

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N°:



DOMAINE : Science de la matière
FILIERE : CHIMIE
OPTION : CHIMIE DES MATERIAUX

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Par :

MESSAOUDI ALI IBN ABI TALEB

OUKALI KHALED

Intitulé

Synthèse et caractérisation des Hydroxydes double lamellaires: Application à la rétention d'un colorant azoïque.

Soutenu devant le jury composé de :

Pr. Bahloul Ahmed	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Président
Dr. Abdellaoui Karima	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Rapporteur
Pr. Reffas Abd-el-baki	Université Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur

Année Universitaire: 2022/2023

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie « Dieu » le tout puissant et le miséricordieux pour la volonté et la patience qu'il m'a attribué. Qu'il soit loué pour l' aide qu'il m'a fournie afin d'achever mes études et de m'avoir guidé dans le droit.

Je tiens a exprimer mes vifs remerciements a:

Notre encadrant Mme Abdellaoui Karima», de nous avoir aidé et diriger à réalisé notre travail demandé dans ce projet de fin d'études.

Tout les membres du jury d'avoir accepter d'examiner notre travail a la commission des examinateurs en vue d'une évaluation prompte et à sa juste valeur.

Tout les enseignants du département de chimie qui nous ont enseigné tout au long de notre cursus universitaire

Tout ceux qui ont contribué de loin ou de près a la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie cet humble travail à:

Mon père et ma mère, grâce à leurs aimables encouragements et leurs grands sacrifices; Ils ont su créer une atmosphère aimante et propice à la poursuite de mes études.

Mes frères et sœurs.

Tous mes amis et collègues.

Tous mes professeurs sont au département de chimie.

Dédicace conjointe de: **OUKALI KHALED** et **MESSAOUDI ALI IBN ABI TALEB**

Liste des abréviations:

a: distance entre deux cations voisins dans le plan du feuillet.

Å: Angstrom.

DRX: Diffractogramme des rayons X.

IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier

HDL: Hydroxyde double lamellaire

HT: Hydrotalcite

q_{max}: quantité maximale adsorbée en (mmol/g).

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

C₀: concentration initiale en polluant dans la solution (mmol/l).

C_e: concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mmol/l).

λ_{max}: longueur d'onde du rayonnement.

d: distance inter réticulaire séparant deux plans d'une même famille (hkl).

K_F et **1/n**: les constantes de Freundlich liées à l'adsorption

K_L: la constante de Langmuir liées à l'adsorption

UV-visible: La spectroscopie ultraviolet-visible

MO:le colorant Méthyl orange

M^{II}:Un cation métallique divalent

M^{III}:Un cation métallique trivalent

R: Le rapport de cations divalents sur trivalents

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1: Représentation schématique des HDLs

Figure I.2: Diffractogramme des rayons X d'une phase Mg_2Al-CO_3

Figure I.3: Domaines d'applications des HDL

Figure I-4: Phénomène d'adsorption

Figure I-5: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et col

Figure.I.6: Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich

Figure.I.7: Evaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle de Freundlich

Chapitre II

Figure II.1: Structure chimique du rouge congo

FigureII.2: Squelette anthraquinonique

Figure II.3: Squelette Triphenylméthane

Figure II.4: La molécule de l'indigo

Figure II.5: Exemple de colorant acide: le bleu patenté V

Figure II.6: Exemple de colorant cationique: le bleu de méthylène

Figure II.7: Exemple de colorant à mordant: l'alizarine. Un ion chromate (CrO_4^-) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine

Figure II.8: Structure des colorants réactifs

Chapitre III

Figure III.1:Dispositif de synthèse des HDL à pH constant.

Figure III.2 : Diffractogramme des rayons X de la phase carbonatée Mg_2AlCO_3

Figure III. 3 : Diffractogramme des rayons X de la phase calcinée $Mg_2Al-500$

Figure III.4 : Spectre IR des hydroxydes double lamellaire inorganiques.

Figure III.5 : Structure 2D et 3D du colorant méthylorange

Figure III.6:Spectre UV-Visible du MéthylOrange

Figure III.7 : Courbe d'étalonnage du Méthylorange.

Figure III.8:Effet du pH sur l'adsorption du méthyl orange sur $Mg_2-Al-500$

Figure III.9. Effet du pH sur l'adsorption du méthyl orange sur $Mg_2-Al-CO_3$

Figure III.10. Cinétique d'adsorption du méthylorange par les hydroxydes double lamellaires.

Figures III.11: Modélisation de la cinétique d'adsorption du MO sur $Mg_2-Al-CO_3$

Figures III.12 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du MO sur $Mg_2-Al-500$

Figure III.13:Isotherme d'adsorption du méthyl orange sur les hydroxydes double lamellaires.

Figure III. 14: Modèle de Freundlich de l'adsorption du colorant MO sur $Mg_2-Al-CO_3$

Figure III.15 : Modèle de Freundlich de l'adsorption du colorant MO sur $Mg_2-Al-500$

Figure III.16 : Modèle de Langmuir de l'adsorption du colorant MO sur $Mg_2-Al-CO_3$

Figure III.17 : Modèle de Langmuir de l'adsorption du colorant MO sur $Mg_2-Al-500$

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1: Propriété d'échanges anioniques des HDL.

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

Chapitre II

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante

Chapitre III

Tableau III.1: Indexation des pics de la phase carbonatée Mg_2Al-CO_3

Tableau III.2: Les paramètres de maille c et a de la phase carbonatée Mg_2Al-CO_3

Tableau III.3: Indexation des pics de la phase calcinée $Mg_2Al-500$.

Tableau III.4: Les paramètres des modèles cinétiques du colorant MO.

Tableau III.5: Les paramètres de modélisations de Freundlich et Langmuir

Table des matières

Introduction générale	1
I. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires	3
I.1. Généralités sur les matériaux lamellaires	3
I.2. Historique	4
I.3. Description des Hydroxydes double lamellaires	4
I.3.1. Structure	4
I.3.2. Composition des feuillets : nature de MII et MIII	6
I.3.3. Composition et description du domaine interlamellaire	6
I.3.4. Surface et porosité	7
I.3.5. Propriété d'échange anionique	7
I.4. Les différentes voies de préparation	9
I.4.1. Les différentes méthodes de synthèses	9
I.4.1.1. Coprécipitation à pH constant	9
I.4.1.2. Electrosynthèse (voie électrochimique)	9
I.4.1.3. Méthode sol-gel	9
I.4.1.4. Méthode par hydrolyse de l'urée	10
I.4.2. Traitement post synthèse	10
I.4.2.1. Echange anionique	10
I.4.2.2. Calcination-reconstruction	11
I.5. Domaines d'application	11
I.5.1. Charge minérale dans les polymères nanocomposites	12
I.5.2. Catalyse, support catalytique	13
I.5.3. Piégeage-restauration environnementale	13
I.5.4. Hôtes pour biomolécules	13
I.6. Phénomène d'adsorption	14

I.6.1. Généralité sur l'adsorption.....	14
I.6.2. Types d'adsorption	15
I.6.2.1. Adsorption physique	15
I.6.2.2. Adsorption chimique.....	15
I.6.3. Les isothermes d'adsorption	16
I.6.3.1. Classification des isothermes d'adsorption	16
I.6.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	18
I.6.4.1. Modèle de Langmuir.....	18
I.6.4.2. Modèle de Freundlich	19
I.6.4.3. Modèle de Temkin	21
I.6.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption	21
I.6.5.1. Modèle du pseudo premier ordre	21
I.6.5.2. Modèle du pseudo-second ordre	22
I.6.6. Application de l'adsorption	22
II.1. Généralités sur les colorants	24
II.2. Classification des colorants	25
II.2.1. Classification chimique	25
II.2.1.1. Les colorants azoïques.....	25
II.2.1.2 Les colorants anthraquinoniques	26
II.2.1.3. Colorants triphénylméthane	27
II.2.1.4 Colorants indigoïdes	27
II.2.2. Classification tinctoriale.....	28
II.2.2.1 Les colorants acides ou anioniques	28
II.2.2.2 Les colorants basiques ou cationiques.....	28
II.2.2.3 Les colorants à complexe métallique	29
II.2.2.4 Les colorants réactifs.....	29

II.3. Méthodes de traitement	30
II.3.1 Méthodes physiques	30
II.3.1.1. Adsorption par charbon actif	30
II.3.1.2. Filtration sur membrane	31
II.3.1.3. Coagulation-floculation	31
II.3.2. Le traitement biologique.....	31
II.3.3. Méthodes chimiques	31
II.4. La toxicité des colorants	32
II.4.1. Toxicité des colorants azoïques	32
II.4.2. Toxicité des colorants indigoïdes	33
II.5. Les colorants textiles, environnement et santé	33
II.5.1. Les dangers potentiels	33
II-5-2. Les dangers à long terme	34
III.2 Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires inorganiques.....	36
III.2.1 Synthèse des HDLs par coprécipitation à pH constant	36
III.2.1.1 Principe de synthèse	36
II.2.1.2 Mode opératoire retenu.....	36
III.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	37
III. 3.1. Caractérisation par DRX des phases carbonatées Mg_2Al-CO_3	38
III.3.2 Caractérisations par Diffraction des Rayons X de la phase calcinée Mg_2Al500	40
III.3 Caractérisation des phases HDLs par Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)	42
III.3.1 Caractérisation de la phase carbonatée Mg_2Al-CO_3 par TRTF	43
III.3.2 Caractérisation de la phase calciné $Mg_2Al-500$ par TRIF	44
III.4 Application des HDLs à l'adsorption des colorants	44
III.4.1 Présentation du colorant	44

III.4.2. Préparation des solutions.....	46
III.4.3. La courbe d'étalonnage	46
III.4.4. Spectroscopie UV-visible.....	47
III.4.4.1 La loi de BEER-LAMBERT:.....	47
III.4.5. Effet du pH.....	48
III.4.6. Effet de temps ou cinétique d'adsorption.....	49
III.4.7 Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	52
III.4.7.1: Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	52
III.4.7.2 Le modèle cinétique pseudo second ordre	52
III.4.7.3 Le modèle cinétique d'Elovich	52
III.4.8. Les Isothermes d'adsorption des colorants	57
III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	60
Conclusion générale	64
Références bibliographiques	65

INTRODUCTION

Introduction générale

La préservation de l'eau est essentielle pour protéger la planète et assurer un avenir durable pour l'humanité. Avec l'expansion continue de la population, des avancées scientifiques et technologiques, notre monde atteint de nouveaux sommets. Cependant, le prix que nous devons payer à l'avenir risque d'être excessivement élevé. Parmi les conséquences de cette croissance rapide se trouve le déséquilibre environnemental, qui se manifeste notamment par de graves problèmes de pollution.

Sans compter d'autres besoins, la demande en eau a augmenté énormément avec la consommation de l'eau douce disponible de l'agriculture 70%, de l'industrie 22% et des secteurs domestiques 8%, de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1].

Les polluants les plus rencontrés en environnements sont les colorants, une fois qu'ils sont dissous dans l'eau, ils sont parfois difficile à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficile à être biodégradés donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisance pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration[2].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'adsorption , l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques ,...etc [3].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants , elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [4].

Un avantage de la technologie d'adsorption est sa capacité à retenir sélectivement certaines molécules ou substances cibles, tout en laissant passer d'autres. Cela permet d'extraire ou de séparer spécifiquement une substance d'un mélange complexe. Par exemple, dans la purification de l'eau, des adsorbants tels que le charbon actif et l'argile sont utilisés

pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques, les produits chimiques indésirables et les métaux lourds de l'eau potable.

Historiquement, les efforts de la communauté scientifique se sont davantage focalisés sur les argiles cationiques, car elles sont naturellement très abondantes. Beaucoup moins abondante, la famille des argiles anioniques a vu le jour avec la découverte du minéral « Hydrotalcite » au XIXe siècle. Ce n'est que depuis 1960 que la structure de ces argiles est connue, grâce aux travaux pionniers de Almann et Taylor[5]

Les hydrotalcites appelées aussi HDLs ont fait l'objet de nombreuses recherches pour différentes applications notamment comme des échangeurs d'ions, des adsorbants (largement utilisés) ou des catalyseurs, en raison de leurs propriétés d'échanges anioniques (capacités d'échanges élevé) dues à leurs propriétés d'intercalation. Ils sont très efficaces pour l'adsorption et l'intercalation des anions minérales (SO_4^{2-}) et des ions organiques tel que : trichlorophénol, les colorants anionique, les pesticides etc. [6]

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier la synthèse, et la morphologie des phases HDLs et leur rôle dans l'adsorption du colorant anionique méthyl orange.

Les deux premiers chapitres sont consacrés à une étude de la littérature où nous examinerons les caractéristiques structurales des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ainsi que leur utilisation en tant que matrices pour l'immobilisation de molécules et de biomolécules. Nous aborderons également leur utilisation dans la catalyse, le domaine médical, ainsi que des aspects généraux sur les colorants.

Le troisième chapitre portera sur la synthèse et la caractérisation des hydroxydes double lamellaires inorganiques et l'application de ces phases pour l'élimination du colorant anionique méthylorange, dans le but de contribuer à la dépollution environnementale et de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de chaque phase. Pour ce fait, plusieurs paramètres seront étudiés, tels que le pH, le temps et la concentration afin d'évaluer leur effet sur la capacité d'adsorption du colorant. De plus, la modélisation des isothermes d'adsorption permettra de quantifier les capacités d'adsorption de chaque adsorbant.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires

I.1. Généralités sur les matériaux lamellaires

Les matériaux lamellaires ont suscité un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique ces dernières années. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines, notamment celui de l'adsorption. L'organisation particulière des atomes au sein de la structure réside dans une grande hétérogénéité des interactions interatomiques, selon les directions de l'espace considérées. Des liaisons fortes de type iono-covalentes assurent la cohésion du feuillet dans le plan (x, y), alors que des liaisons faibles d'origine électrostatique se développent selon la direction d'empilement (z).

On peut distinguer deux grandes classes de structure lamellaire, selon si le feuillet est chargé ou neutre. La cohésion des composés de feuillet chargé est assurée par des interactions électrostatiques entre le feuillet et l'espace interfoliaire, comprenant des ions (de même nature ou de nature différente) et des molécules d'eau. Dans le cas de feuillet neutre, le domaine interlamellaire est dénommé « espace de Van der Waals » et peut également présenter des propriétés d'insertion, à condition que le feuillet possède une certaine conductivité électronique.

Les « argiles » sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles :

- Les argiles « cationiques » : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.
- Les argiles « anioniques » : ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés « hydroxydes doubles lamellaires ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau [].

I.2. Historique

Les matériaux lamellaires tels que les argiles ont suscité un grand intérêt par la vaste chimie d'intercalation qui en découle. Historiquement, les efforts de la communauté scientifique se sont davantage focalisés sur les argiles cationiques, car ils sont naturellement très abondants. Beaucoup moins abondante, la famille des argiles anioniques a vu le jour avec la découverte du minéral « Hydrotalcite » au XIXe siècle. Sa première formule exacte : $[Mg_6Al_2(OH)_{16}].CO_3.4H_2O$, une des raisons pour expliquer le fait qu'il y ait eu si peu de localisation de ce minéral est sa grande ressemblance physique avec le talc, rendant son identification très difficile sur le terrain [3].

Ce n'est que depuis 1960 que la structure de ces argiles est connue, grâce aux travaux pionniers d'Almann et Taylor. La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique [3].

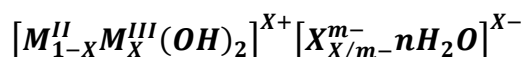
I.3. Description des Hydroxydes double lamellaires

I.3.1. Structure

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont, en majorité, des matériaux synthétiques appelés aussi argiles anioniques. Dans la nature ces argiles sont très rares, on y trouve les hydrotalcite ayant une composition chimique : $Mg_6Al_2OH_6CO_3.4H_2O$ [9][10].

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 inter lamellaire, comme les carbonates [10].

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'électro neutralité de l'édifice. La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires est



Où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations divalents et trivalents et X est l'anion assurant la neutralité de l'édifice. Dans la **figure I.1** nous donnons un schéma de la structure des HDL.

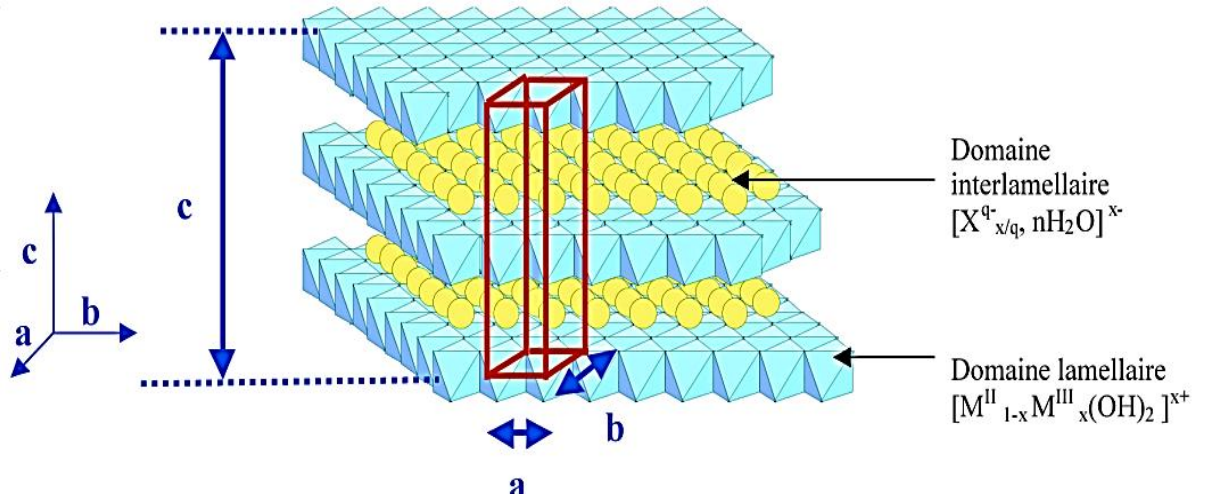


Figure I.1: Représentation schématique des HDLs[11]

En général, les composés naturels ont plutôt tendance à adopter une symétrie rhomboédrique alors que le polytype hexagonal correspond surtout à la variante haute température. De plus, les matrices synthétiques cristallisent plutôt suivant la symétrie rhomboédrique. Dans ce cas, on a comme paramètres de maille :

a: distance entre deux cations voisins dans le plan du feuillet

c: égal à trois d, avec d correspondant à la distance entre deux feuillets adjacents.

Par exemple, l'hydrotalcite naturelle, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}].[CO_3 \cdot 4H_2O]$, possède comme paramètres de mailles $a = 0,3054$ nm, $c = 2,281$ nm, et une distance interlamellaire égale à $c/3 = 0,763$ nm (Figure I.2). Ces paramètres diffèrent en fonction de la nature de la composition chimique. Le paramètre **a** dépend uniquement des tailles des cations divalents et trivalents du feuillet et du taux de substitution. Sa formule est : $a = \sqrt{2} * ((1-x) r_{MII} + x r_{MIII})$. Le paramètre **c**, lié à la distance interlamellaire, est fonction de la taille de l'anion intercalé, de sa charge qui détermine le nombre d'anions intercalés et de son orientation dans l'espace interlamellaire mais aussi de la nature du feuillet.

