_{1,5}Al-380 est représenté sur la figure IV.3.

L'apparition de plusieurs pics non attribués aux hydrocalcites ont été observés, ce qui traduit la destruction de la structure lamellaire. Ce comportement s'explique par le départ de l'eau H₂O inter-foliaire et des anions carbonates CO₃²⁻ lors du traitement thermique. Les positions enregistrées 2θ = 37, 43 et 63° correspondent aux réflexions principales d'oxydes de nickel (bunsenite) NiO (Fichier JCPDS N°47-1049).

2.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les phases HDL carbonatée et calcinée à 380°C ont été analysées par la spectroscopie IRTF par un spectromètre de marque Agilent technologies au niveau de laboratoire des analyses physico-chimiques de l'université d'Adrar, dans le domaine situé entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Les échantillons ont été confectionnés sous forme de pastilles circulaires constituées d'une masse avoisinant 2 mg de produit réparti dans 200 mg de bromure de potassium (KBr) utilisé comme support.

Les spectres infrarouges des phases $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ et $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-380}$ sont représentés sur la figure IV.4 suivante :

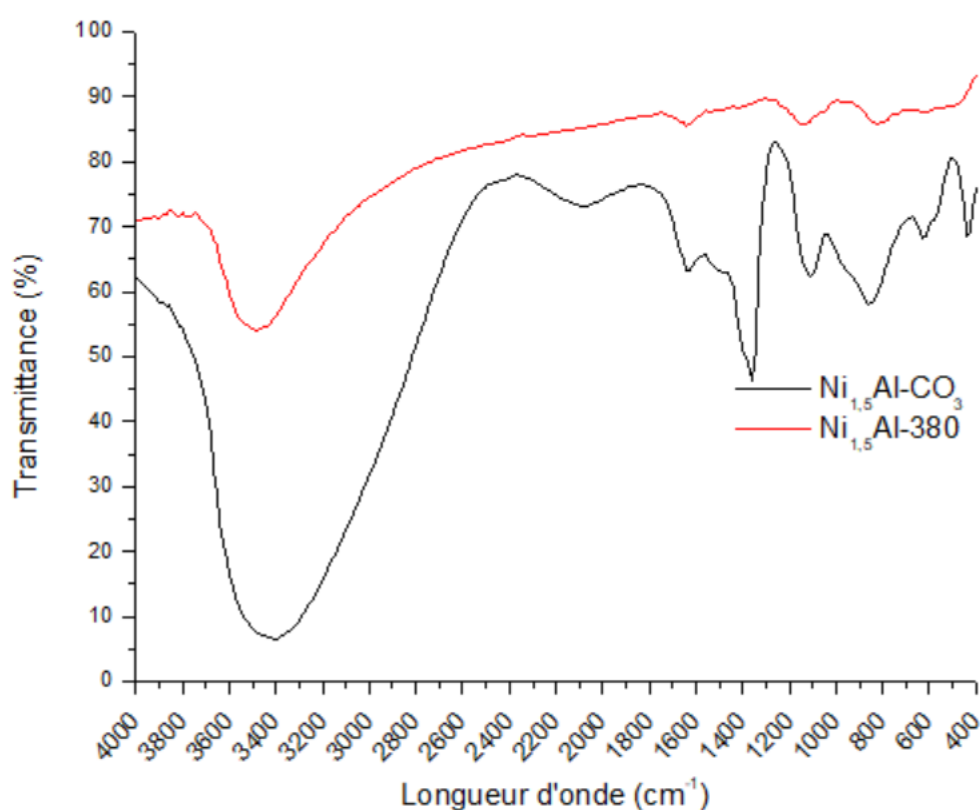


Figure IV.4. Spectres IRTF des phases $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ et $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-380}$

La figure IV.4 présente une bande principale enregistrée vers 3400 cm^{-1} et elle est due au mode de vibration « *stretching* » des groupements hydroxyles -OH existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace inter-feuillet liée aux carbonates par des liaisons hydrogènes ; l'élargissement résulte de la liaison prolongée d'hydrogène.

Cette bande montre un épaulement, en avant, autour de 2088 cm^{-1} , attribués à la liaison hydrogène (hydroxy et/ou aux molécules d'eau) avec les anions carbonates de la couche inter-lamellaire.

Une bande, plutôt faible, à 1640 cm^{-1} est due au mode « *bending* » des molécules d'eau H-O-H intercalées dans l'espace inter-lamellaire. Une autre bande, plutôt pointue, apparait vers 1400 cm^{-1} , due au mode de vibration antisymétrique des anions carbonates des couches inter-lamellaires.

Des différences principales dans les spectres dans la région en dessous de 1000 cm^{-1} sont observées, attribuées aux vibrations d'élongation de liaisons M-OH et aux vibrations de valence M-OH-M' et également à d'autres modes de vibration de l'anion carbonate aux environs de $880\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre infrarouge de la phase calcinée $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-380}$ montre une diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques des molécules d'eau (à environ 3400 cm^{-1} et 1640 cm^{-1}).

Conclusion

Dans l'intention d'améliorer la performance de l'adsorption par nos matériaux (HDL et son oxyde), nous avons étudié les possibilités offertes dans divers domaines et particulièrement dans le traitement des eaux et la protection de l'environnement.

CHAPITRE V

Etude de la régénération et de la réutilisation des adsorbants
pour l'adsorption du rouge Congo**Introduction**

Plus de 10^5 tonnes par an de colorants azoïques sont générées dans le monde en raison de l'augmentation de la demande et de la consommation de colorants azoïques synthétiques dans diverses industries. Les industries textiles utilisent à elles seules plus de 70% de colorant azoïque dans les processus de teinture. De plus, les eaux usées non traitées rejetées par ces industries (teintures et pigments) contiennent 10 à 25% de colorants synthétiques, ce qui entraîne ensuite une pollution de l'environnement. Les eaux usées contenant des colorants diminuent l'oxygène dissous (O.D.) et l'infiltration de la lumière du soleil dans l'eau, ce qui nuit à la vie aquatique (*K. Lal Maurya et al., 2022*). En ce qui concerne la santé publique et la réglementation de la protection de l'environnement, le développement de matériaux de remédiation environnementale pour l'élimination du colorant RC de l'effluent avant son rejet dans l'environnement est très crucial et pourrait être un domaine de recherche intéressant (*D. Brahma et H. Saikia, 2022*).

Dans ce chapitre nous présentons l'application des adsorbants synthétisés (la phase HDL carbonatée $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et son oxyde dérivé $Ni_{1,5}Al-380$) dans l'adsorption du rouge Congo (RC). Le but principal est d'étudier la régénération et la réutilisation de nos matériaux en plusieurs cycles pour la décoloration des eaux par adsorption, en mettant en évidence l'influence de divers facteurs sur la capacité d'adsorption tels que, la quantité d'adsorbant, le temps de contact, le pH initial de la solution et la température du milieu réactionnel.

1. Description du colorant adsorbé : rouge Congo (RC)

Le colorant rouge Congo (RC) (Figure V.1), connu comme l'un des composés de l'aniline, est l'un des colorants azoïques (contenant des doubles liaisons $-N=N-$) les plus utilisés. De nombreuses industries utilisent le RC malgré sa dégradation difficile, sa cancérogénicité et sa haute toxicité, notamment l'imprimerie, le cuir et le textile. Cependant, le RC peut affecter les écosystèmes en raison de sa résistance à la dégradation microbienne et de sa bonne stabilité même à de faibles concentrations (*Z. Ahsani-Namin et al., 2022*).

Les propriétés cancérigènes et mutagènes du colorant RC inquiètent les chercheurs qui souhaitent développer une technique économique pour l'éliminer. Le RC est un type de colorant dont la formule chimique est $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ (A. *Kocyigit et al.*, 2022).

