

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des Matériaux

Intitulé du mémoire

**Etude de la caractérisation de trois argiles de type
Hydroxyde Double Lamellaire et
l'application à l'élimination des colorants anioniques**

M^{elle}: Gherbi Kahina .

M^{me}: Chemat.Z

Année universitaire : 2019/202

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 ma promotrice, Mme CHEMAT, 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.

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.

Je remercie tous mes amis en groupe de master GPM.

DÉDICACE

Avant toute chose, je remercie Dieu, le tout puissant, pour m'avoir donnée la force et la patience.

Aux êtres les plus chers : Mes parents,

A mon père,

Mon plus haut exemple et mon modèle de persévérance pour aller toujours de L'avant et ne jamais baisser les bras. Pour son enseignement continu à m'inculquer les vraies valeurs de la vie et pour ses précieux conseils.

J'espère que cette thèse sera à la hauteur de tes attentes et qu'elle soit l'accomplissement de tous tes efforts.

A ma mère,

À celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite Pour son affection, sa patience, sa compréhension, sa disponibilité, son écoute permanent et son soutien sans égal dans les moments les plus difficiles de ma vie et son aide si précieuse qui a rendu possible la soutenance de ce mémoire.

*Là où je suis arrivée aujourd'hui c'est à vous **MES CHERS PARENTS** que je le dois, que Dieu vous garde.*

A tous mes proches et frères et sœurs

A tous mes amis

Je vous remercie pour votre soutien moral, dans ce travail. Je vous dédie le fruit de mon effort.

*Et sans oublier ma deuxième famille **UNEA** et tous les membres du bureau de wilaya qui ne sont pas des amis mes des frères et sœurs*

C'est mon tout Reine.

Kahina

Liste d'abréviations

HDL : Hydroxyde Double Lamellaire.

HDLc : Hydroxyde Double Lamellaire calciné.

CEA : Capacité D'échange Anionique.

DRX : Diffraction Des Rayons X.

IFTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier.

BET : Brounauer, Emmett et Teller.

RC : Rouge de cango.

MO : Méthyle Orange.

CAC : Charbon Actif Commercial.

% : Pourcentage.

°C: Degrés Celsius.

HT : Hydrotalcite.

M^{II} : Cation Métallique Divalent.

M^{III} : Cation Métallique Trivalent.

LISTE DES FIGURES

Figure (I.1) : Représentation schématique de la classification des argiles.....	4
Figure (I.2) : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates.....	5
Figure (I.3) : Représentation schématique de l'Hydrotalcite.....	6
Figure (I.4) : Représentation schématique d'une phase de type HDL.....	7
Figure (I.5) : Schéma représentatif des polytypes possibles pour les HDL.....	9
Figure (I.6) : Ordre local idéal pour les rapports $M^{II}/M^{III} = 2$ (a) et $M^{II}/M^{III} = 3$ (b), les cercles représentent les sphères de coordination autour de chaque cation M^{II} et M^{III} de P_1 à P_5	11
Figure (I.7) : Méthodes de synthèse usuelles des HDL.....	13
Figure (I.8) : Représentation schématique de l'échange anionique des HDL.....	14
Figure (I.9) : Principe de la reconstruction (ou effet de mémoire).....	14
Figure (I.10) : Principe de la diffraction des rayons X.....	17
Figure (I.11) : Représentation schématique de l'application des phases HDL.....	19
Figure (I.12) : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	22
Figure (II.1) : Organigramme des différentes opérations lors de la synthèse des HDLs par la méthode de co-précipitation.....	28
Figure (II.2) : Diffractogrammes RX des phases Mg-Al-HDL calcinés et non calcinés.....	29
Figure (II.3) : Spectre IR de (a)Mg-Al-HDL, (b) Mg-Al-HDLc.....	29
Figure (II.4) : Spectre IR de (a)Ni-Al-HDL, (b) Ni-Al-HDLc.....	32
Figure (II.5) : isotherme d'adsorption désorption de la phase Zn-Al-HDL avant et après calcination.....	32
Figure (II.6) : Méthode BET pour les phases Zn-Al-HDL avant et après calcination.....	35
Figure (II.7) : Test d'adsorption du RC sur les différents adsorbants.....	35

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Certaines argiles anioniques naturelles avec le système cristallin et le groupe d'espace à laquelle appartiennent ces espèces.....	8
Tableau I.2 : Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillets HDL.....	10
Tableau I.3 : Quelques superstructures liées aux rapports des cations dans les argiles anioniques.....	11
Tableau I.4 : Les principales différences entre les deux types d'adsorption.....	21
Tableau I.5 : classification des colorants.....	25
Tableau I.6 : Caractéristiques des colorants étudiés.....	26
Tableau II.1 : les différentes distances basales des phases HDLs non calcinées.....	30
Tableau II.2 : les valeurs des paramètres des mailles des différents HDLs.....	31
Tableau II.3 : les différentes distances basales des phases HDLs calcinées.....	31
Tableau II.4 : spectroscopie infrarouge TF des phases HDLs non calcinées.....	33
Tableau II.5 : spectroscopie infrarouge TF des phases HDLs calcinées.....	34
Tableau II.6 : les surfaces BET des phases HDL calcinées et non calcinées.....	36
Tableau II.7 : La capacité maximale d'adsorption (q_{max}) des HDLc.....	38

ملخص

الهدف من عملنا هو تجميع العمل السابق على تحضير وتوصيف ثلاثة أنواع من الهيدروكسيدات الرقائقية المزدوجة: Mg-Al-HDL و Zn-Al-HDL و Ni-Al-HDL (المكلس وغير المكلس) من أجل الاختبار لهم في امتزاز أصباغ الكونغو الأحمر والميثيل البرتقالي. يتم تحضير HDLs بواسطة طريقة الترسيب المشترك التي تتميز بـ DRX و IRTF و BET والتي تؤكد أن بنية الهيدروكسيدات يتم الحصول عليها من خلال وجود قمم مميزة للمراحل غير المحسوبة. بعد التكليل عند 500 درجة مئوية، أدى حيود الأشعة السينية إلى انهيار هيكل الهيدروكسيدات لتكوين أكاسيد معدنية. يكون سطح BET للمرحلة المكلسة أكبر من سطح BET للمرحلة غير المحسوبة وهو ما يتوافق مع دراسات الأدبيات. يُظهر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أنه تم الحصول على النطاقات المميزة للهيدروكسيدات المحتوي على الأنيونات الكربونية المقسمة. معدل إزالة الصبغة على HDLc أعلى بنسبة 98% من 85% HDL وكلا النوعين من HDLs يُظهر معدلًا كبيرًا مقارنة بالكربون المنشط التجاري بنسبة 45%. أفضل امتصاص تم تحقيقه هو مع المرحلة: Zn-Al-HDL مقارنة بـ HDLs الأخرى.

الكلمات الدالة:

HDL ؛ تكليل. DRX ؛ IRTF ؛ رهان ؛ تلوين ؛ امتصاص.

RÉSUMÉ

L'objectif de notre travail est de synthétiser des travaux antérieurs sur la préparation et la caractérisation de trois types d'hydroxydes doubles lamellaires : Mg-Al-HDL, Zn-Al-HDL, Ni-Al-HDL (calcines et non calcines) afin de les tester dans l'adsorption des colorants Rouge de Congo et le Méthyle Orange. Les HDLs sont préparés par la méthode de Co-précipitation caractérisés par la DRX, IRTF, BET confirmant l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence des pics caractéristiques des phases non calcinées. Après calcination à 500°C, la diffraction des rayons X l'effondrement de la structure de l'hydrotalcite pour former des oxydes métalliques. La spectroscopie infra-rouge montre l'obtention des bandes caractéristiques d'hydrotalcite contenant des anions carbonates intercalés. La surface BET de la phase calcinée est plus grande que la surface BET de la phase non calcinée qui est en accord avec les études bibliographiques. Le taux d'élimination des colorants sur les HDLc est de 98% plus élevé à celui sur HDL 85% et les deux types d'HDLs présentent un taux important par rapport au Charbon Actif Commercial 45%. La meilleure adsorption réalisée est avec la phase : Zn-Al-HDL par rapport aux autres HDLs.

Mots clés : HDL; calcination; DRX; IRTF; BET; Colorant; adsorption.

SUMMARY

The objective of our work is to synthesize previous work on the preparation and characterization of three types of double lamellar hydroxides: Mg-Al-HDL, Zn-Al-HDL, Ni-Al-HDL (calcined and not calcined) in order to test them in the adsorption of Congo Red and Methyl Orange dyes. The HDLs are prepared by the Co-precipitation method characterized by DRX, IRTF, BET confirming that the hydrotalcite structure is obtained by the presence of peaks characteristic of the uncalcined phases. After calcination at 500 ° C, the X-ray diffraction collapsed the structure of the hydrotalcite to form metal oxides. Infrared spectroscopy shows that the characteristic bands of hydrotalcite containing carbonate anions intercalated are obtained. The BET surface of the calcined phase is larger than the BET surface of the uncalcined phase, which is in agreement with the literature studies. The dye removal rate on HDLc is 98% higher than that on 85% HDL and both types of HDLs exhibit a significant rate compared to Commercial Activated Carbon 45%. The best adsorption achieved is with the phase: Zn-Al-HDL compared to other HDLs.

Keywords:

HDL; calcination; DRX; IRTF; BET; Colorant; adsorption.

SOMMAIRE

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I : synthèse bibliographique

I.1.Introduction3

I.2.Les argiles3

I.2.1. Généralités3

I.2.2.Définition des argiles.....3

I.2.2.1.Les argiles « cationiques ».....4

I.2.2.2. Les argiles « anioniques ».....5

I.3.Les hydroxydes doubles lamellaires HDL5

I.3.1. Historique5

I.3.2.Structure modèle et variabilité chimique6

I.3.3.1. Composition chimique du feuillet9

I.3.3.1.1. Nature des cations métalliques.....9

I.3.3.1.2.Répartition des cations dans les feuillets HDL10

I.3.3.2. Nature des anions interfoliaires12

I.3.4. Méthodes de synthèse12

I.3.4.1.Co-précipitation	13
I.3.4.2.Réactions d'échange anionique	13
I.3.4.3.Reconstruction	14
I.3.5. Les propriétés des HDLs	15
I.3.5.1.Capacité d'échange anionique (CEA)	15
I.3.5.2.Porosité et surface spécifique	15
I.3.5.3. Calcination	15
I.3.6.Méthodes usuelles de caractérisation des HDL	16
I.3.6.1.Diffraction des rayons X (DRX).....	16
I.3.6.2.Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	17
I.3.6.3. Mesure de la surface spécifique (BET)	18
I.3.7. Domaines d'application des phases HDL.....	19
I.4. Phénomène d'adsorption	21
I.4.2.Définition de l'adsorption	21
I.4.3.Description du mécanisme d'adsorption (cinétique)	21
I.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	22
I.4.4.1. Isotherme de Langmuir	23
I.4.4.2 Isotherme de Freundlich.....	23
I.4.5 Principaux facteurs influençant sur l'adsorption	23
I.5. Généralités sur les colorants	24
I.5.1. Introduction	24
I.5.2. Classification des colorants	25
I.5.3. Colorants étudiés.....	25
I.5.4. Application des colorants	26

Chapitre II : synthèse des travaux antérieurs

II.1.Introduction	27
II.2. - Préparation des hydroxydes doubles lamellaires.....	27
II.3.caractérisation des HDLs	28
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	28
II.3.1.1. HDLs non calcinés.....	30
II.3.1.2.HDLs calcinés.....	31
II.3.2. spectroscopie infrarouge (IRTF)	32
II.3.2.1. HDLs non calcinés.....	33
II.3.2.2. HDLs calciné.....	34
II.3.3.1 Méthode BET.....	34
II.4.Adsorption des polluants	36
II.4.1 : Procédure d'adsorption.....	36
II.4.2. Etude préliminaire.....	37
II.4.3. Comparaison des adsorbants.....	38
Conclusion générale.....	40

Références bibliographiques

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Une grande attention a été portée sur les minéraux argileux depuis les premiers jours de la civilisation en raison de leur abondance dans la nature et de leurs potentiels infinis. En particulier, l'utilisation de minéraux argileux à des fins protecteurs est aussi vieille que l'humanité elle-même. En revanche, les recherches s'intéressant aux matériaux argileux et à leurs propriétés électrochimiques pour des applications dans le domaine de la production ou du stockage de l'énergie se sont développées ces dernières années.

