

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE 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 Procédés des Matériaux

Thème

**Elimination du Colorant Fuchsine Acide par Adsorption sur les
Hydroxydes Doubles Lamellaires Mg-Al-HDL et Mg-Al-HDL
Intercalés par TBP**

Présenté par :

- Mlle MAMMERI Meriem
- Mlle TIAIBA Nour El Houda

Encadré par :

- Dr N.Taoualit

Année Universitaire 2018/2019

المخلص :

يعتمد العمل الحالي على تحضير هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات Mg-Al-HDL ، و وصفها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء و الحيود بالأشعة السينية .

تتعلق الأهداف بدراسة الحد من الملون (FA) fuchsine acide في محلول مائي عن طريق الامتزاز على Mg-Al-HDL و HDL المعدلة بواسطة ادخال فوسفات ثلاثي بوتيل TBP الذائب باستخدام طريقة الخوض.

أجريت دراسة حدية للاحتفاظ FA على Mg-Al-HDL ، في نظام دفعي ، من أجل تقييم تأثير كل من معاملات التشغيل على كفاءة امتزاز FA على Mg-Al-HDL. مثل وقت الاتصال ، والتركيز الأولي من كثف ، ودرجة الحموضة في المحلول المائي ، وكتلة الممتزات ودرجة الحرارة.

أظهرت النتائج التجريبية أن وقت التلامس لمدة 20 دقيقة كان كافيًا للوصول إلى توازن ماص/ ممتص على كتلة مقدارها 0.01 غرام من Mg-Al-HDL و درجة حموضة الوسط المثالية تبلغ 6، و يكون الحد الأقصى لإزالة الملون حوالي 95% و في حالة Mg-Al-HDL-TBP ، الإحتفاظ ب FA يلحق 97%.

بالإضافة إلى ذلك ، تُظهر النتائج بصفة عامة أن البيانات الحركية التجريبية موصوفة جيدًا من خلال نموذج الطليبية الزائفة الثانية وأن توازن الامتزاز يمكن تمثيله بواسطة نموذج Freundlich الذي يوفر لنا معلومات حول طبيعة وملمس سطح صلب من شأنه أن يكون متجانس ، مع مواقع متطابقة حيوية ، وقادرة على استقبال أنواع صبغة أحادي الطبقة ، دون التفاعل بين الأنواع الكيميائية الممتزة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات ، Acid Fuchsin Dye ، TBP ، متساوي الحرار الامتزاز

Abstract

This thesis focuses on the synthesis and characterization of double lamellar hydroxides Mg-Al-HDL by an approach combining infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The objectives are to study the elimination of the acid fuchsin dye in aqueous solution, by adsorption on Mg-AL-HDL and Mg-Al-HDL modify by TBP by the bubbling method.

During this work, a kinetic study and the determination of the adsorption isotherms are carried out to evaluate the effect of the contact time, initial concentration, pH of the solution, the mass of adsorbent and the temperature of the medium on the yield of the dye removal on Mg-Al-HDL.

The experimental results show that a contact time of 20 minutes is enough to reach a pseudo adsorbent / adsorbate equilibrium with a mass of 0.01 g and optimal pH equal to 6 and a removal efficiency of about 95% for Mg-Al. -HDL. In contrast, for Mg-Al-HDL-TBP the removal efficiency is about 97%.

In addition, the results generally show that the experimental kinetic data are well described by the pseudo-second order model and that the adsorption equilibrium can be represented by the Freundlich model.

Key words: Adsorption, HDL double lamellar hydroxides, acid fuchsin dye, Mg-Al-HDL-TB

Résumé

Le présent travail s'articule autour de la synthèse et la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-HDL par une approche combinant la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la diffraction des rayons X.

Les objectifs portent sur l'étude de la réduction du colorant fuchsine acide (FA) en solution aqueuse par adsorption sur Mg-AL-HDL et Mg-Al-HDL modifié par intercalation de l'extractant solvatant tributyl phosphate (TBP) en utilisant la méthode de barbotage.

Une étude paramétrique de la rétention de FA sur Mg-Al-HDL a été réalisée, en système batch, afin d'évaluer l'influence de chacun des paramètres opératoires sur l'efficacité de l'adsorption de FA sur Mg-Al-HDL, tel que le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat, le pH de la solution aqueuse, la masse de l'adsorbant et la température.

Les résultats expérimentaux montrent qu'un temps de contact de 20 minutes s'est avéré suffisant pour atteindre un pseudo équilibre adsorbant / adsorbat sur une masse de 0,01g de Mg-Al-HDL et un pH optimal de 6 avec un maximum d'élimination d'environ 95%. Dans le cas de Mg-Al-HDL-TBP, la rétention de FA atteint 97%.

De plus, les résultats montrent globalement que les données cinétiques expérimentales sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre et que l'équilibre d'adsorption peut être représenté par le modèle de Freundlich qui nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du solide qui serait hétérogène.

Mots clés : adsorption, Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL, Colorant fuchsine acide, TBP, isothermes d'adsorption

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	01
	02
CHAPITRE 1	
GENERALITES SUR L'ADSORPTION ET LES HYDROXYDES	
DOUBLES LAMELLAIRES	
1.1. Généralités sur l'adsorption.....	03
1.1.1. Introduction.....	03
1.1.2. Types d'adsorption.....	03
1.1.2.1. L'adsorption physique.....	03
1.1.2.2. L'adsorption chimique.....	03
1.1.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	05
1.1.4. Types d'adsorbants.....	06
1.1.5. Différents modèles d'adsorption.....	06
1.1.5.1. Modélisation des équilibres d'adsorption.....	08
1.2. Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires.....	10
1.2.1. Historique.....	10
1.2.2. Description de la structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires.....	11
1.2.2.1. Composition de feuillet (Nature de MII et MIII).....	12
1.2.2.2. Espace interfeuillet.....	13
1.2.3. Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires.....	14
1.2.3.1. Application en catalyse.....	14
1.2.3.2. Applications environnementales.....	15

1.2.3.3. Applications médicales.....	15
1.2.3.4. Applications biochimiques.....	16
1.2.3.5. Echangeurs anionique et adsorbants.....	16
1.2.4. Différentes méthodes de synthèse.....	16
1.2.4.1. Co précipitation.....	17
1.2.4.2. Echange Anionique.....	17
1.2.4.3. Reconstruction.....	18
1.2.5. Propriétés des HDLs.....	18
1.2.5.1. Capacité d'échange anionique (CEA).....	18
1.2.5.2. Surface spécifique.....	18
1.2.6. Propriétés des HDLs calcinés.....	19
1.2.7. Méthodes usuelles de caractérisation.....	19
1.2.8. Modification des hydroxydes double lamellaire par Intercalation.....	20
1.2.8.1. Phosphate de tributyl.....	20
1.2.9. Quelques résultats de travaux sur l'application des HDLs dans l'adsorption.....	21

CHAPITRE 2

LES COLORANTS

2.1. Définition des colorants	23
2.2. Utilisation et application des colorants.....	25
2.3. Classifications des colorants.....	25
2.3.1. Les colorants solubles dans l'eau.....	25
2.3.1.1. Les colorants acides ou anioniques.....	25

2.3.1.2. Les colorants basiques ou cationiques.....	26
2.3.1.3 Les colorants directs.....	26
2.3.1.4. Les colorants à mordants.....	26
2.3.2. Les colorants insolubles dans l'eau.....	26
2.4. Aperçu sur le colorant étudié fuchsine acide.....	27

CHAPITRE 3

MATERIELS ET METHODES

3.1. Produits et appareils.....	28
3.2. Méthode de synthèse des HDLs.....	28
3.3. Caractérisations des HDL préparés.....	31
3.3.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	31
3.3.2. Diffraction des rayons X(DRX).....	31
3.4. Application à l'adsorption de la fuchsine acide.....	31
3.4.1. Méthode de dosage par spectrophotomètre UV visible.....	31
3.4.2. Etude paramétrique de l'adsorption de la fuchsine acide par le Mg-Al-HDL.....	32
3.4.2.1. Effet du temps de contact.....	32
3.4.2.2. Effet de masse.....	33
3.4.2.3. Effet du pH.....	33
3.4.2.4. Effet de Température.....	33
3.5. Calcul des quantités adsorbées.....	33
3.6. Synthèse du Mg-Al-HDL intercalé par le TBP.....	34

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Caractérisation physico-chimique du Mg-Al-HDL.....	36
4.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).....	36
4.1.2. Diffraction des rayons (DRX).....	37
4.2. Résultats de l'étude d'adsorption du colorant FA sur Mg-Al-HDL.....	40
4.2.1. Effet de temps de contact.....	40
4.2.2. Effet de masse.....	41
4.2.3. Effet de pH.....	42
4.2.4. Effet de concentration initiale.....	43
4.2.5. Effet de température.....	44
4.3. Etude thermodynamique de l'adsorption du colorant FA sur le solide Mg-Al-HDL.....	45
4.4. Application de Mg-Al-HDL modifié par le TBP pour l'adsorption de la fuchsine acide.....	46
4.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL.....	47
4.5.1. Modèle pseudo- premier ordre.....	47
4.5.2. Modèle du pseudo second ordre.....	48
4.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	50
4.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	51

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPGIQUE

ANNEXE

Liste des figures

Figure 1.1: Présentation schématique de la structure HDL	12
Figure 1.2: divers domaine d'application des HDLs	14
Figure 1.3 : Méthodes usuelles de synthèse de HDL d'après Carlino et al	17
Figure 1.4: Structure de TBP	21
Figure 2.1 : Structure moléculaire de la FA	27
Figure 3.1: Etapes de préparation du solide Mg-Al-HDL par la méthode de co précipitation	30
Figure 3.2 : Dispositif expérimental du barbotage	35
Figure 4.1 : Spectre infrarouge (IRTF) de Mg-Al-HDL non calciné	36
Figure 4.2 : Spectre infrarouge (IRTF) de Mg-Al-HDL calciné.....	36
Figure 4.3 : Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL non calciné.....	38
Figure 4.4 : Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL calciné	39
Figure 4.5 : Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL-TBP	40
Figure 4.6 : Rendement d'élimination du FA par le Mg-Al-HDL $C_0=25\text{ppm}$; $\text{pH}= 6$; $T= 27$ °C. En fonction du temps. (a) : de 0 à 120 minutes. (b) : de 0 à 1300 minutes.....	41
Figure 4.7 : Rendement d'élimination du FA par le Mg-Al-HDL en fonction de la masse.....	42
Figure 4.8: Evolution de la quantité adsorbée du FA par le Mg-Al-HDL en fonction de la concentration initiale.....	44
Figure 4.9: Rendement d'élimination du FA sur Mg-Al-HDL en fonction de la température...	45
Figure 4.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du FA sur HDL par le modèle pseudo premier ordre.....	48
Figure 4.11 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du FA sur HDL par le modèle pseudo second ordre.....	49
Figure 4.12: Modélisation de la cinétique selon le modèle de diffusion intraparticulaire.....	50
Figure 4.13 : Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.....	51
Figure 4.14 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Freundlich	52
Figure 4.15 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Temkin.....	52

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption.....	04
Tableau 1.2 : Différents types d'adsorbants.....	06
Tableau 1.3 : Quelques caractéristiques de TBP.....	21
Tableau 2.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	24
Tableau 2.2 : Propriétés du colorant fuchsine acide.....	27
Tableau 3.1 : Liste des produits chimiques utilisés.....	28
Tableau 4.1 : Influence du pH sur l'adsorption du FA.....	42
Tableau 4.2 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de FA.....	46
Tableau 4.3 : Résultats comparatifs du rendement d'élimination du FA sur Mg-Al-HDL et Mg-Al-HDL-TBP.....	47
Tableau 4.4 : Paramètres du modèle pseudo-premier ordre et second ordre....	49
Tableau 4.5 : Coefficient de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du FA...	50
Tableau 4.6 : Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin....	53

Liste des symboles et des abréviations

HDL : Hydroxyde double lamellaire

CEA : Capacité d'échange anionique

TBP : Phosphate de tributyl

FA : Fuchsine acide

λ : Longueur d'onde

R% : Rendement d'adsorption

CA : charbon actif

Conclusion

Ce travail avait pour objectif de préparer, par la méthode de co-précipitation, de nouveaux supports adsorbants de type hydroxydes doubles lamellaires notés Mg-Al-HDL et Mg-Al-HDL intercalés par le TBP par la méthode de barbotage.

Les hydroxydes doubles lamellaires préparés sont caractérisés par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie infrarouge (IRTF) afin de confirmer la nature de ces supports.

Ces résultats ont permis d'avancer les conclusions suivantes :

- La diffraction des rayons X des HDLs confirme la structure caractéristique de l'hydrotalcite.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge met en évidence les bandes d'absorption caractéristiques de l'hydrotalcite. Cette technique confirme la déshydroxylation, la déshydratation et la décarboxylation des HDLs calcinés

Les résultats d'adsorption montrent que :

- Un temps de contact de 20 minutes est largement suffisant pour atteindre un état de pseudo équilibre (adsorbant / adsorbat),
- Des rendements d'élimination d'environ 95 et 97% sont obtenus respectivement par Mg-Al-HDL et Mg-Al-HDL-TBP pour une masse de 0.01g et à pH optimal égale 6,
- Aux pH étudiés, en milieu acide la capacité d'adsorption augmente au fur et à mesure que le pH augmente et atteint son maximum à 6. Par contre les pH basiques ne favorisent pas l'adsorption à cause de la non stabilité du colorant fuchsine acide.
- Le modèle de pseudo seconde ordre décrit mieux l'ordre de cinétique d'adsorption du FA sur Mg-Al-HDL.
- L'adsorption du FA sur Mg-Al-HDL suit bien l'isotherme de Freundlich avec un coefficient de corrélation très satisfaisant $R^2 = 0,99$.

En perspectives, nous proposons l'utilisation de mélanges de différente matrice HDLs avec d'autres adsorbants de différente nature (anionique ou cationique) afin d'essayer d'augmenter la quantité adsorbée du colorant et améliorer l'efficacité de l'adsorption.

Et d'utiliser ces phases HDLs pour le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des solutions aqueuses.

Références bibliographiques

- [1] Y.Laidani, S.Hanini, G.Henini, Valorisation du luffa cylindrica pour les traitements des eaux chargées en cuivre. Étude de la possibilité de sa régénération par désorption chimique. Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement. 2010, Sousse, Tunisie.
- [2] F.Zermene., « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique », Thèse de doctorat, Université de Blida (2010/2011).
- [3] L.M.Sun, et F.Meunier., (2003) « Adsorption aspect théorique ». Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, J2730-1, pp-1-16.
- [4] O.Cheknane., Thèse de Doctorat, Université de Blida 1, (2011).
- [5] M.Cheknane., « Adsorption compétitive de couple de métaux sur des grains à base d'argile pontée au fer et de gluten », Mémoire de Master, Université de Blida (2016/2017).
- [6] M. Di Benedetto., Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne(1997).
- [7] Zhou, M.L., « Modélisation de l'adsorption sur charbon actif », Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1. (1992), France.
- [8] C.Brasquet., «Procédé d'adsorption sur tissus de carbone activé-application au traitement des eaux »- Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Ecole des Mines de Nantes, France, (1998).
- [9] Mollah, A.H.,Robinson, C.W.,“Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon I. Isotherms”, Water.Research, 30, (1996b), 2901-2906.
- [10] I.Otsmane. «Etude de l'élimination des acides humiques sur l'hydroxyde double lamellaire (Cu-Fe-HDL et Cu-Fe-HDL-SDS)». Mémoire de Master. Université Blida (2015/2016).
- [11] N.Yahiaoui. «Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif». Magister : chimie de l'environnement. Tizi Ouzou, (2012)
- [12] F.Nedjari., « Contribution à l'étude de l'élimination d'un colorant industriel (vert Malachite) sur les hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-HDL», Mémoire Master, université Blida (2013).

- [13] Y.S.Ho.,G.Mackay. "Pseudo-second order model for sorption processes".Process Biochemical. (34), (1999), 451-465.
- [14] 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.
- [15] H.Freundlich.,(1909),Kapillarchemie.Akademische,verlagshesellschaf, Leipzig, Germany.
- [16] O.Hamdaoui., 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.
- [17] I.Langmuir. "the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". J. American Chemical Society. 40, (1918), 1361-1403.
- [18] M.Boudra., A.Benlalmi., «Dépollution, par le biais de la biomasse, d'une eau contaminée par un effluent contenant du benzène», mémoire de Master, Université Oum El Bouaghi (2013/2014).
- [19] M.Chabbout., «Etude de L'adsorption D'un Amine sur Le Quartz» , Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum-El-Bouki, (2013).
- [20] N.Drici, «Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation, et propriétés», thèse de doctorat, université de Oran (2013-2014).
- [21] S.Komarneni, N.Kozai and R. Roy, J. Mater. Chem., 8 (6) (1998)1329-1331.
- [22] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. J. Mater. Chem, 10 (2000) 1007-1011.
- [23] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, Clays and Clay miner, Vol45 N° 1 (1997) 92-98.
- [24] G.Defontaine,(2004). « Synthèse et hydratation des hydroxydes doubles lamellaires; Etude des Takovite » Thèse de Doctorat en Géoscience, Université de Lorraine, France.
- [25] C.Hochstetter., J. Prakt. Chem. 27(1842) 375.
- [26] E. Manasse, Atti. Soc. Toscana SC. Nat. Proc. Verb., 24 (1915) 92.
- [27] H. Besson, S.Caillere et S.Henin. Bull. Groupe français. Argile XXVI(1973) 79 – 89.
- [28] R. Allmann, Acta Cryst. B 24 (1968) 972-977.
- [29] H.F.W. Taylor, Miner. Mag. 37 n°6 (1969) 338.