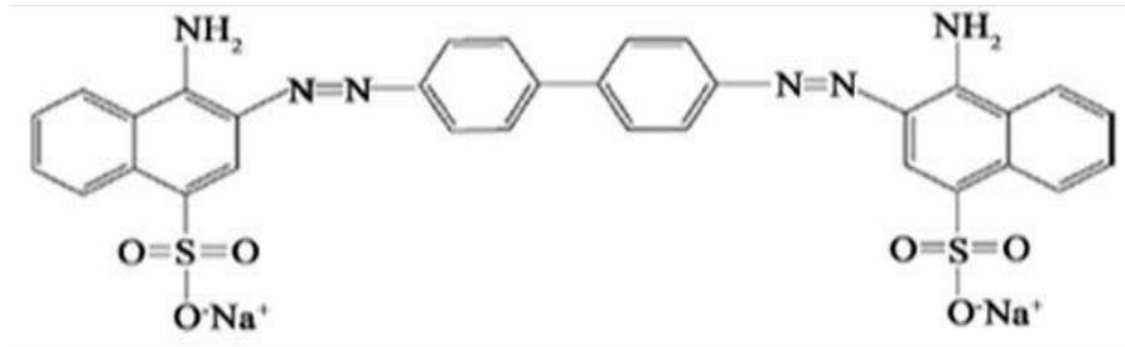


Figure V.1. Structure de Rouge Congo (formule chimique : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$)

2. Choix de la méthode de traitement : Adsorption en phase liquide

De nombreux traitements physiques, chimiques et biologiques tels que l'adsorption, l'ultrafiltration, les membranes de nanofiltration, la dégradation photo-catalytique, la coagulation/floculation et les procédures biologiques ont été utilisés pour éliminer les contaminants des solutions aqueuses. Parmi ces méthodes, l'adsorption est bien connue comme l'une des méthodes les plus efficaces en raison de ses énormes avantages, tels que la polyvalence, le faible coût, la simplicité, la haute efficacité et la facilité d'utilisation (M. K. *Habibi et al.*, 2021).

3. Choix de l'adsorbant : HDL et son oxyde dérivé

Plusieurs matériaux adsorbants pour la décontamination des eaux usées sont disponibles, notamment le charbon actif dérivé de déchets agricoles, les structures organiques métalliques, la zéolite, les gels à base de polymères, les nanomatériaux d'oxyde de graphène et les minéraux argileux. En outre, à la recherche de performances d'adsorption exceptionnelles et pour fabriquer des adsorbants durables, la fabrication de ces matériaux pour améliorer leurs caractéristiques d'adsorption suscite un intérêt considérable chez les chercheurs qui trouvent intéressant d'explorer plus avant la capacité des LDH à évaluer les problèmes liés aux contaminants azoïques (D. *Brahma et H. Saikia*, 2022).

Parmi les matériaux argileux, les HDL sont le matériau le plus polyvalent qui présente d'excellentes caractéristiques d'élimination des colorants pendant le processus de purification des eaux. La structure des HDL est flexible et possède des caractéristiques structurales importantes telles que la porosité, une surface élevée, l'échangeabilité des anions, la substitution isomorphe des ions métalliques sur les feuilles de brucite, la modification de la surface et la transformation en oxydes métalliques mixtes lors des calcinations à 500°C. Néanmoins, le faible coût et la nature moins toxique des HDL sont également d'autres avantages qui en font un matériau plus viable et plus respectueux de l'environnement pour l'élimination des contaminants organiques dangereux des effluents (D. Brahma et H. Saikia, 2022).

Dans ce travail, les matériaux préalablement préparés (la phase HDL carbonatée Ni_{1,5}Al-CO₃ et calcinée à 380 Ni_{1,5}Al-380 ont été appliqués pour adsorber le rouge Congo.

4. Choix de la technique d'analyse : spectrophotométrie UV/Visible

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{V.1})$$

Avec :

A : représente l'absorbance ;

ε : représente le coefficient d'extinction spécifique du soluté ;

l : représente l'épaisseur de la cellule optique ;

C : représente la concentration du soluté.

Dans une étude spectrophotométrique UV-Visible, il est d'usage de tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale

Un balayage dans un domaine des longueurs d'ondes entre 350 nm et 800 nm en utilisant de solution de colorant RC aux différents pH a été effectué (Figure V.2). Les valeurs des longueurs d'ondes d'absorption maximales mesurent $\lambda_{\text{max}} = 497$ nm.

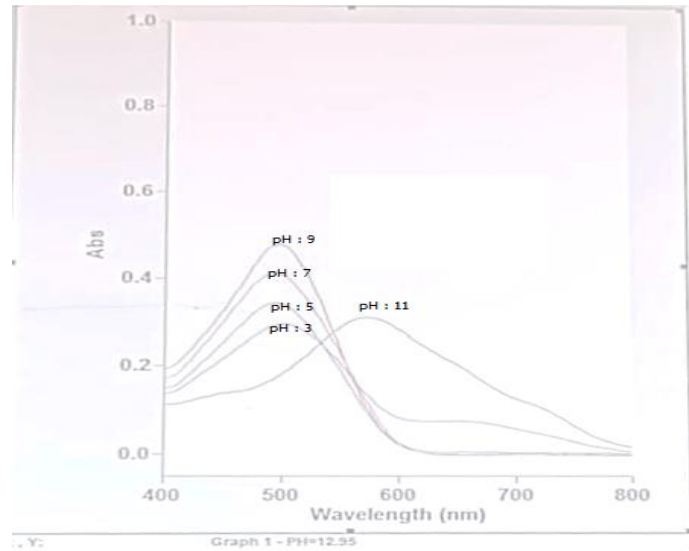


Figure V.2. Balayage du rouge Congo

4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 1 à 10 mg.L⁻¹, la courbe d'étalonnage de rouge Congo est donnée par la courbe de la figure V.3.

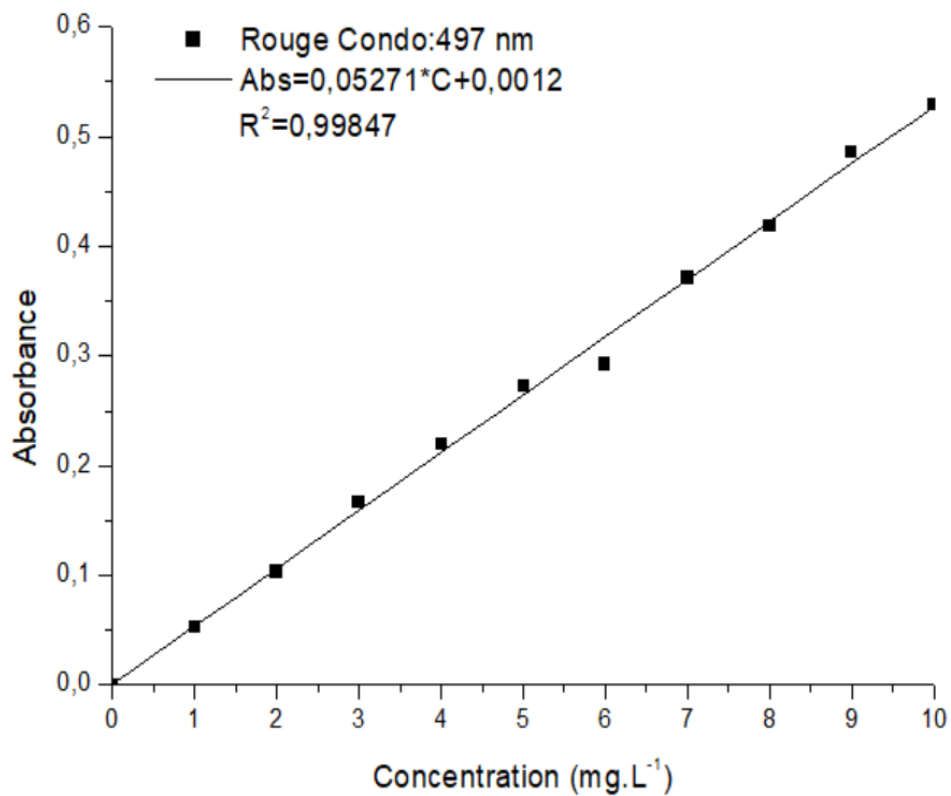


Figure V.3. Courbe d'étalonnage du rouge Congo

5. Facteurs influençant l'adsorption du colorant RC

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

Dans cette partie, différentes masses de $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-CO}_3$ et $\text{Ni}_{1,5}\text{Al-380}$ ont été utilisées pour tester leur capacité à retenir le colorant RC. Après centrifugation, les surnageant ont été analysés par UV-visible à la longueur d'onde maximale du colorant, et les résultats sont représentés sur la figure V.4.

