

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire des Procédés Membranaires et Technique de Séparation et de  
Récupération

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des matériaux

Présenté par

Haddadi Hanane et Benmeziane Lydia

*Thème*

**Synthèse et caractérisation d'un matériau double  
lamellaire. Application à l'élimination de bleu de  
méthylène**

Soutenue le 13/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
HACHMAOUI Aziza	MCA	Université de Bejaia	Président
IKKOUR Kahina	MCA	Université de Bejaia	Examinateur
BELAID Taous	MCA	Université de Bejaia	Encadrant
OUKHEMAMOU Salma	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

# *Remerciements*

*Tout d'abord, nous tenons à remercier dieu tout puissant de nous avoir guidés à travers nos choix et notre travail.*

*A nos chers parents, sans eux, nous n n'avons pas cru y arriver un jour, Merci.*

*Nous adressons nos vifs remerciements et notre gratitude à notre promotrice Mme **T. BELAID** d'avoir accepté d'orienter et aider à bien mener notre travail, de nous avoir encouragé, soutenu et d'avoir toujours été présente. Nous avons particulièrement apprécié le soutien moral, les précieux conseils et les incessants encouragements quand on savait plus avancer.*

*Nous remercions aussi notre co-promotrice oukhmmamou Selma Pour les efforts fournis pour mener à bien ce travail.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Grand merci aux membres du laboratoire de bloc 11 labo 8 pour leurs soutiens et leurs encouragements.*

*Merci à tous et à toutes*

*Hanane*

*Lydia*

# *Dédicace*

*Nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force,  
la volonté et le courage à mettre en lumière ce modeste travail.*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents pour leur amour, leurs sacrifices et leur  
encouragement.*

*Mes très chers frères Lyazid et Hakim et Mouloud .*

*Mes chères sœurs Lamia et Souhila*

*A ma binôme Lydia et sa famille*

*A mes chères copines Lydia Camelia Sara Nadia Damia*

*A tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cité.*

***Hanane***

# *Dédicace*

*Avec l'aide d'Allah tout puissant, j'ai pu achever ce travail que je dédie :*

*À mes très chers parents en reconnaissance de leurs divers sacrifices, de leur soutien moral et de leurs encouragements.*

*À mes très chères sœurs : Yasmina, Souhila, Sarah, et mon frère Fateh que j'aime très fort.*

*À mon directeur de mémoire pour son abnégation.*

*À ma binôme Hanane et sa famille*

*À mes très chers amis avec laquelle j'ai vécu les meilleurs moments de ma vie et qui m'ont beaucoup soutenu :*

*Sarah, Tinhinane, Wissam, salema, Nadia, Lydia*

*À tous ceux ou celles qui ont participés de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.*

***Lydia***

# Sommaire

*Remerciement*

*Dédicace*

*Sommaire*

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

*Liste des abréviations*

**Introduction générale** .....01

## **Chapitre I : les hydroxydes doubles lamellaires**

I.1 : introduction .....04

I.2 : Historique de la découverte des HDL.....04

I.3 : Formule chimique et structure des HDL.....05

I.3.1 : les feuillets : Nature des cations  $M^{II}$  et  $M^{III}$ .....06

I.3.2 : L'espèce inter-feuillet.....07

I.4 : Propriétés des HDL.....07

I.5 : Préparation des hydroxydes doubles lamellaires.....08

I.5.1 : La Co-précipitation.....08

I.5.2 : Méthode « sel+oxyde ».....09

I.5.3 : Méthode de Sol gel.....09

I.5.4 :L'échange anionique.....10

I.5.5 : La reconstruction.....10

I.6 : Application des HDL.....10

## **Chapitre II: Phénomène d'adsorption**

II.1 : introduction.....14

II.2. Définition d'adsorption.....14

II.3. Les Type d'adsorption.....15

II.3.1. L'adsorption physique (physisorption).....15

II.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....16

II.4. Description de mécanisme d'adsorption.....16

II.5. Cinétique d'adsorption .....17

II.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	17
II.5.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	18
II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	18
II.6. Facteurs influents sur l'adsorption.....	19
II.6.1. surface spécifique.....	19
II.6.2. la solubilité.....	19
II.6.3. Ph.....	19
II.6.4. La polarité.....	19
II.6.5. La masse de l'adsorbant.....	19
II.6.6. La température.....	19
II.7. Isotherme d'adsorption.....	20
II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	20
II.7.1.1. Les Isothermes de type L.....	20
II.7.1.2. Les isothermes de type S.....	20
II.7.1.3. les isothermes de type H.....	20
II.7.1.4. Les isothermes de type C.....	20
II.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	21
II.7.2.1. Isotherme de Langmuir.....	21
II.7.2.2. Isotherme de Freundlich.....	22
II.8. Les matériaux adsorbants.....	22
II.8.1. Charbons actifs.....	23
II.8.2. les adsorbants minéraux .....	24
II.8.2.1. L'argile.....	24
II.8.2.2. La zéolithes .....	24
II.8.2.3. L'alumine activée .....	24
II.8.2.4. Les silices.....	24
II.8.2.5. Les résines commerciales.....	24
<b>Chapitre III : Généralités sur Les Colorants</b>	
III.1 : introduction .....	26
III.2 : Définition.....	26
III.3: Classification des colorants.....	27
III.3.1 : Classification chimique.....	27
III.3.2 : Classification tinctoriale.....	31
III.4 : L'application des colorants.....	34

III.5 : Toxicité des colorants.....	35
III.5.1.Toxicité sur la santé humaine.....	35
III.5.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels.....	35
III.6 : Elimination des colorants.....	36
<b>Chapitre VI : Procédés expérimentales et méthodes d'analyses</b>	
VI.1. Introduction.....	38
VI.2. Produits utilisés.....	38
IV.2.1. Bleu de méthylène.....	39
IV.3. Préparation des solutions.....	41
IV.3.1. Préparation de la solution mère de bleu de méthylène à 1000ppm.....	41
IV.3.2. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage.....	41
IV.3.3 : Courbe d'étalonnage.....	41
IV.4. Appareillage analytique .....	42
IV.4.1. pH mètre .....	42
IV.4.2. Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible.....	42
IV.4.3. Spectroscopie infrarouge.....	43
IV.5. Méthodes de synthèse.....	44
IV.5.1.conditions de la synthèse.....	44
IV.5.2.préparation de phases carbonatés [Cu-Al-CO <sub>3</sub> ],[Zn-Al-CO <sub>3</sub> ] et [(Cu-Zn)-Al-CO <sub>3</sub> ]....	45
IV.5.3. Préparation des phases calcinées.....	50
II. 6. Adsorption du bleu de méthylène.....	51
II.6.1. Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t (q <sub>t</sub> ) .....	51
II. 6. 2. Détermination du pourcentage d'adsorption du BM (%E) .....	52
<b>Chapitre V : Résultats et Discussion</b>	
V.1 : Introduction.....	54
V.2. Caractérisation physique-chimique de matériau double lamellaire.....	54
V.2.1. Le pH de Point de charge nulle (Ph <sub>PZC</sub> ).....	54
V.2.2. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF).....	55
V.3. Etude de l'adsorption du colorant le bleu de méthylène (BM).....	58
V.3.1.Effet du pH sur l'adsorption de BM.....	58
V.3.2.Effet de la masse du support.....	59
V.3.3. Influence de la calcination sur la fixation du colorant.....	60
V.3. 4. Effet de la concentration initiale de colorant.....	61
V.3. 5. Effet de la température.....	62

V.3.6. Calcul des grandeurs thermodynamiques.....	63
V.4. Isotherme d'adsorption.....	65
V.4.1.type d'isotherme d'adsorption .....	65
V.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	66
V.4.2.1 Application de modèle de Langmuir.....	66
V.4.2.2 Application de modèle de Freundlich.....	68
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>72</b>
<b>Référence bibliographiques</b>	

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double.....	04
<b>Figure I.2 :</b> Structure d'un Hydroxyde Double Lamellaire.....	06
<b>Figure I.3:</b> Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.....	08
<b>Figure I.4.</b> Les différents domaines d'applications des HDL.....	12
<b>Figure II.1:</b> Mécanisme de phénomène d'adsorption.....	15
<b>Figure II.2 :</b> Schémas représentant les interactions mises en jeu lors d'une adsorption physique.....	15
<b>Figure II.3 :</b> Schémas représentant les interactions mises en jeu lors d'une adsorption chimique.....	16
<b>Figure II.4:</b> Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	17
<b>Figure II.5 :</b> Représentation des différentes isothermes d'adsorption.....	21
<b>Figure II.6 :</b> Charbons actifs.....	23
<b>Figure III.1 :</b> Structure moléculaire d'un colorant azoïque.....	28
<b>Figure III.2 :</b> structure d'anthraquinone.....	28
<b>Figure III.3 :</b> Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.....	29
<b>Figure III.4 :</b> Structure moléculaire d'un colorant Xanthènes.....	29
<b>Figure III.5 :</b> Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.....	30
<b>Figure III.6 :</b> Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.....	30
<b>Figure III.7 :</b> Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.....	31
<b>Figure III.8 :</b> Structure moléculaire d'un colorant acide.....	31
<b>Figure III.9:</b> Structure moléculaire d'un colorant basique.....	32
<b>Figure III.10 :</b> Structure moléculaire d'un colorant direct.....	33
<b>Figure III.11:</b> Structure moléculaire d'un colorant à mordant.....	33
<b>Figure III.12:</b> Structure moléculaire d'un colorant de cuve.....	34
<b>Figure III.13 :</b> Pollution de l'eau par des rejets colorés non traités.....	36
<b>Figure IV.1 :</b> Structure chimique de la molécule du colorant Bleu de Méthylène (BM).....	39
<b>Figure IV.2 :</b> Bleu de Méthylène la poudre (a) et en solution (b).....	40
<b>Figure IV.3 :</b> Les solutions obtenues pour la courbe d'étalonnage.....	41
<b>Figure IV.4 :</b> Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	42
<b>Figure IV.5 :</b> Spectrophotomètre UV-visible Thermo.....	43
<b>Figure IV.6 :</b> Image d'une spectrométrie infrarouge.....	44

<b>Figure IV.7 :</b> Le montage utilisé pour la méthode de Co-précipitation.....	46
<b>Figure IV.8:</b> Organigramme des différentes opérations de synthèse des matériaux [Cu-Al-CO <sub>3</sub> ].....	47
<b>Figure IV.9:</b> Organigramme des différentes opérations de synthèse des matériaux [Zn-Al-CO <sub>3</sub> ].....	48
<b>Figure IV.10:</b> Organigramme des différentes opérations de synthèse des matériaux [Zn-Cu-Al-CO <sub>3</sub> ].....	49
<b>Figure IV.11:</b> Les étapes de préparation de l'adsorbant.....	50
<b>Figure IV-12 :</b> Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.....	51
<b>Figure V.1 :</b> Détermination du pH au point zéro charge de la matrice Cu-Zn-Al-CO <sub>3</sub> (a), Zn Al-CO <sub>3</sub> (b) et Cu-Al-CO <sub>3</sub> (c).....	55
<b>Figure V.2 :</b> Spectre Infra Rouge de la matrice Cu-Zn-Al-CO <sub>3</sub> non calciné (a) et Cu-Zn-Al-CO <sub>3</sub> calciné (b).....	56
<b>Figure V.3 :</b> Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH initial.....	59
<b>Figure V.4 :</b> Effet de la masse de matrice synthétisé (Al-Cu-Zn) sur le rendement d'adsorption du BM.....	60
<b>Figure V.5:</b> Effet de la calcination sur le rendement d'adsorption de BM.....	61
<b>Figure V.6:</b> Effet de la concentration initiale sur l'élimination de bleu de méthylène par la matrice calciné.....	62
<b>Figure V.7 :</b> effet de la température sur le BM par la matrice (Al-Cu-Zn).....	63
<b>Figure V.8 :</b> Détermination du coefficient de distribution pour la fixation du bleu de méthylène sur Cu-Zn-Al-CO <sub>3</sub> calciné.....	64
<b>Figure V.9:</b> Isotherme d'adsorption du BM sur la matrice (Al-CU-Zn).....	66
<b>Figure V.10 :</b> Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.....	67
<b>Figure V.11:</b> Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.....	69

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : Différentes combinaisons cationiques possibles au sein des phases HDL.....	06
<b>Tableau II.1</b> : Comparaison entre les deux types physique et chimique.....	16
<b>Tableau II.2</b> : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	23
<b>Tableau III.1</b> :Principaux groupements chromophores et auxochromes Classés par intensité croissante.....	17
<b>Tableau IV.1</b> . Réactifs et propriétés et leur caractérisation.....	38
<b>Tableau IV.2</b> . Les caractéristiques du bleu de méthylène.....	39
<b>Tableau IV.3</b> : nomenclature des échantillons.....	46
<b>Tableau.V.1</b> : Les valeurs des grandeurs thermodynamiques des énergies d'adsorption du bleu de méthylène sur Cu-Zn-Al-CO <sub>3</sub> calciné à différentes températures.....	64

## Liste des abréviations

**HDL** : Hydroxydes doubles lamellaires

**BM** : Bleu de méthylène

**Ph** : Potentiel d'hydrogène

**Phpzc** : Le pH de Point de charge nulle

$\lambda_{\max}$  : La longueur d'onde maximale

**IRTF** : Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier

---

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---

## *Introduction générale*

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (les colorants, métaux lourds ...) ou agricole (pesticides, engrais,...) susceptibles de créer d'importantes nuisances [1].

Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine [2]. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées des industries sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Les eaux résiduelles industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leur rejet dans les milieux naturels.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide-liquide.

Dans ce sens, des recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation catalytiques de ces polluants. Les hydroxydes doubles lamellaires constituent une famille de matériaux présentant une alternative avec de fortes potentialités d'application environnementale [3] de par leurs propriétés uniques d'échangeurs d'anions, leurs capacités élevées d'adsorption de polluants aussi bien d'origine organique que minérale, leurs propriétés de catalyseurs, de supports ou de précurseurs de catalyseurs [4, 5]. 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.

La présente étude consiste à utiliser un matériau HDL en poudre à l'état brute ou calciné pour la l'adsorption de bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses. L'effet des paramètres opératoires tels que la concentration initiale en colorant, la masse, le pH, la température ont été étudiés, les résultats expérimentaux ont été analysés pour étudier l'équilibre du processus d'adsorption du colorant sur matériau Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> synthétisé au laboratoire et son produit calciné.

Ce travail est structuré en cinq chapitres :

Dans le chapitre I, nous rappelons tout d'abord les notions générales relatives aux matériaux lamellaires. Ce rappel est suivi d'un aperçu bibliographique, notamment sous l'angle de l'élaboration de phases HDL.

Le deuxième chapitre est une description des propriétés physico-chimiques des colorants et de leurs toxicités ainsi que les principales classes de colorants et les différents procédés de traitements des eaux usées contaminées par ses composés.

Le troisième chapitre décrit le phénomène d'adsorptions.

Le chapitre IV présente les matériaux utilisés et les méthodologies sélectionnées pour la préparation et la caractérisation des différents adsorbants ainsi que les protocoles expérimentaux pour les études d'adsorption en batch. Les méthodes analytiques sont aussi mentionnées.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du bleu de méthylène (BM) par adsorption sur les hydroxydes double lamellaire synthétisé. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer le BM. Nous avons donc établi les isothermes d'adsorption du BM et appliqué les modèles de Freundlich et de Langmuir.

Ce travail a été clôturé par une conclusion générale qui a souligné les grandes lignes des résultats obtenus ainsi que quelques perspectives à réaliser.

---

**CHAPITRE I :**

**LES HYDROXYDES**

**DOUBLES LAMELLAIRE**

---

## Chapitre I : les hydroxydes doubles lamellaires

## I.1. Introduction

Les argiles anioniques ou les hydroxalците, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [6]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [7]. Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres  $M(OH)_6$  incluant des cations divalents et trivalents, et d'inter feuillets d'anions hydratés [8] (Voir Figure I.1)

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

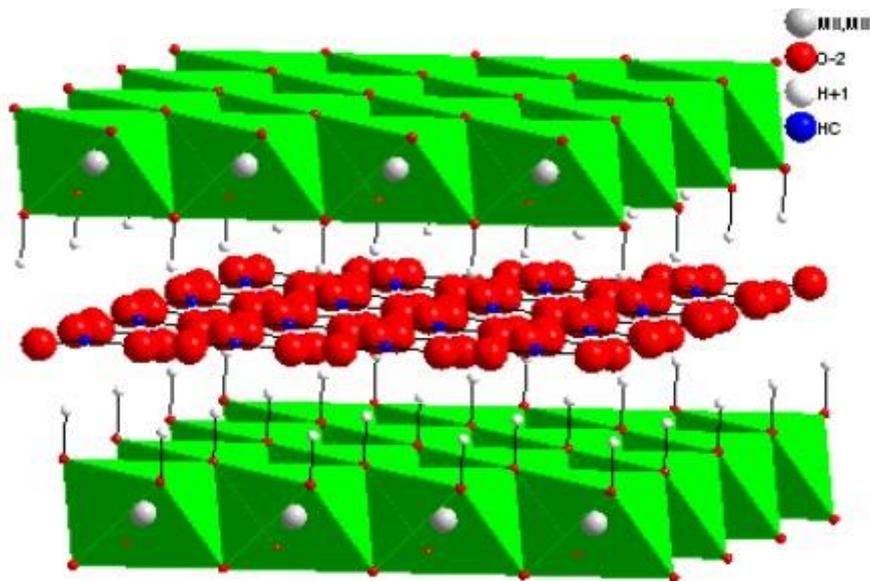


Figure I.1. Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double.

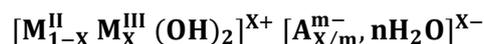
## I.2. Historique de la découverte des HDL

La découverte des HDL date du milieu du XIXe siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [9,10]. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il fallut attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion [11].

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par **Treadwell et Bernasconi**, qui ont remarqué que la précipitation de  $Mg^{2+}$  en présence de  $Al(OH)_3$  s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter  $Mg(OH)_2$ . Ainsi, ils ont interprété ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption mais n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite) [12]. Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknechten ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques  $M^{II}$  et  $M^{III}$  [13,14]. La structure fut alors décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupes de recherche [15, 16].

### I.3. Formule chimique et structure des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des minéraux peu abondants à l'état naturel. La structure des HDL est semblable à celle de l'hydrotalcite naturelle ( $Mg_6 Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ), ils sont constitués de feuillets d'hydroxydes métalliques de type  $Mg(OH)_2$  dans lesquels une partie des cations divalents  $M^{II+}$  a été substituée par des cations trivalents  $M^{III+}$  ce qui induit un excès de charges positives des feuillets. Cet excès de charges va être compensé par la présence d'anions  $A^{n-}$  dans l'espace inter-lamellaire [17-18]. Dans ce domaine inter-lamellaire se trouve également des molécules d'eau (Figure I-2). La formule des hydroxydes doubles lamellaires est cette forme:



- $M^{II+}$  et  $M^{III+}$  : Représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques, respectivement.
- $A^{m-}$ : Représente l'anion de compensation intercalé de valence m ( $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ , ...).
- $n$ : le nombre des molécules d'eau.
- $X$ : la fraction du cation (III+) dans la structure qui est définie comme:

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

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

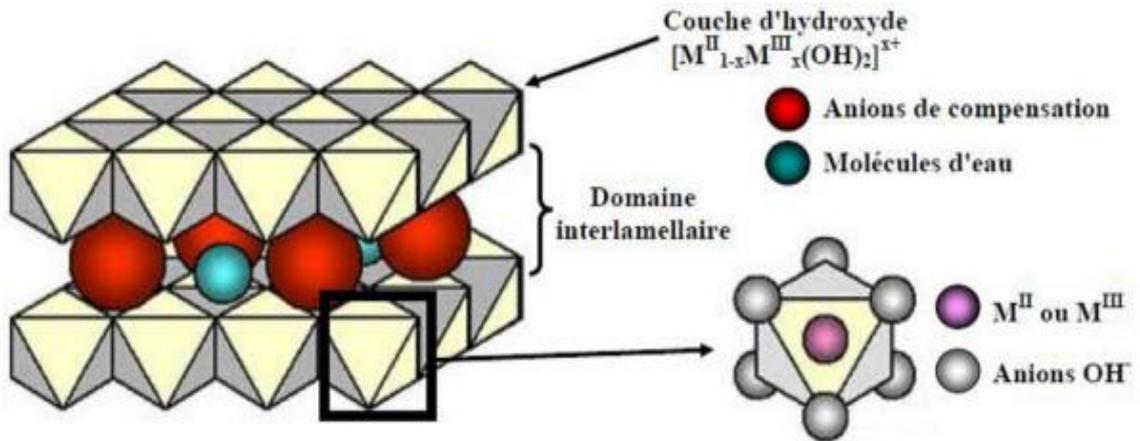


Figure I.2 : Structure d'un Hydroxyde Double Lamellaire [19]

I.3.1. Les feuillets: Nature des cations  $M^{II}$  et  $M^{III}$

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDL (Tableau I-1). Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle [20].