- [30] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.* 39 (1973) 377.
- [31] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, *Clays and Clay miner*, Vol 45 N° 1 (1997) 92-98.
- [32] V.Fernon, Thèse de l'Université d'Orléans, 1994.
- [33] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano and J.P.Besse. *J. Chim. phys.* 96 (1999)455– 463.
- [34] G.W.Brundley and S.Kikkawa. *Clays and Miner* 28 n°2 (1980) 87 – 91
- [35] F. Millange, et al, *Chem. Mater*, 2000. 12(7) 1990-1994.
- [36] H.Loumi . «Oxydation catalytique du limonène par des catalyseurs à base des hydroxydes doubles lamellaire Mg-Fe-HDL et Fe-Al-HDL» Mémoire de Master, Université de Blida (2015).
- [37] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse, *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 1835.
- [38] S.Swamy, S. Kannan and S. Velu, in *Main Group Elements and Their Compounds*, Narosa Publishing House, New Delhi (1996).
- [39] L. Bigey, C. Depège, A. De Roy and J. P. Besse, *J. Phys. IV France* 7, Colloque C(1997) 949.
- [40] DiBitetto Arnaud, *Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux*, Université de Lorraine.
- [41] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 1007-1011.
- [42] M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8535.
- [43] W.T. Reichle, S.Y. Kang and D. S. Everhardt, *J. Catal.*, 101 (1986)352.
- [44] C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari, *J. Catal.*, 85(1984)260.
- [45] C.S. Swamy, S. Kannan, S.Velu, *Main Group Elements and their Compounds*. Kumar Das V.G. (Ed.), New Delhi(1996).
- [46] S.P.Newman, W.Jones. *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 26–40.
- [47] T.Toraishi, S.Nagasaki, S.Tanaka. *Clay Sci.* 22(2002)17–23.

- [48] R.L. Goswamee, P. Sengupta, K. G Bhattacharyya, D. K. Dutta. *Appl Clay Sci.* 13 (1998) 21–34.
- [49] H.Stass, German Patent DE 4 (1996) 424-676.
- [50] A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Liewellyn, *Pharma. Acta. Helv.* 49(1974) 298.
- [51] W.T.Reichel, *Chem Tech*, 16(1) (1986), 58.
- [52] W.T. Reichel, *Chem Tech*, 16(1) (1986), 58.
- [53] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Appl Clay Sci*, 36 (2007) 122–132
- [54] Sato. T,Wakabayashi. T.and Shimada. M, *Ing.chem.Prod.Res.Dev*, 25, 89(1986).
- [55] W.Reichle., *chem.tech*, 58, 1986.
- [56] V. Rives and M. A. Ulibarri,*Coord. Chem. Rev.* (1999), 61-181.
- [57] S.Touati, « Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bio nano composite a base d'alginate », thèse doctorat ,.....(2013).
- [58] B.I,Intorre and A.E Martel,*J AM.chem.soc* 82(1960)358.
- [59] S.Amamra, « Synthèse et caractérisation et d'encapsulation d'espèce active dans des structures cationiques et anioniques ,application à des biomolécules », mémoire Magistère, (2009)
- [60] M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *J. Phys. Chem*,1996, 100, 8535.
- [61] J-P.Dupin, G.Martinez, H. Guimon, E. Dumitriu, L. & Fechete, Intercalation compounds of Mg-Al layered doubles hydroxides with dichlophenac: Different methods of preparation and physico-chemical charactirisation ,*Appl. Clay Sci.*27, (2004).p:95-106.
- [62] H.T Zhao, G.F. Vance, Intercalation of carboxy methyl cyclo dextrin into magnesium aluminium layered double hydroxide, *J.Chem, Soc, Dalton trans.* 11, (1997).p:1961-1965.
- [63] E.L. Crepaldi, J.B. & Valim, Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application, *Quimica. Nova.* 21(3), (1998). p: 300-311.
- [64] A.Douara. « Retention des nitrates issus des bains photovoltaïque par adsorption sur Mg-Al-HDL». Master en génie des procédés, Blida (2017/2018).
- [65] A.Vaccari. *Catal. Today.* 41 (1998) 53.
- [66] D. Wan, H.Liu, X.Zhao,J. Qu, S. Xiao, Y. Hou, *J. Colloid. Sci*, 332 (2009) 151.

- [67] A. Mendiboure and R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 819.
- [68] A.Bouda, « Etude de l'élimination des acides humique sur l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al-HDL », mémoire de master 2, BLIDA (2013).
- [69] F.Leroux, & Besse, J.-P. Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. *Chemistry of Materials* 13, 3507-3515 (2001).
- [70] S.Coiai., M.Scatto, L.Conzatti., F.Azzurri.,L.Andreotti., E.Salmi., P.Stagnaro., A.Zanolin., F.Cicogna., & E.Passaglia. Optimization of organo-layered double hydroxide dispersion in LDPE-based nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies* 22, 2285-2294 (2011).
- [71] S.P.Newman., & W.Jones, Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New Journal of Chemistry* 22, 105-115 (1998).
- [72] Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology & Information Center.
- [73] K.Esumi, and S.Yamamoto, *A.Colloids Surf.* 1998. P:137-185.
- [74] M.Bekkouche ., «Synthèse, Caractérisation d'hydroxydes lamellaires type Cu-M (M = Al, Fe) et application dans le traitement de l'eau», thèse de Magistère, Université d'Oran (2013/2014).
- [75] F.Ararem, Mémoire de Magistère, Université d'Oran Es-Senia ,(2011).
- [76] S.Bouacherine . Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Chimie physique et analytique. Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, 2012-2013.
- [77] Allinger et al, *Chimie organique : T1, T2, T3*, Edition McGraw Hill, (1979).
- [78] Z.Chemat , S.Aoudj, N.Touati ,W. Abdelli , 2019, Contribution to Copper Elimination Study by Adsorption on Double-layered Hydroxides HDL, *Chemical Engineering Transactions*, 73, 235-240 DOI:10.3303/CET1973040.
- [79] K.Debah, « la réaction de conversion du gaz à l'eau sur des matériaux poreux ».
- [80] N.Tahir, « « synthese et caracterisation de solides mesoporeux et leurs Applications dans les réactions d'alkylation des composés Aromatiques par des halogenures aromatiques », Résumé de Magister en chimie, USTHB.
- [81] H.Zazoua; Résumé de mémoire de Magister en chimie ; synthèses de matériaux de type hydrotalcite Mg-X-HDL et Cu-X-HDL (X : Al, Fe, Cr).

[82] R.Khatam, A.Bakhti, N.Sayah, H.Zaidi et M.Larid, « Elaboration et caractérisation d'une argile anionique pour l'élimination d'un pesticide », Vème Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, 04-06 Novembre, 2010, Sousse, Tunisie.

[83] R.Khatam, A.Bakhti, N.Sayah, H. Zaidi et M. Larid, Elaboration et caractérisation d'une argile anionique pour l'élimination d'un pesticide, Vème Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, 04-06 Novembre, 2010, Sousse, Tunisie] + [J.A.A. Roelofs, J.A. Van Bokhoven, A.J. Van Dillen, J. W. Geus, K. P. De Jong, The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites : Effects of interlayer anions and characteristic of the final structure, Chemical European Journal, 8, 2002,5571-5578.

[84] L.U.Min., Z.Yue-ming ., G.Xiao-hui.,X. Xiao-hui., G.Ting-ting., Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24 (2014) 1912–1917.

ANNEXES

A. Préparation du solide Mg-Al-HDL

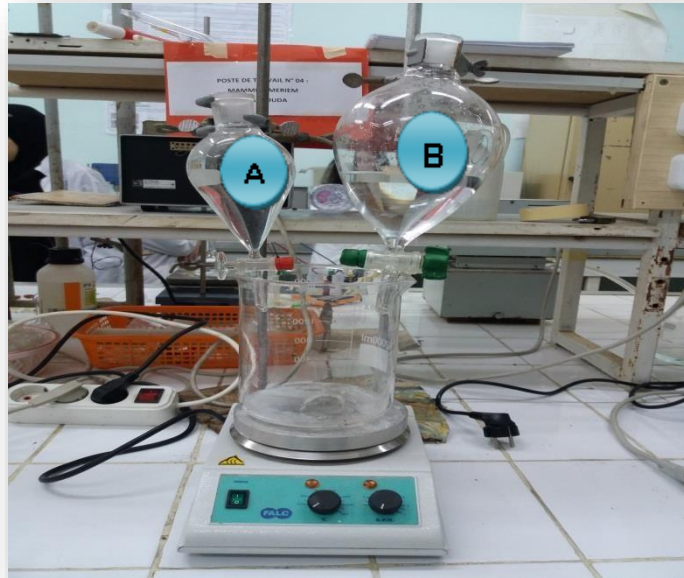


Figure 1 : mélange des deux solutions A et B.



Figure 2 : Bain d'huile utilisé à 65°C



Figure 3 : Lavage de la solution obtenue.



Figure 4 : Séchage du produit.



Figure 5 : Broyage du solide avec un mortier et l'obtention de la poudre.



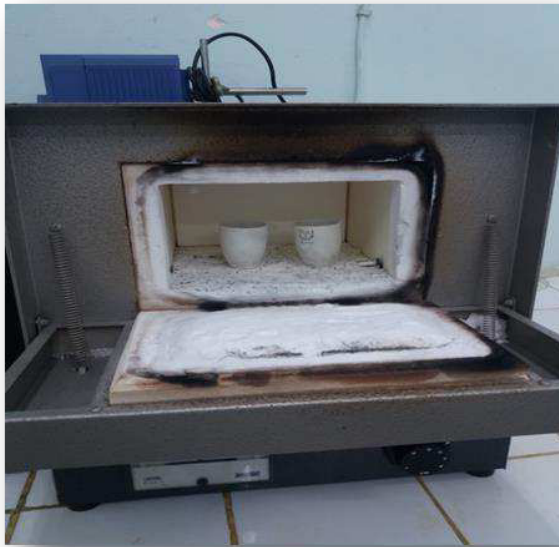
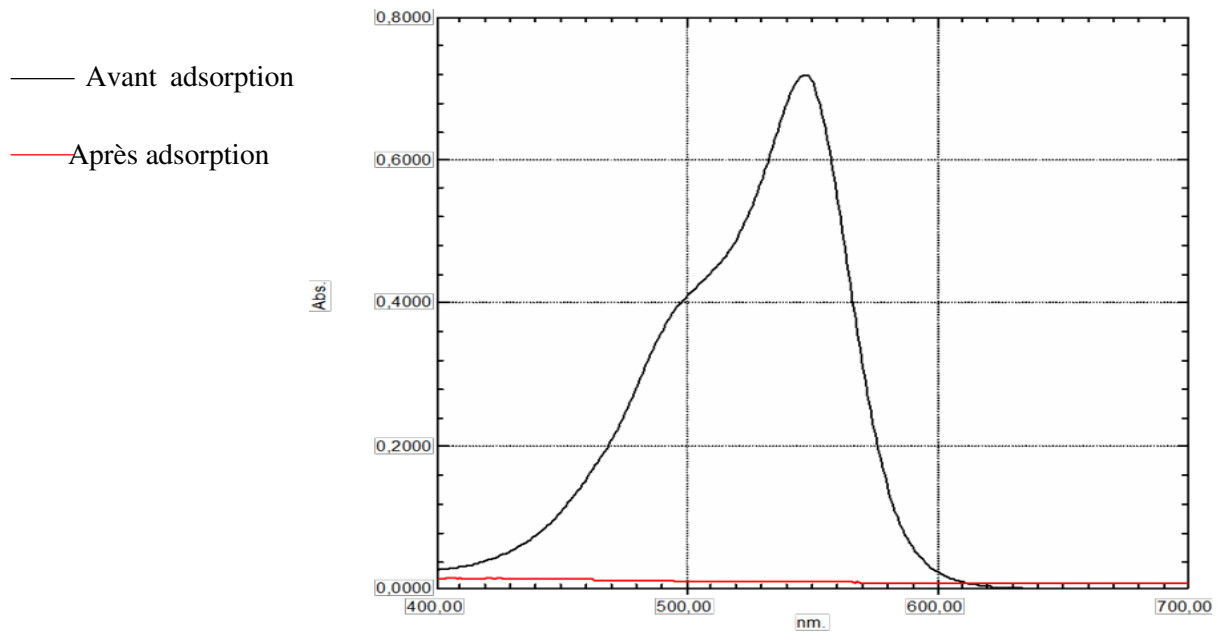


Figure 6 : Calcination du solide.

B. Dosage de la fuchsine acide par spectrophotométrie UV visible



Figure 7 : Solution mère de la fuchsine acide et les étalons.



La figure 8 présente spectre d'absorption dans le visible de la solution fuchsine acide avant et après adsorption

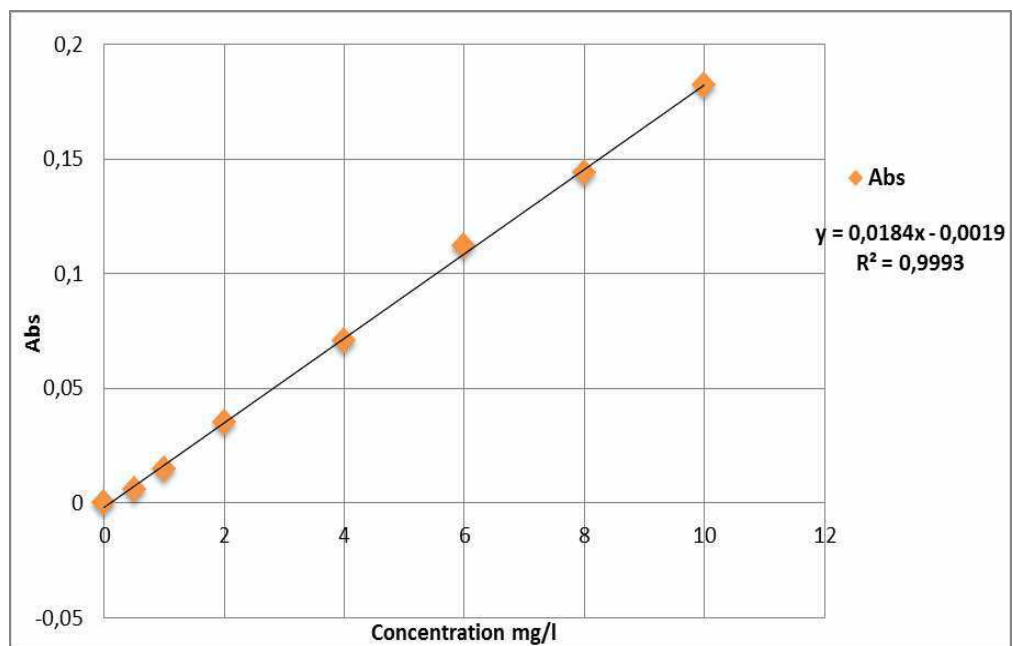


Figure 9 : Courbe d'étalonnage du Fusine acide à pH=6 et $\lambda_{\max} = 547\text{nm}$.

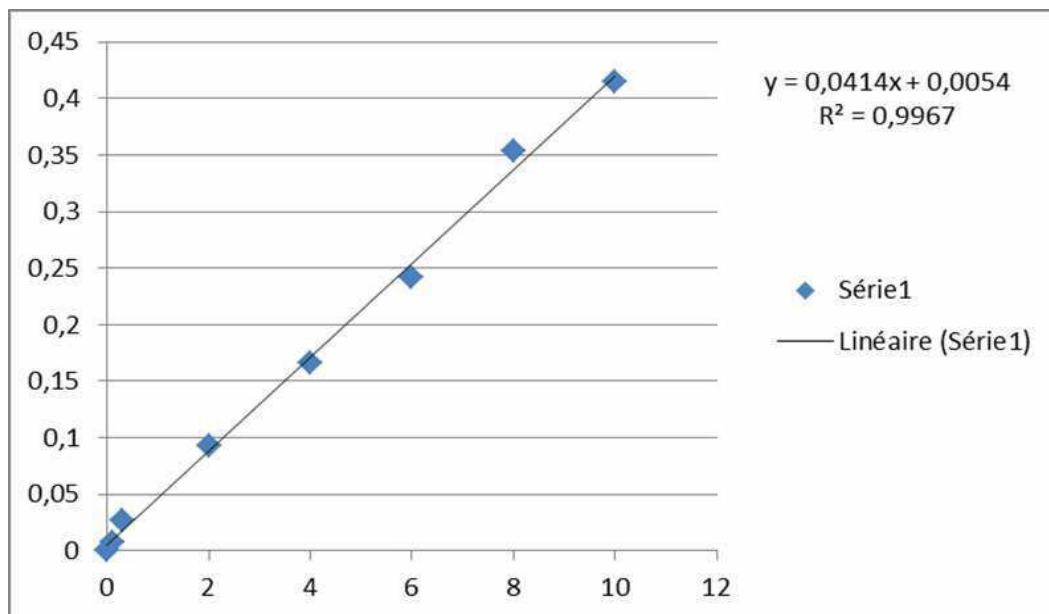


Figure 10: Courbe d'étalonnage du Fuchsine acide à pH= 2.

Introduction générale

Des différents résidus industriels ou agricoles et des colorants sont utilisés en grande quantités dans le secteur du textile à travers le monde. L'effet des polluants sur la santé et l'environnement nécessite un développement efficace pour dégrader ces polluants [1].

Parmi les procédés physicochimiques utilisés actuellement dans le domaine de dépollution, l'adsorption sur des matériaux poreux notamment les charbons actifs(CA) reste la plus utilisée. En effet, les CA offrent des avantages (en termes d'efficacité) basés essentiellement sur les grandes surfaces spécifiques et porosités et régénération par simples chauffages et/ou lavages à solvants. Malgré les grandes performances et efficacité des charbons actifs vis-à-vis des différents polluants organiques et/ou inorganiques, ils présentent, néanmoins, des inconvénients liés essentiellement à leurs pertes par oxydation pendant les processus de régénération et leurs coûts relativement plus élevés [2]

Pour toutes ces raisons évoquées, la recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de l'adsorption est devenue un enjeu économique important et divers chercheurs ont montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique sont caractérisés par leurs capacité d'adsorption.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de synthétiser et de tester des adsorbants à base d'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al) dans la rétention d'un colorant acide, la fuchsine acide.

L'objectif principal de notre travail est donc de préparer des adsorbants de type hydroxydes doubles lamellaires (Mg-Al-HDL) et des hydroxydes doubles lamellaires intercalé par le phosphate de tributyl (TBP), (Mg-Al-TBP) et les tester dans l'élimination de la fuchsine acide dans une solution aqueuse.

Différents paramètres expérimentaux ont été analysés tels que la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du FA et la température.

La caractérisation de l'adsorbant a été faite en utilisant la technique IFTR et DRX.

La capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir, de Freundlich, de Temkin ainsi que celles de la diffusion intra-particulaire. Les études cinétiques et thermodynamiques ont été menées aussi.