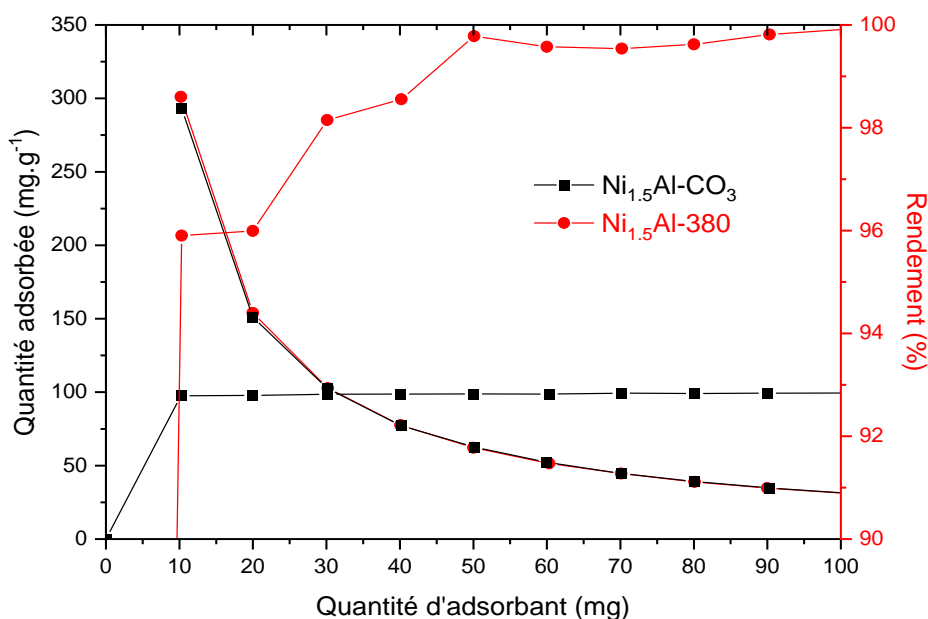


Figure V.4. Effet de la quantité d'adsorbant sur la fixation du rouge Congo

Les résultats présentés sur la figure V.4 montre que pour chaque matériau carbonaté et calcinés, la quantité adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant Q_e (mg.g^{-1}) décroît lorsque la quantité de celui-ci augmente jusqu'à une valeur limite m_{opt} . Après cette valeur, la quantité fixée reste constante ; cette constatation est expliquée par l'état d'agrégation accru des plaquettes d'HDL pour des quantités croissantes de solide engendrant une diminution de la surface totale des particules du matériau disponible à l'adsorption des colorants anioniques, même résultat trouvé lors de l'adsorption de Bleu d'Evans sur les phases CuAl-CO_3 et CuAl-500 (F. Kefif et al., 2019).

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

Une étude cinétique de l'adsorption d'une solution de colorant (RC) a été réalisée pour les phases carbonatée et calcinée à température ambiante et au pH de la solution.

Les suspensions ont été agitées pendant des périodes à 150 min. Un échantillon de solution de colorant a chaque temps a été prélevé et la concentration résiduelle de colorant dans le surnageant a été mesurée par un spectrophotomètre UV/Visible.

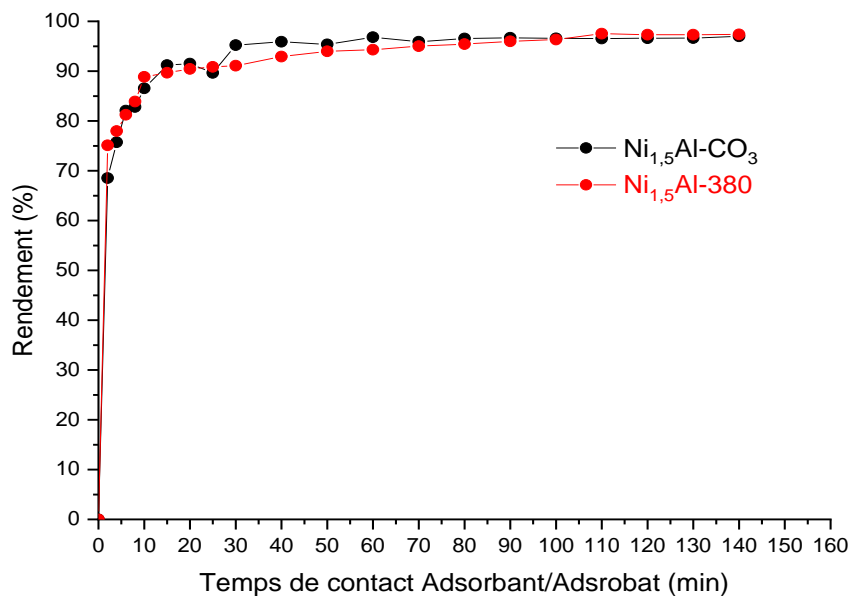


Figure V.5. Effet du temps de contact sur la fixation du rouge Congo

Les graphiques des rendements d'élimination du RC en fonction du temps de contact représentés sur la figure V.5 montrent que l'équilibre de sorption du RC atteint après 30 min.

Les résultats montrent également que la fixation du RC est rapide dans un premier temps, puis évolue lentement vers la saturation. Deux types de phénomènes ont été observés : Adsorption rapide suivie d'une adsorption lente : ce phénomène est probablement dû à la résistance au transfert de masse au sein des grains des particules d'argile (*S. Boutaraa et al., 2020*).

Les données cinétiques ont été ensuite utilisées dans la modélisation cinétique pour estimer les constantes de vitesse ainsi que la capacité d'élimination de ces matériaux. Le modèle de pseudo-premier ordre est dérivé de l'équation (V.2) de Lagergren et le modèle de pseudo-second ordre est suggéré par l'équation (V.3) de Ho & McKay (*S. Boutaraa et al., 2020*).

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{k_1}{Q_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e} \quad (\text{V.2})$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (\text{V.3})$$

Avec :

Q_t : représente la quantité de RC adsorbée (en mg.g^{-1}) à un temps t donné ;

Q_e : représente la capacité d'adsorption maximale (en mg.g^{-1}) ;

k_1 et k_2 : représentent les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre, respectivement ;

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

L'équation de Lagergren est appliquée, pour décrire la réaction, le tracé de $(1/Q_t)$ en fonction de l'inverse de temps $(1/t)$ (Figure V.6) donne une droite d'ordonnée à l'origine $(1/Q_e)$ et de pente (k_1/Q_e) , les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse k_1 et la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre Q_e .

En appliquant l'équation du pseudo second ordre, pour décrire la réaction, le tracé de (t/Q_t) en fonction de temps (t) (Figure V.7) donne une droite d'ordonnée à l'origine $1/Q_e \cdot k_2$ et de pente $1/Q_e$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption Q_e des phases à l'équilibre.

Les paramètres calculés des modèles de sorption RC de pseudo-premier ordre et de pseudo second ordre par les phases $Ni_{1,5}Al-CO_3$ et $Ni_{1,5}Al-380$ ont été estimés à l'aide d'une régression linéaire. Les données obtenues et les coefficients de corrélation, R^2 , sont donnés dans le tableau V.1.