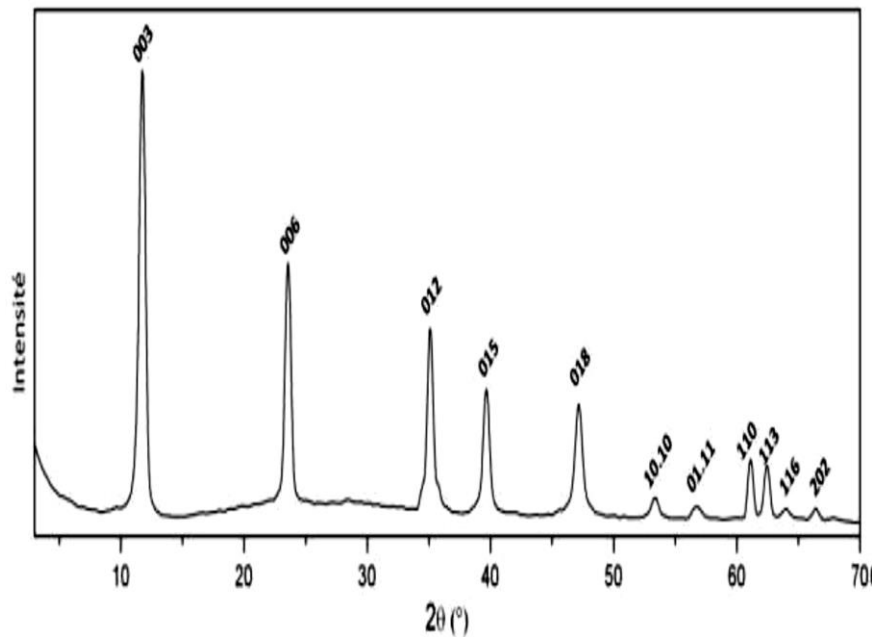


Figure I.2: Diffractogramme des rayons X d'une phase Mg_2Al-CO_3

I.3.2. Composition des feuillets : nature de M^{II} et M^{III}

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés [12]:

métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , ...

métaux trivalents : Cr^{3+} , Ni^{3+} , Cu^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{3+} ,

I.3.3. Composition et description du domaine interlamellaire

Ces composés en couches 2D présentent une anisotropie élevée due aux liaisons chimiques, qui sont fortes au sein des feuilles hydroxylées. Cette propriété permet l'insertion d'une grande variété de produits chimiques, y compris inorganiques et organiques ainsi que biologiques, qui peuvent modifier la réactivité du matériau [13][14].

Des molécules organiques chargées négativement peuvent être insérées dans le HDL par des réactions d'échange, soit par une réaction de Coprécipitation en présence de l'anion organique à intercaler sous atmosphère inerte (N_2) afin d'éviter l'intercalation de **carbonates**. L'affinité des anions monovalents pour les feuillets HDL varie dans le sens $OH^- > F^- >$

$Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ et pour les anions divalents $CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{2-} > SO_4^{2-}$ [15].

Les descriptions structurales des domaines inter-tranches sont souvent difficiles. Ceci est principalement dû au fait que l'anion lui-même ne constitue pas un sous-réseau rigide [16]. Dans le cas d'entités simples comme les ions carbonate ou les ions chlorure, les anions occupent statistiquement des positions bien définies. A priori, il n'y a pas de limite à l'intercalation des anions :

- $CO_3^{2-}, OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-$
- **Les complexes** : $[Fe(CN)_6]^{4-}, [Co(CN)_6]^{4-}$...
- **Les Oxométalates** : Chromate, Vanadate ...

I.3.4. Surface et porosité

D'après la formule $S_{théo} = a^2 \sqrt{3} \cdot 10^{-18} N/M$, avec a (nm) le paramètre de maille, M la masse molaire et N le nombre d'Avogadro, la surface spécifique théorique d'une phase $Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$ est de $1285 \text{ m}^2/\text{g}$. En pratique, une telle valeur n'est pas atteinte du fait que la surface interne est très difficile à atteindre. Les phases HDL présentent généralement des isothermes d'adsorption d'azote de type II avec une petite boucle d'hystérésis, caractérisant la présence de mésopores (2-30 nm) associés à l'état d'agrégation des cristallites. Ainsi, les surfaces spécifiques comprises entre 20 et $85 \text{ m}^2/\text{g}$ sont classiquement obtenues pour une phase $Mg_2 - Al - Cl$ coprécipitée.

La dimension et la distribution de ces pores dépend des méthodes et des conditions de synthèse. Par exemple l'utilisation de solvants organiques (acétone) se traduit par une augmentation de la surface spécifique, et l'emploi de glycérol permet de créer de la microporosité centrée vers 20 Å. L'intercalation d'espèces telles que des anions ferricyanure ou certaines porphyrines permet de générer de la microporosité en jouant le rôle de pilier comme cela a été observé dans les argiles cationiques [5].

I.3.5. Propriété d'échange anionique

Les propriétés d'échange anionique des HDL sont liées à la structure bidimensionnelle des HDL et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation de charge. Dans la formule $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+} [A_{x/m}^{m-}, nH_2O]^{x-}$, la quantité d'anions par unité est déterminée par le taux de substitution, x , du métal divalent par le métal

trivalent [5]. C.E.A, dépend de la valeur de x et peut être définie dans le cas d'un anion monovalent par l'équation suivante :

$$C.E.A = \frac{x \cdot 10^5}{F.W} \text{ (meq/100g)}$$

où F.W. est la masse moléculaire et est calculée par :

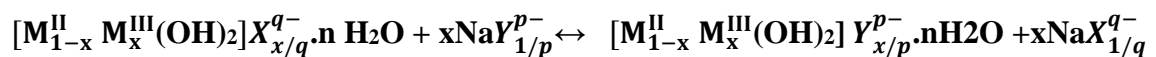
$$F.W. = (M_{M^{II}} + 46) + (M_{M^{III}} + M_A + M_{M^{II}})$$

Le **tableau I.1** donne les capacités d'échange anionique calculées, la densité de charge électrique par unité de surface de feuillets et la surface de feuillet libre de certaines matrices par unité de charge

Tableau I.1: Propriété d'échanges anioniques des HDL.

[M ^{II} -M ^{III}]	x	Masse par unité formulaire	C.E.A (cmol/Kg)	a (nm)	Densité de charge (charge/m ²)	Surface libre (nm ² /charge)
[Mg-Al-Cl]	0,20	77,92	256,7	0,3060	2,47	0,405
	0,25	79,83	313,2	0,3054	3,09	0,323
	0,33	82,88	398,2	0,3042	4,24	0,236
[Zn-Al-Cl]	0,20	110,80	180,5	0,309	2,49	0,401
	0,25	110,65	225,9	0,308	3,13	0,319
	0,33	110,41	298,9	0,307	4,16	0,240
[Mg-Al-CO ₃] [Mg-Al-NO ₃]	0,33	81,08	407,0	0,3042	4,24	0,236
	0,33	91,64	360,1	0,3042	4,24	0,236
[Li-Al-Cl]	0,33	78,12	422,4	0,3070	4,16	0,240

Les résultats montrent que les capacités c.e.a. sont comprises entre 200 et 400 meq/100g. En comparaison avec les argiles cationiques (80 meq/100g pour une bentonite sodique), les HDL présentent des capacités d'échange anionique beaucoup plus importantes et montrent donc une plus grande facilité à intercaler des ions. Ces propriétés d'échange ont été utilisées pour la préparation de nouvelles phases HDL contenant différents types d'anions. La réaction d'échange anionique peut être décrite de la façon suivante :



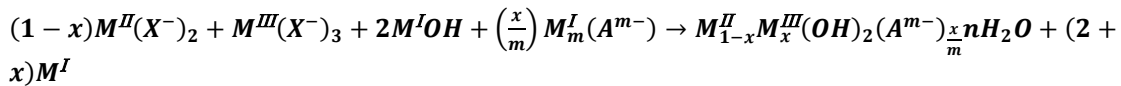
I.4. Les différentes voies de préparation

I.4.1. Les différentes méthodes de synthèses

I.4.1.1. Coprécipitation à pH constant

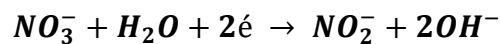
C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante [17].

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par [17]:



I.4.1.2. Electrosynthèse (voie électrochimique)

La synthèse par voie électrochimique a été utilisée pour la première fois par Kamath et coll [18][19] pour former des hydroxydes doubles lamellaires sous forme de films minces ou de suspensions. La précipitation est liée ici à une augmentation du pH local au niveau de l'électrode suite à la réduction électrochimique des ions nitrate:



Ils ont synthétisé ainsi les HDL : $Mg - Al - NO_3$, $Mg - Cr - NO_3$, $Ni - Al - NO_3$, $Ni - MnNO_3$, $Ni - Fe - NO_3$ et $Ni - Cr - NO_3$ avec un temps de synthèse de quelques heures et dans certains cas, une longue étape de vieillissement en solution basique. La voie électrochimique par réduction de nitrates a été récemment reprise par Scavetta et coll [20][21] et par Choi et coll [22]. Les premiers ont obtenu des films uniformes $Ni - Al - NO_3$ et $Co - Al - NO_3$, et avec des tailles de cristallites comprises entre 110 à 740 nm ; les seconds ont formé des films purs et adhérents $Zn - Al - NO_3$.

I.4.1.3. Méthode sol-gel

En raison du coût de production efficace et de la pureté du composé obtenu, la méthode sol-gel est largement utilisée. Le principal avantage de cette méthode est que lors de la préparation du composé, la composition du solide à obtenir peut être personnalisée en

ajustant la température, en modifiant la composition des anions hôtes, et en ajoutant ou en supprimant les espèces réactives. Dans ce procédé, le sol est préparé par une agitation constante des composés et est autorisé à vieillir ce qui subit une transformation de phase du sol au gel. Plus tard le gel obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée, puis par l'éthanol [23].

Divers couches photocatalytiques des hydroxydes doubles lamellaires ont été synthétisées avec une grande pureté avec cette méthode. Hydroxydes doubles lamellaires de magnésium et aluminium (MgAl-LDH) est l'un de ces matériaux qui a été synthétisé à l'aide de la méthode sol-gel utilisant de l'aluminium nitroxyde de trisec et méthylate de magnésium comme matières premières où le trisec-nitroxyde d'aluminium et la solution d'éthanol sont d'abord mélangé avec une heure d'agitation constante. L'acide nitrique était plus tard ajouté progressivement au mélange et constamment agité pendant encore une heure suivie d'un refroidissement à température ambiante. Avec l'ajout d'acide acétique à 0°C, puis l'ajout de magnésium méthylate à température ambiante et en l'agitant constamment pendant 18 h supplémentaires, les films MgAl-LDH requis ont été obtenus après rinçage du mélange avec de l'eau distillée et de l'éthanol [24]. De manière générale, on peut conclure que la méthode sol-gel est faisable pour la préparation de Hydroxydes doubles lamellaires à faible coût.

I.4.1.4. Méthode par hydrolyse de l'urée

La méthode urée a été développée pour obtenir une taille de particules monodisperses. Le protocole consiste à utiliser une base retard comme l'urée de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à 70°C, l'urée se décompose et libère des OH- qui vont réagir avec les sels métalliques. Plus la température est élevée et plus la précipitation de la phase HDL sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la coprécipitation. L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération in situ d'anions carbonates très favorable à l'intercalation dans les HDL[5].

I.4.2. Traitement post synthèse

I.4.2.1. Echange anionique

L'échange anionique apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance car il est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL. L'échange anionique est une réaction topotactique, qui signifie que la structure iono-covalente des feuillettes est conservée mais les liaisons plus faibles anions/feuillettes sont cassées. Donc cette

grande capacité d'échange des HDL due à la faible liaison entre les anions et la structure hôte est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux, notamment hybrides, mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après 24 h d'agitation à température ambiante. Pour des échanges efficaces, il est préférable d'utiliser des solides contenant des nitrates car l'affinité de ces anions est moindre pour la matrice que les ions carbonates ou chlorures [25].

I.4.2.2. Calcination-reconstruction

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires.

Pour cela, il faut que l'espèce anionique présentée initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de composition stable avec les métaux présents. La phase hydroxyde double lamellaire précurseur le plus adapté est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler. Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante [26].

I.5. Domaines d'application

Les phases hydroxydes doubles lamellaires suscitent un vif intérêt en raison de leurs propriétés originales, résumées par diverses applications telles que suit :

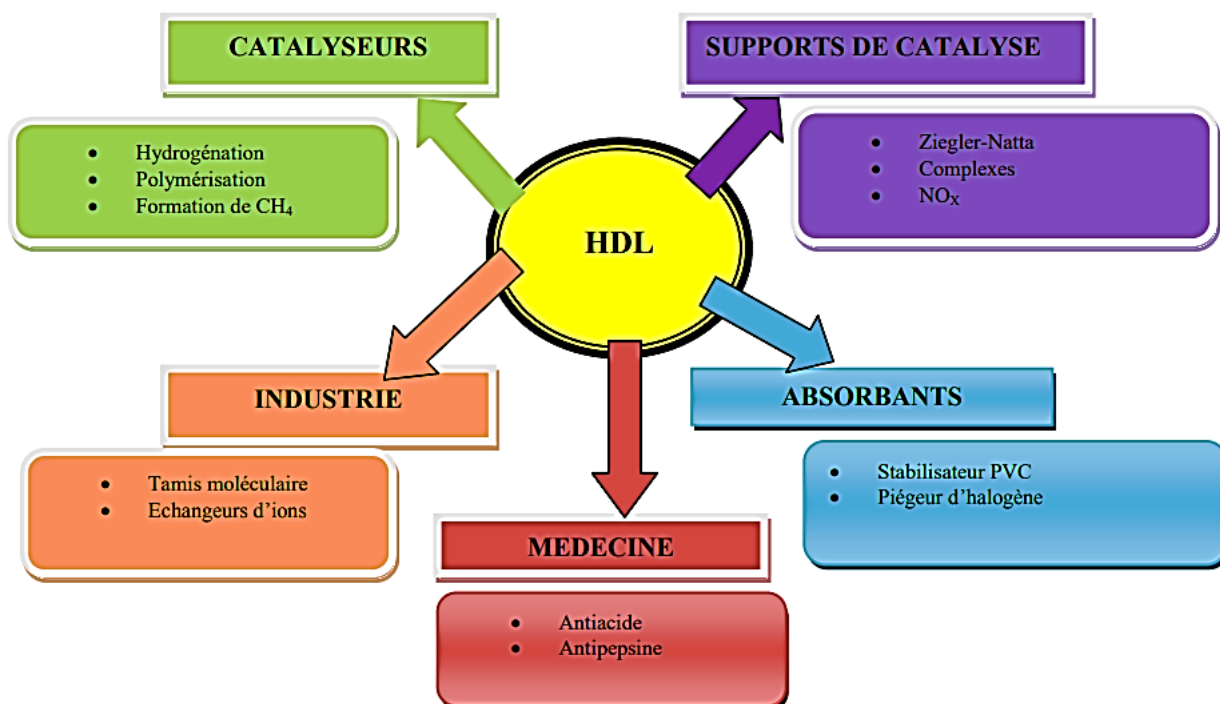


Figure I.3 : Domaines d'applications des HDL [27]

I.5.1. Charge minérale dans les polymères nanocomposites

Les travaux sur les nanocomposites polyamide/argiles ont été initiés par les chercheurs du groupe Toyota dans les années 90. Ces recherches ont été boostés par l'importance croissante, technologique et marchande, des matériaux polymères qui nécessite d'améliorer leurs performances, à nos jours de nombreuses études portent sur les matériaux nanocomposites polymère/charge minérale, en particulier pour améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi en tant que retardant au feu (ignifugation). Les matériaux lamellaires, en particulier les hydroxydes doubles lamellaire, apparaissent comme étant des additifs de choix pour la stabilisation thermique, la photo protection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence. Par exemple, utilisés comme additifs dans le polyéthylène, les HDL permettent d'augmenter l'absorption des rayons IR des films protecteurs des serres, la température de nuit s'en trouvant augmentée. Parallèlement, la résistance au feu du PVC et d'autres polymères est améliorée lors de l'incorporation de particules d'HDL[5].

I.5.2. Catalyse, support catalytique

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température. 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). Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de $100-200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et résultent de la présence de méso-pores inter-cristallites. Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les hydroxydes doubles lamellaires en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux [26].

I.5.3. Piégeage-restauration environnementale

En raison de leur propriété d'échange anionique et de l'importante charge de surface des feuillets, les argiles anioniques sont aussi des matrices intéressantes pour la restauration environnementale. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques telles que des oxoanions, des phosphates, des anions oxométalates (sélénates, chromates. . .). Les phases HDL s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (MCP, Dicamba), des colorants, des substances humiques [28].

I.5.4. Hôtes pour biomolécules

Présentant des charges positives à la surface des feuillets, les HDL présentent également des propriétés adéquates pour jouer le rôle de matrices hôtes de biomolécules, souvent chargées négativement aux pH neutres. En plus d'être biocompatibles, les HDL possèdent en effet une structure ouverte qui permet d'intercaler beaucoup de biomolécules anioniques (ADN, ATP, acides aminés. . .). De plus, leur préparation étant effectuée par chimie douce, cela favorise le maintien de l'intégrité chimique et biologique de la biomolécule. Ainsi, l'immobilisation de fragments d'ADN a été réalisée [29] dans l'objectif d'élaborer des vecteurs de gènes pour la thérapie génique par simple échange anionique. L'étude montre que la molécule ne se détériore pas, et que le matériau hybride HDL/ADN

pénètre bien à l'intérieur de la cellule avant que la matrice HDL ne se dissolve, en raison du pH acide, conduisant à la libération des fragments d'ADN. L'immobilisation d'enzymes sur ces solides est également étudiée pour des applications en biotechnologie. L'objectif est de protéger efficacement leurs activités contre les processus de dénaturation. Des travaux récents ont montré une forte affinité de diverses enzymes avec les phases HDL et la possibilité de produire des biocapteurs ou des biocatalyseurs hybrides en immobilisant les enzymes sur des matrices HDLs [30].

I.6. Phénomène d'adsorption

I.6.1. Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique, défini comme étant un phénomène résultant d'une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases différentes. Il s'agit d'un phénomène de fixation des molécules sur la surface d'un solide, régi par l'attraction et le piégeage d'une substance dissoute sur ce dernier : chaque atome ou molécule qui s'approche subit une attraction qui, finalement, peut aboutir à sa fixation dans les circonstances propices ; elle s'effectue en des points particuliers de la surface appelés sites d'adsorption, la désorption de la molécule libère le site [31][32].