Notre mémoire est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre, présente une revue bibliographique sur l'adsorption et l'adsorbant utilisé, le HDL. Les différents travaux publiés sur les HDLs, leurs caractérisations, méthodes de synthèses, applications..... ont été soulevés dans ce chapitre

Le deuxième chapitre, présente un aperçu sur les colorants et le colorant choisi dans la présente étude, la fuchsine acide.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation du matériel, des produits et les méthodes utilisés dans ce travail. Les méthodes de caractérisation des HDL préparés et les protocoles expérimentaux utilisés y sont présentés.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus relatifs à :

- La caractérisation des différentes phases solides préparées,
- L'étude paramétrique de l'adsorption de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL,
- Application des paramètres opératoires pour l'adsorption de la FA sur Mg-Al-HDL-TBP,
- Et thermodynamique de la rétention de FA sur Mg-Al-HDL.

À partir de l'interprétation générale des résultats expérimentaux, nous présentons une conclusion générale avec quelques perspectives à envisager pour la suite de ce travail.

Chapitre 1

Généralités Sur L'adsorption Et Les Hydroxydes Doubles Lamellaires

1.1. Généralités sur l'adsorption

1.1.1. Introduction

L'adsorption est une méthode simple qui permet de séparer des polluants solubles des effluents. Cette technique de séparation constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés comme par exemple, le domaine environnemental et pharmaceutique.

La séparation par adsorption sur des supports solides est possible grâce à des interactions qui peuvent être parfois spécifiques entre la surface des adsorbants et les molécules adsorbées. De nombreux types de matériaux actifs peuvent être envisagés dans des applications industrielles variées [3].

1.1.2. Types d'adsorption

Généralement on distingue dans l'adsorption deux types différents de mécanismes : physique et chimique.

1.1.2.1. Adsorption physique (ou physi-sorption)

Elle est attribuée à des forces non spécifiques ou électrostatiques entre les substances en solution et la surface du solide. Dans le premier cas, il s'agit d'interactions liées aux forces de Van Der Waals et dans l'autre cas d'interaction entre dipôles permanents ou induits et des liaisons hydrogènes.

1.1.2.2. Adsorption chimique (ou chimi-sorption)

Elle est relative à des liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées (échange de matière). En comparaison, la physisorption est plus rapide et partiellement réversible, mais la discrimination entre ces

deux types de mécanismes dans une réaction est difficile avec des énergies mises en jeu qui peuvent être très proches.

La réaction d'adsorption d'un soluté peut être réalisée en plusieurs étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans certaines conditions. Supposons que l'adsorption soit effectuée sur un adsorbant poreux, l'adsorption du soluté dans ce cas s'effectue en 4 étapes [4]:

- le transport du soluté jusqu'au voisinage de la surface externe de l'adsorbant. Cette étape résulte d'un phénomène de diffusion moléculaire.
- le transfert de la matière de l'extérieur de l'adsorbant à l'intérieur des pores.
- la fixation du soluté à la surface de l'adsorbant. Cette étape est souvent très rapide et n'influe pas sur le processus global.
- le transfert du soluté sur la surface de régions de concentration en phase adsorbée élevée vers des zones de faible concentration. Cette étape est appelée diffusion interne dans le solide ou migration de surface.

Le tableau suivant résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau 1.1 : Différences principales entre les deux types d'adsorption [5]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 10 kcal/mol	> 10 kcal/mol
Température de processus	Favorisée par un abaissement de la Température	Favorisée par accroissement de la Température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

1.1.3. Facteurs influençant l'adsorption

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide (y compris le solvant) aura une tendance particulière à l'adsorption sur sa surface. Il y a donc "une concurrence" entre les divers constituants pour le substrat, mais pratiquement le soluté est dans la plupart des cas plus adsorbable que le solvant.

La quantité adsorbée dépend de nombreux facteurs dont le pH de la solution qui est un paramètre important dans la mesure où il influence la charge de la surface du matériau adsorbant et contrôle le phénomène de sorption. De nombreux auteurs affirment que le pH de milieu sorptionnel influe sur l'adsorption sur divers supports [5, 6].

Les charges électriques superficielles du solide adsorbant et celle du soluté ont aussi une influence remarquable sur l'adsorption, car les interactions entre ces derniers peuvent être simplement de nature électrostatiques, mais elles présentent souvent un caractère de liaisons covalentes « chimisorption ».

D'une façon générale l'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément à savoir : [5, 7, 8] :

- Liaison de London-Van Der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge ;

D'autres facteurs peuvent influencer le phénomène de l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons [9] :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La taille de ces molécules ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- Leur pKa ;
- Leur solubilité ;

- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, ...)

1.1.4. Types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, et les alumines activées [10, 11].

Le tableau suivant présente les différents adsorbants industriels et leurs origines.

Tableau 1.2 : Différents types d'adsorbants.

Types d'adsorbants	Les charbons actifs	Les zéolites	Les alumines activées
Origine	Charbon ou matériau végétale	Aluminosilicates Cristallisés microporeux de formule globale (AlO ₂ M, n SiO ₂). (M est un alcalin ou alcalinoterreux)	Al ₂ O ₃ , 0,5H ₂ O

1.1.5. Différents modèles d'adsorption

1.1.5.1. Modélisation des cinétiques

➤ Modèle de pseudo premier ordre

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

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad [I.1]$$

La forme linéaire : $\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t$

Où :

Q_e (mg.g⁻¹) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

Q_t (mg .g⁻¹) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t.

k_1 (temps⁻¹) : constante de vitesse.

➤ **Modèle de pseudo second ordre**

Le modèle de HO et Mckay en 1999 [12, 13], est un modèle cinétique de pseudo second ordre. Il est défini par la relation suivante :

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

La forme linéaire : $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2}$ [I.3]

Q_e (mg.g⁻¹) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

Q_t (mg .g⁻¹) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t.

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

➤ **Modèle de diffusion intra-particulaire**

Weber et al. [12, 14], ont montré que la quantité de soluté adsorbé varie en fonction de la racine carrée de t.

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

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.

1.1.5.2. Modélisation des équilibres d'adsorption

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad [I.5]$$

Où:

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_e : concentration d'adsorption à l'équilibre (mg. L^{-1}).

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à décrire les résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques théoriques ou semi empiriques, et vise à dégager des paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux. Nous présenterons ci-dessous les équations les plus utilisées pour décrire l'adsorption des substances organiques, celle de Langmuir et de Freundlich.

➤ **Modèle de Freundlich**

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [12, 15]. 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:

$$Q_e = K C_e^{1/n} \quad [I.6]$$

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 ($1/n > 1$) [16].

➤ **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 [12, 17].

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 :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [I.7]$$

Où :

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

➤ **Modèle de Temkin**

L'isotherme de Temkin est définie par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{R.T}{b} \cdot \ln(A \cdot C_e) \quad [I.8]$$

Où, sous la forme linéaire :

$$Q_e = B \cdot \ln A + B \ln C_e \quad [I.9]$$

Avec $B = RT/b$, A et b des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant.

La constante b est lié à l'énergie d'adsorption. En portant Q_e en fonction de $\ln C_e$ on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $B \ln A$, cela permet détermination des deux paramètres de Temkin A et b [18, 19]

1.2. Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

Introduction

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [20, 21]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [20, 22].

Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés [20, 22].

On peut citer quelques minéraux : Hydrotalcites à base (Mg-Al), Pyroaurite à base (Mg-Fe), Stichtite à base (Mg-Cr), Takovite à base (Ni-Al), [24].

Dans ce chapitre, nous allons apporter des généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires pour justifier le travail que nous avons entrepris.

1.2.1. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires, sont connus depuis plus de 160 ans avec la découverte de l'hydrotalcite en 1842 par le minéralogiste Hochstetter [20, 25].

L'hydrotalcite se présente dans la nature avec une couleur blanche nacréée sous la forme de plaques lamellaires et/ou de masses fibreuses. La stœchiométrie de l'hydrotalcite $[Mg_6Al_2(OH) [CO_3 \cdot 4H_2O]_6]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par Manasse [20, 26].

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 [20, 27].

En revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par Almann [20, 28] et Taylor [20, 29, 30]. 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.

1.2.2. Description de la structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, sont des composés solides formés d'un empilement de feuillets contenant des cations métalliques entre lesquels peuvent s'intercaler des espèces anioniques et des molécules d'eau. Leur structure est basée sur celle de la brucite $Mg(OH)_2$, dans laquelle une partie des ions divalents est aléatoirement substituée par des ions trivalents [20, 31], conférant ainsi au plan d'octaèdres un excès de charge positive

Afin d'assurer la neutralité électrique globale, cet excédent de charge est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les interfeuillets.

Des molécules d'eau sont également présentes dans ces espaces interlamellaires, dont le nombre dépend des conditions de température et d'hygrométrie du milieu [32].

Les feuillets cationiques sont composés d'octaèdres de type $M(OH)_6$, où M est un cation divalent ou trivalent qui sont liés entre eux par les arrêtes de façon coplanaire, à l'origine de la structure en feuillets. Dans ce cas, la cohésion de la structure résulte, d'une part des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques, oxygène et anions et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets [18, 33].

Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, on définit le composé d'hydroxyde double lamellaire, par la formule suivante : $[MII_{1-x}MIII_x(OH)_2]_x+[Am_x/m.nH_2O]_{x-}$, où MII et MIII sont respectivement les cations di et trivalents du feuillet et A est l'espèce anionique interfoliaire. Pour les composés naturels, le rapport MII/MIII est généralement proche de 3, et on trouve $x = [MIII]/([MIII] + [MII])$, taux de métal trivalent, de l'ordre de 0,25. Dans les matériaux synthétiques, les proportions relatives des cations di

et trivalents peuvent varier et x prend généralement des valeurs comprises entre 0,20 et 0,33 [18, 34, 35]. Cette formulation fait apparaître la structure des phases hydroxydes doubles lamellaires, constituée de deux parties bien distinctes : le feuillet $[M^{II} 1-x M^{III} x(OH)_2]x^+$ et l'interfeuillet $[X^{q+}_x/m \cdot nH_2O]x^-$, et montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stoechiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

La figure suivante (Figure 1.1) montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire.

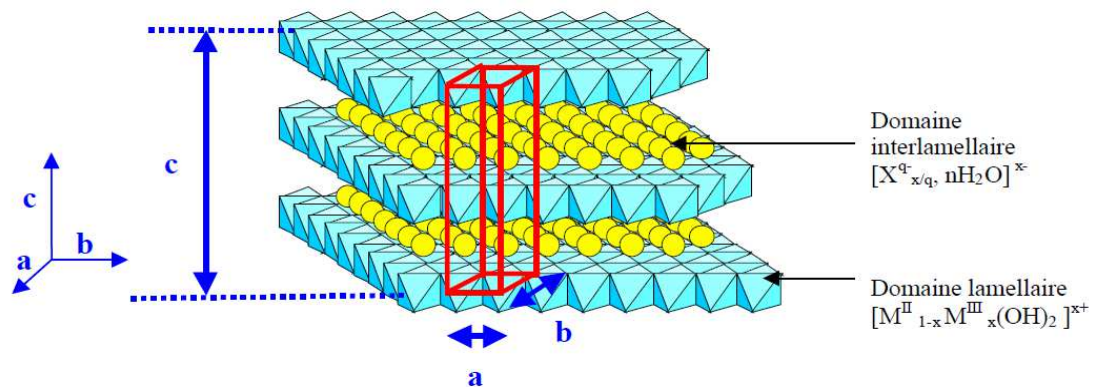


Figure 1.1: Présentation schématique de la structure HDL

1.2.2.1. Composition de feuillet (Nature de M II et MIII)

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

La composition chimique de ce type de matériaux n'est pas seulement liée au couple (Mg Al), car une grande variété de cations métalliques peut convenir. Ainsi existe-il de nombreux exemples de composés formés avec les métaux comme ceux qui suivent :

- métaux divalents : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , ...etc
- métaux trivalents : Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} , ...etc

1.2.2.2. Espace interfeuille

Dans les HDL, les domaines inter-lamellaires contiennent des anions et des molécules d'eau. Et la nature des liaisons qui se produisent entre ces ions ou molécules et la structure hôte impose l'arrangement des espèces inter-lamellaires dans l'inter-feuille, et facilitent les processus de réorientation et de diffusion. En revanche, une forte affinité des anions diminue la mobilité, comme dans le cas de phases « carbonates » pour lesquels l'anion est difficilement échangeable [36, 37]. L'échange anionique demeure pourtant une caractéristique essentielle des composés HDL.

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

- Anions inorganiques simples : fluorures, chlorures, ...
- Oxo anions : carbonates, nitrates, sulfates, bromates, ...
- Oxo et polyoxo-metallates : chromates, dichromates, ...
- Complexe anionique : ferro et ferricyanure, ...
- Anions organiques : carboxylates, phosphonates alkylsulfates,...

Par rapport à la dimension, charge et disposition des espèces inter-lamellaire, l'espacement fondamental des couches est fortement modifié. La grande variété d'espèces inorganiques et organiques rencontrées dans le domaine inter-lamellaire introduit un caractère hydrophobe ou bien des contraintes géométriques particulières (inclinaison inter-digitation) [36, 38] qui induira alors la dimension de l'espace interlamellaire.

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuille ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques.

L'épaisseur de l'espace interfeuille est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [36, 39].

1.2.3. Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires

Présentant des propriétés très variées de par leur structure, leur grande flexibilité de composition, leur capacité d'échange anionique ou encore leur effet mémoire, les HDLs, mais également leurs produits de calcination, sont abondamment utilisés à travers diverses applications [40]. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental, parmi lesquels on peut citer :

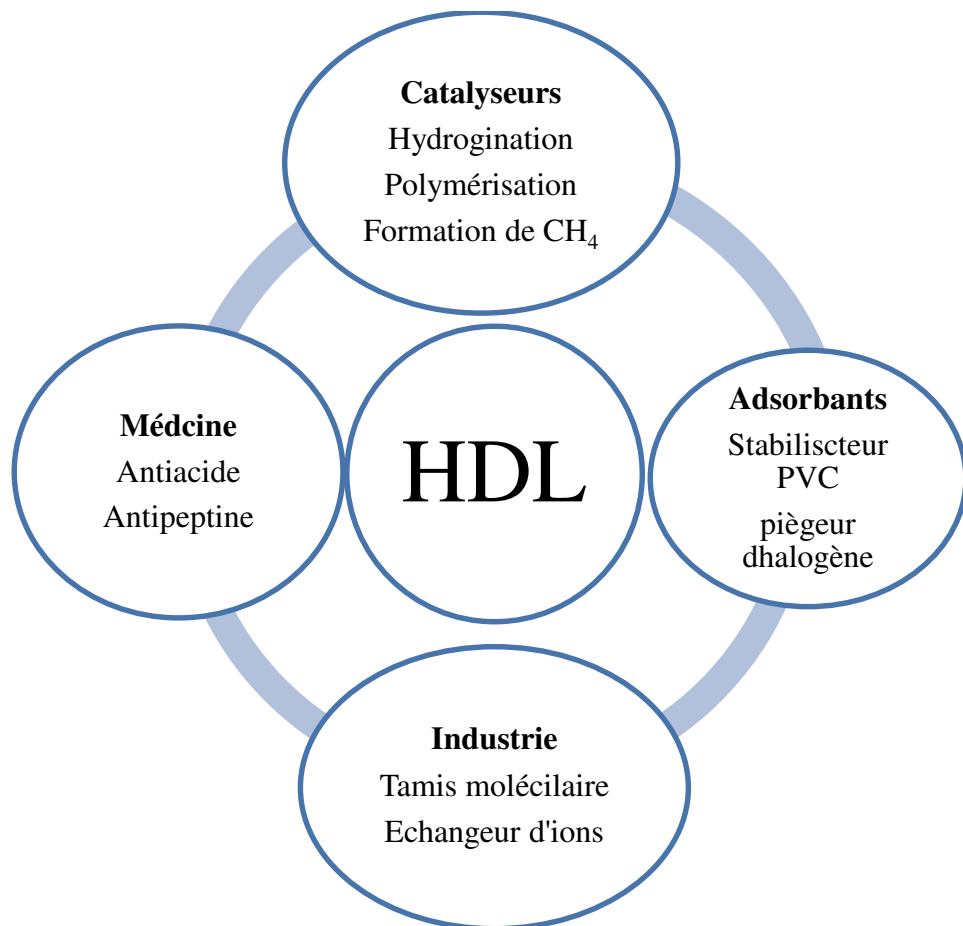


Figure 1.2: Divers domaines d'application des HDLs

1.2.3.1. Application en catalyse

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température [20, 41].

Par simple activation thermique, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques (de par leur composition) [20, 42].

Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les hydroxydes doubles lamellaires en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux, [20, 43] par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la polymérisation.

L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement a orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides. Les phases de types Mg-Al ont été les plus étudiées dans des réactions telles que la condensation aldolique, l'estérification et l'isomérisation de doubles liaisons. D'autre part, les hydroxydes doubles lamellaires contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir) sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnels [20, 44].

Dans le même contexte, de nombreux travaux ont porté également sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques [20, 45].

1.2.3.2. Applications environnementales

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace interfeuille [20,46, 47].

Cette aptitude à piéger des anions trouve son application dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux. De même les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques ou inorganiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction [20, 48].

1.2.3.3. Applications médicales

Grace à leurs propriétés acido-basiques, les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisés comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique [49] et pour lutter contre les ulcères. Par exemple l'hydrotalcite $MgAlCO_3$ est utilisée comme agent antiacide, en ramenant le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6 après une

administration par voie orale [50]. De même la phase [Mg-Al, Fe] s'avère très efficace pour la prévention et le traitement des maladies associées à des déficiences en fer [20, 51].

1.2.3.4. Applications biochimiques

Certains hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible, cette dernière est ensuite libérée par simple dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire [52].

Afin de leur permettre d'acquérir une stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, les vitamines A, C et E sont intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al par la méthode de co-précipitation [20, 53].

1.2.3.5. 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, inorganique [36,54] et même Radioactives, est envisageable par adsorption ou bien incorporation [36, 55].

1.2.4. Différentes méthodes de synthèse

Les méthodes usuelles conçues pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires sont au nombre de trois, Les deux méthodes les plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. La troisième méthode de synthèse dite de reconstruction est moins courante.

