

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohammed Seddik Benyahia - Jijel  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme  
**Master en Science et Génie de l'Environnement**

**Option : Génie des Procédés de l'Environnement**

Thème :

Synthèse et caractérisation d'hydroxyde  
double lamellaire (ZnAl-HDL) et  
application à l'élimination des colorants  
anioniques

**Encadré par :**

➤ Pr. Rida Kamel

**Réalisé par :**

➤ Mlle. Djezzar Habiba

Année Universitaire 2018/2019

# Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail dans de bonnes conditions, également je remercie infiniment mes parents, qui m'ont encouragé et aidé à arriver à ce stade de ma formation.

Je remercie vivement mon encadreur, le professeur Kamel RIDA, d'avoir encadré ce travail avec beaucoup de compétences :

Merci pour votre indéfectible disponibilité, votre rigueur scientifique et la confiance que vous m'avez accordée au cours de l'élaboration de ce mémoire ; et pour vos conseils éclairés.

Veillez trouver dans ces pages une infime partie de mon infinie reconnaissance.

Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens à remercier vivement tous les enseignants qui ont contribué à ma formation en général et ceux du département du génie des procédés en particulier.

Mes remerciements vont également à Houssam Eddine & Meriem HALIMI de m'avoir aidée à mettre de l'ordre dans ce mémoire.



## *Dédicace*

*Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui. Que dieu vous protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.*

*Je dédie aussi ce travail à :*

- ✓ Mes sœurs Sabah, Amina et Nour el houda, mon frère Karim et sa femme Nesrine, mes beaux-frères Azizou et Mohamed.*
- ✓ Mes chers neveux et nièces : Maïssoune, Fella, Neyla, Nadine, Ritel, Rassim mokhtar et Sid ahmed.*
- ✓ Ma tante Ouahiba, mes cousines Houria et Feyrouz.*
- ✓ Meriem Halimi & Houssam.*
- ✓ Tous mes amies, mes collègues et tous ceux qui m'estiment.*

# TABLE DES MATIERES

|  |    |
|--|----|
| <i>Table des matières</i> .....  | i  |
| <i>Liste des figures</i> .....   | iv |
| <i>Liste des tableaux</i> .....  | vi |
| <br>   |    |
| <b>Introduction générale</b> .....                                       | 01 |
| <br>   |    |
| <b>Chapitre I – Synthèse Bibliographique</b> .....                       | 04 |
| I.1 L'eau et la pollution.....   | 04 |
| I.2 Généralités sur les colorants.....                                   | 04 |
| I.2.1 Classification des colorants.....                                  | 04 |
| I.2.2 Applications des colorants.....                                    | 05 |
| I.2.3 Toxicité des colorants.....  | 05 |
| I.3 Traitement des effluents colorés.....                                | 06 |
| I.4 Phénomène d'adsorption.....  | 09 |
| I.4.1 Description du mécanisme d'adsorption (cinétique) .....            | 09 |
| I.4.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....                     | 10 |
| I.4.3 Equilibre d'adsorption en phase liquide.....                       | 11 |
| I.4.3.1 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide..... | 11 |
| I.4.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....                    | 12 |
| I.4.4 Approche thermodynamique.....                                      | 14 |
| I.4.5 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption.....              | 15 |
| I.4.6 Adsorbants.....  | 15 |
| I.5 Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) .....                           | 16 |
| I.5.1 Structure.....   | 16 |

|  |    |
|--|----|
| I.5.2 Formule.....   | 17 |
| I.5.3 Méthodes de synthèse.....  | 17 |
| I.5.4 Propriétés des HDLs.....   | 18 |
| I.5.5 Applications des HDLs.....   | 18 |
| <br>   |    |
| <b>Chapitre II – Matériels et Méthodes</b> .....                                     | 20 |
| II.1 Synthèse de Zn-Al-CO <sub>3</sub> -HDL.....                                     | 20 |
| II.2 Méthodes de caractérisation.....  | 21 |
| II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....  | 21 |
| II.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....                | 21 |
| II.2.3 Mesure de la surface spécifique (BET) .....                                   | 22 |
| II.2.4 Détermination du point isoélectrique (pHPCN) .....                            | 22 |
| II.3 Méthode de dosage par spectroscopie UV-Visible.....                             | 22 |
| II.3.1 Colorants étudiés.....  | 22 |
| II.3.2 Préparation des solutions.....  | 23 |
| II.3.3 Effet du pH sur les caractéristiques du RC.....                               | 23 |
| II.3.4 Effet du pH sur les caractéristiques du MO.....                               | 24 |
| II.3.5 Courbe d'étalonnage du RC et du MO.....                                       | 25 |
| II.4 Procédure d'adsorption.....   | 27 |
| II.5 Procédure de régénération.....  | 27 |
| <br>   |    |
| <b>Chapitre III – Résultats et Discussions</b> .....                                 | 28 |
| III.1 Etude préliminaire : Choix du meilleur adsorbant .....                         | 28 |
| III.2 Caractérisation des HDLc .....   | 29 |
| III.2.1 Analyse structurale .....  | 29 |
| III.2.2 Analyse texturale .....  | 30 |
| III.2.3 Analyse de surface .....   | 31 |
| III.2.4 Détermination du point isoélectrique .....                                   | 32 |
| III.3 Etude de l'adsorption des colorants (RC et MO) en mode discontinu .....        | 33 |
| III.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption .....                                     | 33 |
| III.3.2 Modèles appliqués à la cinétique d'adsorption : mécanisme d'adsorption ..... | 35 |
| III.3.3 Effet de la masse sur l'adsorption des colorants.....                        | 39 |
| III.3.4 Effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants.....               | 39 |

|  |            |
|--|------------|
| III.3.5 Effet de la température .....                          | 40         |
| III.3.6 Estimations des paramètres thermodynamiques .....      | 41         |
| III.3.7 Etude des isothermes d'adsorption du RC et du MO ..... | 42         |
| III.3.8 Modélisation des isothermes d'adsorption .....         | 43         |
| III.3.9 Régénération de l'adsorbant HDLc .....                 | 45         |
| III.3.10 Comparaisons avec d'autres adsorbants .....           | 46         |
| <b>Conclusion générale</b> .....                               | <b>48</b>  |
| <b>Références Bibliographiques</b> .....                       | <b>50</b>  |
| <b>Annexe A</b> .....  | <b>I</b>   |
| <b>Annexe B</b> .....  | <b>III</b> |

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I – Synthèse Bibliographique

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I.1</b> - Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux..... | 09 |
| <b>Figure I.2</b> - Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Gilles et al.....    | 12 |
| <b>Figure I.3</b> - Représentation schématique de la structure d'une phase HDL.....                        | 16 |
| <b>Figure I.4</b> - Divers domaines d'application des HDLs.....  | 19 |

### Chapitre II – Matériels et Méthodes

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II.1</b> - Photo du montage de synthèse.....                          | 21 |
| <b>Figure II.2</b> - Structure chimique du Rouge de Congo (RC).....             | 23 |
| <b>Figure II.3</b> - Structure chimique du méthyle orange (MO).....             | 23 |
| <b>Figure II.4</b> - Image de l'effet du pH sur les caractéristiques du RO..... | 24 |
| <b>Figure II.5</b> - Spectre UV-Visible du RC en fonction du pH.....            | 24 |
| <b>Figure II.6</b> - Image de l'effet du pH sur les caractéristiques du MO..... | 25 |
| <b>Figure II.7</b> - Spectre UV-Visible du MO en fonction du pH.....            | 25 |
| <b>Figure II.8</b> - Courbe d'étalonnage du RC.....                             | 26 |
| <b>Figure II.9</b> - Courbe d'étalonnage du MO.....                             | 26 |

### Chapitre III – Résultats et Discussions

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure III.1</b> - Test d'adsorption du RC sur les différents adsorbants ..... | 28 |
| <b>Figure III.2</b> - Diffractogramme RX du HDLc .....                            | 29 |
| <b>Figure III.3</b> - Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du HDLc .....     | 30 |
| <b>Figure III.4</b> - Distribution de la taille des pores .....                   | 31 |
| <b>Figure III.5</b> - Spectre FTIR des HDLc .....                                 | 32 |

---

|                        |  |    |
|------------------------|--|----|
| <b>Figure III.6 -</b>  | Point de charge nulle des HDLc .....   | 33 |
| <b>Figure III.7 -</b>  | Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du RC (a) et du MO (b) sur les HDLc. .... | 34 |
| <b>Figure III.8 -</b>  | Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre pour le RC (a) et le MO (b).....                        | 35 |
| <b>Figure III.9 -</b>  | Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre pour le RC (a) et MO (b). ....                           | 36 |
| <b>Figure III.10 -</b> | Spectre FTIR avant et après adsorption .....   | 37 |
| <b>Figure III.11 -</b> | Représentation linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire pour le RC (a) et le MO (b) .....                       | 37 |
| <b>Figure III.12 -</b> | Effet de la masse du HDLc sur l'adsorption du RC et MO .....   | 39 |
| <b>Figure III.13 -</b> | Effet du pH sur le taux d'élimination du RC (a) et MO (b) sur HDLc. ....   | 40 |
| <b>Figure III.14 -</b> | Effet de la température sur le taux d'élimination du RC et MO sur HDLc. ....   | 41 |
| <b>Figure III.15 -</b> | Variation de la constante d'adsorption en fonction de 1/T .....  | 41 |
| <b>Figure III.16 -</b> | Isothermes d'adsorption du RC (a) et du MO (b) .....   | 43 |
| <b>Figure III.17 -</b> | Linéarisation du modèle de Langmuir pour le RC (a) et le MO (b) ....   | 43 |
| <b>Figure III.18 -</b> | Linéarisation du modèle de Freundlich pour le RC (a) et le MO (b)...   | 44 |
| <b>Figure III.19 -</b> | Tracé de la forme non linéaire des modèles de Langmuir et Freundlich .....   | 45 |
| <b>Figure III.20 -</b> | Tests multi-cycliques pour l'élimination du RC.....  | 46 |



## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I – Synthèse Bibliographique

|                      |  |    |
|----------------------|--|----|
| <b>Tableau I.1</b> - | Classification des colorants.....  | 05 |
| <b>Tableau I.2</b> - | Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients..... | 07 |
| <b>Tableau I.3</b> - | Différences entre physisorption et chimisorption.....  | 09 |
| <b>Tableau I.4</b> - | Formes linéaires du modèle de Langmuir.....  | 13 |
| <b>Tableau I.5</b> - | Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....  | 15 |

### Chapitre II – Matériels et Méthodes

|                       |   |    |
|-----------------------|---|----|
| <b>Tableau II.1</b> - | Caractéristiques des colorants étudiés..... | 23 |
|-----------------------|---|----|

### Chapitre III – Résultats et Discussions

|                        |  |    |
|------------------------|--|----|
| <b>Tableau III.1</b> - | Caractéristique texturale du HDLc .....  | 31 |
| <b>Tableau III.2</b> - | Paramètres des modèles cinétiques étudiés .....  | 38 |
| <b>Tableau III.3</b> - | Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC et du MO sur les HDLc. ....                                  | 42 |
| <b>Tableau III.4</b> - | Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption étudiés .....                                   | 44 |
| <b>Tableau III.5</b> - | Comparaison de la capacité maximale d'adsorption ( $q_{\max}$ ) du RC et du MO sur différents adsorbants. .... | 47 |

# Introduction Générale

## Introduction Générale

L'eau, élément vital, est aussi un agent efficace de transport et de dissémination de la pollution ; puisqu'elle participe à toute activité quotidienne notamment agricole, urbaine ou industrielle (textile, papier, cuir, agroalimentaire ...) ce qui la rend un élément récepteur exposé à tous les genres de pollutions. Ce phénomène a pris une grande part de préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau potable sont affectées et les volumes des eaux usées générées par différents secteurs d'activités sont devenus de plus en plus importants [1, 2].

De nombreux secteurs industriels du papier, du cuir, du textile utilisent des colorants. La présence de ces derniers dans les rejets constitue une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés dans la biosphère sans traitement préalable. C'est pourquoi il est indispensable de prendre garde avec un soin extrême et une vigilance constante de la qualité et de la potabilité de l'eau [1, 3].

Plusieurs méthodes ont été élaborées pour l'assainissement des eaux usées dont la majorité sont basées sur des procédés de séparation physiques en utilisant des matériaux adsorbants tels que les zéolithes, charbon actif, argiles...etc., des procédés membranaires (osmose inverse), ou bien des procédés chimiques (oxydation avancée, ozonation, échange d'ion...) ainsi que la biodégradation [4, 5]. Parmi ces procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption est considérée comme la méthode de choix la plus favorable pour la décoloration des effluents, elle reste une technique relativement utilisée pour sa facilité à mettre en œuvre. Le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif ; en raison de sa grande capacité d'adsorption, sa grande surface spécifique et sa structure microporeuse. Mais il existe des problèmes avec son usage, son coût élevé, cela mène à une recherche pour des nouveaux adsorbants. [4]

Dans le développement de nouveaux procédés de dépollution, les recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation de polluants. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) constituent une famille de matériaux présentant de fortes potentialités d'application en remédiation environnementale ; grâce à leurs performances mais aussi à leur synthèse facile et moins coûteuse [6].

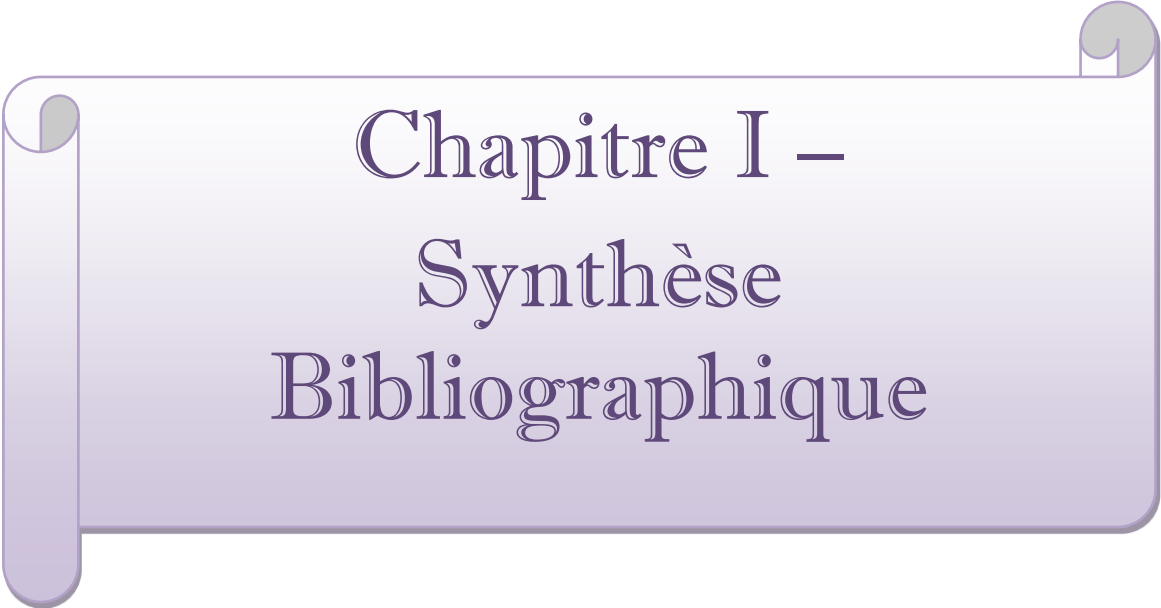
Dans cette perspective, l'objectif du présent travail est d'apporter une contribution dans les domaines de l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés d'une hydroxyde double

lamellaire (ZnAl-HDL) et son application pour l'adsorption des colorants anioniques (Rouge Congo et le Méthyl Orange) en phase aqueuse.

Le présent manuscrit s'organise comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique où seront décrits, d'une part, la pollution causée par les colorants ainsi que sur le phénomène d'adsorption, et d'autre part, les propriétés structurales et morphologiques des hydroxydes doubles lamellaires, leurs caractérisations et leurs domaines d'utilisations.
- Nous présentons dans le deuxième chapitre une description de la méthode de préparation des phases HDLs de type (ZnAl-CO<sub>3</sub>) et (HDL-calciné à 500°C) par la méthode de co-précipitation à pH fixe et les techniques utilisées pour leurs caractérisations, ainsi que les caractéristiques des colorants étudiés.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption de deux colorants anioniques (RC et MO) sur les phases HDLc :
  - ✓ L'optimisation des différents paramètres régissant l'élimination des colorants à savoir la concentration initiale du polluant, la masse de l'adsorbant, le pH et la température.
  - ✓ Une modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption et l'évaluation des énergies mises en jeu lors du phénomène de fixation afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption.
- Enfin, nous exposons les conclusions de l'étude et les perspectives.

- [1] JEAN- NOEL, Salamon. La pollution des sols et des eaux. In : *DANGER POLLUTION !* Pessac : presses universitaires de Bordeaux, 2003, 172, 37-61. A la croisée des sciences, 9782867813078.
- [2] BIRECH, Abir. HAFFAR, Hadjar. *Adsorption dynamique de bleu de méthylène sur charbon actif commercial*. Mémoire de master : génie chimique. Ouargla : KASDI Merbah, 2016, 54.
- [3] LEMLIKCHI, Wahiba. *Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation*. Thèse de doctorat : chimie. Tiziouzou : MOULOUD MAMMERI, 2012, 177.
- [4] Syafalni S., Umar G., Abustan I., Dahlan I., *Modern Applied Science*, 6 (2012) 37-51.
- [5] Nigam P., Armour G., Singh D., Marchant R., *Bio resource Technology*, 72 (2000) 219.
- [6] BELDJILALI, H. *Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice d'hydroxydes doubles lamellaires sur l'adsorption : application sur un colorant textile*. Mémoire de magister : chimie industrielle. Oran : Mohamed Boudiaf, 2010, 100.



Chapitre I –  
Synthèse  
Bibliographique

### Introduction

« A partir de l'eau, nous avons constitué toute chose vivante » le bon DIEU l'a dit. Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, de la faune et de la flore, nous contribuons, par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité.

#### I.1 L'eau et la pollution

La pollution peut être définie comme l'introduction dans un milieu naturel des substances exotiques provoquant ainsi sa dégradation. Une eau polluée est donc une eau qui a été affectée par des substances physiques, chimiques ou biologiques provenant de secteurs divers, notamment l'industriel. Parmi les industries grandes consommatrices d'eau, celle du textile et celle de la tannerie viennent en tête de liste. Ces activités génèrent des effluents très chargés en **colorants**, dont leur présence modifie les caractéristiques naturelles des eaux et perturbe les équilibres des écosystèmes [1].

#### I.2 Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux.

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [2].

Les colorants possèdent des groupements qui leur confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [3,4].

##### I.2.1 Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application aux différents substrats tels que : textiles, papier, cuir, matières plastiques... etc. (classes tinctoriales) [5].

Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent (tableau I.1). La classification chimique repose sur la nature du groupe chromophore [6] alors que celle tinctoriale se définit par les auxochromes [7].