Les cations des métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments [21]:

- Cations divalent : Mg, Mn, Cu, Co, Ni, Cu, Zn, Fe...
- Cations trivalent : Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga...

Tableau I.1 : Différentes combinaisons cationiques possibles au sein des phases HDL [22]

	$Mg^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Li^+$
$Al^{3+}$									
$Fe^{3+}$									
$Co^{3+}$									
$Ni^{3+}$									
$Cr^{3+}$									
$Mn^{3+}$									
$Ga^{3+}$									
$In^{3+}$									
$Ti^{4+}$									

  : Phases synthétiques obtenues par d'autres voies de synthèse.

  : Phases synthétiques obtenues par co-précipitation.

  : Phases présentes à l'état naturel.

### I.3.2. L'espèce interfeuille

Dans les HDL, les domaines interlamellaires contiennent des anions et des molécules d'eau. La nature des liaisons qui se produisent entre ces ions ou molécules et la structure hôte impose l'arrangement des espèces interlamellaires dans l'interfeuille, et facilitent les processus de réorientation et de diffusion. En revanche, une forte affinité des anions diminue la mobilité, comme dans le cas de phases « carbonates » pour lesquels l'anion est difficilement échangeable. L'échange anionique demeure pourtant une caractéristique essentielle des composés HDL.

Une grande variété d'espèces anioniques peut être intercalée par conséquent entre les couches, soit lors de la formation de la structure lamellaire, soit par échange anionique ultérieur. Ces anions peuvent être [23]:

- **Anions simples:**  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ...
- **Halocomplexes:**  $(\text{NiCl}_4)^-$ ,  $(\text{COClO}_4)^-$ ,  $(\text{IrCl}_6)^{2-}$ ...
- **Cyanocomplexes:**  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ...
- **Oxocomplexes:**  $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$ ...
- **Ligands macrocycliques :** métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- **Oxométallates:** chromate, vanadate, molybdate...
- **Hétéropolyoxometalates:**  $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ ,  $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ ...
- **Anions organiques ou polymères :** acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonateacrylate et polyacrylate, sulfonate...

### I.4. Propriétés des HDL :

Pour définir un HDL de façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles :

- **Capacité d'échange anionique (CEA):**

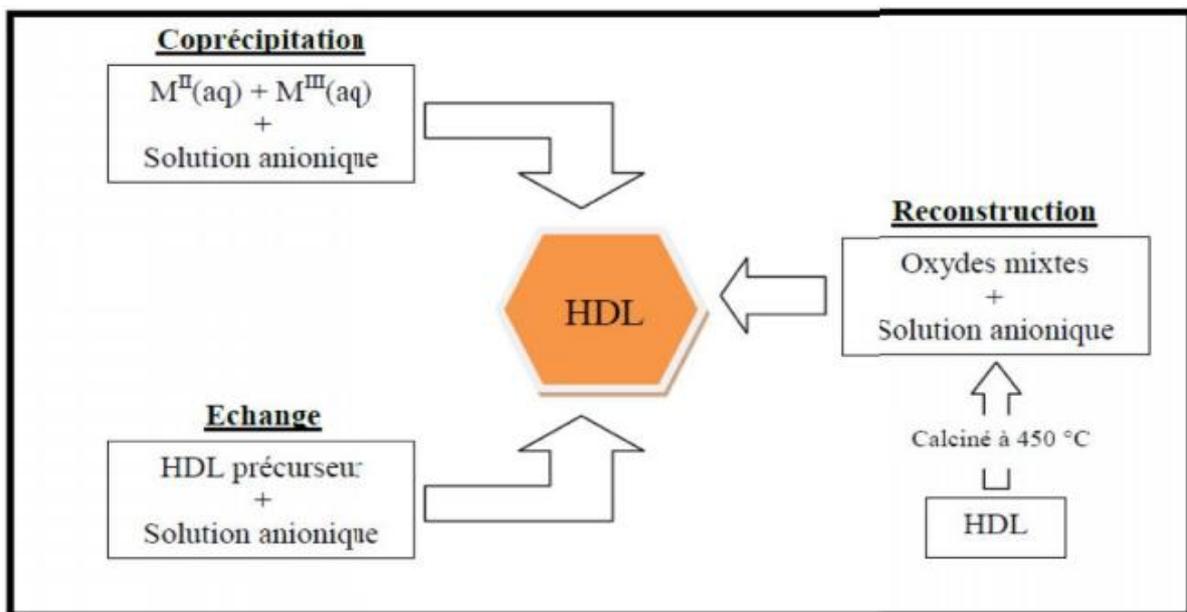
Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles exprimée en (m eq / 100g) Chaque (HDL) est caractérisé par sa « capacité d'échange anionique » (CEA), elle possède une grande capacité d'échange comprise généralement entre 2 et 5 mmol / g. Elle varie en fonction de la valeur du rapport molaire X [24].

➤ **Porosité et surface spécifique:**

La porosité et la surface spécifique des (HDLs) sont des paramètres très importants, les (HDLs) possèdent une surface spécifique très importante qui varie entre  $50 - 80 \text{ m}^2 / \text{g}$  pour les (HDLs) non calcinés, alors qu'elles dépassent  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  pour les phases calcinées [24].

### I.5. Préparation des hydroxydes doubles lamellaires HDL

Les formes naturelles de ces composés sont assez rares dans la nature, mais diverses méthodes, simples dans leur principe, permettent la préparation d'un grand nombre de matériaux nouveaux. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont au nombre de trois, et elles sont résumées sur la (figure I.3).



**Figure I.3:** Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL [25].

#### I.5.1. La co-précipitation à pH constant

C'est la méthode la plus utilisée actuellement pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle consiste à ajouter à débit constant une solution aqueuse des sels métalliques dans un milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée, le pH étant maintenu constant par addition contrôlée d'une solution basique (bases de Bronsted comme NaOH, LiOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , KOH) [26-27]. Le pH est optimisé pour chaque système et pour chaque rapport afin de non seulement obtenir une coprécipitation complète des cations métalliques, mais aussi le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Pour éviter la contamination par les anions carbonates issus du  $\text{CO}_2$  de l'air, la réaction de coprécipitation

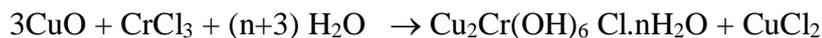
est réalisée sous atmosphère inerte. Pour une phase HDL contenant des anions chlorures la réaction peut être résumée par l'équation suivante :



Cette méthode permet le contrôle de la concentration des sels, du pH de synthèse, de la vitesse d'addition des réactifs, du solvant, et de la température. Elle conduit à une gamme d'HDL de composition et de morphologie variable [28].

### 1.5.2. Méthode « sel+oxyde »

Cette technique mise au point par Boehm al [29] et Woltermann [30] est basée sur un ajout très lent d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique. Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériau HDL de composition [Cu<sub>2</sub>-Cr] donnant lieu à des produits bien cristallisés [31], la réaction peut s'écrire de la façon suivante :



### 1.5.3. Méthode de Sol gel

Segal [31] définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel.

Cette méthode a été employée au début par Lopez et al [32]. Pour la préparation de la phase Mg-Al. La synthèse de la phase HDL Mg/M<sup>(III)</sup> (M = Al, Ga, In) a été préparée à partir de l'éthoxyde de magnésium et l'acetylacetonate du métal trivalent. En premier l'alkoxyde est dissout dans un mélange d'alcool/acide (35% dans une solution aqueuse). La solution contenant l'acétone et l'acetylacetonate de M<sup>(III)</sup> est ensuite rajoutée, et le pH est ajusté avec une solution d'ammoniaque [33] le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la formation d'un gel, ce dernier est isolé par filtration, lavé et séché.

Récemment, certains HDL ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'hydrolyse lente d'alkoxyde de métaux [34].

#### I.5.4. L'échange anionique

L'échange anionique est un procédé permettant d'échanger un anion initialement présent dans l'espace interfoliaire par un second anion sans modification des feuillets Cationiques. Cette méthode s'avère très avantageuse dans certains cas, en particulier lorsque l'HDL souhaité ne peut pas être obtenu par co-précipitation. La capacité d'échange anionique des hydroxydes doubles lamellaires peut également être mise à profit pour de nombreuses applications [35].

La réaction d'échange est une réaction topotactique, car permet de conserver la structure des feuillets. Plusieurs facteurs sont à prendre en compte lorsque l'on met en œuvre un échange anionique sont :

- L'affinité pour les anions ;
- La charge des feuillets ;
- Le pH du milieu ;
- La température ;
- Le temps de contact.

#### I.5.5. La reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « **effet mémoire** ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450°C, l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire. Cette propriété est bien connue dans le cas des HDL Mg-Al et Zn-Al.

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé.

#### I.6. Application des HDLs

Les domaines d'applications des matériaux HDLs sont extrêmement variés. Ces matériaux suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la

grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature

Par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental (Figure I.4).

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent :

- ✓ Etre utilisés dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseurs et précurseurs ou support de catalyseurs.
- ✓ Apparaître comme étant des additifs de choix pour la stabilisation thermique, la photoprotection, 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.
- ✓ Etre utilisés en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques ont mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée.
- ✓ Etre des matrices intéressantes pour la dépollution de l'environnement. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques, ils s'avèrent être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides, des colorants, des substances humiques...
- ✓ Etre présents dans le domaine médical, comme agents antiacides et antipepsiniques. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique. Ils se révèlent également efficace pour la prévention et le traitement des diverses maladies associées aux carences en fer, ou encore comme inhibiteur de caries en tant qu'additif aux pâtes dentaires.

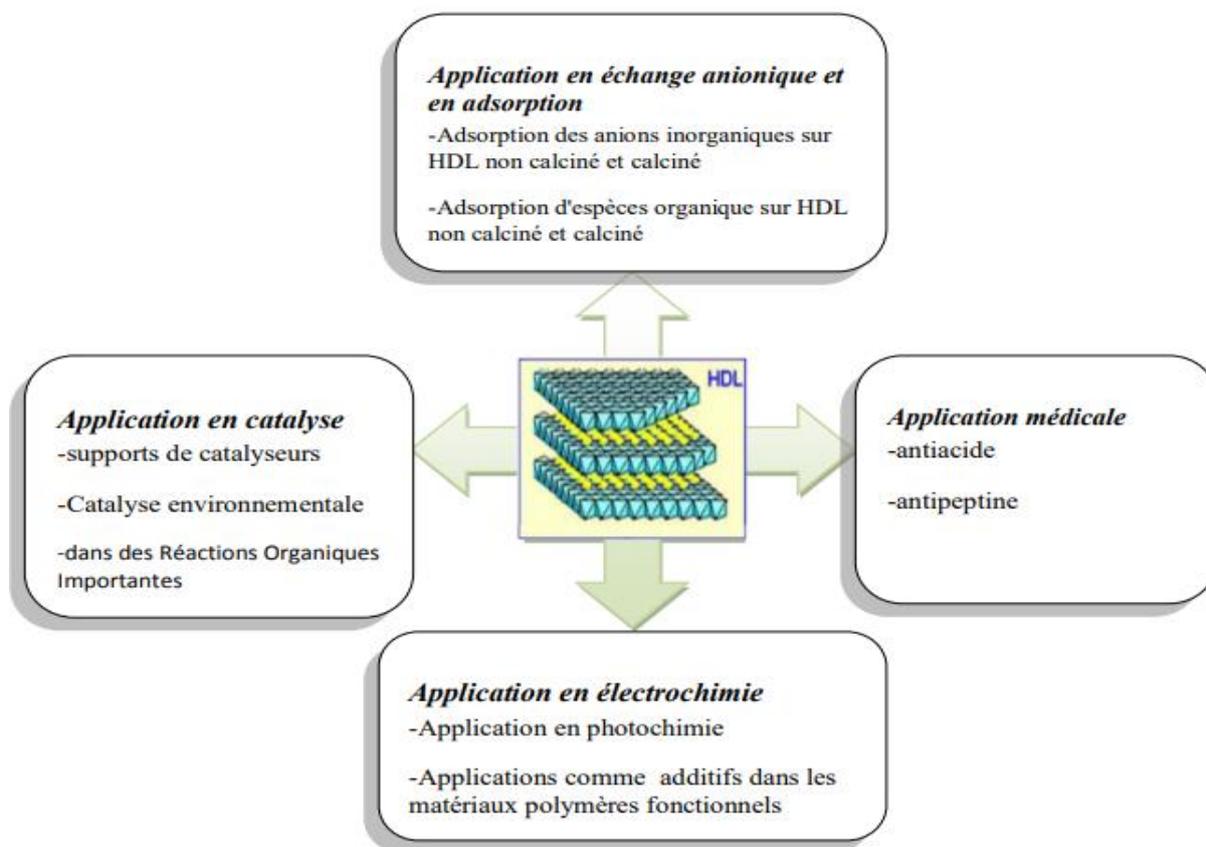


Figure I.4. Les différents domaines d'applications des HDL.

---

# **CHAPITRE II :**

# **PHÉNOMÈNE**

# **D'ADSORPTION**

---

## Chapitre II : Phénomène d'adsorption

### II.1. Introduction

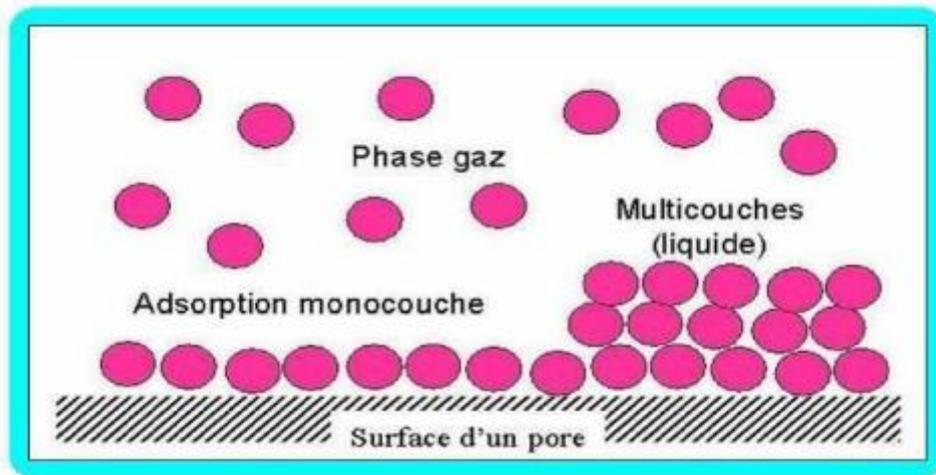
Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est généralement mis sur les eaux colorées de l'industrie textile, qui sont souvent difficilement biodégradables et toxiques.

Afin de réduire l'intensité de la couleur et la matière organique contenue dans les eaux de rejets, leur traitement est impératif. Parmi les méthodes de traitement, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, les traitements biologiques...etc. D'autres méthodes concurrentes sont apparues, aujourd'hui, intéressantes. Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme l'une des méthodes alternatives aux procédés physico-chimiques classiques, pour l'élimination des colorants.

Dans ce chapitre, nous abordons, auparavant, des généralités sur les différents phénomènes d'adsorption, les modèles théoriques de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.

### II.2. Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique au cours duquel un adsorbat (une molécule d'un liquide) est capté à la surface d'un adsorbant (un solide souvent poreux). L'adsorption d'un liquide par un solide est définie comme étant un phénomène de fixation de liquide sur les «surfaces» d'un solide. Le terme «surface » est généralisé à toute la surface du solide, c'est-à-dire la surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne créée par les fissures et les pores accessibles aux molécules. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant et le composé liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption est donc un phénomène qui se déroule à l'interface adsorbat/adsorbant.



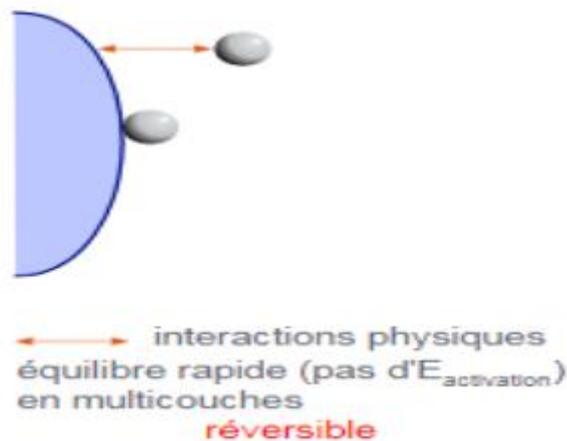
**Figure II.1:** Mécanisme de phénomène d'adsorption [36].

### II.3. Les Type d'adsorption

Selon le type et la nature des forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, ainsi que la chaleur dégagée lors du phénomène d'adsorption on distingue deux types d'adsorption ; physique et chimique

#### II.3.1. L'adsorption physique (physisorption)

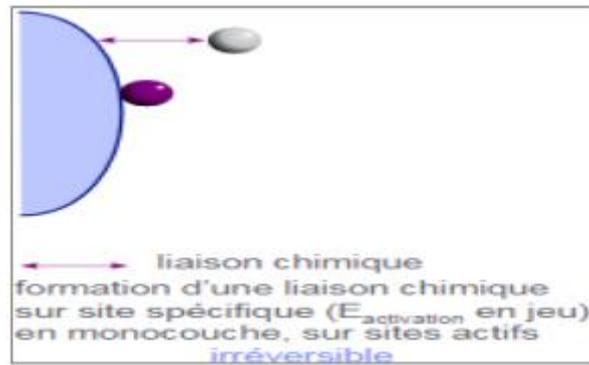
L'adsorption physique (physisorption) ou bien l'adsorption de Van der Waals qui est due à des forces électrostatiques entre le soluté et la surface de solide. Elle met en jeu des énergies faibles. Ce type est réversible, exothermique et elle se produit sans modification des propriétés d'adsorbant.



**Figure II.2:** Schémas représentant les interactions mises en jeu lors d'une adsorption physique.

### II.3.2. L'adsorption chimique (l'adsorption chimique)

C'est un phénomène irréversible dû à des interactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbât où ce dernier s'accumule sur la surface du solide sur une seule monocouche. Les énergies d'adsorption et le temps de rétention des polluants sont plus élevés.