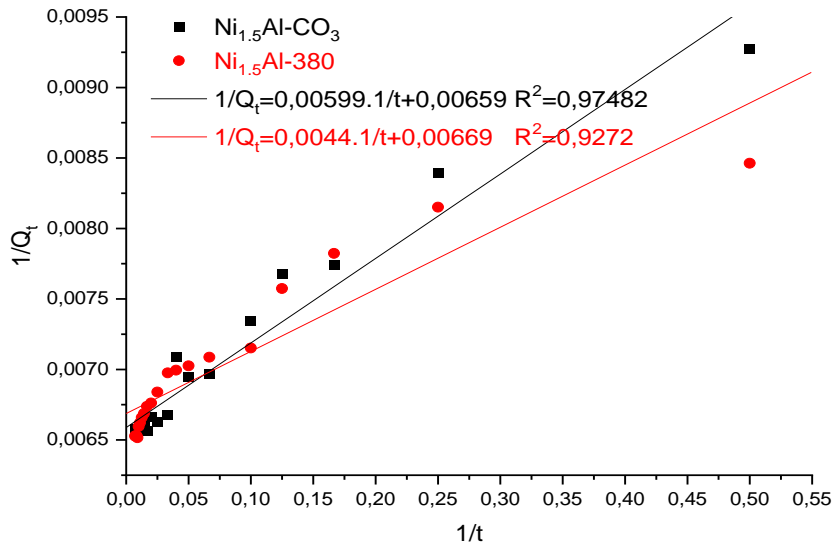


Figure V.6. Modèle de la cinétique selon le pseudo-premier ordre

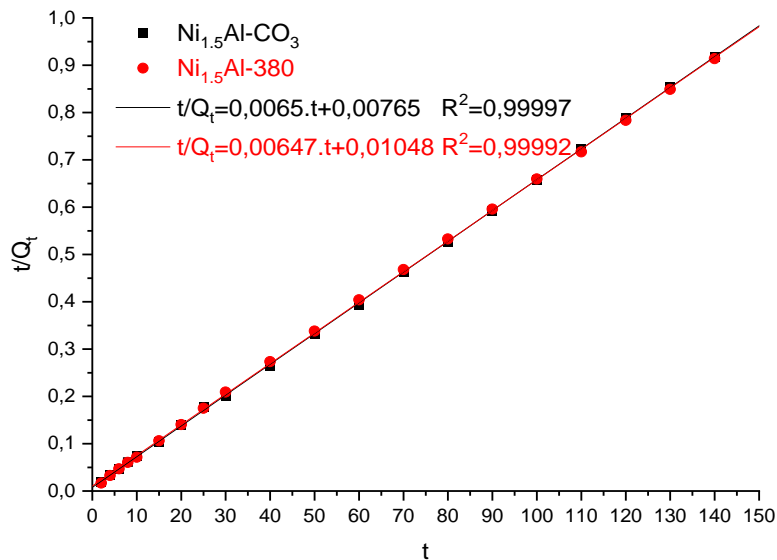


Figure V.7. Modèle de la cinétique selon le pseudo-second ordre

Tableau V.1. Les paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption de colorant rouge Congo

	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	Q_{\max}	k_1	R^2	Q_{\max}	k_2	R^2
Ni_{1,5}Al-CO₃	151,74	0,91	0,97482	153,85	0,84	0,99997
Ni_{1,5}Al-380	149,48	0,66	0,92720	154,60	0,61	0,99992

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré qu'un modèle cinétique de pseudo-second ordre peut être utilisé pour décrire de manière satisfaisante l'élimination du colorant.

Comme le montrent les Figures V.6 et V.7 et le Tableau V.1, les coefficients de corrélation élevés pour le modèle de pseudo-second ordre (0,9999). En outre, la différence entre la quantité adsorbée maximale (Q_{\max}) obtenue à partir de l'équation cinétique de pseudo-second ordre et la quantité adsorbée expérimentale était faible, ce qui signifie que le modèle cinétique de pseudo second ordre était raisonnable. Comme on peut le voir, le modèle de pseudo second ordre était meilleur que le modèle de premier ordre de Lagergren pour les systèmes étudiés dans cette étude, la bonne adéquation avec les données expérimentales pour tous les échantillons confirme que le mécanisme de contrôle de la vitesse d'adsorption est l'adsorption chimique. Un phénomène similaire est observé dans l'adsorption de l'orange de méthyl sur les hydroxydes doubles lamellaires Zn-Al (*F. Z. Mahjoubi et al., 2019*).

5.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été étudiés pour des concentrations variées en colorant RC, en utilisant des suspensions du matériau (carbonaté et calciné), dans un volume connu de solution du RC à température ambiante et pH de la solution. A la fin, les concentrations résiduelles en colorant dans les surnageants ont été déterminées par spectroscopie UV-visible à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 497$ nm et en traçant la quantité adsorbée de RC (Q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e).

Les données isothermes expérimentales de l'adsorption de RC sur nos matériaux sont représentées dans la Figure V.8. La capacité d'adsorption Q_e augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant C_e jusqu'à atteindre un équilibre qui correspond au maximum d'adsorption pour lequel la surface d'adsorption est saturée. On peut observer que toutes les courbes isothermes présentent la forme typique en "L" selon la classification de Giles (*C. H. Giles et al., 1960*).

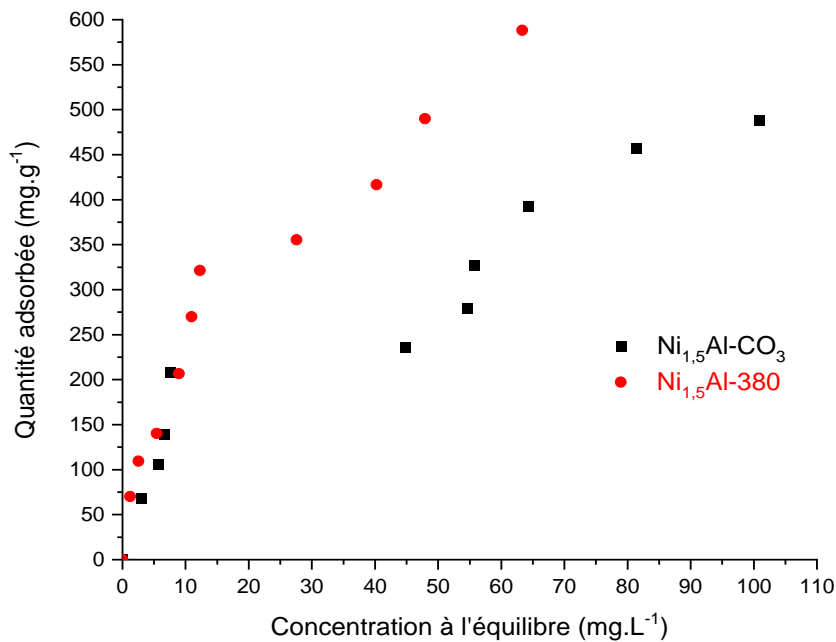


Figure V.8. Isothermes d'adsorption du rouge Congo

Plusieurs modèles ont été utilisés dans les études d'adsorption pour décrire les isothermes d'adsorption des données expérimentales. Dans ce travail, les modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été évalués.

Le modèle d'adsorption de Langmuir (*I. Langmuir, 1916*) est basé sur l'hypothèse que l'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée de molécules de soluté sur la surface de l'adsorbant. Les données d'adsorption ont été ajustées au modèle d'adsorption de Langmuir pour estimer la capacité d'adsorption maximale Q_{\max} corrélée à la couverture complète de la monocouche de la surface du sorbant. Les résultats de la modélisation sont représentés sur la figure V.9 :

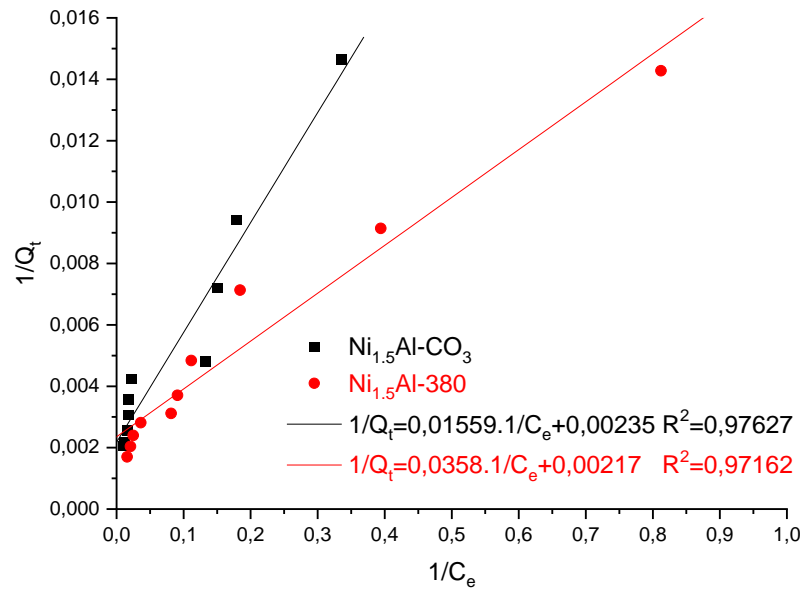


Figure V.9. Modélisation selon Langmuir des isothermes d'adsorption du RC

L'isotherme de Freundlich (*H. M. F. Freundlich, 1906*), purement empirique et connue pour être satisfaisante pour les faibles concentrations, les résultats de modélisation des isothermes d'adsorption sont représentés dans la figure V.10 :

