

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA
جامعة سعد دحلب البليدة



Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de chimie industrielle
MEMOIRE DE MASTER

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER II EN
CHIMIE INDUSTRIELLE**

Option : Eaux Environnement et Développement Durable (EEDD)

Contribution à l'étude de d'élimination d'un
colorant industriel (vert Malachite) sur les
hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-HDL

Encadré par :

M^{me} Z. CHEMAT-DJENNI

Co promoteur :

M^r M. LAZHAR

Réalisé par :

M^{elle} NEDJARI Fatima

Promotion 2013

Dédicace

Avec toute mon affection, je tiens à dédier le présent « mémoire », en remerciant tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir guidée dans le bon et droit chemin et de me l'avoir éclairé par la « lanterne de l'apprentissage et du Savoir ».

A moi – même.

A mes chers parents qui m'ont aidée et soutenue dans mon travail et qui m'ont conseillée une ultime application pour les meilleurs résultats possibles.

A la mémoire de mes grands-pères.

A mes sœurs Chahra Zad et Zahra et Radhia

A mes grands-mères en leur souhaitant une parfaite Santé.

A tous mes oncles et à toutes mes tantes.

A toutes mes amies et tous mes amis.

A tous les professeurs qui m'ont encouragée à bien mener mes études en les Remerciant chaleureusement pour tous les efforts fournis dans leur enseignement.

A la fin, je dédie cet ouvrage à tous ceux qui ont été proches de moi aux moments cruciaux et qui ont fait preuve de compassion pour une bonne et totale réussite.

En conclusion, j'espère avoir accompli humblement ma tâche qui mériterait l'apport D'un intérêt et d'une attention relatifs à mon sérieux, ma volonté, mes capacités, ma compétence et ma persévérance dans la recherche, avec tous les moyens et usages

Nécessaires à sa réalisation et la meilleure façon ou méthode pour sa bonne Présentation, en ce jour du

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a éclairée le chemin et m'a dotée d'un grand courage afin d'accomplir ce travail à terme.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'adsorption atomique N°113 à université Saad Dahleb Blida Faculté des sciences de l'ingénieur Département de chimie industrielle ; dirigé par Madame Z. CHEMAT-DJENNI et M^{me} M. LAZHAR.

Au terme de cette expérience, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée, encadrée, conseillée, soutenue et sans lesquelles ce travail n'aurait pu aboutir.

Mes remerciements s'adressent aux membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Enfin, que tous ceux qui m'ont ouvert leur porte et offert leur amitié soient assurés de ma reconnaissance.

Résumé

Le présent travail est une contribution à l'étude de l'élimination du Vert Malachite en solution aqueuse, par adsorption sur HDL.

Au préalable, une étude cinétique et la détermination des isothermes d'adsorption sont aussi réalisés pour évaluer l'effet du temps de contact, concentration initiale, pH de la solution et la masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination du colorant et la capacité adsorptionnelle de Mg-Al-HDL.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que l'adsorption du colorant augmente dans le même sens que la concentration initiale. Le rendement maximal d'élimination du Vert Malachite (98 %) est atteint pour une masse de Mg-Al-HDL égale 0,02 g et un pH égale à 7. Un temps de contact de 20 minutes est suffisante pour atteindre un état de pseudo équilibre adsorbant-adsorbat. De plus les résultats montrent globalement que les données cinétiques expérimentales, en fonction de la concentration initiale, sont bien décrites avec le modèle de pseudo-deuxième ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité des résultats expérimentaux. Les résultats montrent également que l'équilibre adsorptionnelle peut être représenté par le modèle de Freundlich.

Mots clés : adsorption, colorant, hydroxydes doubles lamellaires, Vert Malachite

Abstract

This work is a contribution to the study of the removal of green malachite in aqueous solution by adsorption onto Mg/Al layered double hydroxide.

Previously, a kinetic study and determination of adsorption isotherms were also performed to assess the effect of contact time, initial concentration, pH of the solution and the mass (Mg/Al-HDL) on the removal efficiency of the dye and the adsorption capacities.

The experimental results showed that the adsorption of the dye increases in the same direction as the initial concentration. The maximum adsorption capacities at optimum experimental conditions may reach, mass (Mg-Al-HDL) equal to 0,02 and pH to 7.

A contact time of 20 minutes is sufficient to achieve a state of pseudo-equilibrium adsorbate adsorbent. In addition the results show overall that the experimental kinetic data, based on the initial concentration, are well described with the model of pseudo-second order and intraparticle diffusion model does not allow a good approach to all the experimental results. The results also show that the equilibrium adsorptionnelle can be represented by the Freundlich model.

Keywords: Layered double hydroxide, adsorption, dyes. Vert Malachite.

ملخص

-العمل الحالي هو عبارة عن مساهمة في إزالة الملون (Vert Malachite) عن طريق الانحلال المائي باستعمال HDL الذي يعمل على امتصاص هذا الملون. يشترط عند بداية هذا العمل مايلي:

* دراسة متعلقة بالحركة وتحديد درجة الحرارة الثابتة للامتصاص.

* تقييم مفعول الوقت اللازم للعملية، التركيز الابتدائي، pH المحلول، كتلة الجاذب HDL على عملية إزالة الملون، وقدرة Mg-AL-HDL الجاذبة.

تبين النتائج المتحصل عليها إن عملية امتصاص الملون تزداد بزيادة التركيز الابتدائي، حيث تصل إلى أقصى مردودية (98%) للملون (Vert Malachite) عندما تصل كتلة الجاذب Mg-Al-HDL إلى 0.02g، وعند PH يساوي 07

-كما إن 20 دقيقة كافية للحصول على شبه توازن ماص-ممتص (جاذب-مجذوبا).

أوضحت خلاصة النتائج أن المعطيات المتعلقة بالحركة التجريبية بدلالة التركيز الابتدائي كانت أكثر نجاحا برتبة النموذج الشبه الثاني إما نموذج الانتشار فلا يسمح باقتراب مجمل النتائج

المرجوة ويمكن تحقيق توازن الامتصاص عن طريق نموذج (Freundlich).

TABLE DES MATIERE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
	2
CHAPITRE I.....	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	
I.1- Introduction.....	3
I.2- Généralité sur l'hydroxyde double lamellaire.....	3
I.2.1- Description structurale	3
I.2.1.1- Feuillet de nature M^{II} et M^{III}	5
I.2.1.2- Espèce interfeuillet.....	5
I.3- Application d'hydroxyde double lamellaire.....	6
I.3 .1- En catalyse	6
I .3.2- Echangeurs anionique et adsorbants.....	7
I. 3.3- Electrolytes, conducteurs protoniques.....	7
I.3.4-Applications médicales.....	8
I.4- Méthodes de synthèse des HDL	8
I.4.1- Coprécipitation Directe	8
I.4.2- Echange Anionique.....	9
I.4.3- Reconstruction.....	9
I.5- Méthodes usuelles de caractérisations des HDL	10
I.5.1-Diffraction des rayons X	10
I.5.2- Microscopie électronique à balayage (MEB)	10
I.5.3- Spectroscopie infrarouge.....	11
I.5.4- Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	11
I.6- Les différents modèles d'adsorption	11
I.6.1- Modélisation des cinétiques.....	11
I.6.1.1- Modèle de pseudo premier ordre.....	11
I.6.1.2- Modèle de pseudo second ordre.....	12
I.6.1.3- Modèle de diffusion intraparticulaire.....	12
I.6.2-.Modèles d'isothermes.....	13

I.6.2.1- Le modèle de Freundlich.....	13
I.6.2.2- Modèle de Langmuir.....	13
I.7- Quelques résultats de travaux sur l'application des HDL sur l'adsorption.	15
CHAPITRE II.....	
MATERIELLES ET METHODE.....	
II.1- Procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL).....	17
II.2- Méthodes et techniques de caractérisation.....	18
II.2.1- Taux d'humidité	18
II.2.2- Etude granulométrique.....	18
II.2.3- Etude de Mg-Al-HDL par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier	19
II.2.4- Point de zéro charge (pH _{PZC})	19
II.2.5- Mesure de la Densité.....	19
II.3-Application à l'adsorption du vert malachite en système discontinu.....	20
II.3.1- Choix du micropolluant	20
II.3.2 - Méthode de dosage	20
II. 3.3- Effet de masse sur la capacité d'adsorption.....	22
II.3.4- Effet du pH sur la capacité d'adsorption.....	23
II.3.5- Étude cinétique	23
II.3.5.1- Influence du temps de contact.....	23
II.3.5.2- Effet de la concentration initiale	24
II.3- Etude des isothermes adsorptions	25
II.4- Calcul des quantités adsorbées.....	26
CHAPITRE III	
RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III.1- caractérisation de la phase Mg-Al-HDL.....	27
III.1.1- Résultat de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IFTR) d'adsorption d'HDL à base de magnésium et à base de l'Aluminium	27
III.1.2- Point de zéro charge pHPZC.	28

III.1.3- Densité et taux d'humidité	29
III.1.4- Analyse granulométrique.....	29
III.2- Résultats l'application de l'hydroxyde double lamellaire en réacteur discontinue	30
III.2.1-Effet de masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination.....	30
III.2.2- Effet de pH	31
III.3- Cinétique d'adsorption.....	33
III.3.1- Effet du de contact.....	33
III.3.2- Effet de la concentration initiale	34
III.3.3- Modélisation de la cinétique	35
III.3.3.1- Modèles pseudo d'ordre 1 et 2.....	35
III. 3.3.2- Modèle de diffusion intra particulaire.....	36
III.4- Etablissement des isothermes d'adsorption	38
III.5- Modélisation des isothermes d'adsorptions.....	39
CONCLUSION.....	
REFERENCES BIBLIOGRAPGIQUE.....	

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination du colorant industriel présent dans les effluents d'industrie du textile par le procédé d'adsorption. Nous avons étudié l'efficacité du Mg-Al-HDL dans l'adsorption du Vert Malachite en milieu aqueux.

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avançons les conclusions suivantes :

- * La capacité d'adsorption du Vert Malachite augmente dans le même sens que la concentration initiale de la solution et le maximum d'élimination (98 %) n'est obtenue que lorsque la masse du Mg-Al-HDL atteint 0.02 g.

- * La capacité d'adsorption du Vert Malachite augmente avec l'augmentation du pH pour qu'elle devienne optimale à un pH égale à 7.

- * La cinétique d'adsorption du colorant, révèle un temps de pseudo- d'équilibre relativement court de l'ordre de 20 minutes pour le Mg-Al-HDL.

- * Les cinétiques expérimentales en fonction de la concentration initiale sont globalement bien décrites par le modèle de pseudo-ordre 2.

- * Le modèle de diffusion intra-particulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe. Seuls les domaines situés au début des courbes de cinétique montrent des variations linéaires avec $t^{1/2}$.

- * Les isothermes d'adsorption du colorant sur Mg-Al-HDL en fonction du pH sont de type S. La modélisation mathématique nous a permis de conclure que le modèle de Freundlich s'applique bien aux points expérimentaux par rapport à celui de Langmuir.

- [1] Girard P. Rapport de stage M1, "Synthèse et caractérisation de la takovite et de la reevesite". Laboratoire de Chimie-Physique pour l'Environnement, (2008).
- [2] Miyata S. "Anion-exchange properties of hydrotalcite like compounds". *Clays and Clays Minerals*, (1983), Vol 31, No. 4, 305-31 .
- [3] F. Canavi, F. Trifiro and A. Vaccari , *Catal. Today* , (1991) ,11 - 173.
- [4] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, *J. Phys Chem. Solids*, (1996), 57- 1043.
- [5] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug. A. De Roy and J. P. Besse. *Mat. Res. Bull.*, (1998), 33 -1835.
- [6] V. Rives and M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* (1999), 181 - 61.
- [7] C. S. Swamy, S. Kannan and S. Velu, in *Main Group Elements and Their Compounds*, Narosa Publishing House. (1996). New Delhi.
- [8] A. Vaccari, *Catal. Today.*(1998), 41 - 53.
- [9] Sato. T, Wakabayashi. T. and Shimada. M, *Ing.chem.Prod.Res.Dev*, 25, 89(1986).
- [10] Reichle.W, *chem.tech* . 58, 1986.
- [11] Mousty. C, Therias. S, Forano. C. and Besse J.P, *J.Electroanal.chem.* 374, 63 (1994).
- [12] de Roy. A, Besse J.P, and Bondot. P, *Mat;Res.Bull.* 20, 1091 (1985).
- [13] Syzuki. E, Okamoto. M. and Ono. Y, *chem.Lett.* 1487 (1989).
- [14] de Roy. A and Besse. J.P, *solid state ionics.* 35, 35 (1989).
- [15] Miyata. S, *Kagaku Gijutsushi Mol.* 15, 32 (1977).
- [16] Playle. A. C, Gunning. S. R and Lenwlllyn. A. F, *Pharma. Acta. Hel.*, 49, 298 (1974).
- [17] Anabuki H. and S. Myata, *Eur. Patent*, 611, 75 (1982).
- [18] A. De Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (1993), 311 -173.
- [19] B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am.Chem. Soc.*, (1960), 82 - 358.
- [20] A. Mendiboure and R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.* (1986), 23 - 819.
- [21] S. Carlino, *Solid State Ionics*, (1997), 98 - 73.