**Figure II.3 :** Schémas représentant les interactions mises en jeu lors d'une adsorption chimique.

Le tableau II.1 ci-dessous représente la différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

**Tableau II.1 :** Comparaison entre les deux types physique et chimique.

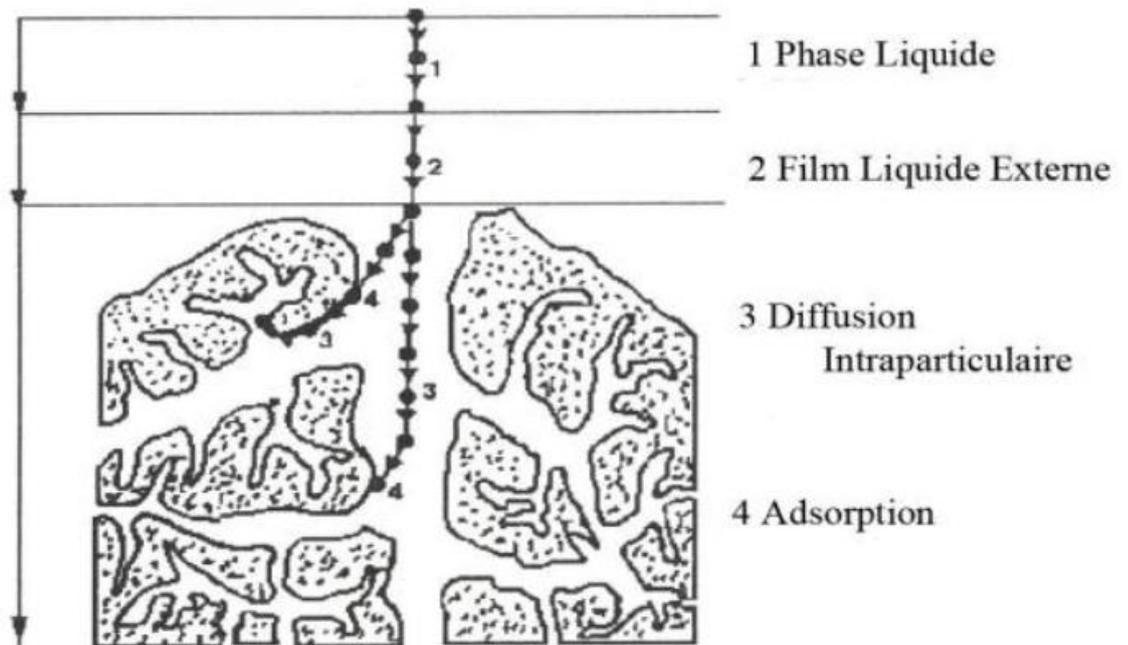
Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Vander Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 - 500
Nombre de couches adsorbées	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Domaines de température	Relativement faible	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature de lien)
Cinétique	Rapide, indépendant de la température, réversible	Très lente, irréversible

### II.4. Description de mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes à l'aide du procédé de diffusion, on distingue notamment 4 étapes:

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant;

2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains);
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs),
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure II.4** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain

## II.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide. Nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de soluté en solution liquide.

### II.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren [37] et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant  $t$ .

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (II.1)$$

Avec :

$q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  en mg/g;

$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g;

$k_1$ : Constante de vitesse de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ );

Après intégration de l'équation (III.1) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [38-39].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (II.2)$$

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la constante de vitesse  $K_1$  peuvent être obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine.

### II.5.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faibles.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (II.3)$$

Avec :

$k_2$ : Constante de vitesse du pseudo-second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ );

$t$  : Temps en minute (min) ;

Après intégration, l'équation (III.3) devient:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (II.4)$$

La quantité adsorbée  $q_e$  et la constante de vitesse  $k_2$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

### III.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [40].

L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [39,40].

$$q_t = K_d t^{1/2} + c \quad (II.5)$$

Avec:

$K_d$ : Constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ).

Les valeurs de  $K_d$  et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$ .

## II.6. Facteurs influents sur l'adsorption

Au cours de l'adsorption, la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

### II.6.1. surface spécifique

L'adsorption est un phénomène de surface qui est directement lié à la surface spécifique.

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant [41].

### II.6.2. la solubilité

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande plus faible sera l'adsorption.

### II.6.3. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption.

### II.6.4. La polarité

Les solides polaires adsorbent les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires [42].

### II.6.5. La masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante jusqu'à la saturation.

### II.6.6. La température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomènes exothermique) alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ceci nécessite de fixer la température du processus dès le départ [43].

## II.7. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre.

Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (II.6)$$

Avec:

**q<sub>e</sub>**: Quantité adsorbée exprimé en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

**V**: Volume de la solution en litre (L).

**m**: Masse de l'adsorbant (g).

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

**C<sub>e</sub>**: Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

### II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, il existe quatre classes principales nommées: **S** (sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (haute affinité) et **C** (partition constante). La figure III.5 illustre la forme de chaque type d'isotherme [44].

#### II.7.1.1. Les Isothermes de type L

Dite Langmuir sont les fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faibles et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

#### II.7.1.2.les isothermes de type S

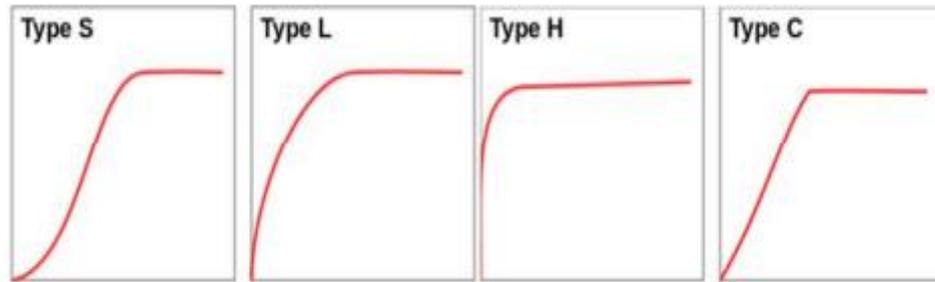
Dite sigmoïde les isothermes de cette classe présentent à faible concentration une concavité tournée vers le haut.

#### II.7.1.3. Les isothermes de type H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparait importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

#### II.7.1.4. Les isothermes de type C

Sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.



**Figure II.5:** Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles et al [45].

### II.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'étudier le phénomène d'adsorption, plusieurs modèles ont été proposés. Parmi les modèles les plus utilisés on distingue :

#### II.7.2.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle le plus communément est celui de Langmuir, il est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses:

- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées ;
- Tous les sites actifs sont identiques.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m d C_e}{(1 + d C_e)} \quad (II.7)$$

La linéarisation de cette équation nous donnera une droite de pente  $(1/q_m)$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/dq_m)$ .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m d} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (II.8)$$

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée en  $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ ;

$q_m$  : Quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée  $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$  ;

$C_e$  : Concentration de la solution à l'équilibre  $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$  ;

$d$  : Constante de Langmuir  $(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$ .

L'isotherme de Langmuir est caractérisée aussi par le facteur adimensionnel  $R_L$

$$R_L = \frac{1}{1 + dC_0} \quad (II.9)$$

On distingue les cas suivants :

- ✓  $R_L = 0$ : l'adsorption est irréversible,
- ✓  $0 < R_L < 1$ : l'adsorption est favorable,
- ✓  $R_L = 1$ : l'adsorption est linéaire,

$R_L > 1$  : l'adsorption est défavorable.

### II.7.2.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [46].

La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (II.10)$$

Avec :

$q_e$ : Quantité d'adsorption en ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$K_f$ : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption;

$C_e$ : Concentration du soluté à l'équilibre en  $\text{mg/L}$  ;

$1/n$  : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption ;

Les constantes  $K_f$  et  $1/n$  peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (II.11)$$

Une valeur de  $K_f$  élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante.

La valeur de l'exposante  $n$  donne une indication si l'adsorption est favorable :

- ✓  $n = 2-10$  : bonne adsorption;
- ✓  $n = 1-2$  : adsorption modérée à difficile;
- ✓  $n < 1$  : mauvaise adsorption;

### II.8. Les matériaux adsorbants

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption. Chaque type d'adsorbants, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. Ce choix relève souvent du compromis et telle propriété sera prioritaire selon l'application désiré. En général, comme nous l'avons dit précédemment, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention). [47].

Les principaux adsorbants utilisés dans l'industrie dans les applications industrielles sont les charbons actifs, les argiles (terre décolorantes), les zéolithes, les gels de silices, et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulé dans le tableau III.2 [48].

**Tableau II.2:** Caractéristiques des principaux adsorbants industriels

Adsorbants	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne
<b>Charbon actif</b>	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
<b>Zéolithes</b>	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
<b>Gels de silice</b>	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
<b>Alumines Activées</b>	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

### II.8.1. Charbons actifs

Le charbon actif est préparé par pyrolyse d'une substance contenant du carbone; charbon de bois ou matière végétale. Le charbon de bois est oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une petite structure poreuse (microporeuse). Il existe de nombreuses qualités de charbon actif, en fonction du précurseur et des conditions de traitement. On peut aussi trouver quelque chose appelé charbon actif "chimique", car il est activé à haute température. En présence d'agents desséchants chimiques, tels que l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc est un matériau adsorbant hydrophobe d'une surface spécifique comprise entre 500 et 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ , leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus couramment utilisés.[49].



**Figure II.6:** Charbons actifs [50].

## II.8.2. Les adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

### II.8.2.1. L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels qui revitalisent pour obtenir d'excellentes propriétés absorbantes.

### II.8.2.2. La zéolithes

La zéolithe est un matériau absorbent à structure cristalline tridimensionnelle de silicate d'alumine constitué de tétraèdre  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , de formule universelle  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_4)$  ou M représente souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 types de zéolithes, différant par la valeur n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse constituée de cavités et de canaux qui leur confèrent des propriétés absorbantes et se trouvent sous forme de poudre, granulaire ou extrudé. La surface marquée ne dépasse pas  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ , mais elle montre une bonne sélectivité [51].

### II.8.2.3. L'alumine activée

L'aluminate activé est obtenu par analyses thermique clignotante du tri-hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ce qui donne un produit de formule approximative  $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ , et la structure poreuse résultante du départ des molécules d'eau. La surface des pores est recouverte de groupes Al-OH et l'absorbant amorphe, modérément polaires et absorbe l'eau. Sa surface spécifique est de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  [52].

### II.8.2.4. Les silices

Des adsorbants synthétiques très hydrophiles à porosité contrôlable et de surface spécifique entre  $300$  et  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ . les silices sont utilisées pour complexer les hydrocarbures dont les halogénés, et les colorants.

### II.8.2.5. Les résines commerciales

Les résines sont des matériaux à très large spectre, capable d'interagir aussi bien avec les métaux, les colorants qu'avec les molécules polycycliques aromatiques, avec une grande efficacité et d'excellentes sélectivités. Cependant, l'inconvénient présenté par ce type d'adsorbants et leur prix élevé [53].

---

# **CHAPITRE III :**

# **LES COLORANTS**

---

## Chapitre III : Les colorants

### III.1. Introduction

Les colorants ont toujours été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture, la teinture du papier, de la peau ou des vêtements, ...etc. et jusqu'à la première moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient plutôt d'origine naturelle. Ils furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel (plantes, animaux et minéraux). Des pigments inorganiques naturels comme l'oxyde de manganèse, l'hématite ou l'ancre mais aussi des colorants organiques naturels étaient utilisés, surtout dans l'industrie de textile. Ils sont tous aromatiques et proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine ou l'indigo...etc.

L'industrie des colorants synthétiques est née à partir de 1856 avec le chimiste anglais W.H. Perkin. Lors de la synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, il a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, un colorant basique). Cette découverte a été brevetée et une première chaîne de production a été installée. Par la suite, de nouveaux colorants synthétiques commençaient à apparaître sur les marchés après la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont pratiquement supplantés les colorants naturels [54] et la production mondiale des colorants synthétiques a été estimée à 700 mille tonnes annuelles en 1991.

### III.2. Définition

Un colorant est capable de teindre une substance d'une manière durable et la couleur est fonction de sa structure. Elle est liée au phénomène d'absorption du rayonnement lumineux dans le spectre visible et les colorations sont des transitions entre des niveaux d'énergie propres à chaque molécule et qui ont lieu après absorption de ce rayonnement lumineux. Une molécule colorée possède des groupements d'atomes insaturés c'est-à-dire qu'elle possède une ou plusieurs doubles liaisons. Ces groupements d'atomes sont responsables de la couleur des colorants ; on les appelle les groupements chromophores (carbonyle C=O, vinyle -C=C-, azo N=N, nitro NO<sub>2</sub>...etc.).

En général, les colorants sont un assemblage de groupes chromophores (qui lui confèrent la couleur), auxochromes (qui permettent sa fixation) et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, ...etc.)

De nombreux produits industriels peuvent être colorés, comme :

- ✓ La fourrure, le cuir (usage vestimentaire),

- ✓ Le textile à usage médical...etc.), les matières plastiques (pigments),
- ✓ Le bâtiment (décoration) : peintures (pigments), les matériaux de construction, les céramiques...etc.;
- ✓ Les encres et les papiers dans l'imprimerie,
- ✓ Les colorants et les additifs alimentaires dans l'industrie agroalimentaire...etc

**Tableau III.1:** Principaux groupements chromophores et auxochromes, Classés par intensité croissante [55].

Groupements Chromophores	Groupements Auxochromes
Azo ( $-N=N-$ )	Amino ( $-NH_2$ )
Nitroso ( $-NO$ ou $-N-OH$ )	Méthyl-amino ( $-NHCH_3$ )
Carbonyl ( $=C=O$ )	Diméthyl-amino ( $-N(CH_3)_2$ )
Vinyl ( $-C=C-$ )	Hydroxyl ( $-OH$ )
Nitro ( $-NO_2$ ou $=NO-OH$ )	Alkoxy ( $-OR$ )
Sulfure ( $>C=S$ )	Groupement donneurs d'électrons

### III.3. Classification des colorants

On dénombre aujourd'hui quelques dizaines de milliers de colorants en production industrielle et un système de classification est devenu nécessaire. Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais Colour Index noté C.I), qui répertorie la majorité des colorants sur la marché. Dans ce système, chaque colorant est classé selon son nom générique de Colour Index (C.I) qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que: la formule chimique, la couleur et nuance, la résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques ainsi qu'une description des principales utilisations.

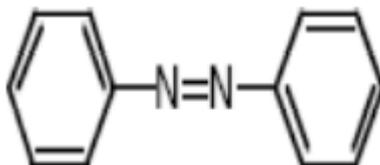
Les principes de leur classification sont basés sur leurs structures chimiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, cuir, matières plastiques...etc.) [56].

#### III.3.1. Classification chimique

##### ❖ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques (Figures III.1) sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement ( $-N=N-$ ) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides,

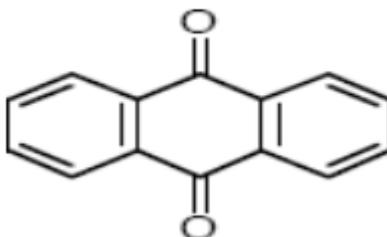
aux bases et à l'oxygène [57]. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [58].



**Figure III.1** : Structure moléculaire d'un colorant azoïque

#### ❖ Le colorant anthraquinonique

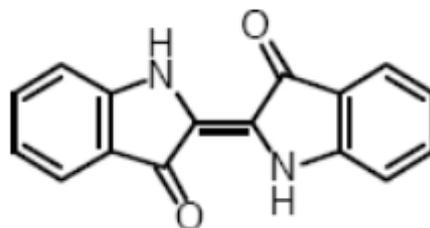
L'anthraquinonique (Figure III.2) est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate de tri acétate de cellulose.



**Figure III.2** : structure d'anthraquinone

#### ❖ Les colorants indigoïdes

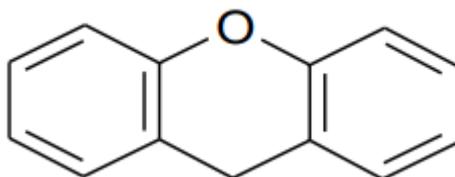
Les colorants indigoïdes (figures III.3) tirent leur appellation de l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6-6-indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituant sur la molécule de l'indigo. 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 se caractérisent par une remarquable résistance au traitement de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicales [59].



**Figure III.3 :** Structure moléculaire d'un colorant indigoïde

#### ❖ Les colorants Xanthènes

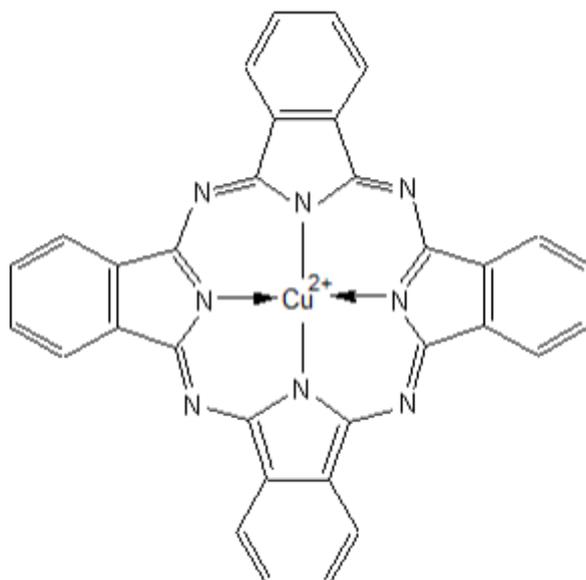
Les Xanthènes (Figure III.4) sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyranne encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc...[60]. Ils sont aussi utilisés comme agents de traçage dans des produits tels que les cosmétique, drogues, encres, textiles, cuire.... [61].



**Figure III.4 :** Structure moléculaire d'un colorant Xanthènes [62].

#### ❖ Les colorants phtalocyanines

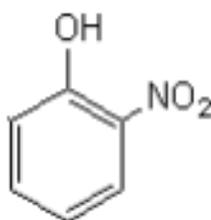
Ce type des colorants est caractérisés par une structure complexe possèdent un atome centrale métallique. Ils sont obtenus par réaction du dicynabenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt,...). Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres [60]. Le colorant le plus utilisé la phtaocyanine de cuivre qui est le plus stable.



**Figure III.5** : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.

#### ❖ Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un group nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [62].

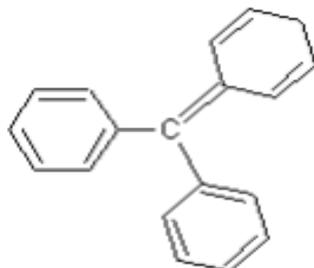


**Figure III.6** : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé [62].

#### ❖ Les colorants triphénylméthanes

Ils dérivent du triphénylméthane, un hydrocarbure possédant trois cycles phényl liés à un carbone central leur formule chimique est "C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>". On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Ces colorants et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques et sont actuellement moins importants que les azoïques et anthraquinoniques. Ils ont cependant conservé une certaine valeur commerciale puisqu'ils permettent la couverture de la totalité de

la gamme de nuances. Les triphénylméthane 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.



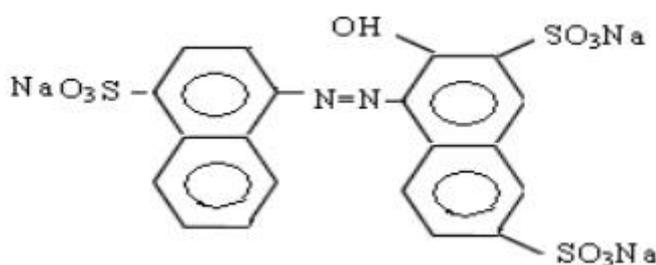
**Figure III.7 :** Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane [63].