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

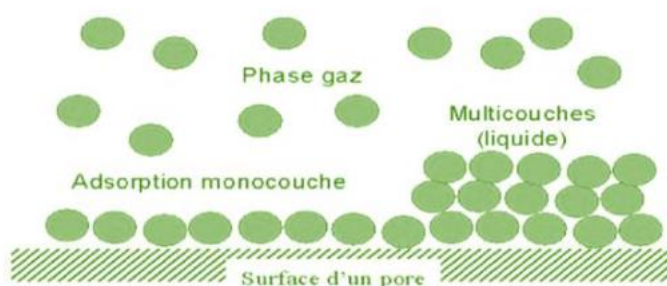


Figure I-4: Phénomène d'adsorption [33]

L'adsorption est d'une grande importance technologique. Ainsi, certains adsorbants sont utilisés à grande échelle comme dessiccateurs, catalyseurs ou supports de catalyseurs ; d'autres sont utilisés pour la séparation des gaz, la purification des liquides, la lutte contre la pollution ou pour la protection respiratoire. En outre, les phénomènes d'adsorption jouent un

rôle essentiel dans de nombreuses réactions à l'état solide et dans les mécanismes biologiques [34].

I.6.2. Types d'adsorption

I.6.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules et les adsorbants qui composent la surface du solide et les molécules de soluté en phase liquide, ces forces d'attraction sont de nature physique, y compris les forces dites de Van Der Waals, qui ne détruisent pas l'individualité des molécules, et lorsqu'elles agissent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques KJ par mole [35].

Ce type d'adsorption est caractérisé par [36]:

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

I.6.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est également appelée adsorption activée. Dans ce cas, l'adsorption implique l'interaction chimique entre les atomes de la surface solide et les molécules de l'adsorbat. C'est le transfert de charge et sa répartition entre la substance adsorbée et l'adsorbant. Cela conduit à la formation de liaisons fortes avec des propriétés covalentes ou ioniques. Dans ce cas, l'énergie est plus importante et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas d'une adsorption physique. La chimisorption se produit à certains groupes fonctionnels ou à des emplacements spécifiques sur la surface du substrat [37].

Ce type d'adsorption est caractérisé par [36]:

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

➤ Irréversible.

Tableau I.2. Les principales différences entre les deux types d'adsorption [32]

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

I.6.3. Les isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [38].

I.6.3.1. Classification des isothermes d'adsorption

La forme de la courbe d'isotherme varie en fonction du couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés de solubilité limitée ont été classés par Giles et al en quatre classes principales Figure I-5 [39].

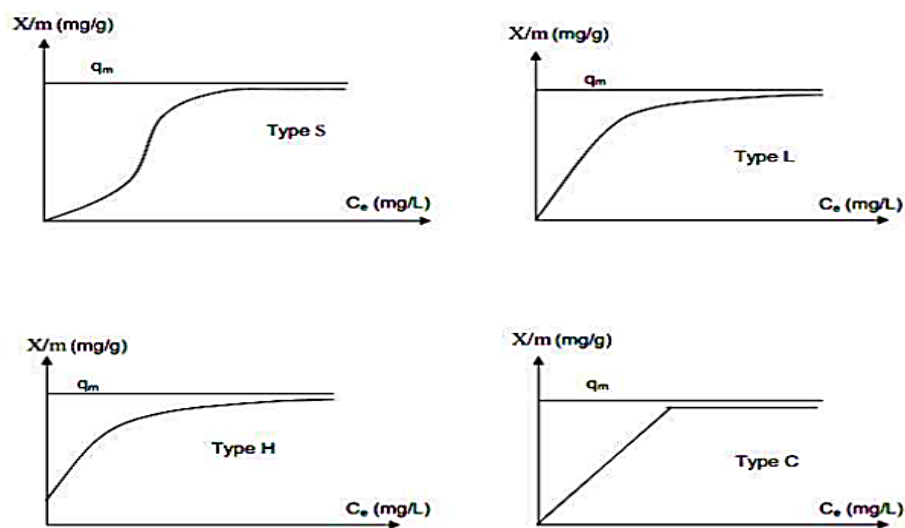


Figure I-5 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [33]

a – Isotherme de type L

La forme de la courbe indique que lorsque la concentration d'équilibre augmente, le nombre de sites vacants diminue. Ce type d'isotherme reflète la forte affinité de l'adsorbat / adsorbant. Les solutés peuvent être adsorbés horizontalement sur la surface de l'adsorbant ou ils peuvent être adsorbés verticalement, ce qui minimise la compétition de site d'adsorption entre l'adsorbant et le solvant. La forme de la courbe d'adsorption est caractéristique du processus d'adsorption chimique, puis l'isotherme peut être modélisé par l'équation de Langmuir [40].

b-Isotherme de type S

L'augmentation de la concentration en soluté conduit à une augmentation de l'adsorption du produit. L'explication suggérée est qu'il y a un effet de synergie coopératif. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption des molécules ultérieures en raison de l'attraction latérale. Par conséquent, dans la couche d'adsorption où les molécules sont adsorbées verticalement, lorsque le solvant entre en compétition avec le soluté. Cette disposition est avantageuse lors de l'occupation des sites d'adsorption [40].

c- Isotherme de type H

Cet isotherme est considéré comme un cas particulier de l'isotherme L où la surface de l'adsorbant a une forte affinité pour le composé. Est obtenu lors de la chimisorption du soluté.

Ils se produisent dans certains cas lors de l'échange d'ions et de l'adsorption sur les fibres textiles [35].

D -Isotherme de type C

Cette classe d'isothermes est caractérisée par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à ce qu'ils plafonnent. La linéarité montre que le nombre de lacunes reste constant pendant l'adsorption, ce qui signifie que des sites se forment pendant l'adsorption, ce qui signifie que des isothermes de cette classe sont obtenus lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant les pores qui n'étaient pas précédemment ouverts par le solvant [39][41].

I.6.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

I.6.4.1. 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 gazeuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [42]:

- 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 1

$$q_e = q_{max} \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{(Equation1)}$$

q_e : Quantité adsorbée (mg/g) de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire

q_{qmax} : Quantité maximale adsorbable (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹)

C_e : Concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹)

La linéarisation de l'équation nous donnera l'équation 2

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} c_e + \frac{1}{k_l q_{max}} \quad \text{(Equation 2)}$$

La représentation graphique de C_e/q_e en fonction de C_e nous donnera une droite de pente $1/q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_L q_{max}$.

La constante de Langmuir k_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat par rapport à l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante [43]:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_e)$$

Si :

- ✓ $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;
- ✓ $R_L > 1$ l'adsorption défavorable ;
- ✓ $R_L = 1$ adsorption linéaire ;
- ✓ $R_L = 0$ adsorption irréversible.

I.6.4.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de FRENDLICH, présentée en 1926, stipule que la quantité du soluté adsorbée par une masse d'adsorbant donnée est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Elle repose sur l'équation 3 empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = K C^n \quad \text{(Equation 3)}$$

Ou: K , et n ($0 < n < 1$) sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très variable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car X croît sans limite si C croît.

L'équation 4 de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit:

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (\text{Equation 4})$$

Ainsi, si l'on porte $\ln x$ en fonction de $\ln C$, on doit obtenir une droite en pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$ [44].

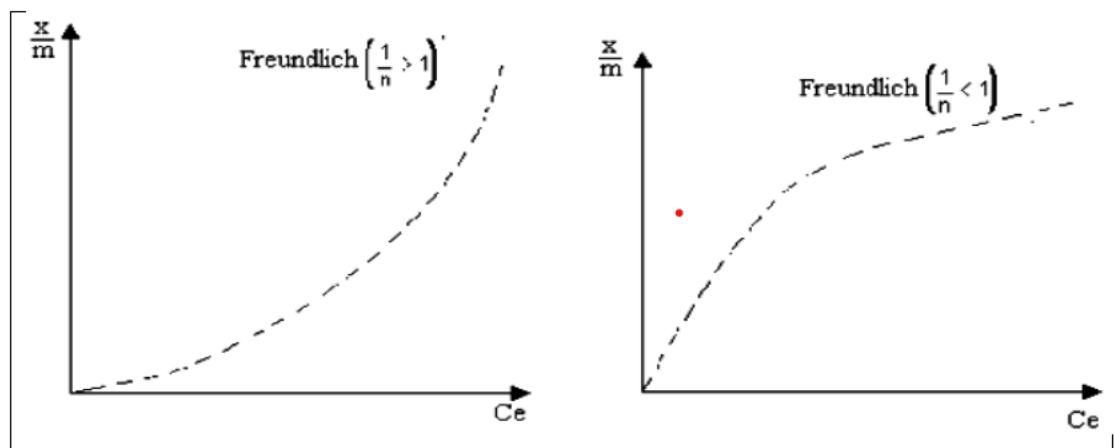


Figure.I.6 : Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich [44]

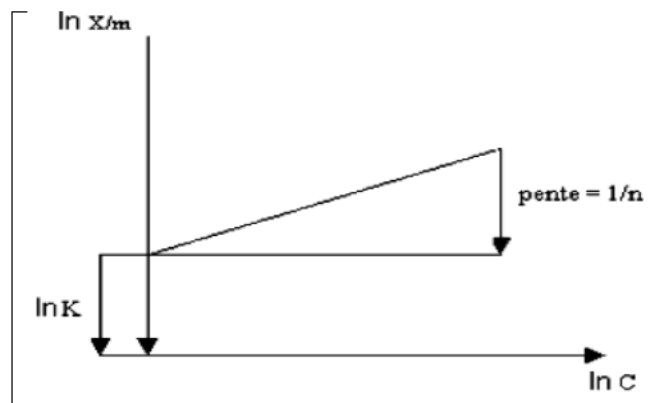


Figure.I.7 : Evaluation graphique des constantes d'adsorption de modèle de Freundlich [44].

I.6.4.3. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbé dans l'isotherme d'adsorption. En effet à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [45].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation 5 suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad \text{(Equation 5)}$$

Sa linéarisation nous donne:

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$$

$$B_T = \frac{RT}{b}$$

Où;

R: la constante des gaz parfaits (8.31J mol⁻¹K⁻¹).

T: la température absolue (K).

K_T: Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg⁻¹).

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite $q_e = f(\ln C_e)$.

I.6.5. Modélisation des cinétiques d'adsorption

I.6.5.1. Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren[46] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Où:

q_e: quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g)

q_t: quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à temps t (mg/g)

k_1 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1})
 L'intégration de l'équation 6 pour les conditions aux limites $t=0$ à t et de 0 à q_t

$$\text{donne: } \log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Equation 6})$$

I.6.5.2. Modèle du pseudo-second ordre

L'expression du mécanisme du pseudo-second ordre est également très souvent utilisée [47] :

$$\frac{dq_t}{dt} k_2 (q_e - q_t)^2$$

Où k_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre ($\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-1}$). L'intégration de l'équation 7 conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{Equation 7})$$

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivante [47]:

$$\left(\frac{t}{q_e}\right) = \left(\frac{t}{q_t}\right) + \left[\frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2}\right] \quad (\text{Equation 8})$$

$$\left(\frac{t}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{k_2 \cdot (q_e)^2}\right) \cdot \frac{1}{t} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \quad (\text{Equation 9})$$

$$\left(\frac{1}{t}\right) = \left(\frac{k_2 \cdot (q_e)^2}{q_t}\right) - (k_2 \cdot q_e) \quad (\text{Equation 10})$$

I.6.6. Application de l'adsorption

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

- La séparation et la purification des mélanges de liquides et de gaz, des produits chimiques en vrac, des isomères et de l'air.
- Le séchage des gaz et des liquides avant leur chargement dans les systèmes industriels ; l'élimination des impuretés des milieux liquides et gazeux.
- Récupération des produits chimiques dans les gaz industriels et les gaz de ventilation.

➤ La purification de l'eau [48].

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES COLORANTS

II.1. Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété, résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué.

Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). D'après Witt, la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule. D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) (**Tableau II.1**).[49]

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante[49].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-NH=NH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy(-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Donneur d'électrons (-Cl)

II.2. Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants les plus rencontrés sont :

- 1) La classification chimique est en fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [50].
- 2) La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur. Ce type classification, nous renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

II.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (**Tableau II.1**). Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines [2].

II.2.1.1. Les colorants azoïques

Cette famille de colorant est la plus couramment utilisée dans les différents secteurs de teinture grâce à leurs résistances à la lumière, aux acides, aux bases et l'oxygène. Elle représente plus de 50% de la production mondiale en matière colorantes. Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux

benzéniques. L'introduction de groupes azo où conduit au déplacement du spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. Selon le nombre de chromophore azo rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. Le colorant rouge congo est un exemple d'un colorant diazoïque représenté dans la figure **Fig. II.1.** [51].

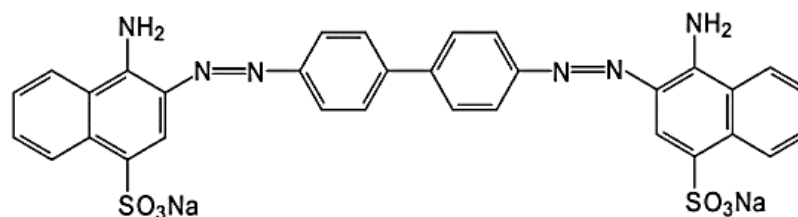
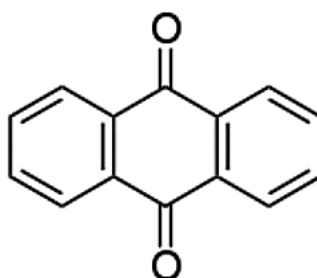


Figure II.1: Structure chimique du rouge congo.

II.2.1.2 Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Avec leurs nuances bleu et turquoise, ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. Leur molécule de base est dérivée de l'antracène dont le groupement chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. La **figII.2** représente la structure de base des colorants anthraquinonique.



FigureII.2: Squelette anthraquinonique.

II.2.1.3. Colorants triphénylméthane

La structure de cette classe des colorants dérive du triphénylméthane qui est un hydrocarbure insaturé constitué de trois cycles phényle liés à un carbone central (**Figure II.3**). Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [52].

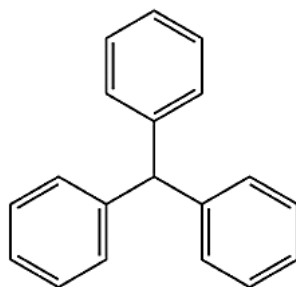


Figure II.3: Squelette Triphénylméthane.

II.2.1.4 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [53][54].

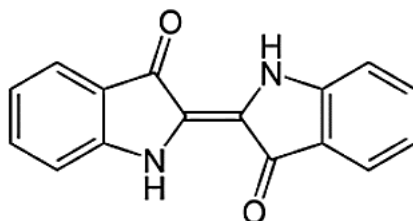


Figure II.4: La molécule de l'indigo.

II.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.[55]

II.2.2.1 Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [56].

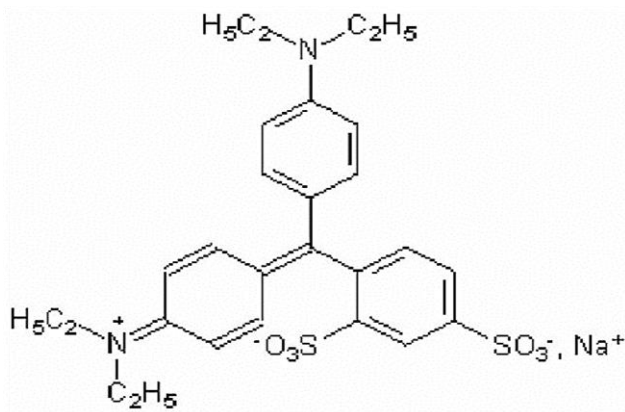


Figure II.5: Exemple de colorant acide: le bleu patenté V.

II.2.2.2 Les colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [56]. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

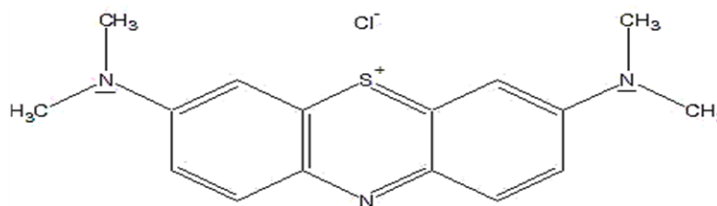


Figure II.6: Exemple de colorant cationique: le bleu de méthylène

II.2.2.3 Les colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques.

Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre textile [56].

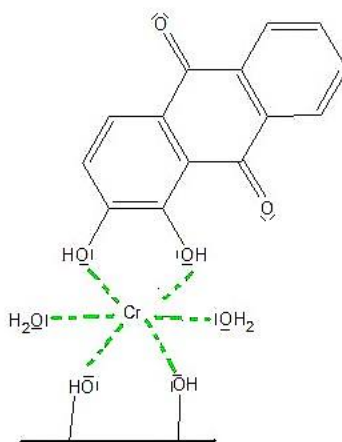


Figure II.7: Exemple de colorant à mordant: l'alizarine. Un ion chromate (CrO_4^-) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine.

II.2.2.4 Les colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de types triaziniques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Ils entrent de plus en plus

fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [57].

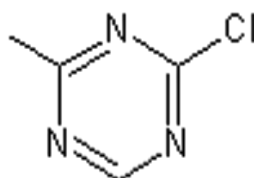


Figure II.8: Structure des colorants réactifs

II.3. Méthodes de traitement

II.3.1 Méthodes physiques

Les méthodes physiques de traitement des eaux usées éliminent les substances en utilisant des forces naturelles telles que la gravité, l'attraction électrique, et les forces de van der Waals, ainsi que par l'utilisation de barrières physiques. En général, les mécanismes impliqués dans le traitement physique n'entraînent pas de modifications de la structure chimique des substances cibles. Dans certains cas, l'état physique est modifié, comme lors de la vaporisation, et souvent, les substances dispersées sont amenées à s'agglomérer, comme cela se produit pendant la filtration. Les méthodes physiques de traitement des eaux usées comprennent la sédimentation, la flottation et l'adsorption, ainsi que l'utilisation de barrières physiques telles que des supports à barres, des tamis, des filtres à lit profond et membranes[58].

II.3.1.1. Adsorption par charbon actif

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [59].

II.3.1.2. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration [60] et osmose inverse [61][62][63]. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

II.3.1.3. Coagulation-floculation

Une méthode physico- chimique par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimique en espèces plus visibles et séparables (les flocs).

Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques les plus utilisés sont l'alun et chaux [64]. Une quantité importante de boue est formée avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

II.3.2. Le traitement biologique

Le traitement biologique des eaux usées est un processus par lequel des substances organiques sont utilisées comme nourriture par des bactéries et d'autres micro-organismes. Presque toutes les substances organiques peuvent être utilisées comme nourriture par une ou plusieurs espèces de bactéries, champignons, cillâtes, rotifères ou autres microorganismes. En étant ainsi utilisées, les molécules organiques complexes sont systématiquement décomposées, ou « désassemblées », puis réassemblées en tant que nouveau protoplasme cellulaire. L'oxygène est nécessaire soit sous forme moléculaire dissoute, soit sous forme d'anions tels que le sulfate et le nitrate. Le résultat final est une diminution de la quantité de polluants organiques et une augmentation de la quantité de micro-organismes, de dioxyde de carbone, d'eau et d'autres sous-produits du métabolisme microbien[58].

II.3.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont couramment utilisées pour traiter les composés organiques nocifs présents à de faibles concentrations, le prétraitement avant le

traitement biologique et pour traiter les eaux usées contenant des composants résistants aux méthodes dites de biodégradation afin de réduire la toxicité aquatique [65].

Les deux réactifs les plus couramment utilisés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et Cl_2 . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant et son application dans le traitement des polluants organiques et inorganiques est largement reconnue [66]. Cependant, l'oxydation de H_2O_2 seule n'est pas assez efficace pour des concentrations élevées de colorant.[67].

II.4. La toxicité des colorants

I.4.1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [68]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [69].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [70]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [69][71][72].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [73] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [71]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique[68] des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [71][73].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl^-). Selon

l'EPA [73], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

II.4.2. Toxicité des colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris et une toxicité à court terme chez le porc [74].

II.5. Les colorants textiles, environnement et santé

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés [5].

II.5.1. Les dangers potentiels

- **Eutrophisation:** Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants.

Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

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

- **Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \times 10^{-6} \text{ g.L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques[75].

II-5-2. Les dangers à long terme

- **La persistance:** les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle

Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

- **Bio-accumulation :** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule.

Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- ***Sous-produits de chloration (SPC)***: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg. L⁻¹.

Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [75].

CHAPITRE III

Synthèse, Caractérisation et application des HDLs

Dans la quête de nouveaux matériaux à propriétés fonctionnelles variées, le contrôle de la composition du feuillet, la densité de charge, les anions interfeuillet et les propriétés morphologiques apparaît comme une étape obligée de la stratégie d'élaboration. Dans ce chapitre nous allons présenter la synthèse et la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires inorganiques et leur produit calciné utilisés dans l'immobilisation de colorant, par la synthèse par coprécipitation largement utilisée dans le contrôle du pH, la composition du feuillet et de l'espace interfeuillet.

III.2 Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires inorganiques

III.2.1 Synthèse des HDLs par coprécipitation à pH constant

III.2.1.1 Principe de synthèse

La coprécipitation à pH constant est couramment utilisée pour combiner plusieurs métaux afin d'obtenir des phases homogènes. Cette méthode est particulièrement adaptée à la préparation industrielle de catalyseurs, d'oxydes mixtes et d'adsorbants, en raison de la formation de solides divisés. Dans ce processus, la structure du composé formé est directement liée au pH fixé au préalable. Lorsque la valeur du pH cible est suffisamment élevée, le mélange de sels métalliques en solution réagit complètement avec la soude. Lorsque le produit de la réaction est monophasé, il présente une composition respectant les proportions des métaux divalents et trivalents présents dans la solution. En utilisant les bonnes conditions opératoires, cette méthode permet de préparer un produit de composition bien déterminée en coprécipitant une solution contenant deux sels métalliques.

La soude est choisie comme agent coprécipitant car elle forme un composé avec le contre-ion des sels métalliques entre les couches. [5]

III.2.1.2 Mode opératoire retenu

Pour la synthèse des HDLs inorganiques Mg_2AlCO_3 avec un rapport molaire $R=2$, une solution (1M) contenant les sels de nitrate des métaux divalents M^{II} et trivalents M^{III} dans des proportions adéquates est versée en flux constant (0,12 ml) dans le réacteur. Les sels métalliques précipitent simultanément par l'ajout de NaOH (2M). La coprécipitation se fait en continu à un pH fixé à $10 \pm 0,5$ et à température ambiante. Avant cela, le réacteur est préalablement rempli avec la solution de contre-ion à intercaler, à moins que celui-ci ne provienne pas des sels.. [5] le produit final est soumis à un traitement hydrothermal dans un

dans une étuve à une température de 80 °C pendant 24h, il est ensuite lavé avec de l'eau distillée et séché à 60°C, le produit obtenu est le Mg_2AlCO_3 , ce dernier est porté à calcination pendant 3 heures dans un four à 500 °C nous allons obtenir le $Mg_2Al-500$.

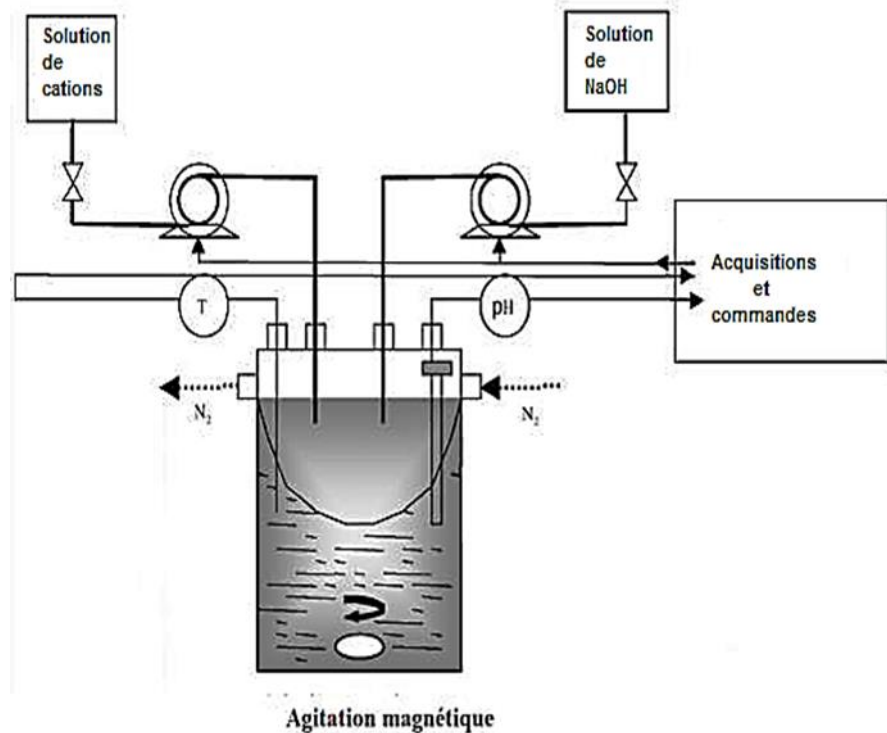


Figure III.1 Dispositif de synthèse des HDL à pH constant.

III.3 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (XRD), abréviation de l'anglais « X-ray diffraction », est une technique puissante et non destructive utilisée pour caractériser les matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur les structures, les phases, les orientations préférées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux tels que la taille moyenne du grain, la cristallinité, la contrainte et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont générés par l'interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques pour chaque jeu de plans réticulaires présents dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Ainsi, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale de la structure atomique périodique dans un matériau donné. Une recherche dans la base de données standard de l'ASTM (American Society for Testing and Materials) des schémas de diffraction des rayons X permet une identification rapide des phases dans un grand nombre

d'échantillons cristallins. Dans cette partie, nous nous sommes uniquement concentrés sur la détermination de la phase attendue et de sa structure cristallographique correspondante (analyse qualitative). Cela nous permet ensuite de préciser les paramètres de maille. Pour cela, la connaissance des positions des pics de diffraction en fonction de l'angle 2θ est suffisante et permet d'attribuer à chaque réflexion un triplet d'indices de Miller hkl caractéristique du plan diffracté. Les paramètres de maille sont ensuite déduits de l'indexation automatique des pics affinés par la méthode dite des moindres carrés. Dans le cas des réseaux hexagonaux, le paramètre c est déduit de la position du pic (003), tandis que le paramètre a est déterminé à partir de la position du pic (110).[76]

Les diffractogrammes des rayons X ont été réalisés sur un appareil de type PXRD Porto en utilisant la raie $\text{Cu-K}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ avec un incrément angulaire en 2θ de $0,02^\circ$ et avec un temps d'intégration de 0,65 secondes

III. 3.1. Caractérisation par DRX des phases carbonatées $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$

Le diagramme de diffraction de rayon X pour le matériau $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$ est représenté sur la **figure III.2**.

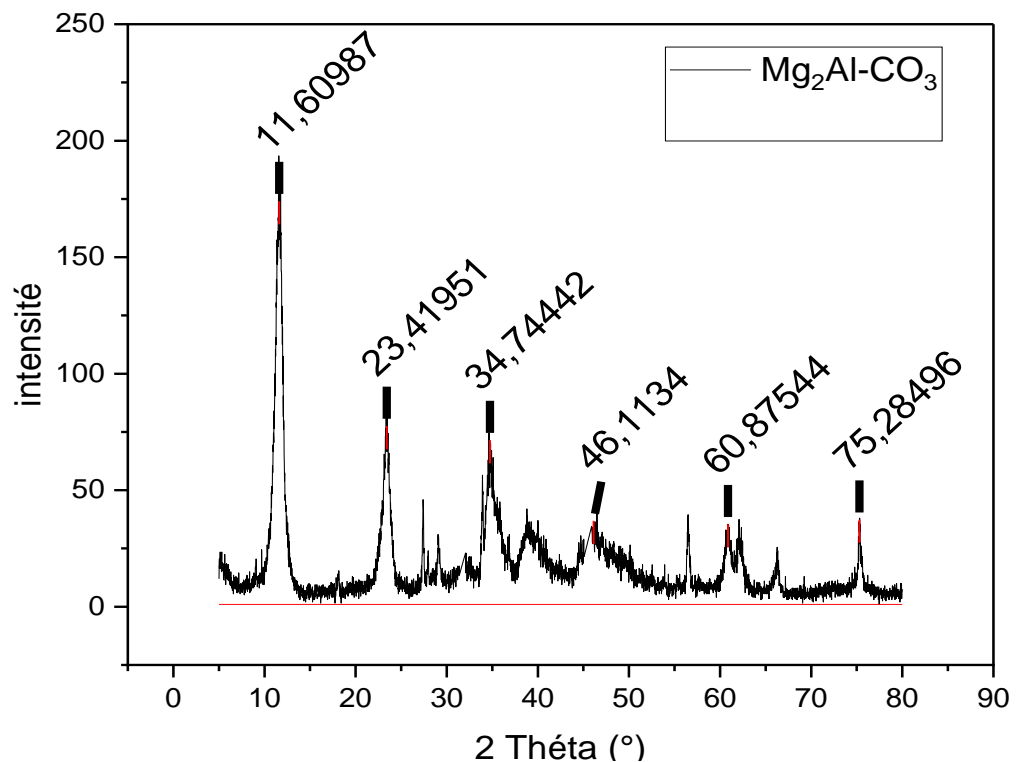


Figure III.2. Diffractogramme des rayons X de la phase carbonatée Mg_2AlCO_3

L'aspect général du diffractogramme aux rayons X de la phase carbonatée Mg_2Al-CO_3 est typique des composés de type hydrocalcite, Le diffractogramme indique, un réseau hexagonal, avec une symétrie rhomboédrique typiquement R-3m. [77]Aucune phase cristallisée de type $Mg(OH)_2 Al(OH)_3$ n'est détectée. En effet, cette caractéristique se manifeste par la présence de pics intenses et symétriques à de faibles valeurs de 2θ , où $2\theta = 11^\circ, 23^\circ$ et 35° sont attribués à la diffraction des plans basaux (003), (006) et (012), tandis que des pics moins intenses et généralement asymétriques apparaissent à des valeurs d'angle plus élevées.

Le **tableau III.1** donne l'indexation des pics de la phase carbonatée Mg_2Al-CO_3 . La première réflexion (003) est caractéristique de l'empilement successif des couches le long de l'axe c.

Le paramètre de maille c peut être calculé assez simplement, car il est égal à $3c'$ (où c' correspond à la somme de l'épaisseur d'une couche de brucite ($4,8 \text{ \AA}$) et du domaine interlamellaire d'environ $2,82 \text{ \AA}$ pour les ions carbonate, soit la distance inter-réticulaire des plans de la famille (003)). Le paramètre de maille c a été calculé à partir de la position du premier pic basal en utilisant la formule $c=3d_{(003)}$.

Le premier pic du doublet à environ $2\theta=60^\circ$ est dû à la diffraction des plans (110). Cette réflexion est indépendante du type d'empilement des couches et est utilisée pour calculer le paramètre de maille a [78]. Le paramètre a correspond à la distance entre les cations voisins au sein d'une couche de type brucite et est défini à partir de la distance réticulaire $d(110)$ ($a=2 \times d(110)$). Ainsi, un changement de cation entraîne une variation du paramètre a (en \AA).

Tableau III.1. Indexation des pics de la phase carbonatée Mg₂Al-CO₃

N°	°2θ	d (Å)	Intensité (cts)
1	11,60987	7,59334	169,0748
2	23,41951	3,83182	72,5673
3	34,74442	2,80350	66,5276
4	46,1134	1,93130	31,8838
5	60,87544	1,52405	30,4270
6	75,28496	1,48357	32,3368

Les valeurs calculées de c et de a pour la phase carbonatée Mg₂Al-CO₃ avec un rapport molaire R=2 sont présentées dans le **tableau III.2**, en accord avec les études antérieures [79].

Tableau III.2. Les paramètres de maille c et a de la phase carbonatée Mg₂Al-CO₃

Phase HDL	c (Å)	a (Å)	d ₍₀₀₃₎
Mg ₂ Al-CO ₃	22,78002	3,0481	7,59334

III.3.2 Caractérisations par Diffraction des Rayons X de la phase calcinée Mg₂Al500

Le diagramme de diffraction des rayons X pour la phase Mg₂-Al-500 calcinée pendant 3 heures à une température de calcination de 500°C est présenté sur la **figure III.3**.

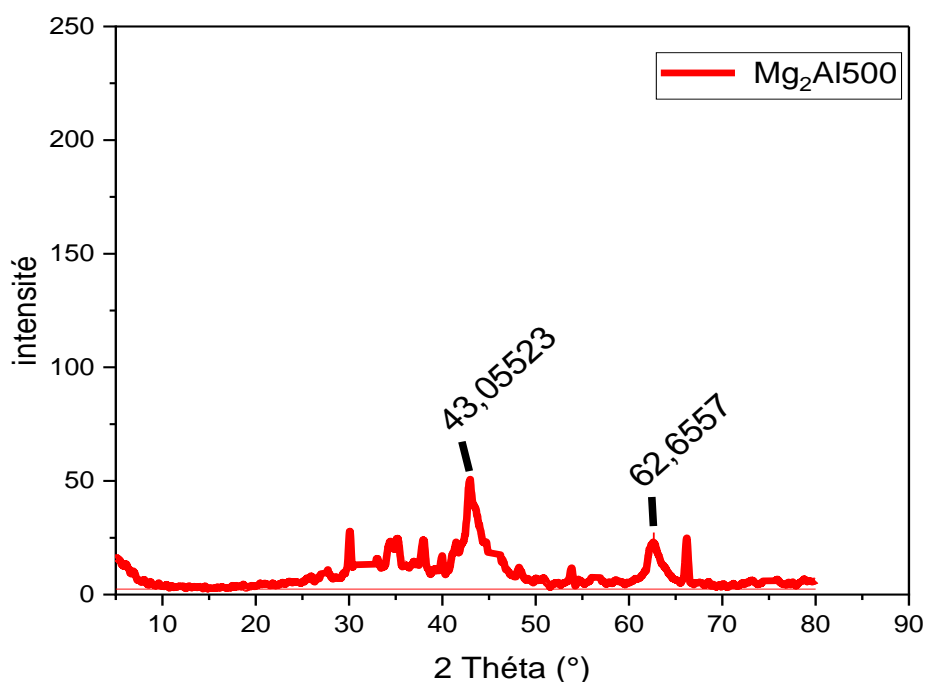


Figure III.3. Diffractogramme des rayons X de la phase calcinée $Mg_2Al-500$

En comparant le diffractogramme des rayons X de la phase calcinée $Mg_2Al-500$ à celui de la phase carbonatée Mg_2Al-CO_3 , on observe clairement la transformation de phase du HDL original. La phase identifiée à travers l'effet de la température est l'oxyde de magnésium (MgO), qui est confirmé par la carte JCPDS 04-0829. La température de calcination a un impact significatif sur notre matériau, entraînant diverses modifications de ses propriétés physiques et chimiques. Selon les décompositions décrites dans la littérature, lorsque le HDL est traité thermiquement à des températures inférieures à $150^\circ C$, les molécules d'eau interlamellaires sont éliminées sans altérer leur structure cristalline. Entre 300 et $500^\circ C$, une déshydroxylation des feuillets se produit, et la décomposition du carbonate provoque l'effondrement de l'arrangement lamellaire. Entre 500 et $600^\circ C$, une solution solide de $Mg(Al)O$ se forme, tandis qu'à des températures supérieures à $600^\circ C$, du MgO libre et du spinelle $MgAl_2O_4$ sont produits.

Cependant, dans les matériaux utilisés dans cette étude, ces processus de décomposition ont été obtenus dans des conditions thermiques plus favorables. Les HDL calcinés sont capables de reconstruire leur structure lamellaire initiale lorsqu'ils sont mis en contact avec des solutions aqueuses contenant l'anion de départ ou un anion différent [80].

Dans notre étude, les larges pics observés sont caractéristiques de composés faiblement cristallisés. Les positions enregistrées à $2\theta = 44$ et 63° correspondent aux principales réflexions des oxydes de magnésium (MgO), sans présence résiduelle de la phase hydrotalcite. De plus, aucune phase contenant de l'aluminium n'a été détectée, ce qui suggère que l'ion Al^{3+} est hautement dispersé et probablement présent sous forme d'un mélange d'oxydes ou de phases amorphes qui ne sont pas détectables par diffraction des rayons X [79].

Tableau III.3. Indexation des pics de la phase calcinée Mg₂Al-500.