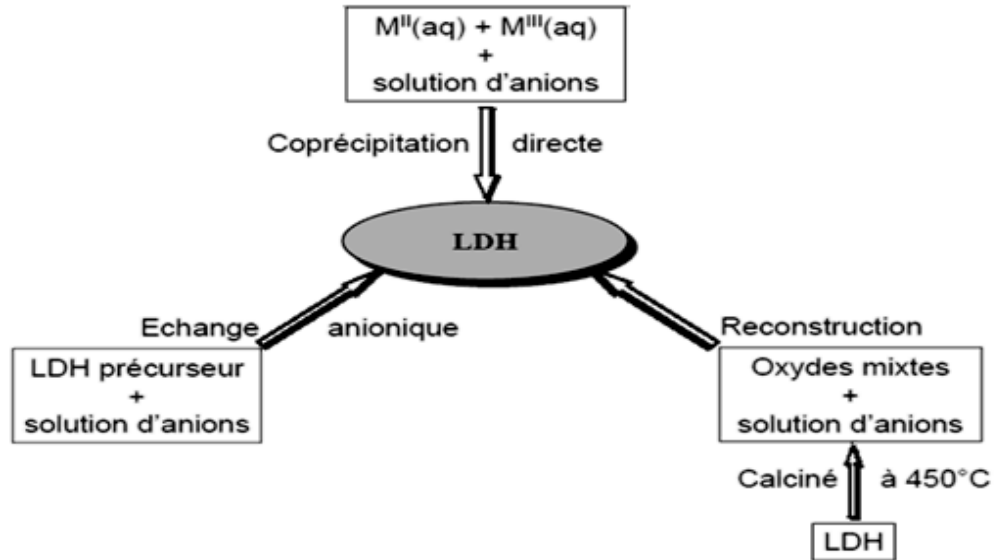


Figure 1.3 : Méthodes usuelles de synthèse de HDL d’après Carlino et al [12,56].

1.2.4.1. Co précipitation

La méthode de co-précipitation est largement utilisée pour la synthèse directe des HDL contenant différents types de cations et d’anions intercalaires de stœchiométries variées. De plus cette méthode est facilement transposable pour produire de grandes quantités d’HDL dans un procédé industriel [57].

Cette méthode consiste à précipiter les sels métalliques par addition d’une solution basique (contenant l’anion que l’on souhaite intercaler) de façon à maintenir le pH à une valeur constante. Il est généralement nécessaire de se placer dans les conditions de sursaturation afin de grandir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de phase HDL est celle souhaitée.

Il existe deux types de co-précipitation : la co-précipitation à forte sursaturation et la co-précipitation à faible sursaturation [58].

1.2.4.2. Echange Anionique

Le procédé d’échange anionique est basé sur les propriétés des anions des interfeuillet. Cette méthode est particulièrement utile lorsque la méthode de co-précipitation n’est pas applicable pour accéder à une phase intercalée par des anions spécifiques, c’est le cas par exemple où l’anion à intercaler est instable, insoluble ou encore complexant. D’un point de vue thermodynamique, l’échange anionique dans les

HDL dépend principalement des interactions électrostatiques entre les feuillets et les anions échangeables [57].

1.2.4.3. Reconstruction

Cette dernière méthode est basée sur une calcination des phases HDL car elles ont la propriété de pouvoir se régénérer après la calcination et formation d'oxydes mixtes.

Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il est peut être remplacé par un autre anion.

Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, se combinent pour former une nouvelle phase HDL [59].

1.2.5. Propriétés des HDLs

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

1.2.5.1. Capacité d'échange anionique (CEA)

On caractérise alors chaque HDL par sa capacité d'échange anionique Total , définie comme étant le nombre total d'anions échangeable monovalent (Equivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 gammes d'argiles [59], elle s'exprime généralement ,en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

Les HDLs possèdent une grande capacité d'échange. Elle est généralement entre 2 et 5 mmol/g, [60]. Elle varie en fonction de la valeur de x [61] et peut atteindre jusqu'à 5mmol/g d'argile anioniques (valeur à peu près 4 fois supérieure à celle rencontrée pour les argiles cationiques, pour la montmorillonite =1,2 mmol/g.

1.2.5.2. Surface spécifique

La porosité et la surface spécifique des HDLs sont des paramètres très importants en raison de leur application ou /et catalyseur. Les HDLs possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDLs non calcinées, en littérature, varient entre 50-80m² /g alors qu'elles dépassent 200m² /g pour les phases calcinées [62]. La méthode de synthèse peut avoir une grande influence sur les propriétés finales de la

surface spécifique. Plusieurs facteurs peuvent jouer un rôle important en déterminant les propriétés texturales, tels que le vieillissement et les conditions hydrothermiques des précipités. En général, dans le cas des petits anions inorganiques (carbonates, nitrates, chlorures, etc.). La composition chimique du HDLs n'a pas un effet significatif sur la Ssp obtenu. Bien que, dans certains cas, l'utilisation des mélanges des solvants organiques et l'eau puissent modifier la texture superficielle du HDL synthétisé par un effet d'agrégation des cristallites [63].

1.2.6. Propriétés des HDLs calcinés

Les hydroxydes doubles lamellaires calcinés présentent plusieurs propriétés:

- Surfaces spécifiques relativement élevées (de l'ordre de 100-200m²) [64, 65].
- Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques.
- La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire. Elle peut conduire aussi aux oxydes mixtes.
- La nature de la décomposition thermique des composés de type hydrotalcite est d'un intérêt très important car elle aboutit à des oxydes métalliques de structure irrégulière et très actif en catalyse
- Lorsqu'on chauffe, l'hydrotalcite Mg-Al-HDL à environ 200°C, on constate la perte de l'eau inter lamellaire
- Quand l'hydrotalcite est chauffée sous air à environ 500°C, on constate la perte simultanée des groupements hydroxyles et des carbonates, c'est à ce niveau qu'on parle d'effet mémoire. cet effet permet la reconstruction par hydratation de la structure originale après calcination à une température ne dépassant pas 450°C [64, 65,66].

1.2.7. Méthodes usuelles de caractérisation

Il existe plusieurs techniques de caractérisation des hydrotalcites qui nous permettent de connaître leur nature, leur structure et leur classification.

Dans notre travail, nous avons utilisé deux techniques fréquemment utilisées, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (FTIR).

1.2.8. Modification des hydroxydes double lamellaire par intercalation

La présence des ions compensateurs solvatés par l'eau rend les HDL très hydrophiles. On rappelle que les HDL sont caractérisés par leur capacité d'échange anionique (CEA) qui correspond au nombre d'anions monovalents qu'il est possible de substituer aux ions compensateurs pour compenser la charge positive de 100 g de charges.

La CEA des HDL est très élevée (elle est comprise entre 200 et 450 meq/100 g), ce qui favorise l'empilement des feuillets par le biais de forces attractives et rend ainsi l'exfoliation au sein des polymères difficiles [10,69,70].

Il est donc nécessaire de remplacer les anions compensateurs (le plus souvent des ions CO_3^{2-}) présents initialement dans l'espace inter-foliaire par d'autres espèces chargées négativement, le plus souvent par des anions organiques. De nombreuses espèces ont été utilisées, comme des carboxylates, des phosphates, des sulfates, des sulfonates, [10,71].

1.2.8.1. Phosphate de tributyl

Le phosphate de tributyl, couramment appelé TBP, est un composé organophosphoré de formule semi-développée $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$.

Ce liquide incolore et inodore est utilisé en tant que solvant dans l'extraction liquide-liquide. Il est également utilisé comme plastifiant. C'est un ester résultant de la réaction entre l'acide phosphorique et le butan-1-ol.

Le TBP forme des complexes hydrophobes stables avec certains métaux ; ces complexes sont solubles dans les solvants organiques et dans le CO_2 supercritique.

Les principales utilisations du TBP sont en tant que composant de fluides hydrauliques pour l'industrie aéronautique et en tant que solvant d'extraction et de purification de l'acide phosphorique pour obtenir un acide phosphorique de qualité alimentaire ou pour la fabrication du tripolyphosphate de sodium, du nitrate d'uranyle dans le procédé de traitement des concentrés de minerais d'uranium, des terres rares et de leurs minerais [72].

Le tableau suivant 1.3 résume quelques caractéristiques de TBP

Tableau 1.3 : Quelques caractéristiques de TBP

Formule brute	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P [Isomères]
Masse molaire	266,3141 ± 0,0127 g/mol
T° fusion	-79 °C
T° ébullition	293 °C
Paramètre de solubilité δ	15,3 J _{1/2} ·cm ^{-3/2} (25 °C)
Masse volumique	0,98 g·cm ⁻³ à 20 °C 0,979 g·cm ⁻³ à 25 °C

La figure suivante présente la structure chimique de TBP

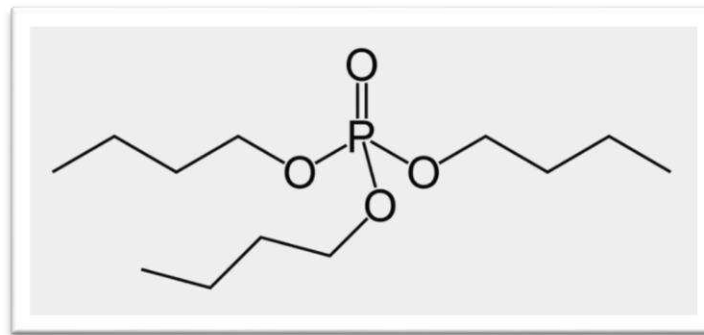


Figure 1.4: structure de TBP

1.2.9. Quelques résultats de travaux sur l'application des HDLs dans l'adsorption

Citons le travail de A. BOUDA en 2013 [68] sur l'élimination des acides humiques par l'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL) qui a montré que le temps de contact de 10 h est suffisant pour atteindre un pseudo équilibre adsorbant/adsorbat et le rendement d'élimination d'environ 54% par Mg-Al-HDL indépendamment du pH.

Le travail de F. NEDJARI en 2013 [12] a montré que la capacité d'adsorption du vert de malachite augmente dans le même sens que la concentration initiale de la solution. Le max d'élimination (98%) n'est obtenue que l'orsque la masse du Mg-Al-HDL atteint 0,02g et un temps de contact de 20 min à un pH égale à 7.

D'autre part le travail de I. OTSMANE en 2016 [10] sur les HDLs et les HDLs modifiés, a montré qu'un temps de contact de 20 heures est suffisant pour atteindre le pseudo d'équilibre adsorbant/adsorbat avec une masse de 0,14g et un rendement d'élimination d'environ 60.33% sur Cu-Fe-HDL. Par contre pour le Cu-Fe-HDL-SDS, les résultats ont montré qu'un temps de 3 heures est suffisant et un rendement d'élimination d'environ 69,93% ont été obtenus.

Esumi et Yamamoto (1998) [73], ont étudié l'intercalation de tensioactif anionique de type dodecylsulfonate de sodium dans l'hydrotalcite Mg-Al-Cl. L'intercalation des DBS conduit à l'augmentation de l'espace interfeuillet par le mécanisme d'échange anionique.

Chapitre 2

Les Colorants

Introduction

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur très important de la chimie moderne. L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de ces colorants qu'ils soient naturels et surtout artificiels [74,75].

L'industrie de fibres textiles naturelles ou synthétiques ; consomme la grande partie des colorants fabriqués dans le monde ; les colorants synthétiques représentant aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est largement supérieure 700.000 tonnes/an dont le cinquième de cette quantité est rejetée dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets sont souvent toxiques pour la plupart des organismes vivants [74,75].

D'autres domaines les utilisent aussi comme dans la coloration du papier, de cuir, des matières plastiques, des vernis, des peintures, des cosmétiques, des fourrures, des produits pharmaceutiques ainsi qu'en photographie (sensibilisateurs) et en biologie (coloration des préparations microscopiques) ainsi que dans les indicateurs colorés [74,75].

2.1. Définition des colorants

Les colorants sont un assemblage de groupement chromophores, auxochrome et de structures aromatique conjuguées (cycle benzénique, anthracène, perylene, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore ; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau 2.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants différents les uns des autres par des combinaisons

d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergies propres à chaque molécule [76].

Le tableau 2.1 présente les principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Tableau 2.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Methylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Dimethylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro(-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>=S)	Groupes donneurs d'électrons

Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.).

Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, violet de méthyle, vert naphthalène, etc.). Chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant. Ce code est composé de 17 chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations.

Les colorants sont répertoriés dans un index qui fournit les caractéristiques essentielles de chaque colorant. Il s'agit de :

- sa formule chimique ;
- sa couleur et sa nuance ;
- sa résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description de ses principaux domaines d'utilisation.

2.3. Utilisation et application des colorants

Les colorants sont largement utilisés dans diverses industries :

- L'industrie textile, les tanneries,
- L'industrie de matières plastique (pigments),
- L'industrie pharmaceutique (colorant),
- L'industrie agroalimentaire (colorant alimentaire),
- Les industries de fabrication de pâtes et papiers l'industrie des cosmétiques et savonneries. Ainsi l'industrie textile reste la plus grande consommatrice de colorants.

2.4. Classifications 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 (textiles, papier, cuir, matières plastiques, ...etc.). La classification selon leur domaine application présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes [74,77].

Les colorants peuvent être d'origine animale, végétale et chimique. Ces derniers sont les plus utilisés actuellement. Ils sont classés du point de vue technologique en deux groupes : le groupe des colorants directement solubles dans l'eau et celui des colorants insolubles dans l'eau.

2.4.1. Colorants solubles dans l'eau

2.4.1.1. Colorants acides ou anioniques

Ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides comme : $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$,..., etc., et de formule générale $\text{Col}-(\text{SO}_3\text{Na})_n$. Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ce sont des sels sodiques de sulfacides aromatiques, (Certains ne contiennent que des groupes carboxyliques et phénoliques).

Selon leurs structures chimiques, ils appartiennent aux colorants azoïques, anthraquinoniques et rarement dérivés de triphénylméthane. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques

modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide, mais ne colorent durablement les fibres cellulosiques qu'après un mordantage au tanin. L'affinité colorant – fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles (exemple du Rouge Congo).

2.4.1.2. Colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (exemple du colorant bleu de Capri)

2.4.1.3 Colorants directs

Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [74,77]

2.4.1.4. Colorants à mordants

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces derniers. Ce traitement dénommé mordantage consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Cr, Co avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

2.4.2. Colorants insolubles dans l'eau

Tels que les colorants dispersés, les colorants d'oxydation, les colorants pigmentaires, les colorants azoïques, les colorants au soufre.

2.5. Aperçu sur le colorant fuchsine acide

Nous avons choisi dans le présent travail comme modèle d'étude, le colorant fuchsine acide (magenta acide), qui est un colorant textile de divers mélanges de fuchsines sulfonées.

Il y a quatre de ces composés, chacun a trois groupes sulfoniques (Figure 2.1). Il est utilisé dans l'indicateur d'Andrade et dans des différentes tâches complexes pour démontrer les fibres de collagène rouges et dans les muscles lisses contrairement au collagène.

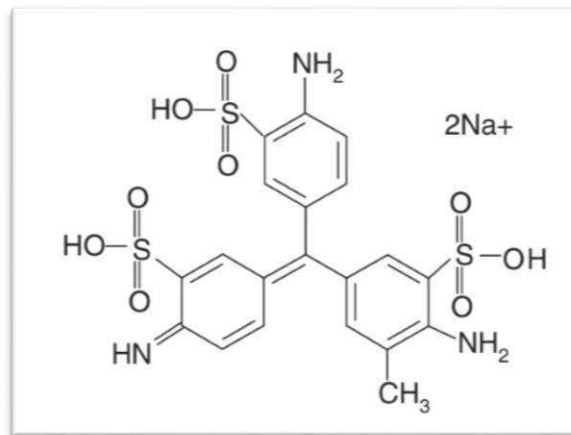


Figure 2.1 : Structure moléculaire de la FA

Le tableau 2.2 présente quelques propriétés du fuchsine acide

Tableau 2.2 : Propriétés du colorant utilisé FA.

Nom	Fuchsine Acide (FA)
Masse molaire	585,54 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilisation	Textile
Tension de vapeur	Faible
λ_{max}	547 nm

CHAPITRE 3

Matériels et Méthodes

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de la méthode de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires et les techniques de caractérisation et les analyses utilisées, ainsi que leurs applications dans l'adsorption de la fuchsine acide.

3.1. Produits chimiques et matériels utilisés

Dans notre travail, nous avons utilisé différents produits et appareils usuels du laboratoire pour accomplir nos différentes opérations.

Le tableau ci-dessous présente tous les produits utilisés.

Tableau 3.1: Liste des produits chimiques utilisés

Nom	Formule chimique	Fournisseur
Chlorure d'aluminium	Al Cl ₃	Fluka
Chlorure de magnésium	Mg Cl ₂	Fluka
Carbonate de sodium	Na CO ₃	Cheminova
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem
Nitrate d'argent	Ag NO ₃	Biochem
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem
Fuchsine acide	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ Na ₂ O ₉ S ₃	Fluka

3.2. Méthode de synthèse des HDLs

La méthode de co-précipitation est la technique la plus utilisée pour préparer des hydroxydes doubles lamellaires. Cette méthode consiste à précipiter simultanément des sels métalliques qui contiennent au moins deux éléments. Le premier élément doit être divalent M(II), et le seconde trivalent M(III) par addition d'une solution basique de façon à

maintenir le pH à une valeur égale à 10. La synthèse a été réalisée en respectant un rapport

$$\text{molaire de } R = \frac{M^{2+}}{M^{3+}} = 2$$

Protocole expérimental

Le solide Mg-Al-HDL a été préparé par la méthode de co-précipitation à pH constant (pH=10) qui consiste à mélanger deux solutions comme suit [78]:

Une solution (A) : contient un mélange de sels de chlorure d'un métal bivalent M(II) (Cl_2).6H₂O (M=Mg) et de sels de Chlorure d'un métal trivalent : M(III) (Cl_3).6H₂O (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 400ml de solution (A) par 400ml d'une solution (B) à l'aide d'une burette à température ambiante sous une forte agitation durant 6h.
- Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis dans un bain d'huile à 65°C pendant 18 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 distillée jusqu'à l'élimination complète des chlorures puis sécher à l'étuve à (70°C) durant une nuit
- Le produit obtenu est sous forme d'un solide frittale, 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°C) avec une entrée d'air, pendant quatre heures, et une montée en température de 5°C/min.