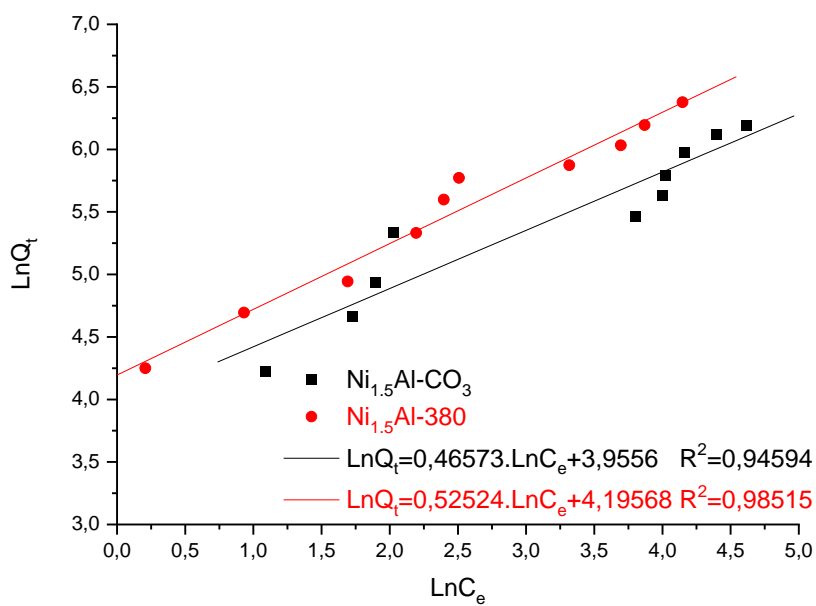


Figure V.10. Modélisation selon Freundlich des isothermes d'adsorption du RC

Les paramètres des isothermes sont donnés dans le tableau V.2.

Tableau V.2. Les paramètres des isothermes d'adsorption relatifs à l'adsorption de colorant rouge Congo

	Selon Langmuir			Selon Freundlich		
	Q_{\max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_L	R^2	n	k_F	R^2
Ni_{1,5}Al-CO₃	425,53	0,1507	0,97627	2,15	52,227	0,94594
Ni_{1,5}Al-380	460,83	0,0606	0,97162	1,90	66,397	0,98515

Les résultats montrent que le modèle de Langmuir convient mieux pour décrire l'adsorption de rouge Congo sur les phases Ni_{1,5}Al-CO₃ et Ni_{1,5}Al-380. Ce modèle est caractérisé par la détermination de la capacité d'adsorption maximale du matériau. En effet, les matériaux considérés présentent des capacités d'adsorption différentes variant selon le type du matériau (calciné ou non). La capacité d'adsorption maximale de rouge Congo sur la phase Ni_{1,5}Al-CO₃ est égale à 425,53 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ et sur la phase calcinée Ni_{1,5}Al-380 est égale à 460,83 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, cette capacité est élevée pour la phase calcinée, ce qui laisse déduire que les anions carbonates dans la phase carbonatée sont remplacées par les anions de colorant rouge Congo par effet de mémoire.

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

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

5.4. Effet du pH de la solution

Le pH du milieu joue un rôle très important dans les mécanismes d'adsorption des métaux, il affecte non seulement la charge de la surface de l'adsorbant mais aussi la spéciation du métal.

L'adsorption du RC a été effectuée dans le domaine de pH varié. La valeur de pH initiale est ajustée par des solutions de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique. Les résultats sont représentés sur la figure V.11.

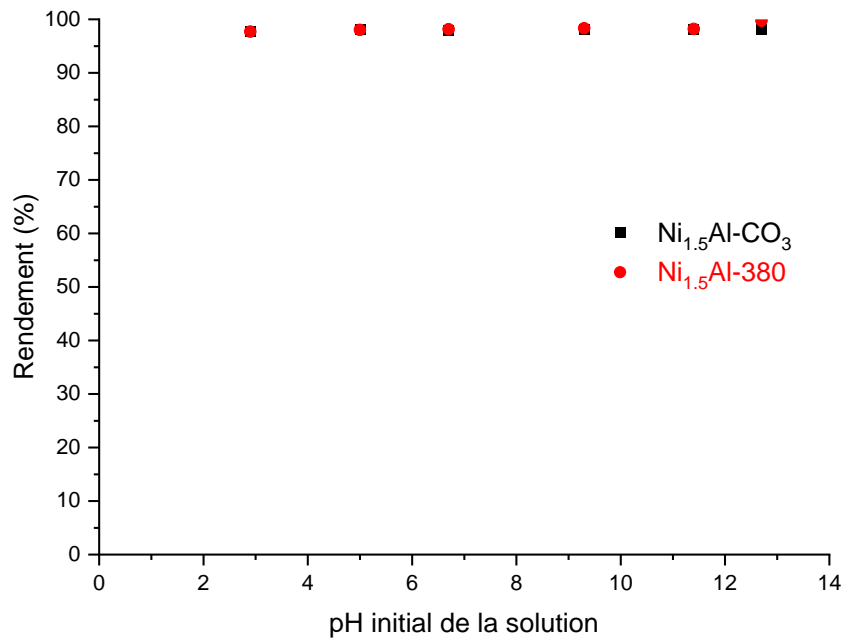


Figure V.11. Effet du pH initial de la solution sur la fixation du rouge Congo

La figure V.11 montre que la valeur du pH initial de la solution n'a aucun effet sur l'efficacité de fixation du rouge Congo sur nos matériaux soit calciné ou non.

5.5. Effet de la température du milieu

L'effet de la température sur l'adsorption de colorant RC sur nos matériaux Ni_{1,5}Al-CO₃ et Ni_{1,5}Al-380 a été étudié pour un temps d'incubation d'une heure et est montré dans la figure V.12. En augmentant la température jusqu'à 40°C, le taux d'adsorption du colorant RC sur Ni_{1,5}Al-CO₃ ont augmenté en raison de l'augmentation de la mobilité et donc du flux du colorant anionique associé à un taux de diffusion plus élevé dans l'espace interlamellaire chargé positivement de HDL (*B. Singh Yadav et S. Dasgupta, 2022*). À une température encore plus élevée de 50°C, l'augmentation de la mobilité et du taux de diffusion du colorant anionique a été contrebalancée par la diminution de l'affinité de liaison entre les molécules de

colorant anionique et l'espace interlamellaire chargé positivement de la molécule d'adsorbant et aucune amélioration significative de la capacité d'adsorption de RC n'a été observée sur les phases.

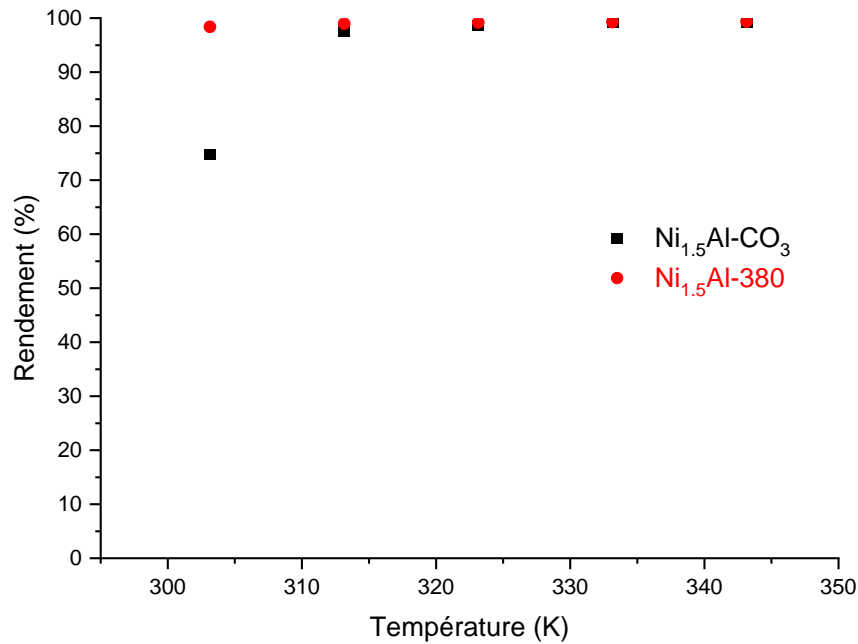


Figure V.12. Effet de la température sur la fixation du Rouge Congo

5.6. Thermodynamique de l'adsorption du rouge Congo

L'étude de l'influence de la température et sa relation avec le coefficient de distribution k_d , nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques à l'équilibre caractérisant le phénomène et la solidité des liaisons adsorbat-adsorbant, tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie d'adsorption (ΔS°) du rouge Congo sur les différentes surfaces de nos matériaux à partir des équations suivantes (X. Jin et al., 2005) et (Y-H. Huang et al., 2007).

$$k_d = Q_e \cdot C_e \quad (\text{V.4})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{V.5})$$

De (V.4), (V.5), on obtient :

$$\ln kd = -\Delta G^\circ RT \quad (\text{V.6})$$

$$\ln kd = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{V.7})$$

Avec :

K_d : représente la constante de distribution ;

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

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

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

T : représente la température absolue (K).