N°	2θ	Intensité (cts)	d (Å)
1	43,05523	47,0250141	2,09
2	62,6557	22,794547	1,48

III.3 Caractérisation des phases HDLs par Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

Les différentes phases d'HDL ont été caractérisées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF en utilisant les pastilles de KBr sur un appareil de type Agilent Technology Carry 660 IRTF dans une gamme de fréquences comprises entre 400 et 4000 cm^{-1}

Les spectres IRTF des phases HDLs inorganiques Mg_2Al-CO_3 et $Mg_2Al-500$ sont représentés sur la **figure III.4**

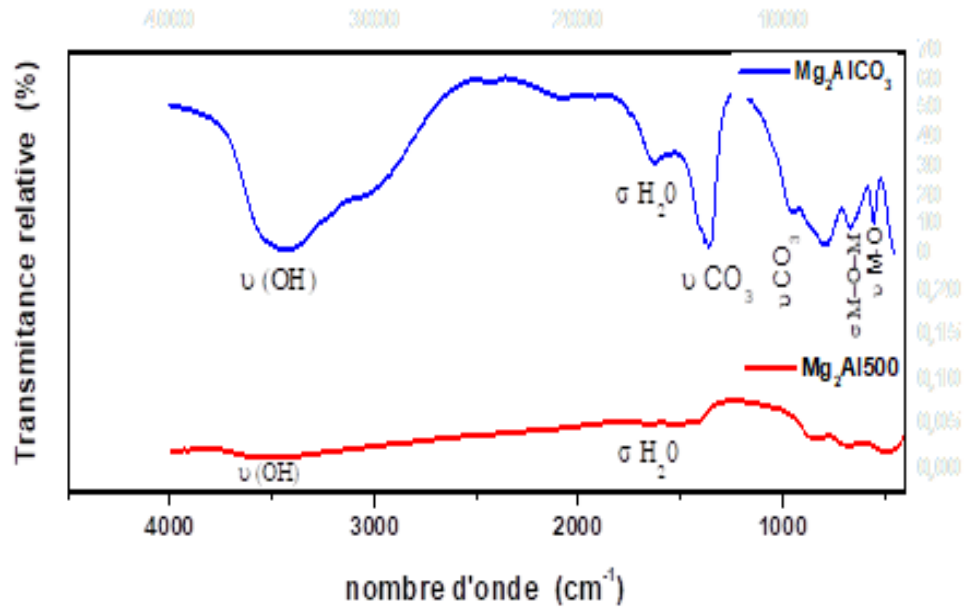


Figure III.4: Spectre IR des hydroxydes double lamellaire inorganiques.

III.3.1 Caractérisation de la phase carbonatée Mg_2Al-CO_3 par TRTF

Les spectres IR représentés sur la **figure III.4** correspondent aux HDL inorganiques Mg_2AlCO_3 et $MgAl500$, sont presque similaires et présentent toutes les bandes caractéristiques des HDL citées par la littérature[81]

Les spectres de la phase carbonatée présente quatre domaines caractéristiques, le domaine entre $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ se trouve une bande caractéristique aux environs de 3400 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles OH existant dans la couche brucitique et des molécules d'eau physisorbée sur l'échantillon de l'espace interfeuillet, une bande faiblement intense entre $1700-1500\text{ cm}^{-1}$ aux environs de 1632 cm^{-1} est due à la vibration de déformation angulaire des molécules d'eau H-O-H intercalées dans l'espace interfeuillet, aux environs de 1300 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} ont retrouvé les bandes de vibrations des anions interlamellaires les carbonates (CO_3^{2-}) aux environs de 1360 cm^{-1} , les bandes qui se trouvent aux faibles fréquences entre 1000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration d'élongation de liaisons M-OH et au mode de vibration de déformation de M-O-M.

III.3.2 Caractérisation de la phase calciné Mg₂Al-500 par TRIF

Le spectre IR de la phase calcinée Mg₂Al500 obtenue après la calcination de la phase Mg₂AlCO₃ pendant 3 heures à 500 °C, on remarque une diminution de la bande large de vibration d'élongation des groupements hydroxyles des molécules d'eau aux environs de 3500 cm⁻¹ ainsi que la disparition de la bande caractéristique des anions carbonates aux environs de 1380 cm⁻¹ et disparition de la bande de vibration de déformation onguulaire des molécules d'eau aux environs de 1640 cm⁻¹, les bandes aux environs de 800-400 cm⁻¹ correspondent aux vibrations des oxydes mixtes.

III.4 Application des HDLs à l'adsorption des colorants

Dans cette partie nous présenterons les résultats de l'adsorption du colorant MO sur les hydroxydes doubles lamellaires inorganiques Mg₂-Al-CO₃ et la phase calcinée Mg₂Al500.

Plusieurs paramètres ont été étudiés dont:

- L'effet du pH.
- L'effet de temps.
- Les Isothermes d'adsorption des colorants.

Avant d'examiner ces paramètres, nous avons d'abord réalisé une courbe d'étalonnage pour pouvoir déterminer la quantité du colorant adsorbée.

III.4.1 Présentation du colorant

Le méthylorange(MO)ouE-4-((4-(diméthylammino)phényl)diazenyl)benzènesulfonate de sodium en nomination UICPA de formule brute C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, de masse molaire 327,33 g/mol et de longueur d'onde λ_{max} de 463 nm dont le spectre UV-Visible est représenté sur la figure III-6, c'est un colorant anionique azoïque utilisé dans l'industrie du textile [82], La structure est représentée sur la **figure III.5**.

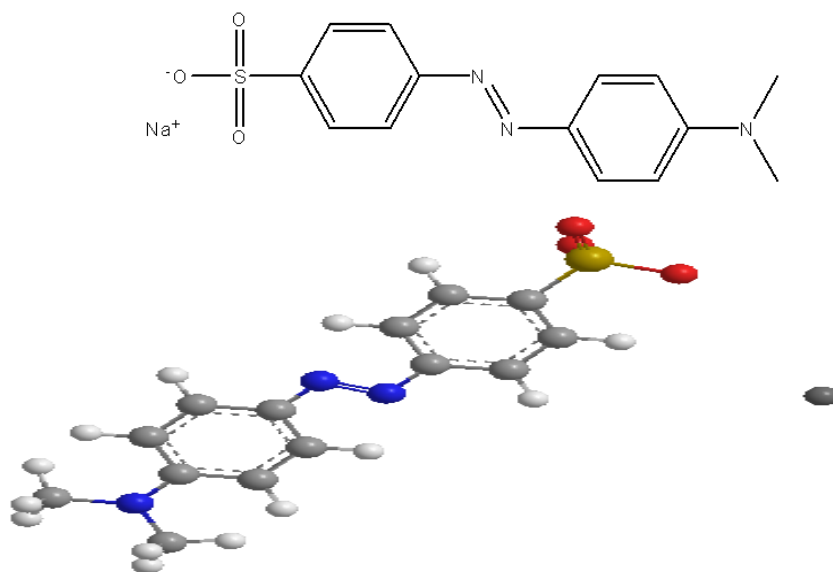


Figure III.5 : Structure 2D et 3D du colorant méthylorange [82]

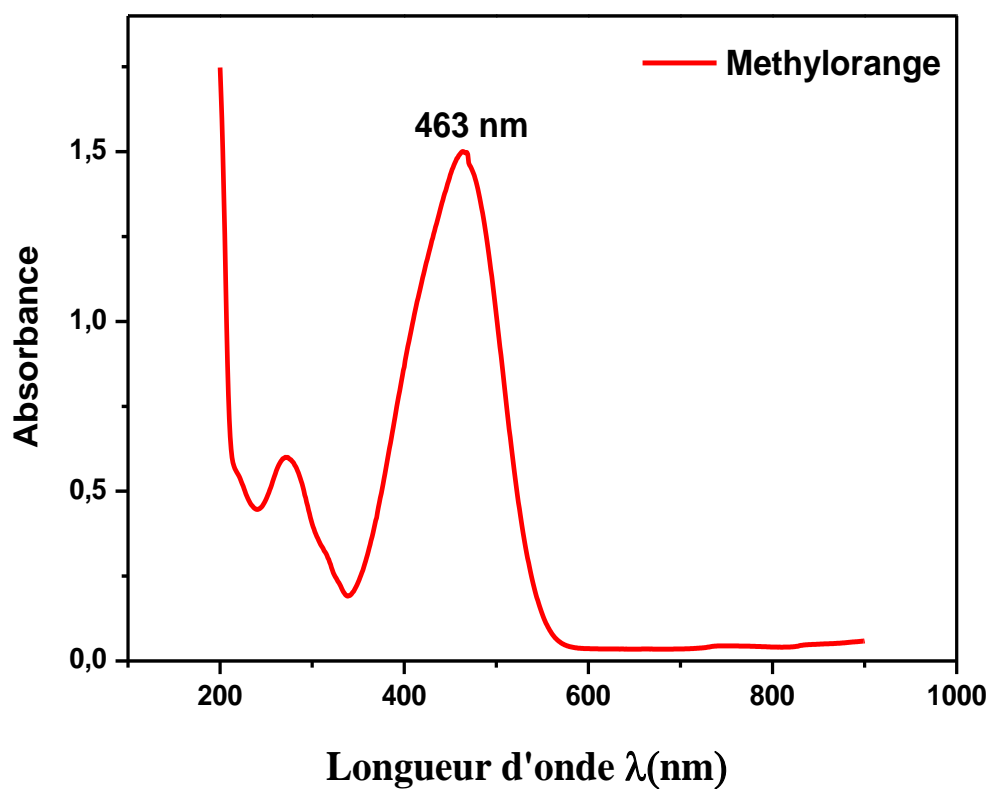


Figure III.6. Spectre UV-Visible du méthylorange

III.4.2. Préparation des solutions

La solution mère du colorant Méthylorange (MO) a été préparée à une concentration de 0,5 g/L par dissolution dans de l'eau distillée. Les solutions filles ont été préparées par dilution successive jusqu'aux concentrations désirées pour la réalisation de la courbe d'étalonnage.

III.4.3. La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été obtenue en mesurant la densité optique (DO) à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible. Ces mesures ont été effectuées en fonction des concentrations des solutions de colorant (méthylorange). Les concentrations varient entre 5 et 15mg/L suivant la Loi de Beer-Lambert.

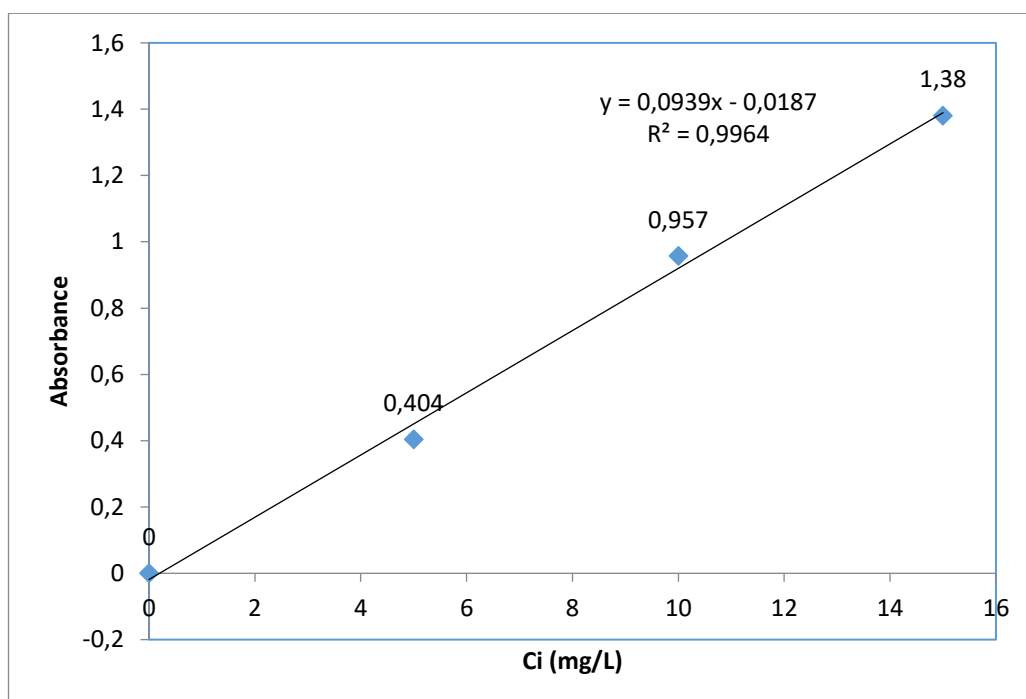


Figure III.7. Courbe d'étalonnage du Méthylorange.

III.4.4. Spectroscopie UV-visible

Le spectrophotomètre UV-visible est un instrument largement utilisé en laboratoire pour l'analyse des composés dans les régions ultraviolet (UV) et visible (VIS) du spectre électromagnétique. Il est utilisé pour étudier les transitions électroniques et déterminer la longueur d'onde et l'absorbance maximale des composés. Grâce à l'information d'absorbance obtenue, il est possible d'utiliser une relation bien connue appelée la Loi de Beer-Lambert pour quantifier la concentration des composés

$$A = \epsilon l C$$

Eq-1

Où:

A: absorbance.

ϵ : coefficient d'extinction molaire.

l: longueur du trajet

C: concentration

Toutes les concentrations de cette étude ont été mesurées à l'aide de la spectrométrie d'absorption UV-visible à la longueur d'onde spécifique au colorant MO qui est de $\lambda = 463 \text{ nm}$.

III.4.4.1 La loi de BEER-LAMBERT:

La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est la loi de BEER-LAMBERT

$$I = I_0 e^{-\epsilon C l}$$

I: intensité du faisceau émergent.

I_0 : intensité du faisceau incident.

C: concentration de la substance à analyser.

ϵ : coefficient d'extinction moléculaire de la substance absorbante.

l: épaisseur de la cuve.

III.4.5. Effet du pH

L'influence du pH initial sur l'adsorption du méthylorange par $Mg_2-Al-CO_3$ et $Mg_2-Al-500$ a été étudiée à différents pH 4-6-8-10 et 12. Une masse de 25 mg de Mg_2AlCO_3 et Mg_2Al500 a été placée dans chaque solution à 25°C avec une concentration initiale de 500 mg/L, après 24 h d'agitation, les échantillons ont été filtrés. La quantité adsorbée à l'équilibre est déterminée par UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda=463nm$. Les résultats sont présentés sur les figures (III.8 et III.9) pour $Mg_2-Al-500$ et $Mg_2-Al-CO_3$ respectivement. D'après les résultats illustrés sur la figure III.8, il est observé que l'adsorption du méthylorange est plus élevée lorsque le pH est égal à 4 et 8 pour la phase calcinée, ce qui indique que le colorant maintient sa forme anionique, dans le cas du Mg_2AlCO_3 (figure III.9) l'adsorption est élevée au pH=4, ceci peut être expliqué par la libération des anions carbonates sous forme de CO_2 , ce qui crée davantage de sites d'adsorption disponibles pour le colorant.

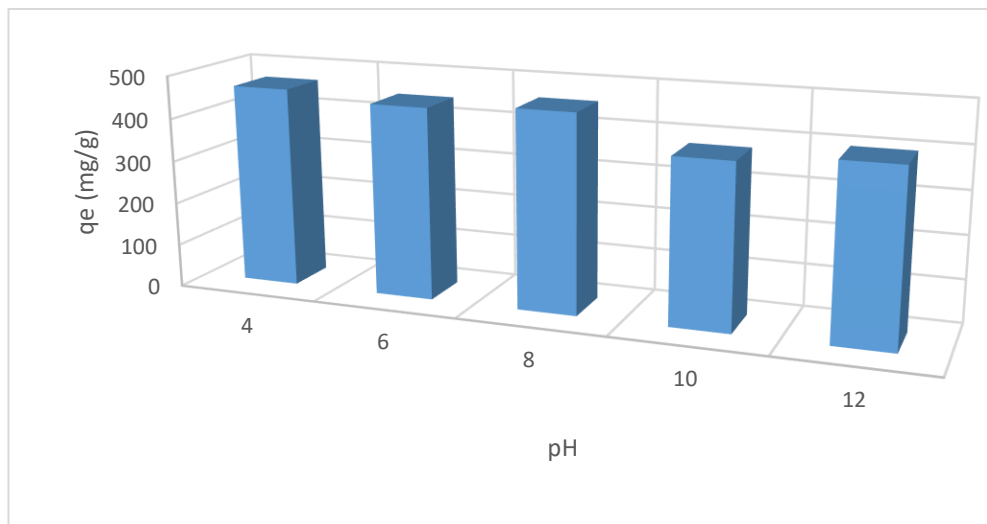


Figure III.8. Effet du pH sur l'adsorption du méthyl orange sur $Mg_2-Al-500$

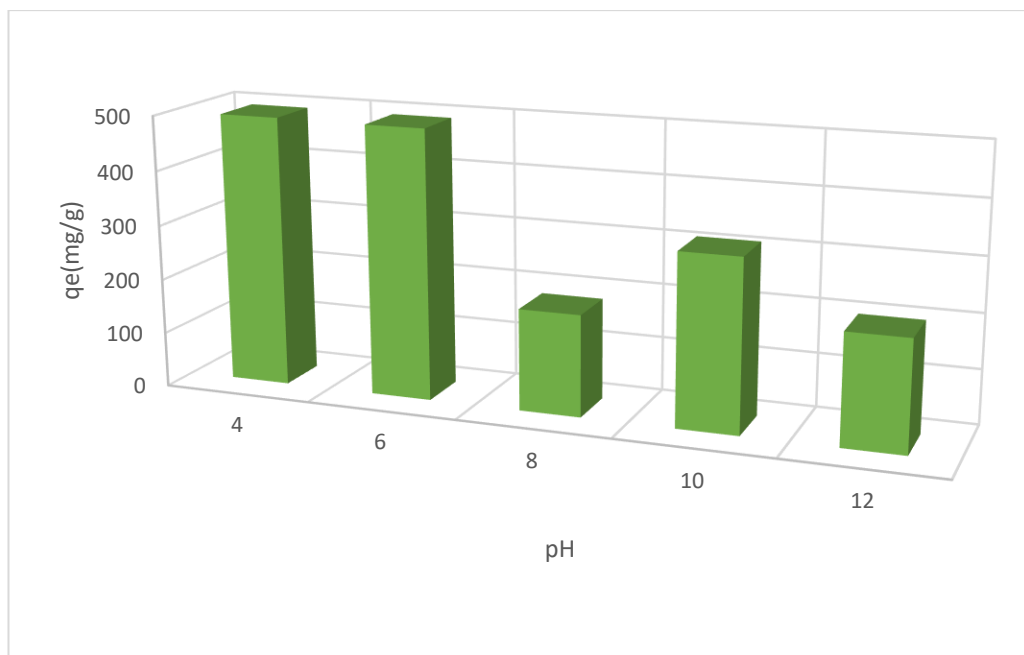


Figure III.9. Effet du pH sur l'adsorption du méthyl orange sur $Mg_2-Al-CO_3$

III.4.6. Effet de temps ou cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'un des paramètres les plus importants pour évaluer l'efficacité d'un matériau. Nous avons réalisé des études de cinétique d'adsorption pour connaître le temps d'équilibre et les modèles cinétique d'adsorption pour le méthylorange (MO).

L'étude a été faite à $25^{\circ}C$ avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Des suspensions de 25 mg de Mg_2AlCO_3 et $Mg_2Al_5O_{10}$ ont été introduites dans 25 ml de solution du colorant méthylorange et agitées à différents temps allant de 5 minutes à 24 heure avec une concentration initiale de $C_0 = 500$ mg/L (1.52mmol/L). Les solutions sont filtrées ensuite la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est dosée à $\lambda=463nm$. Cette concentration a été mesurée par spectrophotométrie visible par le spectrophotomètre UV-visible de marque PerkinElmer à 463nm. Les quantités adsorbées ont été déterminées à partir de la formule suivante :

$$q_t = (C_i - C_t) * V / m \quad \text{Eq(III.1)}$$

Avec:

C_i: la concentration initiale en colorant.