### III.3.2. Classification tinctoriale

Si le fabricant de matières colorantes s'intéresse à la classification chimique des colorants, le teinturier a plutôt tendance à les classer par domaine 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, Van Der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

#### ❖ Les colorants Acide ou anionique

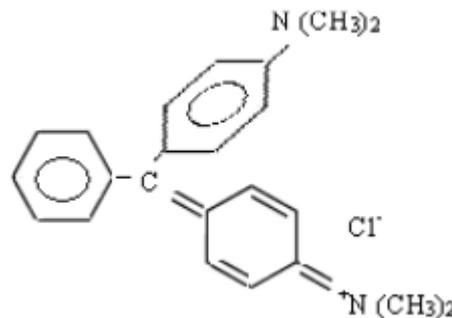
Ces colorants sont solubles dans l'eau pour cause avoir un groupement sulfonates ou carboxylates et permettent de teindre les fibres animales (la laine et la soie) et quelques fibres acryliques modifiées (le nylon, le polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.



**Figure III.8 :** Structure moléculaire d'un colorant acide

### ❖ Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des matériaux cationiques qui ont une grande affinité pour se lier aux sites anioniques (typiquement  $\text{SO}_3$ ) dans l'acrylique et certaines autres fibres [64]. Un colorant basique caractérisé par sa substantivité pour les types acides de fibres acryliques et pour le coton tannin-mordant, tandis qu'un colorant cationique est défini comme un colorant qui se dissocie en solution aqueuse pour donner une couleur chargée positivement d'ion [65].



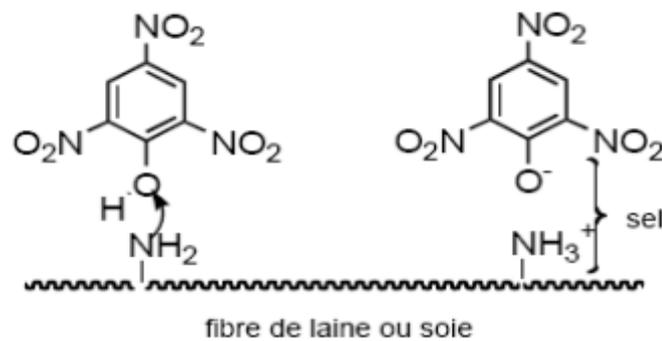
**Figure III. 9:** Structure moléculaire d'un colorant basique

### ❖ Les colorants réactifs

Au cours des dernières années, les colorants réactifs ont été les plus couramment utilisés en raison de leurs avantages tels que de meilleures conditions de traitement de teinture et des couleurs vives. Ils sont caractérisés par la présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau et entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

### ❖ Les colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirés par les charges des fibres. Ils présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité de noyaux aromatiques et ils sont solubles dans l'eau.



**Figure III. 10** : Structure moléculaire d'un colorant direct

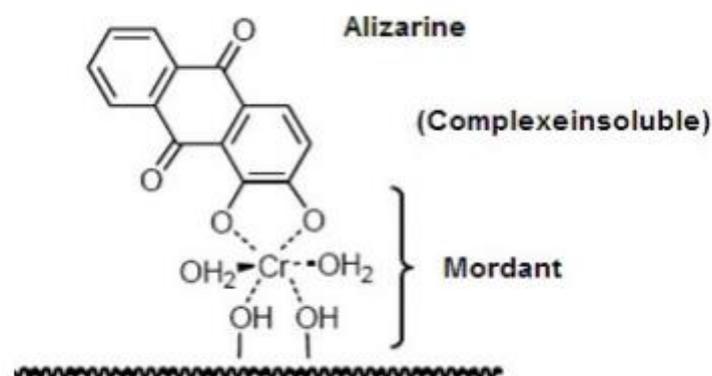
#### ❖ Les colorants dispersés

Ce type de colorants est très peu soluble dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme de fine poudre dispersée dans le bain de teinture et sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques [66].

#### ❖ Les colorants à mordants

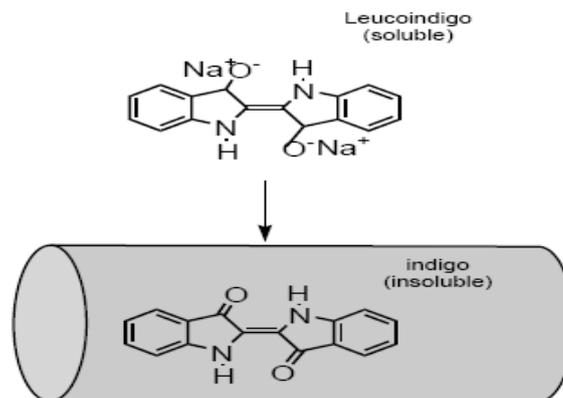
Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. Ils sont utilisés dans la teinture de la laine, du cuir, de la soie, du papier...etc. et la plupart d'entre eux (colorants à mordant) sont azoïques ou triphénylméthanes.



**Figure III. 11**: Structure moléculaire d'un colorant à mordant

### ❖ Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles type "jean".



**Figure III : 12:** Structure moléculaire d'un colorant de cuve.

### III.4. L'application des colorants

Les colorants ont de nombreuses applications dans les différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

#### ❖ Dans l'industrie

- Dans l'industrie des bâtiments: peintures, matériaux de construction, céramiques... ;
- L'industrie de la matière plastique (pigment) ;
- L'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice) ;
- L'industrie cosmétique (colorant capillaire) ;
- L'industrie agro-alimentaire (colorant alimentaire) ;
- L'imprimerie (papier, encre) ;
- L'industrie automobile (carburants et huiles) ;
- L'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration).

#### ❖ Dans la chimie

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à la l'œil nu en utilisant un spectrophotomètre l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage, on trouve les indicateurs de pH, indicateur redox et indicateurs de complexométrie.

#### ❖ En biologie

On utilise des colorants lors des observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique de neurones.

### **III.5.Toxicité des colorants**

Même à de très faibles concentrations, beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau ( $< 1\text{mg.L}^{-1}$ ) et créent des problèmes de pollution. Les rejets d'eaux polluées dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

#### **III.5.1.Toxicité sur la santé humaine**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés et ont montrés que les colorants sont :

- Génotoxiques;
- Mutagènes;
- Peuvent entraîner des cancers de la thyroïde;
- Peuvent entraîner des tumeurs des glandes surrénales;
- Contiennent des substances cancérigènes;

#### **III.5.2.Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivants dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux par ailleurs, leur très faibles biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevée et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevée ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrent ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatique...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganisme...).



**Figure III.13** : Pollution de l'eau par des rejets colorés non traités [67].

### **III.6. Elimination des colorants**

Le procédé économique le plus efficace pour éliminer les colorants textiles dans l'eau est celui de l'adsorption en particulier l'adsorption physique car elle est réversible. Les adsorbants utilisés sont nombreux et variés, comme le charbon actif qui est l'adsorbant le plus utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très coûteux et nécessite en plus une régénération. D'autres matériaux de faible coût peuvent être utilisés, en particulier, les hydroxydes doubles lamellaires. Ces derniers ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années ; en raison de leurs propriétés physiques et leur capacité d'échange anionique élevée.

---

**CHAPITRE IV :**  
**PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES**  
**ET MÉTHODES D'ANALYSES**

---

## Chapitre IV : Procédures expérimentales et méthodes d'analyses

### IV.1. Introduction

Le présent chapitre traite la partie expérimentale réalisée dans le cadre de ce travail, les différents appareillages et techniques utilisés seront d'abord évoqués ainsi que les protocoles opératoires, ayant permis:

En premier lieu, d'élaborer la synthèse des hydroxydes double lamellaire de type Zn-Al-CO<sub>3</sub>, Cu-Al-CO<sub>3</sub> et Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub>. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par la méthode Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

Ensuite, on s'intéressera à l'étude de l'élimination d'un colorant cationique, qu'est le bleu de méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses par adsorption sur les matériaux synthétisés.

A cet effet, plusieurs paramètres importants ont été optimisés à savoir: le pH de la solution, la concentration initiale en colorant et la température. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués sur les résultats d'adsorption du polluant et qui sont les modèles les mieux pour décrire le phénomène d'adsorption.

### IV.2. Produits utilisés

Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau distillée.

**Tableau IV.1:** Réactifs utilisés et leurs caractéristiques

Produits	Propriétés	Fournisseur
<b>Acide Chlorhydrique: HCl</b>	Densité : 1,19 Pureté : 37% Masse molaire : 36,5g/mol	BIOCHEN Chemopharma
<b>La Soude : NaOH</b>	Pureté : 97% Masse molaire : 40g/mol	SIGMA- ALDRICH
<b>Acétone : CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></b>	Densité: 0,791 Masse molaire : 58,08g/mol	BIOCHEN Chemopharma
<b>Chlorure de sodium : NaCl</b>	Pureté : 99,5% Masse molaire : 58,44 g/mol	SPECILAB
<b>Nitrate de Zinc: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	Pureté : 99% Masse molaire : 189,36g/mol	BIOCHEN Chemopharma
<b>Nitrate de Cuivre : Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O.</b>	Pureté =99% Masse molaire=187,56 g/mol	BIOCHEN Chemopharma
<b>Nitrate d'Aluminium: Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O.</b>	Pureté=98% Masse molaire=212,996 g/mol	BIOCHEN Chemopharma

### IV.2.1. Bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique dénommé selon l'indice de couleur C.I. bleu basique 9, de numéro 52015. Il fait partie de la famille des colorant Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organique de taille moyenne, ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau IV.2.** Les caractéristiques du bleu de méthylène [68].

Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl
Masse molaire (g/mol)	319,85
$\lambda_{\max}$ (nm)	665
Famille	Colorant cationique
pH	5,9
Odeur	Inodore
Couleur	Bleu foncé
Stockage	Conserver entre +2°C et 30°C



**Figure IV.1 :** Structure chimique de la molécule du colorant Bleu de Méthylène (BM).



**Figure IV.2 :** Bleu de Méthylène la poudre (a) et en solution (b).

Le bleu de méthylène est utilisé dans divers domaines à savoir :

- ✓ Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu. Il tache la peau durant plusieurs semaines. Il est donc utilisé comme encre alimentaire pour les viandes, par tampon ;
- ✓ En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure. Il est aussi utilisé lors de chimiothérapie anticancéreuse comme antidote à l'ifosfamide afin de prévenir les crises de convulsions liées à la neurotoxicité du produit ;
- ✓ Il peut servir d'antiseptique, notamment en aquariophilie, ou en traitement d'appoint des plaies superficielles;
- ✓ Il est aussi utilisé associé à un laser spécifique dans des traitements dentaires ;
- ✓ Coloration du coton, bois, soie et papier;

L'exposition aigüe à au bleu de méthylène causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains

### IV.3. Préparation des solutions

#### IV.3.1. Préparation de la solution mère du bleu de méthylène à 1000ppm

Une solution mère de bleu de méthylène est préparée en dissolvant 0,1g du colorant en poudre dans 100mL d'eau distillée pour avoir une concentration de 1000mg/L.

#### IV.3. 2. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage

Les gammes d'étalonnage (0,5-5ppm) sont préparées à partir de solution mère (1000ppm). Nous avons calculé les volumes à prélever de la solution mère suivant la loi de la dilution :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (IV. 1)$$

$C_1$  : La concentration de la solution mère (ppm).

$V_1$  : Le volume prélevé de la solution mère (ml).

$C_2$  : La concentration de la solution étalon (ppm).

$V_2$  : Le volume de la solution étalon (ml).



**Figure IV.3** : Les solutions obtenues pour la courbe d'étalonnage.

#### IV.3.3. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage sert à déterminer les concentrations résiduelles en colorant, pour cela on a préparé par dilution plusieurs solutions filles à partir de la solution mère pour couvrir un domaine de concentration variant de 0,5 mg/l jusqu'à 5 mg/l. puis on a mesuré les absorbances correspondantes en utilisant un spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde du maximum d'absorption de BM ( $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ ).

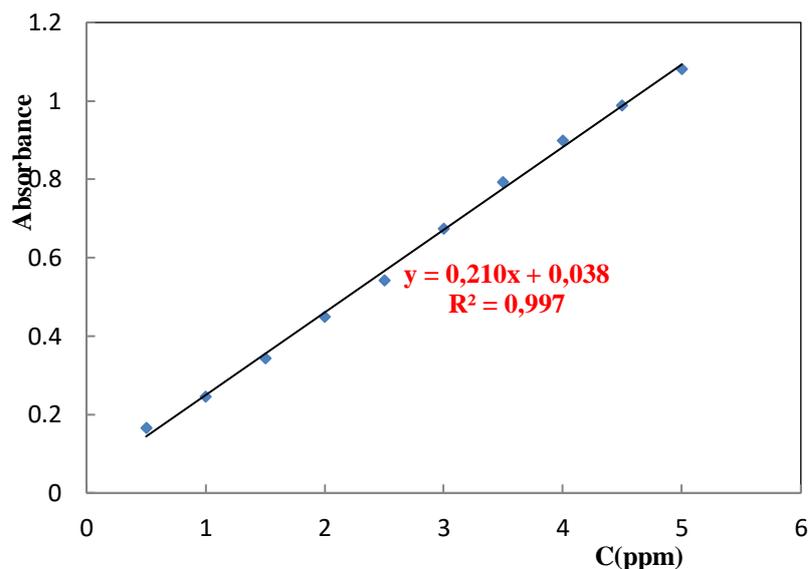


Figure IV.4 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

#### IV.4. Appareillage analytique

##### IV.4.1. pH mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH mètre à microprocesseur de type HANNA ph 211. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH=4, pH=7 et pH=10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs, pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorure d'hydrogène (HCl) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basique.

##### IV.4.2. Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie d'onde UV-Visible consiste à envoyer un rayon lumineux d'une longueur d'onde donnée au travers d'un échantillon et de déterminer la diminution d'intensité du rayon à l'aide d'un détecteur.

Cette diminution d'intensité indique que l'échantillon absorbe cette longueur d'onde. Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule dépend de la longueur d'onde considérée; la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est généralement celle pour laquelle le coefficient d'extinction est le plus élevé, ainsi la sensibilité de la méthode est maximale. Les avantages de cette méthode sont sa facilité et sa rapidité d'utilisation.

L'évolution de la concentration du BM est suivie par spectrophotométrie de marque « Thermo » dans le domaine UV-Visible en appliquant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{IV. 2})$$

Avec :

**A** : Absorbance de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ ;

**I<sub>0</sub>** : Intensité du rayon incident ;

**I** : Intensité du rayon transmise ;

**$\epsilon$**  : Coefficient d'absorption molaire (l/mol.cm) à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ ;

**l** : Epaisseur de la cuve (cm);

**C** : Concentration de l'espèce absorbante;



**Figure IV.5** : Spectrophotomètre UV-visible Thermo

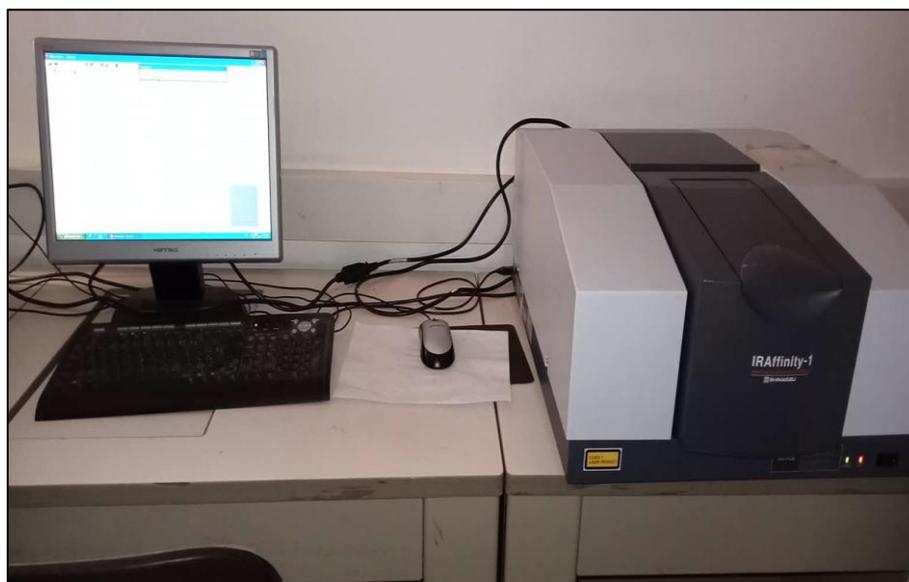
#### IV.4.3. Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau a analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyses des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge compris entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'absorption de l'énergie dépend de la géométrie de la molécule, en particulier de sa symétrie et la position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et structure donné, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristique permettant d'identifier le matériau.

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



**Figure IV.6 :** Image d'une spectrométrie infrarouge

Nos analyses ont été effectuées avec spectrophotomètre de marque Shimadzu de type DR-800Z, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Pour procéder à l'analyse de nos échantillons, on a utilisé la méthode de pastillage avec de bromure de potassium (KBr) fabriqué en respectant les proportions suivantes : 80% de KBr et 20 % de matériau finement broyé.

Pastillage avec le bromure de potassium est la technique la plus utilisée pour les solides, sont avantages consiste dans le fait que le bromure de potassium n'induit pas bande IR additionnelles. Elle consiste à mélanger intimement la substance solide avec une quantité de bromure de potassium, dans un mortier et finalement comprimé dans une presse hydraulique sous vide. Le matériau se transforme sous un flux froid à une pastille, cette pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

## **IV.5 : Méthode de synthèse des matériaux**

### **IV.5.1. Conditions de la synthèse**

Lors de la préparation des phases  $[\text{Cu-Zn-Al-CO}_3]$ ,  $[\text{Cu-Al-CO}_3]$  et  $[\text{Zn-Al-CO}_3]$ .

Les paramètres suivants ont été respectés

- a- Les rapports molaires sont égaux à 2 dans les trois cas  $R = \frac{(\text{Zn,Cu})}{\text{Al}} = \frac{\text{Zn}}{\text{Al}} = \frac{\text{Cu}}{\text{Al}} = 2$

Dans la matrice [(Cu-Zn)-Al-CO<sub>3</sub>], des quantités équimolaires de Cu et Zn sont utilisées.

- b- Le pH de la solution est toujours ajusté à 9,
- c- L'agitation vigoureuse est continue,
- d- La température ambiante est celle du laboratoire,
- e- Une maturation à 70 C est effectuée pendant la nuit.

#### IV.5.2. Préparation de phases carbonatées [Cu-Al-CO<sub>3</sub>], [Zn-Al-CO<sub>3</sub>] et [(Cu-Zn)-Cr-CO<sub>3</sub>]

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus souvent utilisée est la coprécipitation qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par ajout d'une espèce basique selon la méthode de youwen et al [69,70] à une solution de sels correspondants aux cations pris en proportion adéquats:

- **Solution de cations métalliques (A):** contient un mélange de sel de nitrates d'un métal bivalent [M(II)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O], et de sel de nitrates d'un métal trivalent [M(III)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O] ; dans notre cas (M(II) = Zn, Cu ou Zn+Cu) et (M(III)=Al) défini par un rapport molaire M(II)/M(III) égal à 2, dissous dans 50 ml d'eau distillée.
- **Solution alcaline (B) :** contenant de carbonates de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) dissous dans 50 ml d'eau distillée.

La solution (A) préparée de métaux est introduite avec un débit constant dans un milieu réactionnel initialement constitué de 50 ml de solution alcaline (NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (B) de concentrations 1mol/l et 1mol/l pour la soude et pour le carbonate de sodium respectivement. Le pH est maintenu constant par addition supplémentaire de gouttes de solution de soude (1M) à température ambiante, sous forte agitation (Figure IV.7).