Les HDL sont une classe d'argiles anioniques synthétiques, dont la structure est basée sur celle de la brucite $Mg(OH)_2$, dans lesquelles une partie des cations métalliques divalents ont été remplacés par des ions trivalents donnant ainsi des feuillets chargés positivement. Cette charge est équilibrée par l'intercalation d'anions dans la région interlamellaire hydratée. Les natures et les rapports des cations di- et trivalents et l'anion interlamellaire peuvent être variés sur une large gamme, donnant lieu à une large classe de matériaux isostructuraux. Le matériau d'origine de cette classe est l'hydrotalcite (HT) et les HDL sont par conséquent également connus comme des matériaux de type hydrotalcite. Bien que les caractéristiques de base de la structure soient bien comprises, des aspects structurels détaillés ont fait l'objet de certaine controverse dans la littérature afin de maîtriser leurs propriétés et leurs applications potentielles.

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Cependant les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides.

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Par conséquent, leur traitement ne dépend pas seulement de la dégradation biologique. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés ; la coagulation floculation, l'adsorption sur charbon actif et tout dernièrement l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts. Plusieurs travaux ont montré le rôle anti-polluant des argiles.

Ce mémoire consiste à synthétiser des travaux antérieurs sur la caractérisation de trois types d'hydroxydes doubles lamellaires (Mg-Al-HDL, Zn-Al-HDL et Ni-Al-HDL) ; ces derniers sont également testés dans l'adsorption des colorants (Rouge Congo et Méthyle Orange) afin de déterminer le meilleur adsorbant.

Le présent manuscrit s'organise comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique où seront décrits, d'une part, les propriétés structurales et morphologiques des hydroxydes doubles lamellaires, leurs caractérisations et leurs domaines d'utilisations et d'autre part, une description de la méthode de préparation des phases HDLs 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 et le phénomène d'adsorption.
- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des travaux antérieurs sur les trois types d'HDLs calcinés et non calcinés et sur l'adsorption de deux colorants anioniques (RC et MO) afin de déterminer le type HDL réalisant une meilleure adsorption.
- Enfin, nous exposons les conclusions de l'étude et les perspectives.

CHAPITRE I :

SYNTHÈSE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction

Ce chapitre constitue un état de l'art des connaissances sur les HDL, avec en premier lieu, des généralités sur les argiles, définition et historique des HDL puis leur structure et variabilité chimique. Une description détaillée des différents procédés de synthèse couramment utilisés ainsi que les méthodes de caractérisations ont également été présentées.

En deuxième lieu nous nous focaliserons sur les avancées récentes dans l'application des HDL, en particulier l'usage des HDL dans l'adsorption en se modélisant des isothermes de Langmuir et Freundlich.

I.2.Les argiles :

I.2.1. Généralités :

Le terme d'argiles désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$). En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des ions interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi ions compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

[1]

I.2.2.Définition des argiles :

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont

organisés en couches planes, constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico- chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface. [2]

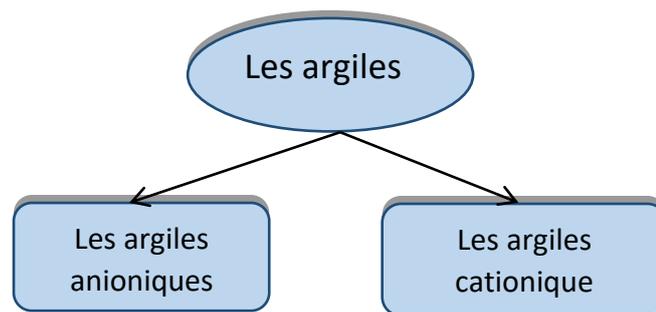


Figure (I.1) : Représentation schématique de la classification des argiles.

I.2.2.1. Les argiles « cationiques » :

Ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ ou $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ et tétraédriques $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électro neutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire. [3]

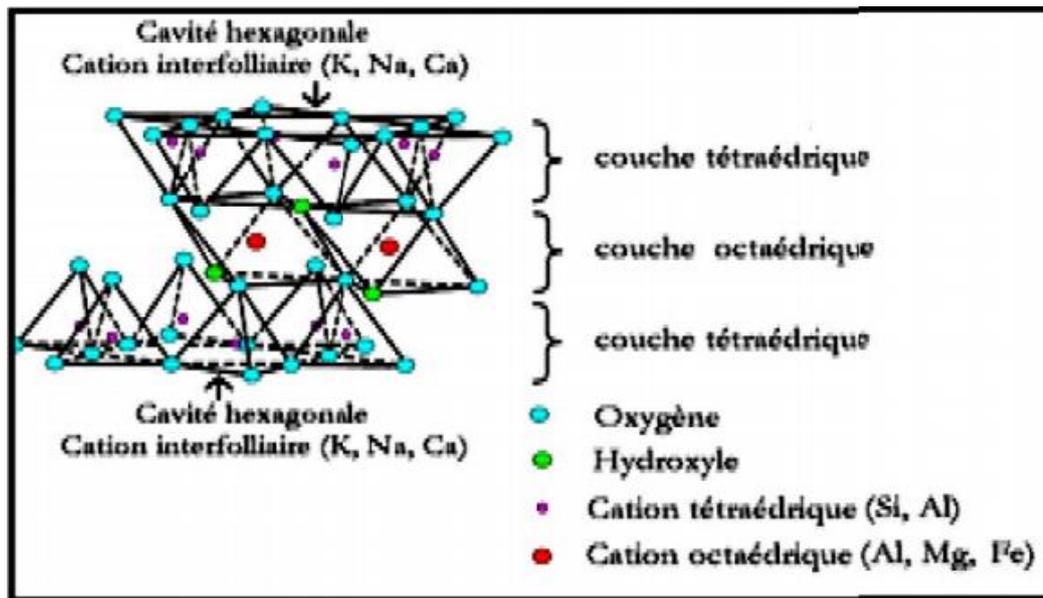


Figure (I.2): Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates

I.2.2.2. Les argiles « anioniques » :

Le terme HDL désigne les hydroxydes doubles lamellaires, synthétiques ou naturels, qui contiennent deux sortes de cations métalliques (divalents et trivalents) dans les feuillets et des anions dans les interfeuillets. Ces matériaux ont été largement étudiés ces dernières années, en raison de leurs propriétés électrochimiques ou d'échange anionique par exemple. [4]

I.3. Les hydroxydes doubles lamellaires HDL :

I.3.1. Historique :

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques sont connus depuis plus de 160 ans avec la découverte de l'hydrotalcite en 1842 par le minéralogiste Hochstetter [5]. Elle se présente dans la nature avec une couleur blanche nacré sous la forme de plaques lamellaires et / ou de masses fibreuses. La stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse. En 1935, Feitknecht a été le premier chercheur qui a synthétisé cette substance. Au début, il a préparé de petites quantités d'hydrotalcite, en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base. En revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par

Almann et Taylor. Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse de ce produit, tout en étudiant ses caractéristiques structurales, et en déterminant les paramètres de la maille hexagonale, $a = b = 3.1 \text{ \AA}$ et $C = 3c' = 23.4 \text{ \AA}$.

c' : étant l'épaisseur d'une couche constituée d'un feuillet et d'un espace interfolier (voir Figure.I.3).

En ce qui concerne les propriétés générales de ce type de matériaux, elles ont été examinées en particulier par Miyata. [6 ;7]

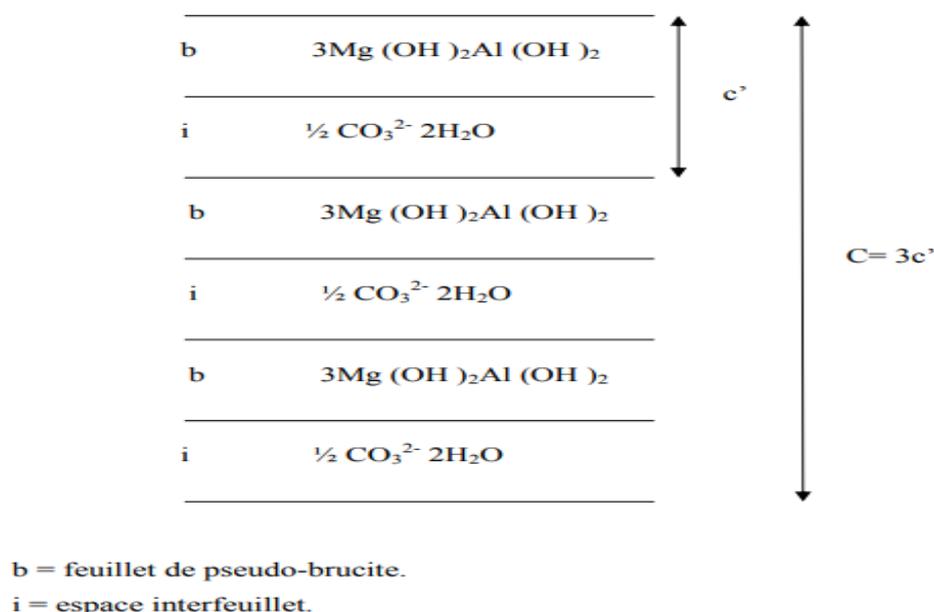


Figure (I.3) : Représentation schématique de l'Hydrocalcite

I.3.2. Structure modèle et variabilité chimique :

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) constituent une famille de composés formés par un empilement de feuillets de type brucitique par exemple $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La structure de la brucite correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres $\text{Mg}(\text{OH})_6$ dont le centre est occupé par les cations divalents Mg^{2+} et les sommets par les ions OH^- . Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes selon le type structural CdI_2 et chaque ion hydroxyde est partagé entre trois octaèdres [8], formant ainsi un feuillet infini.