**Tableau I.1** - Classification des colorants [6, 7]

| Classification chimique   | Classification tinctoriale   |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les colorants azoïques</li> <li>• Les colorants anthraquinoniques</li> <li>• Les colorants indigoïdes</li> <li>• Les colorants xanthènes</li> <li>• Les phtalocyanines</li> <li>• Les colorants nitrés et nitrosés</li> <li>• Les colorants triphénylméthanes</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Les colorants acides ou anioniques</li> <li>• Les colorants basiques ou cationiques</li> <li>• Les colorants développés ou azoïques insolubles</li> <li>• Les colorants au soufre</li> <li>• Les colorants de cuve</li> <li>• Les colorants réactifs</li> </ul> |

Dans notre étude on s'intéresse aux **colorants acides** (anioniques) en particulier le rouge de congo (RC) et le méthyle orange (MO).

Comme leur nom l'indique, ce sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides ( $\text{SO}_3\text{H}^-$  et  $\text{COOH}$ ) [8]. Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [9].

### I.2.2 Applications des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [3, 10] :

- L'industrie du cuir et du textile : teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ; teinture du bain de filage des fibres chimiques ; teinture du cuir et des fourrures ;
- L'industrie de matières plastiques (pigments) : teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments) : préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ; colorants pour toutes les techniques de la peinture ; céramiques ;
- L'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- L'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires) ;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

### I.2.3 Toxicité des colorants

Les eaux résiduelles de plusieurs industries telles que de textiles, de papier, d'impression, de plastique, d'alimentaire et de cosmétique causent un problème environnemental très sérieux. En



raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique. Les colorants, spécifiquement les colorants basiques, ont une haute intensité de couleurs et sont plus visibles même aux concentrations négligeables. Les colorants sont rejetés à des proportions importantes entre 10 et 15%. Ils peuvent affecter l'activité photosynthétique dans la vie aquatique en raison de la diminution de la pénétration de la lumière et peuvent aussi être toxiques pour certaines espèces aquatiques à cause de la présence des métaux et des hydrocarbures, etc. en outre, les colorants sont également cancérigènes chez divers espèces, ils peuvent causer de graves problèmes pour les êtres humains au niveau des reins, du système reproducteur, du foie, du cerveau et du système nerveux central [11, 12].

### I.3 Traitement des effluents colorés

Lors de l'utilisation des colorants, dans le secteur industriel, des quantités plus ou moins importantes sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [13].

Le traitement des colorants, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [14] :

#### a) Physique

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration, - Incinération.

#### b) Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

#### c) Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Le Tableau I.2, présenté ci-dessous, montre les principaux avantages et inconvénients des techniques citées précédemment pour le traitement des colorants.

**Tableau I.2** - Comparaison des technologies de dépollution des colorants en fonction des avantages et inconvénients [14].

| Technologies                        | Exemples   | Avantages  | Inconvénients   |
|-------------------------------------|--|--|---|
| <b>Coagulation/<br/>floculation</b> | Chaux, FeCl <sub>3</sub> ,<br>Poly électrolyte                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Equipement simple</li> <li>– Décoloration relativement rapide</li> <li>– Réduction significative de la DCO</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Formation de boues</li> <li>– Adjonction de produits chimiques nécessaires</li> <li>– Fonctionnement onéreux</li> <li>– Coagulants non réutilisables</li> <li>– Réduction spécifique de la couleur</li> <li>– Peu d’informations sur la réduction de DBO et DCO</li> </ul> |
| <b>Filtration sur<br/>membrane</b>  | Osmose inverse,<br>Nano-filtration,<br>Micro-filtration,<br>Ultra-filtration | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Utilisation simple et rapide</li> <li>– Pas d’addition de produits chimiques</li> <li>– Faible consommation énergétique</li> <li>– Réduction de la couleur</li> <li>– Grands volumes traités</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Investissement important</li> <li>– Sélectif</li> <li>– Encrassement rapide des membranes</li> <li>– Pré et post traitement nécessaires</li> </ul>   |
| <b>Adsorption</b>                   | Carbone activé,<br>silice  | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Réduction efficace de la couleur</li> <li>– Technologie simple</li> <li>– Faible coût d’utilisation pour certains adsorbants</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Investissement et coût de fonctionnement élevés</li> <li>– Lent et limité en volume</li> <li>– Régénération des adsorbants onéreuse</li> <li>– Sélectif</li> <li>– Formation de boue</li> </ul>  |

|                                    |  |   |   |
|------------------------------------|--|---|---|
| <p><b>Oxydation chimique</b></p>   | <p>Ozone, Réaction de fenton, Chloration</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Traitement de gros volumes</li> <li>– Diminution nette de la chloration</li> <li>– Décoloration rapide et efficace</li> <li>– Opération simple</li> <li>– oxydant puissant</li> </ul>                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Investissement et coût de</li> <li>– Fonctionnement très élevés</li> <li>– Efficacité limitée pour certains colorants</li> <li>– Produits d’oxydation inconnus</li> <li>– Coût élevé</li> <li>– Produits d’oxydation inconnus</li> <li>– Formation de sous-produits de chloration (cancérogènes)</li> </ul>                  |
| <p><b>Réduction chimique</b></p>   | <p>Chlorure d’étain, Hydro sulfite</p>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Décoloration efficace des azoïques</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Formation d’amines aromatiques</li> <li>– Dégradation incomplète</li> </ul>  |
| <p><b>Procédés biologiques</b></p> | <p>Aérobie<br/>Anaérobie</p>                 | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Approprié pour les colorants insolubles</li> <li>– Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction</li> <li>– Réutilisation du méthane produit comme source d’énergie sur le site</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Spécifique à certains colorants</li> <li>– Décoloration variable</li> <li>– Grandes quantités de boues générées</li> <li>– Besoins énergétiques importants</li> <li>– Produits de dégradation inconnus</li> <li>– Beaucoup de produits toxiques non dégradés</li> <li>– Nécessite de grands réservoirs d’aération</li> </ul> |

Actuellement les recherches s’orientent vers des procédés à faible coût, utilisant de nouveaux matériaux, ce qui nous mène dans ce mémoire vers le procédé d’adsorption sur les hydroxydes doubles lamellaires HDLs.

### I.4 Phénomène d'adsorption

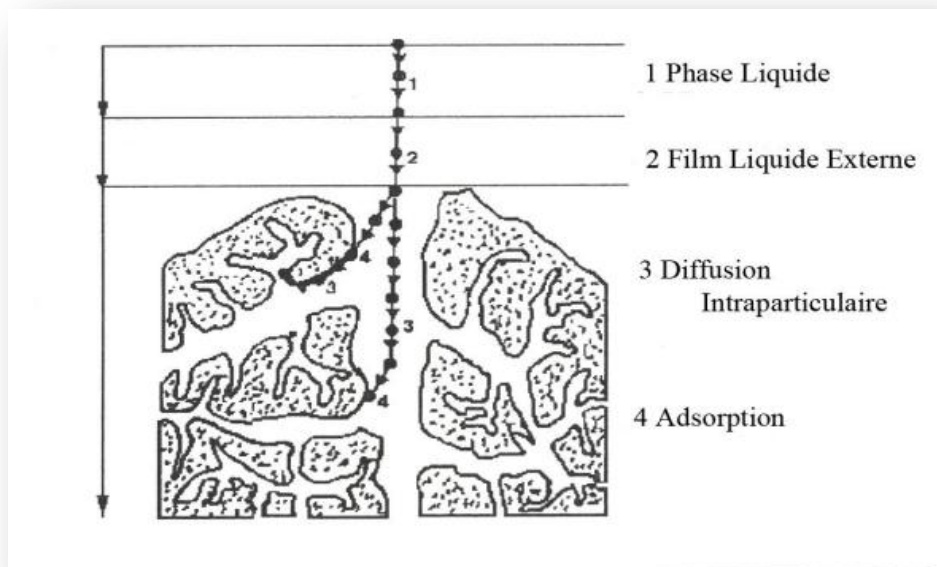
L'adsorption est un phénomène d'interface dû aux interactions entre les particules du fluide et la surface du solide adsorbant, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [3, 15]. Le tableau I. 3 résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau I.3** - Différences entre physisorption et chimisorption [16].

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

#### I.4.1 Description du mécanisme d'adsorption (cinétique)

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Figure I.1** - Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [17].

Le soluté va passer par plusieurs étapes avant son adsorption :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intragranulaire 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.

#### I.4.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'exploitation des différents transferts de masse a entraîné le développement d'un grand nombre de modèles afin de décrire les étapes de la cinétique. Généralement, la cinétique d'adsorption est souvent étudiée en utilisant les modèles suivants [18] :

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

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est donné par la relation suivante :

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

Avec :

- $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant  $t$  exprimées en (mg/g).
- $k_1$  représente la constante de vitesse exprimée en ( $\text{min}^{-1}$ ).

En intégrant l'équation (1), on obtient :

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

##### b) Modèle cinétique du pseudo seconde ordre

En 1995 Ho a décrit la cinétique d'adsorption des cations  $\text{Cu}^{2+}$  sur une biomasse, la liaison chimique entre les cations divalents et les groupements fonctionnels, sont responsables de la capacité d'échange cationique. Le formalisme de ce modèle est donné par la relation suivante :

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

$k_2$  représente la constante de vitesse du modèle pseudo seconde ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (3) donne la forme suivante :

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

Ce modèle cinétique a été largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux, des colorants, des huiles et des matières organiques à partir des solutions aqueuses [19, 20].

### c) Modèle cinétique de diffusion intra particulaire

Webber et Morris ont trouvé que la quantité adsorbée est proportionnelle à  $t^{1/2}$  plutôt qu'à avec le temps de contact  $t$ , le modèle est représenté par l'équation :

$$q_t = k_{WM} t^{1/2} + I \quad (5)$$

Avec  $k_{WM}$  représente la constante de vitesse de diffusion intra particulaire et  $I$  l'épaisseur de la couche limite.

Si la diffusion intraparticulaire est la seule étape contrôlant de l'adsorption la représentation graphique de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  donne une droite qui passe par l'origine.

Par contre, si le processus est aussi contrôlé par la diffusion à travers le film liquide, la droite ne passe pas par l'origine [21].

## I.4.3 Equilibre d'adsorption en phase liquide

Plusieurs auteurs ont proposé, des modèles théoriques et empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre ( $q_e$ ), et la concentration sous laquelle elle a eu lieu  $C_e$ . La quantité de soluté adsorbée est donnée par l'équation [22] :

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

- $q_e$  : quantité adsorbée (mg/g),
- $V$  : volume de la solution en (L),
- $m$  : masse de l'adsorbant en (g),
- $C_0$  : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L),
- $C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

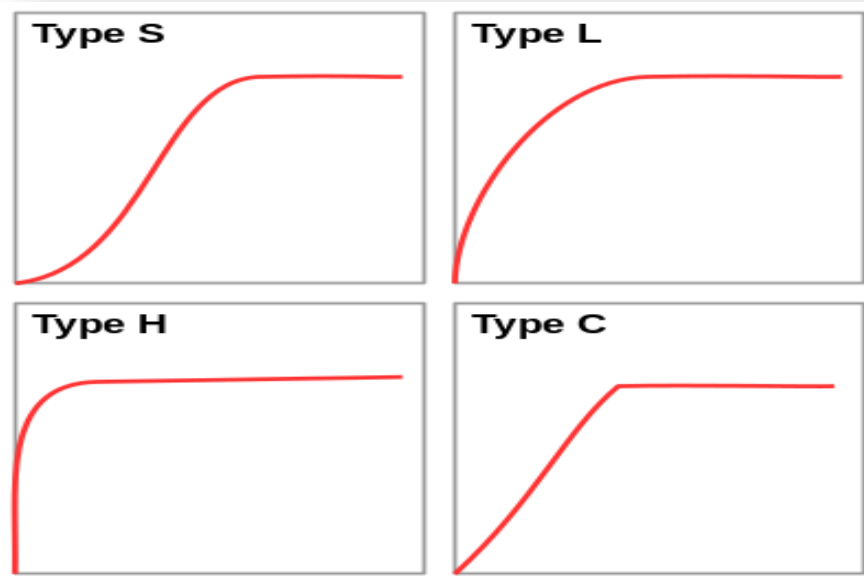
### I.4.3.1 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

Coll (1974) a proposé les modèles d'adsorption en phase liquide, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes. La classification a été faite selon :

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence du palier sur les isothermes ;

- Le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure I.2** - Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Gilles et al [23]

#### I.4.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant retenue et la concentration sur laquelle a eu lieu [1]. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

##### a) Isotherme de Langmuir

Langmuir considère qu'à la surface d'un solide, tous les atomes peuvent réagir chimiquement et indépendamment avec les molécules adsorbées, l'adsorption est supposée localisée sur des sites qui sont supposés identiques énergétiquement, ces derniers ne peuvent complexer qu'une seule molécule du soluté (adsorption monocouche) avec absence d'effets d'interactions latérales et d'encombrements stériques entre les molécules adsorbées. La surface de l'adsorbant est considérée homogène et il n'y a pas de migration du soluté le long de la surface du solide.

Le modèle de Langmuir est donné par la relation suivante [24] :

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

Avec :

- $q_m$  : capacité d'adsorption maximale (mg/g),
- $K_L$  : constante de Langmuir (mg/L),

Les développements de cette équation conduisent à des formes linéaires [25]. Le tableau ci-dessous représente ces cinq formes linéaires de l'isotherme de Langmuir, deux d'entre elles sont très couramment utilisées ; Langmuir I et Langmuir II.

**Tableau I.4** - Formes linéaires du modèle de Langmuir [25].

|              | Equation non Linéaire                                     | Equation Linéaire  |
|--------------|---|--|
| Langmuir I   | $q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ | $\frac{1}{q_e} = \left(1/K_L q_m\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$ |
| Langmuir II  |   | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + (1/q_m) C_e$                    |
| Langmuir III |   | $q_e = q_m - \left(1/K_L\right) q_e / C_e$                             |
| Langmuir IV  |   | $\frac{C_e}{q_e} = K_L q_m - K_L q_e$                                  |
| Langmuir V   |   | $\frac{1}{C_e} = (K_L q_m) \frac{1}{q_e} - K_L$                        |

L'isotherme de Langmuir est caractérisée aussi par le facteur adimensionnel  $R_L$  [26] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (8)$$

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.

**b) Isotherme de Freundlich**

C'est une équation semi-empirique largement utilisée. Elle donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides [27]. L'adsorption est supposée se produire sur des surfaces hétérogènes, avec une distribution non-uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface.



L'énergie d'adsorption est distribuée selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites décroît avec le facteur  $1/n$  [28]. Il n'y a pas de mobilité des molécules à la surface et pas d'interaction entre les adsorbats.

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

Avec :

- $K_F$  : constante d'équilibre, elle représente l'affinité pour le composé ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{(1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$ )

La linéarisation de l'équation (9) donne la formule suivante [29] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (10)$$

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 [30, 31].

#### I.4.4 Approche thermodynamique

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide peut être considérée comme un équilibre entre une réaction d'adsorption et celle d'une désorption. L'énergie de Gibbs est composée de deux termes, l'un enthalpique  $\Delta H$  qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et l'autre entropique  $\Delta S$  qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface [1, 18] :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

La variation de l'enthalpie libre peut aussi être exprimée en fonction de la variation de l'enthalpie libre standard par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(K_d) \quad (12)$$

A l'atteinte de l'équilibre on peut écrire :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (13)$$

$K_d$ : Représente le coefficient de partage et qui est déterminé par la relation :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (14)$$

Enfin, à partir des équations (13) et (14) on obtient la relation d'Eyring :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (15)$$

La droite obtenue en portant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard du processus qui nous renseigne sur le caractère exothermique ou endothermique du processus d'adsorption [1, 32, 33].

Il est à noter que pour des valeurs de  $\Delta H^\circ$  comprises entre -80 et 400 kJ/mol, le processus est considéré de nature chimique. Alors que pour des valeurs comprises entre 0 et -20 kJ/mol, le processus est considéré comme physique [1, 34].

#### I.4.5 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

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

- Température
- Nature de l'adsorbant
- Structure de l'adsorbant
- Polarité
- Natures de l'adsorbat
- Surface spécifique

#### I.4.6 Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques [3].

Il existe une grande variété de solide adsorbant, chacun possédant des particularités aussi bien chimiques que texturales. Ils peuvent être de nature carbonée ou inorganique, les adsorbants les plus utilisés sont présentes dans le tableau suivant :

**Tableau I.5** - Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [35]

| Adsorbant         | Surface spécifique<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Taille des pores<br>(nm) | Porosité interne |
|-------------------|--|--------------------------|------------------|
| Charbon actif     | 400 à 2000   | 1.0 à 4.0                | 0.4 à 0.8        |
| Zéolithes         | 500 à 800  | 0.3 à 0.8                | 0.3 à 0.4        |
| Gels de silice    | 600 à 800  | 2.0 à 5.0                | 0.4 à 0.5        |
| Alumines activées | 200 à 400  | 1.0 à 6.0                | 0.3 à 0.6        |

Depuis bien longtemps, le charbon actif est l'adsorbant privilégié pour le traitement des eaux et bien d'autres applications. Son efficacité dans l'élimination de gaz polluants, de composés organiques et inorganiques toxiques, justifie sa pérennité et sa dominance jusqu'à nos jours. Cependant ce matériau fabriqué à l'échelle industriel possède des inconvénients liés à sa saturation en polluants, et sa régénération est coûteuse. Actuellement beaucoup de travaux scientifiques et de praticiens industriels s'orientent vers la voie du développement durable en utilisant de matériaux nouveaux et moins coûteux tels que les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL).

### I.5 Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

Les argiles anioniques, 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 [36]. 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 [37].

#### I.5.1 Structure

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ont une structure bidimensionnelle, ils sont constitués d'empilements alternés de feuillets incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés [38]. Ces feuillets de composition  $Mg(OH)_2$  analogue à ceux de la brucite, où une fraction des cations divalents est remplacée par des cations trivalents donnant lieu à l'apparition d'une charge positive. L'électro-neutralité est assurée par des espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuillelet [39,40].

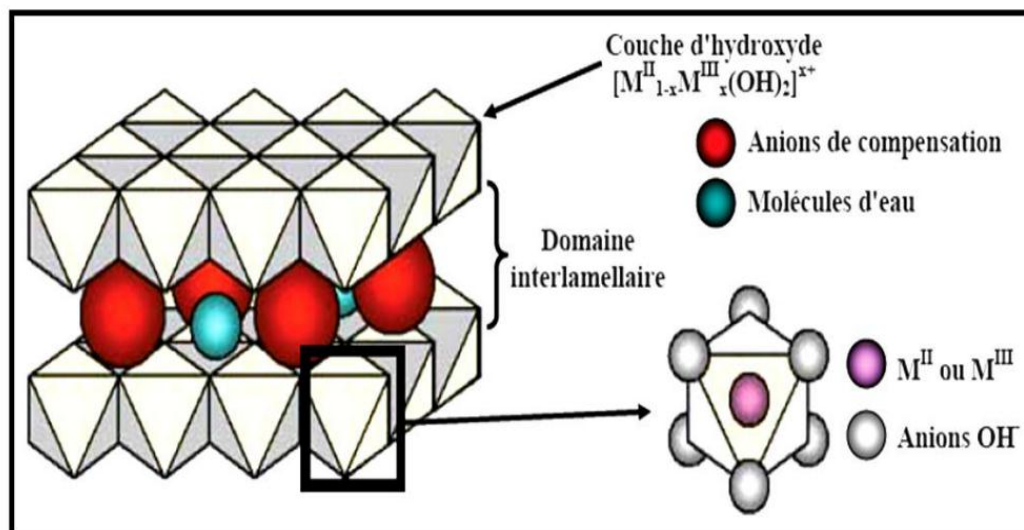
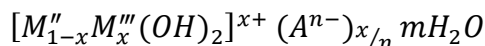


Figure I.3 - Représentation schématique de la structure d'une phase HDL

### I.5.2 Formule

Dans la formule générale, on trouve deux entités, le feuillet chargé et l'espace interfoliaire, la formule est représentée par [41, 42, 43, 44] :



Où :  $M''$  est le cation divalent ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , ...);  $M'''$  est le cation trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ...);  $A^{n-}$  est l'anion intercalé de valence  $n$ , situé dans l'espace interfoliaire ( $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^{2-}$  et les anions organiques); l'affinité des anions se fait selon l'ordre suivant :  $CO_3^{2-} > SO_4^- > OH^- > F^- > Cl^- > Br^-$  [45, 46]. Donc les anions carbonates sont les plus difficiles à échanger [55].