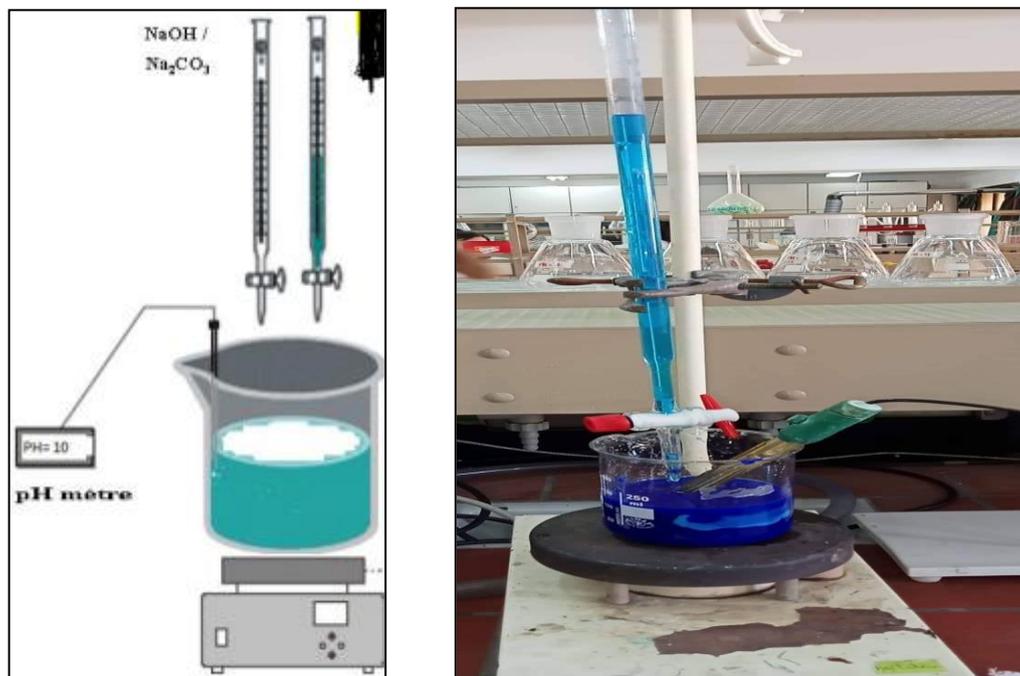
Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est versé dans un flacon hermétique, dans une étuve, à une température entre 70°C pendant une nuit afin de permettre une meilleure cristallinité de la phase. Une fois le traitement hydrothermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à élimination complète des ions excédentaires dans le solide formé (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>...etc.).

Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve à 80°C durant 24h, et le solide est broyé pour obtenir une poudre fine ressemblant au talc. Après cette étape, les produits sont identifiés, caractérisés par spectroscopie infra rouge (IRTF) et utilisés dans l'étude du phénomène d'adsorption d'un colorant cationique le Bleu de Méthylène (BM).

Le même protocole est employé dans le cas des trois phases.

Les matériaux HDLs préparés sont nommés comme suit :

Le tableau IV.3 présente la nomenclature retenue pour chaque échantillon. Les cations bi-métallique divalents  $M^{(II)}$  (ou  $M^{(II)} = Cu^{+2}$  et  $Zn^{+2}$ ) et les cations tri-métallique trivalents  $M^{(III)}$  (ou  $M^{(III)} = Al^{+3}$ ).



**Figure IV.7 :** Le montage utilisé pour la méthode de Co-précipitation.

**Tableau IV.3 :** Nomenclature des échantillons

Echantillons	Non-calciné	Calciné
Cu-Al	Cu-Al-CO <sub>3</sub> NC	Cu-AIC
Zn-Al	Zn-Al-CO <sub>3</sub> NC	Zn-AIC
Cu-Zn-Al	Cu-Zn-Al-CO <sub>3</sub> NC	Cu-Zn-AIC

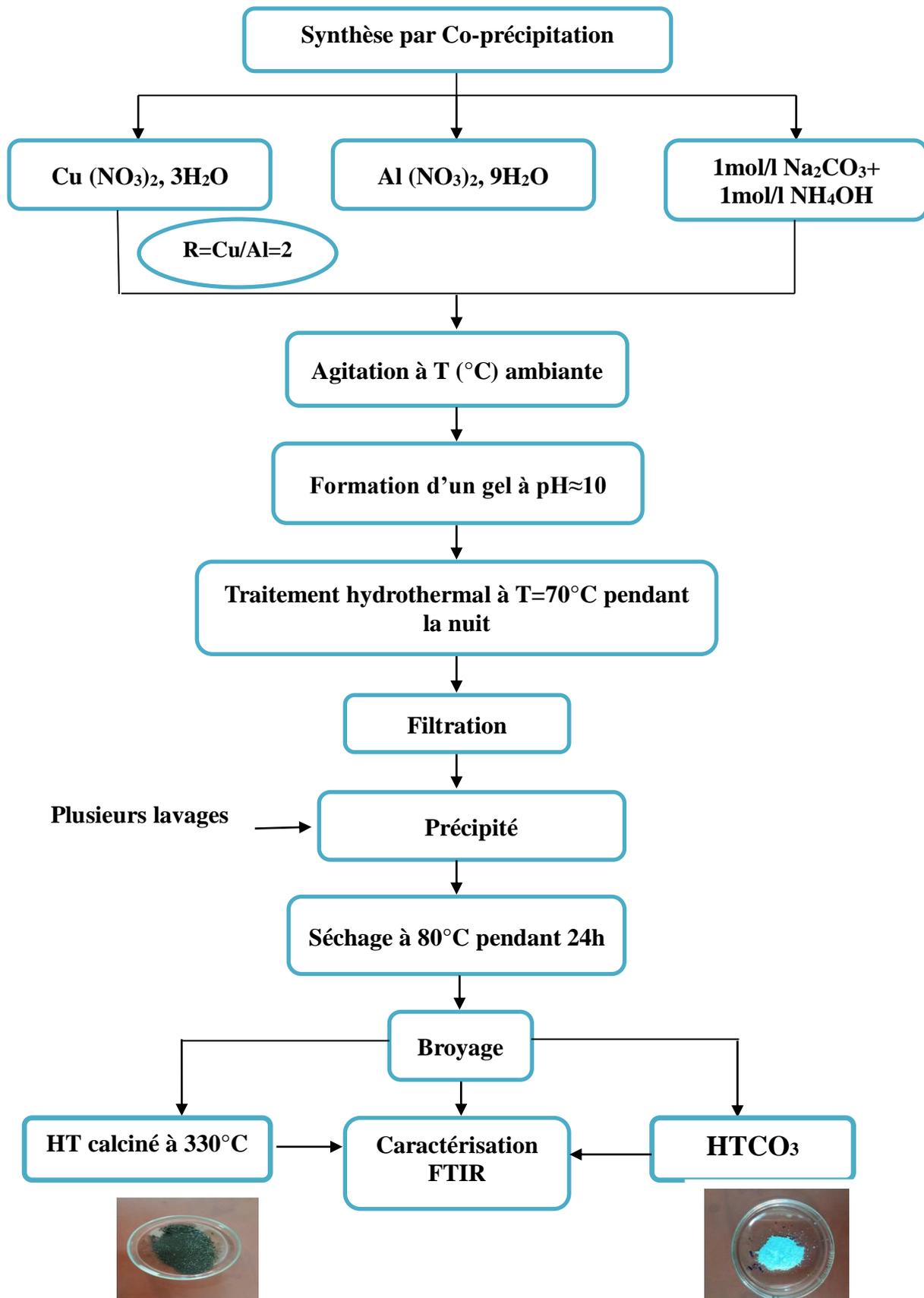


Figure IV.8: Organigramme des différentes opérations de synthèse des matériaux [Cu-Al-CO<sub>3</sub>].

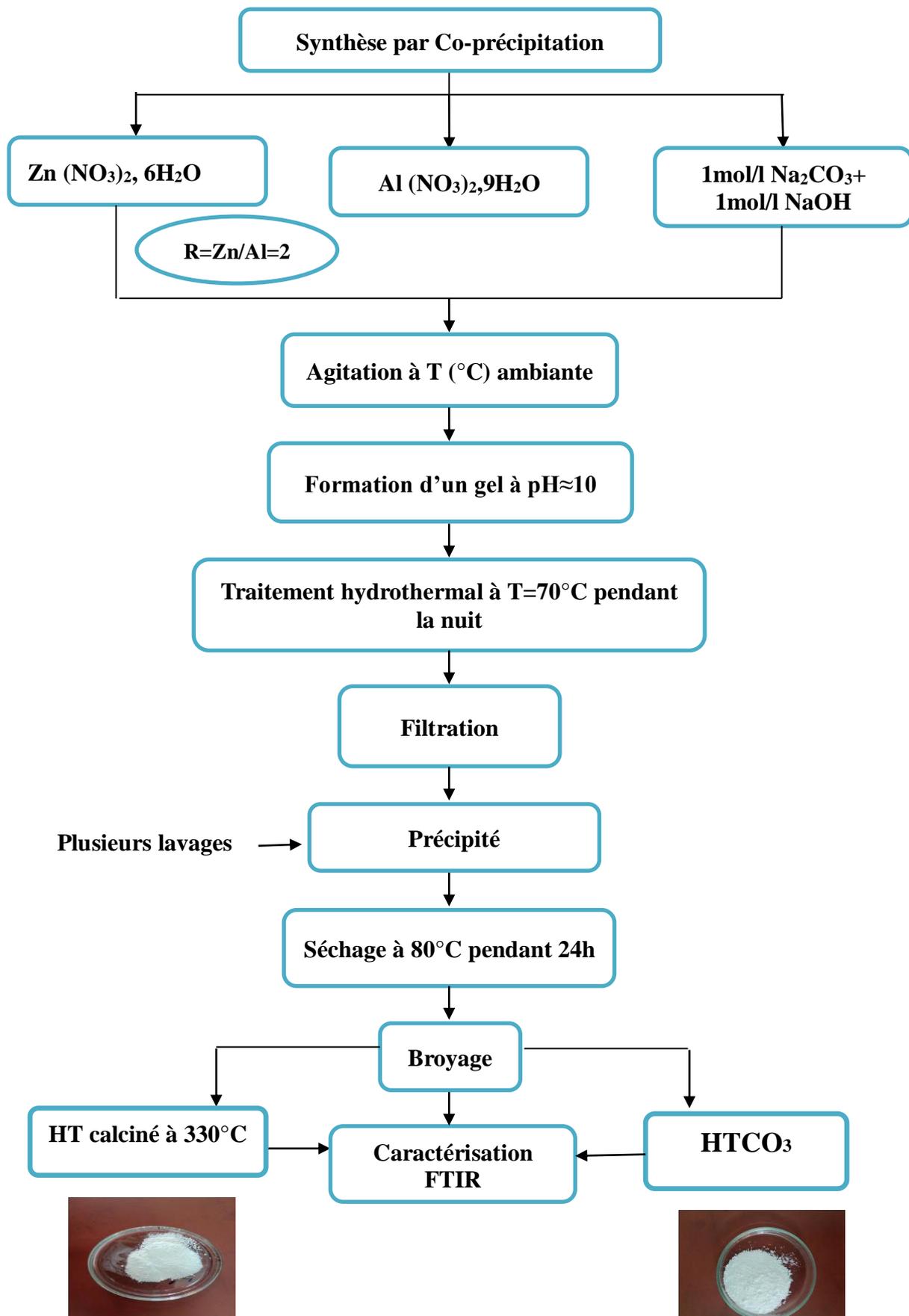


Figure IV.9: Organigramme des différentes opérations de synthèse des matériaux [Zn-Al-CO<sub>3</sub>].

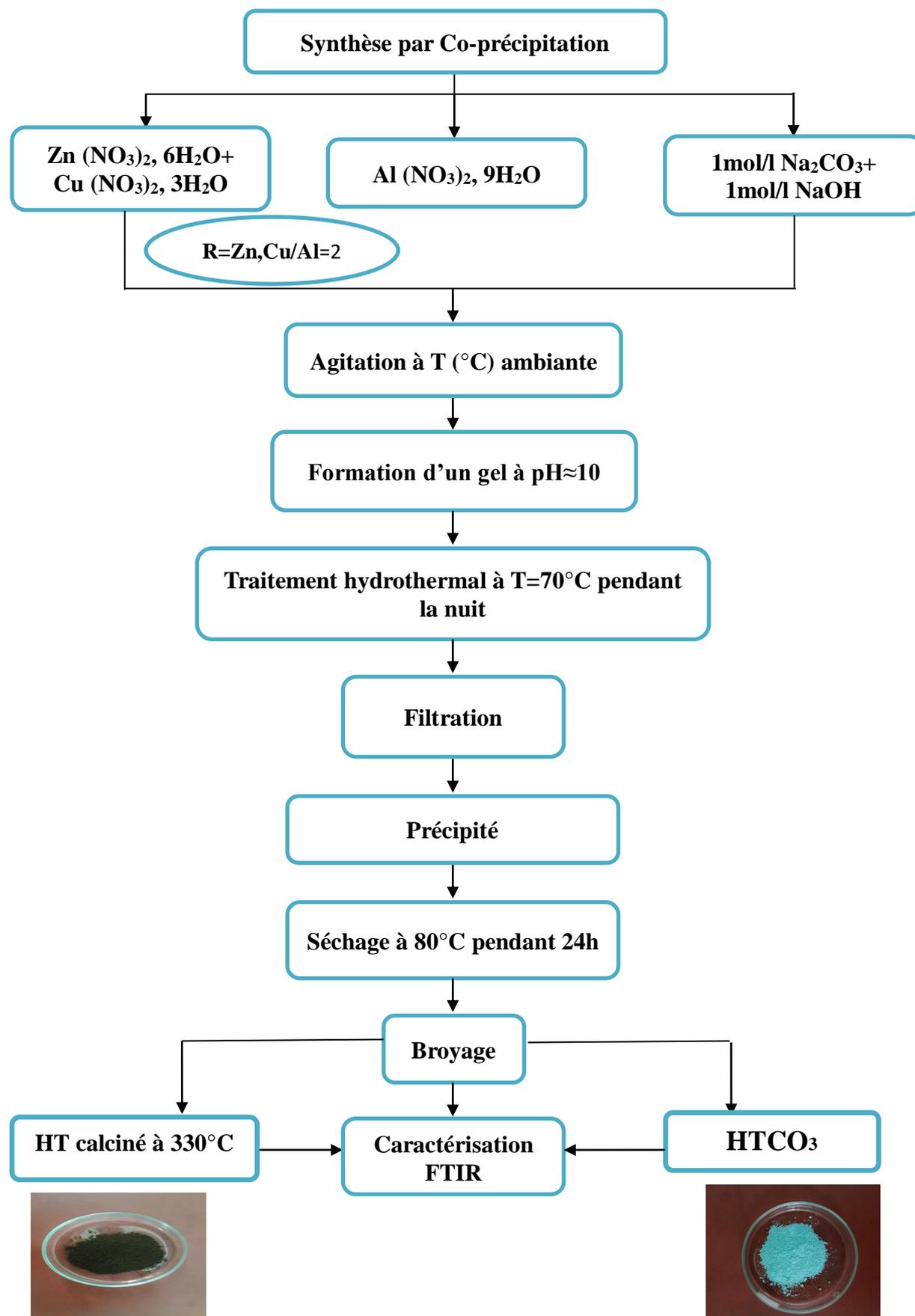


Figure IV.10: Organigramme des différentes opérations de synthèse des matériaux  $[\text{Zn-Cu-Al-CO}_3]$ .

### IV.5.3. Préparation des phases calcinées

Etant donné que les phases hydrotalcites sont des composés isomorphes, pour qu'ils soient actifs et utilisés comme des systèmes catalytiques pour certaines réactions, une étape d'un traitement thermique s'impose. Les trois matériaux, sous forme d'oxydes mixtes, [Zn-Al-330], [Cu-Al-330] et [(Cu-Zn)-Al-330] sont obtenus par calcination des phases correspondantes (phases de départ) dans un four à programmation de température avec une montée de 5°C/min, à partir de la température ambiante jusqu'à la température 330°C suivie d'un palier à cette même température pendant 4 heures; cette température de calcination permet d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux grâce au départ des molécules d'eau et à la transformation des anions  $\text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{CO}_2$  dans les phases de départ (les HDL carbonatés).

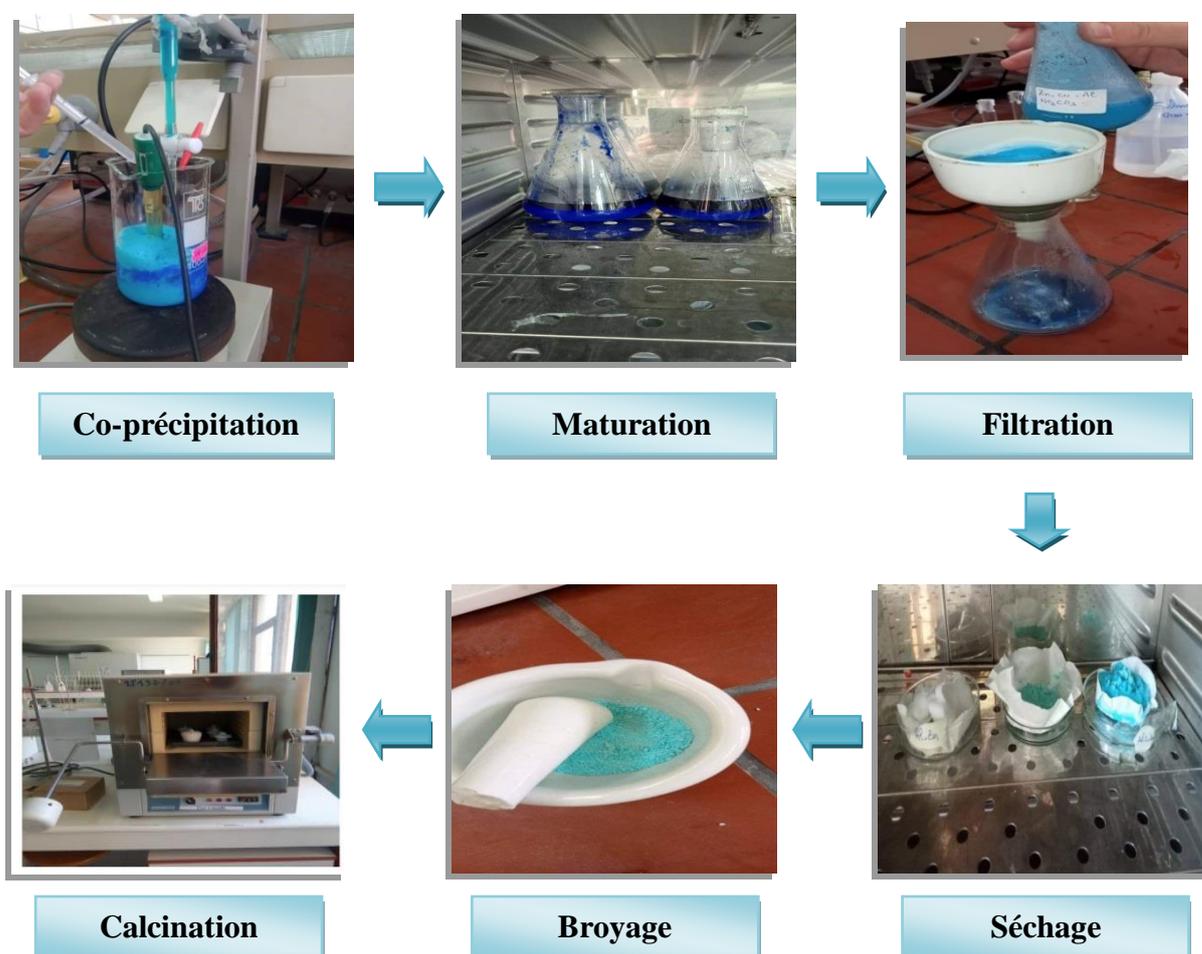
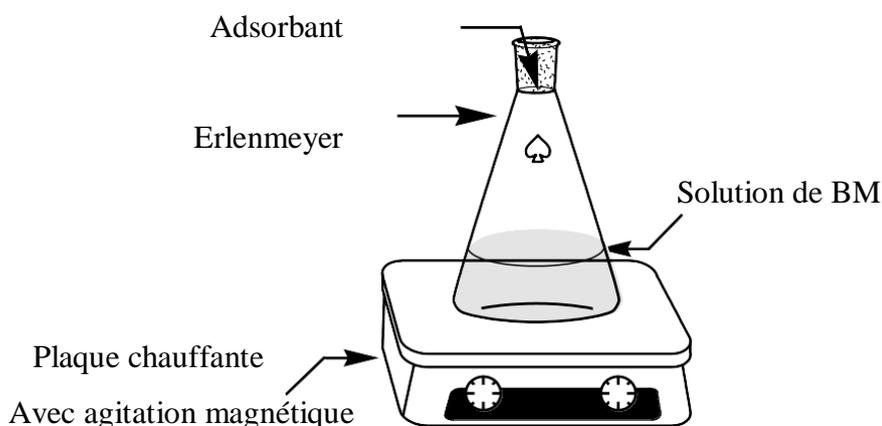


Figure IV.11: Les étapes de préparation de l'adsorbant

#### IV. 6. Adsorption du bleu de méthylène

L'adsorption de bleu de méthylène à partir d'une solution aqueuse a été réalisée dans des erlenmeyers de 100 ml. Un volume bien déterminé de la solution de BM (20 ml) a été mis en contact avec une quantité pesée sur une balance analytique ( $m=0.5$  g) de l'adsorbant, pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH initial, temps d'agitation, masse de l'adsorbant, ... etc. A la fin de l'adsorption, les deux phases, liquide et solide, ont été séparées par une simple filtration sous vide. La concentration résiduelle de la solution de bleu de méthylène est suivie par la spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde maximale de 664 nm, après établissement d'une courbe d'étalonnage.