- [22] Ho Y.S., Mackay G. "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemical*. (34), (1999), 451-465.
- [23] Weber, W.J., Morris, J.C. , "Kinetics of adsorption of carbon from solutions". *J. Sanit, Eng, Div, Amer, Soc,Civ, Eng*, 89 ,(1963) , 31-63.
- [24] Freundlich .H, (1909), *Kapillarchemie*. Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany.
- [25] Hamdaoui O., Naffrechoux E. "Modiling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parametre models and equations allowing determination of thermodynamic parameters" *J. Hazard. Mater*. 147, (2007a), 381-394.
- [26] Langmuir I. "the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *J. American Chemical Society*. 40, (1918), 1361-1403.
- [27] Chafia Tiar. « Etude de 2,4,5 trichlorophenol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles de type Zn /Al ». *Intern Symposim on Hydrocarbon and Chemistry (ISHC)* . 2012.
- [28] Tahir .ans « les réactions d'alkylation des composes aromatiques par des halogénures aromatiques » .2007.
- [29] Adeline TATANGEO .et all. « Optimisation de la précipitation des métaux lourds (Zinc ; nickel chrome) en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes métalliques obtenues : Application aux effluents de traitement de surfaces ».2006.
- [30] Loïc PERRIN. et all. » Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant (CrVI) et validation comme MTD ». 2009.
- [31] Erwan GÉRAUD et all. « Élaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses ». 2006.
- [32] N. Benselka-Hadj Abdelkader .et all.Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* .2011
- [33] Yanwei Guo , et all; Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered Double hydroxide with memory effec. *Chemical Engineering Journal*;2013.
- [34] Yan-Ping Wei; ET ALL; Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide; *Applied Clay Science*.2002.
- [35] M. Ardanuy et J.I. Velasco ; Mg–Al Layered double hydroxide nanoparticles Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix. *Applied Clay Science*;2011
- [36] F. Canavi, F. Trifiro and A. Vaccari , *Catal. Today*, (1991), 11 - 173.

[37] J. M. Fernandez, M.A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives, J. Mater. Chem, (1998), 2507.

Liste des Figures et Tableaux

Figure I.1:	Représentation Schématique de la structure d'une phase de HDL.....	4
Figure I.2:	Représentation de la Structure schématique des HDL.....	4
Figure I.3:	Schémas montrant divers domaine d'application des HDL.....	7
Figure I.4:	méthodes usuelles de synthèse de HDL d'après Carlino et al.....	8
Figure I.5:	Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL.....	10
Figure II.1:	Spectre d'absorption dans le visible du vert Malachite.....	21
Figure II.2:	la Courbe d'étalonnage du vert Malachite à $\lambda_{max} = 618 \text{ nm}$	22
Figure III.1:	Schéma représenté le Spectre infrarouge (FTIR) de Mg-Al-HDL préparé.....	27
Figure III.2:	Détermination du point de charges nulles du Mg-Al-HDL.....	29
Figure III.3:	Représentation Schématique de la Distribution de taille des particules du Mg-Al-HDL.....	30
Figure III.4:	Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement de d'élimination.....	31
Figure III.5:	Effet du pH sur l'adsorption du vert malachite par Mg-Al-HDL.....	32
Figure III.6:	Cinétique d'adsorption du vert malachite sur Mg-Al-HDL.....	33
Figure III.7:	Cinétiques d'adsorption du vert malachite sur Mg-Al-HDL pour différentes concentrations initiales à pH = 6.....	34
Figure III.8:	Modélisation des cinétiques d'adsorption de la verte malachite sur Mg- Al-HDL pour différentes concentrations initial (A) : Modèle d'ordre 1 ; (B) : Modèle d'ordre 2.....	35
Figure III.9:	Modélisation des cinétiques d'adsorption de la verte malachite sur Mg- Al-HDL pour différentes concentrations initiales par l'emploi du modèle de diffusion intraparticulaire.....	37
Figure III.10:	Isothermes expérimentales d'adsorptions de verte malachite sur Mg- Al-HDL pour différentes pH.....	38
Figure III.11:	Modélisation des isothermes d'adsorption de verte malachite sur Mg- Al-HDL pour différentes pH par l'emploi du modèle de Freundlich et Langmuir.....	40
Tableau I.1:	Quelques résultats de travaux sur l'application les hydroxydes doubles lamellaires dans l'adsorption.....	15 16

Tableau II.1:	Propriétés de colorant utilisé (vert malachite).....	20
Tableau II.2:	Condition expérimentales utilisé dans L'effet de masse.....	22
Tableau II.3:	Conditions expérimentales utilisées pour l'effet de pH.....	23
Tableau II.4:	Conditions expérimentales utilisées dans la cinétique d'élimination du (VM).....	24
Tableau II.5:	Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la concentration initiale.....	24
Tableau II.6:	Conditions expérimentales utilisé pour l'établissement des isothermes...	25
Tableau III.1:	Densité et taux d'humidité du Mg-Al-HDL	29
Tableau III.2:	Paramètres obtenus par emplois des modèles d'ordre 1 et 2 pour différentes concentrations.....	36
Tableau III.3:	Coefficients de diffusion intraparticulaire du colorant en fonction de la concentration initiale du colorant.....	38
Tableau III.4:	Paramètres caractéristiques des modèles de Langmuir et Freundlich.....	40

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

HDL	hydroxyde double lamellaire.
DRX	Diffraction des rayons X.
MEB	Microscopie électrique à balayage.
IRFT	Infra Rouge à transformée de Fourier.
RMN	Résonance magnétique nucléaire.
L	La substitution partielle des cations trivalents.
M	La substitution partielle des cations divalents.
X ⁿ⁻	La neutralité électrique globale des espèces anioniques.
M ^{II} et M ^{III}	Métaux divalents et trivalents.
T	Taux d'humidité.
PZC	Point de zéro charge.
VM	Vert malachite.
%	Pourcentage.
M	La masse molaire.
S	la solubilité.
λ_{\max}	la longueur d'onde du maximum.
V	volume de la solution vert malachite en (L).
M	la masse de HDL en g.
R	le rendement.
C ₀	la concentration initiale de la solution de vert malachite.
°C	Degrés Celsius
cpm	coups par minute pendant

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

CHAPITRE I

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II

**MATERIELE ET
METHODE**

CHAPITRE III

**RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS**

CONCLUSION

GÉNÉRALE

RÉFÉRENCE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1- Introduction :

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des minéraux lamellaires dont la charge structurale est portée par des feuillets plans. Cette charge est compensée par des « contre-ions » placés entre les feuillets. Contrairement aux argiles cationiques (saponites ...), aux silices lamellaires (magadiite, kenyaite...), la charge portée par le feuillet est positive et est compensée par un anion hydraté. Pour cette raison, les HDL sont aussi appelés argiles anioniques. ... [1].

Les phases HDL sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. On retrouve toute fois régulièrement la phase HDL à base de fer ferreux et ferrique appelé « rouilles vertes » dans certains sols hydromorphes. Les HDL sont très facilement synthétisables en laboratoire, et leurs propriétés les rendent très intéressantes pour un certain nombre d'activités : elles sont utilisées comme échangeurs anioniques en raison de leurs capacités d'échange importantes, en catalyse, dans le traitement des eaux, en pharmacie.... [2]

I.2- Généralités sur l'hydroxyde double lamellaire :

Les HDL font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leur propriétés magnétique et électrochimique, leur utilisation en catalyse hétérogène [3]. C'est pourquoi un effort de recherche se développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouvelle méthode de préparation.

I.2.1- Description structurale :

Les HDL s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4H_2O$, dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacés par des cation aluminium trivalents la formule générale d'un HDL est donc :

$$[M^{II}_{1-y}L_y^{III}(OH)_2]^{y+}[X^n]_{y/n} \cdot [H_2O]_z.$$

La structure constitué d'un empilement de feuillet de type brucite (M.L)(OH)₆ à arrêts communes, comme le montre les figures (I.1 et I.2), la substitution partielle des cation trivalent L aux cations divalents M génère un excès de charge positive

sur les feuillets, la densité de charge étant proportionnelle au rapport $x = \frac{n(\text{MIII})}{n(\text{MIII} + \text{MII})}$, afin d'assurer la neutralité électrique globale des espèces anionique (X^{n-}) sont alors intercalées dans l'espace inter feuillet conjointement à des molécules d'eau, la cohésion de la structure résulte, d'une part des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaison hydrogène s'établissant entre la molécule d'eau, les anions interlamellaires hydroxyde des feuillets.

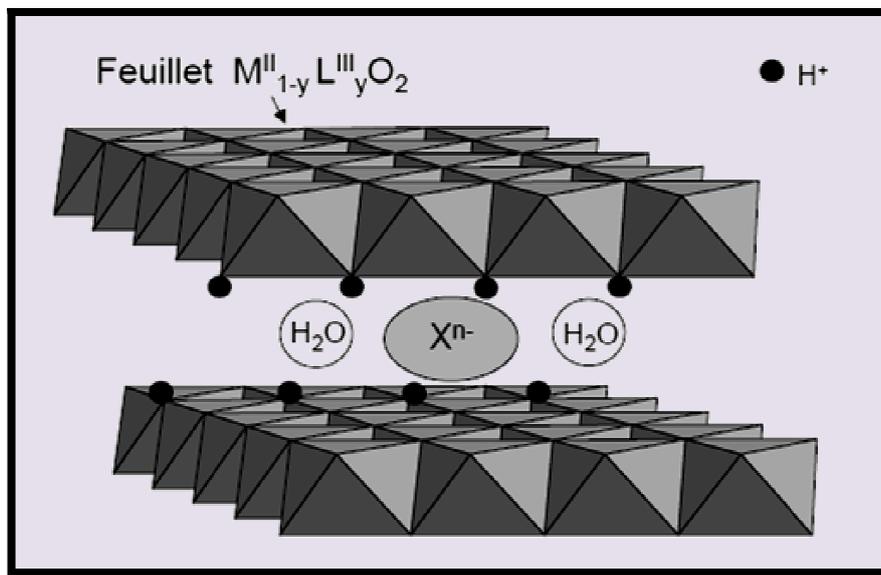


Figure I.1 : Représentation Schématique de la structure d'une phase de HDL.

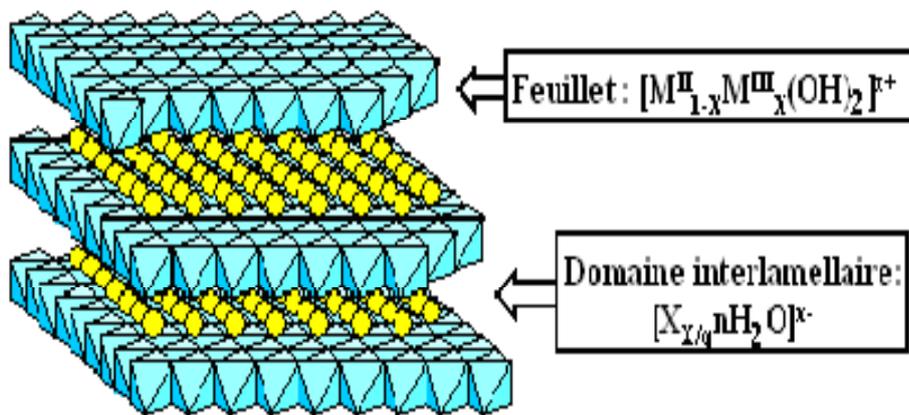


Figure I.2 : Représentation de la Structure schématique des HDL

I.2.1.1- Feuillet de nature M^{II} et M^{III} :

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDL.

Dans le cas des hydrotalcites naturelles cependant, d'autres métaux peuvent être associés.

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

Métaux trivalent : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ca^{3+} .

I.2.1.2- Espèce interfeuille :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuille ceci est principalement dû au fait que les anions ne se présente pas un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau : on peut donc dire que, généralement l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné, Néanmoins dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [4, 5].