$x$  : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est défini comme :  $x = \frac{M'''}{M''+M'''}$ , la valeur est comprise entre (0,2-0,33) [44, 47];  $m$  : nombre des molécules d'eau avec  $m = 1 - \frac{3}{x}$ .

La charge du feuillet, la capacité d'échange anionique ainsi que la surface disponible par unité de charge sont directement liées au rapport molaire de cations R (le rapport  $R = \frac{M''}{M'''}$  qui varie également entre 1 et 5) [48].

### I.5.3 Méthodes de synthèse

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. seules trois voies de synthèse sont les plus utilisées [49].

#### ➤ Co précipitation :

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie [49].

#### ➤ Echange anionique :

L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de coprecipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL [49].

### ➤ **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 [50, 51].

### **I.5.4 Propriétés des HDLs**

Les propriétés essentielles qui caractérisent les hydrotalcites et qui sont à l'origine de leur utilisation pour diverses applications.

#### ➤ **Capacité d'échange anionique**

Elle est définie comme étant le nombre de quantité totale d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles [52]. Elle varie entre 2-5 mmole/g et elle est plus élevée que celle des argiles cationiques [53, 54].

#### ➤ **Surface spécifique**

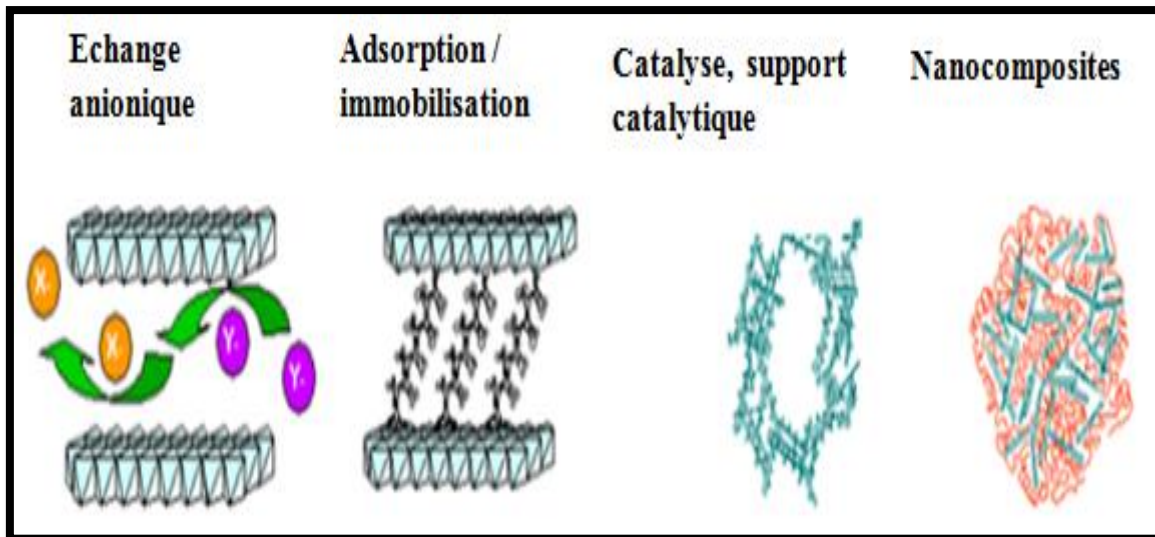
La surface spécifique des HDLs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle varie entre 20-120 m<sup>2</sup>/g [53].

#### ➤ **Calcination - Reconstruction**

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires [55, 56].

### **I.5.5 Applications des HDLs**

Les domaines d'application des phases HDL sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, la grande variété des associations des cations divalents, trivalents, et d'anions pouvant être insérés dans la structure leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement Oxydro-réducteur ou acido-basique. Les composés lamellaires de type hydrotalcite suscitent un vif intérêt à l'heure actuelle dans de nombreux secteurs de recherche, tant sur le plan fondamental, que dans des applications industrielles, la figure suivante illustre les divers domaines d'application des HDL [57]:



**Figure I.4** - Divers domaines d'application des HDLs.

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 utilisés comme précurseurs de matériaux magnétiques.
- 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.



Chapitre II –  
Matériels et Méthodes

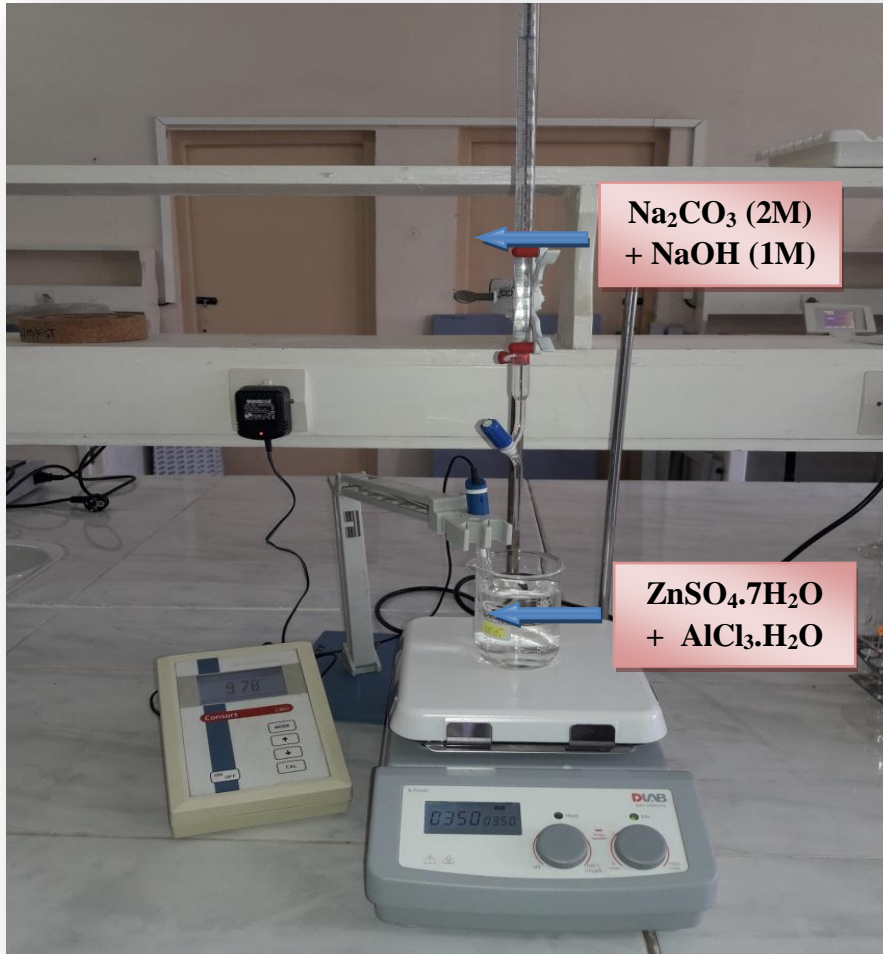
Ce chapitre est consacré aux matériels, méthodes et procédures expérimentales. En premier lieu, nous allons présenter la méthode de préparation des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) et les techniques de caractérisation, à savoir DRX, FTIR, BET. Ensuite, on s'intéressera à la présentation des méthodes de dosage des colorants à traiter ainsi qu'aux protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption et de la régénération des colorants.

### II.1 Synthèse de Zn-Al-CO<sub>3</sub>-HDL

La phase [Zn-Al-CO<sub>3</sub>] est obtenue par la méthode de co-précipitation en maintenant le pH constant égale à 9. La solution des sels métalliques sont préparées à partir d'un mélange de proportions adéquates de ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O et AlCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O avec un rapport molaire  $Zn^{2+}/Al^{3+} = 2$  dans 200 ml d'eau distillée, la solution obtenue est notée solution (A). La solution (B) constitué d'un mélange de NaOH (1M) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2M) est introduite à débit constant dans la solution (A), sous forte agitation à température ambiante. La solution est rigoureusement agitée pendant 6h et la laisser par la suite au repos (sans agitation) pendant toute une nuit à la température ambiante. Le surnageant est éliminé et le précipité est lavé abondamment à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH du surnageant sera proche de celui de l'eau distillée [57, 58].

La poudre obtenue a été calcinée à 500°C pendant 3h pour améliorer les propriétés structurales, les propriétés d'échanges anioniques, l'augmentation de l'aire spécifique et du volume poreux.





**Figure II.1** - Photo du montage de synthèse

## II.2 Méthodes de caractérisation

### II.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Cette technique est la plus répandue pour l'identification des matériaux argileux. Elle permet d'avoir la structure cristalline ou amorphe des échantillons.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X de marque (Siemens D501) monochromatique avec la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{Cu}=1.54056 \text{ \AA}$ ).

### II.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode spectrale qui permet de déterminer les différents groupements fonctionnels présents dans le matériau.

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque FTIR 8400S SHIMADZU piloté par un microordinateur. Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et de KBr.

### II.2.3 Mesure de la surface spécifique BET (Brunauer, Emmett et Teller)

Le principe de cette méthode est l'adsorption-désorption de l'azote à 77 K. Les échantillons ont été dégazés sous vide pendant deux heures à 180 °C. Les résultats obtenus sont tracés sous forme volume d'azote adsorbé-désorbé ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) en fonction de la pression relative ( $P/P_0$ ). A partir des isothermes d'adsorption et de désorption il est possible de déterminer, par des calculs appropriés la surface spécifique (surface BET exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) de l'échantillon, du volume et le diamètre des pores.

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K des adsorbants préparés ont été réalisées à l'Institut de Catalyse et Péetrochimie en Espagne. L'appareil utilisé est de type Micromeritics.

### II.2.4 Détermination du point isoélectrique ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ )

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de notre HDL, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives. Sa détermination repose sur les étapes suivantes :

- Préparation des solutions de NaCl à 0.1 M et à différents pH initiaux allant de 2 à 12
- Le pH a été ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0,1M.
- Mise en contact des masses de 30 mg avec 25 ml des solutions précédentes sous agitation pendant 12h.

### II.3 Méthode de dosage par spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre **UV\_1601 SHIMADZU** au laboratoire d'MPCA de l'Université de Jijel. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage entre 300 et 700 nm.

#### II.3.1 Colorants étudiés

Les colorants étudiés dans ce travail sont le rouge de congo (RC) et le méthyle orange (MO) qui sont des colorants anioniques. Leur structure chimique est donnée respectivement dans les figures II.2 et II.3.

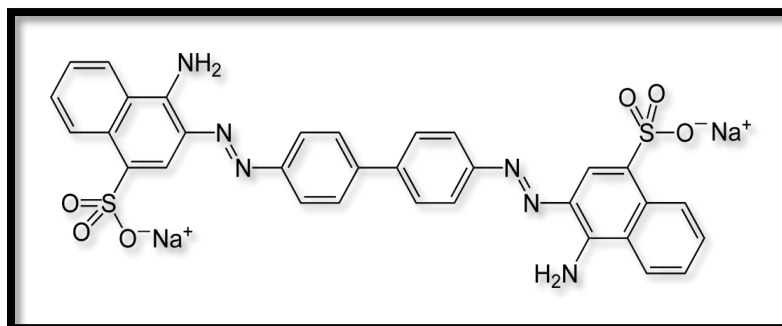


Figure II.2 - Structure chimique du Rouge de Congo (RC) [59].

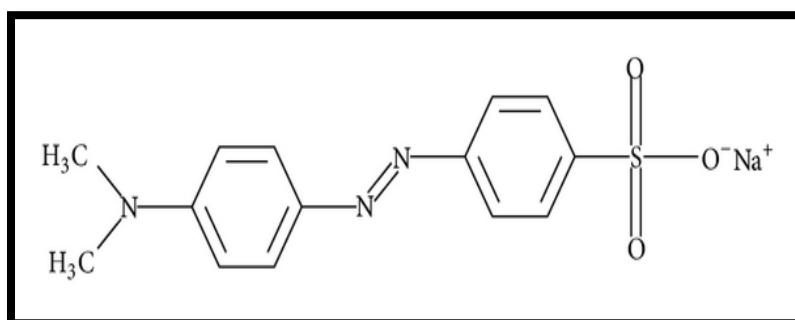


Figure II.3 - Structure chimique du méthyle orange (MO) [60].

Tableau II.1 - Caractéristiques des colorants étudiés [59,60].

| Nom usuel             | Rouge de Congo              | Méthyle Orange             |
|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Aspect                | Poudre rouge foncé          | Poudre orange              |
| Formule               | $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ | $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$    |
| Masse molaire         | 696.7 g.mol <sup>-1</sup>   | 327.34 g.mol <sup>-1</sup> |
| Solubilité dans l'eau | 25 g/L à 20°C               | 5.20 g/L à 19.85°C         |

### II.3.2 Préparation des solutions

- Des solutions mères en rouge de congo et en méthyle orange ont été préparées par dissolution de 1 g/L du colorant dans l'eau distillée.
- Des solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution des solutions mères.

### II.3.3 Effet du pH sur les caractéristiques du RC

La figure II.5 montre la variation de l'absorbance en fonction du pH pour une solution du rouge de congo de concentration de 10 mg/L.



Figure II.4 - Image de l'effet du pH sur les caractéristiques du RO

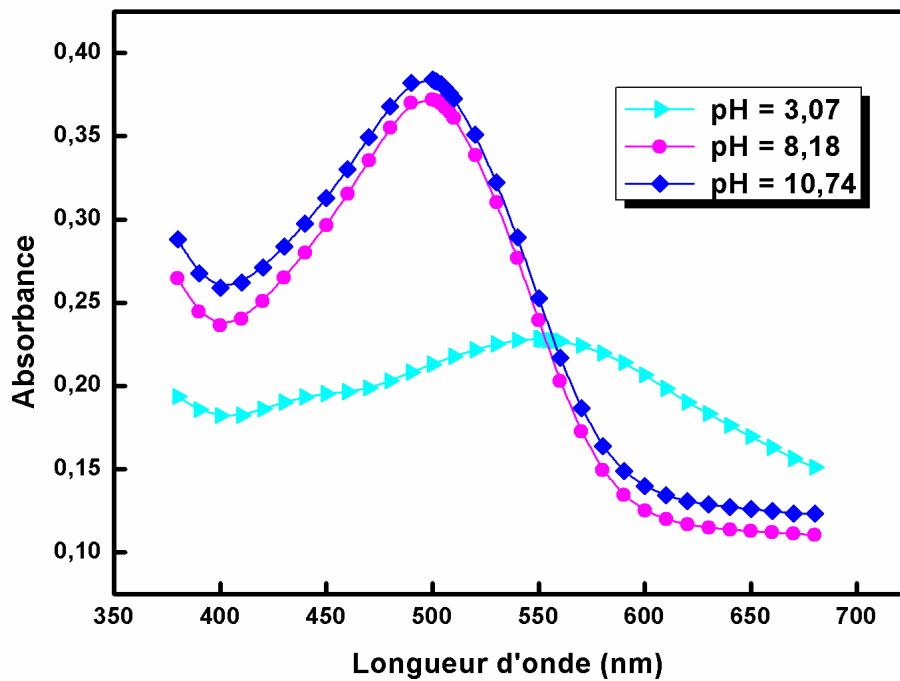


Figure II.5 - Spectre UV-Visible du RC en fonction du pH

### II.3.4 Effet du pH sur les caractéristiques du MO

La figure II.7 montre la variation de l'absorbance en fonction du pH pour une solution du méthyle orange de concentration de 10 mg/L.



Figure II.6 - Image de l'effet du pH sur les caractéristiques du MO

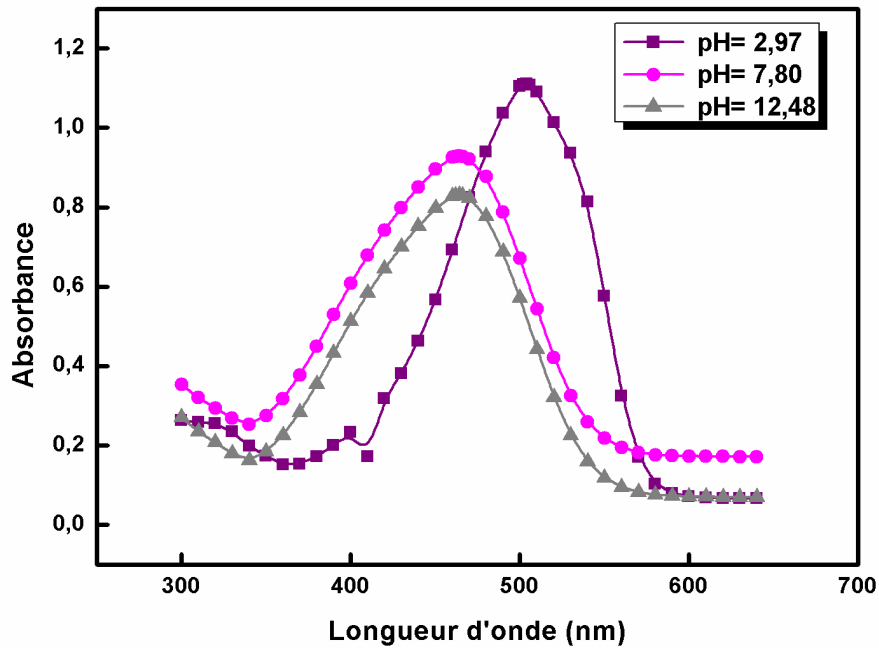


Figure II.7 - Spectre UV-Visible du MO en fonction du pH

### II.3.5 Courbe d'étalonnage du RC et du MO

La courbe d'étalonnage du RC a été réalisée à la longueur d'onde de 500 nm et celle du MO à la longueur d'onde de 466 nm puisque leurs absorbances ne dépendent pas du pH. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures II.8 et II.9.