C_t: la concentration résiduelle à l'instant t.

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

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

Les courbes cinétiques sont représentées sur la figure (III.10). D'après la figure (III.10) représentant la quantité du colorant méthylorange adsorbé sur l'hydroxyde double lamellaire inorganique Mg₂AlCO₃ en fonction du temps variant de 5 à 1440 minutes, l'équilibre est atteint après 25min avec une quantité d'adsorption à l'équilibre de q_e= 133 mg/g soit (0.4 mmol/g), tandis que pour la phase calcinée Mg₂Al500 l'équilibre n'est atteint qu'après 4 heures de contact avec une quantité adsorbée à l'équilibre de q_e= 496 mg/g soit (1.51 mmol/g)

La différence entre le temps d'équilibre atteint par les HDL Mg₂AlCO₃ et le Mg₂Al500 pourrait être expliqué par le fait que l'adsorption par Mg₂AlCO₃ s'effectue par un échange anionique tandis que l'adsorption par le Mg₂Al500, elle s'effectue sur la surface grâce au phénomène de reconstruction (effet mémoire) [83].

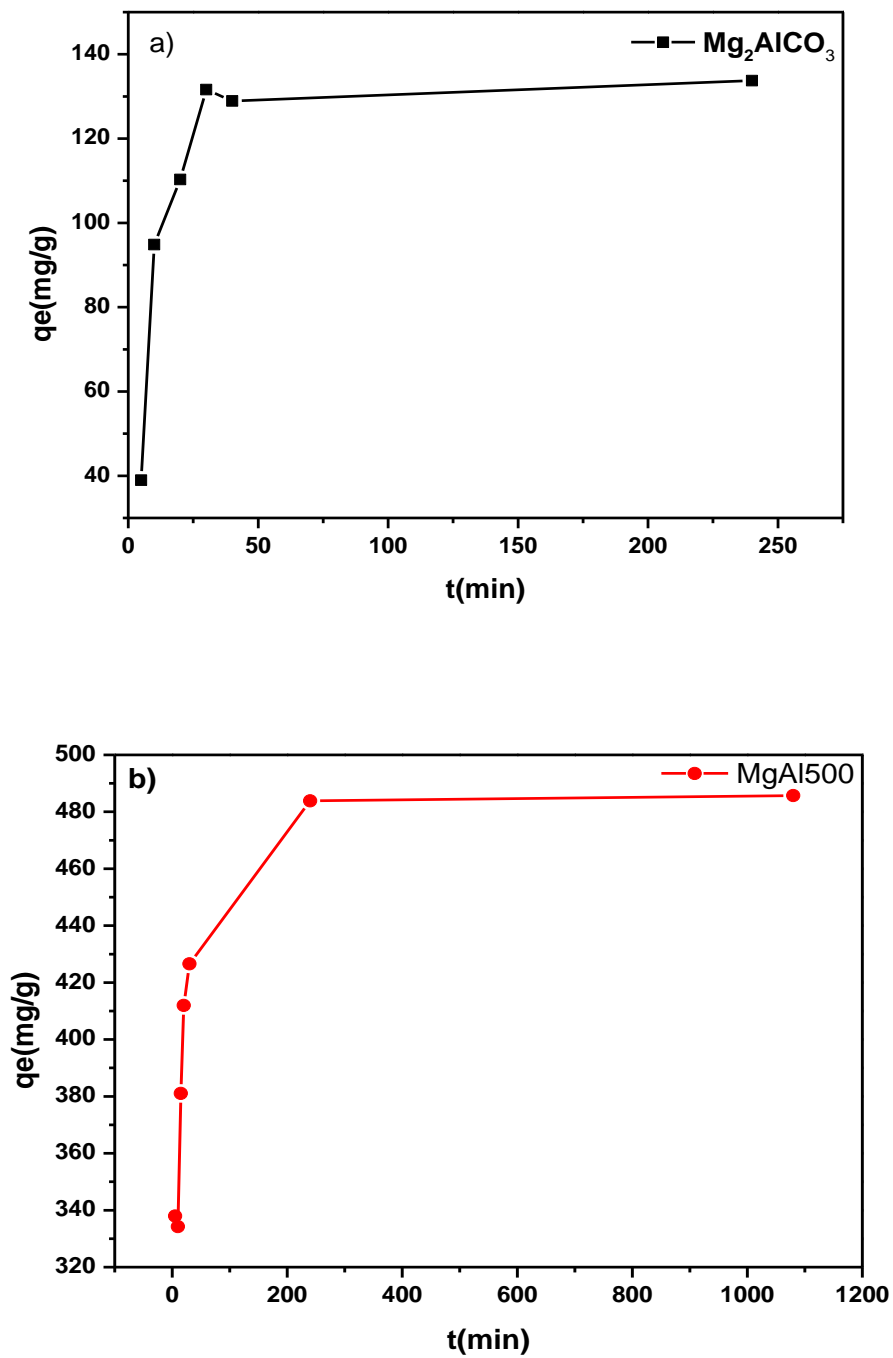


Figure III.10. Cinétique d'adsorption du méthylorange par les hydroxydes double lamellaires.

III.4.7 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Dans le but de savoir le comportement de la cinétique d'adsorption du colorant différents modèles ont été utilisés dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire.

III.4.7.1: Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre suit l'équation suivante (Eq IV.2)

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \dots \text{Eq(IV. 2)}$$

Où

K_1 : constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1});

t : temps de contact (min);

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) à la saturation de monocouche ;

q_t : quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t ;

III.4.7.2 Le modèle cinétique pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre est représenté par l'équation (Eq III.3)

$$t/q_t = 1/(K_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \dots \text{Eq(III.3)}$$

Où

q_e et q_t représente la quantité d'adsorption respectivement à l'équilibre et au temps t

K_2 : constante des vitesses du second ordre [$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$]

III.4.7.3 Le modèle cinétique d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0)$$

Où

α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g.min),

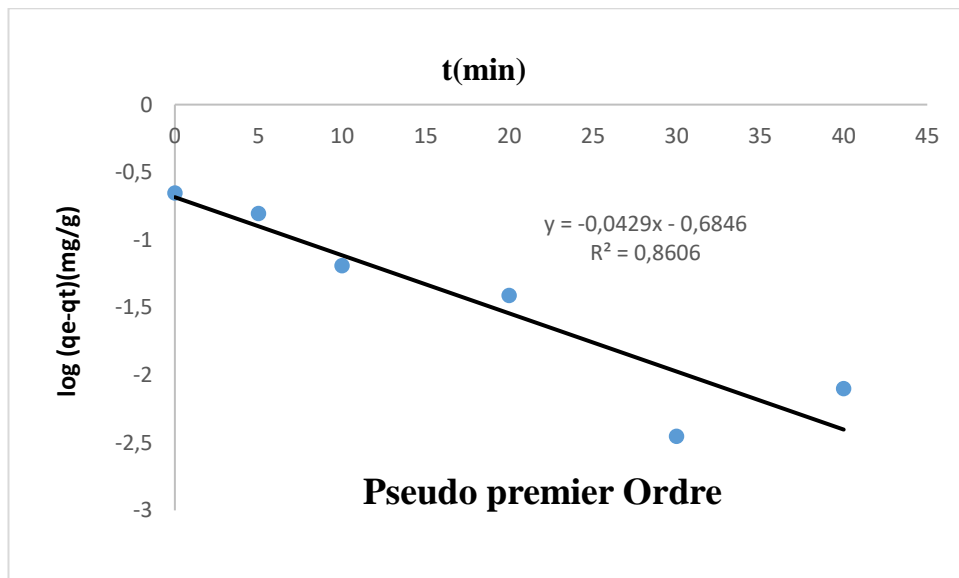
$t_0 = 1/(\alpha\beta)$ en min.

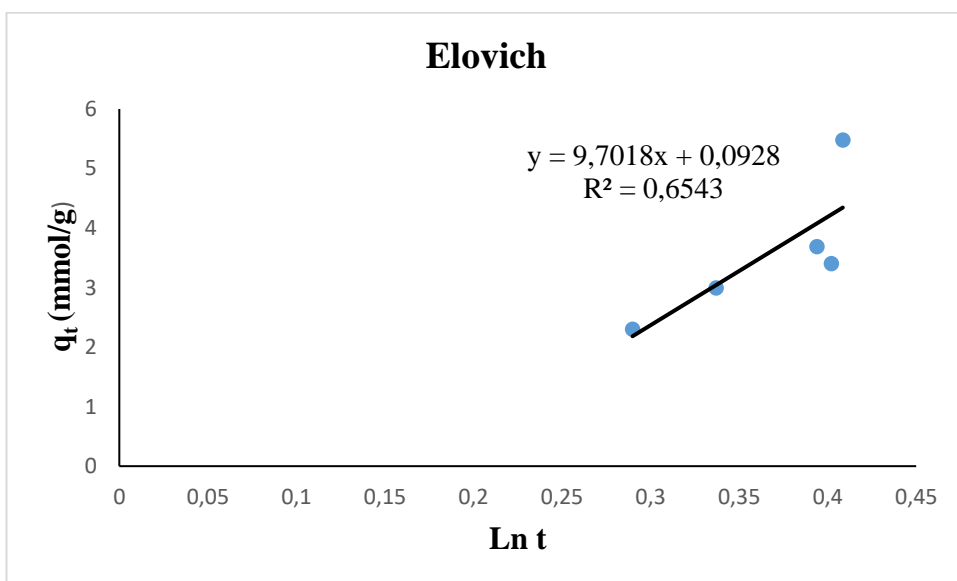
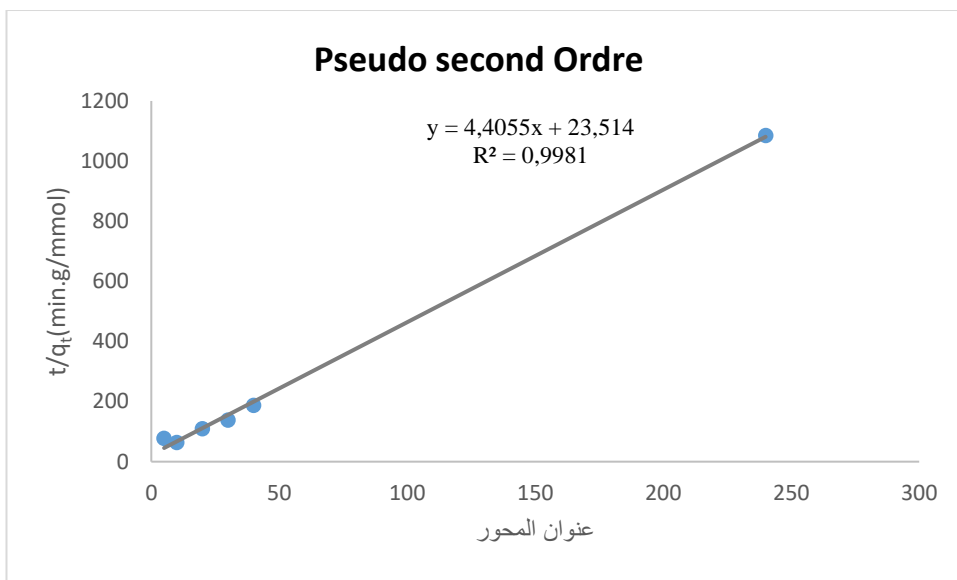
β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en(g/mg).

Sa forme linéaire est donnée par la relation:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

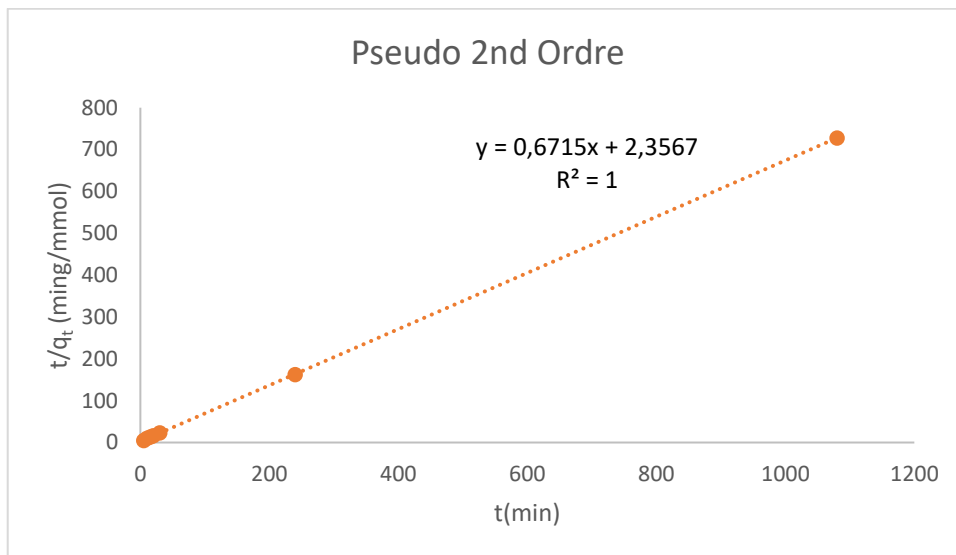
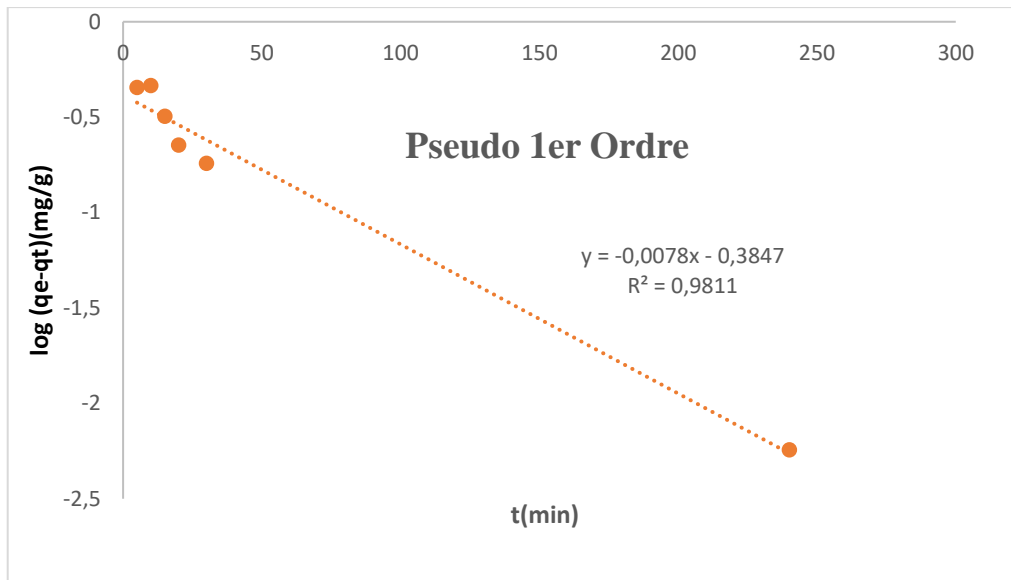
- **Modélisation des cinétiques d'adsorption de Mg₂-Al-CO₃**

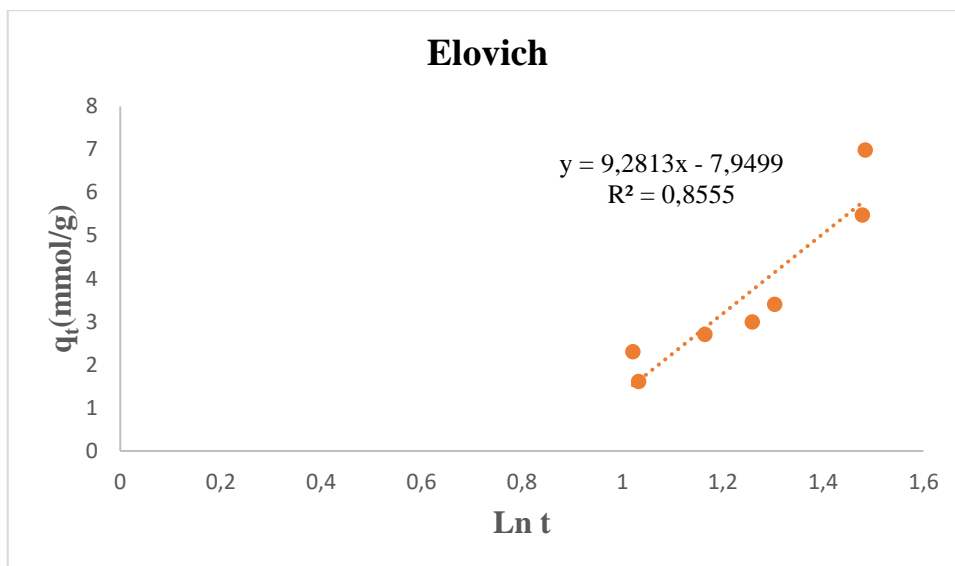




Figures III.11: Modélisation de la cinétique d'adsorption du MO sur Mg₂-Al-CO₃

- **Modélisation des cinétiques d'adsorption de Mg₂-Al-500**





Figures III.12: Modélisation de la cinétique d'adsorption du MO sur Mg₂-Al-500

Les paramètres cinétiques de tous les modèles sont représentés sur le tableau III.3 du colorant méthylorange sur les différents adsorbants Mg₂-Al-CO₃ et Mg₂-Al-500, les courbes des modélisations cinétique sont représentées sur les fig III.11 et III.12 pour les phases Mg₂-Al-CO₃ et Mg₂-Al-500 respectivement. D'après les résultats nous remarquons que les cinétiques d'adsorption suivent le modèle du pseudo second ordre cela est dû aux valeurs du coefficient de corrélation (R²) élevées par rapport aux autres modèles ainsi que les valeurs du q_e théoriques déterminées par ce modèle qui sont proches des valeurs de q_e expérimentales,

l'application du modèle du pseudo second ordre révèle que la chimisorption peut être l'étape limitante de cette adsorption.

Tableau III.4: Les paramètres des modèles cinétiques du colorant MO.