Dans chaque feuillet, une fraction de l'élément métallique divalent est substituée par un métal trivalent, cela induit un excédent de charges positives [9]. Pour compenser cet

excédent de charges, des anions hydratés s'insèrent dans les espaces interfoliaires et permettent l'électroneutralité de l'édifice minéral. Une telle représentation structurale de la phase HDL est donnée sur la Figure(I.4).

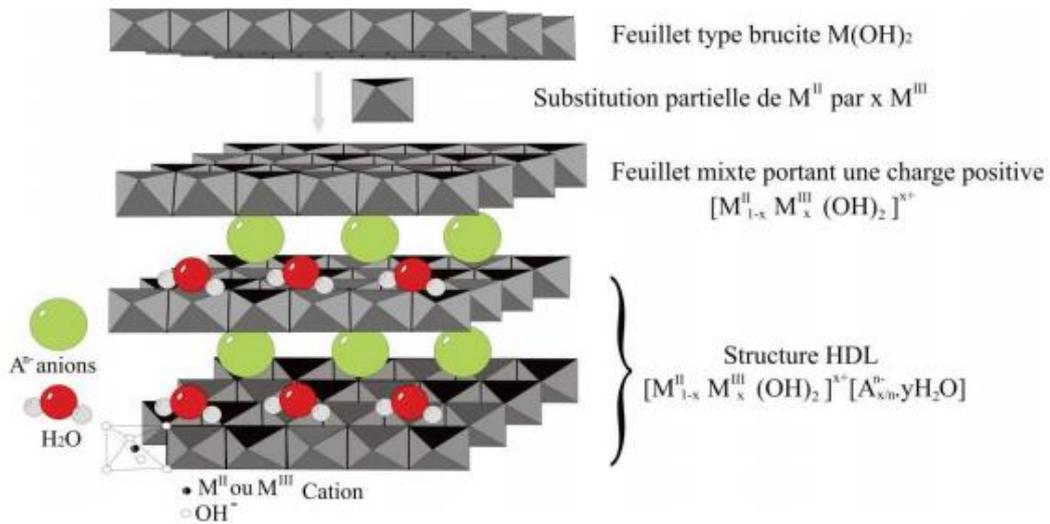


Figure (I.4) : Représentation schématique d'une phase de type HDL

La formule générale des HDL est donc :

$[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]_x + [A_n^{x/n} \cdot yH_2O]$ où M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations métalliques divalents et trivalents, A^n l'anion intercalé assurant la neutralité de l'édifice, et x la densité de charge (comprise entre 0,2 et 0,33) proportionnelle au rapport molaire $M^{II}/(M^{II}+M^{III})$.

Pour des raisons de commodité, nous adapterons dans la suite l'abréviation: $[M^{II}RM^{III}-A]$ où R représente le rapport molaire M^{II}/M^{III} . Cette formulation fait apparaître clairement la structure des phases HDL, constituée de deux parties bien distinctes dans laquelle $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]_x$ représente la composition du feuillet et $[A_n^{x/n} \cdot yH_2O]$ celle de l'interfeuillet.

La cohésion de la structure résulte, d'une combinaison complexe d'effets électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions d'une part, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interfoliaires et les groupements hydroxyles des feuillets. Il existe plusieurs formes naturelles de phases HDL mais celles-ci sont minoritaires par rapport au système des argiles cationiques. Par contre, la famille des phases HDL est sans cesse enrichie par de

nouvelles variétés synthétiques, soit par modification de la composition du feuillet, ou bien de la nature des espèces interfoliaires.

D'après la littérature, les hydroxydes doubles lamellaires cristallisent en deux types de système cristallin qui diffèrent par la séquence d'empilement des feuillets : symétrie rhomboédrique R ou hexagonale H, décrits dans une maille hexagonale de paramètres c et a [10]. Ces paramètres correspondent respectivement à la périodicité dans le plan des feuillets et la périodicité de l'empilement de ces mêmes feuillets. Ils dépendent de la nature des cations divalents, trivalents et de l'anion interfoliaire. Le paramètre de maille a va être ainsi directement lié à la distance intermétallique et le paramètre de maille c va être lié à l'empilement des feuillets et donc à la nature de l'anion intercalé.

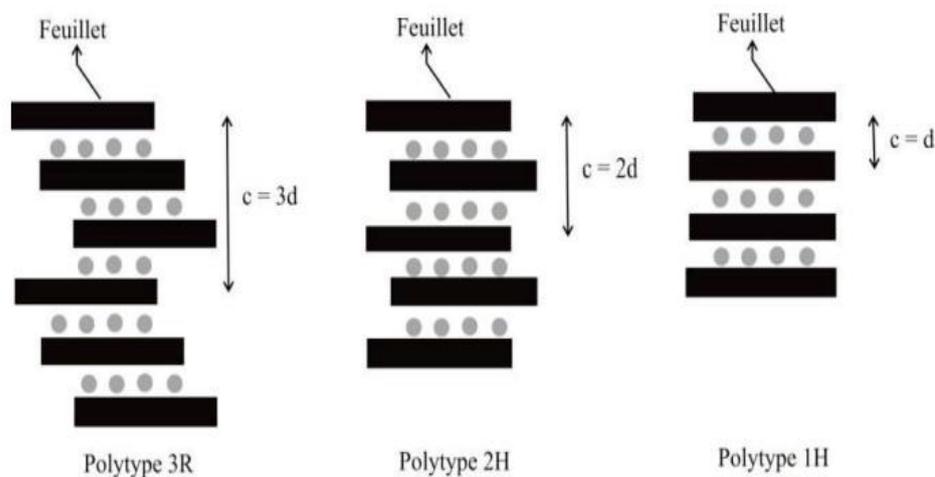
Dans le Tableau (I.1) se trouve la liste de certaines argiles anioniques naturelles avec leur composition et le nom de minéral avec le type de symétrie trouvé.

Tableau(I.1) : Certaines argiles anioniques naturelles avec le système cristallin et le groupe d'espace à laquelle appartiennent ces espèces[10].

Composition			Nom de minéral	
M ^{II}	M ^{III}	A ⁿ⁺	Rhomboédrique (3R), R $\bar{3}m$	Hexagonale (2H), P6 ₃ mmc
Mg	Al	CO ₃ ²⁻	Hydrotalcite	Manasseite
Mg	Cr	CO ₃ ²⁻	Estictite	Barbetonite
Mg	Fe	CO ₃ ²⁻	Pyroaurite	Sjogrenite
Ca	Al	OH ⁻	-	Hydrocalumite
Ni	Al	CO ₃ ²⁻	-	Tacovite
Ni	Fe	CO ₃ ²⁻	Reevesite	-
Ni	Fe	SO ₄ ²⁻	Honessite	-

De façon générale, les phases HDL synthétiques sont des polytypes de trois couches de symétrie rhomboédrique notés 3R appartenant au groupe d'espace R $\bar{3}m$ avec un empilement de type BC–CA–AB–BC; la maille élémentaire est alors constituée de trois feuillets et le paramètre de maille c est égal trois fois l'espacement basale du feuillet (à titre d'exemple le minéral pyroaurite de composition chimique [Mg₆Fe₂(OH)₁₆] CO₃.4H₂O est un polytype 3R, caractérisé par les paramètres de maille $a = 3,109 \text{ \AA}$ et $c = 23,410 \text{ \AA}$). Le polytype deux couches de symétrie hexagonale noté 2H appartenant au groupe d'espace P6₃mmc avec un empilement de type BC–CB–BC, dont le paramètre de maille c est égal deux fois l'espacement basale (à titre d'exemple le minéral sjogrenite de composition

chimique $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{14}]\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans la symétrie hexagonale avec les paramètres de maille $a = 3,1 \text{ \AA}$ et $c = 15,5 \text{ \AA}$). Une troisième séquence d'empilement décrite dans la littérature [10 ; 11], appartient au système hexagonal noté 1H liée essentiellement à une variété d'hydroxyde double lamellaire hautement hydraté. Sur la Figure (I.5) nous présentons les différents polytypes possibles d'une phase HDL, 3R, 2H et 1H.



Figure(I.5) : Schéma représentatif des polytypes possibles pour les HDL

I.3.3.1. Composition chimique du feuillet :

La composition chimique du feuillet est représentée par rapport à la formule abrégée par $[\text{M}^{\text{II}}\text{R}\text{M}^{\text{III}}]$. Il est donc possible de jouer sur la nature des cations métalliques, ainsi que sur le taux de substitution en fixant le rapport molaire $R = \text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$.

I.3.3.1.1. Nature des cations métalliques :

Dans la littérature, un grand nombre d'HDL, contenant une grande diversité de cations métalliques, ont été synthétisés et étudiés. Les principaux cations métalliques divalents et trivalents utilisés sont : M^{II} : Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} et M^{III} : Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} .

(Miyata et Kumura, 1973) ,(Reichle, 1986) [7 ,12] ont utilisé diverses combinaisons de ces cations divalents et trivalents dans la synthèse des HDL. Le Tableau (I.2) résume les différentes combinaisons que l'on peut rencontrer.

Il est à noter aussi que la synthèse des HDL peut être obtenue avec un mélange de plusieurs cations divalents ou trivalents. A titre d'exemple, [13] ont synthétisé un HDL contenant comme cations divalents un mélange de magnésium et zinc et comme cation trivalent l'aluminium (Morpurgo et al, 1994) ont synthétisé divers HDL formés par des cations divalents (cuivre, zinc et cobalt) et de l'aluminium trivalent .[14] Aguilar-Vargas et al. ont synthétisé deux types d'HDL: MgZnGa et ZnGaAl.

Tableau (I.2) : Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillets HDL

Cations	Trivalents								
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*
Mg	Hydrotalcite	Pyroaurite	Woodallite		Desautelsite				
Ni	Takovite	Reevesite		Comblainite		Jamborite			
Zn	Zinccagnait								
Cu	Woodwardite								
Co									
Mn	Charmarite								
Fe	Caresite	Fougerite							
Ca	Hydrocalumite								
Li**									

- Phase présente à l'état naturel
- Phase synthétique obtenue par co-précipitation
- Phase synthétique obtenue par d'autres voies de synthèse
- * Tétravalent
- ** Monovalent

I.3.3.1.2. Répartition des cations dans les feuillets HDL :

La répartition des cations divalents et trivalents dans les feuillets brucitiques des HDL est généralement désordonnée. Cela n'empêche pas un certain ordre local prévu par la règle d'exclusion cationique [15] qui interdit le contact $M^{III}-M^{III}$ et chaque cation M^{III} est entouré par six cations M^{II} . Cette répartition conduit à un ordre à longue distance pour un rapport $M^{II}/M^{III}=2$ et à un ordre local pour les autres rapports. La Figure (I.6) représente l'environnement local des cations pour un rapport $M^{II}/M^{III} = 2$ et 3 ; des plans idéalement ordonnés.