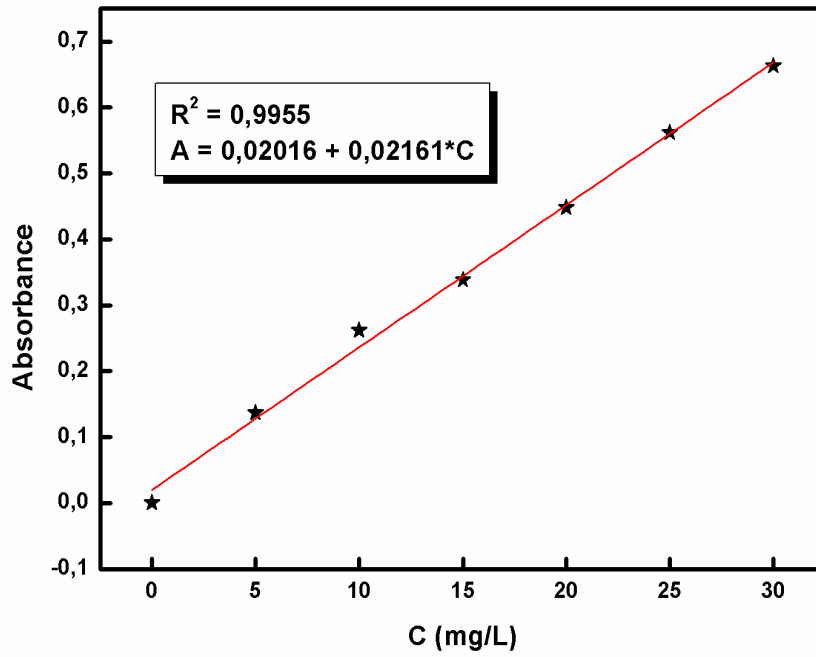


Figure II.8 - Courbe d'étalonnage du RC

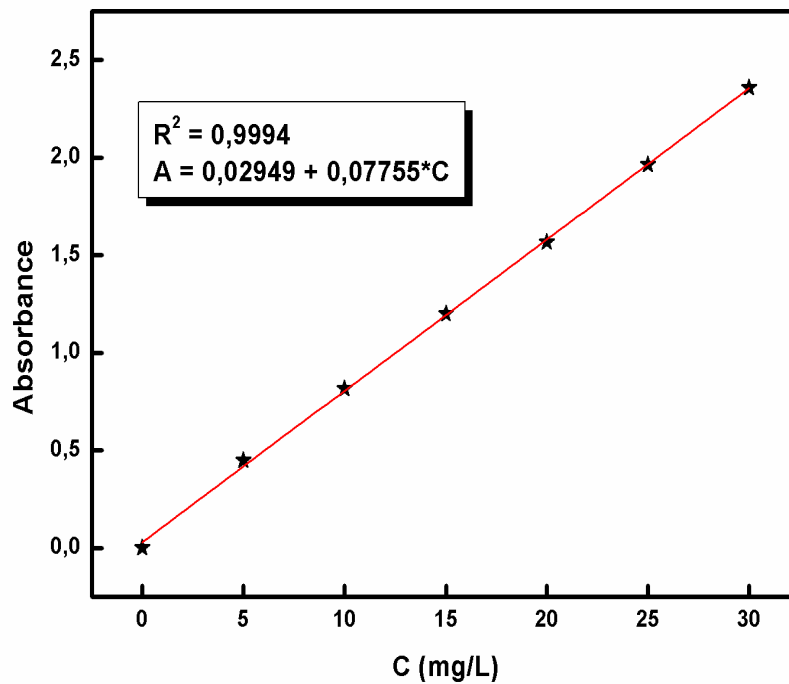


Figure II.9 - Courbe d'étalonnage du MO

Les courbes obtenues sont des droites avec des coefficients de corrélation de 0,99. Ces courbes nous ont permis de calculer la concentration après l'adsorption par l'application de la loi de Beer Lambert.

### II.4 Procédure d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption a été menée de manière à déterminer les quantités fixées du RC et MO depuis la mise en contact adsorbant-adsorbat jusqu'à l'équilibre. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption, à une température ambiante, un volume de 250 mL d'adsorbat et une masse de 250 mg d'adsorbant. Pour déterminer la concentration instantanée du RC et du MO en fonction du temps, un échantillon a été prélevé de la solution, centrifugé, puis le filtrat est immédiatement analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde de chaque colorant.

L'étude des isothermes a été faite dans une gamme de concentrations initiales allant de 50 à 900 mg/L pour le RC et de 50 à 500 mg/L pour le MO. Des masses de 60 mg pour le RC et de 50 mg pour le MO avec des volumes de 50 mL de solution sont placées sur un agitateur magnétique à une température ambiante jusqu'au temps d'équilibre trouvé en cinétique d'adsorption (2h).

### II.5 Procédure de régénération

Pour rendre le processus d'adsorption rentable et peu coûteux, il est très important que l'adsorbant possède des propriétés significatives telles qu'une capacité d'adsorption élevée et la capacité d'être régénéré et donc être réutilisé plusieurs fois dans le processus d'adsorption.



Chapitre III –  
Résultats et Discussions



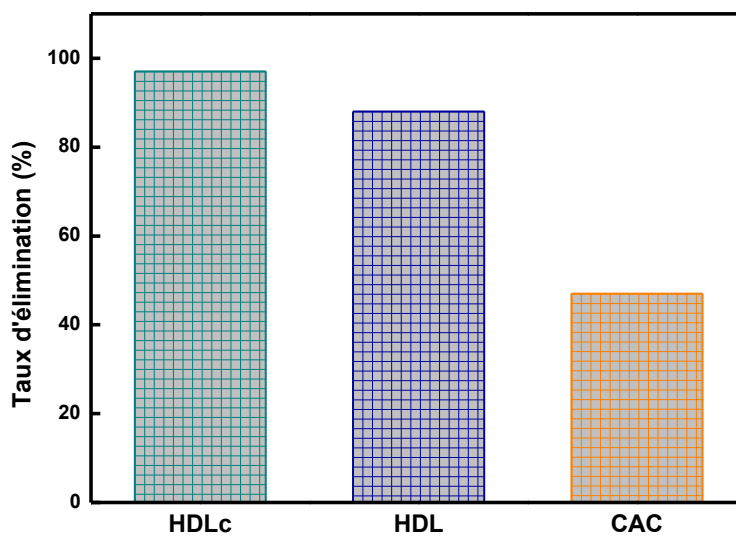
Ce chapitre présente les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion. Les résultats obtenus sont regroupés en trois parties :

- La première partie présente une étude préliminaire pour choisir le meilleur HDL préparé.
- La deuxième partie concerne les résultats de la caractérisation de l'absorbant préparé par DRX, BET et FTIR.
- La troisième partie résume les résultats de l'étude du procédé d'adsorption des colorants anioniques (Rouge de Congo et Méthyle Orange)

### III.1 Etude préliminaire : Choix du meilleur adsorbant

Dans le but de choisir entre les deux adsorbants synthétisés (HDL et HDLc), nous avons testé l'adsorption du RC sur ces derniers et la comparer à celle effectuée sur le charbon actif commercial (CAC). Pour cela une étude d'équilibre est faite pour une concentration de 200 mg/L en RC. Le temps d'équilibre est de 2h et la masse des trois adsorbants est de 50 mg introduite dans un volume de 50 mL. Le taux d'élimination après le temps d'équilibre pour les trois adsorbants est illustré sur la figure III.1.

Le taux d'élimination du RC sur HDLc est de 98% plus élevé à celui sur HDL 86%. Mais les deux HDL présentent un taux d'élimination plus important par rapport au charbon actif commercial 45% qui possède une grande surface spécifique de 800 m<sup>2</sup>/g. C'est pourquoi nous avons choisi HDLc comme le meilleur adsorbant pour la suite de notre étude.



**Figure III.1** - Test d'adsorption du RC sur les différents adsorbants.

### III.2 Caractérisation des HDLc

La connaissance approfondie des propriétés de surface, de la porosité, et de la morphologie d'un solide est importante afin de pouvoir comprendre et moduler ses propriétés.

Les conditions de calcination (500°C, 3h) ont été choisies en fonction des données d'ATD-ATG. Cette température correspond à la finalisation de la déshydroxylation et l'effondrement des feuillets pour avoir uniquement des oxydes de Zn et Al [61].

#### III.2.1 Analyse structurale

D'après le diffractogramme présenté sur la Figure III.2, pour la phase calcinée HDLc, on peut dire que la structure hydroxalcite est détruite à cause de la déshydroxylation du système et la disparition des molécules d'eau et des anions carbonatés [62], et seul l'oxyde de zinc ZnO est détecté. Les principales raies de diffraction sont indexées comme étant des réflexions des plans de ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) et (201) correspondant respectivement aux angles de diffractions à  $2\theta = 31,74^\circ$ ,  $34,72^\circ$ ,  $36,27^\circ$ ,  $47,53^\circ$ ,  $56,58^\circ$ ,  $62,83^\circ$ ,  $66,43^\circ$ ,  $67,99^\circ$  et  $69,08^\circ$ . Cette transformation de phase est confirmée par la disparition des réflexions (003) et (006) (Annexe 2) et l'apparition des pics qui correspondent aux principales réflexions caractéristiques de l'oxyde de zinc ZnO [63]. À cette température de calcination ( $T=500^\circ\text{C}$ ), les oxydes d'aluminium sont à l'état amorphes et donc non détectables [63].

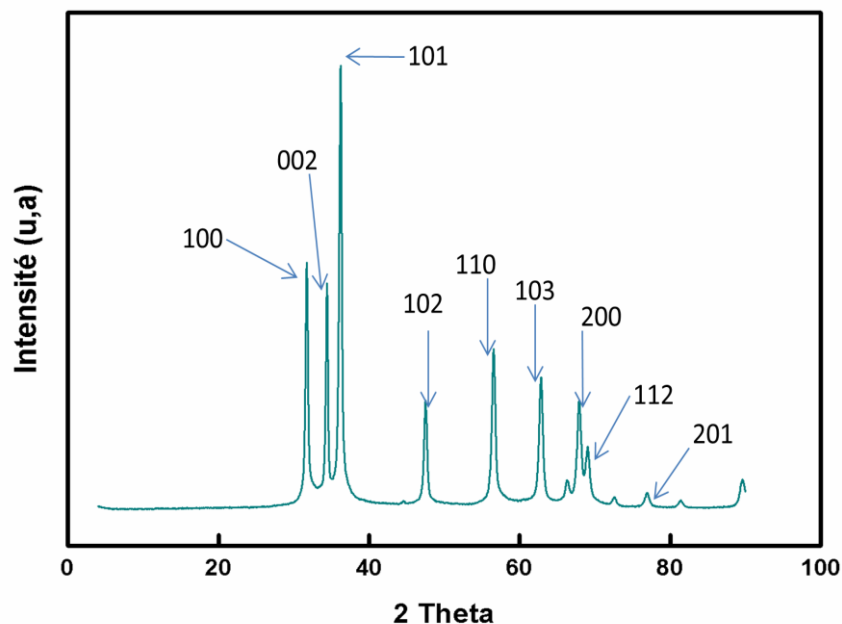
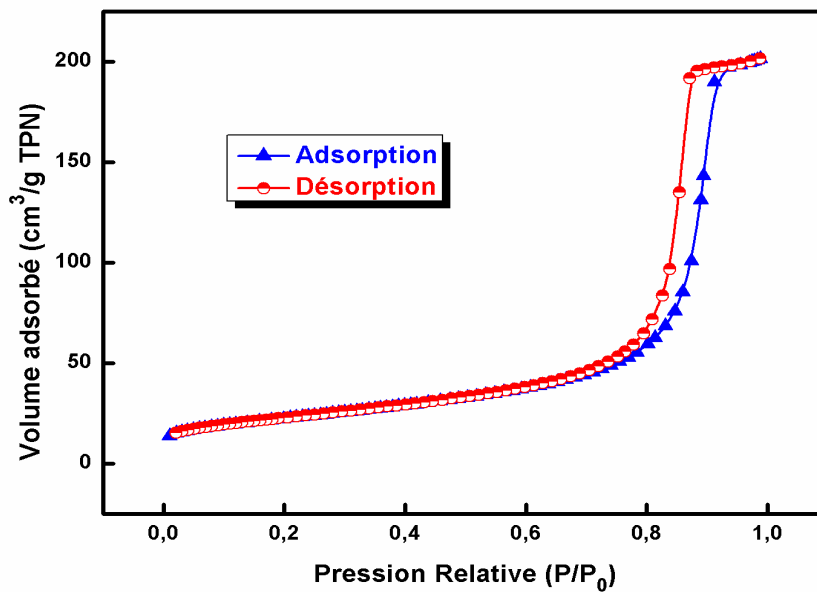


Figure III.2 - Diffractogramme RX du HDLc.

### III.2.2 Analyse texturale

Les propriétés texturales de notre adsorbant (surface spécifique et le volume poreux) ont été obtenues par la technique d'adsorption-désorption d'azote. La taille des pores est calculée par la méthode BJH (Barrett, Joyner Halenda).

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote enregistrée sur le HDLc est donnée sur la Figure III.3



**Figure III.3** - Isotherme d'adsorption-désorption d'azote du HDLc.

Selon la classification élaborée par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), notre isotherme peut résulter de la somme d'isothermes II+IV. Les isothermes de types II sont associées à des solides ne présentant pas de porosité ou de macropores (taille de pore <50 nm), le type IV est caractéristique des solides mésoporeux, et présente une boucle d'hystérésis significative d'un phénomène de condensation capillaire. L'existence d'une hystérésis au cours de la désorption de type H1 reflète la présence de mésopores souvent associé à des solides constitués d'agglomérats conduisant à des distributions étroites de tailles de pores [64, 65].

La surface spécifique et le volume poreux sont respectivement de 79,52 m<sup>2</sup>/g et 0,30971 cm<sup>3</sup>/g (Tableau III.1). Généralement les HDLc ont une surface spécifique beaucoup plus élevée que celle des HDLs car les matériaux calcinés forment des oxydes mixtes dont la taille des particules est très faible [66].

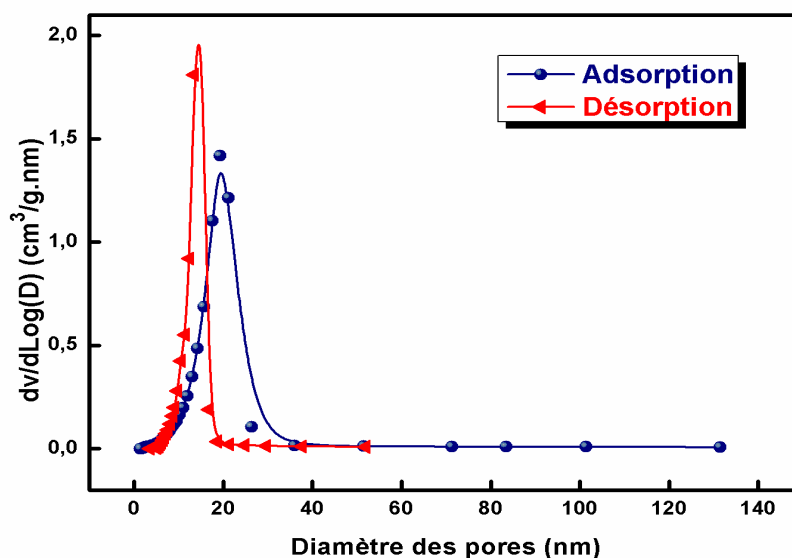


Figure III.4 - Distribution de la taille des pores

La distribution de la taille des pores présentée dans la figure III.4 est caractérisée par l'observation d'un pic pour l'adsorption situé à 21 nm, et un autre plus intense pour la désorption, situé à 17 nm. Les deux pics se situent dans le domaine de la mésoporosité.

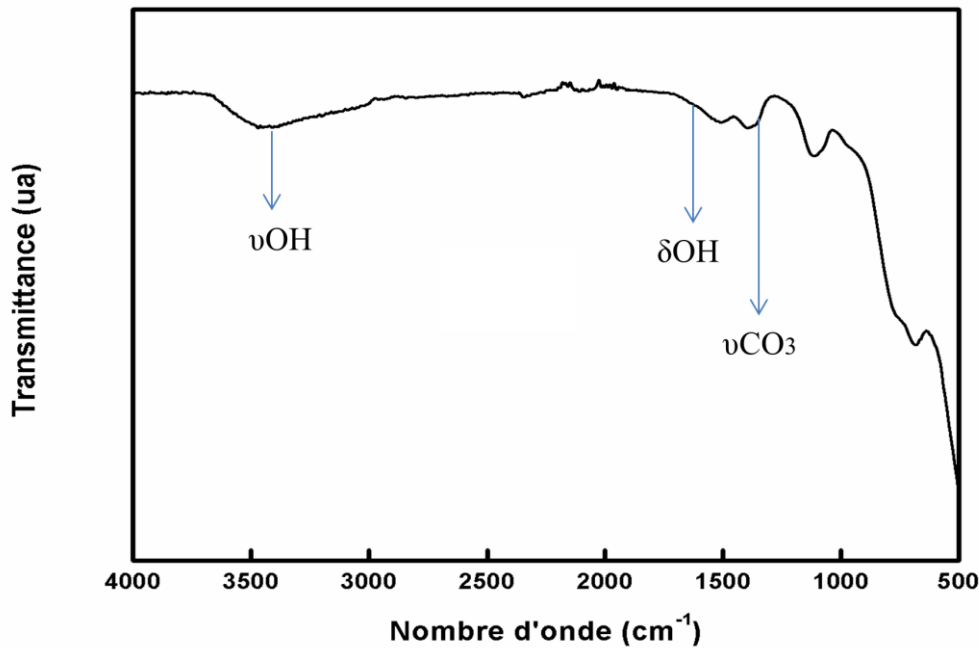
Les propriétés texturales de notre adsorbant sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 - Caractéristique texturale du HDLc

| Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | Surface microporeuse (m <sup>2</sup> /g) | Volume du pore (m <sup>3</sup> /g) | Diamètre moyen du pore (nm) |            |
|--|--|------------------------------------|-----------------------------|------------|
|  |  |                                    | Adsorption                  | Désorption |
| 79,52                                  | 3,8657                                   | 0,30971                            | 15.4850                     | 13.1033    |

### III.2.3 Analyse des fonctions de surface

Le spectre Infrarouge à Transformée de Fourier présenté sur la figure III.5 nous permet d'identifier les différents groupements fonctionnels, ainsi que les liaisons chimiques apparentes au HDLc.



**Figure III.5** - Spectre FTIR des HDLc.

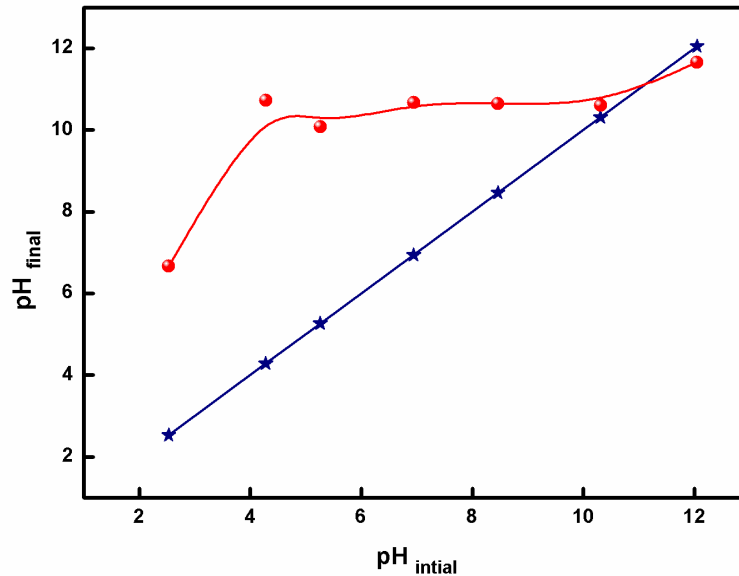
On distingue les bandes et les pics caractéristiques suivants :

- Une large bande vers  $3600\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration de valence des molécules d'eau physisorbée [67].
- Les faibles bandes centrées vers  $1638\text{-}1639\text{ cm}^{-1}$ , correspondent au mode de vibration de déformation des molécules d'eau fortement adsorbées [67].
- De très faibles bandes caractérisant des anions carbonates vers  $1393\text{-}1404\text{ cm}^{-1}$  [67].
- La présence des oxydes mixtes était difficile à détecter. Leur signature infrarouge est caractérisée généralement par deux bandes larges autour de  $1640\text{ cm}^{-1}$  et  $1390\text{ cm}^{-1}$ , et un massif en-dessous de  $500\text{ cm}^{-1}$  ayant des bandes intenses ( $\nu\text{ M-O}$  et  $\text{M-O-M}$ ) [68].