Adsorbants	q _e Exp (mmol/g)	Pseudo-1 ^{er} Ordre			Pseudo-2 nd Ordre			Elovich		
		k1 min ⁻¹	q _e (mmol/g)	R ²	k2 (g/mmol·min)	q _e (mmol/g)	R ²	α	β	R ²
Mg ₂ AlCO ₃	0,4068	0,097	0.504	0.8606	0,825	0,2269	0,998	1.896	0,103	0,654
Mg ₂ Al500	1.484	0,885	0.992	0,9811	0.191	1.489	1	1.93	0,1077	0,855

III.4.8. Les Isothermes d'adsorption des colorants

Les isothermes d'adsorption ont été effectuées à 25 °C, afin de déterminer le taux d'adsorption du colorant méthylorange sur le matériau synthétisé et sa phase calcinée. L'adsorption du colorants par les matériaux inorganiques MgAlCO₃ et Mg-Al-500 a été déterminée en dispersant par agitation magnétique une quantité d'argile de 1g/L dans des béchers de 25ml contenant des solutions du colorant a étudié de concentrations variant de 50mg/L à 1000mg/L (0.152mmol/L à 3.055 mmol/L) et au pH de la solution ; les suspensions ont été agitées durant 24heures et puis filtrées et diluées Pelon le cas . Les surnageant ont été ensuite dosés à λ=463 nm. Les quantités de colorant retenues par unité de poids de solide (q_e en mg/g) sont déduite par la formule :

$$q_e = (c_i - c_e) \frac{V}{m}$$

Avec

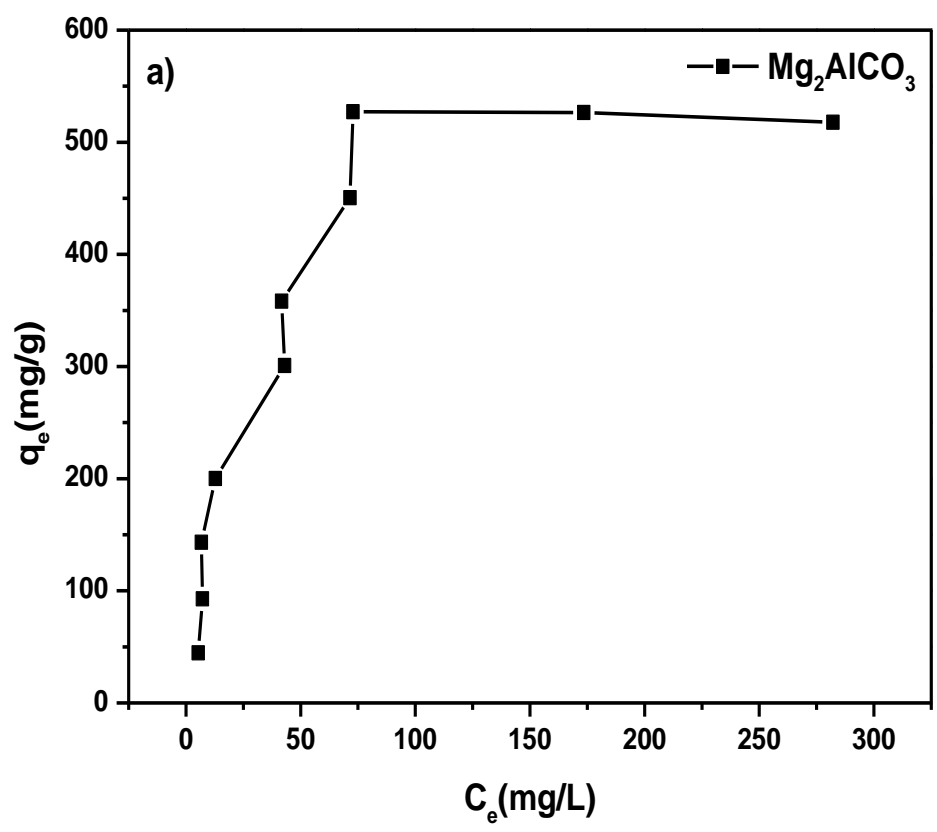
C_i : la concentration initiale en colorant en (mg/L).

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

M : la masse de l'adsorbant en (g).

V : le volume de la solution en (L).

Les courbes d'isothermes d'adsorption du colorant méthylorange sont présentées sur la figure III.13. Les figures III.13 a et b représentent l'adsorption du colorant sur l'HDL inorganique Mg_2AlCO_3 et Mg_2Al500 respectivement. Les isothermes sont de type H selon la classification de Gille pour Mg_2Al500 et de type L pour Mg_2AlCO_3 . D'après ces figure il a été observé que la quantité optimale observée à l'équilibre pour les HDLs est de (528.33 mg/g soit 1.61mg/g) atteinte par Mg_2AlCO_3 cette forte adsorption est due à la grande affinité des anions carbonates aux sites interlamellaires, tandis que pour Mg_2Al500 elle est de (674.23 mg/g soit 2,06mg/g). Nous remarquons que la capacité d'adsorption des matériaux calciné est approximativement plus élevée que celle de la phase carbonatée. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique du matériau calciné.



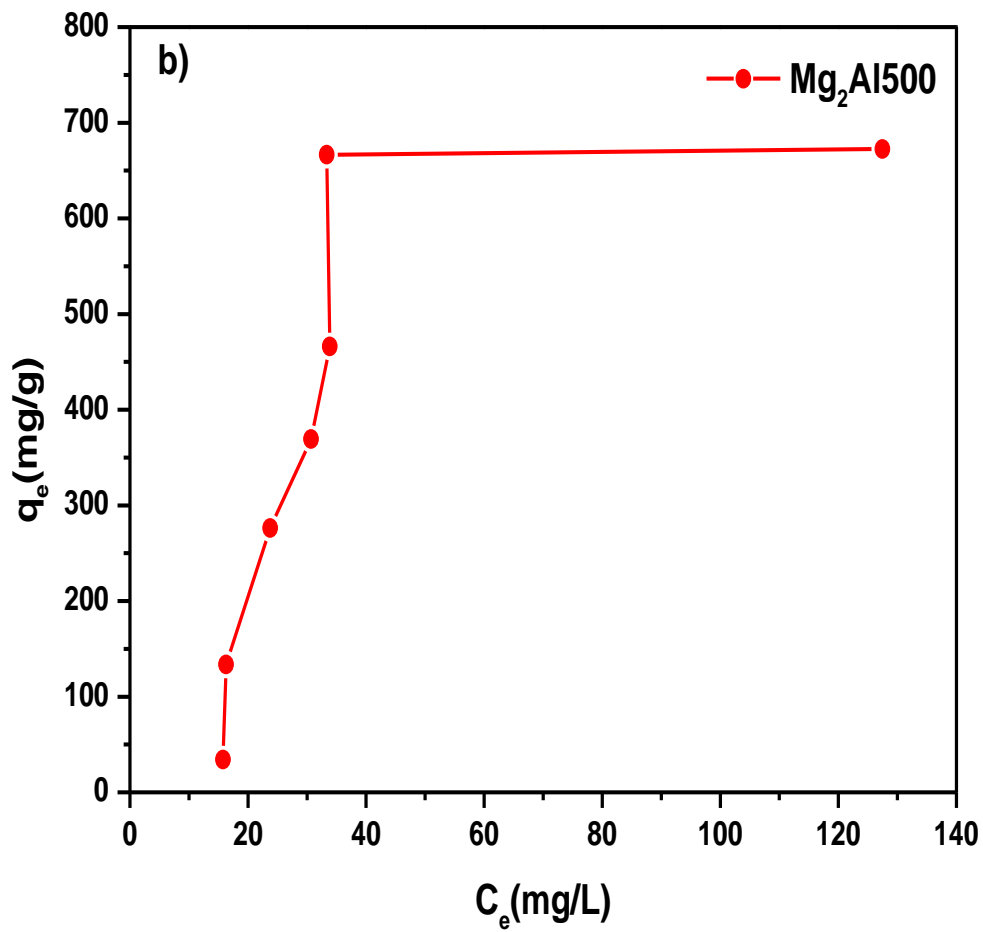


Figure III.13. Isotherme d'adsorption du méthyl orange sur les hydroxydes double lamellaires.

III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les équilibres d'adsorption expérimentaux des colorants par les HDLs ont été analysés en utilisant les différents modèles d'adsorption les plus fréquents Langmuir et Freundlich.

- **Modèle de Freundlich**

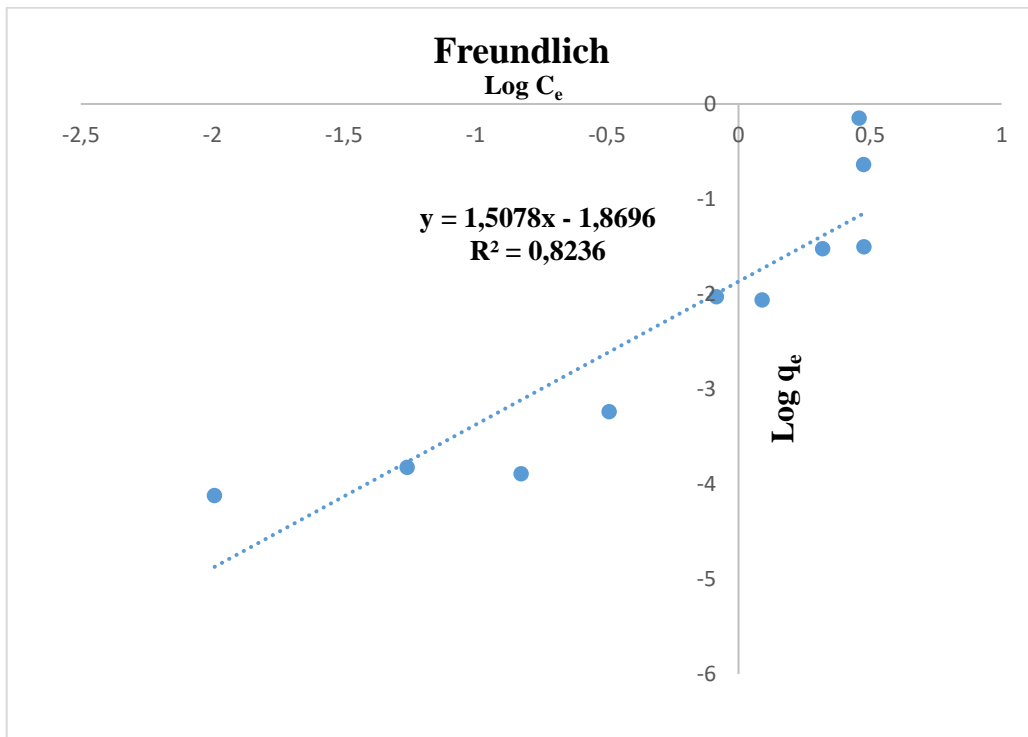


Figure III. 14: Modèle de Freundlich de l'adsorption du colorant MO sur $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$

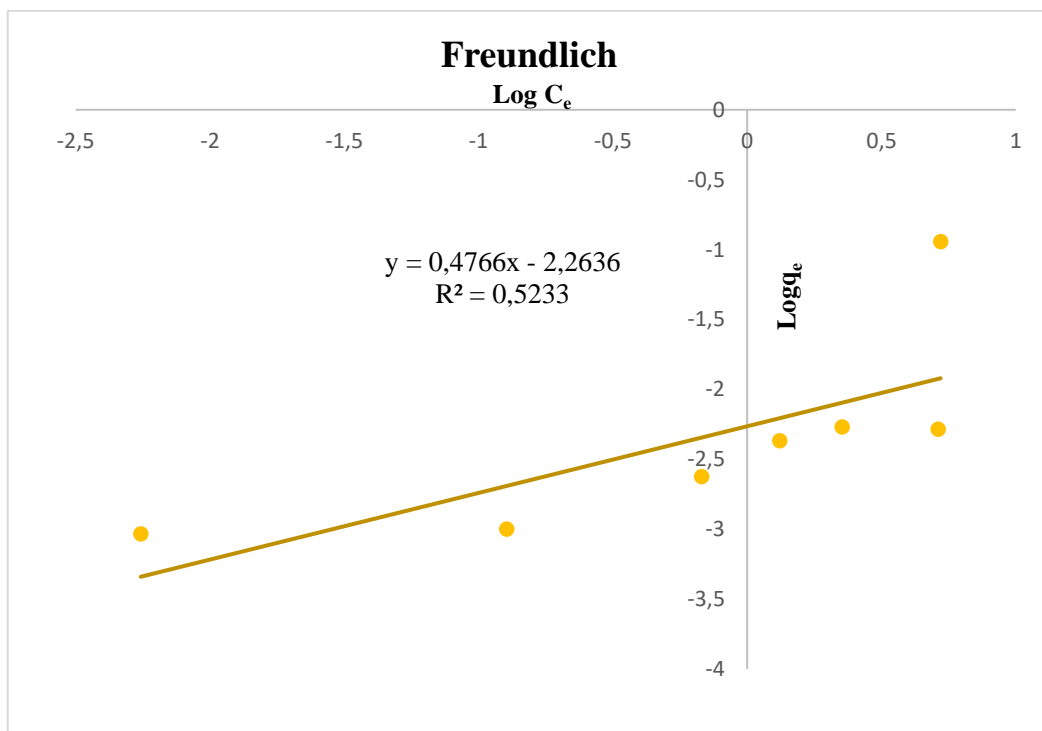


Figure III.15: Modèle de Freundlich de l'adsorption du colorant MO sur $\text{Mg}_2\text{-Al-500}$

- **Modèle de Langmuir**

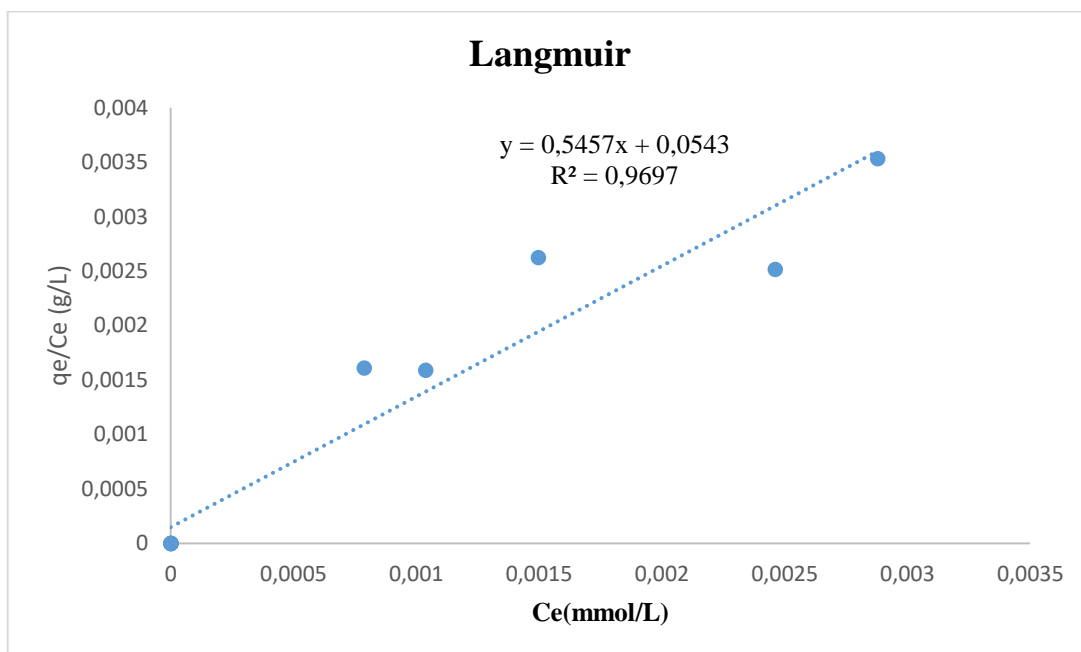


Figure III.16: Modèle de Langmuir de l'adsorption du colorant MO sur Mg₂-Al-CO₃

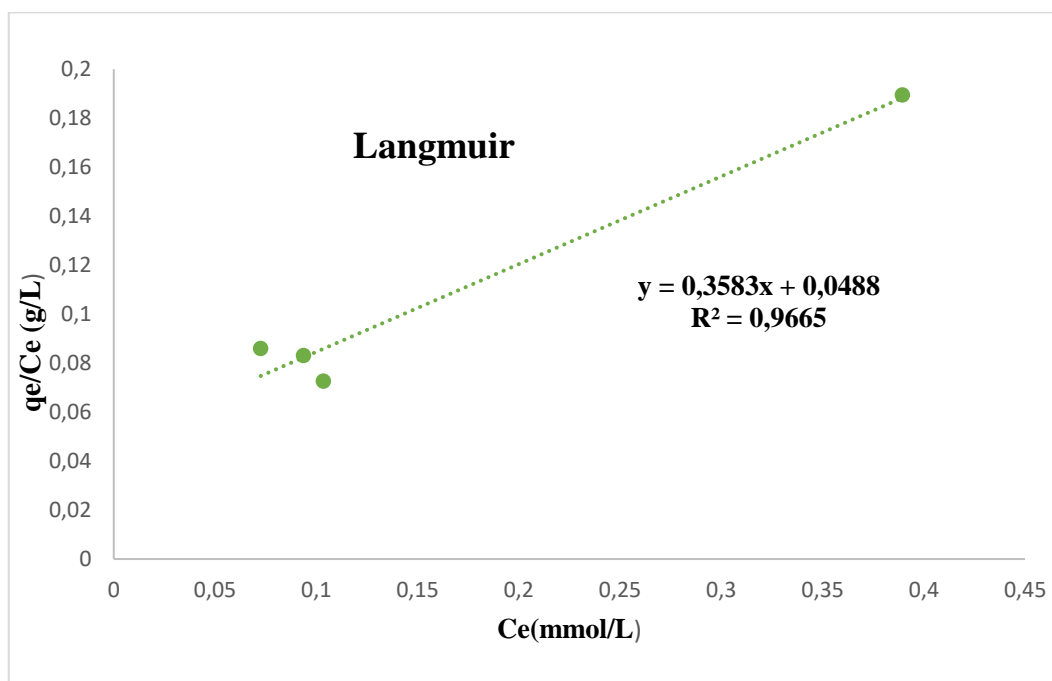


Figure III.17: Modèle de Langmuir de l'adsorption du colorant MO sur Mg₂-Al-500

Tableau III.5: Les paramètres de modélisations de Freundlich et Langmuir

Adsorbants	Langmuir				Freundlich			Q _{max}
	Q _{max} Exp	Q _m (mmol. g ⁻¹)	K _L	R ²	n _f	K _f	R ²	
Mg ₂ AlCO ₃	1.61	1.8325	10.049	0,9697	1.507	0,154	0,823	1.613
Mg ₂ Al500	2.04	2.7909	7.342	0.966	0,476	0.103	0,523	2.48

Nous remarquons d'après les résultats obtenus représentés sur le tableau III.5 que les isothermes suivent le modèle de Langmuir qui décrit une adsorption homogène, comme l'indique les valeurs de R² obtenues et les valeurs de q_e théoriques qui sont un peu proches des valeurs expérimentales mais qui restent plus grandes montrant que les sites d'adsorption ne sont pas tous accessibles mais restent des sites inaccessibles relatifs à la porosité interne ou fermée, alors que l'application du modèle de Freundlich ne permet pas d'avoir des résultats d'affinement satisfaisant sur toutes les phases, les figures des modélisations d'isotherme sont présentées sur les figures III.16 et III.17.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail concerne l'immobilisation de molécules de colorant dans des hydroxydes double lamellaires après leur structuration en milieu confiné. La méthode la plus utilisée pour préparer les hydroxydes doubles lamellaires est la coprecipitation. L'intérêt de la structuration des phases HDL a été mis en évidence lors de l'adsorption des colorants organiques. Les résultats obtenus permettent de conclure que les HDL de type $Mg_2Al_5O_{10}$ présentent des propriétés d'adsorption très élevées pour l'élimination du colorant de l'eau. Les isothermes d'adsorption du méthylorange sur $Mg_2Al_5O_{10}$ ont montré que la capacité d'adsorption augmente de façon accrue avec la densité de charge de la couche. Les isothermes d'adsorption peuvent être modélisées selon le modèle Langmuir. La combinaison des techniques de caractérisation DRX, IRTF et UV-VIS montre que :

- ✓ Les phases HDLs obtenues ont une structure hexagonale de symétrie rhomboédrique $R-3m$
- ✓ L'adsorption du méthylorange se produit par une réaction d'échange d'anions sur la phase $Mg_2Al_5O_{10}$ et par reconstruction grâce à l'effet mémoire sur les dérivées calcinées de la phase carbonate.
- ✓ L'IR montre que les phases obtenues sont bien des Hydroxydes double Lamellaires grâce aux bandes caractéristiques retrouvées
- ✓ L'étude cinétique a montré la rapidité de la rétention du méthylorange sur la phase carbonatée par rapport à la phase calcinée grâce à l'échange anionique.
- ✓ Les valeurs de la capacité d'adsorption du colorant méthylorange sont nettement plus élevées pour la phase calcinée que pour la phase carbonatée.
- ✓ Le modèle du Pseudo second ordre est le plus approprié à la cinétique d'adsorption pour les deux phases
- ✓ Le modèle de Langmuir est le plus approprié pour les deux phases ce qui explique une adsorption homogène.