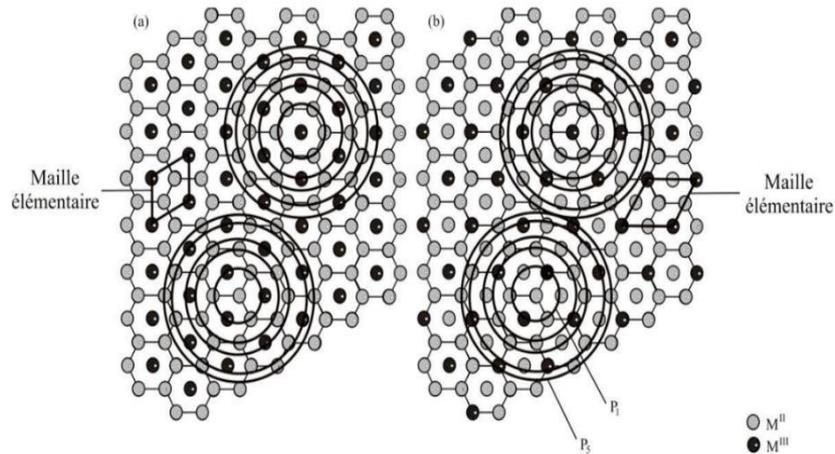


Figure (I.6) : Ordre local idéal pour les rapports $M^{II}/M^{III} = 2$ (a) et $M^{II}/M^{III} = 3$ (b), les cercles représentent les sphères de coordination autour de chaque cation M^{II} et M^{III} de P_1 à P_5 .

Les proportions relatives des cations divalents et trivalents dans les feuillets, sont à l'origine de l'apparition de la superstructure résultant de la distribution bien ordonnée des cations [10]. Le Tableau(I.3) montre des valeurs particulières de x (valeur qui est directement liée au rapport des cations et leur relation avec la symétrie de la cellule unitaire).

Tableau (I.3) : Quelques superstructures liées aux rapports des cations dans les argiles anioniques.

M^{II}/M^{III}	x	Symétrie de la cellule unitaire	Superstructure
1/1	1/2	Orthorhombique	$a = a_0 \quad b = a_0\sqrt{3}$
2/1	1/3	Hexagonale	$a = a_0\sqrt{3}$
3/1	1/4	Hexagonale	$a = 2a_0$
6/1	1/7	Hexagonale	$a = a_0\sqrt{7}$
8/1	1/9	Hexagonale	$a = 3a_0$

* a_0 est la distance entre deux atomes adjacents.

1.3. 3.2. Nature des anions interfoliaires :

Diverses espèces anioniques peuvent s'intercaler dans les phases hydroxydes doubles lamellaires synthétiques. Il peut s'agir d'anions monovalents ou divalents, d'espèces organiques ($-\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, $-\text{CH}_3\text{COO}^-$), minérales (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-), de polymères chargés ramifiés ou non (polyacrylate $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-]_n$, polystyrène sulfonate $[\text{R}-\text{SO}_2\text{O}-]_n$), de molécules photo-actives (colorants), molécules électro-actives (médiateurs redox), de polyoxométalates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{27}^{6-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$), de biomolécules naturelles (ADN, protéines)... Dans le cas d'espèces organiques ou biomolécules, les matériaux obtenus sont alors des matériaux hybrides organiques/minéraux ou biominéraux dans lesquels les liaisons de l'espèce intercalée avec les feuillets peuvent être plus ou moins fortes, ioniques, physiques ou même covalentes (greffage). Grâce à cette maniabilité de composition chimique, les HDL s'émergent comme des matériaux « intelligents » c'est-à-dire qu'il est possible de modifier leurs propriétés physico chimiques en fonction de l'application visée. [16]

1.3.4. 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 les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la figure (I.7) :

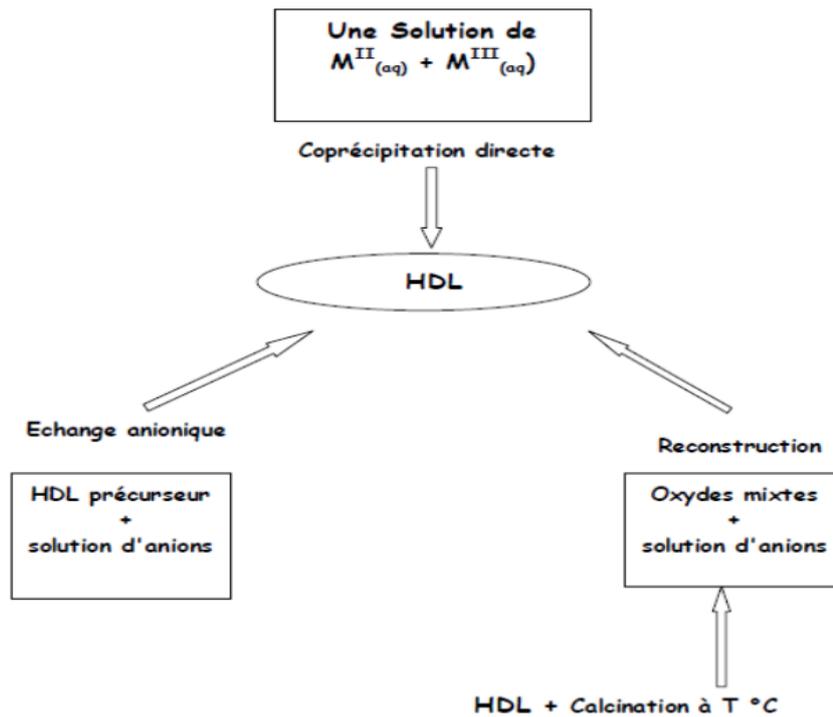


Figure (I.7) : Méthodes de synthèse usuelles des HDL

I.3.4.1. 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. 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.

I.3.4.2. Réactions d'échange anionique :

On utilise, dans ce cas, une des principales propriétés des HDL, la réaction d'échange. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans la série : $\text{NO}_3^- \gg \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-}$.

La réaction chimique de l'échange anionique se présente comme suit [17] :

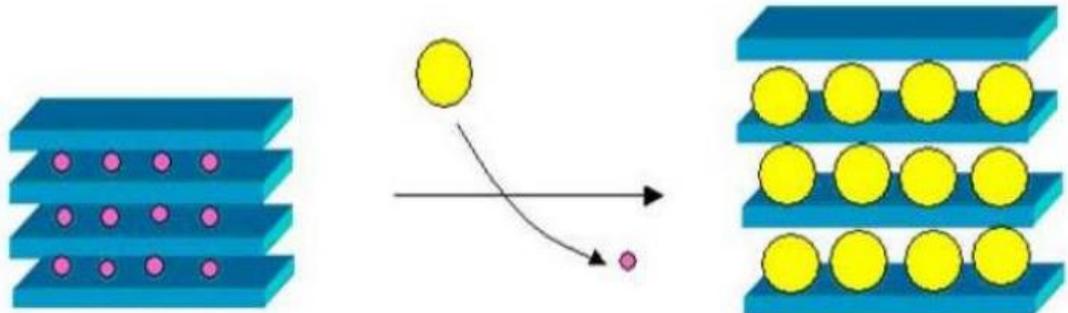
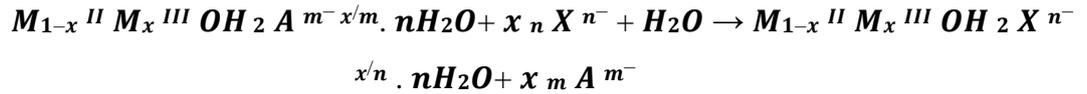


Figure (I.8) : Représentation schématique de l'échange anionique des HDL

I.3.4.3.Reconstruction :

Les HDL ont la propriété de pouvoir «se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes .Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion lors de son contact avec une solution contenant cet autre anion. On parle alors, de façon abusive, de l'effet mémoire des HDLs. Une fois, les oxydes mixtes obtenus par calcination des HDL [10] entre 200°C et 600°C ; À des températures supérieures, des phases bien définies telles que des oxydes MO ou la phase très stable dite spinelle MIIMIII 2O4 apparaissent [18]. La réaction chimique de la reconstruction se présente comme suit [19] :

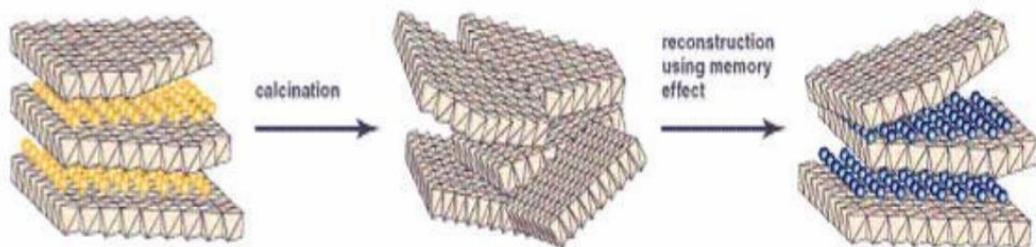
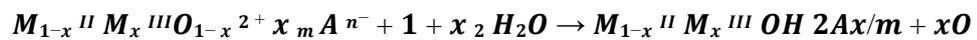


Figure (I.9) : Principe de la reconstruction (ou effet de mémoire)

I.3.5. Les propriétés des HDLs :

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

I.3.5.1. Capacité d'échange anionique (CEA) :

On caractérise chaque HDL par sa « capacité d'échange anionique (CEA) définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle s'exprime généralement en (meq / 100g).

Les HDLs possèdent une grande capacité d'échange, elle est comprise généralement entre 2 et 5 mmol / g.

I.3.5.2. Porosité et surface spécifique :

La porosité et la surface spécifique des HDLs sont des paramètres très importants en raison de leurs potentielles applications surtout comme adsorbants ou / et catalyseurs. Les HDLs possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDLs non calcinés, en littérature, varient entre 50 – 80 m² / g alors qu'elles dépassent 200 m² /g pour les phases calcinés. [20]

I.3.5.3. Calcination :

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. [12,21]

➤ Propriétés des HDLs calcinés :

Les composés issus des HDL calcinés possèdent les propriétés suivantes : [22]

- Basicité de la phase décomposée, cette propriété étant largement utilisée en catalyse.

- Formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite (de l'ordre de quelques μm) conférant une surface spécifique élevée. Ils sont également stables en traitement thermique.
- Effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit modérément calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler.

I.3.6.Méthodes usuelles de caractérisation des HDL :

Diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées et peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace inter-lamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux.

I.3.6.1.Diffraction des rayons X (DRX):

Elle permet de nous renseigner sur le feuillet et sur l'espace inter-feuillet ; néanmoins, ces matériaux étant la plupart du temps faiblement cristallisés, les pics de diffraction sont larges et asymétriques, et ne permettent pas une indexation rigoureuse des diagrammes.