### III.2.4 Détermination du point isoélectrique

Le point de charges nulles ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ) est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle (les charges positives sont égales aux charges négatives). Afin de le déterminer, on prépare sept solutions de 25 mL du NaCl de concentration 0,1M, ensuite on ajoute 0,03 g des HDL<sub>C</sub> après avoir ajusté le pH des solutions. On laisse agité pendant 12 h après on mesure le pH final et on trace la courbe  $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ .

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.6.



**Figure III.6** - Point de charge nulle des HDLc.

Après analyse de la courbe, nous pouvons estimer que le point isoélectrique des HDLc est égal à 11. On peut dire que pour les valeurs de  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCN}}$ , les supports HDLc sont attracteurs d'adsorbat chargés négativement et pour les  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$  les supports HDLc sont attracteurs d'adsorbat chargé positivement

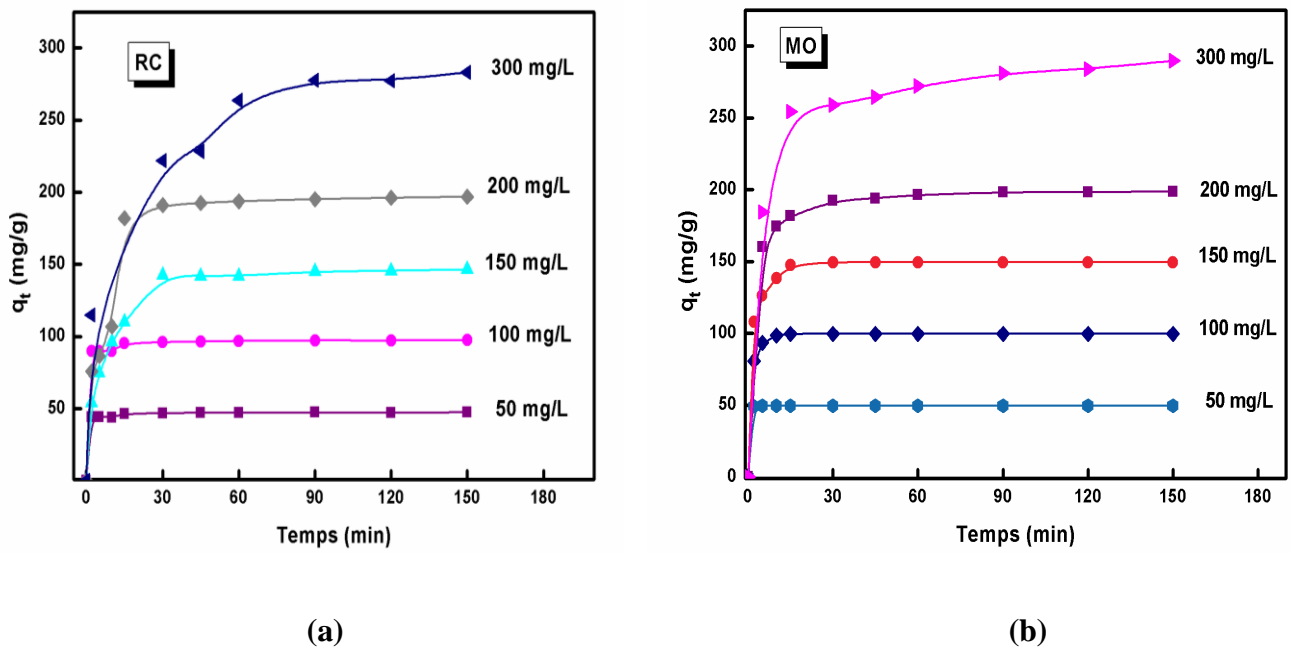
### III.3 Etude de l'adsorption des colorants (RC et MO) en mode discontinu

#### III.3.1 Etude de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification.

Dans cette expérience, nous avons étudié l'influence du temps de contact ainsi que celle des concentrations initiales des colorants étudiés afin de préciser le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et de fixer la concentration des colorants pour étudier par la suite l'influence des autres paramètres.

L'adsorption du RC et MO sur les HDLc est conduite à différents temps de contact (0 à 150 min) et différentes concentrations initiales en colorants (50 à 300 mg/l). La dose en matériau étant de 1g/l avec une vitesse d'agitation de 350 tr/min et à température ambiante. Les résultats sont présentés en figure III.7 (a) et (b).



**Figure III.7** - Influence du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du RC (a) et du MO (b) sur les HDLc.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que le processus de la rétention du RC et MO par les HDLc est influencé par la concentration initiale des colorants comme par le temps de contact. Cette adsorption est rapide et se réalise dans les 5 à 30 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption des colorants est presque à sa valeur maximale.

On peut en déduire que le temps de contact ou temps d'équilibre adéquat se trouve au-delà de 30 min pour des concentrations initiales inférieures à 200 mg/L, et environ 2h pour les concentrations 200 et 300 mg/L.

Etant donné que la vitesse d'agitation est constante, la diffusion des molécules de colorants vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration initiale de ces colorants.

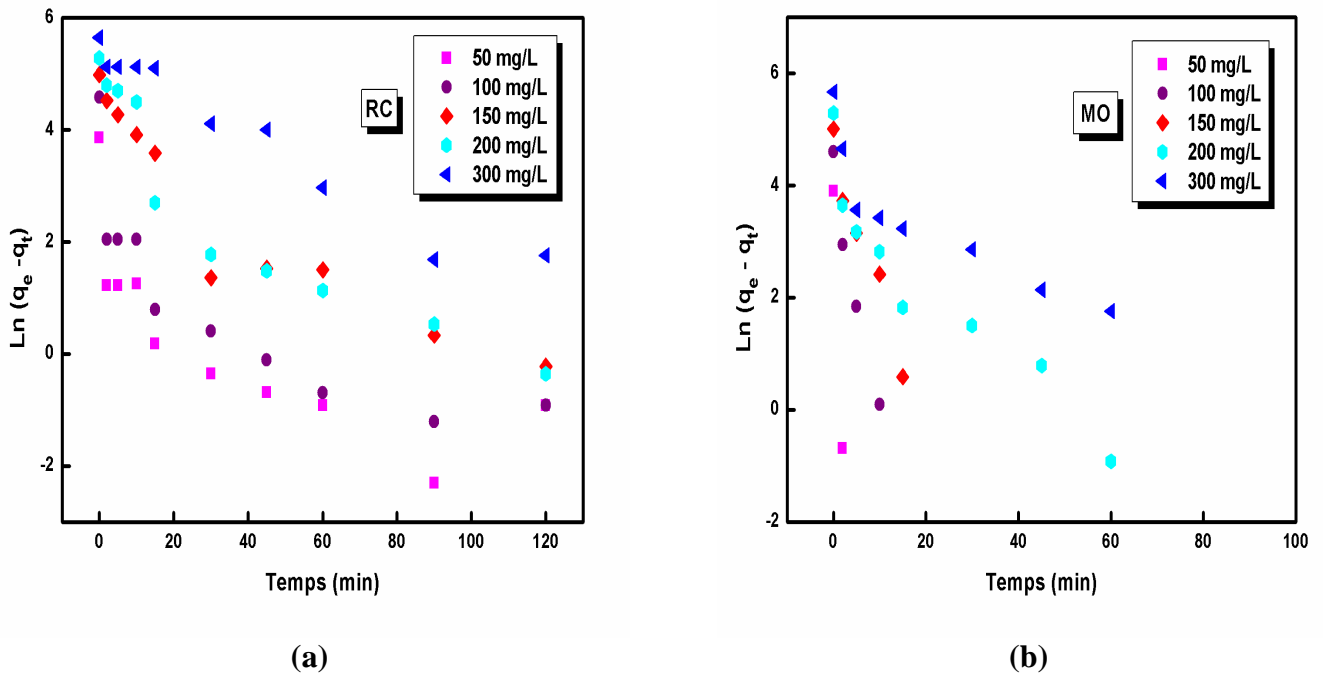
L'augmentation de la concentration du colorant, accélère la diffusion de celui-ci en raison de l'augmentation de forces d'attractions du gradient de concentration [69, 70]

### III.3.2 Modèles appliqués à la cinétique d'adsorption : mécanisme d'adsorption

Afin de mieux comprendre le phénomène d'adsorption des colorants sur HDLs, trois modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les résultats expérimentaux en cinétique de : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire [3].

- **Modèle de pseudo premier ordre**

La modélisation des cinétiques d'adsorption du RC et MO sur les HDLc en utilisant l'équation de Lagergren pour différentes concentration initiale en colorant est présentée sur les figures III.8 (a) et (b). Les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo premier ordre  $k_1$  et les coefficients de régression  $R^2$  sont regroupés dans le tableau III.2.

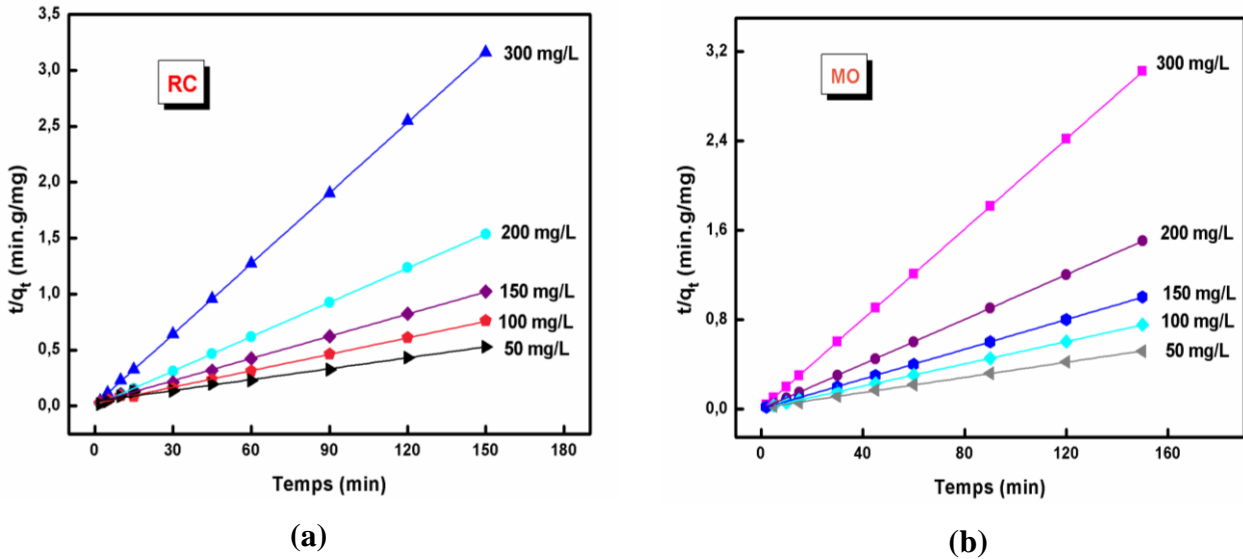


**Figure III.8** - Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre pour le RC (a) et le MO (b)

- **Modèle de pseudo deuxième ordre**

L'évolution de  $t/q_t$  en fonction du temps est présentée sur les figures III.9 (a) et (b) pour le RC et le MO respectivement. Dans le tableau III.2 sont regroupés Les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo deuxième ordre  $k_2$  et les coefficients de régression  $R^2$ .





**Figure III.9** - Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre pour le RC (a) et MO (b).

Les courbes de la cinétique pseudo premier ordre de l'adsorption du RC et MO sur HDLc pour les différentes concentrations ont révélé que ce modèle ne décrit pas la cinétique d'adsorption. Cela est confirmé non seulement par les coefficients de corrélation  $R^2$  qui sont loin de l'unité mais également par les quantités adsorbées qui sont plutôt faibles comparées aux quantités expérimentales présentées sur le tableau III.2 [1].

Au vu des résultats récoltés de l'application de l'équation du modèle de pseudo second ordre, il paraît que les valeurs de  $R^2$  sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,99 et dépassent de loin celle obtenues avec le modèle de pseudo premier ordre, on remarque aussi que les quantités adsorbées sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement.

Toutes ces constatations nous amènent à penser que les cinétiques d'adsorption du RC et MO par les HDLc sont décrites par le modèle du pseudo second ordre. Il peut être déduit aussi que le processus gouvernant l'adsorption du RC et du MO sur la surface des HDLs serait une chimisorption qui impliquerait des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbé. Cette hypothèse a été décrite par plusieurs auteurs dans le cas d'une cinétique du pseudo-second ordre [70,71].

Pour confirmer la chimisorption une analyse par FTIR après adsorption a été réalisée et les résultats sont présentés sur la Figure III.10. Nous pouvons constater quelques bandes caractéristiques des colorants qui peuvent être due à une chimisorption :

- Un pic caractéristique des vibrations (C=C) située à  $1600\text{ cm}^{-1}$  de faible intensité.
- Un pic caractéristique des  $\nu$  C=C (aromatique) située à  $1400\text{ cm}^{-1}$  d'intensité moyenne.

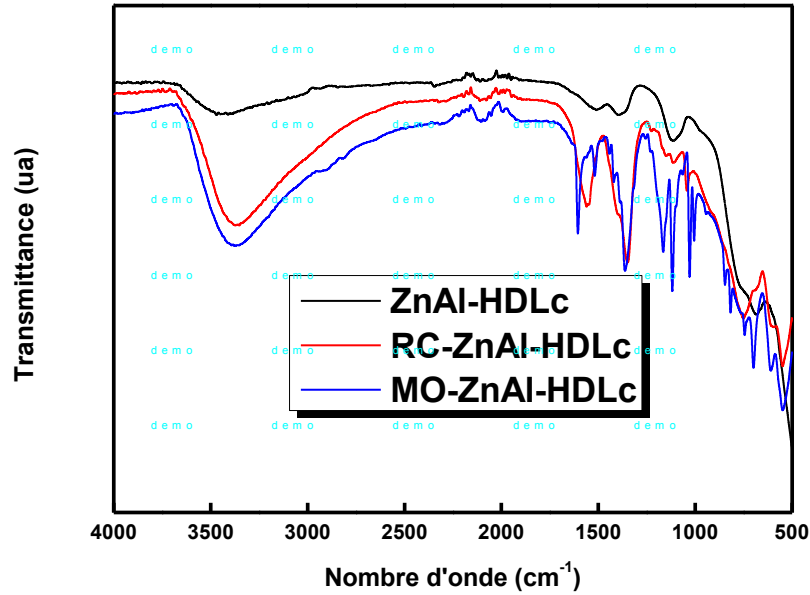


Figure III.10 - Spectre FTIR avant et après adsorption

- **Modèle de diffusion intraparticulaire**

Dans le but de déterminer le coefficient de diffusion pour les réactions colorant-HDL et afin de savoir si les adsorptions sont contrôlées par une étape limitante de diffusion ou non, nous avons tracé la variation des quantités fixées en fonction de la racine carrée du temps.

Les résultats de ce modèle sont présentés sur les figures III.11 (a) et (b). Dans le tableau III.2 sont regroupés les valeurs des quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes C et les coefficients de régression  $R^2$ .

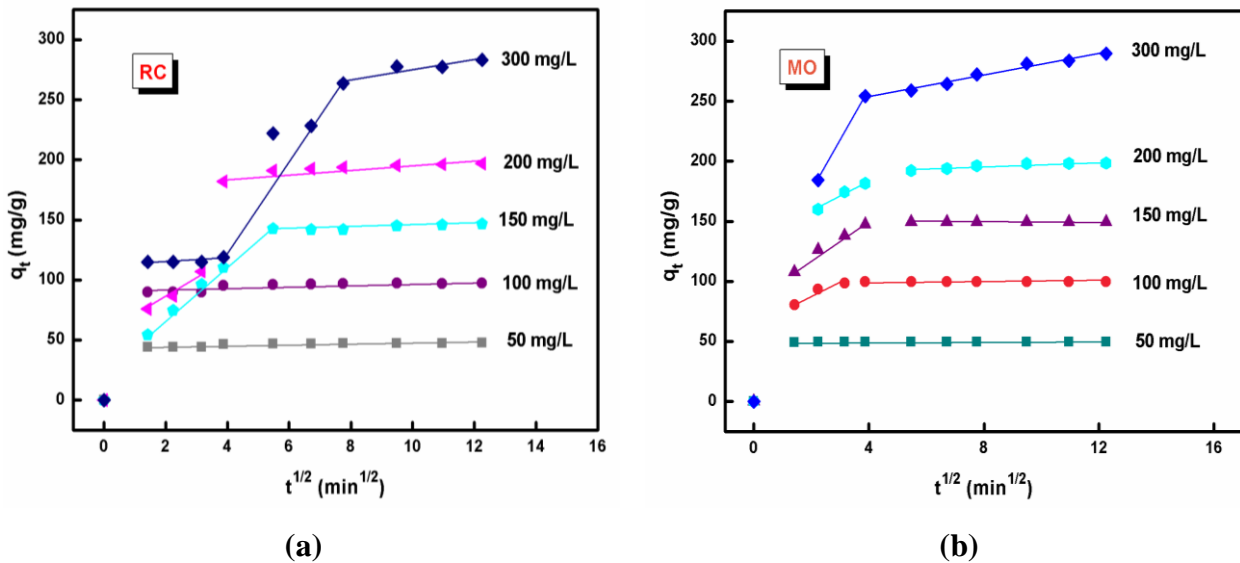


Figure III.11 - Représentation linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire pour le RC (a) et le MO (b)

Les courbes  $q_t = f(t^{0.5})$  obtenue pour l'adsorption des colorants sur les particules de l'hydroxyde double lamellaire calciné ZnAl-500 se compose de deux segments linéaires indiquant la présence de deux étapes dans le processus d'adsorption et confirmant que la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul processus impliqué pour ce système puisqu'une courbe linéaire simple serait observée si c'était le cas.