Références bibliographiques

- [1] V. K. Gupta, "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 8, pp. 2313–2342, 2009.
- [2] BENAMRAOUI Faouzia, "Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture," *Magister*, p. 103, 2014, [Online]. Available: <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/473>
- [3] S. Rangabhashiyam, N. Anu, and N. Selvaraju, "Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 629–641, 2013.
- [4] M. J. Ahmed and S. K. Theydan, "Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons (vol 317, pg 9, 2012)," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 318, p. 115, 2012.
- [5] K. Abdellaoui, I. Pavlovic, M. Bouhent, A. Benhamou, and C. Barriga, "A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides," *Appl. Clay Sci.*, vol. 143, pp. 142–150, 2017, doi: 10.1016/j.clay.2017.03.019.
- [6] T. Mabrouka and K. Samah, "Elimination du colorant (Méthyl orange) Par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)," echahid hamma lakhdar- el-oued, 2018.
- [7] B. Grégoire, "Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire." Université de Lorraine, 2012.
- [8] A. HIRI, K. LITIM, and G. RADJI, "Elaboration, caractérisation et application des hydroxydes doubles lamellaires dans la dégradation du phénol." Université Ahmed Draïa-Adrar, 2019.
- [9] C. Frondel, "Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjogrenite groups," *Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 295–315, 1941.
- [10] M. C. Gastuche, G. Brown, and M. M. Mortland, "Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialysed systems," *Clay Miner.*, vol. 7, no. 2, pp. 177–192, 1967.
- [11] P. Loïc and B. Jacques, "Piégeage du Cr VI par les boues d ' hydroxydes

- polymétalliques Résumé Résultats expérimentaux et discussion,” no. March, pp. 28–31, 2010.
- [12] F. OUAHAB and A. BAHMI, “Application biologique d’un matériau hybride Présenté,” 2020, [Online]. Available: <https://dspace.univ-adrar.edu.dz/jspui/handle/123456789/4635>
- [13] M. I. Burrueco, M. Mora, C. Jiménez-Sanchidrián, and J. R. Ruiz, “Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate organic anions,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1034, pp. 38–42, 2013.
- [14] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, and T. Park, “Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 36, no. 1–3, pp. 122–132, 2007.
- [15] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, and J.-P. Besse, “Delamination and restacking of layered double hydroxides Basis of a presentation given at Materials Discussion No. 3, 26–29 September, 2000, University of Cambridge, UK.,” *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 1, pp. 105–112, 2001.
- [16] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, and J. P. Besse, “Preparation of a new stable hybrid material by chloride–2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide,” *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 4, pp. 1007–1011, 2000.
- [17] M. Mersellem, “Synthèse et caractérisation des Hydroxydes Double Lamellaire (HDL) et application au transfert de biomolécules,” 2014.
- [18] L. Indira, M. Dixit, and P. V. Kamath, “Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations,” *J. Power Sources*, vol. 52, no. 1, pp. 93–97, 1994.
- [19] L. Indira and P. V. Kamath, “Electrogeneration of base by cathodic reduction of anions: novel one-step route to unary and layered double hydroxides (LDHs),” *J. Mater. Chem.*, vol. 4, no. 9, pp. 1487–1490, 1994, doi: 10.1039/JM9940401487.
- [20] B. Ballarin, M. Berrettoni, I. Carpani, E. Scavetta, and D. Tonelli, “Electrodes modified with an electrosynthesised Ni/Al hydrotalcite as amperometric sensors in flow systems,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 538, no. 1–2, pp. 219–224, 2005.
- [21] E. Scavetta, B. Ballarin, M. Gazzano, and D. Tonelli, “Electrochemical behaviour of thin films of Co/Al layered double hydroxide prepared by electrodeposition,”

- Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 3, pp. 1027–1033, 2009.
- [22] M. S. Yarger, E. M. P. Steinmiller, and K.-S. Choi, “Electrochemical synthesis of Zn–Al layered double hydroxide (LDH) films,” *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 13, pp. 5859–5865, 2008.
- [23] J. Ding *et al.*, “Synthesis and textural evolution of mesoporous Si₃N₄ aerogel with high specific surface area and excellent thermal insulation property via the urea assisted sol-gel technique,” *Chem. Eng. J.*, vol. 382, p. 122880, 2020.
- [24] J. Prince, A. Montoya, G. Ferrat, and J. S. Valente, “Proposed general sol–gel method to prepare multimetallic layered double hydroxides: synthesis, characterization, and envisaged application,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 5826–5835, 2009.
- [25] J. Roelofs, D. J. Lensveld, A. J. Van Dillen, and K. P. De Jong, “On the structure of activated hydrotalcites as solid base catalysts for liquid-phase aldol condensation,” *J. Catal.*, vol. 203, no. 1, pp. 184–191, 2001.
- [26] N. Drici, “caractérisation et propriétés Nawal Drici To cite this version : HAL Id : tel-01488539 Présenté par M me SETTI née DRICI NAWAL Pour l ’ obtention du diplôme de Doctorat en Sciences en Chimie,” 2017.
- [27] S. KHOBZAOUI, “Caractérisation et Etude des Propriétés Physiques des Composites BentoniteAcrylamide [BCAM].” 17-11-2022, 2022.
- [28] K. G. Satyanarayana, *Clay surfaces: fundamentals and applications*. Elsevier, 2004.
- [29] L. Desigaux *et al.*, “Self-assembly and characterization of layered double hydroxide/DNA hybrids,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 2, pp. 199–204, 2006.
- [30] C. Mousty and V. Prévot, “Hybrid and biohybrid layered double hydroxides for electrochemical analysis,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, pp. 3513–3523, 2013.
- [31] T. Madrakian, “A. Aghami, H. Mahmood-Kashani and M. Ahmadi,” *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 10, pp. 481–489, 2013.
- [32] C. E. Chitour, “Physico-chimie des surfaces,” *Ed. Off. des Publ. Univ.*, 2004.
- [33] U. A. Draia, “Thème Adsorption d ’ un colorant anionique sur Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL),” 2021.
- [34] A. Z. I. Hayam and N. BOUDAOU, “Adsorption d’un colorant anionique sur Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL).” universite Ahmed Draia-ADRAR, 2021.

- [35] K. TIZAOUI, "Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes." 2013.
- [36] B. Benguella, "Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution." Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, 2009.
- [37] S. B. Neji, M. Trabelsi, and M. H. Frikha, "Activation d'une argile smectite Tunisienne à l'acide sulfurique: rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile," *J. la Société Chim. Tunisie*, vol. 11, pp. 191–203, 2009.
- [38] A. K. Samanta and A. Konar, "Dyeing of textiles with natural dyes," *Nat. Dye.*, vol. 3, no. 30–56, 2011.
- [39] A. Boivin, "Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol." Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2003.
- [40] F. HIRI, A. MABROUK, and K. Djedid, "Elimination du bleu de trypan par les hydroxydes doubles lamellaires et leurs produits calcinés." Université Ahmed Draïa-Adrar, 2016.
- [41] C. Brasquet and P. Le Cloirec, "Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments," *Carbon N. Y.*, vol. 35, no. 9, pp. 1307–1313, 1997.
- [42] R. Baccar, J. Bouzid, M. Feki, and A. Montiel, "Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2–3, pp. 1522–1529, 2009.
- [43] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, C. Duverger-Arfulso, and A. Martel, *Analyse chimique - 9e éd.: Méthodes et techniques instrumentales*. Dunod, 2019. [Online]. Available: https://books.google.dz/books?id=_jqgDwAAQBAJ
- [44] P. Chimique, G. Environnementale, and O. Benkortbi, "Traitement des effluents pharmaceutiques : Application à l'adsorption de l'Amoxicilline trihydratée au moyen des grains de blé," 2013.
- [45] O. Hamdaoui, "Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick," *J. Hazard. Mater.*, vol. 135, no. 1–3, pp. 264–273, 2006.
- [46] P. Cassan, "Les hyperoxaluries," 1976.
- [47] P. JUNGERS, B. KNEBELMANN, D. JOLY, and M. DAUDON, "Lithiases calciques secondaires," *L'Eurobiologiste (Paris)*, vol. 35, no. 254, pp. 3–11, 2001.

- [48] A. Dąbrowski, “Adsorption—from theory to practice,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, 2001.
- [49] U. Abou-bekr, “Thèse lmd,” *Valoris. des microalgues par Extr. séparation Valoris. des microalgues par Extr. séparation des molécules Bioact.*, 2019.
- [50] J. Swamy, *The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus Trametes versicolor*. Queen’s University at Kingston, 1999.
- [51] S. Hammami, “Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels.” Université de Marne la Vallée, 2008.
- [52] N. Barka, “L’élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté,” *Univ. Ibn Zohr Fac. des Sci. d’Agadir, Maroc*, 2008.
- [53] M. Stolte and M. Vieth, “Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the Endoscopist can (and must) see,” *Acta Endoscopica*, vol. 31, pp. 125–129, 2001.
- [54] S. Moncada, R. M. L. Palmer, and E. Higgs, “Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology,” *Pharmacol. Rev.*, vol. 43, no. 2, pp. 109–142, 1991.
- [55] H. Ben Mansour, O. Boughzala, dorra Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, “Les colorants textiles sources de contamination de l’eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement,” *Rev. des Sci. l’eau*, vol. 24, no. 3, pp. 209–238, 2011.
- [56] C. Ray-Castro and P. Lodeiro, “Propriétés acide-base de biomasse d’algue,” *Un modèle reflétant des Eff. électrostatiques hétérogénéité Chim. Entourer Sci Technol*, vol. 37, pp. 5159–5167, 2003.
- [57] A. M. Abbas, S. S. Abd, and T. abdulhadi Himdan, “Kinetic Study of Methyl Green Dye Adsorption from Aqueous Solution by Bauxite Clay at Different Temperatures,” *Ibn AL-Haitham J. Pure Appl. Sci.*, vol. 31, no. 1, pp. 58–66, 2018.
- [58] I. Waste and T. Handbook, *Industrial Waste Treatment Handbook*. 2005. doi: 10.1016/B978-0-7506-7963-3.X5000-0.
- [59] C. Raghavachary, “Colour removal form industrial effluents. A comparative review

- of available technologies,” *Chem. Eng. world*, vol. 32, pp. 53–54, 1997.
- [60] B. Van der Bruggen, B. Daems, D. Wilms, and C. Vandecasteele, “Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 22, pp. 519–528, 2001.
- [61] R. Rautenbach, K. Vossenkaul, T. Linn, and T. Katz, “Waste water treatment by membrane processes—New development in ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis,” *Desalination*, vol. 108, no. 1–3, pp. 247–253, 1997.
- [62] V. Calabro, G. Pantano, M. Kang, R. Molinari, and E. Drioli, “Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis,” *Desalination*, vol. 78, no. 2, pp. 257–277, 1990.
- [63] M. Liu, Z. Lü, Z. Chen, S. Yu, and C. Gao, “Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse,” *Desalination*, vol. 281, pp. 372–378, 2011.
- [64] V. Golob and A. Ojstršek, “Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors,” *Dye. Pigment.*, vol. 64, no. 1, pp. 57–61, 2005.
- [65] W. W. Eckenfelder, “Gestion des eaux uses urbaines et industrielles: Caractérisation-Techniques d’épuration-Aspects économiques,” *Tech. Doc. Lavoisier. Paris. 496p*, 1982.
- [66] E. Neyens, J. Baeyens, and M. Weemaes, “Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 91–106, 2003.
- [67] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, and M. Mitsuishi, “Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions,” *Dye. Pigment.*, vol. 36, no. 4, pp. 313–322, 1998.
- [68] H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons, 2003.
- [69] H. Anouar, A. Elhourch, K. Elkacemi, and A. Zouahri, “Dégradation du colorant réactif azoïque violet 5R par adsorption sur charbon actif en poudre/[Removal of violet 5R azo dye by adsorption on powdered activated carbon],” *Int. J. Innov. Appl. Stud.*, vol. 9, no. 3, p. 1368, 2014.

- [70] L. REHN, "Blasenuulste bel Fuchin-Arbeitern," *Arch. Klin. Chir*, vol. 50, pp. 588–600, 1895.
- [71] "Some industrial chemicals and dyestuffs.," *IARC Monogr. Eval. Carcinog. risk Chem. to humans*, vol. 29, pp. 1–398, 1982, doi: 10.1016/0278-6915(84)90105-4.
- [72] S. Tsuda *et al.*, "The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds," *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.*, vol. 465, no. 1–2, pp. 11–26, 2000.
- [73] "Azobenzene (CASRN 103-33-3) | IRIS | US EPA," *United States Environ. Prot. Agency*, pp. 1–9, 1988, [Online]. Available: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0351_summary.pdf
- [74] L. Naidja, "Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption," *Mémoire de Magister*, p. 107, 2010.
- [75] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, and R. Mosrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods," *Rev. Des Sci. L'Eau*, vol. 24, p. 31, 2011, [Online]. Available: <https://id.erudit.org/iderudit/1006453ar>
- [76] M. BAHADJI, A. BELHADJ, G. RADJI, and A. HIRI, "Etude de l'effet de la composition des HDL sur la décoloration des," 2021.
- [77] R. L. Frost, H. J. Spratt, and S. J. Palmer, "Infrared and near-infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcites with variable divalent/trivalent cationic ratios," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 72, no. 5, pp. 984–988, 2009.
- [78] F. Cavani, F. Trifiro, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.," *Catal. today*, vol. 11, no. 2, pp. 173–301, 1991.
- [79] G. Hincapié, D. López, and A. Moreno, "Infrared analysis of methanol adsorption on mixed oxides derived from Mg/Al hydrotalcite catalysts for transesterification reactions," *Catal. Today*, vol. 302, pp. 277–285, 2018.
- [80] J. L. Iturbe-García, J. B. Martínez, F. G. Correa, and B. E. López-Muñoz, "Behavior of a hydrotalcite type material obtained from MgAl alloy for CO₂ adsorption," *Appl. Clay Sci.*, vol. 183, p. 105296, 2019.

- [81] T. Wang, Z. Cheng, B. Wang, and W. Ma, "The influence of vanadate in calcined Mg/Al hydrotalcite synthesis on adsorption of vanadium (V) from aqueous solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 181, pp. 182–188, 2012.
- [82] "S1876610217350051."
- [83] J. Orthman, H. Y. Zhu, and G. Q. Lu, "Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 53–59, 2003.

Résumé

Dans le développement de nouveaux procédés de dépollution, et en particulier de traitements des eaux de rejets ou des émissions de gaz, les recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation de polluants. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires constituent une famille de matériaux présentant de fortes potentialités d'application en remédiation environnementale de par leurs propriétés uniques d'échangeurs d'anions, leurs capacités élevées d'adsorption de polluants aussi bien d'origine organiques que minérales, leurs propriétés de catalyseurs, supports ou précurseurs de catalyseurs. Dans ces différentes applications la texturation des matériaux joue un rôle déterminant car elle garantit la diffusion intrastructurale des polluants et des produits de dégradation et l'accessibilité aux sites actifs, sites d'adsorption, d'échange ou catalytique. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de l'HDL carbonate et son produit de calcination par DRX et IR. Notre étude a porté sur l'adsorption du colorant anionique le méthylorange par la phase carbonate et son produit de calcination.

Mots clés: Hydroxydes Doubles Lamellaires, hydrotalcite, colorant, adsorption, intercalation, Isotherme.

Abstract

In the development of new decontamination processes, in particular waste water treatments or gas emissions, research focuses on the development of new materials with efficient and selective properties of adsorption or degradation of pollutants. Layered Double Hydroxides constitute a family of materials with high potential for application in environmental remediation due to their unique properties of anion exchangers, their high adsorption capacities of both organic and mineral pollutants, their properties catalysts, or catalyst precursors. In these different applications texturing of materials plays a decisive role because it guarantees the intrastructural diffusion of pollutants and degradation products and accessibility to active sites, adsorption, exchange or catalytic sites.

In this work, we were interested in the synthesis and characterization of HDL carbonate and its calcination product by XRD and IR. Our study focused on the adsorption of the anionic dye methyl orange by the carbonate phase and its calcination product.

Keywords: Layered double hydroxides, Hydrotalcite, Dye, Adsorption, Intercalation, and Isotherm.

ملخص

في تطوير عمليات جديدة ضد التلوث وخاصة معالجة مياه الصرف وانبعث الغازات، تركز الأبحاث على تطوير مواد جديدة ذات خصائص عالية وانتقائية في امتزاز أو تحليل الملوث. الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات، مواد ذات إمكانات عالية في التطبيق البيئي بفضل خصائصها الفريدة كالمبادلات الأيونية، وقدراتها العالية في امتزاز الملوثات العضوية و غير العضوية و خصائص المحفزات أو دعامة محفزة. في مختلف التطبيقات تركيبية المواد تلعب دورا حاسما ال انها تضمن انتشار البنية التحتية للملوثات ومواد التحليل وإمكانية الوصول إلى المواقع النشطة ومواقع الامتزاز والتبادل أو مواقع التحفيز.

في هذه الدراسة، اهتمنا بتركيب وتوصيف الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات HDL ومنتج تكليسها بواسطة IR و XRD. ركزت دراستنا على امتزاز الصبغة الأيونية الميثيل البرتقالي بواسطة الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات المحضرة.

الكلمات المفتاحية: الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات، هيدروتالساييت، ملون، امتزاز، اقحام