L'espace interlamellaire est définis par la nature des anions qui le constituent a priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions, cependant il faut que :
Ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires et qu'il y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espace interfeuille [6] :

anions simples : OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- .

halocomplexes: $(NiCl_4^-)$, $(CoCl_4^-)$, $(IrCl_6^-)$

cyamocomplexe : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[CoCl_4]$, $[Mo(Cr)_6]^{2-}$.

Oxocomplexe : $[MoO_2(O_2CC(S)ph_2)_2]^{2-}$.

légnands macrocyclique : métalloporphyrines, métallophthalocyanines.....

Oxométallates : chromate, vandate, molybdates.....

anions organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique ou acrylate et polyacrylate, sulfonate

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15Å, et les espèces organiques, l'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets.

I.3- Application d'hydroxyde double lamellaire :

I.3.1- En catalyse :

Les composés utilisés en catalyse sont issues des HDL ils possèdent les propriétés suivantes [7] :

- Basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.
- Non stœchiométrie des phase spinelles obtenues après un traitement thermique de la phase HDL de départ, cette non stœchiométrie est due à un excès d'anions par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle $M^{II}L^{III}_2O_4$.
- Formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifique élevée ils sont également stables en traitement thermique.
- Effet mémoire que permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des aqueux contenant les anions à intercaler.

Les HDL, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles et probablement d'autre encore dans le future, dans des domaines encore inexplorés comme le montre la figure I.3 [3, 8].

Catalyse basique : (anionique ou cationique) elle intervient dans les réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de β -propiolactone, elle est également utile pour la condensation d'aldols.

Catalyse redox : elle intervient pour le reformage des hydrocarbures, le recours aux HDL intervient aussi pour l'hydrogénation du nitrobenzène, la réaction de méthanation du CO (à partir d' HDL à base de Nickel), la synthèse de méthanol en basse et haute pression, aussi que pour la réaction de Fisher-Tropsch et les réactions d'oxydations.

Supports de catalyseurs : les HDL sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type ZIEGLER– NATTA.

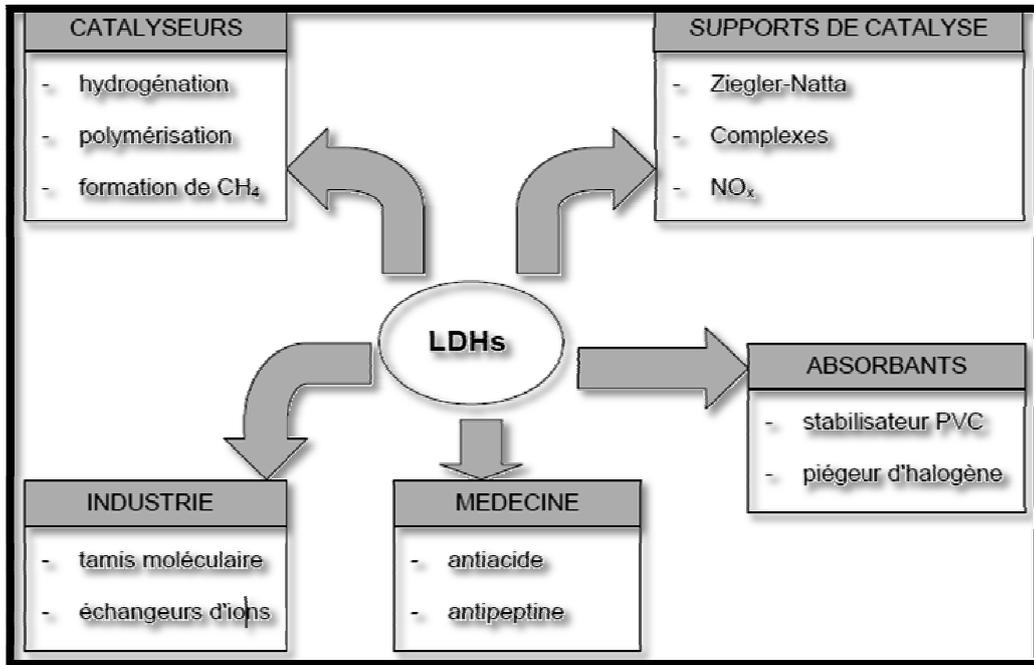


Figure I.3 : Divers domaines d'applications des HDL [8].

I.3.2- Echangeurs anionique et adsorbants

De par leurs propriétés de surface et d'échange anionique, les HDL sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux polluées. L'immobilisation de molécules organiques, inorganiques [9] voire même radioactives [10], est envisageable par adsorption ou bien incorporation.

I.3.3- Electrolytes, conducteurs protoniques

Ces matériaux s'avèrent électro-chimiquement actifs, notamment dans le domaine des électrodes modifiées [11]. Ils ont également montré des performances en conduction ionique [12, 13]. La conductivité ionique est attribuée d'une part aux échanges protoniques entre les feuilletts hydroxylés et les molécules d'eau Interlamellaires et d'autre part, à la mobilité des anions dans cet espace [14].

I.3.4- Applications médicales

Les hydrotalcites [Mg-Al-CO₃] sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère Gastrique [15 ,16]. Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [17].

I.4- Méthodes de synthèse des HDL :

La synthèse des HDL, résumée sur la figure I.4, présente trois méthodes. Les plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique, celle dite de reconstruction est moins courante.

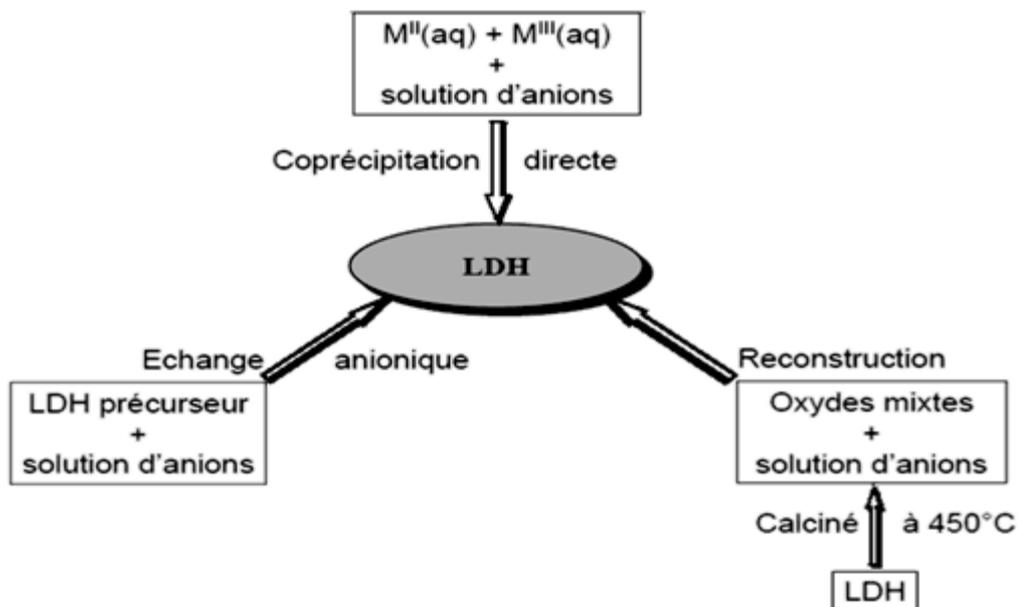


Figure I .4 : Méthodes usuelles de synthèse de HDL d'après Carlino et al [6].

I.4.1- Coprécipitation Directe :

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL, elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalent et trivalent par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondant pris en proportion adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante de 10 : une

addition lente de réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [18]. La précipitation se fait sous atmosphère exempte de CO_2 , afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés, cependant, certains HDL ne peuvent être obtenus par coprécipitation : cela est du notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution [19], la préparation se fait alors par d'autres voies, telles que celle de l'échange anionique.

I.4.2- Echange Anionique :

On utilise ici une des principales propriétés des HDL, la réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est à dire que la structure iono-covalente des feuilles est conservée alors que les liaisons plus faibles anions, feuillets sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonates, des chlorures ou des nitrates en suspension dans une solution avec un pH souhaité, en maintenant une agitation et il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air. Les anions carbonates s'intercalent préférentiellement [20].

I.4.3- Reconstruction :

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxyde mixte, si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il faut être remplacé par un autre anion, on parle alors de façon abusive de "l'effet mémoire" des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 se recombinent pour former une nouvelle phase HDL, tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination.

Pour la phase MgAl-CO_3 , Carliono et al en 2003 [21] préconise une calcination lente de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate qui conduirait après la reconstruction à une phase faiblement cristallin.

I.5- Méthodes usuelles de caractérisations des HDL :

Dans le cas des composés HDL, diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées, ils sont illustrés sur la figure I.5. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace interlamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux [20].

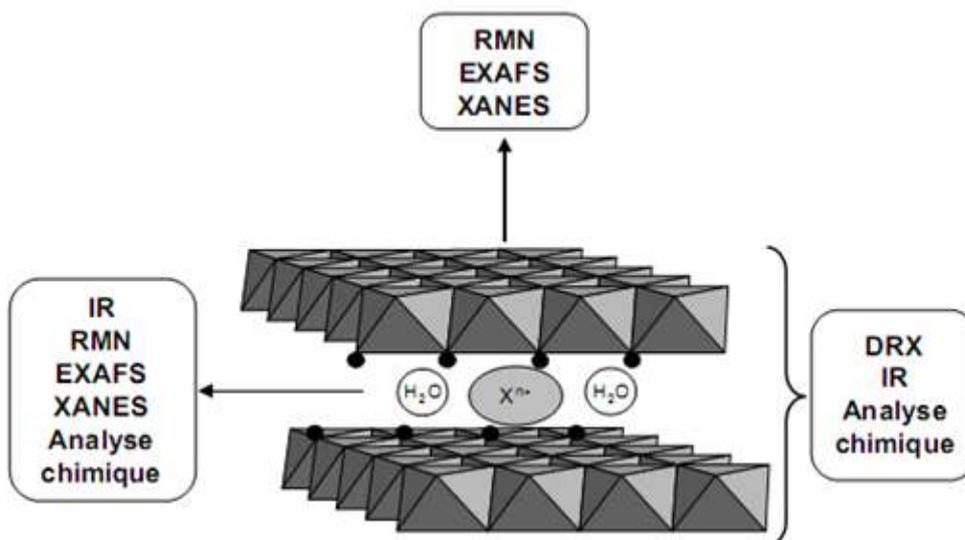


Figure I.5 : Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL [11]

I.5.1- Diffraction des rayons X :

Cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace, interfeuillet. Néanmoins, ces matériaux étant la plupart du temps faiblement cristallisés, les pics de diffraction sont larges et asymétriques, et ne permettent pas une indexation des diagrammes.

I.5.2- Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une autre technique assez couramment utilisée. Elle permet d'obtenir des informations sur la texture des grains, celle-ci étant importante en vue d'application comme matériaux en catalyse.

I.5.3- Spectroscopie infrarouge :

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Ces dernières sont visibles via les petites variations de nombre d'onde entre l'anion libre et l'anion dans l'espace interfeuille. De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonates indésirables, via la bande de vibration caractéristique $\nu_3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1}

I.5.4- Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Dans la littérature, cette technique est décrite comme permettant de caractériser l'environnement des métaux constituant les feuillets. Elle peut être également utilisée pour caractériser l'espèce intercalée, spécialement lorsque celle-ci est organique, à l'aide de la RMN du ^{13}C . De manière générale, peu de modifications du spectre de RMN sont observées entre l'anion libre et l'anion intercalé. Toutefois, cette technique s'est avérée excellente pour caractériser les phénomènes couplés de polycondensation / greffage mis en jeu lors de l'obtention des HDL ou lors de traitements thermiques.

I.6- Différents modèles d'adsorption

I.6.1- Modélisation des cinétiques

I.6.1.1- Modèle de pseudo premier ordre

Connu sous le nom de modèle cinétique de pseudo premier ordre, l'équation I.1 de Lagergren s'écrit :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{Eq. I.1}$$

La forme linéaire : $\text{Ln}(Q_e - Q_t) = \text{Ln}(Q_e) - k_1 t$

Où :

Q_e (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

Q_t (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t.

k_1 (temps⁻¹) : constante de vitesse

I.6.1.2- Modèle de pseudo second ordre

Le modèle de HO et Mckay en 1999 [22], est un modèle cinétique de pseudo second ordre. Il est défini par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad \text{Eq I.2}$$

La forme linéaire :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad \text{Eq I.3}$$

Q_e (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

Q_t (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t.