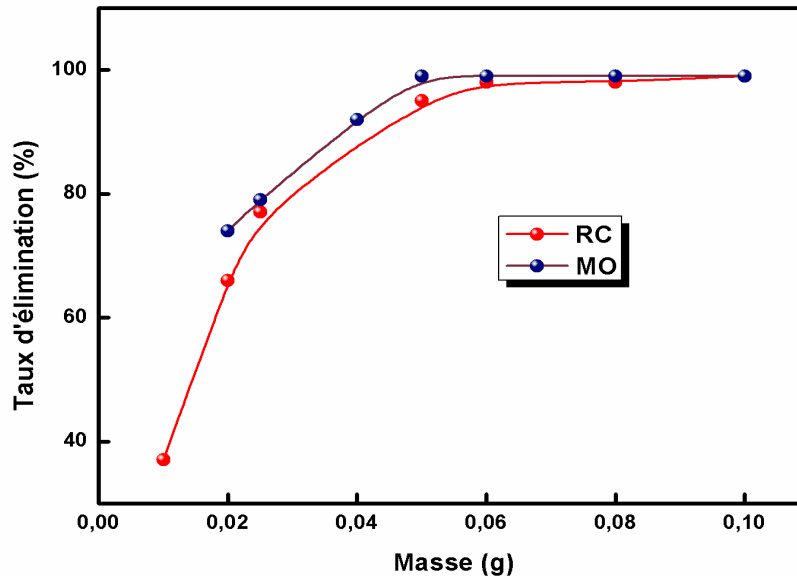
Dans tous les cas, la pente de la première partie de la courbe donne le coefficient de diffusion intraparticulaire  $k_p$  et l'intersection de la droite avec l'axe des Y donne l'effet de la couche limite. Une grande valeur de C, cela veut dire qu'il y a une grande contribution d'adsorption surfacique sur le phénomène de la diffusion intraparticulaire [73].

**Tableau III.2 - Paramètres des modèles cinétiques étudiés.**

| C <sub>0</sub><br>(mg/L)   | q <sub>exp</sub><br>(mg/g) | Pseudo premier ordre                   |                             |                | Pseudo seconde ordre             |                             |                | Diffusion intraparticulaire                       |       |                |
|----------------------------|----------------------------|--|-----------------------------|----------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------|---|-------|----------------|
|                            |                            | k <sub>1</sub><br>(min <sup>-1</sup> ) | q <sub>ecal</sub><br>(mg/g) | R <sup>2</sup> | k <sub>2</sub><br>(g/mg.<br>min) | q <sub>ecal</sub><br>(mg/g) | R <sup>2</sup> | k <sub>wm</sub><br>(mg/g.<br>min <sup>0.5</sup> ) | I     | R <sup>2</sup> |
| <b>Rouge de Congo (RC)</b> |                            |  |                             |                |                                  |                             |                |   |       |                |
| <b>50</b>                  | 47,5                       | 0,0316                                 | 4,2                         | 0,5469         | 0,046                            | 47,5                        | 0,9999         | -   | -     | -              |
| <b>100</b>                 | 97,5                       | 0,0359                                 | 9,5                         | 0,6342         | 0,021                            | 97,6                        | 0,9999         | 0,859   | 8,38  | 0,7531         |
| <b>150</b>                 | 146,4                      | 0,0426                                 | 65,9                        | 0,8463         | 0,0015                           | 151,1                       | 0,9994         | 18,542  | 15,99 | 0,9589         |
| <b>200</b>                 | 196,9                      | 0,0459                                 | 79,8                        | 0,8294         | 0,0011                           | 204,1                       | 0,9978         | 17,936  | 49,07 | 0,9603         |
| <b>300</b>                 | 283,1                      | 0,0338                                 | 205,5                       | 0,9421         | 0,0012                           | 307,7                       | 0,9875         | 3,955   | 235,5 | 0,7734         |
| <b>Méthyle Orange (MO)</b> |                            |  |                             |                |                                  |                             |                |   |       |                |
| <b>50</b>                  | 49,6                       | 2,299                                  | 49,5                        | -              | 4,69                             | 49,6                        | 0,9999         | -   | -     | -              |
| <b>100</b>                 | 99,6                       | 0,427                                  | 65,8                        | 0,9444         | 0,052                            | 100                         | 0,9999         | 10,142  | 67,77 | 0,8559         |
| <b>150</b>                 | 149,4                      | 0,259                                  | 123,8                       | 0,8816         | 0,012                            | 149,3                       | 0,9999         | 15,893  | 87,44 | 0,7916         |
| <b>200</b>                 | 198,4                      | 0,072                                  | 39                          | 0,9789         | 0,0035                           | 204,1                       | 0,9999         | 13,380  | 130,6 | 0,9708         |
| <b>300</b>                 | 289,6                      | 0,027                                  | 42,1                        | 0,9185         | 0,0009                           | 294,1                       | 0,9995         | 4,423   | 236,3 | 0,9796         |

### III.3.3 Effet de la masse sur l'adsorption des colorants

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée dans l'intervalle 0,01 – 0,1 g. La figure III.12 traduit l'effet de la masse sur le taux de rétention des deux colorants ainsi que sur sa quantité adsorbée.



**Figure III.12** - Effet de la masse du HDLc sur l'adsorption du RC et MO.

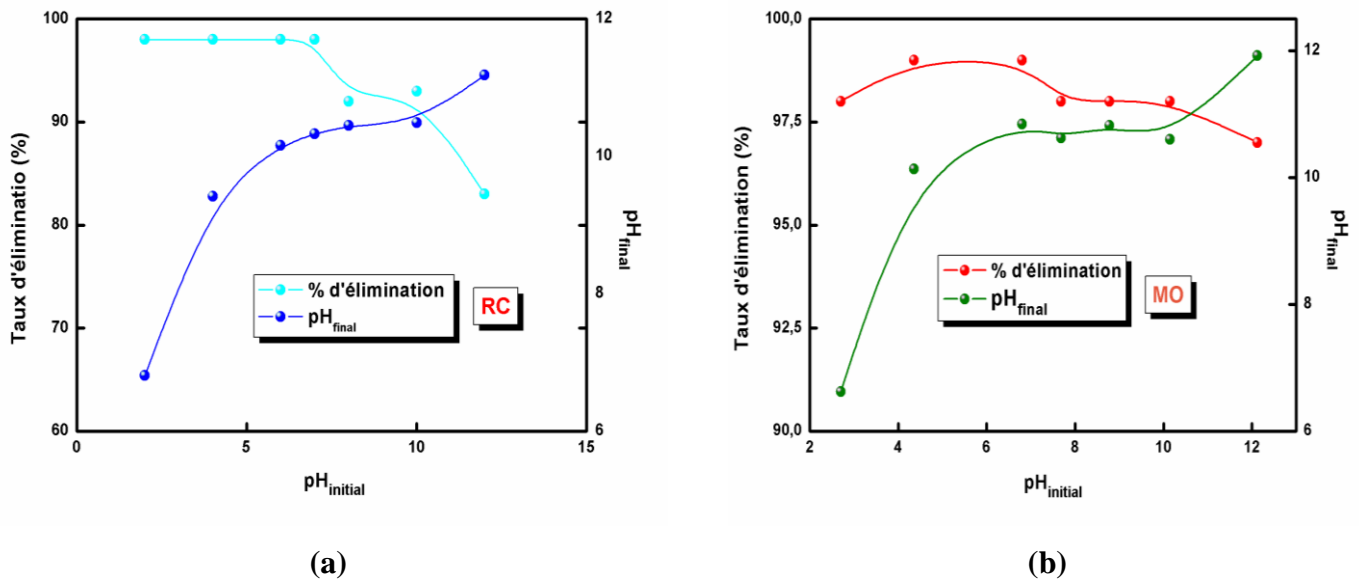
On constate d'après la figure III.12 que l'augmentation de la masse d'HDLc entraîne une amélioration considérable du taux d'élimination du RC et du MO. Il est remarquable qu'une masse de 0,06 g des HDLc est capable de fixer un maximum de colorant RC de l'ordre de 98%, et un maximum de colorant MO de l'ordre de 99%. Pour des masses égales ou supérieures à 0,06g et 0,05g respectivement pour le colorant RC et MO le pourcentage d'élimination reste constant [72, 73].

En effet, si la masse des adsorbants augmentent dans les solutions, les sites seront de plus en plus nombreux et par conséquent la probabilité des rencontres des colorants anioniques avec un site devient de plus en plus importante [74].

### III.3.4 Effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants

D'une façon générale, le pH est une variable importante, qui commande l'adsorption aux interfaces eau-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.



**Figure III.13** - Effet du pH sur le taux d'élimination du RC (a) et MO (b) sur HDLc.

En effet, D'après la figure III.13, on remarque que le taux d'élimination du RC et du MO est meilleur pour des pH inférieurs à 11 (pH<sub>PCN</sub>) puisque la surface des HDLc est chargée positivement ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les anions du RC et MO et la surface des HDLc.

Par contre, dans les conditions de pH basiques, la surface des HDLc est chargée négativement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions du RC et du MO et la surface de notre adsorbant. Cela est traduit par une légère diminution du taux d'élimination pour le MO et une diminution progressive pour le RC, qui est due principalement à une compétition entre les anions du MO et du RC et les groupements hydroxydes OH<sup>-</sup> qui sont préférentiellement adsorbés [75, 76].

### III.3.5 Effet de la température

La figure III.14 présente l'influence de la température sur le taux d'adsorption du RC et MO. On remarque que l'augmentation de la température de 20 à 50° C favorise le taux de fixation des deux colorants sur HDLc de 85% à 96% pour le RC et de 77% à 91% pour le MO. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes de l'adsorbant suite à une diminution de la viscosité de la solution et donc l'augmentation de la quantité adsorbée [77, 78].

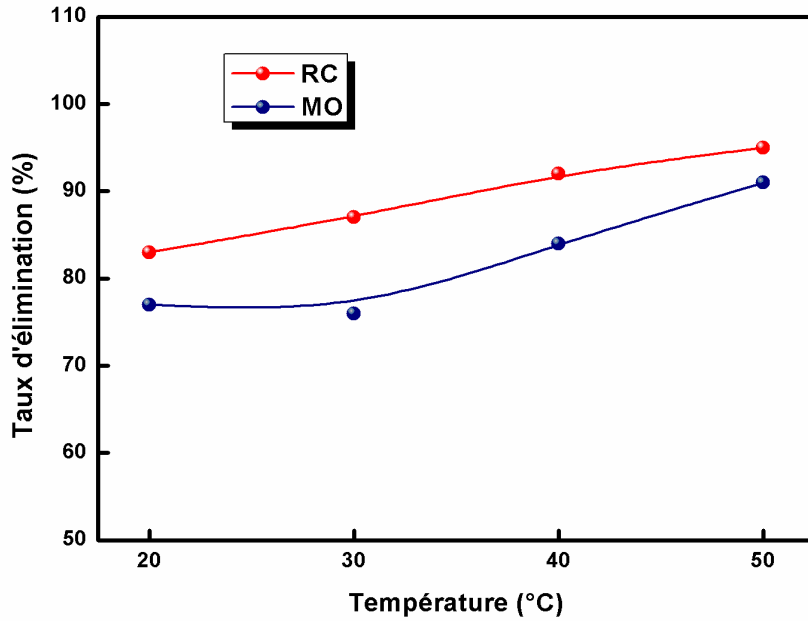


Figure III.14 - Effet de la température sur le taux d'élimination du RC et MO sur HDLc.

### III.3.6 Estimations des paramètres thermodynamiques

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) peuvent être estimées à partir du tracé du  $\ln K_d = f(1/T)$  (Fig III.15), et dont les valeurs sont présentées dans le tableau III.3, et qui expliquent le mécanisme du processus d'adsorption des colorants par HDLc.

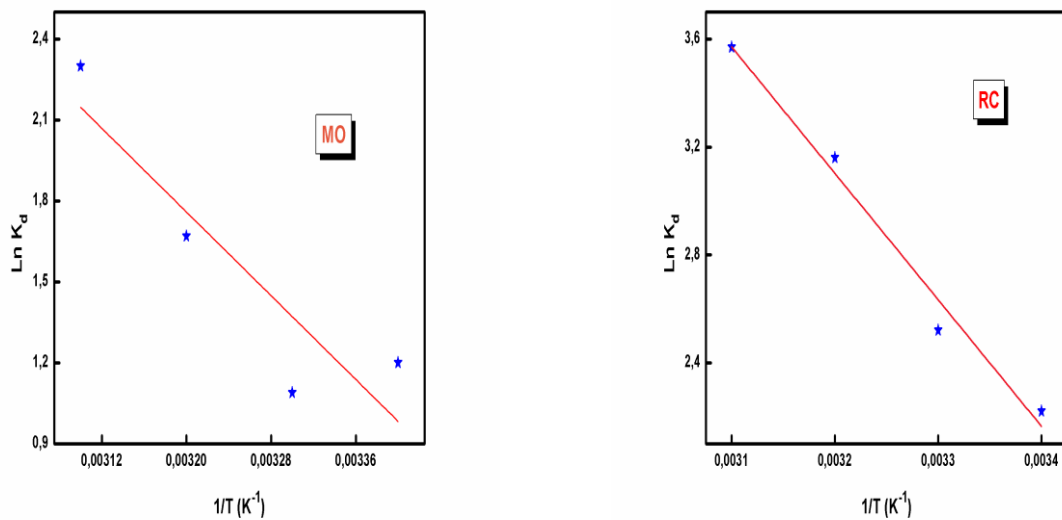


Figure III.15 Variation de la constante d'adsorption en fonction de 1/T

**Tableau III.3** - Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC et du MO sur les HDLc.

| Adsorbat | T (K) | $\Delta H^\circ$<br>(kcal/mol) | $\Delta S^\circ$<br>(kcal/mol/K $^\circ$ ) | $\Delta G^\circ$<br>(kcal/mol) | R $^2$ |
|----------|-------|--------------------------------|--|--------------------------------|--------|
| RC       | 293   | 9,31                           | 0,036                                      | -1,3                           | 0,9742 |
|          | 303   |                                |  | -1,5                           |        |
|          | 313   |                                |  | -1,98                          |        |
|          | 323   |                                |  | -2,3                           |        |
| MO       | 293   | 7,7                            | 0,028                                      | -0,5                           | 0,8706 |
|          | 303   |                                |  | -0,8                           |        |
|          | 313   |                                |  | -1,1                           |        |
|          | 323   |                                |  | -1,3                           |        |

D'après les résultats du tableau III.3 nous constatons que le procédé d'adsorption du RC et du MO sur les HDLc est spontané étant donné que les valeurs de l'énergie libre sont négatives ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Avec l'augmentation de la température, les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  augmentent, ceci montre que les températures élevées dans l'intervalle étudié favorisent l'adsorption. Les valeurs positives de l'enthalpie pour le RC et le MO et qui sont inférieures à 10 Kcal/mol montrent que l'adsorption des deux colorants sur les HDLc est endothermique et de nature physique. De plus les faibles valeurs positives de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) pour le RC et le MO révèle une interférence aléatoire accrue à l'interface solide/liquide pendant le processus d'adsorption sur les HDLc.

### III.3.7 Etude des isothermes d'adsorption du RC et du MO

Les isothermes d'adsorption sont très utiles car elles permettent de montrer l'affinité adsorbant-adsorbat, de comprendre certains mécanismes liés à l'adsorption et de connaître aussi la quantité maximum que peut retenir un adsorbant à sa surface. Elles permettent aussi de montrer le mode d'adsorption (monocouche ou multicouche).

Les isothermes d'adsorption du RC et du MO sur les HDLc sont données sur les Figures III.16. Les isothermes obtenues sur ces figures montrent que la quantité de colorant adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle jusqu'à l'obtention d'un équilibre. Toutes les isothermes ont une allure de type L selon la classification de Giles et al [23]. Elles sont

caractérisées par une forte augmentation de la quantité adsorbée pour les faibles concentrations à l'équilibre. Ceci montre une grande affinité adsorbant-adsorbat dès les premières concentrations.

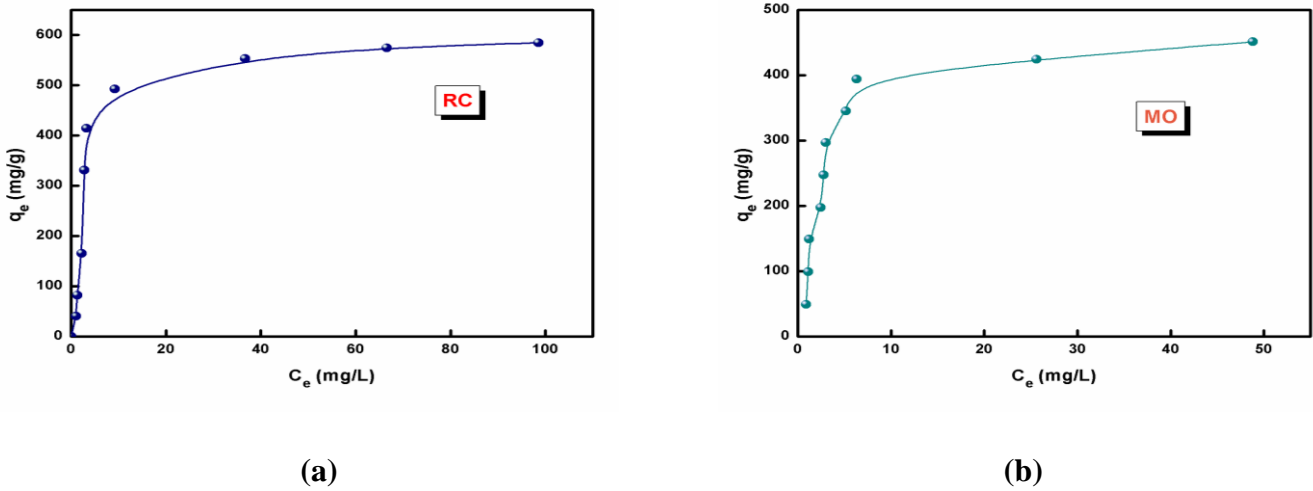


Figure III.16 - Isothermes d'adsorption du RC (a) et du MO (b)

### III.3.8 Modélisation des isothermes d'adsorption

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

Les courbes de Langmuir et de Freundlich obtenues sont représentées sur les Figures III.17, et III.18 respectivement. Les paramètres d'équilibre obtenus avec les deux représentations sont portés sur le tableau III.4.