Le schéma de la figure 3.1 résume les différentes étapes de préparation des HDLs :

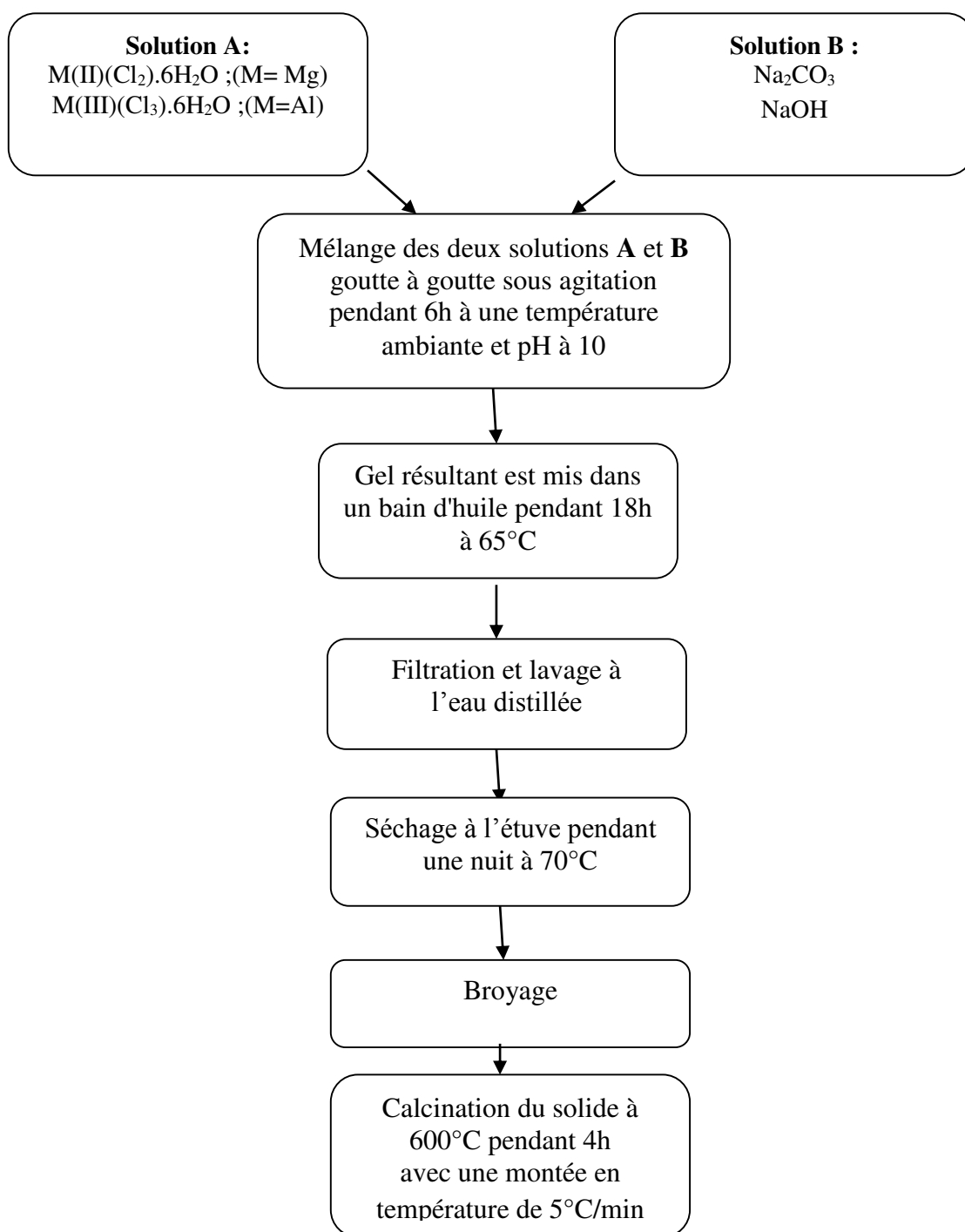


Figure 3.1 : étapes de préparation du solide Mg-Al-HDL par la méthode de co-précipitation [78].

3.3. Caractérisations des HDL préparés

Pour caractériser le solide Mg-Al-HDL préparé, deux techniques de caractérisations ont été utilisées : la spectroscopie infra rouge (FTIR) et la diffraction par les rayons X (DRX).

3.3.1. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface des HDL, Les échantillons en poudres peuvent être placés entre deux plaques d'un sel, comme le bromure de potassium KBr. Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et donc n'introduisent pas de bandes supplémentaires dans le spectre.

3.3.2. Diffraction des rayons X(DRX)

La DRX permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser la nature des structures cristallines. Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X de longueur d'onde donnée et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{[III.1]}$$

Où :

- d : distance inter-réticulaire entre deux plans successifs,
- λ : longueur d'onde de rayon X,
- θ : l'angle de diffraction.

3.4. Application de Mg-Al-HDL à l'adsorption de la fuchsine acide

3.4.1. Méthode de dosage de la fuchsine acide par spectrophotomètre UV visible

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 25 mg, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

La concentration du colorant fuchsine acide en solution est dosée par spectrophotométrie UV visible en utilisant le spectrophotomètre SHIMADZU-1700 à la longueur d'onde appropriée.

En effet, le balayage des spectres d'absorption dans le visible entre 400 et 600 nm permet de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption de la fuchsine acide

Nous avons établi la courbe d'étalonnage qui représente l'absorbance en fonction de la concentration de la solution de la fuchsine acide. (Annexe B).

3.4.2. Etude paramétrique de l'adsorption de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL

Nous avons étudié l'adsorption de la fuchsine acide (FA) contenue dans la solution synthétique sur Mg-Al-HDL en mode batch à la température ambiante en faisant varier les conditions opératoires pouvant influencer l'adsorption de FA.

3.4.2.1. Effet du temps de contact

Nous avons préparé plusieurs flacons en verre de 250 mL fermés à bouchant, contenant tous les mêmes quantités de Mg-Al-HDL de 0,01g aux quelles sont ajoutés séparément les mêmes volumes de la solution du colorant (FA) de concentration de 25mg, V=100 mL.

Les flacons sont ensuite placés sur une table oscillante sous agitation à la température ambiante. Le temps de contact entre Mg-Al-HDL et FA dans chaque flacon a été choisi dans l'intervalle suivant : 0,5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 minutes ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; et 24 heures.

Après filtration, les solutions obtenues sont analysées directement par spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde appropriée de FA, $\lambda_{\max} = 547$ nm.

Le rendement de l'adsorption (rétention) du colorant sur Mg-Al-HDL est calculé en utilisant la relation suivante :

$$R (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{[III.2]}$$

C_i : Concentration initiale de FA,

C_f : Concentration finale de FA.

Les résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes, donnant le rendement d'élimination en fonction du temps afin de choisir le meilleur temps de contact.

3.4.2.2. Effet de masse de Mg-Al-HDL

Différentes masses (0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 et 0,5 g) de Mg-Al-HDL ont été mélangées avec V=100mL d'une solution aqueuse de FA de 25 ppm dans des flacons de 25ppm fermés à bouchant, puis placés sous agitation pendant un temps de contact constant optimisé dans la partie précédente.

Les filtrats des différentes solutions sont analysés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde 547 nm.

Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de courbe de rendement d'élimination en fonction de la masse afin d'optimiser la quantité du solide.

3.4.2.3. Effet du pH

Une variation de pH dans la gamme 2, 6, 7, 8, 10 a été effectuée pour connaître l'influence du pH de la solution sur l'adsorption de FA. L'ajustement du pH est effectué en ajoutant soit quelques gouttes d'acide chlorhydrique (0,1N) ou/et d'hydroxyde de sodium 0,1N.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes, le rendement d'élimination en fonction du pH, afin de connaître le meilleur milieu d'adsorption.

3.4.2.4. Effet de la température

Les mêmes techniques expérimentales ont été adoptées que précédemment en faisant varier la température en utilisant un thermocouple. La gamme de température choisie est: 27 (ambiante), 40, 50 et 60°C.

3.5. Calcul des quantités adsorbées

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

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{\frac{V}{m}} \quad [\text{III.3}]$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e : Quantité de micropolluant à l'équilibre 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)

V : Volume de l'adsorbat (l)

m : Masse de l'adsorbant (g)

3.6. Synthèse du Mg-Al-HDL intercalé par le TBP

Un mélange de 50 mL d'une solution de TBP à 0.1 N avec 1g du solide Mg-Al-HDL calciné a été effectué.

Le mélange est chauffé dans un bain marie à 65°C durant une heure et demi dans un reflux de N₂ afin d'intercaler les ions de TBP pour augmenter la distance basal interfeuillet.

Le solide obtenu est lavé avec l'eau distillée et séché à 70°C durant une nuit pour le broyer ensuite. Le dispositif expérimental du barbotage est illustré sur la figure 3.2.



Figure 3.2 : Dispositif expérimental du barbotage.

La matrice obtenue Mg-Al-HDL-TBP a été testée dans l'adsorption de la fuchsine acide en utilisant les conditions opératoires optimisées lors de l'adsorption de FA sur Mg-Al-HDL. Les résultats obtenus sont interprétés dans le chapitre résultats et discussion.

Chapitre 4

Résultats Et Discussions

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de montrer et d'interpréter les résultats expérimentaux liés à la caractérisation des HDL synthétisés et HDL modifiés ainsi que les résultats de l'adsorption de la fuchsine acide sur ces deux matériaux.

4.1. Caractérisation physico-chimique du Mg-Al-HDL

4.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

Les spectres infrarouges des échantillons Mg-Al-HDL calcinés et non calcinés présentés sur les figures 4.1 et 4.2 montrent les différentes bandes d'absorption caractéristiques enregistrées entre 4000 et 500 cm^{-1} .

a- Echantillon non calciné et calciné

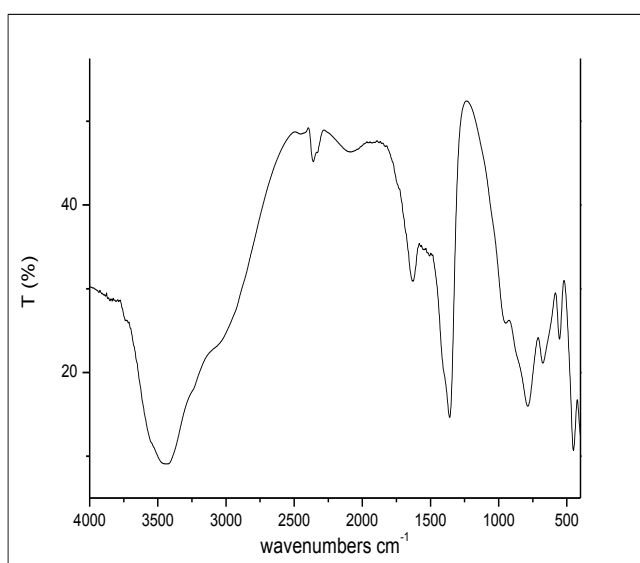


Figure 4.1 : Spectre infrarouge (IRTF)
Mg-Al-HDL non calciné

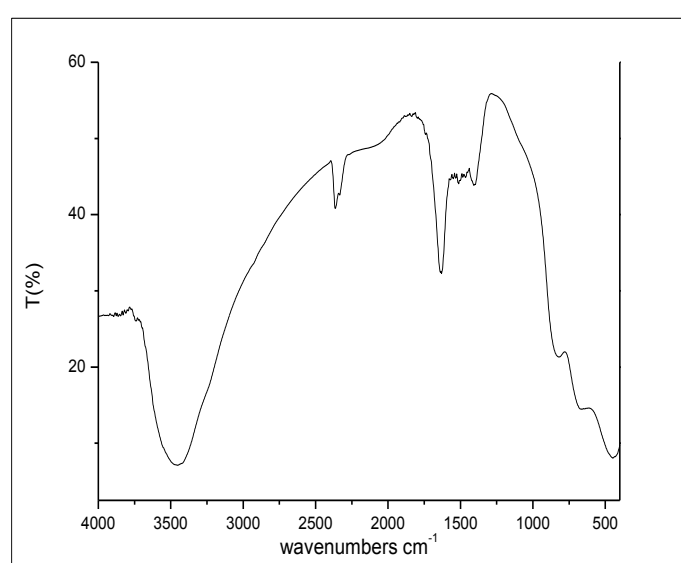


Figure 4.2 : Spectre infrarouge (IRTF) de
de Mg-Al-HDL calciné

- **Echantillon non calciné :**

- La large bande de vibration observée au voisinage de 3500-3400 cm^{-1} est attribuée aux groupements hydroxydes (OH) présents et aux molécules d'eau intercalées.

-Une bande de vibration observée au voisinage de 1626 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des liaisons OH.

-Une bande de vibration observée au voisinage de 1360 cm^{-1} qui correspond aux anions carbonates inter lamellaires (CO_3^{2-}).

Les bandes de vibrations observées aux basses valeurs ($< 800\text{ cm}^{-1}$) sont caractéristiques du mode de vibrations entre l'atome du métal et celui de l'oxygène M-O [79].

- **Echantillon calciné :**

L'analyse du spectre révèle quelques modifications observées notamment la diminution des intensités de certaines bandes de vibrations. Cette variation est due à la déshydratation et à la décarboxylation partielle ou totale de l'échantillon [80] comme suit :

- Une diminution sensible de l'intensité des bandes aux environs de 3450 cm^{-1} et 1626 cm^{-1} qui correspondent à la déshydratation et à la déshydroxylation.

- Une disparition des pics aux environs de 3000 à 500 cm^{-1} liée probablement à une décarboxylation de la surface. Ce phénomène, peut en effet conduire à la diminution de la distance interlamellaire.

4.1.2. Diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide.

a- Echantillon non calciné

Le diffractogramme de l'échantillon Mg-Al-HDL non calciné est représenté sur la figure 4.3.

L'allure générale du diffractogramme est typique à celle des composés de type hydrotalcite [81], avec notamment l'ensemble des raies (003) (110) rencontrées dans les composés à structure lamellaire.

En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

Le premier pic situé à $2\theta \approx 23^\circ$ correspondant à $d_{003}=3,76 \text{ \AA}$ est indexé comme étant d'ordre 003 selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base correspond à l'espace interfeuille et qui serait la signature d'une hydrotalcite contenant des anions carbonate intercalés dans l'espace inter-foliaire Elle permet donc de calculer le paramètre « c » de la maille tel que : $c=3d_{003}$. [82]

Le deuxième pic se situe à $2\theta \approx 61^\circ$ a été indexé comme étant 110 et correspond à $d_{110}=1,50\text{\AA}$. Cette réflexion correspond à la distance métal- métal dans le feuillet et permet de calculer le paramètre « a » de la maille tel que : $a=2d_{110}$.

Les paramètres de la maille c et a sont alors respectivement 11,28 et 3 Å.

En se basant sur ces résultats, le solide Mg-Al-HDL est bien de forme cristalline et il est de nature hydrotalcite.

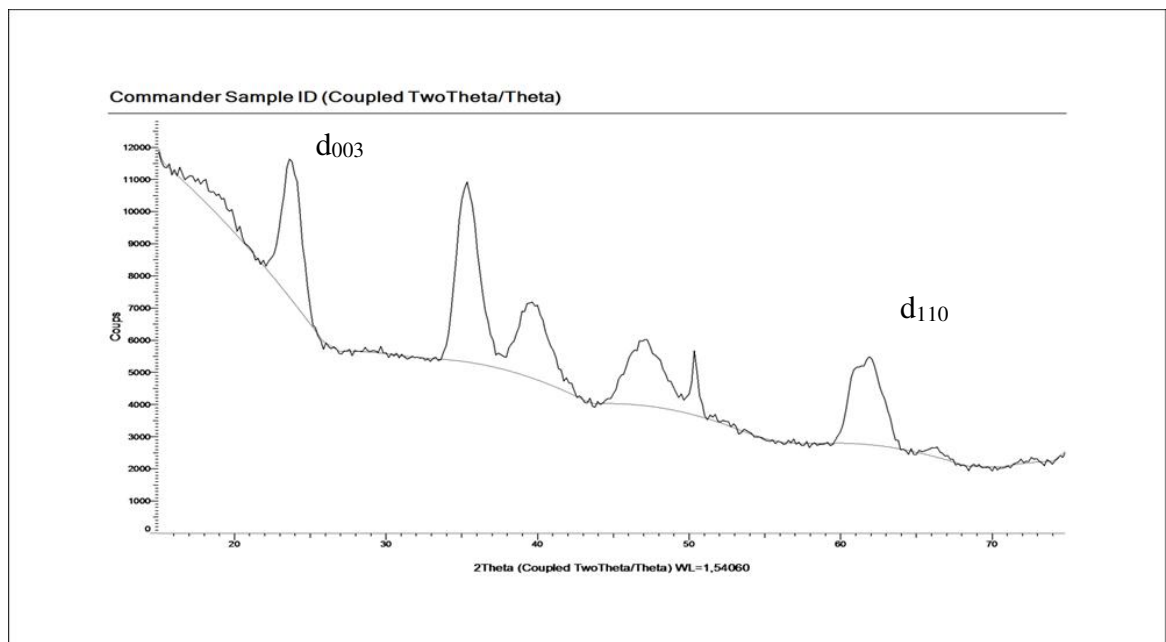


Figure 4.3 : Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL non calciné.

b- Echantillon calciné

Le diffractogramme de l'échantillon Mg-Al-HDL calciné est représenté sur la figure 4.4

Nous notons sur le diffractogramme DRX de l'échantillon calcinée (Figure 4.4), la disparition des raies de diffraction de la phase lamellaire, et seules deux raies larges (200) et (220) appartenant à la phase MgO sont observées. L'oxyde d'aluminium n'est pas

déte t  par ce que ses oxydes qui se forment à des températures inférieures à 600 C sont faiblement cristallisés [83].