K_2 (l/mg.temps) : constante de vitesse

I.6.1.3- Modèle de diffusion intraparticulaire

Weber et al. [23], ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t.

$$Q_t = K_d . t^{1/2} \quad \text{Eq I.4}$$

k_d est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

I.6.2- Modèles d'isothermes :

Plusieurs modèles classiques utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption de gaz sur des solides ont été proposés, et leur validité a été vérifiée dans le cas du système solide liquide décrivant ainsi la relation entre la masse de l'adsorbât fixé à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Nous présenterons ci dessous les équations les plus utilisées pour décrire l'adsorption des substances organiques, celle de Langmuir et de Freundlich.

I.6.2.1- Modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [24]. Ces sites ainsi que leur densité obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- Adsorption de nature physique en sites localisés,
- Interactions possibles entre les molécules adsorbées,
- Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est décrite selon l'équation suivante:

$$Q_e = K C_e^{1/n} \quad \text{Eq I.5}$$

Le coefficient K donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que $1/n$ est relié à l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles valeurs de $1/n$ ($0,1 < 1/n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < 1/n < 1$) ou faible ($1/n > 1$) [25].

I.6.2.2- Modèle de Langmuir

Tout comme le modèle de Freundlich, il s'agit d'un modèle prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses

d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté sur la surface de l'adsorbant [26].

Ce modèle repose sur certaines hypothèses qui sont les suivantes :

- Adsorption d'une seule molécule de soluté par site localisé,
- Adsorption de soluté en couche monomoléculaire,
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites,
- Absence d'interaction à la surface entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre, le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq I.6}$$

où

Q_m représente la capacité maximale d'adsorption et K_L correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption.

I.7- Quelques résultats de travaux sur l'application des HDL sur l'adsorption :

Tableau I.1 : Quelques résultats de travaux sur l'application des hydroxydes doubles lamellaires dans l'adsorption

Suppures adsorbant	Polluant	Q max (mg/g)	T (C°)	PH	S (m ² /g)	Réf.
Zn/Al-CO ₃ -HDL	Etude de 2,4,5 trichlorophenol	45.5	/	/	78.8 à 31.7	[27]
Mg/Fe-HDL Mg/Cr-HDL Mg/Al -HDL	réactions d'alkylation des composés aromatiques par des halogénures aromatiques	/	/	/	100-300	[28]
Mg/Al-HDL Zn/Al-HDL Ni/Al-HDL	les métaux lourds (Zinc ; nickel chrome)	/	/	/	20 à 85	[29]
Zn/Ni/Al-HDL	polluant (CrVI)	/	/	/	85	[30]
Mg/Fe-HDL Mg/Fe-HDLC	Orange G from aqueous solution	76.4 et 378.8	/	/	/	[31]
Mg/Fe-HDL Sur	acid brown 14	38.41	/	/	35.4	[32]
Mg/Al- CO ₃ HDL	Treatment of dye wastewater by in situ hybridization	44 Et 1064	/	/		[33]
Mg/Al-CO ₃ -HDL	dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid)	/	/	/	85	[34]

Mg/Al-CO ₃ -HDL	nanoparticles Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix	/	/	/	80	[35]
----------------------------	--	---	---	---	----	------

II.1- Procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL)

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus utilisée est la méthode de co-précipitation. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse. Le premier élément doit être divalent $M(II)$ et le second un élément trivalent $M(III)$, il faut d'abord choisir le rapport molaire (X) entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final.

Protocole expérimentale

Le solide Mg-Al-HDL a été préparé par la méthode de co-précipitation à pH constant ($pH \approx 10$) [10], qui consiste à mélanger deux solutions :

- **Une solution (A)** : contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent $M(II)$ ($(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($M=Mg$)) et de sels de Chlorure d'un métal trivalent $M(III)$ ($(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ ($M=Al$)), définie par un rapport molaire égal à 2.
- **Une solution (B)** : contenant de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxydes de sodium ($NaOH$).

Le mélange des deux solutions est préparé, en titrant 50 ml d'une solution (A) par 50 ml d'une solution (B) à l'aide d'une burette à température ambiante sous une forte agitation. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à $60^\circ C$ pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau bidistillée jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide (NO_3^- , Na^+ , etc..) puis sécher à l'étuve à ($70^\circ C$) durant une nuit. Le produit obtenu est sous forme d'un solide fritté, est broyé à l'aide d'un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine blanche. Par la suite, le solide est calciné dans un four à température ($T = 600^\circ C$) avec une entrée d'air, pendant quatre heures, et une montée en température de $5^\circ C/min$.

II.2- Méthodes et techniques de caractérisations

II.2.1- Taux d'humidité

Un échantillon de Mg-Al-HDL de masse (m) est pesé et mis dans l'étuve à 105 °C jusqu'à l'obtention de masse constante. La teneur en humidité est calculée par la formule suivante :

$$T\% = (m_0 - m_f) \times \frac{100}{m_0} \quad \text{Eq II.1}$$

Où,

m_0 : masse initiale de Mg-Al-HDL en poudre (g).

m_f : masse finale de Mg-Al-HDL en (g).

II.2.2- Etude granulométrique

L'étude granulométrique a pour but la détermination des différentes tailles des particules d'une substance solide.

La distribution granulométrique des particules de Mg-Al-HDL a été déterminée en utilisant une tamiseuse électrique. Cette dernière est composée d'une série de tamis d'un granulat et emboîtés les un sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas.

La technique de la granulométrie tamiseur est basée sur le principe de vibration. En générale, cette technique permet d'étudier la granulométrie des particules dont la taille est comprise entre 32 et 100 μm plus le fond des tamis.

Le principe consiste à versé une masse ($m = 5$ g) de Mg-Al-HDL en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique pendant 20 minutes. Le refus du tamis ayant la plus grande maille est pesé. Soit m_1 la masse de ce refus. Le refus du tamis immédiatement inférieur est pesé avec le refus précédent. Soit m_2 la masse du deuxième refus. Cette opération est poursuivie pour tous les tamis pris dans l'ordre des ouvertures décroissantes. Ainsi le tamisât présent sur le fond de la colonne du tamis est également pesé. Sans oublier de broser le tamis avec un pinceau pour amasser les

grains bloqués dans les ouvertures des tamis. Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe fraction cumulée (%) en fonction de la taille des particules (μm) selon la relation suivante:

$$\text{Fraction cumulée (\%)} = f(\text{Taille des particules } (\mu\text{m}))$$

II.2.3- Etude de Mg-Al-HDL par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse spectroscopique effectuée par IRTF a été réalisée à l'aide d'un spectromètre (SHIMADZU, série : FTIR-8900) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

L'échantillon initialement séché à 105 °C pendant 48 heures est finement broyé et conditionné sous forme de dispersion dans des pastilles transparentes de KBr ultra pure (rapport KBr/solide de 1-2 % en poids).

II.2.4- Point de zéro charge (pH_{PZC})

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05g du Mg-Al-HDL. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 48 heures.

II.2.5- Mesure de la Densité

La mesure de la densité réelle de Mg-Al-HDL en poudre été réalisée par la méthode de déplacement volumétrique. La méthode de déplacement volumétrique consiste à peser une quantité (m) de Mg-Al-HDL et placer dans une éprouvette graduée de volume d'eau mesuré. L'augmentation du volume après l'ajout de Mg-Al-HDL a été mesurée, et la densité a été calculée à partir de la masse et le volume.

II.3- Application à l'adsorption du Vert Malachite en système discontinu

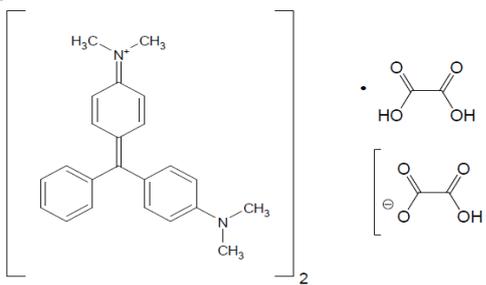
II.3.1- Choix du micropolluant

Pour évaluer l'efficacité de l'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL), dans le traitement des eaux usées, le Vert Malachite a été choisi comme micropolluant organique modèle.

Les études ont été réalisées, en régime discontinu. Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries de textiles algériennes.

Les principales caractéristiques de ce colorant ainsi que sa formule semi développées sont regroupées dans le tableau II.1 ci-dessous :

Tableau II.1: Propriétés de colorant utilisé (Vert Malachite)

Code	Structure moléculaire	λ_{\max} (nm)	M g.mol ⁻¹	S (g/l)	pKa
Vert Malachite (VM)		618	420	7	12.5

II.3.2- Méthode de dosage

Toutes les solutions du VM sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 0.5 g.l⁻¹, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH.

Le Vert Malachite est dosé par spectrophotomètre UV visible (SHIMADZU-1700) à la longueur d'onde appropriée λ_{\max} . En effet, le traçage des spectres d'absorption entre 200 et 800 nm permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption du Vert Malachite (618 nm) (figure II.1).

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leur prélèvement afin d'éviter toute dégradation éventuelle des colorants.

Nous avons établi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en Vert Malachite (VM) (figure II.2).

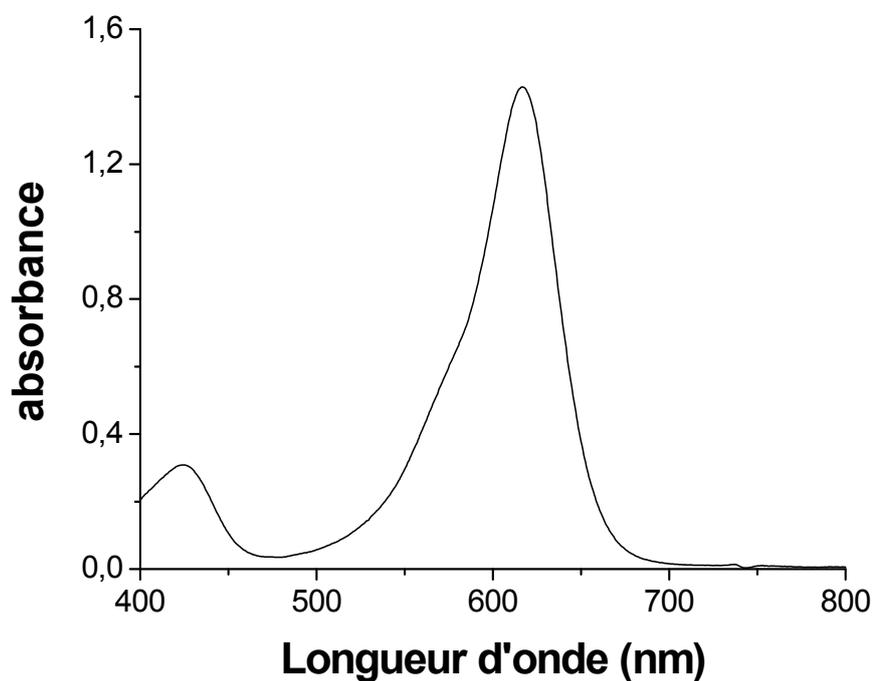


Figure II.1 : Spectre d'absorption dans le visible du Vert Malachite

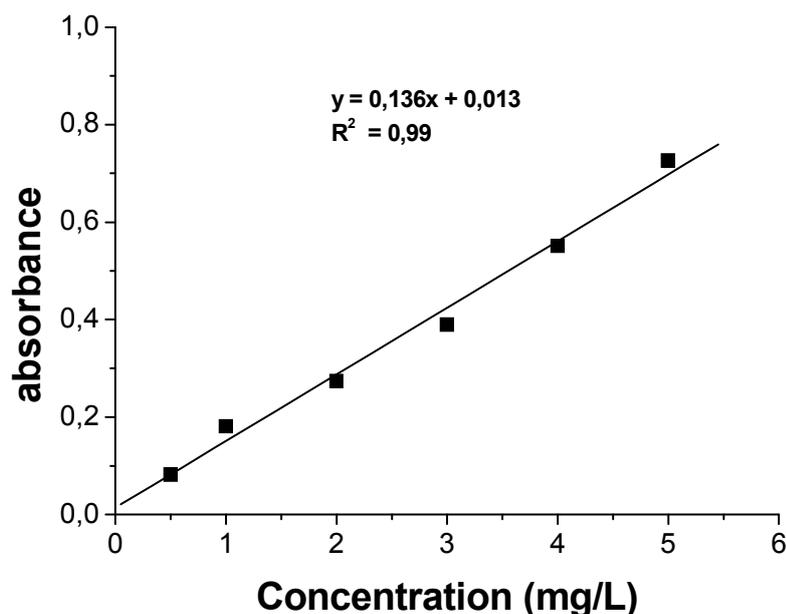


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du Vert Malachite à $\lambda_{\max} = 618 \text{ nm}$

II.3.3- Effet de masse sur la capacité d'adsorption

Des masses variant de 0.001 à 0.8 g d'hydroxyde double lamellaire auxquelles sont mélangées avec des mêmes volumes de (V) de la solution du colorant de concentration initiale fixe (C_0) dans des flacons de 250 ml, fermés à bouchant et couvert du papier d'aluminium. L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante et à des agitations de 200 cpm, sur une table oscillante B. Braun. Meisangen AG, type : 850 pendant un temps de contact de 24 h. Les filtrats des différentes solutions utilisés sont analysés par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde (λ_{\max}).