**Figure IV-12 :** Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.

##### IV.6.1. Calcul de la quantité adsorbée à l'instant $t$ ( $q_t$ )

Un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité de colorant fixée. La quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à un temps quelconque ou à l'équilibre a été calculée par la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (\text{IV.3})$$

Où les paramètres suivants représentent :

$q_t$  : Quantité de colorant fixée par unité de masse à l'instant  $t$ .

$C_0$  : Concentration initiale en colorant (mg/L).

$C_t$  : Concentration résiduelle du colorant à l'instant  $t$  en solution (mg/L).

**V** : Volume de la solution colorée (L).

**m** : Masse de l'adsorbant (g)

#### **IV.6.2. Détermination du pourcentage d'adsorption du Bleu de Méthylène (%E)**

Le pourcentage de la réaction d'adsorption est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse. Il est déterminé par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

---

# **CHAPITRE V :**

## **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

---

## Chapitre V: résultats et discussion

### V.1. Introduction

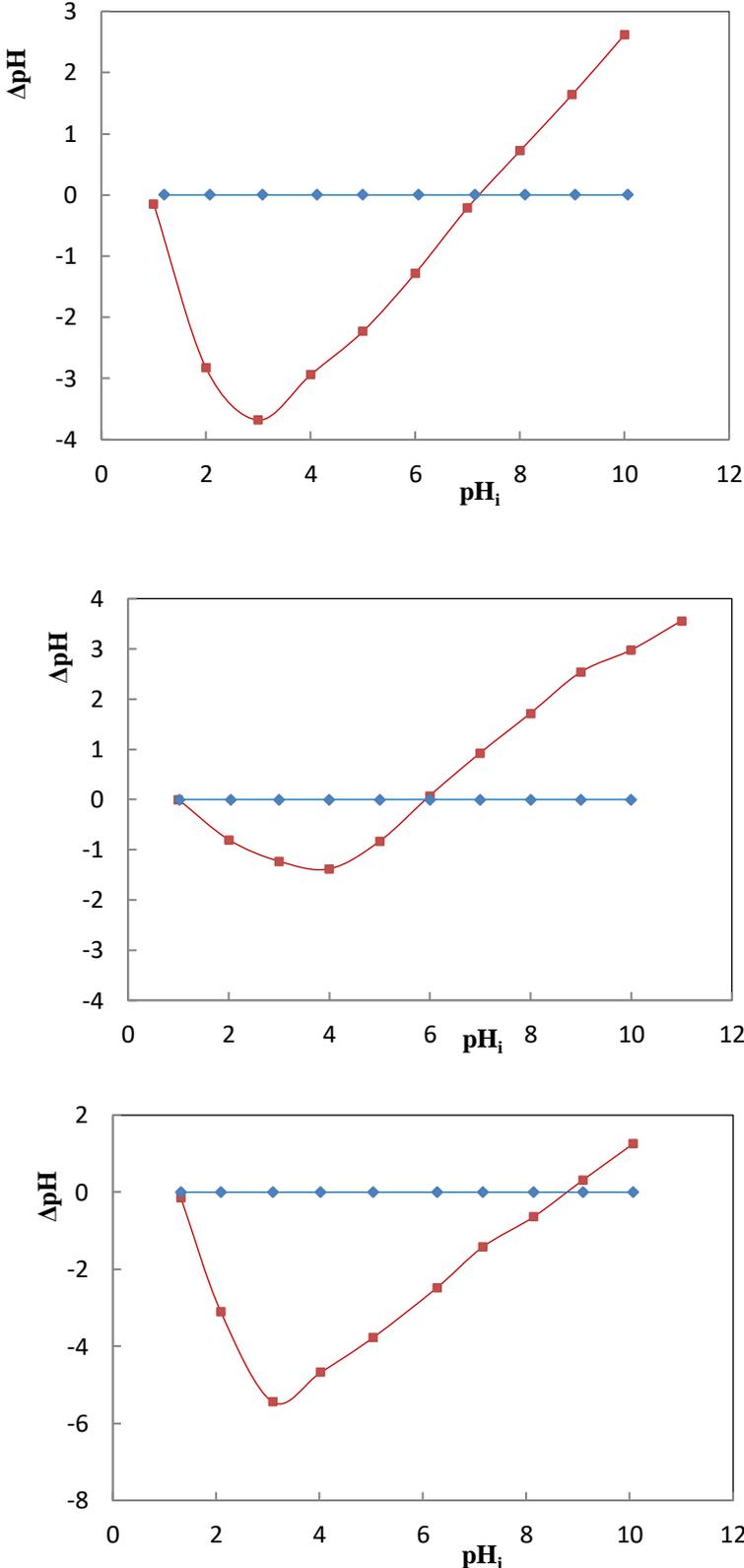
Après avoir synthétisé les différents matériaux doubles lamellaires adsorbants, nous nous intéresserons à leurs propriétés physicochimiques ainsi qu'à leur efficacité pour l'adsorption vis-à-vis des colorants. Nous avons choisi le bleu de méthylène (BM), un colorant cationique, comme modèle de polluant organique afin d'évaluer et de comparer les matériaux adsorbants préparés. Plusieurs paramètres ont été étudiés tels que le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration de BM, la température de la solution. Nous présentons les résultats issus de l'étude menée expérimentalement ainsi que leurs discussions.

### V.2. Caractérisation physique-chimique de matériau double lamellaire

#### V.2.1. Le pH de Point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ )

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de nos matériaux, il est intéressant de connaître le point zéro charge qui correspond à l'état d'égalité entre les charges positives et les charges négatives à la surface du matériau. La détermination du point zéro charge est réalisée par la bissectrice. Un volume de 50 ml d'une solution NaCl (0,1M) est versé dans différents erlenmeyers. Le pH de la solution est ajusté de valeurs allant de 1 à 12 par l'addition d'une solution HCl (0,1M) ou NaOH (0,1M). On a ajouté 0,2 g de HDLs dans chaque erlenmeyer, puis les suspensions sont agitées par des agitateurs magnétiques pendant 24h. Le  $pH_{PZC}$  est le point de l'intersection de la courbe  $\Delta pH = pH_f - pH_i = f(pH_i)$  avec l'axe horizontale. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.1.

Après analyse des courbes, nous pouvons estimer que le point zéro charge des HDLs est égal à 7,35; 9,02 et 6,02 pour les matrices; Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub>, Zn-Al-CO<sub>3</sub> et Cu-Al-CO<sub>3</sub> respectivement. On peut dire que pour les valeurs de  $pH < pH_{PZC}$ , les supports HDLs sont attracteurs d'adsorbant chargés négativement et pour les  $pH > pH_{PZC}$  les supports HDLs sont attracteurs d'adsorbant chargé positivement



**Figure V.1:** Détermination du pH au point zéro charge de la matrice Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> (a), Zn-Al-CO<sub>3</sub> (b) et Cu-Al-CO<sub>3</sub> (c).

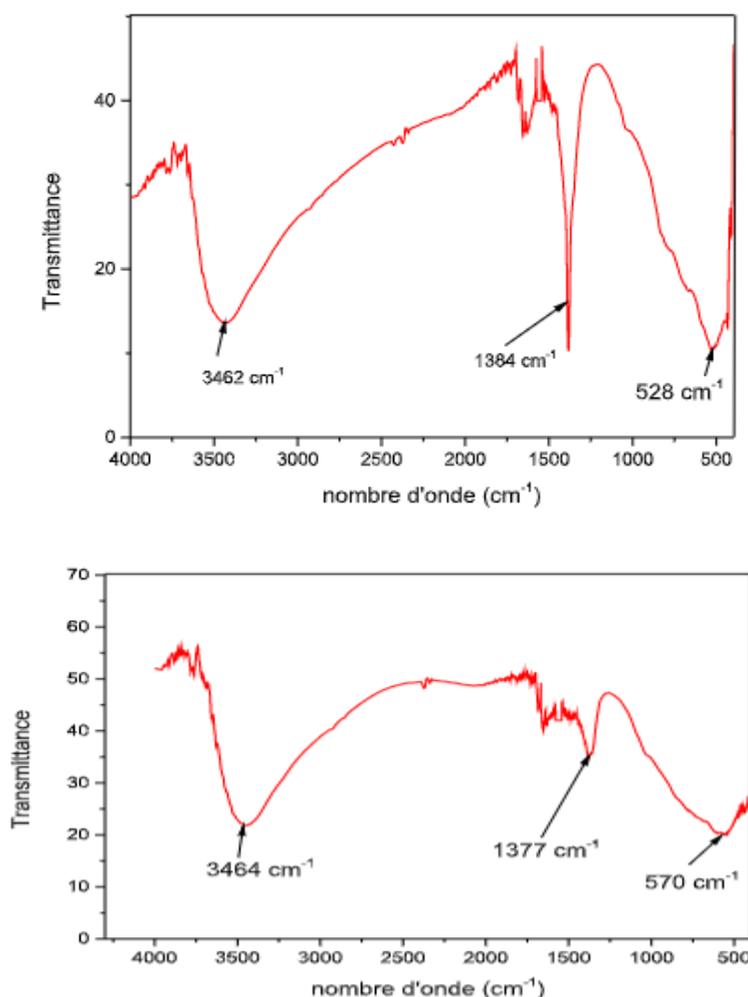
#### IV.2.2. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels.

Dans cette étude, les analyses infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque Shimadzu de type DR-800Z, sur une gamme de 400 à 4000 $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4 $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé au bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille .les spectres infrarouge des HDLs avant, après calcination sont représentés sur les figures (V.4 et V.5)

Le spectre FTIR des matériaux  $\text{Cu-Zn-Al-CO}_3$  et  $\text{Cu-Zn-Al-CO}_3$  Calciné (Figure V.2) expose un profil qui ressemble à celui des hydrotalcites issus de la littérature [71].



**Figure V.2:** Spectre Infra Rouge de la matrice  $\text{Cu-Zn-Al-CO}_3$  non calciné (a) et  $\text{Cu-Zn-Al-CO}_3$  calciné (b).

Les principales bandes de vibration que l'on observe sont les suivantes :

**a- Avant la calcination**

- Le spectre de la phase Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> non calciné montre une bande d'absorption autour de 3462Cm<sup>-1</sup> attribuée aux vibrations de valence des groupements OH<sup>-</sup> (ν (OH), stretching) existant dans la couche brucite (hydroxydes métalliques) et les molécules d'eau dans l'espace interfeuille.
- Une bande plutôt intense apparaît à 1384 Cm<sup>-1</sup> pour Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> non calciné due au mode de vibration antisymétrique des anions carbonates des couches intercalaires (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

**b- Après la calcination**

- On observe une large bande dans le domaine 3000-3700 Cm<sup>-1</sup> correspondant à la bande d'absorption des groupements (OH<sup>-</sup>).
- Une réduction bien nette du pic caractérisant l'existence des anions carbonates observés à 1377Cm<sup>-1</sup> pour la phase calcinée, montrant la perte des anions carbonates sous forme de gaz de dioxyde de carbone durant la décarbonation des HDLs.

Notons que sur la majorité des spectres infrarouge, la bande des ions carbonate est souvent présente, à une intensité moindre, en raison d'une pollution des phases et à la présence d'ions carbonate adsorbés. En effet, les oxydes mixtes produits lors de la calcination sont très réactifs et captent rapidement les anions carbonate de l'air, il est donc souvent difficile d'obtenir des phases intercalées pures par la méthode de calcination-reconstruction, même en prenant les précautions nécessaires.

Les bandes dans la région de basse fréquence (700-400Cm<sup>-1</sup>) sont attribuées les vibrations des oxydes métalliques O-M et O-M-O (M = Cu, Zn ou Al).

### IV.3. Etude de l'adsorption du colorant le bleu de méthylène (BM)

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons varié successivement la concentration initiale du bleu de méthylène, la température de la solution, la masse du support et le pH initial de la solution. Ces paramètres sont liés, d'une part à la nature physique de l'adsorbant (structure poreuse, nature des groupements fonctionnels de surface ...) et d'autre part, à la nature de l'adsorbant (la présence des groupements fonctionnels, la polarité, la solubilité...).

Toutes les expériences ont été réalisées dans un système batch agité en mettant en contact une masse de 0,5 g de l'adsorbant avec 50 ml de la solution du bleu de méthylène de concentration  $C_i$  (mg/l) portée préalablement à la température ambiante et au pH désiré. Après un temps d'agitation donné, la concentration finale est déterminée par mesure de l'absorbance au moyen du spectrophotomètre UV visible réglé à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max} = 664$  nm.

#### V.3.1. Effet du pH sur l'adsorption de BM

D'une façon générale, le pH est une variable importante, qui commande l'adsorption aux interfaces solution-adsorbant, sa valeur optimum pour la fixation du colorant dépend à la fois de la charge de surface de l'adsorbant et de la structure du colorant étudié.

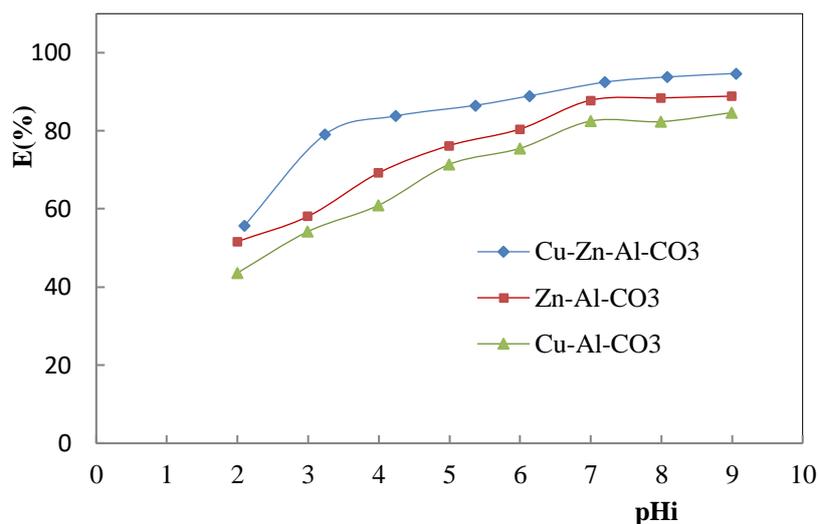
Lors de l'ajustement des pH aucune précipitation n'a été observé ni avant ni après l'ajout de notre adsorbant.

L'étude de l'influence de pH sur les hydroxydes doubles lamellaire à été menée en utilisant des solutions de BM de concentration initial de 10 ppm à des différentes valeurs de pH (2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9) avec 0,5 g de l'adsorbant (Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub>) et (Cu-Al-CO<sub>3</sub>) et (Zn-Al-CO<sub>3</sub>) à température ambiante pendant 120 min. l'ajustement de pH a été réalisée par addition NaOH à 0,1M et HCl à 0,1M, ensuite les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible.

Les résultats illustrés sur la figure V.3 montre une augmentation de la quantité adsorbée de colorant par les trois adsorbants avec le pH de la solution. Les  $pH_{PZC}$  de Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub>, Cu-Al-CO<sub>3</sub> et Zn-Al-CO<sub>3</sub>, étant respectivement, 7,35; 9,02 et 6,02 ce comportement peut être dû au fait que la surface des trois hydroxydes double lamellaire est chargée négativement aux pH  $> pH_{PZC}$ , ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène. Par contre, pour des valeurs de pH  $< pH_{PZC}$ , la surface des solides est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations du colorant. Plus le pH diminue, plus le nombre de sites chargés négativement diminue et le nombre de sites chargés positivement augmente et l'adsorption sera faible.

Le taux d'adsorption de BM est plus important sur le Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> qu'avec le Cu-Al-CO<sub>3</sub> ou le Zn-Al-CO<sub>3</sub>: Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> (94,69 %), Cu-Al-CO<sub>3</sub> (84,66 %), Zn-Al-CO<sub>3</sub> (88,87 %).

La figure montre également que la capacité d'adsorption du BM par les différents HDLs est selon l'ordre suivant: Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> > Zn-Al-CO<sub>3</sub> > Cu-Al-CO<sub>3</sub>. Nous avons donc choisi le Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> comme matériau adsorbant dans la présente étude.



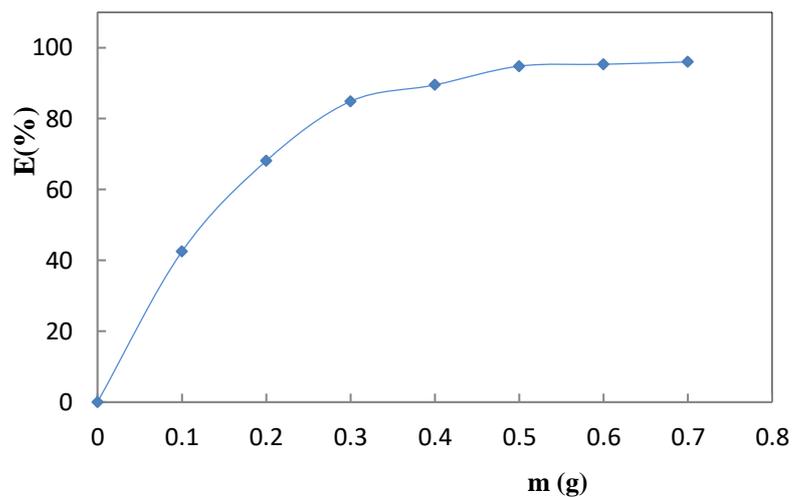
**Figure V.3:** Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH initial

Avec :  $m=0,5$  g,  $[BM]=10$  ppm;  $w=300$ tr/min;  $t=120$  min ;  $t=25^{\circ}C$

### V.3.2.Effet de la masse du support

Afin d'estimer la quantité optimale de l'adsorbant à ajouter à la solution colorée, les expériences ont été compensées en utilisant 50mL de la solution de bleu de méthylène à 10ppm, à laquelle différentes quantités de HDL (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7) ont été ajoutées et le pH est ajusté à 8.