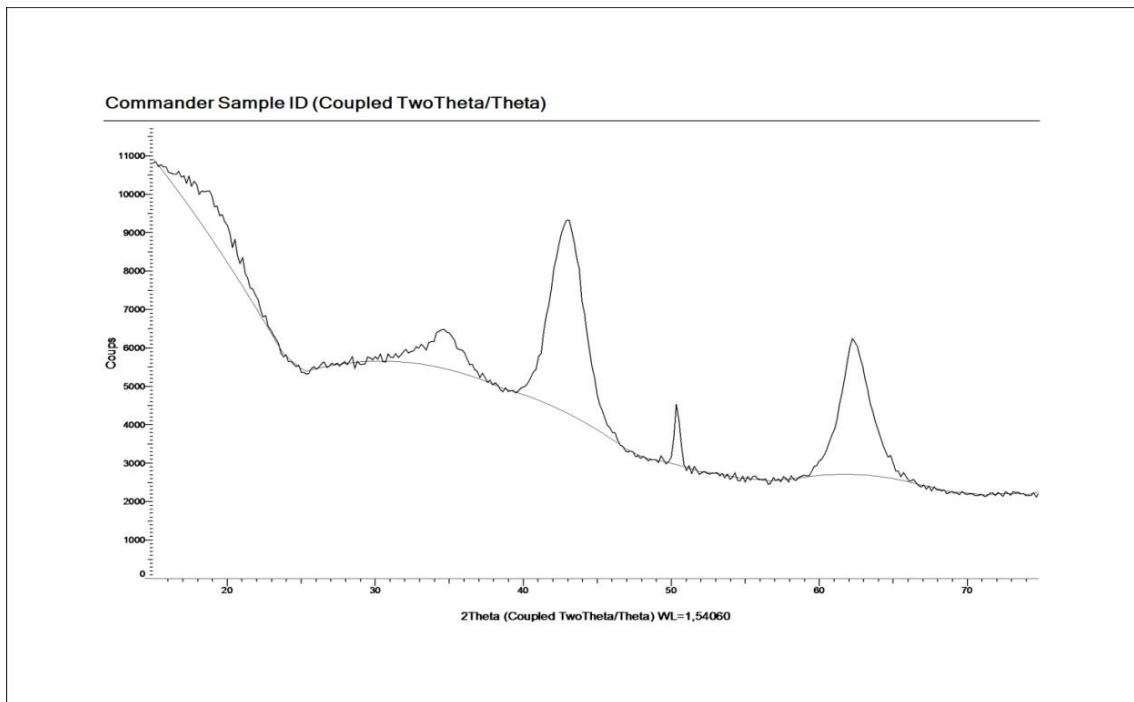


Figure 4.4 : Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL calciné.

c- Echantillon Mg-Al-HDL-TBP

Le diffractogramme de l'échantillon Mg-Al-HDL-TBP est représenté sur la figure 4.5.

Le diffractogramme de Mg-Al-HDL-TBP montre que le premier pic situé à $2\theta \approx 23^\circ$ est indexé comme étant d'ordre 003 et correspond à $d_{003} \approx 4,64 \text{ \AA}$ selon la loi de Bragg. Cette valeur permet, en effet, de calculer le paramètre « c » de la maille. Celui-ci est de $13,92 \text{ \AA}$.

L'examen de la courbe révèle un déplacement conséquent vers les petites valeurs angulaires c'est à dire vers une distance inter-foliaire plus grande. Ceci est d  à l'intercalation de TBP, molécule assez longue qui prend plus de place entre les feuillets que les carbonates.

La distance interlamellaire expérimentale élevée s'explique probablement par une orientation perpendiculaire ou légèrement inclinés des ions de TBP par rapport aux feuillets.

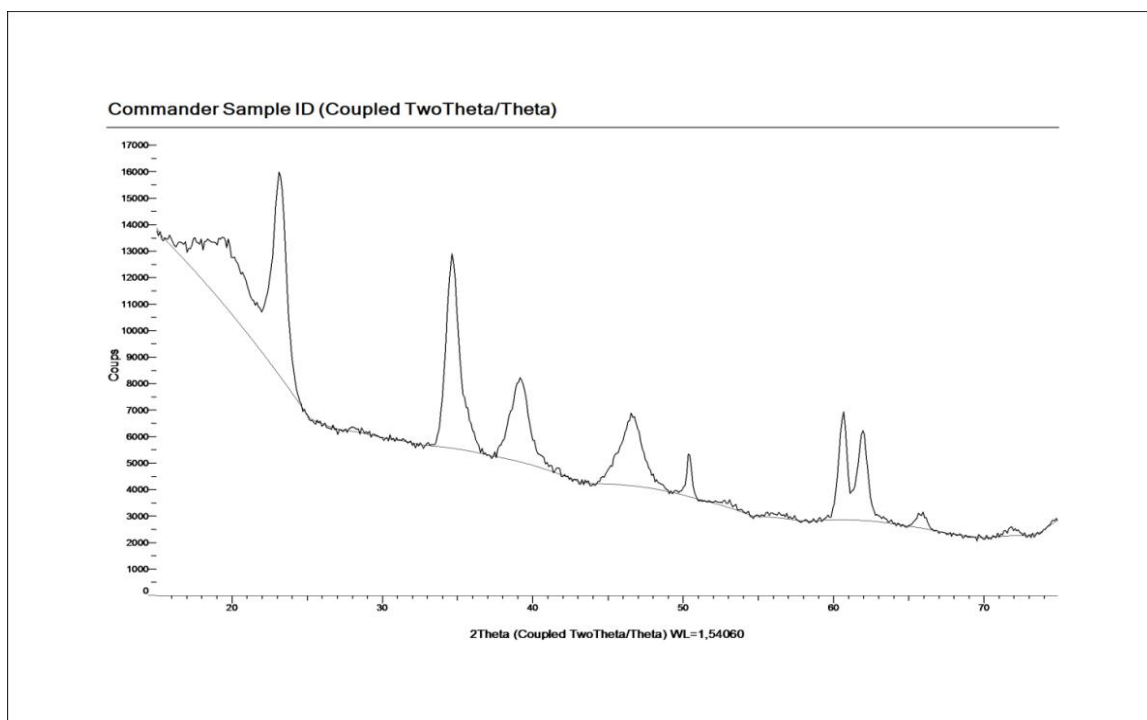


Figure 4.5 : Spectre DRX du solide Mg-Al-HDL-TBP.

4.2. Résultats de l'étude d'adsorption du colorant FA sur Mg-Al-HDL

4.2.1. Effet de temps de contact

La figure 4.6 présente l'évolution du rendement d'élimination du FA sur Mg-Al-HDL en fonction du temps.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la cinétique d'adsorption du colorant fuchsine acide sur l'adsorbant Mg-Al-HDL augmente avec le temps jusqu'à atteindre un pseudo-équilibre au bout de 5 heures où un palier est observé et le rendement d'élimination se stabilise à la valeur de 97%.

Par conséquent un temps de contact de 20 min est choisi comme optimal pour le reste de notre travail.

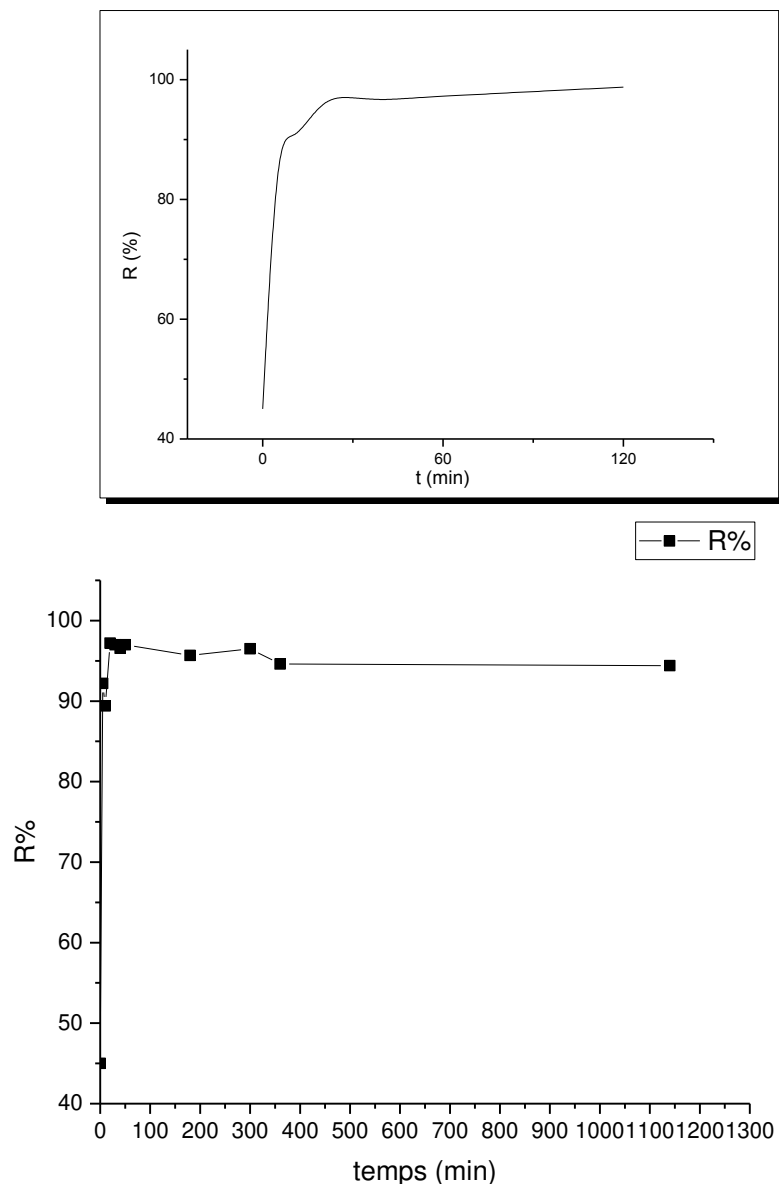


Figure 4.6 : Rendement d'élimination du FA par le Mg-Al-HDL $C_0=25\text{ppm}$; $\text{pH}= 6$; $T= 27^\circ\text{C}$. En fonction du temps. (a) : de 0 à 120 minutes . (b) : de 0 à 1300 minutes.

4.2.2. Effet de masse

La figure 4.7 présente l'évolution du rendement d'élimination du FA en fonction de la masse de Mg-Al-HDL. Le pH initial de la solution synthétique de FA est égal à 6.

Les résultats obtenus montrent que lorsque la masse varie de 0.01 à 0.02 g, le rendement d'élimination atteint son équilibre de 97%.

Lorsque la masse de HDL varie entre 0.1 et 0.5 g l'augmentation de la masse n'a aucun effet sur l'augmentation du rendement d'élimination, et un palier est observé.

Donc une masse de 0.01g est considérée comme suffisante pour atteindre le meilleur rendement d'adsorption.

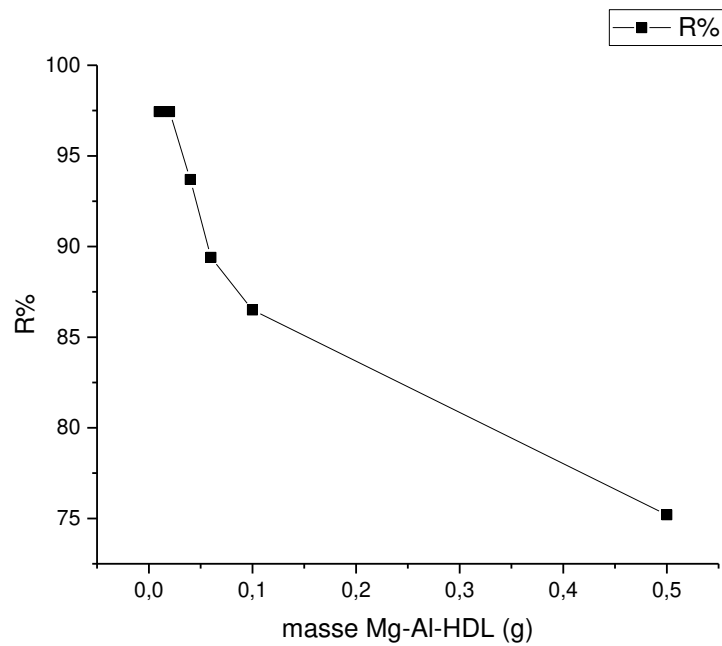


Figure 4.7 : Rendement d'élimination du FA par le Mg-Al-HDL en fonction de la masse.

4.2.3. Effet de pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus de l'adsorption.

Le tableau 4.1 présente l'influence du pH sur l'adsorption du FA.

Tableau 4.1 : Influence du pH sur l'adsorption.

pH	2	6
R%	2	95

Au-de là de pH =6 la coloration à disparu.

Les résultats présentés sur le tableau 4.1 montrent que le meilleur rendement d'élimination du FA par Mg-Al-HDL est de 95%. Donc un pH de 6 est considéré comme étant le pH optimal.

Une augmentation de la rétention du FA est remarquée aux pH acides. Nous pouvons donc expliquer cette augmentation par l'ajout des ions H^+ qui baissent le pH et entraînent la neutralisation des ions OH^- libérés par la structure des HDLs. Ceci montre que l'adsorption du FA est favorisée en milieu acide.

Nous remarquons que les pH basiques ne favorisent pas l'adsorption du FA (disparition de la couleur est observée) à cause de la non stabilité du colorant en milieu basique.

4.2.4. Effet de concentration initiale

La figure 4.8 présente l'évolution de la quantité du FA adsorbée par le Mg-Al-HDL en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat.

Nous remarquons que la quantité du colorant fixé sur l'adsorbant s'accroît progressivement jusqu'à atteindre une concentration optimale de 25 ppm. Elle décroît ensuite avec l'augmentation de la concentration initiale.

Cette concentration initiale de 25ppm est considérée comme valeur optimale pour la suite dans les différents tests d'adsorption du colorant sur le solide Mg-Al-HDL.

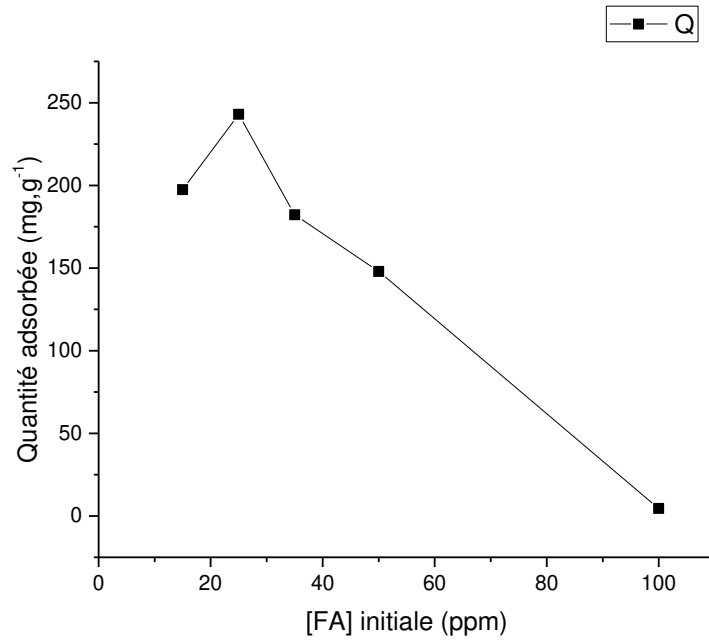


Figure 4.8: Evolution de la quantité adsorbée du FA par le Mg-Al-HDL en fonction de la concentration initiale

4.2.5. Effet de température

D'après les résultats présentés dans la figure 4.10, nous remarquons que le rendement d'élimination du FA augmente avec l'augmentation de la température de 40 jusqu'à 70C°.

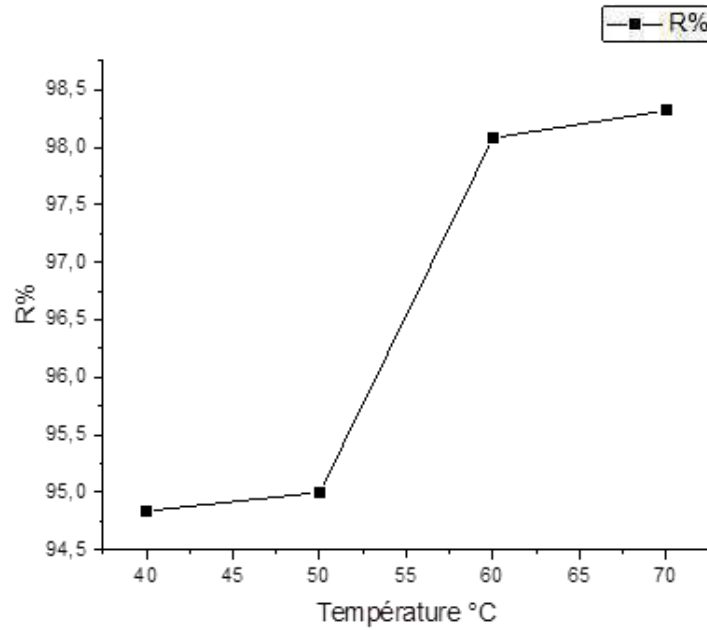


Figure 4.9: Rendement d'élimination du FA sur Mg-Al-HDL en fonction de la température

4.3. Etude thermodynamique de l'adsorption du colorant FA sur le solide Mg-Al-HDL

Différents paramètres thermodynamiques ont été déterminés en utilisant les équations thermodynamiques suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [IV.1]$$

$$\Delta G = -RT \ln k_c \quad [IV.2]$$

Où ΔG , ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie libre de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption de FA sur Mg-Al-HDL.

K_c est le coefficient de distribution déterminé comme suit: $K = Q_e/C_e$ Avec :

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg. L⁻¹).

ΔH et ΔS peuvent être déterminées à partir de la pente et de la valeur à l'origine de la droite $\text{Log}k_c = f(1/T)$ en utilisant l'équation de Van't Hoff suivante [84]:

$$\text{Log } kc = \frac{\Delta S}{2,303xR} - \frac{\Delta H}{2,303xRT}$$

$$\Delta S^0/2.303*R - \Delta H^0/2.303*RT$$

Tableau 4.2 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de FA

Température (k)	40	50	60	70
$\Delta H \cdot 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1}$	-1.31			
$\Delta S \text{ kJmol.k}$	0.047			
$\Delta G \text{ kJ/mol}$	-3.24	-3.25	-4.32	-5.05

Les valeurs négatives de ΔG et de ΔH indiquent la nature exothermique et spontanée de l'adsorption de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL.

L'adsorption de FA sur le solide Mg-Al-HDL est de type physique (physisorption), elle est attribuée à des forces non spécifiques ; électrostatique entre les substances en solution et la surface du solide. Il s'agit d'interaction liée aux forces de Van Der Waals.

4.4. Application de Mg-Al-HDL modifié par le TBP pour l'adsorption de la fuchsine acide

Les conditions opératoires utilisées sont maintenues identiques à celle utilisées précédemment dans l'adsorption du FA sur Mg-Al-HDL en utilisant 0.01g de Mg-Al-HDL-TBP, un temps d'agitation de 20 minutes, un pH égal à 6 et une concentration initiale de 25 ppm.

Les résultats obtenus correspondants sont présentés dans le tableau 4.3.

Ils montrent clairement une augmentation du rendement d'élimination de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL-TBP jusqu'à atteindre un maximum de 97%.