Les conditions expérimentales utilisés dans l'effet de masse sur la capacité d'adsorption sont regroupés sur le tableau II.2 suivant.

Tableau II .2: Conditions expérimentales utilisées sur l'effet de masse.

C_0 (mg/L)	10
pH	6
Température (°C)	25
Masse varie de Mg /AL HDL (g)	0.001 à 0.8
Volume de la solution (ml)	100
Temps (h)	24

Les différents résultats obtenus ont été exprimé sous forme de courbes capacité d'adsorption en fonction de la masse selon la relation suivante :

$$Q_e = f(m)$$

II.3.4- Effet du pH sur la capacité d'adsorption

Dans un premier temps, les expériences d'adsorptions du colorant sont effectuées au pH initial des équilibre de Mg /Al HDL. Dans un second temps, l'influence du pH de la solution sur l'adsorption du colorant est réalisée en faisant varier le pH de (2 à 12).

L'ajustement du pH est effectué goutte à goutte en ajoutant soit quelques gouttes de solutions d'acide chlorhydrique (0.1N) ou d'hydroxyde de sodium (0.1N).

Les conditions opératoires adoptées dans cette partie de notre étude sont résumées dans le tableau II.3 ci-dessous :

Tableau II .3: Conditions expérimentales utilisées sur l'effet du pH.

C ₀ (mg/L)	10
pH varie	2 à 12
Température (°C)	25
Masse de Mg /AL HDL (g)	0.02
Volume de la solution (ml)	100
Temps (h)	24

Les différents résultats obtenus ont été exprimé sous forme de courbes de capacité d'adsorption en fonction du pH selon la relation suivante :

$$Q_e = f(\text{pH})$$

II.3.5- Étude cinétique

II.3.5.1- Influence du temps de contact

Le principe consiste à préparer plusieurs flacons en verre de 250 ml fermés à bouchons, contenant tous des mêmes masses (m) d'HDL auxquelles sont ajoutés

séparément les mêmes volumes de (V) de la solution polluante de concentration initiale fixe (C_0). L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante et à des agitations de 200 cpm, sur une table oscillante B. Braun Meisinger AG, type : 850 (Fig. II.3). Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24 heures de contact. Après filtration, les solutions du colorant basique VM sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde appropriée (λ_{max}). Les conditions expérimentales utilisées pour l'étude cinétique de décoloration du colorant sont regroupées dans le tableau II.4 suivant :

Tableau II.4 : Conditions expérimentales utilisées dans la cinétique d'élimination du (VM)

C_0 (mg/L)	10
pH	6
Température (°C)	25
Masse de Mg /AL HDL (g)	0.02
Volume de la solution (ml)	100
Temps (h)	0 à 24

La cinétique d'adsorption du colorant considérée, est obtenue en traçant la courbe :

$$Q_t = f(t)$$

Q_t : Quantité de colorant à l'instant t par unité de masse de solide (en mg/g)

II.3.5.2- Effet de la concentration initiale

La cinétique d'adsorption du colorant sur Mg/Al HDL est réalisée en faisant varier la concentration initiale à pH initiale et à température ambiante. Les conditions opératoires sont données dans le tableau II.5 suivant :

Tableau II .5 : Conditions opératoires utilisées pour l'influence de la concentration initiale.

C_0 (mg/l)	10, 25 et 50
pH	6
Température (°C)	25
Masse de Mg /AL HDL (g)	0.02
Volume de la solution (ml)	100
Temps (h)	24

La cinétique d'adsorption du colorant considéré, est obtenue en traçant la courbe :

$$Q_t = f(C_0, t)$$

II.3.6- Etude des isothermes adsorptions

Des masses de Mg /Al HDL variant de 0.001 à 0.8 g sont mélangées avec des mêmes volumes de la solution de Vert Malachite (V, C₀) dans des flacons fermés à bouchons et couverts de papier en Aluminium.

Ceux-ci sont placés sur un agitateur à oscillations horizontale fonctionnent avec une vitesse d'agitation 200 cpm pendant un temps de contact moyenne pendant 24 h. Ce dernier est jugé suffisant pour que l'équilibre adsorbant – adsorbat soit supposé déjà atteint. Les filtrats des différentes solutions sont analysées dans les mêmes conditions par spectrophotométrie UV-Visible à la même longueur d'onde (λ_{max} = 618 nm).

Les conditions opératoires utilisées pour l'établissement des isothermes sont résumés dans le tableau II.6 suivant :

Tableau II .6: Conditions expérimentales utilisé pour l'établissement des isothermes

C ₀ (mg/L)	10
pH	3 ,6 et 10
Température (°C)	25
Masse de Mg /AL HDL (g)	0.001 à 0.8
Volume de la solution (ml)	100
Temps (h)	24

Les isothermes d'adsorption du colorant utilisé ont été établi à différents pH, en traçant les courbes :

$$Q_e = f(C_e, \text{pH})$$

II.4- Calcul des quantités adsorbées

La quantité de produit adsorbée, exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{\frac{V}{m}}$$

Eq II.2

$$Q_t = \frac{C_0 - C}{\frac{V}{m}}$$

Eq II.3

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e : Quantité de micropolluant à l'équilibre par unité de masse de solide (en mg.g^{-1})

Q_t : Quantité de micropolluant à l'instant t par unité de masse de solide (en mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale (mg.l^{-1})

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg.l^{-1})

C : Concentration à l'instant t (mg.l^{-1})

V : Volume de l'adsorbat (l)

m : Masse de l'adsorbant (g)

III.1- Caractérisation de la phase Mg-Al-HDL

L'hydroxyde double lamellaire (Mg-AL-HDL) a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), détermination de PH_{PZC} , taux d'humidité, la densité et l'analyse granulométrique.

III.1.1- Résultat de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IFTR) d'adsorption d'HDL à base de Magnésium et à base de l'Aluminium :

Le spectre infra rouge (figure III.1) montre les différentes bandes d'absorption caractéristiques enregistrées entre 4000 et 400 cm^{-1} du Mg -Al-HDL préparé.

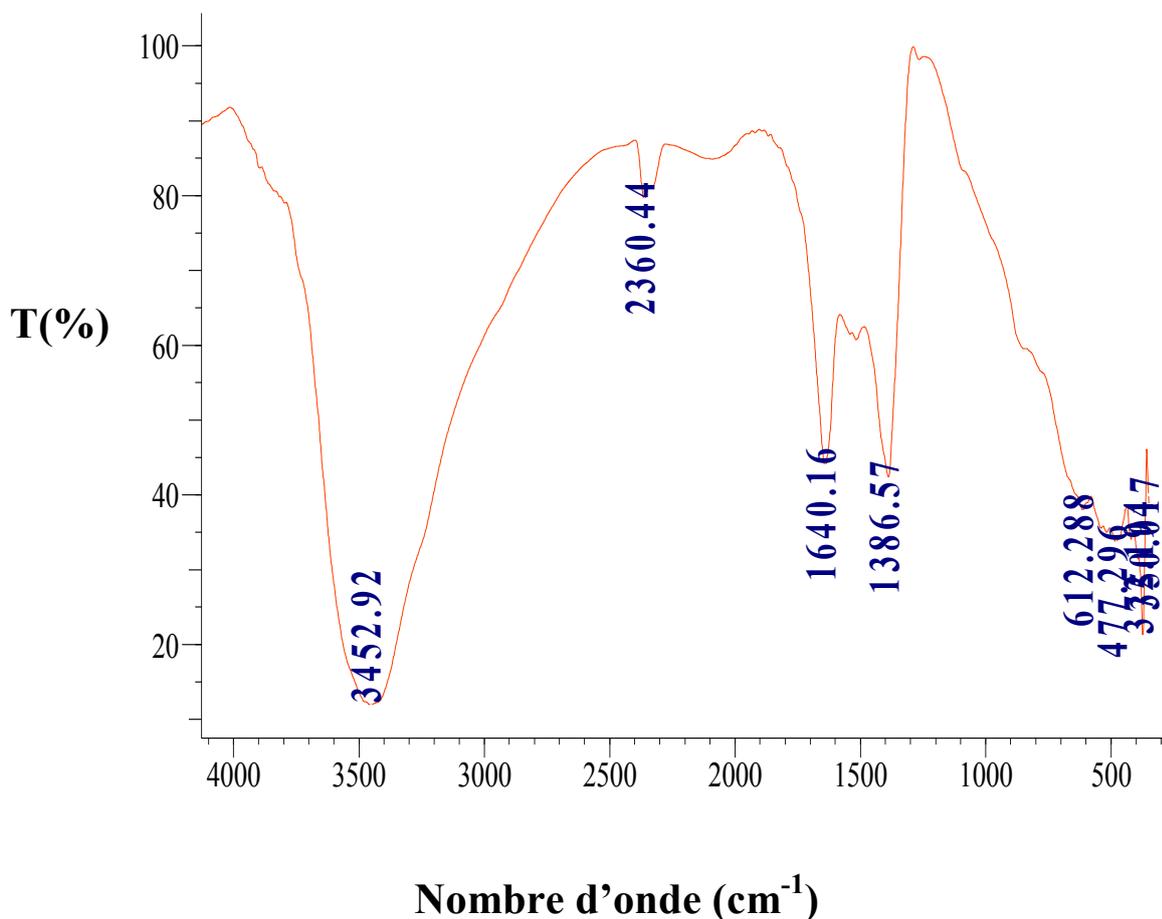


Figure III.1 : Spectre infrarouge (FTIR) de Mg-Al-HDL préparé.

L'examen du spectre fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

- ✓ Une large bande aux environs de 3452.92 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxydes lamellaires liés aux différents métaux et ou et / ou d'une molécule d'eau adsorbée physiquement [37].
- ✓ Une bande de vibration observée au voisinage de 1640.16 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules OH [36, 37].
- ✓ Une bande de vibration observée au voisinage de 1386.57 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires (CO_3^{2-}) [36, 37].
- ✓ Aux bas nombre d'onde ($<800 \text{ cm}^{-1}$) se manifestent les vibrations propres au feuillet ou vibrations de réseau, nous distinguons les vibrations de valence entre le métal et les atomes d'oxygène, 612 cm^{-1} , 477.29 et 377 cm^{-1} , ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène à 360 cm^{-1} .

III.1.2- Point de zéro charge pH_{PZC}

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

Sur la figure III.2, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition du Mg-Al-HDL) en fonction du pH initial ajusté.

L'examen de cette courbe indique clairement que le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout du Mg-Al-HDL correspond au pH_{PZC} de notre matériau. Il est de 11.8, ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 11.8 la surface est chargée positivement.