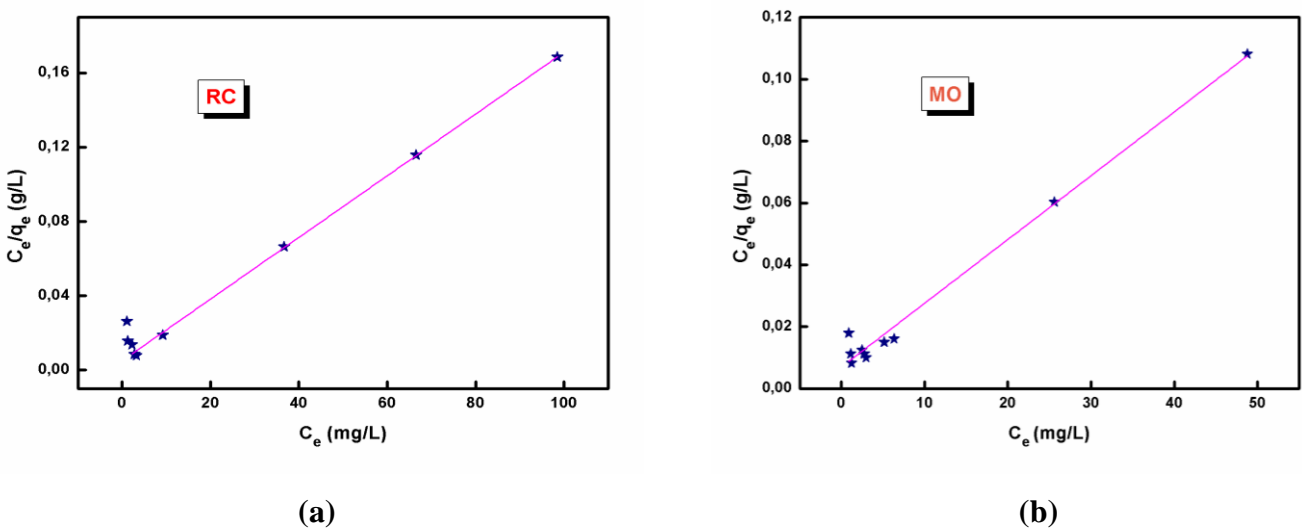


Figure III.17 - Linéarisation du modèle de Langmuir pour le RC (a) et le MO (b)



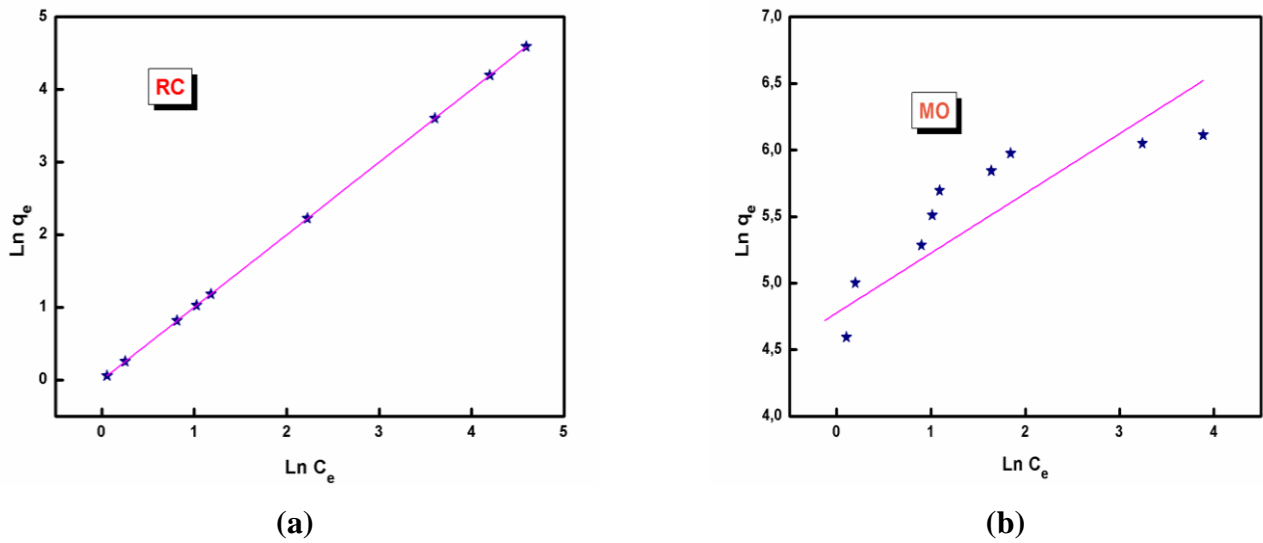


Figure III.18 - Linéarisation du modèle de Freundlich pour le RC (a) et le MO (b)

Tableau III.4 - Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption étudiés

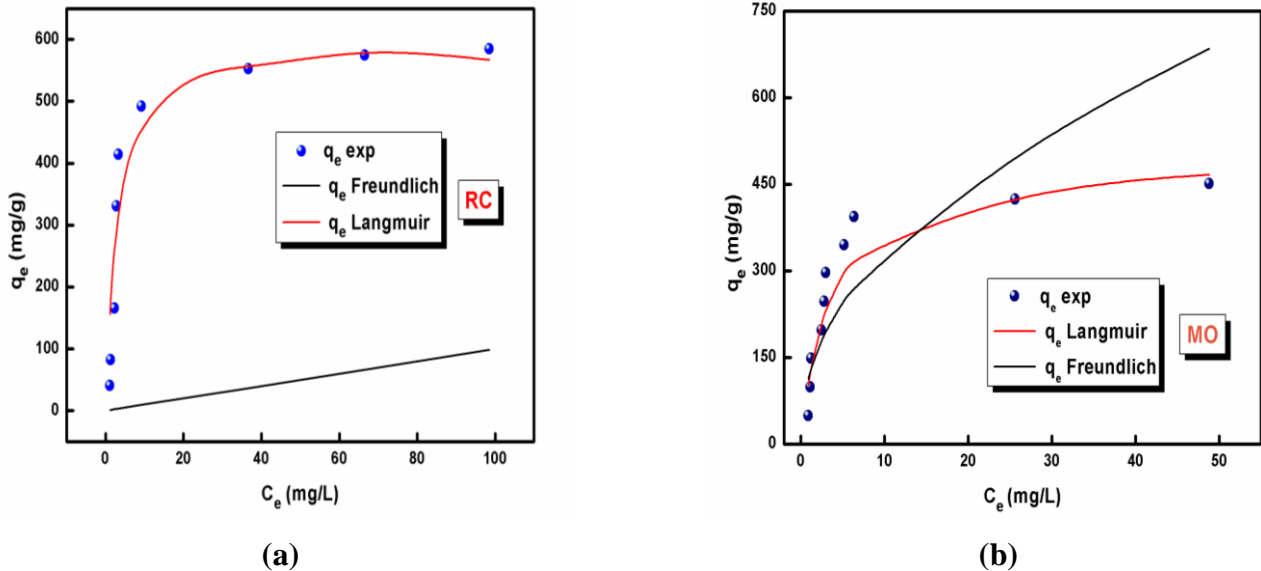
| RC                   |                 |                |            |        |                      |       |        |
|----------------------|-----------------|----------------|------------|--------|----------------------|-------|--------|
| Modèle de Langmuir   |                 |                |            |        | Modèle de Freundlich |       |        |
| $q_{eexp}$<br>(mg/g) | $q_m$<br>(mg/g) | $K_L$<br>(L/g) | $R_L$      | $R^2$  | $1/n_F$              | $K_F$ | $R^2$  |
| 584,56               | 602,4           | 0,33           | 0,06-0,003 | 0,9983 | 1                    | 1     | 0,9999 |
| MO                   |                 |                |            |        |                      |       |        |
| 451,2                | 500             | 0,29           | 0,06-0,006 | 0,9851 | 0,45                 | 119,1 | 0,6438 |

On peut constater que le modèle de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit mieux les données expérimentales, vu le coefficient de corrélation qui est de l'ordre de 0,998 pour le RC et de 0,985 pour le MO.

La valeur de la capacité d'adsorption maximale calculée ( $q_{max, cal}$ ) est de 584,56 mg/g pour le RC et de 451,2 mg/g pour le MO est proche de la valeur déterminée expérimentalement  $q_{eexp}$ . On remarque aussi que les valeurs de la constante adimensionnelle  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1 ce qui signifie que l'adsorption est favorable.

Pour la linéarisation de Freundlich, on trouve une valeur du coefficient de corrélation très proche de l'unité avec RC mais sa valeur est très faible avec MO.

Pour bien choisir entre les deux modèles on a été obligé de tracer la forme non linéaire pour les deux modèles qui sont présentés sur la figure III.19.



**Figure III.19** - Tracé de la forme non linéaire des modèles de Langmuir et Freundlich

D'après cette représentation, le modèle de Langmuir est plus significatif que celui de Freundlich. Ainsi, les molécules du colorant ont pu être adsorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interactions colorant-colorant.

### III.3.9 Régénération de l'adsorbant HDLc

Pour rendre le processus d'adsorption rentable et peu coûteux, il est très important que l'adsorbant possède des propriétés significatives telles qu'une capacité d'adsorption élevée et la capacité d'être régénéré et donc être réutilisé plusieurs fois dans le processus d'adsorption. Les adsorbants ayant ces caractéristiques sont considérés comme rentables et applicables à l'échelle industrielle.

L'étude de la régénération de l'adsorbant a été réalisée avec les mêmes conditions que la cinétique d'adsorption du RC et du MO dans les conditions suivantes :

- Concentration initiale du colorant :  $C_0 = 200 \text{ mg/L}$
- Masse des HDLc :  $m = 0.25 \text{ g}$
- Volume de la solution :  $V = 250 \text{ mL}$  et  $\text{pH} = 7$

Une fois que les colorants ont été désorbés, les HDLc ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée; séchées à l'air puis réutilisées pour adsorption à nouveau.

L'adsorption-désorption du colorant RC a été réalisées pendant cinq cycles (figure III.20), alors que celle du MO n'a été faite qu'une seule fois.

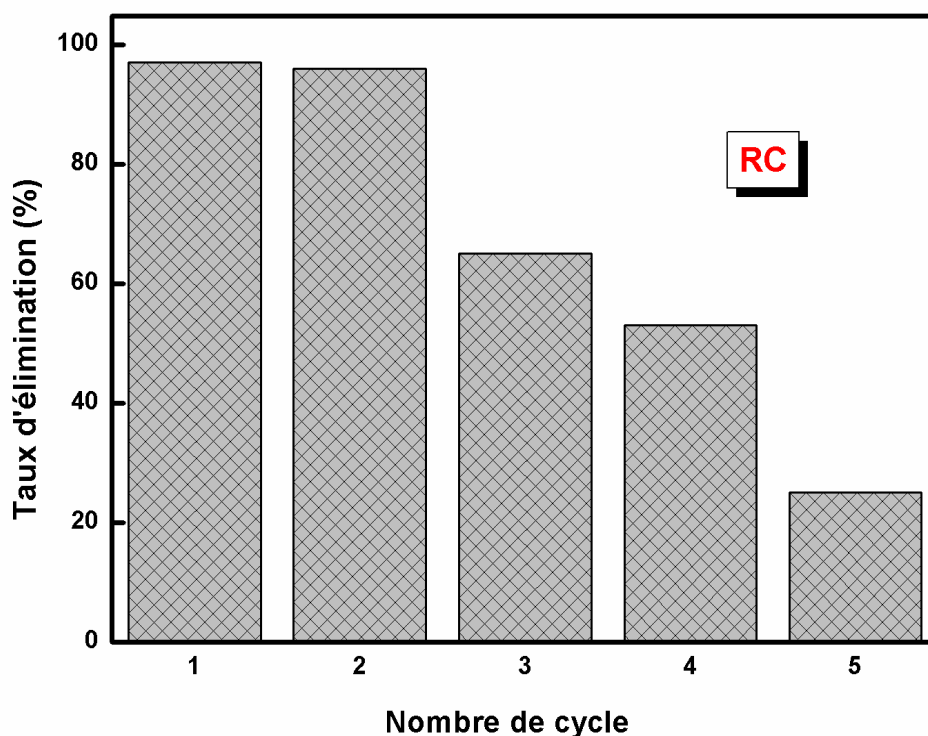


Figure III.20 - Tests multi-cycliques pour l'élimination du RC.

Comme le montre cette figure, il ressort que les HDLc maintiennent une stabilité et une performance d'adsorption du RC élevée surtout pour les trois premiers cycles. La régénération du MO n'a été efficace par la méthode de calcination, cela nous laisse penser à d'autres méthodes plus efficaces.

### III.3.10 Comparaisons avec d'autres adsorbants

La capacité maximale d'adsorption ( $q_{\max}$ ) de HDLc est comparée avec d'autres adsorbants de faible coût (Tableau III.5). Ces données montrent que notre adsorbant réalise de bons résultats d'adsorption du RC et du MO. Les différences significatives dans les capacités d'adsorption des deux colorants peuvent être attribuées aux propriétés de l'adsorbant telles que la structure, les groupements fonctionnels et la surface spécifique. On peut estimer que l'adsorption du RC et du MO sur HDLc représente une alternative efficace et avantageuse.

**Tableau III.5** - Comparaison de la capacité maximale d'adsorption ( $q_{\max}$ ) du RC et du MO sur différents adsorbants.

| Matériaux             | $q_{\max}$ (mg/g) | références    | $C_0$ (mg/L) |
|-----------------------|-------------------|---------------|--------------|
| <b>RC</b>             |                   |               |              |
| <b>Charbon actif</b>  | 64,80             | [79]          | 2            |
| <b>NiAl-HDL</b>       | 120,5             | [59]          | 10           |
| <b>MgAl-HDL</b>       | 111,1             | [80]          | 20           |
| <b>ZnAl-HDL</b>       | 584,56            | Notre travail | 200          |
| <b>MO</b>             |                   |               |              |
| <b>NiFe-HDL</b>       | 205,76            | [81]          | 100          |
| <b>MgAl-HDL</b>       | 169,11            | [82]          | 80           |
| <b>ZnMgAl-CO3-HDL</b> | 683,9             | [83]          | 200          |
| <b>Charbon actif</b>  | 95                | [84]          | 100          |
| <b>ZnAl-HDL</b>       | 451,2             | Notre travail | 200          |

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : Chimie des Matériaux (l'utilisation des argiles), Génie des Procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et Environnement (traitement des eaux).

L'objectif fixé est d'apporter une contribution dans les domaines de l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés d'une hydroxyde double lamellaire (HDL) et son application pour l'adsorption des colorants anioniques (Rouge Congo et le Méthyl Orange) en phase aqueuse.

Les résultats obtenus peuvent être résumés en deux grandes parties :

### **I- Synthèse et caractérisations**

L'adsorbant utilisé est un hydroxyde double lamellaire (HDLc) synthétisé avec succès par une méthode simple et peu coûteuse. Les résultats de sa caractérisation ont révélé que :

- ✓ La calcination à 500°C a provoqué l'effondrement de la structure lamellaire et la formation des oxydes mixtes.
- ✓ Le spectre FTIR confirme l'appartenance de ces matériaux synthétisés à la famille HDLc, bien que la présence des oxydes mixtes fût difficile à détecter.
- ✓ La surface spécifique et le volume du pore sont respectivement de 79,52 m<sup>2</sup>/g et 0,30971 cm<sup>3</sup>/g avec une distribution mesoporeuse.
- ✓ Le point de charges nulles (pH<sub>PCN</sub>) est de 11 ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée positivement alors que, pour des pH inférieurs à 11 la surface est chargée négativement.

### **II- Application : Adsorption des colorants anioniques**

Dans le but d'améliorer les performances d'adsorption de colorants textiles anioniques nous avons étudié la capacité d'élimination du rouge de Congo et du méthyle orange sur les HDLc synthétisés. Les résultats obtenus montrent que :

- ✓ La capacité d'adsorption dépend principalement de la nature du colorant, de sa concentration initiale en solution, et du pH de cette dernière. Nous avons trouvé que

pour des concentrations initiales de 900 mg/L pour le RC et de 500 mg/L pour le MO et dans des conditions de température ambiante et de pH libre, la capacité maximale d'adsorption est de l'ordre de 584,56 mg/g et 451,2 mg/g pour le RC et MO respectivement.

- ✓ La capacité d'adsorption de rouge de Congo est plus grande par rapport à celle du méthyle orange. Cette différence est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules des HDLc.
- ✓ Pour les deux colorants étudiés, la modélisation de la cinétique d'adsorption est décrite par le modèle de pseudo second ordre.
- ✓ Les isothermes d'adsorption des colorants par les HDLc sont mieux décrites par le modèle de Langmuir.
- ✓ Les valeurs des grandeurs thermodynamiques montrent que le phénomène d'adsorption de ces colorants par les HDLc suit des réactions spontanées et endothermiques
- ✓ La régénération du Rouge de Congo a été très efficace après 3 cycles adsorption/désorption.

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

### Perspectives

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

- Une caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) et une analyse chimique élémentaire de notre HDLc.
- L'adsorption dynamique sur un lit fixe.
- Tester l'affinité de notre adsorbant par rapport à d'autres polluants comme les produits pharmaceutiques et les métaux lourds.
- Approfondir l'application des HDLc dans les procédés catalytiques pour la minéralisation des polluants organiques.



Références  
Bibliographiques



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BOUKHAMKHEM, A. *Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène*. Thèse de Doctorat : Génie des Matériaux. Algérie : Université Mohammed Seddik Benyahia (Jijel), 2018, 186.
- [2] BARKA, N., QOURZAL, S., ASSABBANE, A., NOUNAH, A., AIT-ICHOU, Y. Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, Volume 20, Numéro10, 1268-1272.
- [3] HALIMI, H, AYAD, M. *Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse*. Mémoire de Master : Génie des Procédés de l'Environnement. Algérie : Université Mohammed Seddik Benyahia (Jijel), 2018, 67.
- [4] FLANDRIN-BLETTY M. *Technologie et Chimie des Textiles*. Toulouse : Edition Cépaduès, 1976.
- [5] SALPIN, F. *Laine et colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman*. Thèse de Doctorat : Chimie Physique. France : Université de Pierre et Marie Curie, 2008, 146.
- [6] INRS., (2004). *Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100*, France, 4<sup>ème</sup> trimestre.
- [7] BARKA N. *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté*. Thèse de Doctorat. Université Ibn Zohr Agadir, 2008.
- [8] MAJAULT, J. *Textiles Chimiques, fibres modernes*. Paris : Editions Eyrolles, 1961.

- [9] LEMONNIER, M. L., VIGUIER M. *Les textiles et leur entretien*. Paris : Editions Jacques Lanore, 2002. [7<sup>ème</sup> Ed], 104-105.
- [10] WINNACKER K., KÜCHLER L. *Traité de Chimie appliquée*. Paris : Editions Eyrolles, 1968. [5<sup>ème</sup> Ed] 165-166. Tome 7 : Chimie Organique, 3<sup>ème</sup> partie.
- [11] BOUAFIA, S. *Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton. Application à la dépollution des rejets industriels*. Thèse de Doctorat : Sciences et Techniques de l'Environnement. Université Paris-est et Saad Dahlab, 2010, 154.
- [12] YAGUB M. T., SEN T. K., AFROZE SH., ANG H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in colloid and Interface Science*, 2014, Volume 209, 172-184.
- [13] ZAWLOTSKI GUIVARCH E, *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques*. Thèse de Doctorat, Université de Marne-LaVallée, 2004.
- [14] BARCLAY, S., BUCKLEY, C. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. *The pollution research group, Water research Commission*, 2000, Volume 1.
- [15] BOUCHELTA C. *Etude de l'adsorption des métaux  $Hg^{2+}$ ,  $cu^{2+}$ ,  $zn^{2+}$ ,  $fe^{3+}$ ,  $cr^{6+}$  sur charbon actif en grain*. Modélisation. Thèse de Magister, Algérie : Université Badji Mokhtar (Annaba), 2003, p 1, 10, 11, 12, 13, 14, 15.
- [16] BATANA F.Z. *Etude de la mobilité du cadmium à travers un sol*. Mémoire de Magister, Algérie : Ecole Nationale Polytechnique (Alger), 2011.
- [17] WEBER W.J., VANVLIET B.M. *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1, 2002.
- [18] MARDINI F. AL. *Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles*. Thèse

de doctorat : chimie et microbiologie de l'eau. France: Université de Poitiers, 2006.