L'identification des HDLs, à partir de leurs diffractogrammes se fait par comparaison avec les fichiers de données ASTM. Ces diffractogrammes se présentent sous forme de pics relativement intenses et moins larges aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ , alors que les pics sont moins intenses et plus larges aux valeurs de 2θ élevées. Ce résultat est dû au fait que les HDL sont généralement des minéraux faiblement cristallisés, et ont leur structure bidimensionnelle sous forme de feuillet [23]. Les réflexions (110) et (003) permettent de calculer respectivement les paramètres $a(\text{\AA})$ et $c(\text{\AA})$ à partir de la relation relative au système hexagonal suivante:

$$a(\text{\AA})=2.d_{110} \text{ et } c(\text{\AA})=d_{003} + 2.d_{006} + 3.d_{009}$$

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 advance (**Brukeraxs**). L'anticathode est en cuivre (raie $\text{CuK}\alpha$) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA). Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg:

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

Avec :

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

d : La distance interarticulaire entre les plans diffractant.

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

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2° et 80° .

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X. [24]

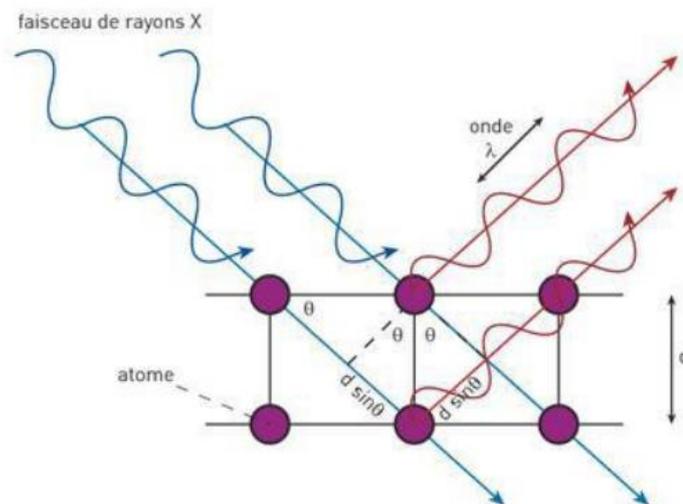


Figure (I.10) : Principe de la diffraction des rayons X

I.3.6.2. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge (IRTF) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes. Les radiations infrarouges (IRTF) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprises entre la région visible et celle des micro-ondes. On obtient ainsi un spectre en pourcentage d'énergie absorbée en fonction des longueurs d'onde. Les pics observés

correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement.

L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analysé. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu 1.30 sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} . [25]

I.3.6.3. Mesure de la surface spécifique (BET) :

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température. A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (**Brunauer, Emmett et Teller**).

La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. L'appareil utilisé est de type Micromeritics Flow Sorb II 2300. Il est utile d'indiquer que par cette méthode, seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbât est prise en compte. [26]

I.3.7. Domaines d'application des phases HDL :

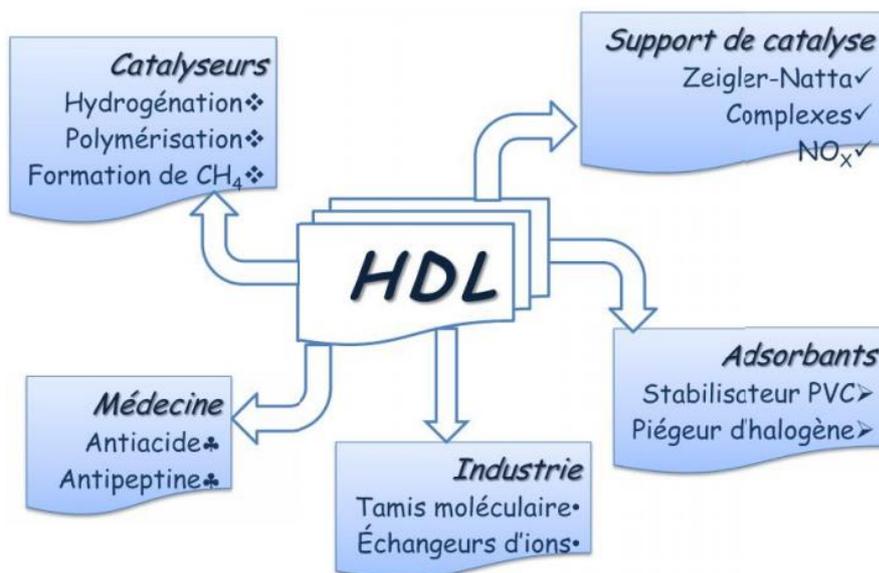


Figure (I.11) : Représentation schématique de l'application des phases HDL.

Les domaines d'application des phases HDLs 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 Oxydo-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(I.3.5) illustre les divers domaines d'application des HDLs. [27]

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 photo-protection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation,

l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence.

- 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.

Malgré les propriétés remarquables des HDLs, leur utilisation est restreinte.

Les raisons sont : [28]

- Leur grande affinité pour les carbonates (due à la dissolution du CO_2 de l'air ambiant). En effet, les HDLs formées avec les carbonates sont les plus stables et des échanges anioniques peuvent être difficiles voire impossible.
- Pour des applications environnementales, les contre-ions tels que les nitrates ou les chlorures contenus dans les HDL utilisés pour la sorption d'anions sont considérés comme des polluants.
- Les réactions d'échanges anioniques nécessitent une concentration de l'anion à piéger deux à cinq fois supérieures à la stœchiométrie nécessaire à la réaction.
- Une solubilité potentielle dans l'eau des HDLs. Elle est dictée par la solubilité du sel du cation divalent.
- Les HDLs formés à partir de l'anion polluant doivent être moins solubles que l'HDL original.

I.4. Phénomène d'adsorption :

I.4.1.Introduction :

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.4.2.Définition de l'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 [29 ; 30]. Le tableau(I.4) résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.4: Les principales différences entre les deux types d'adsorption

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.4.3. Description du mécanisme d'adsorption (cinétique) :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure(I.12) présente 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.

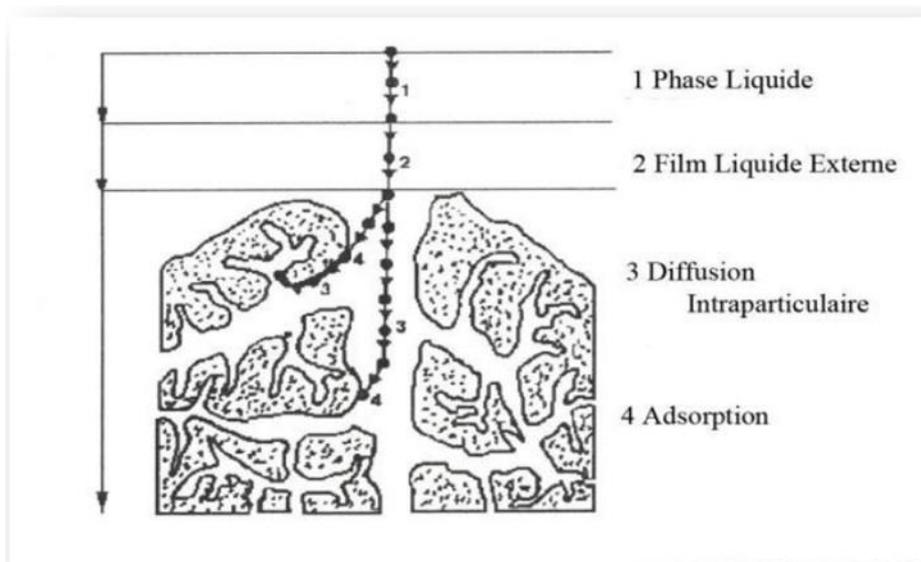


Figure I.12 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Le soluté va passer par plusieurs étapes avant son adsorption :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4.4. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat retenue et la concentration sur laquelle a eu lieu [31]. Parmi les modèles les plus répondus, on distingue :

I.4.4.1. 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'encombremments 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 :

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

- q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g),
- K_L : constante de Langmuir (mg/L),
- q_e : quantité adsorbée (mg/g),
- C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

I.4.4.2 Isotherme de Freundlich :

C'est une équation semi-empirique largement utilisée. Elle donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides. [32]

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 $1/n$ [33]. 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 la relation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Avec :

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

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.5. Généralités sur les colorants:

I.5.1. Introduction :

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.). On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique. Les premiers colorants employés par l'Homme semblent avoir été d'origine

minérale (terres colorées). Quand ce lui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale. [34]

I.5.2. Classification des colorants :

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats comme les fibres textiles, le papier, le cuir et les matières plastiques. [35]

Tableau I.5 : classification des colorants

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

I.5.3. Colorants étudiés :

Les colorants étudiés dans ce travail sont le rouge de congo (RC) et le méthyle orange (MO) qui sont des colorants anioniques. Leurs caractéristiques sont données respectivement dans le tableau (I.6).

Tableau I.6 : Caractéristiques des colorants étudiés [36 ;37]

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^{-1}	$327.34 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	25 g/L à 20°C	5.20 g/L à 19.85°C

I.5.4. Application des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles. [35]

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires et pour les emplois médicaux et cosmétiques.

CHAPITRE II :

SYNTHÈSE DES TRAVAUX
ANTÉRIEURS

II.1.Introduction

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la méthode de préparation des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs), ensuite les résultats expérimentaux des techniques de caractérisation, à savoir DRX, FTIR, BET. En dernier lieu on résume les résultats de l'étude du procédé d'adsorption des colorants anioniques (Rouge de Congo et Méthyle Orange).

II.2. - Préparation des hydroxydes doubles lamellaires

Nos matériaux ont été préparés par la méthode de co-précipitation à pH constant, qui consiste à mélanger deux solutions :

- 150 ml d'une solution de $M^{2+}(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ (99.0%, ALDRICH) et de $Al(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ (97.0%, BIOCHIM) le total des métaux (1M)
- 150 ml d'une solution basique contenant NaOH (2M, 99% REACTAPUR) et Na_2CO_3 (1M, 99.5% ALDRICH).

L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante. Le pH du mélange est maintenu à 10. On obtient un précipité amorphe blanc. Pour faciliter la cristallisation du précipité, celui-ci a été chauffé à $65C^\circ$ dans un bain-marie durant 18heures sous agitation continue. Il est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, afin d'éliminer les ions chlorure et contenu en sodium, puis séché à $80^\circ C$ pendant 24 heures, Après purification, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène leur rapport molaire $R=M^{+2}/M^{+3}$ égale à 2.

La poudre obtenue a été calcinée à $500^\circ C$ pendant 4h pour améliorer les propriétés structurales, les propriétés d'échanges anioniques, l'augmentation de l'Aire spécifique et du volume poreux.