La figure V.4 montre que le rendement d'élimination du colorant augmente avec l'ajout d'adsorbant jusqu'à la masse de 0,5g. À partir de 0,5g de Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub>, le rendement d'adsorption du colorant n'évolue plus (l'obtention d'un palier). Ce comportement est dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.

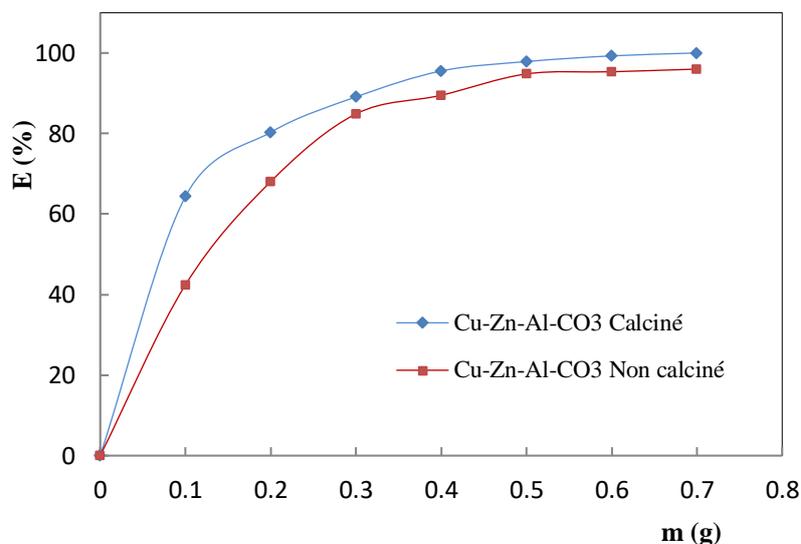


**Figure V. 4 :** Effet de la masse de la matrice synthétisée Cu-Zn-Al- $\text{CO}_3$  sur le rendement d'adsorption du BM

### V.3.3. Influence de la calcination sur la fixation du colorant

Afin de déterminer l'effet de calcination sur l'adsorption du bleu de méthylène, des essais d'adsorption ont été menés avec le matériau HDL synthétisé avec un rapport molaire ( $R= 2$ ) et calciné à  $350^\circ\text{C}$ .

Par conséquent, l'adsorption de BM sur les deux matériaux (calciné et non calciné) a été examinée à différentes masse d'hydroxyde double lamellaire ( $0,1 \rightarrow 0,7\text{g}$ ) en appliquant le mode opératoire suivant : A une température de  $20^\circ\text{C}$  et à un volume de 50ml de solution, à une concentration en colorant égale à 10mg/l, nous ajoutons sous agitation une masse d'hydroxyde double lamellaire. Après agitation et centrifugation, les surnageant sont dosés par UV-Visible à  $\lambda_{\text{max}}=664\text{nm}$ .



**Figure V.5** : Effet de la calcination sur le rendement d'adsorption de BM.

Avec : pH=8; w= 300 tr/min; [BM]=10mg/l; T=25°C

D'après la figure V.5, il est clair que l'augmentation de la masse de l'adsorbant a pour effet d'améliorer le taux d'élimination de BM, en remarquant que la matrice calcinée à un

Le matériau HDL calciné présente des capacités d'adsorption plus grandes par rapport au matériau non calciné. L'amélioration de la capacité d'adsorption des HDL calcinés est due d'une part, à l'augmentation de la surface spécifique après l'opération de calcination et aussi au départ des anions intercalés essentiellement le  $\text{CO}_3^{2-}$ .

On peut conclure que le traitement thermique provoque une libération et un élargissement des pores qui induit une augmentation de la surface spécifique.

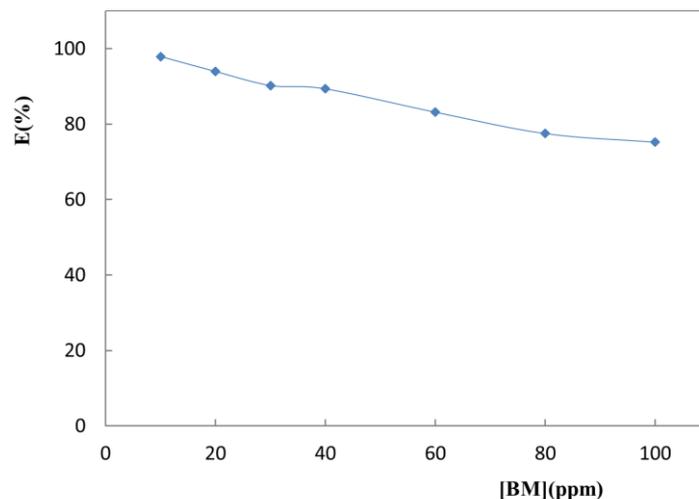
#### V.3. 4. Effet de la concentration initiale du colorant

Le processus d'adsorption est fortement influencé par la concentration initiale de l'adsorbant. Pour mettre en évidence l'influence de la concentration du colorant sur le taux d'adsorption, des échantillons de 0,5g du support calciné sont mis en contact avec des solutions aqueuses de 50ml de volume, à pH =8 et à différentes concentrations de BM de 10 jusqu'à 100 ppm.

Comme le montre la Figure V.6, le rendement d'élimination de BM en solution par les HDLs adsorbants diminue avec l'augmentation de la concentration du bleu de méthylène dans la solution. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les

ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de BM adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.

Cependant, tous les adsorbants ont un nombre limité de sites d'adsorption, qui deviennent saturés à une certaine concentration initiale.



**Figure V.6:** Effet de la concentration initiale sur l'élimination de bleu de méthylène par la matrice calciné

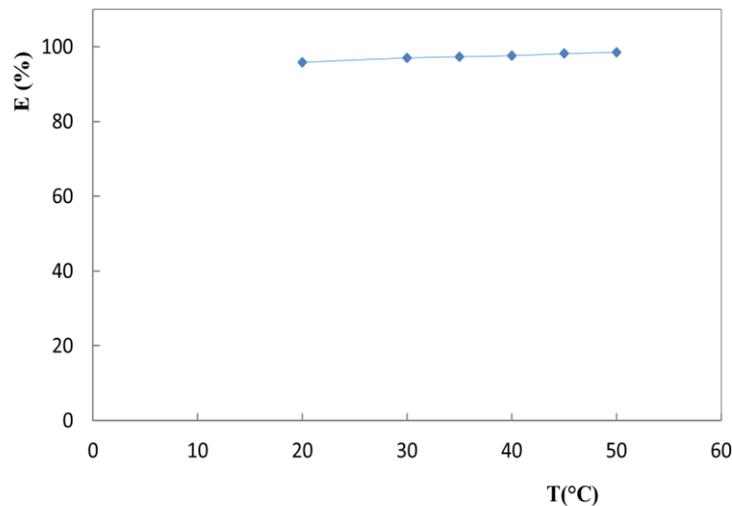
Avec :  $m=0,5g$ ;  $w=300tr/min$ ;  $[BM]=10 ppm$ ;  $pH_i=8$

### V.3. 5. Effet de la température

L'adsorption du soluté est un phénomène qui présente de point de vue thermodynamique un caractère exo ou endothermique suivant les couples adsorbat- adsorbant considérés. Pour cela on peut dire que la température est un paramètre très important pour le processus d'adsorption. L'effet de la température sur la fixation du bleu de méthylène sur la matrice Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> calcinée est étudié à des températures comprises entre 10 et 50°C. Les échantillons sont préparés en dispersant une quantité de matériau dans 50ml de solution de colorant à une concentration de 10ppm. Ils sont ensuite placés dans un bain-marie équipé d'un cryostat qui nous permet de régler la température à 20 et 50°C.

D'après la Figure V.7; On constate que l'augmentation de la température entraîne une augmentation légère dans la quantité de colorant fixée sur l'hydroxyde double lamellaire. Ceci, nous laisse penser que l'adsorption du bleu de méthylène sur le HDL synthétisé suit un phénomène endothermique.

L'élévation de la température fait augmenter la mobilité des ions de colorant en leur facilitant la pénétration dans la structure interne des HDLs et par conséquent elle fait augmenter leur diffusion dans les pores des matériaux. Dans ce cas la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie des interactions chimiques entre les groupes fonctionnels de l'adsorbant et l'adsorbat.



**Figure V.7:** Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> calcinée.

Avec : m=0,5g ; [BM]=10ppm; w=300tr/min; pH<sub>i</sub>=8

### V.3.6. Calcul des grandeurs thermodynamiques

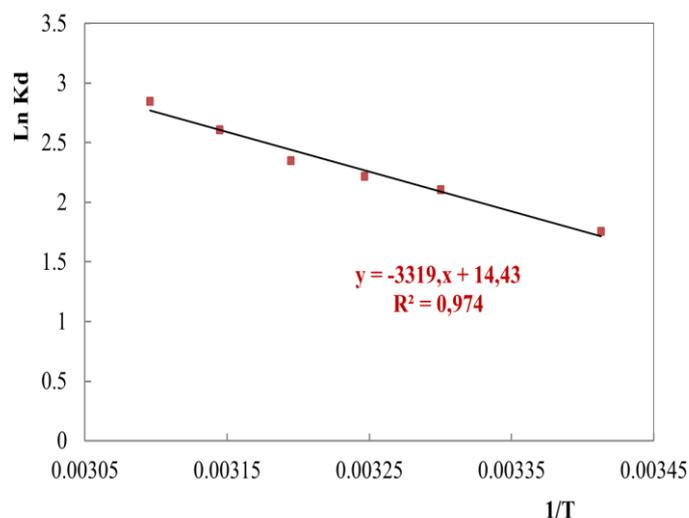
L'étude de l'influence de la température et sa relation avec le coefficient de distribution  $K_d$ , nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques à l'équilibre caractérisant le phénomène et la solidité des liaisons adsorbat-adsorbant, tels que l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie d'adsorption ( $\Delta S^\circ$ ) du BM sur la surface solide à partir des équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{V.1})$$

$$\ln (K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{V.2})$$

$\Delta G^\circ$  est l'énergie libre d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique ( $\Delta H^\circ$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ( $\Delta S^\circ$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des

molécules dans la phase liquide et sur la surface. Importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé. Le coefficient de distribution est déterminé par la relation  $K_d = \frac{q_e}{C_e}$ , et après avoir tracé  $\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (voir Figure V.8). Les grandeurs thermodynamiques sont calculées, et représentées dans le Tableau V.1.



**Figure V.8:** Détermination du coefficient de distribution pour la fixation du bleu de méthylène sur Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> calciné.

**Tableau V. 1:** Les valeurs des grandeurs thermodynamiques des énergies d'adsorption du bleu de méthylène sur Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> calciné à différentes températures

Température (K)	293	303	308	313	318	323
$\Delta G^\circ$ (KJ/mole)	-7,557	-8,756	-9,356	-9,956	-10,556	-11,156
$\Delta H^\circ$ (KJ/mole)	<b>27,594</b>					
$\Delta S^\circ$ (J/mole K)	<b>119,97</b>					

En examinant la courbe présentée sur la Figure V.8, on remarque que, le tracé  $\ln K_d = f(1/T)$  nous donne une droite de pente négative qui correspond à  $-\Delta H^\circ/R$ , et l'intersection de la droite avec l'axe des Y correspond à  $\Delta S^\circ/R$ . D'après les résultats présentés dans le Tableau V.1, La valeur positive de la variation de l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  ( $\Delta H^\circ > 0$ ) confirme que le processus de la fixation de notre colorant sur le matériau synthétisé est endothermique, cette valeur sont inférieures à 40KJ/mole ( $\Delta H^\circ < 40KJ/mole$ ), cela veut dire que le processus d'adsorption dans ce cas est régi par un phénomène physique (physisorption) dans lequel les

molécules de colorant adsorbées sont liées par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques d'attraction-répulsion de petites énergies.

Pour une adsorption physique, la variation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  est le critère de base de la spontanéité d'une réaction, une valeur négative de  $\Delta G^\circ$  indique que la réaction est spontanée et l'affinité entre adsorbat-adsorbant est forte.

D'après le Tableau V.1, on peut remarquer aussi que plus la température est élevée, plus la valeur de  $\Delta G^\circ$  est négative. Cela veut dire que le processus est plus favorable dans ces conditions. Les valeurs positives de l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  reflètent l'affinité de notre matériau vers le bleu de méthylène en milieu aqueux et plus ces valeurs de  $\Delta S^\circ$  sont élevées plus on a une augmentation de désordre à l'interface solide-solution pendant l'adsorption.

#### V.4. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un outil simple mais il joue un rôle très important pour la compréhension des mécanismes d'adsorption et pour accéder au meilleur adsorbant. Ces isothermes fournissent des informations sur l'affinité adsorbant/adsorbat et une idée sur l'énergie des liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules ou non.

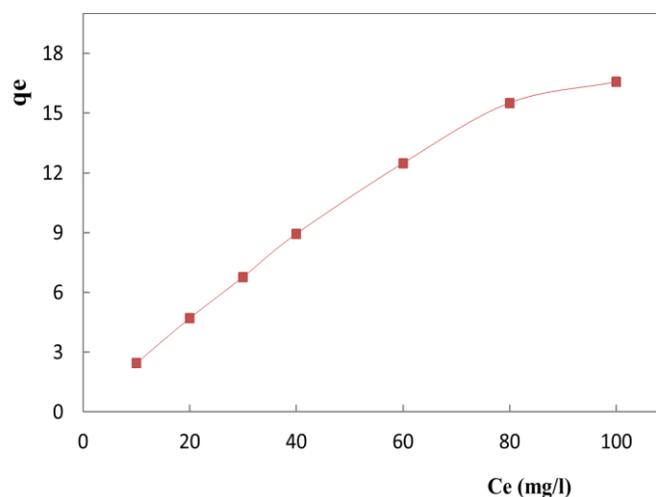
##### V.4.1.type d'isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. Les isothermes d'adsorption du polluant étudié (Bleu de Méthylène) ont été réalisées sous air à une température  $T=25^\circ\text{C}$ , en mettant en contact une quantité d'adsorbant avec 50 ml d'une solution de colorant à différentes concentrations initiales. Les suspensions sont laissées 2 heures sous agitation dans erlenmeyers de 100 ml. Le solide et le surnageant sont ensuite séparés par centrifugation à 4000 tour/min durant 10 min. La détermination quantitative de soluté (colorant) restant en solution est faite par spectroscopie U.V - Visible, par contre la quantité de polluant retenu par l'hydroxyde double lamellaire est calculée en faisant la différence entre la concentration initiale  $C_i$  et la concentration finale  $C_e$  (à l'équilibre) du polluant par gramme d'adsorbant. D'où la relation suivante:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (V.3)$$

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité de polluant adsorbé ( $q_e$  en mg /g) en fonction de la concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre ( $C_e$  en mg/l), et elle est regroupée sur la Figure V.9.

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant sans atteindre la saturation. C'est un isotherme est de type L selon la classification de Giles et al [72]. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et le colorant pour l'occupation de sites d'adsorption [73].



**Figure V.9 :** Isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène par le HDL synthétisé

#### V.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire, au moins sur une portion, une isotherme de sorption. Les plus connus et utilisés sont les modèles corrélatifs de type adsorption, par exemple le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Ces isothermes sont établies à une température ambiante et sous les conditions opératoires optimisées précédemment.

##### V.4.2.1 Application de modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse. Il est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche, il nous permet de présenter les isothermes d'adsorption dont la fixation se produit dans des sites d'adsorption homogènes possédant la même énergie. L'importance du modèle de Langmuir

est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme. Dans ce cas, chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule sans aucune interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de ce modèle est donnée par la formule suivante :

$$q_e = \frac{q_m d C_e}{(1 + d C_e)} \quad (V.4)$$

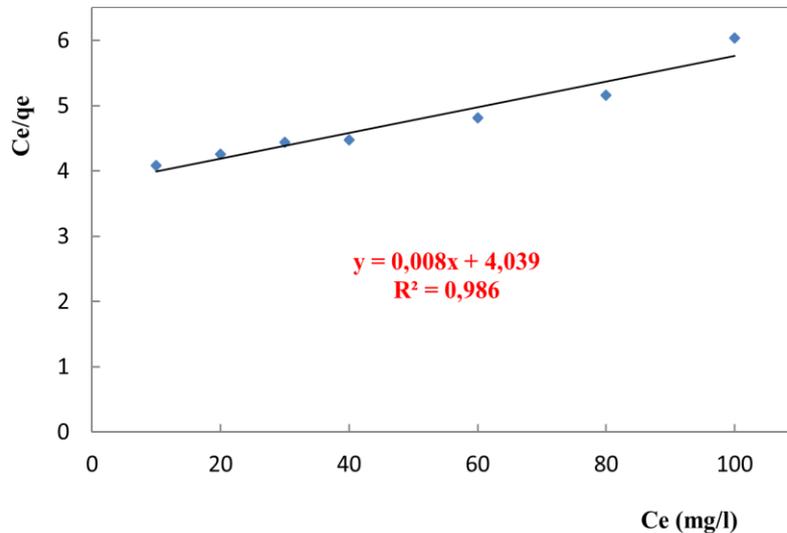
D'où :

$d$ : constante d'adsorption de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption et au système adsorbant-adsorbat en étude (l/ mg),  $q_m$ : la capacité d'adsorption maximale (mg/g),  $C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg/l) et  $q_e$  : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre (mg/g).

Cette équation peut être linéaire sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m d} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (V.5)$$

$q_m$  et  $d$  sont calculés à partir de la pente  $1/q_m$  et l'interception avec l'axe des Y,  $\frac{1}{q_m d}$  en traçant la courbe linéaire  $C_e / q_e = f(C_e)$ . La courbe  $C_e / q_e = f(C_e)$  obtenue est représentée sur la Figure V.10.



**Figure V.10:** Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le HDL synthétisé.

A partir des résultats obtenus et la valeur du coefficient de corrélation, on conclut que l'adsorption du colorant cationique par la matrice Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> calcinée obéit au modèle de Langmuir.

L'isotherme de Langmuir est caractérisée aussi par le facteur adimensionnel  $R_L$

$$R_L = \frac{1}{1 + dC_0} \quad (\text{V. 6})$$

Avec :

$$\left. \begin{array}{l} q_m = 125 \text{ (mg/g)} \\ d = 0,00198 \text{ (l/ mg)} \\ C_0 = 100 \text{ ppm} \\ R^2 = 0,986 \end{array} \right\} \Longrightarrow \mathbf{R_L = 0,834}$$

La valeur de  $R_L$ , est comprise entre 0 et 1, indiquant que le processus d'adsorption est favorable pour l'élimination des ions du colorant cationique BM en solution aqueuse.

#### V.4.2.2 Application de modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich (1909) [74] est l'une des équations empiriques les plus explorées récemment pour des systèmes hétérogènes, et elle est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface dont les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Elle s'exprime par la relation suivante:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{V. 7})$$

D'où

$K_f$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich qui dépendent de la température, ils représentent respectivement, la capacité d'adsorption (mg/g) et l'intensité d'adsorption. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_f + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{V. 8})$$

Et les valeurs de  $K_f$  et  $1/n$  sont déterminées à partir de l'intersection avec l'axe Y et la pente de la courbe  $\text{Ln } q_e = f(\text{Ln } C_e)$ . La courbe obtenue est présentée sur la Figure V.11.