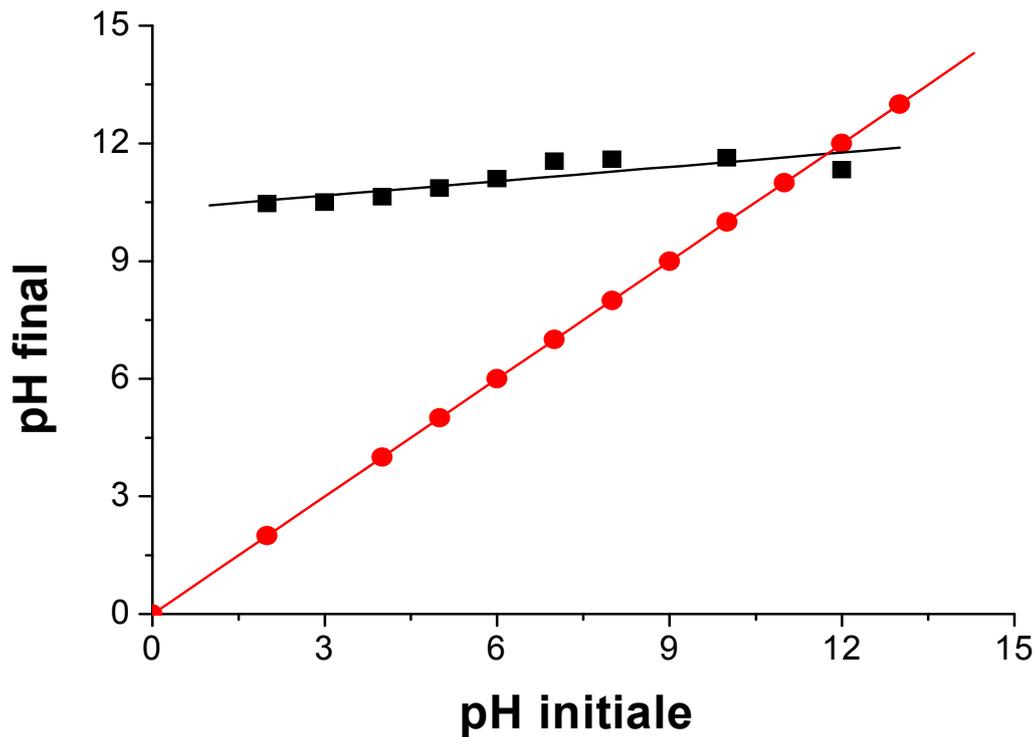


Figure III.2 : Détermination du point de charges nulles du Mg-Al-HDL.

III.1.3- Densité et taux d'humidité

La densité et le taux d'humidité du Mg-Al-HDL étudié sont indiqués dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Densité et taux d'humidité du Mg-Al-HDL

	d (g/cm ³)	H (%)
Mg-Al-HDL	2	8

III.1.4- Analyse granulométrique

Les différentes granulométriques de Mg-Al-HDL est déterminée par l'utilisation d'un certains nombre de tamis de dimensions de mailles différentes. Les résultats obtenus indiqués sur la Figure III.3 ci-dessous montrent bien qu'il s'agit d'une poudre fine ayant une distribution de taille des particules comprise entre 32 et 100 μm . Le diamètre moyen des particules de Mg-Al-HDL est 85 μm .

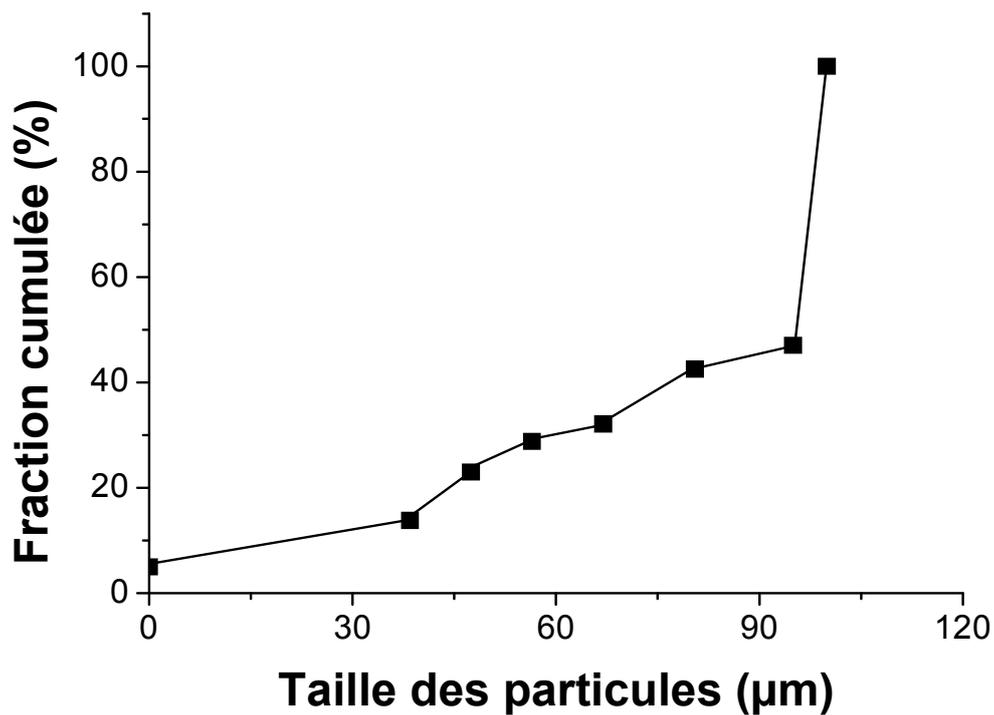


Figure III.3: Distribution de taille des particules du Mg-Al-HDL

III.2- Résultats l'application de l'hydroxyde double lamellaire en réacteur discontinu

III.2.1- Effet de masse d'adsorbant sur le rendement d'élimination

Sur la figure III.4, nous avons représenté les variations des rendements d'élimination (%) du Vert Malachite sur Mg-Al-HDL en fonction de la masse (g).

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination du colorant augmentent avec l'augmentation de la masse. En effet, le rendement d'élimination augmente de 90 à 98 (%) lorsque la masse varie de 0.001 à 0.12, suivis par une stabilisation du rendement d'élimination. Et enfin, le maximum d'élimination (98%) n'est obtenu que lorsque la masse du Mg-Al-HDL atteint 0.02 g. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles est d'autant plus important que la masse soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité du colorant.

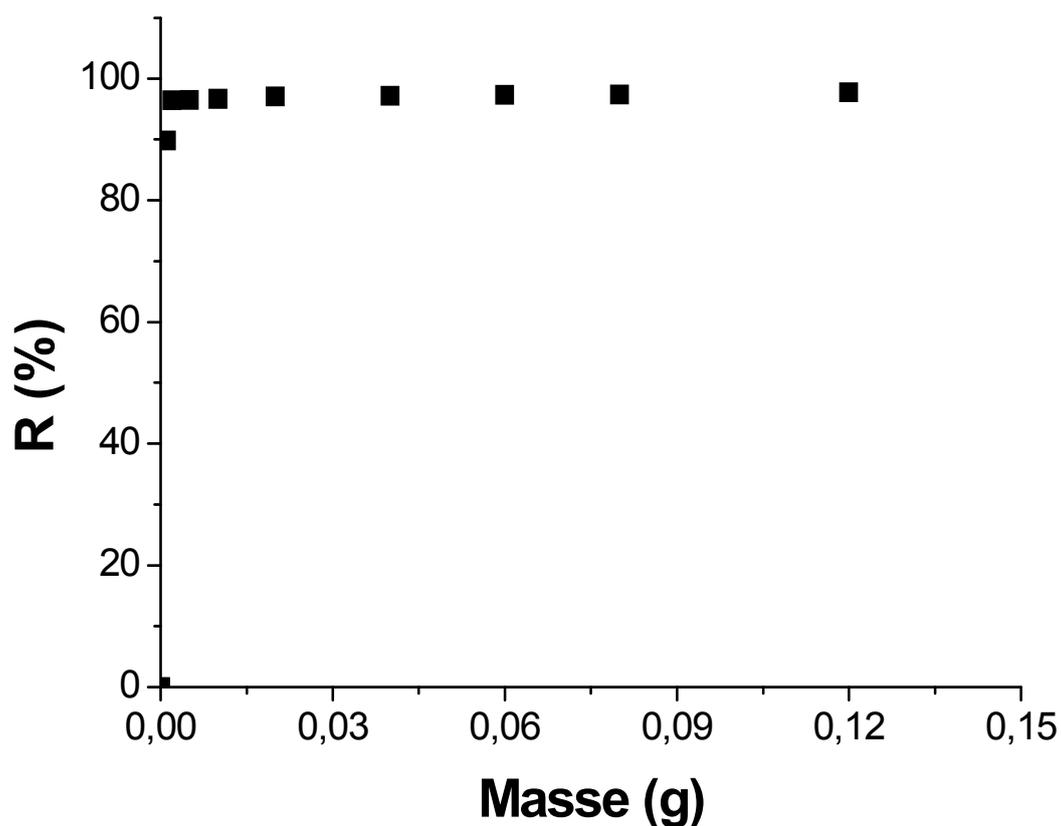


Figure III.4 : Effet de la masse d'adsorbant sur le rendement de d'élimination
 $C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 6$; $T = 25^\circ\text{C}$

III.2.2- Effet de pH

La figure III.5 présente la variation de la quantité adsorbée du Vert Malachite à l'équilibre en fonction du pH du milieu.

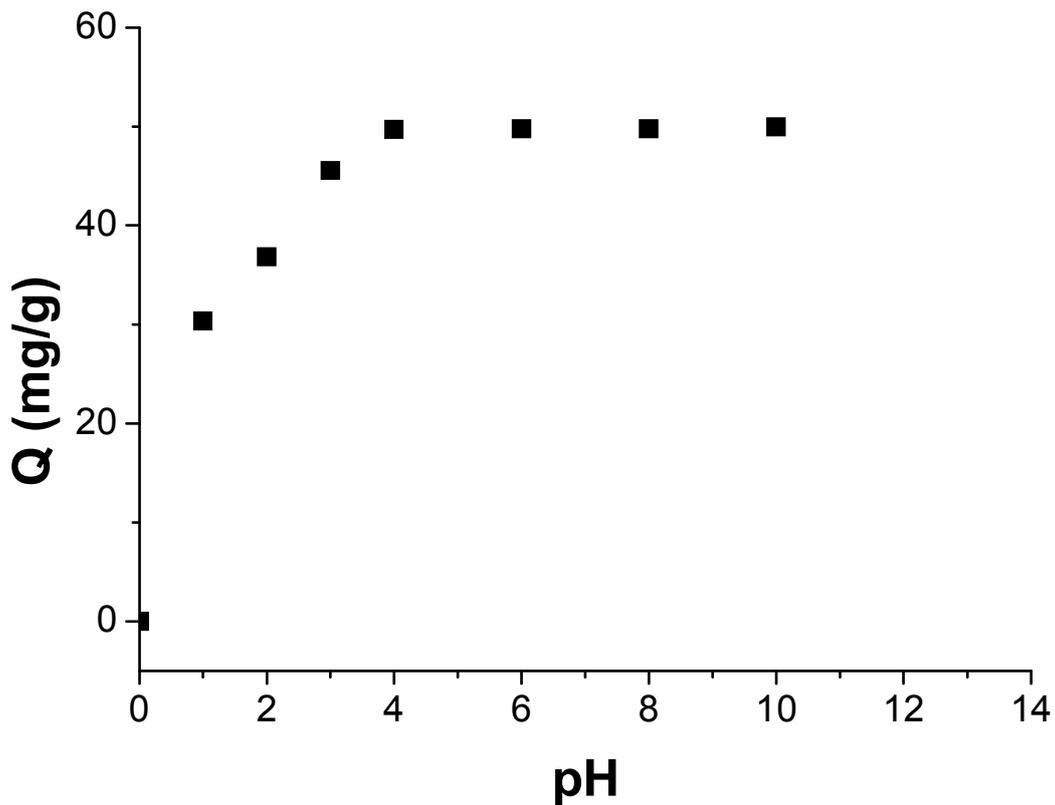


Figure III.5 : Effet du pH sur l'adsorption du Vert Malachite par Mg-Al-HDL

$$C_0 = 10 \text{ mg/l} ; m = 0,02 \text{ g} ; T = 25^\circ\text{C}$$

L'allure de la figure III.5, montre l'effet inhibiteur des pH acides sur la capacité d'adsorption du colorant par Mg-Al-HDL.

Quand le $\text{pH} < 7$, les quantités du Vert Malachite adsorbée par Mg-Al-HDL augmentent régulièrement pour qu'elles deviennent optimales à un pH égal à 7.

Les capacités d'adsorptions du colorant, pour le pH variant de 1 à 12 sont de 30 et 50 mg/g respectivement.

Nous pouvons expliquer l'augmentation de la quantité adsorbée du colorant avec l'augmentation du pH comme suit :

L'ajout des cations H^+ pour baisser le pH entraîne la neutralisation des ions OH^- libérés par la structure de Mg-Al-HDL. Ceci défavorise l'adsorption du colorant cationique en milieu acide. Par ailleurs, lorsque le pH augmente il y a une diminution des cations H^+ et apparition des ions OH^- libérés par Mg-Al-HDL ce qui favorise l'adsorption du Vert Malachite.

La quantité adsorbée maximale du colorant est obtenue à un pH = 7, est de 50 mg/g.

III.3- Cinétique d'adsorption

III.3.1- Effet du de contact

La courbe représentant la cinétique d'adsorption du Vert Malachite, obtenue sur Mg-Al-HDL, est donnée par la figure III.6. Cette courbe représente la quantité adsorbée du colorant en fonction du temps pour une concentration initiale de 10 mg.l⁻¹.