ΔG° est l'énergie libre d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpie que (ΔH°) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé. Le coefficient de distribution est déterminé par la relation $K_d=Q_t/c_e$ [cm^3/g], et après avoir tracé $\ln kd= f(1/T)$ (Figure V.13).

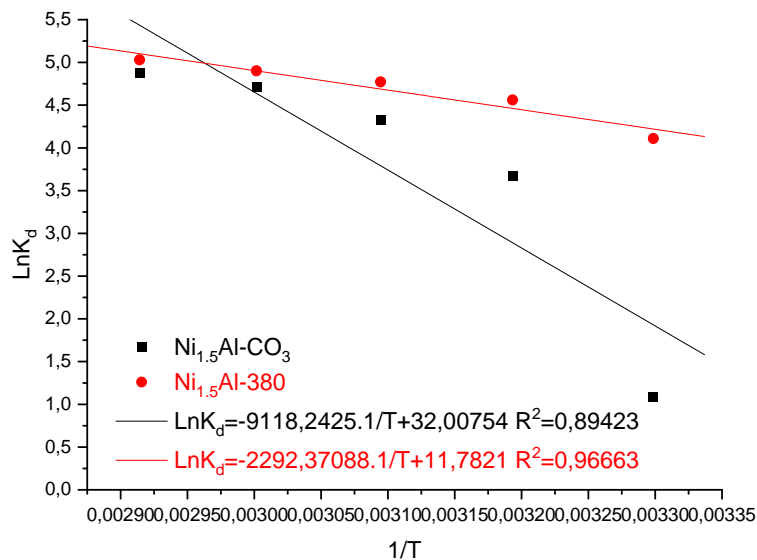


Figure V.13. Etude thermodynamique de l'adsorption du rouge Congo

L'examen thermodynamique peut être obtenu par la représentation graphique de $\ln k_d = f(1/T)$, où $-\Delta H^\circ/R$ est la pente et $\Delta S^\circ/R$ l'ordonnée à l'origine. L'équation de van 't Hoff suppose que ΔH° et ΔS° sont constantes et indépendants de T ; par conséquent, la variation de k_d en fonction de T peut être utilisée pour calculer ΔH° et ΔS° .

Le tableau V.3 donne les résultats obtenus :

Tableau V.3. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo

	T (K)	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Ni_{1,5}Al-CO₃	303	-2,748	75,809	266,111
	313	-9,564		
	323	-11,631		
	333	-13,054		
	343	-13,912		
Ni_{1,5}Al-380	303	-10,357	19,058	97,956
	313	-11,874		
	323	-12,817		
	333	-13,576		
	343	-14,351		

Les valeurs négatives de ΔG° ont confirmé que le processus d'adsorption du colorant RC sur nos matériaux était spontané. La valeur positive de ΔH° indique la nature endothermique de l'adsorption du colorant RC sur nos matériaux, ce qui signifie qu'une température plus élevée de la solution de colorant RC est plus favorable à une capacité d'adsorption plus élevée (*B. S. Yadav et S. Dasgupta, 2022*). La valeur positive de ΔS° pendant le processus d'adsorption est associée à l'augmentation du degré de liberté des ions et des molécules de colorant dans la solution et entre l'interface solide-liquide.

6. La régénération et la réutilisation des phases Ni_{1,5}Al-CO₃ et Ni_{1,5}Al-380

Le recyclage de nos matériaux adsorbants après l'adsorption d'un colorant dangereux est impuissant à l'application pratique est l'étude principale de ce travail.

Après avoir fixé les paramètres influençant l'adsorption du rouge Congo, tels que : la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution et la température du milieu réactionnel ; trois solvants (méthanol, méthanol 50%, et eau) ont été utilisés pour extraire le RC adsorbé sur nos matériaux après 3 heure de désorption dans un processus discontinu et à température ambiante.

Les matériaux résultants ont été ensuite réutilisé pour des cycles d'essais d'adsorption-désorption, et les résultats sont représentés dans le tableau V.4 suivant :

Tableau V.4. Rendement d'adsorption du rouge Congo en fonction du nombre de cycle d'adsorption/désorption

Rendement d'adsorption sur la phase Ni_{1,5}Al-CO₃ (%)			
--	<i>Eau</i>	<i>Méthanol 50%</i>	<i>Méthanol</i>
Cycle 0	95	--	--
Cycle 1	91,9	94,67	94,71
Cycle 2	69,12	69,29	85,79
Cycle 3	40,65	47,84	67,06
Cycle 4	39,28	34,94	42,41
Cycle 5	13,21	25,47	33,55
Rendement d'adsorption sur la phase Ni_{1,5}Al-380 (%)			
Cycle 0	97,00		
Cycle 1	77,38	92,87	95,00
Cycle 2	65,80	85,20	94,20
Cycle 3	54,25	63,96	60,21

D'après le tableau V.4, le pourcentage d'élimination du colorant RC par l'adsorbant Ni_{1,5}Al-380 traité par le méthanol est à peine changé même après 3 cycles, et a montré une baisse lors des 4ème et 5ème cycle.

Cela montre que nos adsorbants peuvent être régénérés et réutilisés pour une application pratique potentielle de l'adsorption pour éliminer les polluants anioniques dangereux de l'eau.

Conclusion

Les adsorbants synthétisés ont montré une excellente capacité d'adsorption du colorant rouge Congo à partir de sa solution aqueuse, grâce à l'échange d'anions et au mécanisme d'adsorption de surface. Le profil d'adsorption du colorant RC sur les nanoparticules Ni_{1,5}Al-CO₃ a montré une dépendance à la température par rapport au temps d'incubation et a montré une capacité d'adsorption élevée à des températures supérieures à 50°C. Le taux d'adsorption du colorant RC a rapidement augmenté avec l'augmentation de la température de la solution de 30 à 40°C.

La phase Ni_{1,5}Al-CO₃ a montré une excellente capacité de régénération jusqu'à 5 cycles d'adsorption du colorant RC dans celle-ci. Une meilleure adaptation de la cinétique d'adsorption a été observée en utilisant la cinétique de pseudo-second ordre par rapport à celle de pseudo-premier ordre, indiquant que le mécanisme d'adsorption était principalement régi par le processus de chimisorption. L'isotherme d'adsorption a été ajustée en utilisant les modèles de Freundlich et de Langmuir et le modèle de Langmuir a semblé donner un meilleur ajustement représentant l'adsorption monocouche homogène du colorant RC sur les deux phases carbonatée et calcinée. Ce rapport a montré que le matériau Ni_{1,5}Al-CO₃ pouvait être utilisé comme adsorbant potentiel pour adsorber le colorant RC à partir de la solution.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons traité un problème qui est devenu de plus en plus inquiétant, c'est le problème de la présence de la matière colorante dans l'eau, qui affecte l'environnement aquatique.

Pour cela, nous avons synthétisé une phase d'hydroxyde double lamellaire et de son oxyde dérivé pour les utiliser dans l'adsorption du rouge Congo.

Avant d'appliquer ces matériaux, nous avons réalisé un ensemble d'analyses dont les plus importantes sont la DRX, l'ATD, l'ATG, l'IRTF, et ceci afin de s'assurer que la phase hydroxyde double lamellaire qui a été fabriquée correspondent bien aux naturels, et les résultats obtenus ont été positifs.