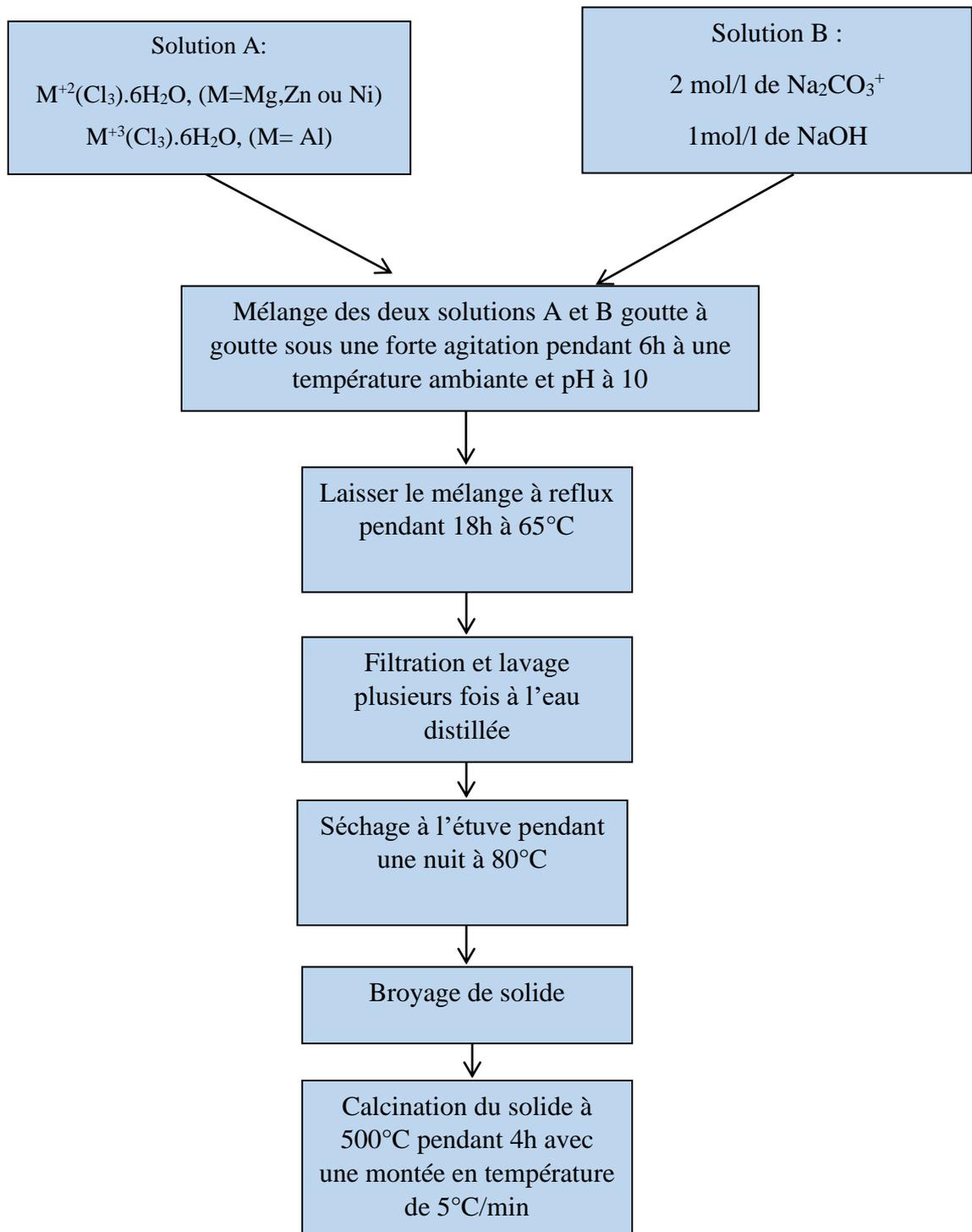


Figure II.1 : Organigramme des différentes opérations lors de la synthèse des HDLs par la méthode de co-précipitation.

II.3. caractérisation des HDLs :

II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes RX des différentes phases HDLs obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

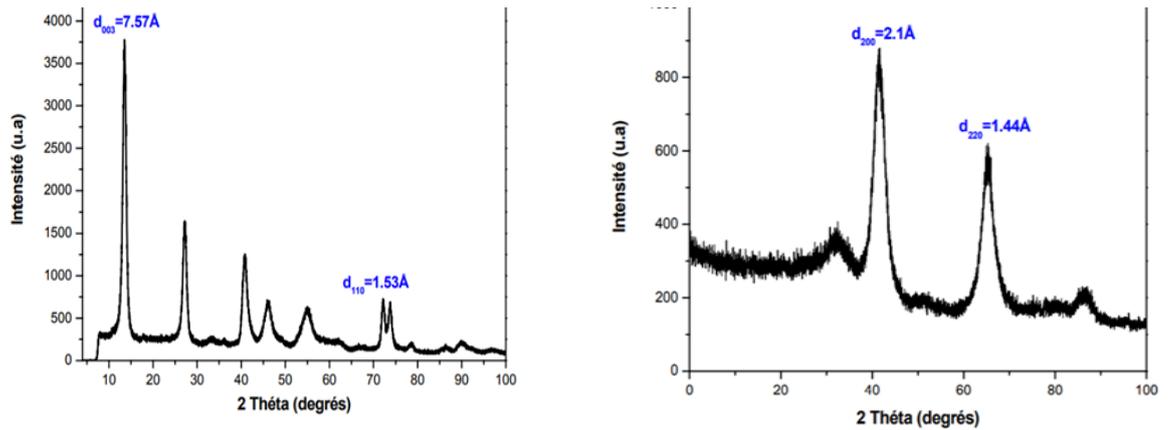


Figure II.2: Diffractogrammes RX des phases Mg-Al-HDL calcinés et non calcinés.

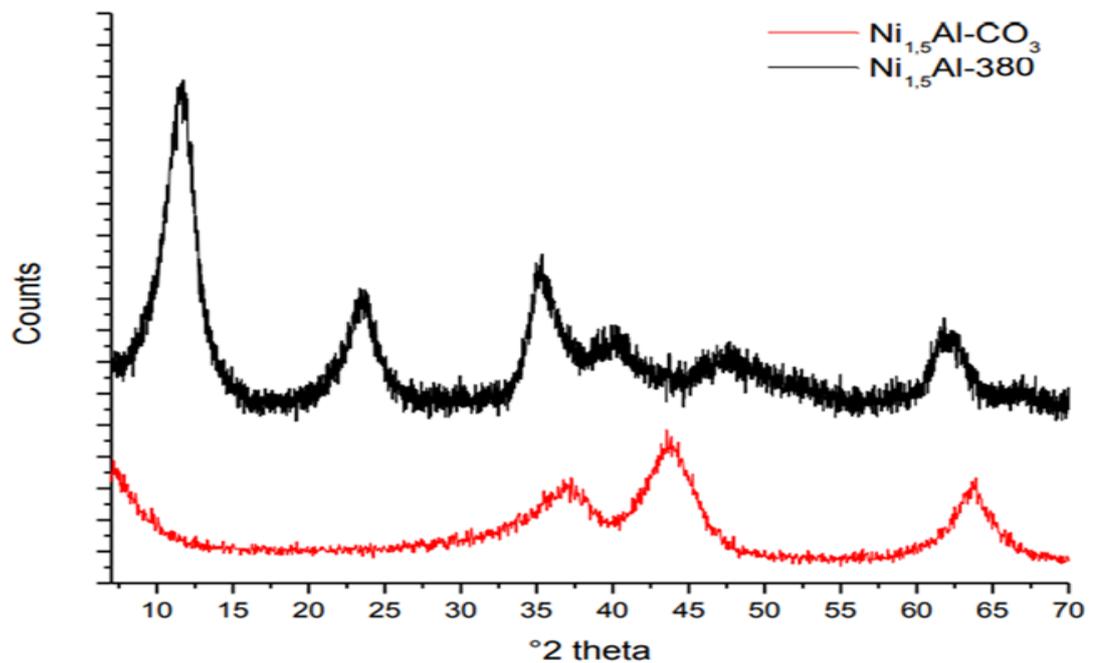


Figure II.3: Diffractogrammes RX des phases Ni-Al-HDL calcinés et non calcinés.

II.3.1.1. HDLs non calcinés :

Les résultats de la diffraction des rayons X des différents types d'HDLs non calcinés étudiés sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau II.1 : les différentes distances basales des phases HDLs non calcinées

Type HDL	Distance Basales (Å)			Figures	références
	d003	d006	d110		
Mg-Al-HDL	7.57	3.78	1.53	Figure II.2	[38]
Zn-Al-HDL	7.46	3.74	1.52	/	[39]
Ni-Al-HDL	7.70	3.85	1.50	Figure II.3	[22]

Les diffractogrammes RX des différentes phases HDLs présentent des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ ainsi que des pics moins intenses et asymétriques aux valeurs plus élevées des 2θ .

Les deux premières réflexions (003) et (006), ont une intensité relativement élevée et leurs positions (en 2θ) donnent directement accès aux valeurs des distances inter-réticulaires $d_{hkl}=d_{003}=2.d_{006}$ et donc au paramètre de la maille rhomboédrique $c(\text{Å})=3.d_{003}$.

La raie (110), de type (hk0), est la seule facilement observable sur le diffractogramme et sa position angulaire permet de voir l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets brucitiques, et permet de calculer le paramètre de maille $a(\text{Å})=2.d_{110}$ qui représente la distance cation-cation. Le tableau (II.2) regroupe les valeurs des paramètres des mailles expérimentaux :

Tableau II.2 : les valeurs des paramètres des mailles des différents HDLs.

Paramètres des mailles	c(A°)	a (A°)
Mg-Al-HDL	22.71	3.06
Zn-Al-HDL	22.38	3.04
Ni-Al-HDL	23.1	3.00

On confirme l'obtention de la structure hydrotalcite d'après les résultats obtenus des tableaux précédents et la présence des pics caractéristiques.

II.3.1.2.HDLs calcinés :

Les résultats des phases calcinées sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau II.3 : les différentes distances basales des phases HDLs calcinées.

type HDL	Distance Basales (A°)		Les Figures	référence
	D200	D220		
Mg-Al-HDL	2.1	1.44	Figure II.2	[40]
Zn-Al-HDL	2.79	2.47	/	[39]
Ni-Al-HDL	2.82	2.53	Figure II.3	[22]

D'après les diffractogrammes présentés, pour la phase calcinée HDLc, on peut dire que la structure hydrotalcite est détruite à cause de la déshydroxylation du système et la disparition des molécules d'eau et des anions carbonatés, et seul les oxydes des métaux MgO, ZnO et NiO sont détectés. Les principales raies de diffraction sont indexées comme étant des réflexions des plans des oxydes des métaux.

Cette transformation de phase est confirmée par la disparition des réflexions (003) et (006) et l'apparition des pics qui correspondent aux principales réflexions caractéristiques des oxydes.

À ces températures de calcination, les oxydes d'aluminium sont à l'état amorphes et donc non détectables.