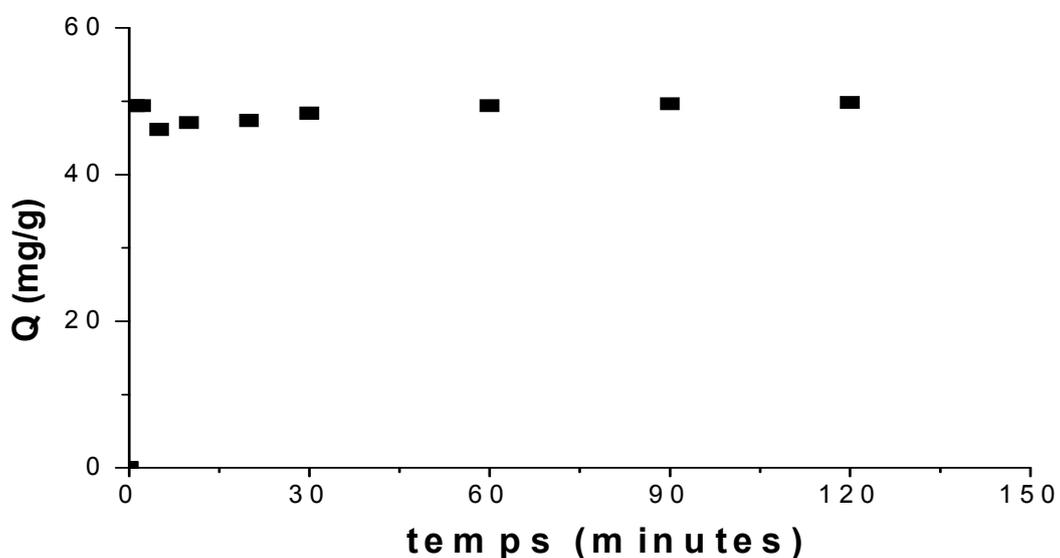


Figure III.6 : Cinétique d'adsorption du Vert Malachite sur Mg-Al-HDL
à pH = 6 et C₀ = 10 mg/l et T = 25°C

Les résultats obtenus ont montré que :

L'allure de la courbe (figure III.5) met en évidence deux zones :

- ✓ La première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec une capacité d'adsorption à l'équilibre de l'ordre de 47.35 mg/g atteint en 20 minutes.

- ✓ Dans la deuxième partie, les quantités adsorbées évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

III.3.2- Effet de la concentration initiale

Le processus d'adsorption est réellement influencé par la concentration initiale. La figure III.7 présente les évolutions des quantités adsorbées du colorant par Mg-Al-HDL en fonction du temps de contact (t) à différentes concentrations initiales (C_0).

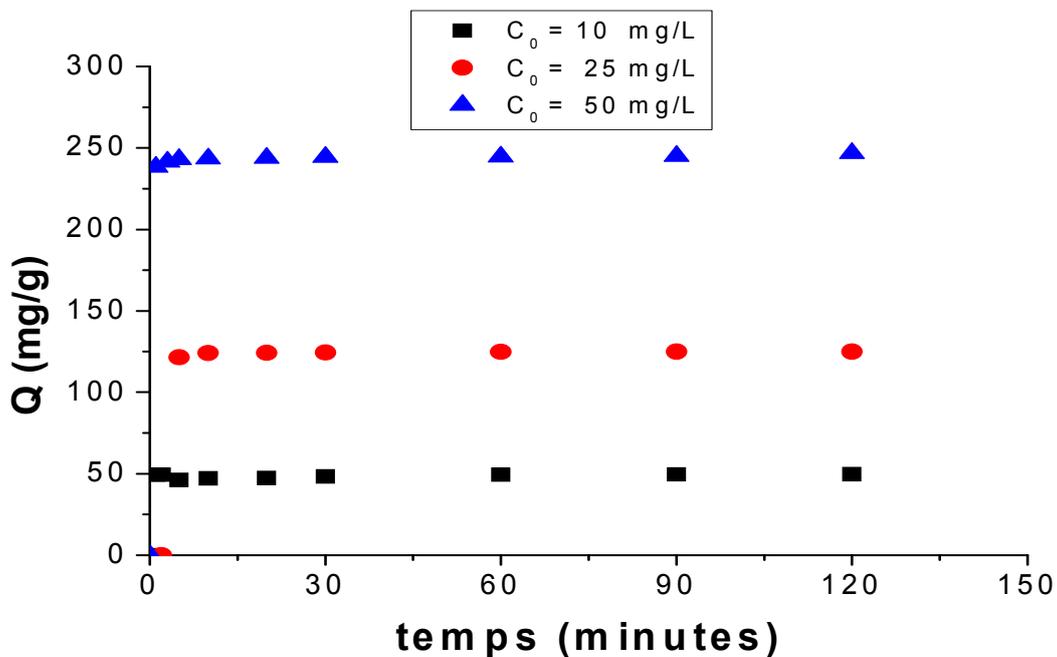


Figure III.7: Cinétiques d'adsorption du Vert Malachite sur Mg-Al-HDL pour différentes concentrations initiales à pH = 6.

L'examen de ces courbes montre globalement que l'augmentation de la concentration initiale engendre une élévation de la quantité adsorbée du colorant. Les résultats montrent que les rendements d'éliminations déjà importants pour les faibles concentrations continuent à augmenter jusqu'à l'apparition de plateaux indiquant la saturation.

Ainsi donc la quantité d'élimination est de l'ordre de (50 mg/g) pour une concentration de 10 mg/l au bout de 20 minutes de contact. Il augmente à 125 mg/g lorsque la concentration initiale est de 25 mg/l et à 245 mg/g lorsqu'elle passe à 50 mg/l. Ceci peut être expliqué par l'épuisement de tous les sites actifs qui existent au niveau de la surface de notre support.

III.3.3- Modélisation de la cinétique

III.3.3.1- Modèles pseudo d'ordre 1 et 2

Les figures III. 8 A et III. 8 B, présentent respectivement les courbes $\ln(Q_e - Q_t)$ et t/Q_t en fonction du temps. Les paramètres k_1 , k_2 calculés à partir des pentes ainsi que les coefficients d'ajustements sont regroupés dans le tableau III.2.

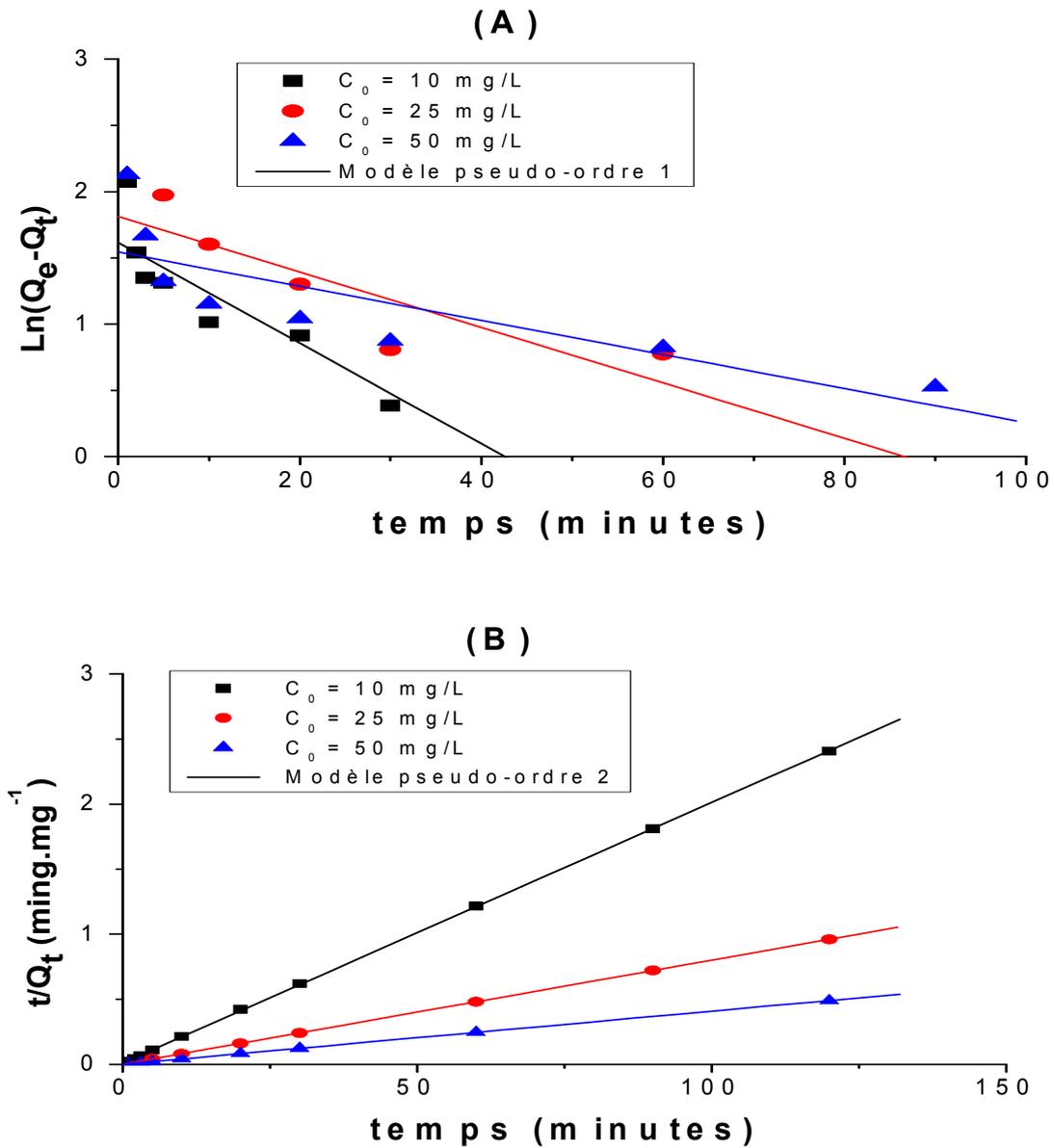


Figure III.8 : Modélisation des cinétiques d'adsorption de la verte malachite sur Mg-Al-HDL pour différentes concentrations initiales.

(A) : Modèle d'ordre 1 ; (B) : Modèle d'ordre 2

Tableau III.2 : Paramètres obtenus par emplois des modèles d'ordre 1 et 2 pour différentes Concentrations

C_0 VM (mg/l)	$K_1 10^3$ ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	R_2	$K_2 10^3$ ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	R_2
10	0.0379	0.98	0.0384	0.99
25	0.020	0.95	0.060	1
50	0.02	0.80	0.006	1

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau III.2, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de l'adsorbat sur Mg-Al-HDL et qui représente un bon coefficient de corrélation ($R^2 \geq 0,99$). De plus la constante de vitesse d'adsorption du Vert Malachite sur Mg-Al-HDL augmente dans le sens contraire de la concentration initiale de la solution.

III. 3.3.2- Modèle de diffusion intra particulaire

Afin d'étudier la diffusivité du colorant entre les particules de Mg-Al-HDL, nous avons appliqué le modèle de Morris et Weber [23] représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = k_d. t^{0,5} \quad \text{Eq III.1}$$

Nous avons tracé Q_t en fonction de $t^{0,5}$. L'alignement des points représentatifs de la fonction permettra de conclure sur l'application du modèle aux résultats expérimentaux. Les courbes (figures III.9) ci-dessous, présentent l'apparition de deux étapes d'adsorption du colorant sur le Mg-Al-HDL : la première linéaire et le deuxième plateau, nous remarquons aussi l'absence de la partie concave du modèle appliqué, ceci est peut être dû à la rapidité de l'adsorption à la surface externe du solide.

La partie linéaire est attribuée à une diffusion intra particulaire. Cette étape commence à prendre place jusqu'à 20, 30 et 30 mn respectivement pour 10, 25 et 50 mg/l. Le plateau indique un équilibre, qui commence après 20, 30 et 30 mn. De plus, le coefficient de

diffusion intra particulaire diminue quand $t \leq 20$ mn, et augment quand $t \geq 20$ mn, quand la concentration initiale de la solution augmente.

Le modèle de diffusion ne permet pas une bonne approche de la totalité de la courbe, seuls des domaines situés au début des courbes de cinétique montrent une variation linéaire avec $t^{0,5}$. En conclusion, l'étape de diffusion intraparticulaire ne peut pas être supposée l'étape de contrôle de vitesse dans le processus d'une adsorption globale.