Le colorant rouge Congo a été utilisé comme moyen de déterminer la capacité d'adsorption en solution aqueuse des hydroxydes doubles lamellaires. Une partie des hydroxydes a été calcinée à une température de 380°C et certains ont été conservés afin de comparer lequel était le meilleur pour éliminer le colorant. Calciné était le meilleur en absorbant pour l'évaporation de certains de ses éléments. L'étape de transformation, ce qui en fait le meilleur.

Un ensemble d'indicateurs ont également été utilisés pour prouver la capacité des feuilles de double stratifié à absorber le colorant rouge Congo avec un rapport molaire de 1,5. Parmi les indicateurs utilisés, on retrouve la quantité de matériau absorbant, le pH, la température, les données isothermes et cinétiques. Données en plus du modèle cinétique de second ordre et du modèle de Freundlich, Langmuir Oubliez la thermodynamique, qui mettait l'accent sur l'élimination du colorant.

Enfin, à l'issue de cette étude, nous avons conclu que les hydroxydes doubles lamellaires, $Ni_{1,5}Al-CO_3$, notamment calcinés, ont la capacité d'absorber le colorant et peuvent être considérés comme une alternative à l'argile naturelle. Les eaux usées les plus dangereuses, et ce par adsorption.

Références bibliographiques

A. Hiri, K. Litim, Elaboration, caractérisation et application des hydroxydes doubles lamellaires dans la dégradation du phénol. Thèse de master, université d'Adrar. (2019)

A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Liewellyn, *Pharma. Acta. Helv.* 49(1974) 298.

Adosinda, M. et M. Martins, L. Nelson, A. J. D. Silvestre, M. J. Queiroz, "Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes", *Chemosphere*, 52 (2003) 967–973.

Ahsani-Namin Z., Reza Norouzbeigi, Hadi Shayesteh ; « Green mediated combustion synthesis of copper zinc oxide using *Eryngium planum* leaf extract as a natural green fuel: Excellent adsorption capacity towards Congo red dye » ; *Ceramics International* 48 (2022) 20961–20973.

Aissani Aicha ; « Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application catalytique » ; mémoire de magister, (2010), Université USTO-MB.

Aliouche S. ; « Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en Milieu aqueux » ; mémoire de Magister en chimie ; Université Mentouri Constantine ; (2017).

Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G., Perioli L. (2001). Intercalation compounds of hydrotalcitelike anionic clays with anti-inflammatory agents: I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen. *Int. J. Pharm.* 220, 23–32.

Arnaud P., Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel, Nicolas Brosse ; « Cours de chimie organique » ; 15^{ème} édition. Dunod éditeur (1990).

B. Houri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J.P. Besse, *Czech.Chem.Commun.*, 63 (1998) 732-740.

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

Balram Singh Yadav, Sudip Dasgupta ; « Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent » ; *Inorganic Chemistry Communications* 137 (2022) 109203.

Barka Noureddine, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate

Bellotto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D. and Elkaim, E. (1996) A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 8527-8534.R. SEGNI, Thèse de l'Université Blaise Pascal, 2005, Clermont – Ferrand

Belmouden. M, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Agadir, 2000.

Ben Mansour, H et al., *Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science Document* généré le 16 avr. 2022.

Bentahar Y. (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis.

Bentahar Y. ; « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » ; Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis ; (2016).

Bessaha H. (2017). Synthèses, caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydrotalcite a la dépollution des eaux. Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Boukraa Djellal Ssalah F., Traitement des eaux de rejets par sorption de colorant organique sur des argiles anioniques type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés. Thèse doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2010).

- Bouteraa S., Fatiha Boukraa Djellal Saiah, Sarah Hamouda, Nourredine Bettahar ; « Zn-M-CO₃ Layered double hydroxides (M= Fe, Cr, or Al): synthesis, characterization, and removal of aqueous indigo carmine » ; Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 15, 1 (2020) 43-54.
- Brahma D., Saikia H. ; « Synthesis of ZrO₂/MgAl-LDH composites and evaluation of its isotherm, kinetics and thermodynamic properties in the adsorption of congo red dye » ; Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis 7 (2022) 100067.
- Brian GREGOIRE, Thèse de l'Université de Lorraine, (2012).
- C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari, J. Catal., 85(1984)260.
- C. Forano, S. Vial and C. Mousty, Nanohybrid Enzymes-layered double hydroxides:potential applications, Curr. Nanosci. 2 (2006) 28
- C.S. Swamy, S. Kannan, S.Velu, Main Group Elements and their Compounds. Kumar Das V.G. (Ed.), New Delhi(1996).
- Capon Mady et al. ; « Chimie des couleurs et des odeurs » ; 2e édition, École normale supérieure Paris-Saclay ; Cultures et techniques (1993).
- Cardot C., Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris, (2010).
- CARLINO, S., Solid State Ionics, 98 (1997) 73.
- Carmen, Z. et S. Daniela, Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents-A Critical Overview, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update, Edition Dr. Tomasz Puzyn, (2012) 55-87.
- Cermelj K., Ruengkajorn K., Buffet J.-C., O'Hare D., Layered double hydroxide nanosheets via solvothermal delamination. Journal of Energy Chemistry, 35 (2019) 88–94.
- Chetioui Souheyla ; « Structures et propriétés physico- chimiques de substances colorantes de synthèse » ; mémoire de Magister en Chimie ; Université Mentouri Constantine ; (2010).
- Cox L., M.C. hermosin & J. Cornejo, Adsorption mechanisms of thiazafuron in mineral soil clay components, European Journal of Soil Science, September 1995, 46,431-438.
- D. L. Bish, Bull. Mineral. 103 (1980) 170
- Dang X., Jinzhao H., Hao W., Fashen C., Yifan L., Xijin X., Renzhi M., Takayoshi S., Recent progress in functionalized layered double hydroxides and their application in efficient electrocatalytic water oxidation. Journal of Energy Chemistry 32 (2019) 93–104.
- Daniels N., Franzenc C., Murphyb G.L., Kvashninac K., Petrovd V., Torapavaa N., Bukaemskiyb A., Kowalskib P., Sib H., Jib Y., Hölzera A., Walthera C., Application of layered double hydroxides for 99Tc remediation. Applied Clay Science 176 (2019) 1–10.
- De Roy A., Forano C., El Malki M. and Besse J.-P., New York, (1992) 108
- Di Bitetto A. Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux. Université de Lorraine, (2017).
- Djebbi M. A., Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales. Thèse doctorat, Université de Lyon, (2017).
- Drici N., « Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés ». Thèse de doctorat, Université d'Oran. 2014 ,p 109-110-111.
- E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, Clays and Clay miner, Vol 45 N° 1 (1997) 92-98.
- E. Manasse, Atti. Soc. Toscana SC. Nat. Proc. Verb., 24 (1915) 92.
- E. Suzuki, M. Okamoto and Y. Ono, Chem. Lett., (1989)1485-1487.