II.3.2. spectroscopie infrarouge (IRTF) :

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures suivantes:

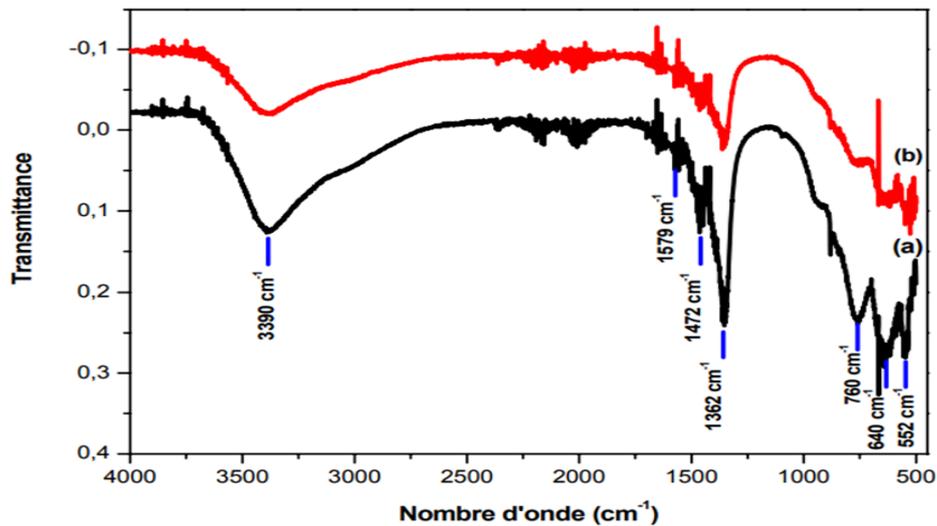


Figure II.4: Spectre IR de (a)Mg-Al-HDL, (b) Mg-Al-HDLc.

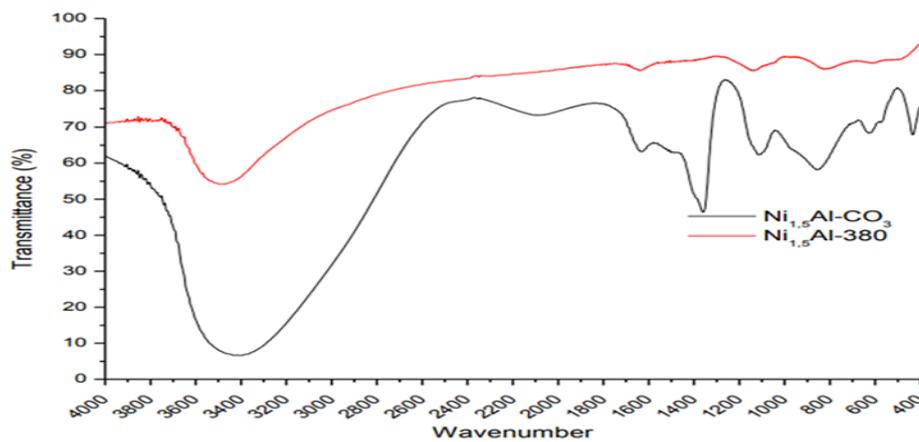


Figure II.5 : Spectre IR de (a)Ni-Al-HDL, (b) Ni-Al-HDLc.

II.3.2.1. HDLs non calcinés :

Tableau II.4 : spectroscopie infrarouge TF des phases HDLs non calcinées.

Domaines de vibrations (cm ⁻¹)	2900-3700	1300-1700	500-1000	Figures	Références
Mg-Al-HDL	3100et370: Elongation v(OH)des groupements hydroxydes 2860: interactions des molécules d'eau avec les anions carbonate par des liaisons hydrogène	1626: deformation angulaire de la molécule H ₂ O (δH ₂ O) 1362 : V (CO ₃ ²⁻)	649: v(M-O) et δ(O-M-O) du feuillet HT	Figure II.4	[41, 42]
Zn-Al-HDL	3424: v(OH)	1640: (δH ₂ O)	725: v(M-O) et δ(O-M-O) du feuillet HT	/	[43]
Ni-Al-HDL	3400: v(OH) 2000: liaison hydrogène avec des anions da carbonate	1600: (δH ₂ O) 1400: vibration des anions carbonatés des couches intercalaires (CO ₃ ²⁻) 1120: vibration des carbonates libres	800: v(M-O) et δ(O-M-O) du feuillet HT	Figure II.5	[44, 45]

II.3.2.2. HDLs calciné :

Tableau II.5 : spectroscopie infrarouge TF des phases HDLs calcinées.

Type HDL	Bandes de vibrations (cm ⁻¹)		Figures	Références
Mg-Al-HDL	3000-3700: vibrations des groupements OH-	649-853 : la formation de spinelle (MgAl ₂ O ₄)	Figure II.4	[46]
Zn-Al-HDL	2800- 3850: absorption des groupements OH avec une intensité plus faible. 1403: réduction du pic caractérisant les anions carbonates	500-1200: pics caractérisant la formation des oxydes mixtes	/	[47]
Ni-Al-HDL	3400-1640: diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption des molécules d'eau	1120: de faible intensité ; les ions carbonates sont adsorbés à la surface des grains de la phase calcinée	Figure II.5	[22]

II.3.3. 1 Méthode BET:

On a représenté les isothermes d'adsorption de N₂ à 77K sur les différents types d'HDLs non calciné et calciné. Nous remarquons en premier lieu que les isothermes sont de type IV avec hystérésis de type III de la classification BDET ('Brunauer, Deming, Emmet, et Teller) [48].

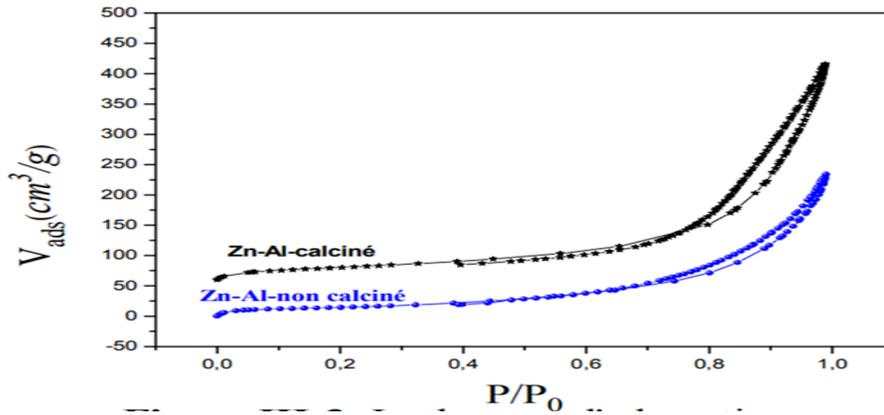


Figure II.6: isotherme d'adsorption-désorption de la phase Zn-Al-HDL avant et après calcination.

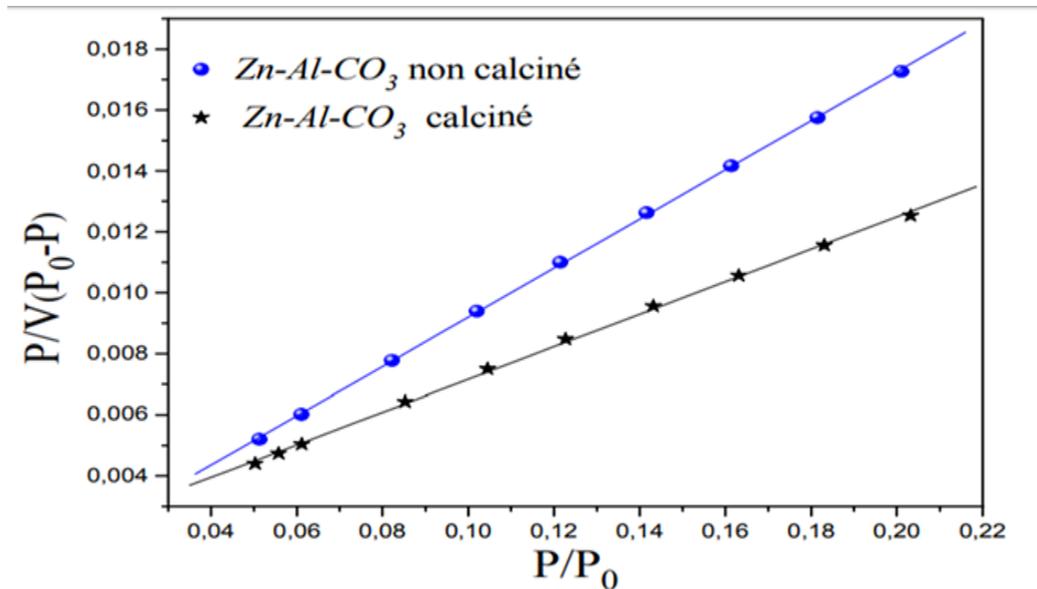


Figure II.7 : Méthode BET pour les phases Zn-Al-HDL avant et après calcination.

L'objet de ces mesures a été la détermination des propriétés texturales à savoir : la surface spécifique SBET en m^2/g .

On a représentés les transformées linéaires des équations BET sur les phases HDLs non calcinées et calcinées.

D'après la figure de la phase Zn-Al-HDL par exemple, nous observons des droites linéaires dans le domaine de pression relative compris entre 0.05 et 0.3 domaine de validité de l'équation BET ; une détermination approchée de la valeur de V_m peut être effectuée en recherchant le point B (qui est au début de la partie quasi linéaire) sur l'isotherme

d'adsorption, cette méthode graphique permet d'avoir rapidement un ordre de grandeur de la surface spécifique en écrivant : $a \text{ (m}^2/\text{g)} = 0.097Vm$ D'après les résultats du tableaux (II.3.3.1) nous observons que la surface BET de la phase calciné est plus grande que la surface BET de la phase non calciné de Zn –Al -HDL. Ceci est dû au traitement thermique de l'échantillon à 500°C. Ces résultats sont accord avec les études bibliographiques. [49]

Le volume de monocouche augmente en fonction de la calcination, alors que la valeur de C diminue légèrement en fonction de la calcination pour l'échantillon Zn-Al-CO₃.

Les résultats des autres HDLs sont représentés dans le tableau qui suit :

Tableau II.6: les surfaces BET des phases HDL calcinées et non calcinées.

HDL	S(BET) en (m ² /g)		F	R
	NC	C		
Mg-Al-HDL	31.3	209.8	/	[33]
Zn-Al-HDL	53.17	78.83	FigureII.6 Et FigureII.7	[50]
Ni-Al-HDL	/	/	/	/

II.4.Adsorption des polluants :

II.4.1 : 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-adsorbant jusqu'à l'équilibre. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption, à une température ambiante, un volume de 250 mL d'adsorbant 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.4.2. 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 (II.8).