Tableau 4.3 : Résultats comparatifs du rendement d'élimination du FA sur Mg-Al-HDL et Mg-Al-HDL-TBP.

	temps de contact (min)	Masse (g)	pH	Concentration initiale (ppm)	R %
Mg-Al-HDL	20	0.01	6	25	95
Mg-Al-HDL-TBP					97

4.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL

4.5.1. Modèle pseudo- premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad [IV.3]$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹),

Q_t : quantité adsorbé au temps t (mg. g⁻¹),

k_1 : constante de vitesse de pseudo premier ordre (min⁻¹).

La figure 4.12 présente la variation de $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.

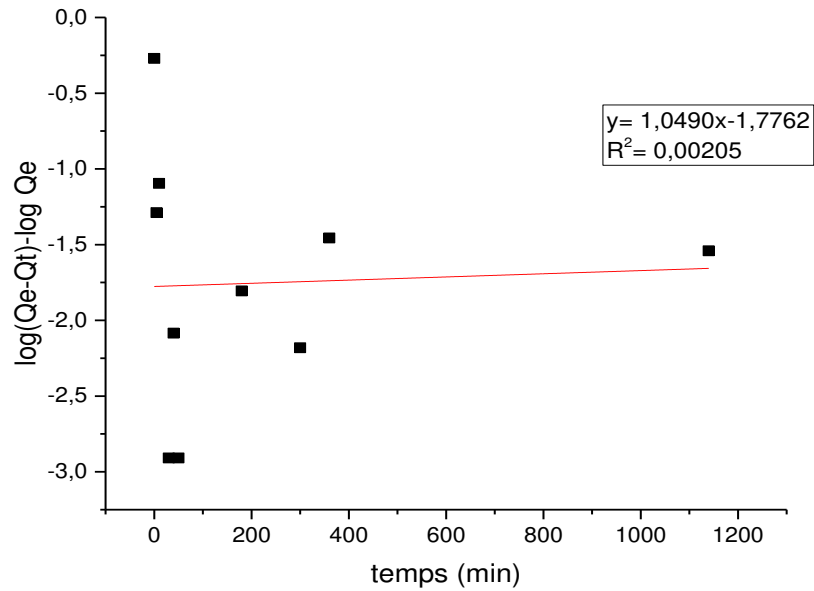


Figure 4.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du FA sur HDL par le modèle pseudo premier ordre.

4.5.2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle la cinétique du pseudo second ordre est décrit par l'équation comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad [\text{IV.4}]$$

Avec :

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹).

Q_t : quantité adsorbée au temps (mg. g⁻¹).

K_2 : constante de vitesse de pseudo second ordre (g. mg⁻¹.min⁻¹).

La figure 4.13 présente la variation du t/Q_t en fonction du temps.

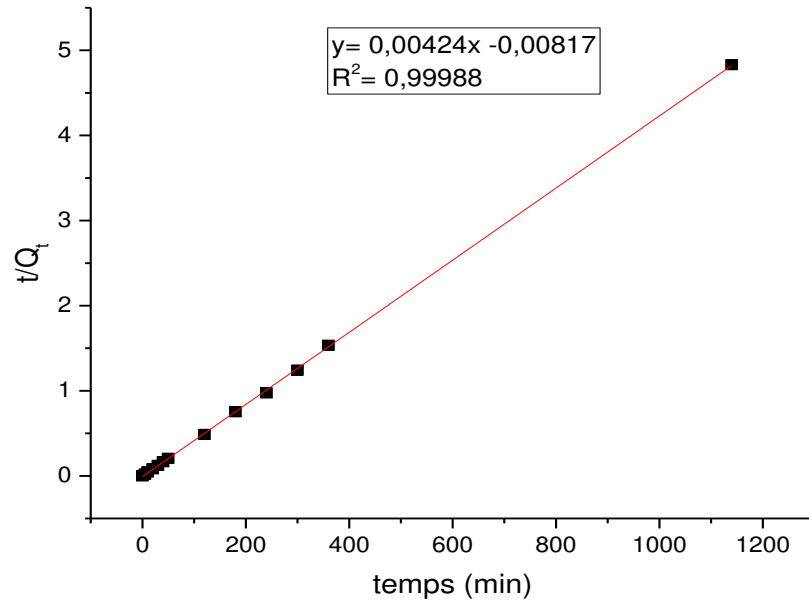


Figure 4.11 : Modélisation de la cinétique d’adsorption du FA sur HDL par le modèle pseudo second ordre.

Le tableau 4.4 récapitule les paramètres des deux modèles de l’adsorption du FA sur le solide Mg-Al-HDL.

Tableau 4.4 : Paramètres du modèle pseudo-premier ordre et second ordre.

Modèle du pseudo-premier ordre		
Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2
27	0.0002	0.0034
Modèle du pseudo-second ordre		
Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_2 (min^{-1})	R^2
238	0.020	0.999

Les résultats rassemblés dans le tableau 4.4 montrent que le modèle d’ordre 2 décrit mieux l’ordre de cinétique d’adsorption du FA sur Mg-Al-HDL avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.99$ et une constante de vitesse de 0.020 min^{-1} . La quantité adsorbée à l’équilibre est de $238 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

4.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

D'après les résultats obtenus sur la figure 4.12, nous remarquons que le modèle de diffusion intra-particulaire ne décrit pas les résultats d'adsorption puisque le coefficient de corrélation est très faible.

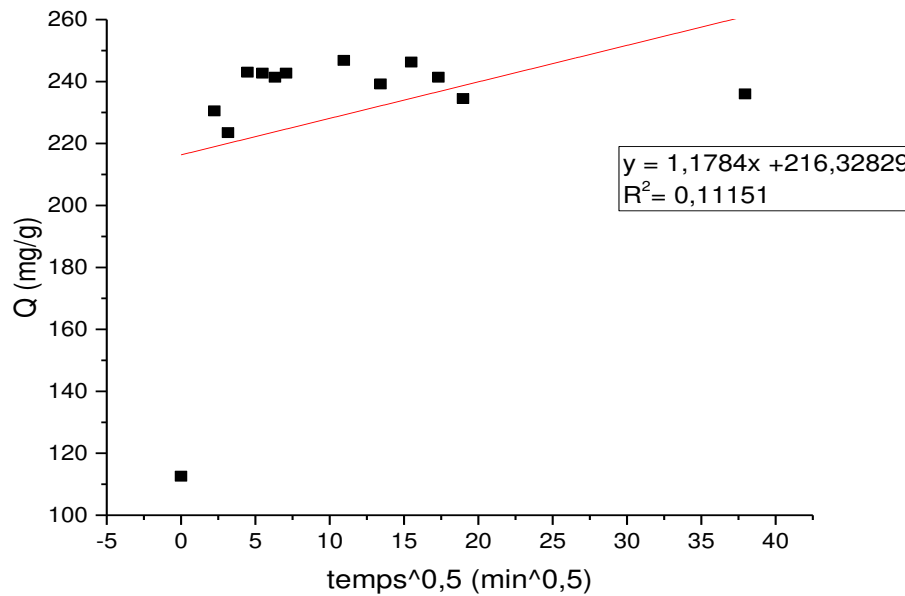


Figure 4.12: Modélisation de la cinétique selon le modèle de diffusion intraparticulaire

Sur le tableau 4.5, sont regroupées les valeurs caractéristiques du modèle de la diffusion intra-particulaire.

Tableau 4.5: Coefficient de diffusion et de corrélation intra-particulaire de l'adsorption du FA

Diffusion intraparticulaire	
Kd (mg/g.min ^{0.5})	R ²
1.178	0.111

D'après les résultats on remarque que le modèle de diffusion intraparticulaire ne décrit pas les résultats d'adsorption (coefficient de corrélation très faible)

4.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude expérimentale de l'adsorption du FA sur le support Mg-Al-HDL , nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide des modèles classiques suivants: Freundlich, Langmuir, Temkin.

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption sont représentés en termes de valeurs liées aux paramètres caractéristiques de chaque modèle (figure 4.13 Et 4.15).

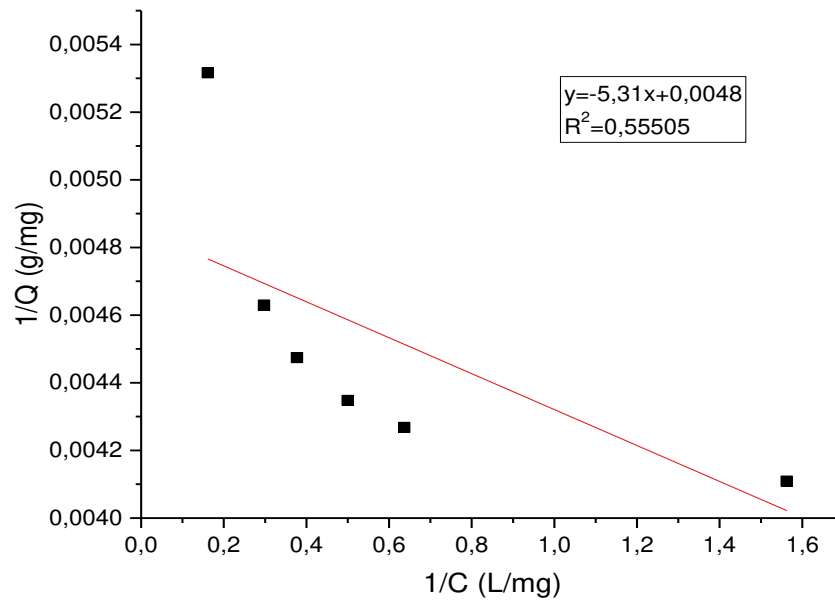


Figure 4.13 : Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

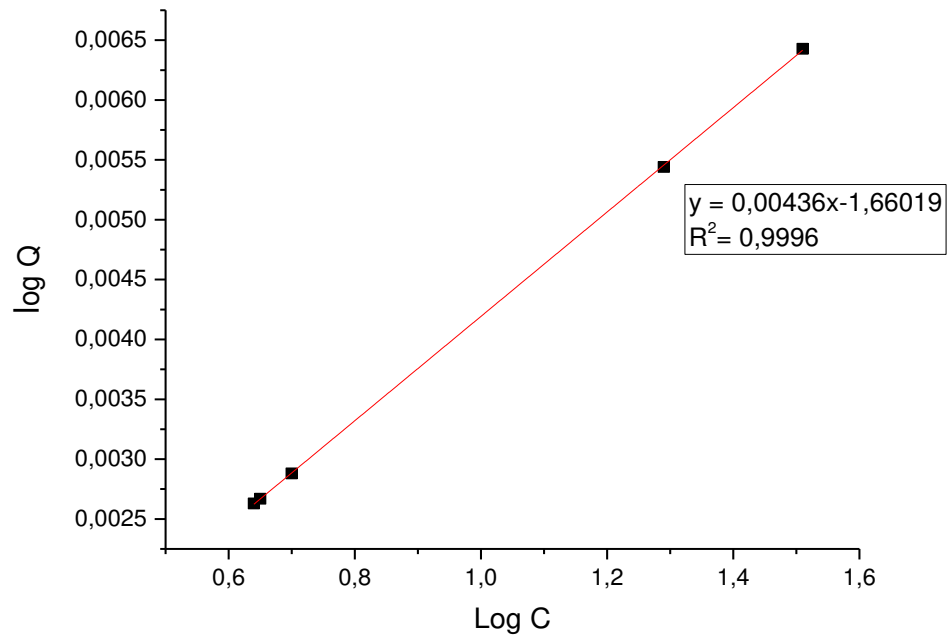


Figure 4.14 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Freundlich.

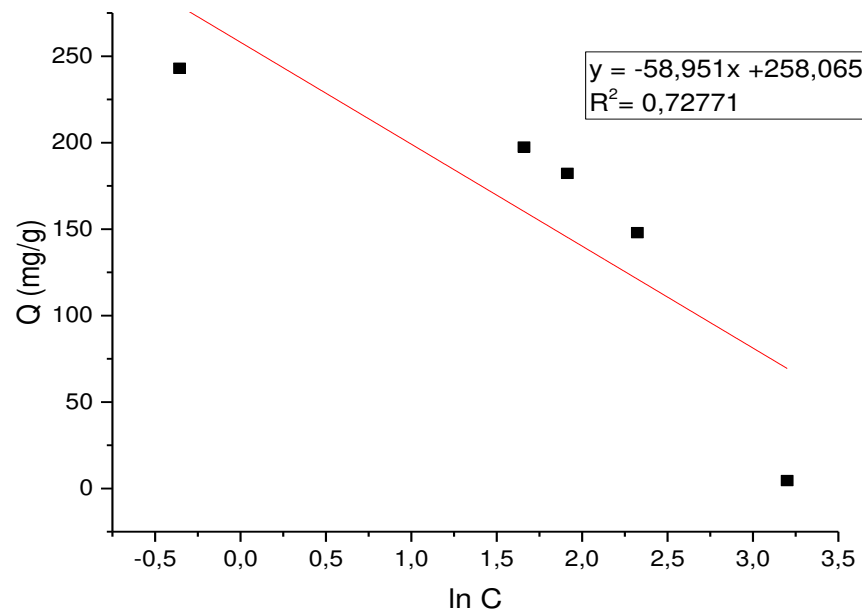


Figure 4.15 : Modélisation des isothermes selon le modèle de Temkin.

Le tableau 4.6 résume les résultats obtenus à partir de la modélisation des isothermes d'adsorption selon les trois modèles.

Tableau 4.6: Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Langmuir		
Q_{max} (mg.g⁻¹)	R²	K_L (L.g⁻¹)
0.995	0.55	-0.189
Freundlich		
K_f (L.mg⁻¹)	R²	1/n
0.19	0.99	0.0043
Temkin		
A	R²	B
0.0125	0.72	-58.95

Les résultats rassemblés dans le tableau 4.6 montrent que le modèle de Freundlich décrit mieux les résultats d'adsorption du (FA) sur Mg-AL-HDL avec un coefficient de corrélation très satisfaisant $R^2=0.99$.

Ce modèle nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du solide qui serait hétérogène, avec des sites énergétiquement non identiques, capables de recevoir les espèces du colorant en monocouche, sans interaction entre les espèces chimiques adsorbées.

Conclusion

Ce travail avait pour objectif de préparer, par la méthode de co-précipitation, de nouveaux supports adsorbants de type hydroxydes doubles lamellaires notés Mg-Al-HDL et Mg-Al-HDL intercalés par le TBP par la méthode de barbotage.

Les hydroxydes doubles lamellaires préparés sont caractérisés par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie infrarouge (IRTF) afin de confirmer la nature de ces supports.

Ces résultats ont permis d'avancer les conclusions suivantes :

- La diffraction des rayons X des HDLs confirme la structure caractéristique de l'hydrotalcite.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge met en évidence les bandes d'absorption caractéristiques de l'hydrotalcite. Cette technique confirme la déshydroxylation, la déshydratation et la décarboxylation des HDLs calcinés

Les résultats d'adsorption montrent que :

- Un temps de contact de 20 minutes est largement suffisant pour atteindre un état de pseudo équilibre (adsorbant / adsorbat),
- Des rendements d'élimination d'environ 95 et 97% sont obtenus respectivement par Mg-Al-HDL et Mg-Al-HDL-TBP pour une masse de 0.01g et à pH optimal égale 6,
- Aux pH étudiés, en milieu acide la capacité d'adsorption augmente au fur et à mesure que le pH augmente et atteint son maximum à 6. Par contre les pH basiques ne favorisent pas l'adsorption à cause de la non stabilité du colorant fuchsine acide.
- Le modèle de pseudo seconde ordre décrit mieux l'ordre de cinétique d'adsorption du FA sur Mg-Al-HDL.
- L'adsorption du FA sur Mg-Al-HDL suit bien l'isotherme de Freundlich avec un coefficient de corrélation très satisfaisant $R^2 = 0,99$.

En perspectives, nous proposons l'utilisation de mélanges de différente matrice HDLs avec d'autres adsorbants de différente nature (anionique ou cationique) afin d'essayer d'augmenter la quantité adsorbée du colorant et améliorer l'efficacité de l'adsorption.

Et d'utiliser ces phases HDLs pour le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des solutions aqueuses.

Références bibliographiques

- [1] Y.Laidani, S.Hanini, G.Henini, Valorisation du luffa cylindrica pour les traitements des eaux chargées en cuivre. Étude de la possibilité de sa régénération par désorption chimique. Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement. 2010, Sousse, Tunisie.
- [2] F.Zermene., « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique », Thèse de doctorat, Université de Blida (2010/2011).
- [3] L.M.Sun, et F.Meunier., (2003) « Adsorption aspect théorique ». Technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, J2730-1, pp-1-16.
- [4] O.Cheknane., Thèse de Doctorat, Université de Blida 1, (2011).
- [5] M.Cheknane., « Adsorption compétitive de couple de métaux sur des grains à base d'argile pontée au fer et de gluten », Mémoire de Master, Université de Blida (2016/2017).
- [6] M. Di Benedetto., Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Les métaux lourds, Centre spin, Ecole des mines de Saint-Étienne(1997).
- [7] Zhou, M.L., « Modélisation de l'adsorption sur charbon actif », Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1. (1992), France.
- [8] C.Brasquet., «Procédé d'adsorption sur tissus de carbone activé-application au traitement des eaux »- Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Ecole des Mines de Nantes, France, (1998).
- [9] Mollah, A.H.,Robinson, C.W.,“Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon I. Isotherms”, Water.Research, 30, (1996b), 2901-2906.
- [10] I.Otsmane. «Etude de l'élimination des acides humiques sur l'hydroxyde double lamellaire (Cu-Fe-HDL et Cu-Fe-HDL-SDS)». Mémoire de Master. Université Blida (2015/2016).
- [11] N.Yahiaoui. «Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif». Magister : chimie de l'environnement. Tizi Ouzou, (2012)
- [12] F.Nedjari., « Contribution à l'étude de l'élimination d'un colorant industriel (vert Malachite) sur les hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-HDL», Mémoire Master, université Blida (2013).