- Edeline F., Epuration physico-chimique l'eau, théorie et technologie, CEBEDOC, 2eme édition, SPRL, (1992).
- F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Catal. Today, 11 (1991) 173-301.
- F. Lepeltier, Rapport IFP, n°33455(1985).
- Freundlich, H.M.F. (1906). Uber die adsorption in losungen. Journal of Physical Chemistry, 57: 385-470.
- Frondel C., American Mineralogist, 26 (1941) 295.
- G.W.Brindley and S. Kikkaawa, American Minéralogie, 64(1979) 836 – 843.
- Gastuche M.C., Brown G. and Mortland M. M., Clay Mineral, 7 (1967) 177.
- Ghecham, F. (2019). Effet de la présence des sels métalliques sur l'élimination des composés organiques azotés par des procédés physico-chimiques. Incidence de la minéralisation. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.
- Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N., Smit, D. (1960). Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. J. Chem. Soc., 14: 3973-3993.
- Giles. C. H, Macewan. T. H, Smith. D, Journal of Chemical Society, Part XI, (1960) 3973-3993.
- Guermazi W. ; « Cours de pollution & nuisances » ; (2017).
- H. Anabuki, and S. Mayata, Eur. Patent, , 611(1982) 75.
- H. Besson, S.Caillere et S.Henin. Bull. Groupe français. Argile XXVI(1973) 79 – 89.
- H. Stass, German Patent DE 4 (1996) 424-676.
- H.F.W. Taylor, Miner. Mag. 37 n°6 (1969) 338.
- H.F.W. Taylor, Miner. Mag. 39 (1973) 377.
- Hammami S. ; « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » ; Thèse de Doctorat, Univ. Paris-Est et Univ. Tunis El-Manar, (2008).
- Hao O.J., H. Kim ET P.C. Chiang (2000). "Decolorization of wastewater". Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 30, 449-505.
- Hermosin M. C. & J. Cornejo ; Soil adsorption of 2,4-D as affected by the clay mineralogy ; Toxicological and Environmental Chemistry, (1991), Vols. 31-32, pp. 69-77.
- Hochstetter, C. J. Prakt. Chem. 27(1842) 375.
- Huang Y-H., C-L. Hsueh, C-P. Huang, L-Chih. Su, C-Y. Chen. Sep. Purif. Technol 55 (2007) 23–29.
- Inacio J., thèse de doctorat, Université Blaise Pascal., Clermont-Ferrand, 2002.
- J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse., Appl Clay Sci 18 (2001) 255-264.
- J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, Appl Clay Sci, 36 (2007) 122–132
- J.-H. Choy, S-Y. Kwak, Y-J. Jeong and J-S. Park, Angew. Chem. Int. Ed, 39 No 22 (2000) 4041.
- Jankowska H., swiatkowski A., choma J. Active Carbon. Ellis Horwood series in physical chemistry, Editions KEMP TJ.p. 121, 1991.
- Jin X., S. Wang, Y. Pang, H. Zhao, X. Zhou, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 254 (2005) 241-248.
- Kefif F., Ezziane K., Bahmani A., Bettahar N., Mayouf S. (2019). Evans Blue dye removal from contaminated water on calcined and uncalcined Cu-Al-CO₃ layered double hydroxide materials prepared by coprecipitation. Bull. Master. Sci., 42:14.

- Khaled Charradi, Thèse de l'Université de Grenoble, (2010).
- Khaled Charradi, Thèse de l'Université de Grenoble, (2010).
- Khelloul N. ; « Dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc. Etude de l'influence de différentes substances » ; mémoire de magister ; Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem ; (2012).
- Kocyigit A., Mehmet Yılmaz, Ümit İncekara, Yılmaz Şahin, Şakir Aydoğan ; « The light detection performance of the Congo red dye in a Schottky type photodiode » ; *Chemical Physics Letters* 800(2022)139673.
- L. Ren, J. He, D.G. Evans, X. Duan, R. Ma, J. Molecular Catal B: Enzymatic, 16 (2001) 65–71.
- L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(1995)1196-1202.
- Lal Maury K., Ram Sharan Singh, Ganesh Swain, Ravi Kumar Sonwani, Ankur Verma ; « Biodegradation of Congo red dye using polyurethane foam-based biocarrier combined with activated carbon and sodium alginate: Batch and continuous study » ; *Bioresource Technology* 351 (2022) 126999.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38: 2221-2295.
- Lopez, C et A. G. Valade, B. Combourieu, I. Mielgo, B. Bouchon, J. M. Lema, "Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by *in situ* 1H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry", *Anal. Biochem.*, 335 (2004) 135–149.
- M. C. Gastuche, G. Brown and M. M. Mortland, *Clay Miner.*, 7(1967)177.
- M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 1007-1011.
- M.B.A. Rahman, M. Basri, M.Z. Hussein, M.N.H. Idris, R.N.Z.A Rahman RNZA, A.B.
- Mahjoubi Fatima Zahra, Abderrahim Khalidi, Alaâeddine Elhalil, Noureddine Barka ; « Characteristics and mechanisms of methyl orange sorption onto Zn/Al layered double hydroxide intercalated by dodecyl sulfate anion » ; *Scientific African* 6 (2019) e00216.
- Meljac L., (2004). Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne.
- MENDIBOURE, A., SCHÖLLHOM, R., *Chimical Minerals*, 23 (1986) 819.
- Milad Kohi Habibi, Seyed Mahdi Rafiaei, Amir Alhaji, Maryam Zare ; « Synthesis of ZnFe₂O₄: 1 wt% Ce³⁺/Carbon fibers composite and investigation of its adsorption characteristic to remove Congo red dye from aqueous solutions » ; *Journal of Alloys and Compounds* 890 (2021) 161901.
- Mouton. Chazel. V., Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide. Gaz par l'étude du phénomène de polarisation. Thèse doctorat, université Montpellier 02. 1994. P 28-29
- N. Boukhalfa, synthèses et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile : élimination du diclofénac. Thèse de magister, université SETIF-1. 2014, 23-24.
- N.Drici, Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Thèse de doctorat, Université d'Oran. 2014, 8- 17
- N.Rouahna, Elimination de Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} par les hydroxydes doubles lamellaires Mg/Al modifiés par DLEHPA. Thèse de doctorat, Université Biskra.
- Nearpass, D. C. "Adsorption of Picloram by Humic Acids and Humic". *Soil Sci.* 121 (1976) : 272-277.
- Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., "Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant", *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358.

Pereira, L et M. Alves, Dyes: Environmental Impact and Remediation, Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability, Chapter 4, Springer Science Business Media B.V (2012)111-162.

Perrin R, J.P Scharff, « Chimie industrielle », 2ème Edition Dunod, Paris, 1999, pp : (661-679).

R. Allmann, Acta Cryst. B 24 (1968) 972-977.

R. G. Ford, A.C.Andreas, K. G. Schekel, D. L. Sparks, Environmental Sci. Techn. 33 (1999) 3140.

R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G Bhattacharyya, D. K. Dutta. Appl Clay Sci. 13 (1998) 21–34.

Rachid MOSTARIH, Thèse de l'Université BLAISE PASCAL, (2006).

Reichle W T. (1985), Catalytic reactions by thermal activated, Synthetic, anionic clay minerals'. J. Catal. 94, pp 547–557.

Robins on T., G. McMullan, R. Marchant et P.Nigam (2001). « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative”. Bioresour. Technol., 77, 247-255.

Rouahna, Noureddine (2020). Élimination de Cu²⁺, Ni²⁺ et Co²⁺ par les hydroxydes doubles lamellaires Mg/Al modifiés par D2EHPA. Doctoral thesis, Université Mohamed Khider - Biskra.

S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, J. Mater. Chem., 8 (6) (1998)1329-1331

S. Miyata and A. Okada, Clays Clay Miner., 25(1977)14

S. Miyata and T. Kumara, Chem. Lett, (1973) 843

S. Miyata, and T. Hirose, Clays Clay Miner., 26 n°6 (1978) 441.

S. P. Newman, W. Jones. J. Solid State Chem. 148 (1999) 26–40.

Salleh, Catal Today, 93–95 (2004) 405–410.

Sun L.M. et Meunier F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730–1, pp.1-16.

T. Kameda, F. Yabuuchi, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki. Water Res. 37(2003)1545–1550.

T. Toraishi, S. Nagasaki, S.Tanaka. Clay Sci. 22(2002)17–23.

Theiss F. L., Ayoko G. A., Frost R. L., Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods A review. Applied Surface Science 383 (2016) 200–213.

V. Rives, Nova Science Publishers, (2003) 139.

W. T Reichle, J. Catal, 94(1985) 547.

W. T. Reichle. Solid states Ionics 22 (1986) 135 – 141] (1996) 8535.

W.T. Reichel, Chem Tech, 16(1) (1986), 58.

W.T. Reichle, S.Y. Kang and D. S. Everhardt, J. Catal., 101 (1986)352

W.T.Reichle. J. Catal. 101 (1986).

Y. Seida, Y. Nakano, Water Res. 34 (2000) 1487.

You Y W., Zhao H T., & Vance G F. (2002). Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. Coll. Surf. A21, pp. 217-226.

You Y W., Zhao H T., & Vance G F.(2002). Surfactant –exhanced adsorption of organic compounds by layred double hydroxydes. Coll. Surf.A205. pp.161-172

Références bibliographiques

Zeggai Samira et Lamya KHERCHOUCHE. Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. Mémoire de Master En Génie des Procédés, Génie de l'Environnement (2018).

Zhao L. Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate. Université de Limoges, Thèse Doctorat (2016).