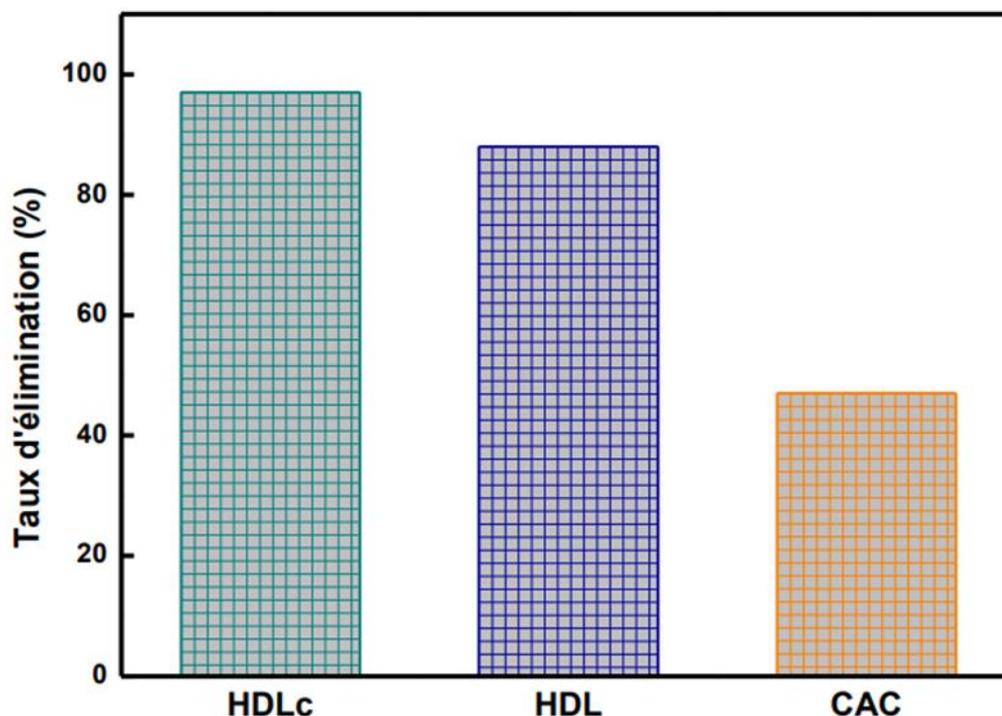


Figure II.8 : Test d'adsorption du RC sur les différents adsorbants.

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 m² /g. C'est pourquoi nous avons choisi HDLc comme le meilleur adsorbant pour la suite de notre étude.

II.4.3. Comparaison des adsorbants :

La capacité maximale d'adsorption (q_{max}) des HDLc est comparée entre eux et avec le CAC les résultats sont regroupés dans le Tableau (II.7).

Tableau II.7 : La capacité maximale d'adsorption (q_{max}) des HDLc.

Matériau	Q max (mg / g)		Références		C ₀ (mg/L)	
	RC	MO	RC	MO	RC	MO
Charbon actif commercial	64.80	95	[51]	[54]	2	100
Mg-Al-HDL	111.1	169.11	[52]	[55]	20	80
Zn-Al-HDL	584.56	451.2	[53]	[53]	200	200
Ni-Al-HDL	120.5	205.76	[36]	[56]	10	100

Ces données montrent que nos adsorbants HDLs réalisent de bons résultats d'adsorption du RC et du MO, et que la meilleure adsorption est réalisée avec la phase Zn-Al-HDL par rapport aux autres types d'HDLs. 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.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objectif fixé à ce travail est d'apporter une contribution dans les domaines de l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés de trois types d'hydroxyde double lamellaire (HDLs) et leurs 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 caractérisation:

Les adsorbants utilisés sont des hydroxydes (HDLc) synthétisé avec succès par une méthode simple et peu couteuse. 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 BET de la phase calcinée est plus élevée que celle de la phase non calcinée

II- Application :

Adsorption des colorants anioniques dans le but d'améliorer les performances d'adsorption des 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 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.
- Parmi les trois types d'HDLs (Mg-Al-HDL, Zn-Al-HDL et Ni-AL-HDL) la meilleure adsorption s'est réalisée avec la phase Zn-Al-HDL.
- Pour les deux colorants étudiés, la modélisation de la cinétique d'adsorption est décrite par le modèle de pseudo second ordre.

Les résultats obtenus lors de cette étude, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles anioniques HDLc dans le domaine d'adsorption 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 nos adsorbants 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

- [1] Bouras O, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, thèse de Doctorat, université de Louis Limoges, (2003).
- [2] N. El yakoubi , Potentialités d'utilisation des argiles marocaines dans l'industrie céramique : cas des gisements de Jbel Kharrou et de Benhmed(Meseta marocaine occidentale), thèse de Doctorat, Université Mohammed v-agdal ,(2006).
- [3] Sahnoun, S , synthèse, caractérisation et applications organophiles, Magister , Université ferhat abbas- Sétif (2011)
- [4] Ait Ichoul , M. Abalil et all . Sinanl , Élaboration et caractérisation d'argiles synthétiques de type HDL et leur application pour l'adsorption des ions Cu^{2+} (Development and characterization of synthetic clay LDH type and their application on the adsorption of Cu^{2+} ions) (2014) (2444-2448).
- [5] Chakroune N, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent and F. Fiévet, J. Mat. Chem, 13(2003) 312-318.
- [6] Fievet F, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, Solid State Ionics, 32/33(1989) 198.
- [7] Miyata, S., Kumura, T., 1973. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physicochemical properties. Chem. Lett. 843–848
- [8] Wang, J., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J., 2004. Molecular modeling of water structure in nanopores between brucite (001) surfaces. Geochimica et Cosmochimica acta 68, 3351– 3365.
- [9] Allmann, R., Lohse, H.H., 1966. N. Jhb. Miner. Mh. 6, 161
- [10] Crepaldi, E.L., Valim, J.B., 1998. Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications. Quimica Nova 21, 300–311.
- [11] El Malki, K., De Roy, A., Besse, J.P., 1993. Nanostruct. Mater. 2, 167
- [12] REICHLER W. T. A nionic clay minerals. Chem.Tech, 1986, Volume 16, 58-63.
- [13] E Kooli, F., Kosuge, K., Hibino, T., Tsunashima, A., 1993. Synthesis and properties of Mg-Zn- AlSO_4 hydrotalcite-like compounds. J. Mater. Sci. 28, 2769–2773

- [14]Aguilar-Vargas, V., Valente, J., Gonzalez, I., 2013. Electrochemical characterization of carbon paste electrodes modified with MgZnGa and ZnGaAl hydrotalcite-like compounds. *J. Solid State Electrochem.* 17, 3145–3152
- [15]Radoslovich, E.W., 1963. The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates. IV. Interatomic force Brindley, G.W., Kikawa, S., 1979. A crystalchemical study of Mg, Al and Ni, N hydroxyperchlorates and hydroxy-carbonates. *Am. Miner.* 64, 836es. *Am. Miner.* 48, 76–99
- [16]Leroux, F., Taviot-Gueho, C., 2005. Fine tuning between organic and inorganic host structure: new trends in layered double hydroxide hybrid assemblies. *J. Mater. Chem.* 15, 3628–3642.
- [17]Drici. Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. *Matériaux.* Université Sorbonne Paris Cité, 2015.
- [18]Radji G., (2015). Synthèse d'une nouvelle phase HDL et son oxyde : application en catalyse. Mémoire de magister, université des sciences et de la technologie -Mohamed Boudiaf-, Oran
- [19] Carlino S., (1997). The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides : A critical evaluation and review of the different methods. *Solid state ionics*, 98, 73-84.
- [20]ARAB L; thèse de magister « Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques : synthèse et caractérisation » ; 2005
- [21]HIBINO T., YAMASHITA Y., KOSUGE K., TSUNASHIMA A. Decarbonation Behavior of Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite-like Compounds during Heat Treatment. *Clays and Clay Minerals*, 1995, Volume 43, Issue 4, 427–432.
- [22]Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today* 1991, 11, (2).
- [23]Drici N., (2004). Synthèse par coparticipation et propriété physicochimique d'argiles anioniques. Mémoire de Magister, université des sciences et de la technologie –Mohamed Boudiaf-, Oran.

- [24] M.Marrah,N.Amari , synthèse et caractérisation d'argile anionique de type Mg₂-Al-CO₃ et leur application à l'élimination de 2,4-dichlorophléniol, master , Université d'El Oued , (2012)
- [25]Bouarouri K, Synthèse et Caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructurés. Application dans le domaine des nanocomposites, magister , Université ferhat abbas- Sétif.
- [26]konan KL, interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium , thèse pour obtenir le grade de docteur, université de limoges , (2006)
- [27]Santos R. M. M., Tronto J., Briois V., Santilli C. V. « Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight ofthe aggregative nucleation and growth mechanism of LDH memory effect» Journal of Materials Chemistry A, Volume 5, Issue 20, 2017, Pages9998-10009..
- [28]Mersellem M. (2014). Synthèse et caractérisation des Hydroxydes Double Lamellaire (HDL) et application au transfert de biomolécules. Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran.
- [29]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
- [30]Bouchelta C. Etude de l'adsorption des métaux Hg²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Cr⁶⁺ sur charbon actif en grain. Modélisation. Thèse de Magister, Algérie : Université Badji Mokhtar (Annaba), 2003, p 1, 10, 11, 12, 13, 14, 15.
- [31] 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.
- [32]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.

- [33] Freundlich, H. Over the adsorption in solutions, *Journal of Physical Chemistry A*, 1906, Volume 57, 385-470.
- [34] Ben Mansour H., Chekir-Ghedira L. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Article in *Revue Des Sciences De L'Eau* 24, (3), 209–238.
- [35] Saaidia S. (2018). Dégradation d'un colorant cationique par photo-catalyse, électro photocatalyse, électro -oxydation et leur oxydation et leur couplage. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba
- [36] 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.
- [37] 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.
- [38] L. Crespo, C. Barriga, V. Rives, M. Ulibarri, *Solid State Ionics* 729 (1997) 101–103.
- [39] 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.
- [40] E. L. Crepaldi, J. Tronto, L. P. Cardoso, J. B. Valin. *Colloid surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 211 (2002) 103-114.
- [41] M. Z. bin Hussein, Z. Zainal, and A. Hj Yahaya, A. binti Abd Aziz, *Mater. Sci. Eng, B* 8 (2002) 98 – 102
- [42] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras and F. J. Urbano, *J. Mater. Chem.* 9(1999)819-825
- [43] R. Rojas, Delgado, C.P. Dpauli, C. Barriga carrasco, M.J. Avena, Influence of MII/MIII riation surface-charging behavior of Zn-Al Layerd double hydroxides .*Applied clay science* 40(2008)27-37

- [44] Kannan S., Narayanan A. et Swamy C. S. (1996). Effect of Composition on the Physico Chemical properties of nickel aluminium hydrotalcites. *Journal of Materials Science* 31, 2353.
- [45] Khenifi A., Derriche Z., Mousty C., Prévot V., Forano C. (2010). Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by Ni₂AlNO₃ layered double hydroxide. *Applied Clay Science* 47, 362–371.
- [46] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. Deroy and J.P. Besse. *Clays. Clay Miner.*, vol. 45, N° 1(1997) 92 – 98
- [47] Starukh G., ROZOVIK O. ORANSKA O. ORGANO/Zn-Al LDH Nanocomposites for Cationic Dye Removal from Aqueous Media. *Nanoscale Research Letters* (2016) 11:228.
- [48] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, *Microporous & mesoporous Materials* 39(2000)229-247
- [49] C.C. Wang, L.C. Jjuang, T.C. Hsu, C.K. Lee & F.C. Hang, Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. *J. Coll & Science interface* 273 (2004) 80-86
- [50] Admason A. W., Gast A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*. Sixth ed., Wiley-Inter. Sci., New York, (1997)
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] Djezzar H. Synthèse et caractérisation d'hydroxyde double lamellaire (Zn-Al-HDL) et application à l'élimination des colorants anionique (2019) p33.45.
- [54] 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>
- [55] 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.

[56]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>.