- [19] EL-KHAIARY M.I., MALASH G.F., HO Y. On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption system, *Desalination*, 2010, Volume 257, 93-101.
- [20] WU F., TSENG R., HUANG S., JUANG R., Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid phase adsorption: A mini review, *Chemical Engineering Journal*, 2009, Volume 151, 1-9.
- [21] GURSES A., DOGAR C., YALCIN M., ACIKYILDIZ M. A., BAYRAK R., KARACA S., The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Volume 131, 217-228.
- [22] BELAIB F. *Etude de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur la capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels.* Thèse de doctorat : génie des procédés. Algérie : Université Mentouri de Constantine, 2006.
- [23] CHITOUR C. *Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, Alger : Office des publications universitaires, 2004.
- [24] EL HAMIDI A. *Etude de l'interaction du cuivre 2 avec phosphate de calcium dihydrate  $CaHPO_4, 2H_2O$  : Application à la dépollution des eaux.* Thèse de Doctorat : Matériaux et Environnement, Université Mohammed 6, 2013.
- [25] BEKKOUCHE, S. *Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur  $TiO_2 P25$ . Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons.* Thèse de Doctorat : Chimie Industrielle. Algérie : Université Mentouri de Constantine, 2012, 202.
- [26] ALMEIDA C.A.P., DEBACHER N.A., DOWNS A.J., COTTET L., MELLO C.A.D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, Volume 332, 46-53.
- [27] OUBAGARANADIN John U. K., MURTHY Z. V. P., RAO P. S. Applicability of Three-parameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and

- Activated Carbon. *Indian Chemical Engineer*, 2007, Volume 49, 196-204.
- [28] FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solutions, *Journal of Physical Chemistry A*, 1906, Volume 57, 385-470.
- [29] KAYRANLI B., Adsorption of textile dyes into iron based waterworks sludge from aqueous solution, Isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 2011, Volume 173, 782-791.
- [30] GAO Z., LI X., WU H., ZHAO H., DELIGEER W., ASUHA S. Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science*, 2016, Volume 126, 98-106.
- [31] WANG G., WANG X., CHAI X., LIU J., DENG N., Adsorption of uranium (6) from aqueous solution on calcined and acid activated kaolin. *Applied Clay Science*, 2010, Volume 47, 448-451.
- [32] RANGABHASHIYAM S., ANU N., NANDAGPAL M.S.G., SELVARAJU N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, Volume 2, 398-414.
- [33] ZHENG H., LIU D., ZHENG Y., LIANG S., LIU Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Volume 167, 141-147.
- [34] WENG C.H., LIN Y.T., TZANG T.W. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Volume 170, 417-424.
- [35] SUN L.M., MEUNIER F. Adsorption : aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, 2007, 2, 1-20.
- [36] KOMARNENI S., KOZAI N., ROY R. Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, Volume 8, Issue 6, 1329-1331
- [37] LAKRAIMI M., LEGROURI A., BARROUG A., DEROY A., BESSE J.P. Preparation

- of a new stable hybrid material by chloride–2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide *Journal of Materials Chemistry*, 2000, Volume 10, Issue 4, 1007-1011.
- [38] KOOLI E., DEPEGE C., ENNAQADI A., DEROY A., BESSE J. P. Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides. *Clays and Clay miner*, 1997, Volume 45, Issue 1, 92-98.
- [39] WANG Y., GAO H. Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs). *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, Volume 301, 19-26.
- [40] REIS M.J., SILVERIO F., TRONTO J., VALIM J.B. Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, Volume 65, 487-492.
- [41] GOMRI, F. *Etude des interfaces solide-liquide : Application à l'adsorption des micropolluants*. Thèse de Doctorat : Génie Chimique. Algérie : Université de Ferhat Abbas (Sétif), 2017, 159.
- [42] FENG Y., LI D., WANG Y., EVANS D. G., DUAN X. Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxides. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, Volume 91, Issue 4, 789-794.
- [43] DU L., QU B., MENG Y., ZHUB Q. Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly (propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation. *Composites Science and Technology*. 2006, Volume 66, 913-918.
- [44] PRASANNA S.V., KAMATH P.V., SHIVAKUMARA C. Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions, *Materials Research Bulletin*, 2007, Volume 42, 1028-1039.
- [45] WANG SH-L, WANG P-CH, In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al- layered double hydroxides in water. *Colloids*

- and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, Volume 292, 131-138. .
- [46] HU Q., XU Z., QIAO SH., HAGHSERESHT F., WILSON M., LU G.Q. A novel color removal adsorbent from heteroagulation of cationic and anionic clays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, Volume 308, 191-199.
- [47] NEJATI K., KEYPOUR H., NEZHADA P.D. KH., REZVANI Z., ASADPOUR-ZEYNALI K. Preparation and characterization of cetirizine intercalated layered double hydroxide and chitosan nanocomposites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, Volume 53, 168-175.
- [48] ARAB L. *Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques : synthèse et caractérisation*. Thèse magister. Algérie : Université Ferhat Abass (Sétif), 2005.
- [49] GREGOIRE, Brian. *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire*. Thèse de Doctorat : Chimie. France: Université de Lorraine (Nancy), 2012, 309.
- [50] ROCHA J., ARCO M. DEL, RIVES V., ULIBARRI M. A. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, Volume 9, Issue 10, 2499-2503.
- [51] PÉREZ-RAMÍREZ J., ABELLÓ S., VAN DER PERS N.M. Memory Effect of Activated Mg– Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. *Chemistry - A European Journal*, 2007, Volume 13, Issue 3, 870-878.
- [52] TIAR C. *Etudes de l'élimination du 2,4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles*. Thèse magister. Algérie: Université Ferhat Abass (Sétif), 2010.
- [53] LI F., WANG Y., YANG Q., EVANS D. G., FORANO C., DUAN X. Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl- layered double hydroxides in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials B*, 2005, Volume 125, 89-95.

- [54] YOU Y., ZHAO H., VANCE GEORGE F. Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, Volume 205, Issue 3, 161-172.
- [55] REICHLER W. T. A nionic clay minerals. *Chem.Tech*, 1986, Volume 16, 58-63.
- [56] HIBINO T., YAMASHITA Y., KOSUGE K., TSUNASHIMA A. Decarbonation Behavior of Mg-Al-CO<sub>3</sub> Hydrotalcite-like Compounds during Heat Treatment. *Clays and Clay Minerals*, 1995, Volume 43, Issue 4, 427-432.
- [57] Santos R. M. M., Tronto J., Briois V., Santilli C. V. « Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight of the aggregative nucleation and growth mechanism of LDH memory effect » *Journal of Materials Chemistry A*, Volume 5, Issue 20, 2017, Pages 9998-10009.
- [58] Lafi R., Charradi K., Djebbi M. A., Ben Haj Amara A., Hafiane A. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg-Al-layered double hydroxide. *Advanced Powder Technology*, Volume 27, Issue 1, January 2016, Pages 232-237.
- [59] BHARALI, Dipshikha, DEKA, Ramesh C. Adsorptive Removal of Congo Red from aqueous Solution by Sonochemically Synthesized NiAl Layered Double Hydroxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, Volume 5, Issue 2, 2056-2067.
- [60] ZUBAIR, M, JARRAH, N, KHAN, I, KHALID, A, MANZAR, M S, KAZEEM, T, AL-HARTHI, M A. Starch-NiFe-layered double hydroxide composites: Efficient removal of methyl orange from aqueous phase. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, Volume 249, 254-264.
- [61] G. Starukh, O. Rozovik and O. Oranska; Organo/Zn-Al LDH Nanocomposites for Cationic Dye Removal from Aqueous Media. *Nanoscale Research Letters* (2016) 11:228
- [62] Bukhtiyarova M. V. A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry* 269 (2019) 494-506.

- [63] Abderrazek K., Srasra N. F., Srasra E. Synthesis and characterization of [Zn-Al] layered double hydroxides: effect of the operating parameters, *J. Chin. Chem. Soc.* 64 (2017) 346–353.
- [64] Donohue M. D., Aranovich G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms, *Advances in Colloid and Interface science*, 76-77 (1998) 137-152.
- [65] Horikawa T., Do D. D. Nicholson, Capillary condensation of adsorbates in porous materials, *Advances in colloid and Interface Science* 169 (2011) 40-58.
- [66] Malherbe F., Depege C., Forano C., Besse J. P., Atkins M/ P., Sharma B., Wade S. R., Alkoxylation reaction catalysed by layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 13 ,451–466(1998).
- [67] STARUKH G., ROZOVIK O. ORANSKA O. ORGANO/Zn-Al LDH Nanocomposites for Cationic Dye Removal from Aqueous Media. *NanoscaleResearchLetters* (2016) 11:228.
- [68] DEL ARCO M., MALET P., TRUJILLANO R., RIVES V. Synthesis and characterization of hydrotalcites containing Ni(II) and Fe(III) and their calcination products, *J.Chem .Mater*, 11, 624-633(1999).
- [69] TEHRANI-BAGHA A. R., NIKKAR H., MAHMOODI N. M., MARKAZI M., MENDER F. M. The sorption of cationic dyes onto kaolin : kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Desalination* 266 (2011) 274-280.
- [70] MUKARRAM Z, NABEEL J, IHSANULLAH, ARSALAN K, Mohammad Saood MANZAR, Taye Saheed KAZEEME, MamdouH A. AL-HARTHI. Starch-NiFe-layered double hydroxide composites: Efficient removal of methyl orange from aqueous phase. *Journal of Molecular Liquids* 249 (2018) 254–264.
- [71] DIPSHIKHA Bharali, Ramesh C. Deka; Adsorptive Removal of Congo Red from aqueous Solution by Sonochemically Synthesized NiAl Layered Double Hydroxide. doi:10.1016/j.jece.2017.04.012.



- [72] HARIZI I, CHEBLI D, BOUGUETTOUCHA A, ROHANI S, AMRANE A ; A New Mg–Al–Cu–Fe-LDH Composite to Enhance the Adsorption of Acid Red 66 Dye: Characterization, Kinetics and Isotherm Analysis. *Arabian Journal for Science and Engineering* .doi.org/10.1007/s13369-018-3526-2.
- [73] Kumar Djamel Belaid et Smaïl Kacha, « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois », *Revue des sciences de l'eau*, Volume 24, numéro 2, 2011.
- [74] V. Vimonses, S. Lei Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *Applied Clay Science* 43 (2009) 465-472.
- [75] D.Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Applied Clay Science* 20 (2002) 295-300.
- [76] N. Benselka-HadjAbdelkader, A. Bentouami, Z. Derriche, N. Bettahar, L.-C. deMenorval. Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 169 (2011) 231–238.
- [77] Al-Ghouti M., Khraisheh M. A. M., Ahmad M. N. M., Allen S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2005) 6-13.
- [78] Dipshikha Bharali, Ramesh C. Deka. Adsorptive Removal of Congo Red from aqueous Solution by Sonochemically Synthesized NiAl Layered Double Hydroxide. doi:10.1016/j.jece.2017.04.012.
- [79] Pal J., Deb M. K. Efficient adsorption of congo red dye from aqueous solution using green synthesized coinage nanoparticles coated activated carbon beads, *Appl. Nano Sci.* 4 (2014) 967–978.
- [80] Lafi R., Charradi K., Djebbi M. A., Amara A. B. H., Hafiane A. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide, *Adv. Powder Technol.* 27 (2016) 232–237.

- [81] Lu Y., Jiang B., Fang L., Ling F., Gao J., Wu F. High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr (VI) adsorption, *Chemosphere* 152 (2016) 415–422, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.015>.
- [82] Ai L., Zhang C., Meng L. Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg–Al layered double hydroxide, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4217–4225.
- [83] Zheng Y. M., Li N., De Zhang W. Preparation of nanostructured microspheres of ZnMg–Al layered double hydroxides with high adsorption property, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 415 (2012) 195–201, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.10.014>.
- [84] Ai L., Jiang J. Fast removal of organic dyes from aqueous solutions by AC/ferrospinel composite, *Desalination* 262 (2010) 134–140, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.059>.

## Annexe A

### ➤ RC

**Tableau A.1** - Effet de la concentration initiale et du temps de contact avec  $C_0 = 200$  mg/L ;  $V = 250$  mL ;  $m = 0,25$ g ;  $pH = 8,35$ .

| t (min)      | 0      | 2      | 5      | 10     | 15     | 30     | 45     | 60     | 90     | 120    | 150    |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Abs          | 3,9999 | 2,6833 | 2,4507 | 2,0107 | 0,3885 | 0,1946 | 0,1627 | 0,1349 | 0,1029 | 0,0826 | 0,0671 |
| $q_t$ (mg/g) | 0      | 75,8   | 86,6   | 107    | 182    | 191    | 192,5  | 193,8  | 195,2  | 196,2  | 196,9  |

**Tableau A.2** - Effet de la masse avec  $C_0 = 200$  mg/L ;  $V = 50$  mL ;  $pH = 8,35$

| Masse (g) | 0,01   | 0,02   | 0,025  | 0,05   | 0,06   | 0,08   | 0,1    |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Abs       | 2,6833 | 1,4622 | 0,9967 | 0,2296 | 0,0873 | 0,0654 | 0,0521 |
| Rend (%)  | 37     | 66     | 77     | 95     | 98     | 98     | 99     |

**Tableau A.3** - Effet du pH avec  $C_0 = 200$  mg/L ;  $V = 50$  mL ;  $m = 0,06$  g

| $pH_i$   | 2,08   | 4,15   | 6,43   | 7,01   | 8,18   | 10,32  | 12,17  |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $pH_f$   | 6,81   | 9,42   | 10,16  | 10,33  | 10,45  | 10,49  | 11,18  |
| Abs      | 0,0741 | 0,0669 | 0,0717 | 0,0967 | 0,3322 | 0,2755 | 0,6980 |
| Rend (%) | 98     | 98     | 98     | 98     | 92     | 93     | 83     |

**Tableau A.4** - Effet de la température avec  $C_0 = 200$  mg/L ;  $V = 50$  mL ;  $m = 0,06$  g ;  $pH = 8,35$

| Température (°C) | 20     | 30     | 40     | 50     |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| Abs              | 0,6619 | 0,5133 | 0,2848 | 0,1932 |
| Rend (%)         | 85     | 88     | 93     | 96     |

**Tableau A.5** - Isotherme d'adsorption avec  $C_0 = 200$  mg/L ;  $V = 50$  mL ;  $m = 0,06$  g ;  $pH = 8,35$  ;  $T = 22^\circ\text{C}$

| $C_0$ (mg/L)     | 50     | 100    | 200    | 400    | 500    | 600    | 700    | 800    | 900    |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Abs              | 0,0229 | 0,0279 | 0,0488 | 0,0603 | 0,0704 | 0,1995 | 0,7931 | 1,4263 | 2,1286 |
| $q_{\text{exp}}$ | 40,33  | 82,26  | 165,6  | 330,9  | 413,9  | 492,3  | 552,7  | 574,6  | 584,6  |
| $q_{\text{e,L}}$ | 156,1  | 179,9  | 257,3  | 288,8  | 312,2  | 453,5  | 556,5  | 577,9  | 584,4  |
| $q_{\text{e,F}}$ | 106    | 1,29   | 2,26   | 2,79   | 3,26   | 9,23   | 36,7   | 66,5   | 98,5   |

➤ **MO****Tableau A.6** - Effet de la concentration initiale et du temps de contact avec  $C_0 = 200$  mg/L ;  $V = 200$  mL ;  $m = 0,2$  g

| t (min)      | 5      | 10     | 15     | 30     | 45     | 60     | 90     | 120    | 150    |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Abs          | 3,1351 | 2,0052 | 1,4545 | 0,6334 | 0,4991 | 0,3224 | 0,1836 | 0,1650 | 0,1554 |
| $q_t$ (mg/g) | 159,9  | 174,5  | 181,6  | 192,2  | 193,9  | 196,2  | 198    | 198,3  | 198,4  |

**Tableau A.7** - Effet de la masse avec  $C_0 = 200$  mg/L ;  $V = 50$  mL ;  $pH = 7,50$ 

| Masse (g) | 0,02   | 0,025  | 0,04   | 0,05          | 0,06   | 0,08   | 0,1    |
|-----------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|
| Abs       | 3,9890 | 3,3113 | 1,1483 | <b>0,1929</b> | 1,1002 | 0,0906 | 0,0841 |
| Rend (%)  | 74     | 79     | 92     | <b>99</b>     | 99     | 99     | 99     |

**Tableau A.8**- Effet du pH avec  $C_0 = 200$  mg/L ;  $V = 50$  mL ;  $m = 0,05$  g

| $pH_i$   | 2,70   | 4,36   | 6,80   | 7,68   | 8,77   | 10,14  | 12,12  |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $pH_f$   | 6,62   | 10,13  | 10,84  | 10,62  | 10,82  | 10,60  | 11,92  |
| Abs      | 0,2684 | 0,1064 | 0,1829 | 0,3093 | 0,1980 | 0,3800 | 0,4492 |
| Rend (%) | 98     | 99     | 99     | 98     | 98     | 98     | 97     |

**Tableau A.9** - Effet de la température avec  $C_0 = 200$  mg/L ;  $V = 50$  mL ;  $m = 0,05$  g ;  $pH = 7,50$ 

| Température (°C) | 20     | 30     | 40     | 50     |
|------------------|--------|--------|--------|--------|
| Abs              | 3,6123 | 3,9133 | 2,4982 | 1,4240 |
| Rend (%)         | 77     | 75     | 84     | 91     |

**Tableau A.10** - Isotherme d'adsorption avec  $C_0 = 200$  mg/L ;  $V = 50$  mL ;  $m = 0,05$  g ;  $pH = 7,50$  ;  $T = 22^\circ\text{C}$ 

| $C_0$ (mg/L) | 50     | 100    | 150    | 200    | 250    | 300    | 350    | 400    | 450    | 500    |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Abs          | 0,0980 | 0,1156 | 0,1244 | 0,2201 | 0,2437 | 0,2606 | 0,4287 | 0,5203 | 2,0146 | 3,8133 |
| $q_{e,exp}$  | 49,1   | 98,9   | 148,8  | 197,5  | 247,2  | 297    | 344,9  | 393,7  | 424,4  | 451,2  |
| $q_{e,L}$    | 156,1  | 179,9  | 257,3  | 288,8  | 312,2  | 453,5  | 556,5  | 577,9  | 584,4  | 466,9  |
| $q_{e,F}$    | 106    | 1,29   | 2,26   | 2,79   | 3,26   | 9,23   | 36,7   | 66,5   | 98,5   | 684,9  |

**Annexe B****Tableau B.1** - Distances inter-lamellaires  $d_{hkl}$  de la phase ZnAl-CO<sub>3</sub> non calcinée.

| <b>2θ (°)</b> | <b>hkl</b> | <b>I(%)</b> | <b><math>d_{hkl}</math> (Å)</b> |
|---------------|------------|-------------|---------------------------------|
| <b>11.66</b>  | 003        | 100         | 7.58                            |
| <b>23.48</b>  | 006        | 79          | 3.78                            |
| <b>34.56</b>  | 009        | 53          | 2.59                            |
| <b>39.20</b>  | 015        | 30          | 2.29                            |
| <b>46.30</b>  | 018        | 32          | 1.95                            |
| <b>60.80</b>  | 110        | 69          | 1.52                            |
| <b>62.12</b>  | 113        | 62          | 1.49                            |
| <b>66.12</b>  | 116        | 18          | 1.44                            |
| <b>72.18</b>  | 202        | 13          | 1.30                            |
| <b>75.08</b>  | 205        | 17          | 1.26                            |