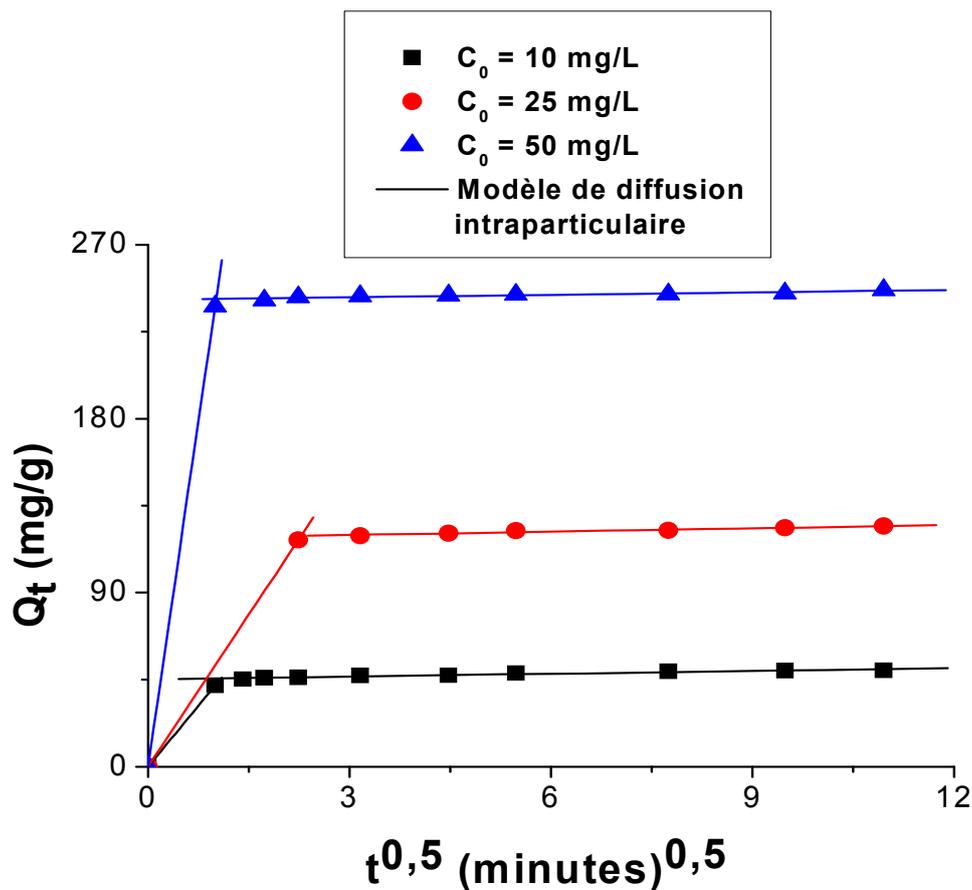


Figure III.9 : Modélisation des cinétiques d'adsorption du Vert Malachite sur Mg-Al-HDL pour différentes concentrations initiales par l'emploi du modèle de diffusion intraparticulaire

Tableau III.3 : Coefficients de diffusion intraparticulaire du colorant en fonction de la concentration initiale du colorant.

Les concentrations C_0 (mg/l)	$Q_t/Q_e \leq 0.84$		$1 \leq Q_t/Q_e \leq 0.90$ 0.99	
	K_d (mn ^{-1/2})	R_2	K_d (mn ^{-1/2})	R_2
10	0.478	0.97	41.91	1
25	0.573	0.96	52.3	1
50	0.416	0.92	238	1

III.4- Etablissement des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption obtenue pour différentes pH est représentée sur la figure III.10.

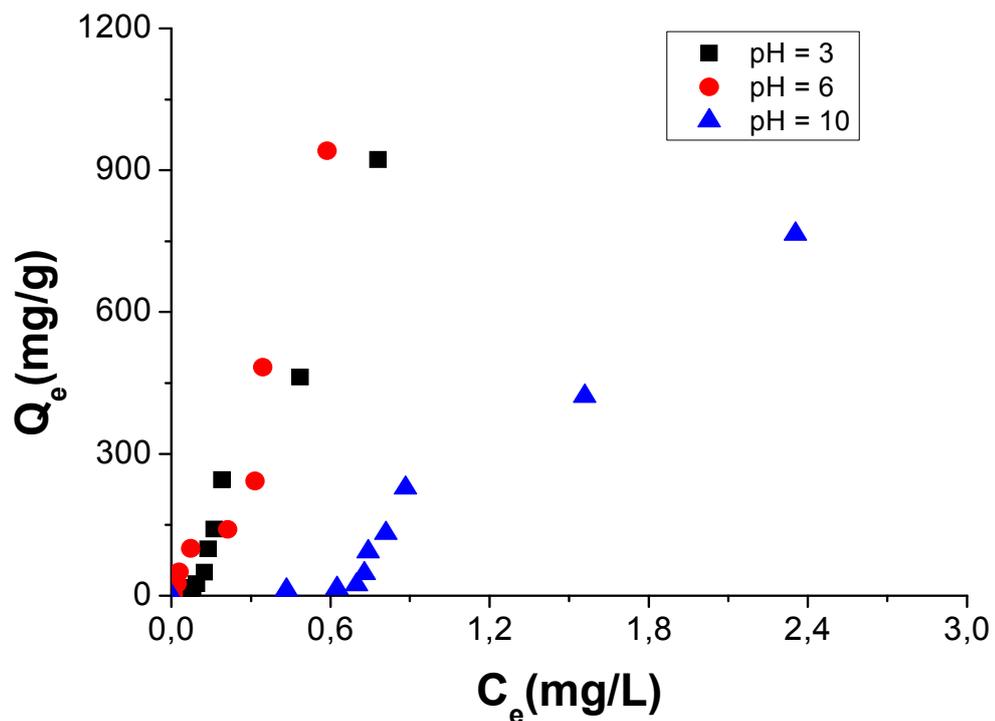


Figure III.10 : Isothermes expérimentales d'adsorptions du Vert Malachite sur Mg-Al-HDL pour différents pH. $C_0 = 10$ mg/l, $T = 25$ °C.

Les isothermes d'adsorption du colorant sur Mg-Al-HDL montrent que les quantités du Vert Malachite sont peu significatives pour des faibles concentrations. Au fur et à mesure que cette concentration augmente, les quantités adsorbées augmentent fortement.

En se référant à la classification de Giles et al , ces isothermes correspondent à celles de type S. Ce type d'isotherme résulte de l'adsorption coopérative, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules.

III.5- Modélisation des isothermes d'adsorptions

La description des isothermes d'adsorption ont été réalisées en appliquant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

L'analyse des isothermes modélisées a été effectuée en utilisant les ajustements basés sur des régressions non linéaires par emploi du logiciel Microcal (TM) d'origine (version 7.5, Microcal TM Origin software).

La figure III.11 montre les ajustements non linéaires des données expérimentales des équilibres par le modèle de Freundlich et Langmuir obtenus lors de l'adsorption du Vert Malachite sur Mg-Al-HDL. Les constantes caractérisant les modèles ont été déterminées et sont regroupées dans le tableau III.4

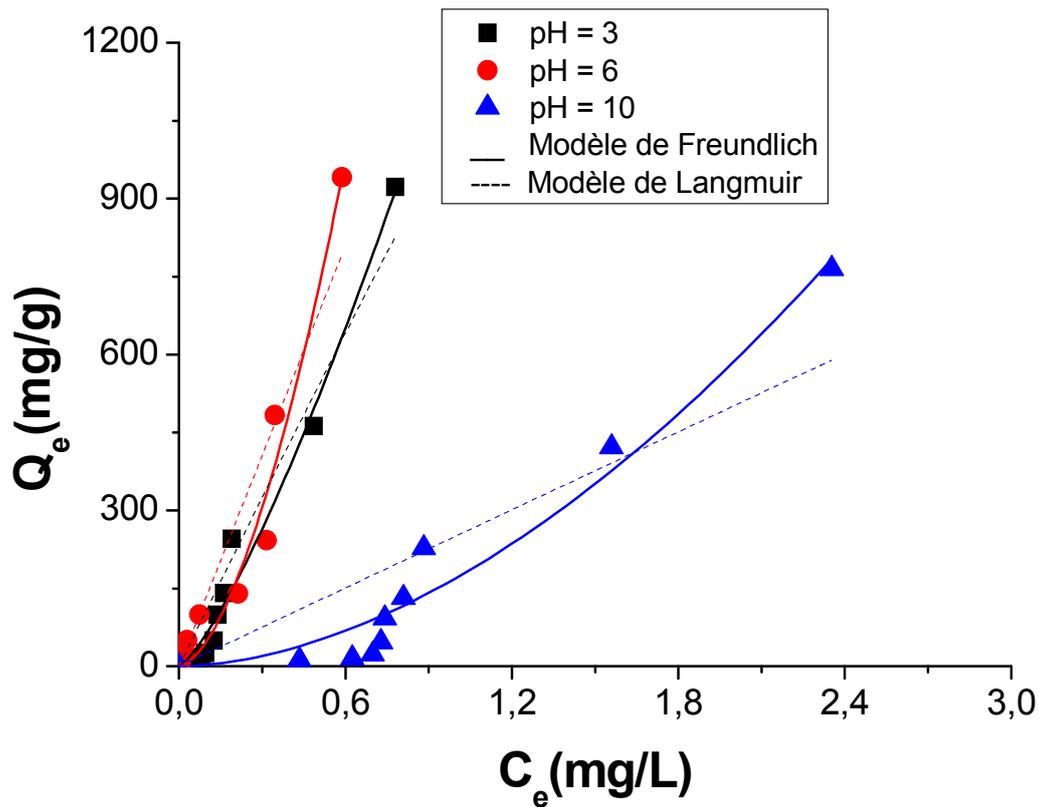


Figure III.11 : Modélisation des isothermes d'adsorption de verte malachite sur Mg-Al-HDL pour différents pH par l'emploi du modèle de Freundlich et Langmuir

Tableau III.4 : Paramètres caractéristiques des modèles de Langmuir et Freundlich.

Mg-Al-HDL	Langmuir			Freundlich		
	Q max (mg/g)	b	R ²	K	1/n	R ²
pH = 3	23402	0.04696	0.94	0.136	2.927	0.94
pH = 6	86067	0.01580	0.90	22.75	0.211	0.99
pH = 10	139269	0.00181	0.78	6.761	0.163	0.97

Au vu de ce Tableau, il apparaît clairement que la valeur du coefficient de corrélation R^2 du modèle de Freundlich est supérieure à celle trouvée pour Langmuir, ce qui indique que les résultats expérimentaux obtenus sont mieux ajustés par le modèle de Freundlich.

Les rejets industriels colorés constituent un problème de résistance des polluants et d'impact dans l'environnement. En effet, la présence, dans ces rejets, des substances organiques ou minérales non biodégradables, voire toxiques, engendre un impact négatif sur le milieu récepteur (sol, cour d'eau, mer...), Ce qui impose leur traitement avant de les évacuer dans ce milieu.

En effet, les colorants contenus dans les effluents de textile sont non biodégradables et nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader (coagulation-floculation, oxydation, ultrafiltration, les résines échangeuses d'ions, adsorption sur charbon actif...). Cependant, l'utilisation de ces techniques reste limitée à cause du coût de traitement élevé ou des difficultés de gestion des boues qui en résultent.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants mais l'inconvénient est que le charbon actifs coûte cher et demande de grands investissements (oxydation, broyage, tamisage, activation, conditionnement).

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de tester des adsorbants à base d'hydroxyde double lamellaire Mg et Al, compétitives au charbon actif.

L'objectif principal de ce travail a été de tester l'efficacité de l'hydroxyde double lamellaire [Mg-Al-HDL] dans l'élimination du Vert Malachite en milieu aqueux.

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

Dans le chapitre I, est présenté une synthèse bibliographique sur les différents travaux publiés sur les hydroxydes doubles lamellaires [Mg-Al-HDL] et leurs applications dans le traitement des eaux usées, de même que les différentes modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Dans le chapitre II, le protocole de préparation et de caractérisation physique et chimique d'hydroxyde double lamellaire [Mg-Al-HDL] sont présentés. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude d'adsorption du Vert Malachite par les hydroxydes doubles lamellaires.

Dans le chapitre III, l'ensemble des résultats de ce travail est présenté en deux parties. La première est consacrée à la caractérisation la phase d'hydroxyde double lamellaire [Mg-Al-HDL] préparées. La partie suivante concerne l'étude de l'adsorption par des hydroxydes doubles lamellaires [Mg-Al-HDL] d'un colorant, le Vert Malachite, comme polluant modèle.

Enfin, une conclusion de l'étude est exposée.