Avec,

$$K_F = 1,114 \text{ (mg/g)}$$

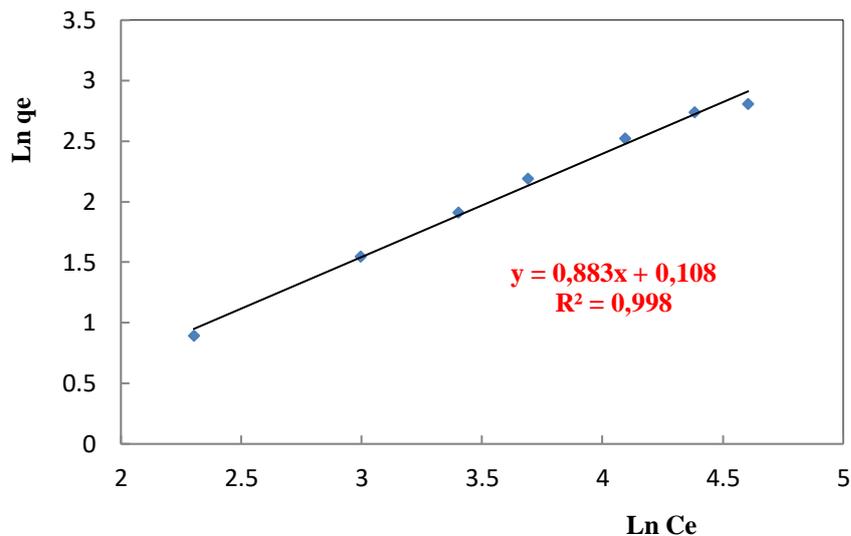
$$1/n = 0,883$$

$$n = 1,132$$

Ce modèle s'accorde bien avec l'adsorption de BM par les HDLs élaborées avec un coefficient de régression de 0,998.

La valeur de l'exposante  $n$  donne une indication si l'adsorption est favorable :

- ✓  $n = 2-10$  : bonne adsorption;
- ✓  $n = 1-2$  : adsorption modérée à difficile;
- ✓  $n < 1$  : mauvaise adsorption;



**Figure V.11:** Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le HDL synthétisé.

Le degré d'adéquation des modèles théoriques appliqués aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation empiriques ( $R^2$ ). Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus d'adsorption si le coefficient  $R^2$  est supérieur à 95%.

D'après les courbes des deux modèles testés (Langmuir et Freundlich) et suite aux valeurs des coefficients de régression ( $R^2$ ) très élevés et proches de 1, on note que le modèle de Langmuir convienne pour décrire le phénomène de fixation des ions de colorant sur le matériau étudié.

Le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire ce processus d'adsorption malgré des coefficients de corrélation empiriques assez élevés ( $=0,998$ ), cela est confirmé par la valeur de la constante  $n$  qui est très proches de 1 et qui nous laisse dire que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour d'écrire les isothermes d'adsorption puisque cela rend l'équation mathématique plus proche du modèle de Langmuir que celui de

Freundlich, ce qui évoque une certaine homogénéité de la surface du matériaux testé. En effet, l'équation de Langmuir est généralement applicable pour des adsorbants présentant des surfaces possédant des sites d'adsorption homogènes.

---

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

---

### *Conclusion générale*

Un des objectifs fixés dans le cadre de ce travail était d'élaborer des matériaux bidimensionnels (à caractère lamellaire), connus sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (acronyme HDL) et leur mise en œuvre dans l'élimination de colorants de l'industrie textile à savoir le Bleu de méthylène. Pour cela nous avons utilisé la technique de synthèse par co-précipitation à pH constant, méthode très souvent utilisée dans ce cas car ayant pour avantage l'obtention de matériaux homogènes (même composition chimique en surface et à l'intérieur du matériau). Les matériaux synthétisés sont appelés carbonatés car leur espace interfeuillet est constitué par une majorité d'anions  $\text{CO}_3^{2-}$ . Les matériaux synthétisés sont à base d'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ), de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) symbolisés par  $[\text{Cu-Al-CO}_3]$ ,  $[\text{Zn-Al-CO}_3]$  et leurs composés  $[\text{Cu-Zn-Al-CO}_3]$  avec un rapport molaire choisi  $R=\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=2$ , puis une partie de ces HDLs a été calciné à  $350^\circ\text{C}$  afin d'améliorer les propriétés structurales, texturales et les propriétés d'échange ioniques.

Cette synthèse est complétée par une analyse physicochimique des matériaux synthétisés où elle nous a permis de dégager quelques conclusions :

La caractérisation IR montre que les matériaux étudiés présentent des spectres identiques à toutes les phases de type hydrotalcite, Ceci nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires.

La deuxième partie a pour objectif l'étude de la performance des matériaux synthétisés  $\text{Cu-Zn-Al-CO}_3$ ,  $\text{Cu-Al-CO}_3$  et  $\text{Zn-Al-CO}_3$  dans l'élimination des polluants organiques (colorant cationique) par adsorption en solutions aqueuses synthétiques.

Une étude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption d'un colorant cationique a été réalisée, cette étude débute par une étude de l'influence de la composition des HDLs sur l'adsorption de BM. Les résultats obtenus montrent que le HDL  $\text{Cu-Zn-Al-CO}_3$  donne de meilleurs résultats

Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend du pH, concentration initiale en BM et de la quantité d'adsorbant mise en contact. Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est égal à 8. L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la masse optimale à 0,5 g d'adsorbant, une concentration initiale en BM de 10 mg/l et une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

Les résultats obtenus montrent que les HDLs calcinés à 350°C présentent des capacités d'adsorption meilleures par rapport à celles des HDL non calcinés.

L'étude de l'équilibre d'adsorption a été effectuée en variant la concentration initiale en BM entre 10 et 100 mg/l. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich et Langmuir. Pour l'adsorbant Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> calciné, le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme étudiée.

L'étude thermodynamique a permis de montrer que l'adsorption du BM sur Cu-Zn-Al-CO<sub>3</sub> calciné à 350°C est endothermique, spontanée et s'accompagne d'une augmentation du désordre.

En perspective, et afin d'améliorer les performances de ce procédé, nous proposons :

- Compléter l'étude avec des caractérisations plus approfondis
- Régénération des adsorbants et optimisation du cycle de vie des matériaux.
- Investigation de la faisabilité du traitement en mode continu (sur colonne).
- Réalisation des essais sur des eaux usées réelles provenant des stations de traitement des eaux usées ou des rejets industriels.

---

**RÉFÉRENCE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

---

### *Référence bibliographique*

- [1] **M. Ibn Ghazala**, “Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds,” Thèse de doctorat en chimie physique, Université Mohammed V. Rabat. Maroc, 2009
- [2] **F SAKR., A SENNAOUI, M. ELOUARDI, M. TAMIMI, A ASSABBANE.**, “ Étude de l’adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus, “Journal of Materials and Environmental Science. 6, 397- 406, (2015).
- [3] **C. Forano, F. Wypych, K.G. Satyanarayana**, “Environmental remediation involving layered double hydroxides, “Clay Surfaces – Fundamentals and Applications, Elsevier Academic Press, 425-458. (2004).
- [4] **A. Vaccari.**, “Clays and catalysis: a promising future, “Appl. Clay Sci, 4 161-198. (1999).
- [5] **F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari**, “Hydrotalcitetype anionic clays: preparation, properties and applications, “Catal. Today, 2 173-301. (1991).
- [6] **S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, J. Mater,**” Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy,” Chem., 8 (6) (1998)1329-1331
- [7] **M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. J.**, “Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide Mater,” Chem, 10 (2000) 1007-1011
- [8] **E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, Clays and Clay miner,** “Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides, "Vol 45 N° 1 (1997) 92-98
- [9] **G. Flink,** Arkiv Kemi.Min Geol, 3 (1910) 1-166.
- [10] **G. Flink, Z. Kryst. Min,** 53 (1914) 409-420.
- [11] **W. F. Foshag**, “The chemical composition of hydrotalcite and the hydrotalcite group of minerals”, Proc. U. S. Natl. Mus, 58 (1920) 147-153.
- [12] **W. D. Treadwell Nach Versuchen and E. Bernaseoni** , “Versuehe zur elektrometrischen Titration von Aluminium-und Magnesiumion nebeneinander.”, Helv. Chim. Acta, 13(4) (1930) 500- 509.
- [13] **W. Feitknecht, Chimica. Acta**, “Über die  $\alpha$ -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle, ” 21(1) (1938) 766-784.

## Référence bibliographique

---

- [14] **W. Feitknecht, M. Gerber**, “Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd.,” *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 131-137.
- [15] **R. Allmann**, “MAGNESIUM ALUMINUM CARBONATE HYDROXIDE TETRAHYDRATE: A REPLY.,” *A discussion American Mineralogist*, 53 (1968) 1057-1059.
- [16] **G. J. Ross, H. Kodama**, “Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite,” *Manasseite and Hydrotalcite American Mineralogist*, 52 (1967) 1036-1047.
- [17] **C. FORANO**, “ENVIRONMENTAL REMEDIATION INVOLVING LAYERED DOUBLE HYDROXIDES.,” in: *Interface Sci. Technol.*, Elsevier, 2004: pp. 425–458.
- [18] **H.F.W. Taylor**, “Crystal structures of some double hydroxide minerals,” *Mineral. Mag.* 39 (1973) 377–389.
- [19] **F. LARBI**, “Contribution à la décoloration des résiduaux textiles par des argiles naturelles,” *Mémoire de Magister, Université d’Oran* (2008).
- [20] **Y. You, H. Zhao, G.F. Vance**, “Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide.,” *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 217–226.
- [21] **L. Dussault**, “Etude physico-chimique d’oxydes mixtes issus d’hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone,” *Thèse de doctorat, France* (2005).
- [22] **A. Vaccari**, “Layered double hydroxides: present and future-V,” *Rives* (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., New York, 2001, IX+ 439 pp., ISBN 1-59033-060-9, *Appl. Clay Sci.* 1 (2002) 75–76.
- [23] **L. Desigaux, M. Ben Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Léone, L. Cario, F. Leroux, C. Taviot-Guého, B. Pitard**, “Self-assembly and characterization of layered double hydroxide/DNA hybrids,” *Nano Lett.* 6 (2006) 199–204
- [24] **C. TIAR**, “Etude de l’élimination du 2, 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles ,” *Magister , Université ferhat abbas- Sétif* (2010).
- [25] **J. P. Boehm, J. Steinle, C. Vieweger**, “[Zn<sub>2</sub>Cr(OH)<sub>6</sub>]X·2H<sub>2</sub>O, New Layer Compounds Capable of Anion Exchange and Intracrystalline Swelling, ” *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 16 Issue (4) (1977) 265.
- [26] **G. M. Woltermann**, “Interlayer Accessibility in Layered Double-Metal Hydroxides,” *U. S. Patent* 4, 454 (1984) 244.

## Référence bibliographique

---

- [27] **D. L. Segal**, “Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates,” *J. Non-Crystalline Solids*, 63 (1984) 183-191.
- [28] **T. Lopez, P. Bosh, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras**, “Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites, structure and texture, *Langmuir*,” 12 (1996) 189-192.
- [29] **F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit**, “Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples,” *Microporous Mesoporous Mater*, 39 (2000) 229-247.
- [30] **D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durant, Chem. Mater**, “Preparation of Zr-containing layered double hydroxides and characterization of the acido-basic properties of their mixed oxides,” 14 (2002) 1530.
- [31] **B. Gregoire**, “Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l’anion interfoliaire,” Université de lorraine, France,(2012).
- [32] **S.Miyata and A.Okada,Clays Clay Miner.**, “Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and their Physico-Chemical Properties—The Systems  $Mg^{2+}$ - $Al^{3+}$ - $SO_4^{2-}$  and  $Mg^{2+}$ - $Al^{3+}$ - $CrO_4^{2-}$ ,” 425, 14 (1977)
- [33] **K.Hashi,S. Kikkawa, M. Koizumi,Clays Clay Miner.**, “Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite),” 31 (2) (1983) 152.
- [34] **M.fentui , A.Belhadj tahar** , etude des interactions colorant-tensioactif :application a la de pollution, Master, université des sciences et de la technologie d’oran mohamed boudiaf , ( 2014 )
- [35] **P.-P. Huang, C.-Y. Cao, F. Wei, Y.-B. Sun, W.-G. Song**, “MgAl layered double hydroxides with chloride and carbonate ions as interlayer anions for removal of arsenic and fluoride ions in water,” *RSC Adv.* 5 (2015) 10412–10417
- [36] **Boulkrah H.** “Etude comparative de l’adsorption des ions plomb sur différents adsorbants,” Mémoire de Magister, l’université du 20 août 1955-Skikda (2008)
- [37] **Lagergren S.**,” Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens*,” (1898); *Handlingar* 24 1–39
- [38] **S. AZIRI.**, ”étude de l’adsorption du nickel par des biosorbants” . Thèse de Magister en chimie de l’Environnement université Tizi-Ouzou, (2012).
- [39] **L, Mohamed. Et al.**, ”Etude cinétique et thermodynamique de l’adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline, ”. *J. Mater. Environ. Sci*, 6, (2015), P. 1049-1059.

## Référence bibliographique

---

- [40] **GERÇEL, Özgül, et al.**” Preparation of activated Carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbiarigida* by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions,” *Applied surface science* 253.11 (2007): p. 4843-4852.
- [41] *Hawleys condensed chemical dictionary* 11 th édition
- [42] **Chitour Chems Eddine.**, ”Physico-chimie des surfaces : L’adsorption gaz-solide et liquide-solide”, livre tome 2, Office des publications universitaires. (2013) p415-17.
- [43] **YAHIAOUL.N.**, ”Etude de l’adsorption des composés phénoliques des margines d’olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif,” *Mémoire de magister en chimie, option chimie de l’environnement, université de TIZI OUZOU*, (2012).
- [44] **M. Belmouden**, ”contribution à l’étude de l’adsorption de deux familles de polluants Organiques sur charbons actifs et sols,” *Thèse de doctorat, Université agadir*, (2000).
- [45] **C.H. Giles, D. Smith, J.**,” A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical,” *Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [46] **Freundlich H.**, ”Ueber die adsorption in loesungen,” *Engelmann,Leipzig*, (1906).
- [47] **C.Merzouk, L.Taouzinet.**, ”Valorisation de bouteilles de PET en charbon et en composites en vue de l’épuration des eaux chargées en métaux lourds,” *Mémoire de Master, Université A. Mira-Bejaia*, (2017).
- [48] **G.D. Halsey.**,” the role of surface heterogeneity,” *Advances Catalysis.* 4 (1952) 259-269.
- [49] **R.Noël.**, ”Etude et développement de substrats microporeux pour l’adsorption du radon et son application en physique du neutrino,” *Thèse de doctorat de l’école doctorale physique et sciences de la matière, Université D’Aix-Marseille*, P53. (2015).
- [50] **E.Fiani.**, ” Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur,” *INPG-EMSE. Saint-Etienne. France* (2000).
- [51] **J Smith.**, “Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves,” *Academic Press.* (1979)
- [52] **S. Babel, T.A. Kurniawan.**,” Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water,” a review. *Journal of Hazardous Materials* 97, 219-243. (2003)
- [53] **G.Crini, P.M. Badot.**, ”Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées ,” Ed : *Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon*, 353 p. (2007)
- [54] **Welham A.**,” The theory of dyeing (and the secret of life),”. *J. Soc. Dyers Colour ;* 116 (2000), pp. 140-143.

## Référence bibliographique

---

- [55] **H. Chenini.**, "Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, "Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine (2012).
- [56] **F. SAIDI**, "Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée, "Mémoire de magister en chimie, option chimie inorganique et environnement, université de TLEMCEM, (2013) pp : 4, 8, 12.
- [57] **Shu H-Y, Chang M-C,**" Decolorization effects of six azo dyes by o<sub>3</sub>, uv/o<sub>3</sub> and uv/h<sub>2</sub>o<sub>2</sub> processes". Dyes and Pigments (2005); 65:25-31.
- [58] **Pagga U, Brown D,**" The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests,". Chemosphere (1986);15:479-491.
- [59] **Y.Bentahar**, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse , "Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis(2016).
- [60] **H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati.**, " Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 24, 3 (2011) 209-238.
- [61] **E. R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula.C. E. Grant, and D.J. Kowbel.**" Mutagenic activity of Rhodamine dyes and their purities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells". Cancer research, 39(1979) 4412-4417
- [62] **S. CHETIOUI.**, "Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse ". Magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [63] **S.Hammami.**, " Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, " Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [64] **A. L. Andradý.**" Plastics and the Environmen," John Wiley& Sons, (2003).
- [65] **J. Shore** , "Colorants and auxiliaries, " Society of Dyers and Colourists. Second edition, (2002).
- [66] **M. HEDYATULLAH**, "Les colorants synthétiques, " 4ème trimestre, 1ère édition, (1976).
- [67] <https://metaphysicspeaks.com/poisoning-america-the-d%C2%ADevil-week%C2%ADnow-2018>
- [68] **F.Z.SAIDI.** "Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, "Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2013).

## Référence bibliographique

---

- [69] **You, Y., Zhao, H., Vance, G.F.**, “Hybrid organic–inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: Preparation and adsorption Characteristics,” *MaterChem*, 12, p. 907-912 (2002)
- [70] **You, Y., Zhao, H., Vance, G.F.**, “A Physicochem.” *Eng. Asp.*, 205, p. 161-172 (2002)
- [71] **J. M. Hernandez-Moreno, M.A. Ulibarri, J. L. Rendon, C.J. Serna**, “IR characteristics of hydrotalcite-like compounds,” *Phys. Chem. Miner*, 12 (1985) 34-38
- [72] **H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati.**, “Les colorantes textiles sources de contamination de l’eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement,” *Journal of Water Science* 24,209-238. (2011)
- [73] **Sophie De Reguardati et William Barthe**, “Les colorants organiques utilisés en teinturerie,” *Museum National d’Histoire Naturelle* (2012)
- [74] **H. Freundlich**, “Colloid and Capillary Chemistry, Translated from the 3rd German Edn by H.S. Hateld, Mtheum,” London, (1926)

## ***Résumé***

Dans ce travail ont été intéressé d'étudier le phénomène d'adsorption d'un colorant par un hydroxyde double lamellaire (HDL), afin d'enrichir les procédés des traitements des eaux usées.

Le colorant bleu de méthylène est un colorant toxique ce trouve généralement dans les eaux des rejets t industrielles. Ces eaux colorées infectent l'environnement pour cela leur élimination est obligatoire.

Cette étude on a comparé l'efficacité d'adsorption d'un colorant par les HDL et leurs produits calcinés et on a abouti à des résultats expérimentales que la capacité d'adsorption de bleu de méthylène par le produit calciné est supérieur à celle de l'HDL lui-même.

Parmi les résultats trouvés, l'influence de la masse qui a été étudié pour trouver la masse optimale de  $[Zn-Al-CO_3]$  et de  $[Zn-Al-Cu]$  nécessaire pour purifier certaines concentrations de bleu de méthylène dans l'eau, aussi le pH optimale et la concentration initial de BM et la température a été étudié pour avoir meilleur résultats de l'adsorption.

***Mots clé*** :Bleu de méthylène,hydroxyde double lamellaire,adsorption.

## ***Abstract***

In this work were interested in studying the phenomenon of adsorption of adye by a lamellar double hydroxide (HDL), in order to enrich the processes of wastewatertreatment.

Methylenebluedyeis a toxicdyethatisgenerallyfound in industrialwaste water. These colored waters infect the environement for thistheireliminationismandatory.

This studycompared the efficiency of adsorption of a dye by HDL and theircalcinedproducts and led to experimentalresultsthat the adsorption capacity of methylene bleu by the calcinedproductishigherthanthat of the HDL itself.

Among the resultsfound, the influence of the mass which has been studied to find the optimal masss of  $[Zn-Al-Co3]$  and  $[Zn-Al-Cu]$  necessary to purify certain concentration of BM and the temperaturewasstudied to have betterresults of the adsorption.

***Keywords*** :Methyleneblue,lamellar double hydroxide, adsrption.