- [13] Y.S.Ho.,G.Mackay. "Pseudo-second order model for sorption processes".Process Biochemical. (34), (1999), 451-465.
- [14] 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.
- [15] H.Freundlich.,(1909),Kapillarchemie.Akademische,verlagshesellschaf, Leipzig, Germany.
- [16] O.Hamdaoui., 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.
- [17] I.Langmuir. "the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". J. American Chemical Society. 40, (1918), 1361-1403.
- [18] M.Boudra., A.Benlalmi., «Dépollution, par le biais de la biomasse, d'une eau contaminée par un effluent contenant du benzène», mémoire de Master, Université Oum El Bouaghi (2013/2014).
- [19] M.Chabbout., «Etude de L'adsorption D'un Amine sur Le Quartz» , Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum-El-Bouki, (2013).
- [20] N.Drici, «Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation, et propriétés», thèse de doctorat, université de Oran (2013-2014).
- [21] S.Komarneni, N.Kozai and R. Roy, J. Mater. Chem., 8 (6) (1998)1329-1331.
- [22] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. J. Mater. Chem, 10 (2000) 1007-1011.
- [23] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, Clays and Clay miner, Vol45 N° 1 (1997) 92-98.
- [24] G.Defontaine,(2004). « Synthèse et hydratation des hydroxydes doubles lamellaires; Etude des Takovite » Thèse de Doctorat en Géoscience, Université de Lorraine, France.
- [25] C.Hochstetter., J. Prakt. Chem. 27(1842) 375.
- [26] E. Manasse, Atti. Soc. Toscana SC. Nat. Proc. Verb., 24 (1915) 92.
- [27] H. Besson, S.Caillere et S.Henin. Bull. Groupe français. Argile XXVI(1973) 79 – 89.
- [28] R. Allmann, Acta Cryst. B 24 (1968) 972-977.
- [29] H.F.W. Taylor, Miner. Mag. 37 n°6 (1969) 338.

- [30] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.* 39 (1973) 377.
- [31] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, *Clays and Clay miner*, Vol 45 N° 1 (1997) 92-98.
- [32] V.Fernon, Thèse de l'Université d'Orléans, 1994.
- [33] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano and J.P.Besse. *J. Chim. phys.* 96 (1999)455– 463.
- [34] G.W.Brundley and S.Kikkawa. *Clays and Miner* 28 n°2 (1980) 87 – 91
- [35] F. Millange, et al, *Chem. Mater*, 2000. 12(7) 1990-1994.
- [36] H.Loumi . «Oxydation catalytique du limonène par des catalyseurs à base des hydroxydes doubles lamellaire Mg-Fe-HDL et Fe-Al-HDL» Mémoire de Master, Université de Blida (2015).
- [37] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse, *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 1835.
- [38] S.Swamy, S. Kannan and S. Velu, in *Main Group Elements and Their Compounds*, Narosa Publishing House, New Delhi (1996).
- [39] L. Bigey, C. Depège, A. De Roy and J. P. Besse, *J. Phys. IV France* 7, Colloque C(1997) 949.
- [40] DiBitetto Arnaud, *Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux*, Université de Lorraine.
- [41] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 1007-1011.
- [42] M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8535.
- [43] W.T. Reichle, S.Y. Kang and D. S. Everhardt, *J. Catal.*, 101 (1986)352.
- [44] C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari, *J. Catal.*, 85(1984)260.
- [45] C.S. Swamy, S. Kannan, S.Velu, *Main Group Elements and their Compounds*. Kumar Das V.G. (Ed.), New Delhi(1996).
- [46] S.P.Newman, W.Jones. *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 26–40.
- [47] T.Toraishi, S.Nagasaki, S.Tanaka. *Clay Sci.* 22(2002)17–23.

- [48] R.L. Goswamee, P. Sengupta, K. G Bhattacharyya, D. K. Dutta. *Appl Clay Sci.* 13 (1998) 21–34.
- [49] H.Stass, German Patent DE 4 (1996) 424-676.
- [50] A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Liewellyn, *Pharma. Acta. Helv.* 49(1974) 298.
- [51] W.T.Reichel, *Chem Tech*, 16(1) (1986), 58.
- [52] W.T. Reichel, *Chem Tech*, 16(1) (1986), 58.
- [53] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Appl Clay Sci*, 36 (2007) 122–132
- [54] Sato. T,Wakabayashi. T.and Shimada. M, *Ing.chem.Prod.Res.Dev*, 25, 89(1986).
- [55] W.Reichle., *chem.tech*, 58, 1986.
- [56] V. Rives and M. A. Ulibarri,*Coord. Chem. Rev.* (1999), 61-181.
- [57] S.Touati, « Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bio nano composite a base d'alginate », thèse doctorat ,.....(2013).
- [58] B.I,Intorre and A.E Martel,*J AM.chem.soc* 82(1960)358.
- [59] S.Amamra, « Synthèse et caractérisation et d'encapsulation d'espèce active dans des structures cationiques et anioniques ,application à des biomolécules », mémoire Magistère, (2009)
- [60] M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *J. Phys. Chem*,1996, 100, 8535.
- [61] J-P.Dupin, G.Martinez, H. Guimon, E. Dumitriu, L. & Fechete, Intercalation compounds of Mg-Al layered doubles hydroxides with dichlophenac: Different methods of preparation and physico-chemical charactirisation ,*Appl. Clay Sci.*27, (2004).p:95-106.
- [62] H.T Zhao, G.F. Vance, Intercalation of carboxy methyl cyclo dextrin into magnesium aluminium layered double hydroxide, *J.Chem, Soc, Dalton trans.* 11, (1997).p:1961-1965.
- [63] E.L. Crepaldi, J.B. & Valim, Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application, *Quimica. Nova.* 21(3), (1998). p: 300-311.
- [64] A.Douara. « Retention des nitrates issus des bains photovoltaïque par adsorption sur Mg-Al-HDL». Master en génie des procédés, Blida (2017/2018).
- [65] A.Vaccari. *Catal. Today.* 41 (1998) 53.
- [66] D. Wan, H.Liu, X.Zhao,J. Qu, S. Xiao, Y. Hou, *J. Colloid. Sci*, 332 (2009) 151.

- [67] A. Mendiboure and R. Schöllhorn, *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986) 819.
- [68] A.Bouda, « Etude de l'élimination des acides humique sur l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al-HDL », mémoire de master 2, BLIDA (2013).
- [69] F.Leroux, & Besse, J.-P. Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. *Chemistry of Materials* 13, 3507-3515 (2001).
- [70] S.Coiai., M.Scatto, L.Conzatti., F.Azzurri.,L.Andreotti., E.Salmi., P.Stagnaro., A.Zanolin., F.Cicogna., & E.Passaglia. Optimization of organo-layered double hydroxide dispersion in LDPE-based nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies* 22, 2285-2294 (2011).
- [71] S.P.Newman., & W.Jones, Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New Journal of Chemistry* 22, 105-115 (1998).
- [72] Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology & Information Center.
- [73] K.Esumi, and S.Yamamoto, *A.Colloids Surf.* 1998. P:137-185.
- [74] M.Bekkouche ., «Synthèse, Caractérisation d'hydroxydes lamellaires type Cu-M (M = Al, Fe) et application dans le traitement de l'eau», thèse de Magistère, Université d'Oran (2013/2014).
- [75] F.Ararem, Mémoire de Magistère, Université d'Oran Es-Senia ,(2011).
- [76] S.Bouacherine . Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Chimie physique et analytique. Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras, 2012-2013.
- [77] Allinger et al, *Chimie organique : T1, T2, T3*, Edition McGraw Hill, (1979).
- [78] Z.Chemat , S.Aoudj, N.Touati ,W. Abdelli , 2019, Contribution to Copper Elimination Study by Adsorption on Double-layered Hydroxides HDL, *Chemical Engineering Transactions*, 73, 235-240 DOI:10.3303/CET1973040.
- [79] K.Debah, « la réaction de conversion du gaz à l'eau sur des matériaux poreux ».
- [80] N.Tahir, « « synthese et caracterisation de solides mesoporeux et leurs Applications dans les réactions d'alkylation des composés Aromatiques par des halogenures aromatiques », Résumé de Magister en chimie, USTHB.
- [81] H.Zazoua; Résumé de mémoire de Magister en chimie ; synthèses de matériaux de type hydrotalcite Mg-X-HDL et Cu-X-HDL (X : Al, Fe, Cr).

[82] R.Khatam, A.Bakhti, N.Sayah, H.Zaidi et M.Larid, « Elaboration et caractérisation d'une argile anionique pour l'élimination d'un pesticide », Vème Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, 04-06 Novembre, 2010, Sousse, Tunisie.

[83] R.Khatam, A.Bakhti, N.Sayah, H. Zaidi et M. Larid, Elaboration et caractérisation d'une argile anionique pour l'élimination d'un pesticide, Vème Congrès International sur les Energies Renouvelables et l'Environnement, 04-06 Novembre, 2010, Sousse, Tunisie] + [J.A.A. Roelofs, J.A. Van Bokhoven, A.J. Van Dillen, J. W. Geus, K. P. De Jong, The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites : Effects of interlayer anions and characteristic of the final structure, Chemical European Journal, 8, 2002,5571-5578.

[84] L.U.Min., Z.Yue-ming ., G.Xiao-hui.,X. Xiao-hui., G.Ting-ting., Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24 (2014) 1912–1917.

ANNEXES

A. Préparation du solide Mg-Al-HDL

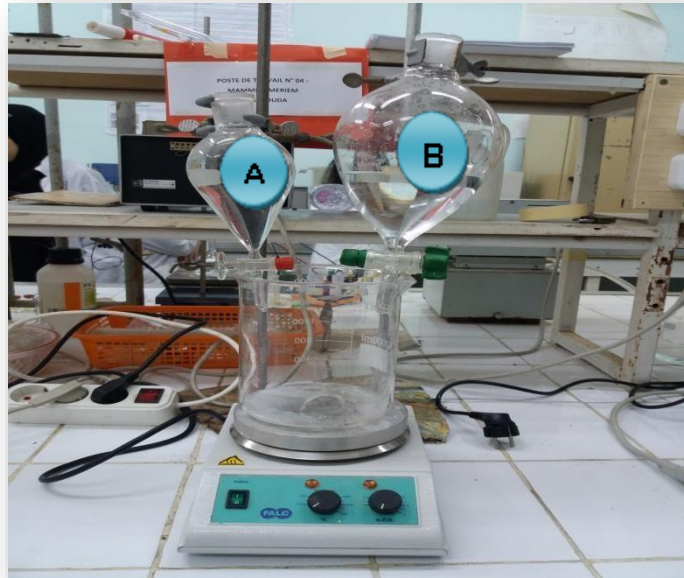


Figure 1 : mélange des deux solutions A et B.



Figure 2 : Bain d'huile utilisé à 65°C



Figure 3 : Lavage de la solution obtenue.



Figure 4 : Séchage du produit.



Figure 5 : Broyage du solide avec un mortier et l'obtention de la poudre.

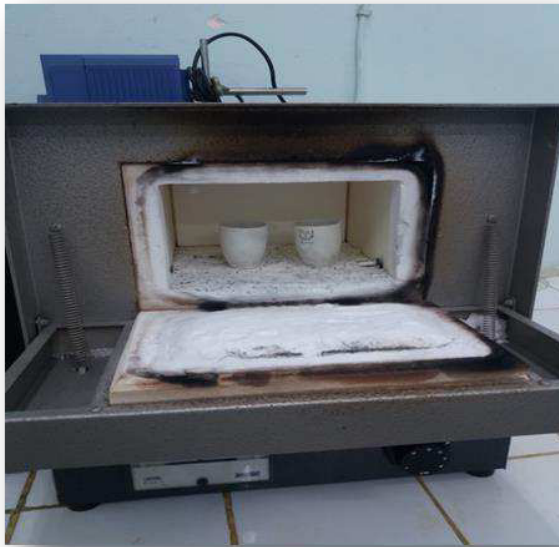
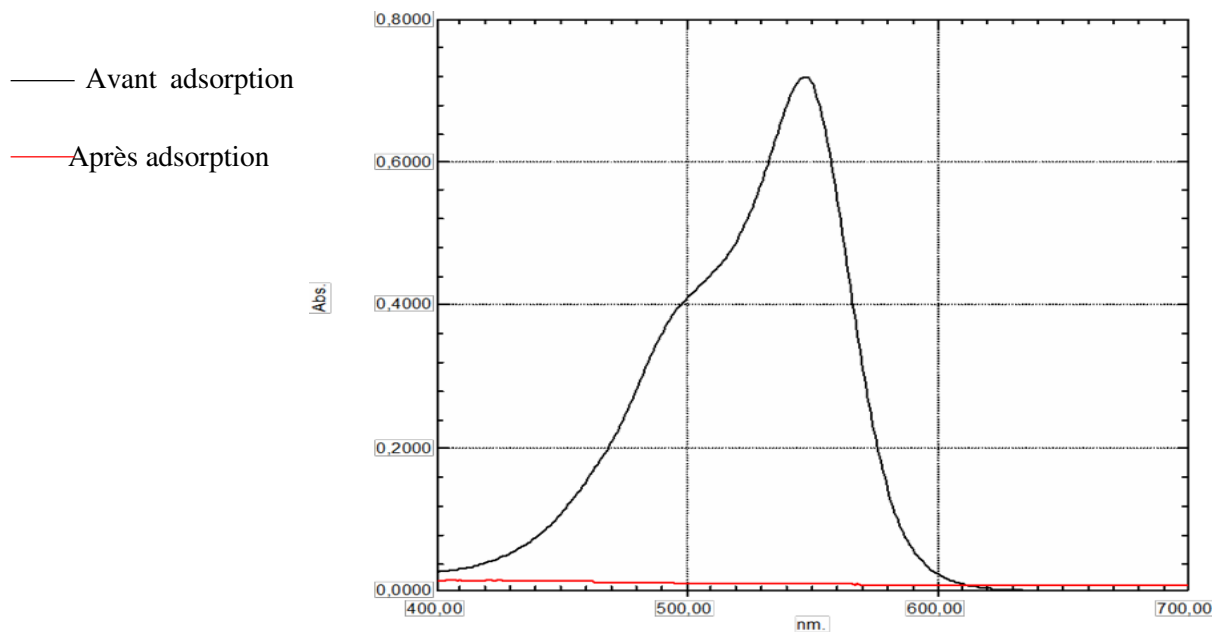


Figure 6 : Calcination du solide.

B. Dosage de la fuchsine acide par spectrophotométrie UV visible



Figure 7 : Solution mère de la fuchsine acide et les étalons.



La figure 8 présente spectre d'absorption dans le visible de la solution fuchsine acide avant et après adsorption

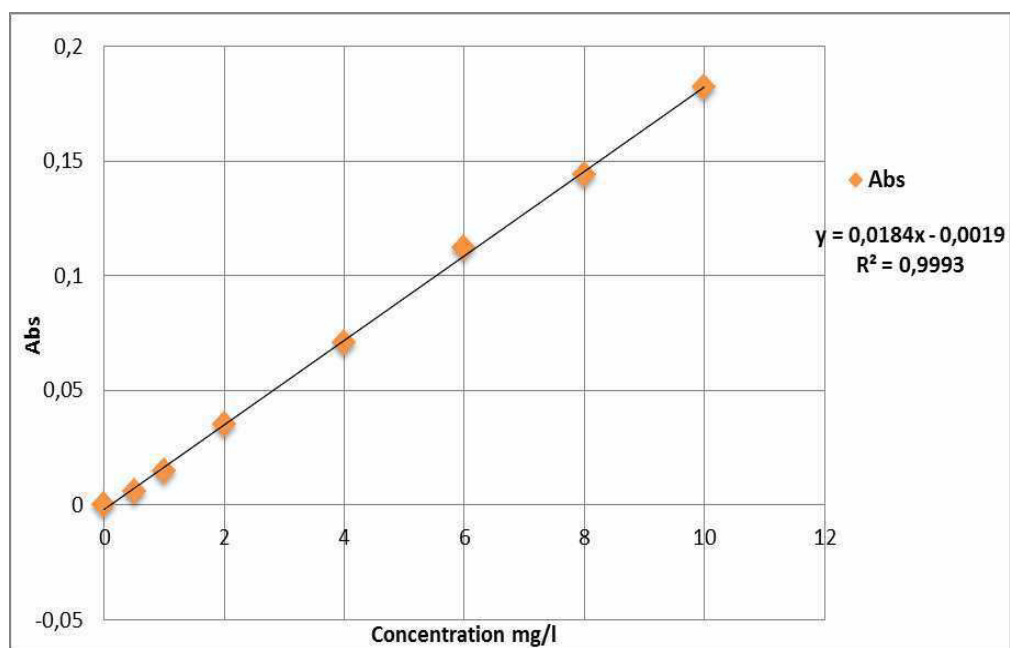


Figure 9 : Courbe d'étalonnage du Fusine acide à pH=6 et $\lambda_{\max} = 547\text{nm}$.

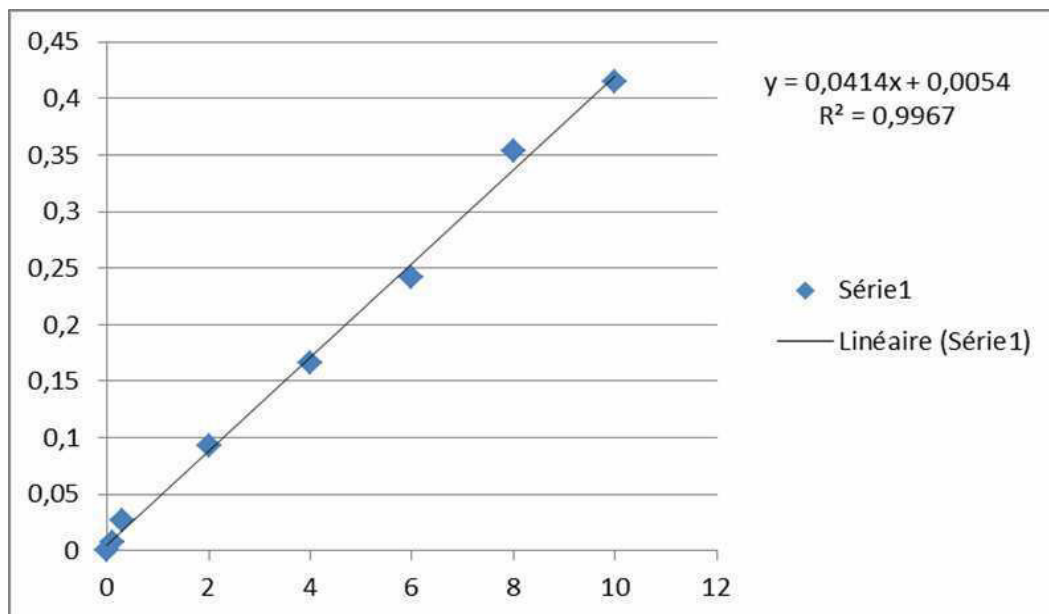


Figure 10: Courbe d'étalonnage du Fuchsine acide à pH= 2.