

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

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et Technologie
Département : Génie de l'environnement
Spécialité : Génie des procédés et de l'environnement

Par

➤ **BENMAKHLOUF Khaoula**

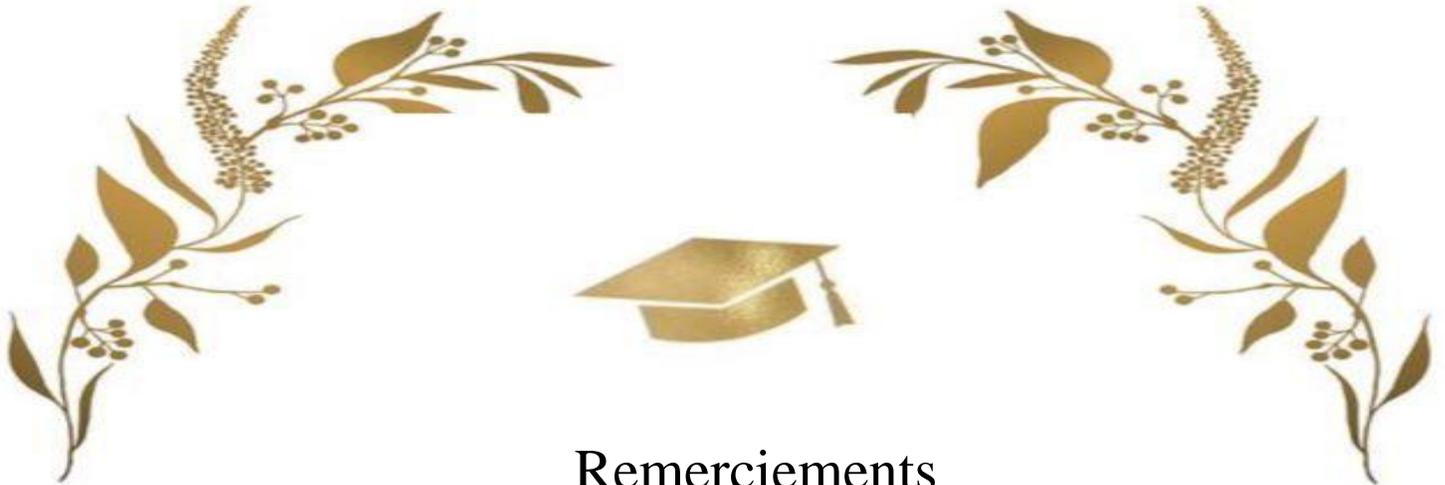
Intitulé

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATIONS D'UNE ARGILE ANIONIQUE

Soutenu devant le Jury le : 22/06/2024

Mme MERZOUGUI. M	MCB	Président	Univ-BBA
Mme BANOUE. M	MAB	Encadrant	Univ-BBA
Mme DJEBRI. N	MAB	Examineur	Univ -BBA

Année universitaire 2023/2024



Remerciements

Tous d'abord, je remercie mon grand Dieu le tout puissant pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour que je puisse accomplir ce modeste travail.

*Je remercie également mon encadreur, Mme BANOU, d'avoir encadré ce travail
remerciements à tous les membres des jurés, Je remercie Mme MERZOUGUI
d'avoir accepté de présider le jury. Je remercie également Mme DJEBRI, d'avoir
accepté d'examiner et de juger ce travail.*

*Je voudrais remercier toute l'équipe du Laboratoire 5, notamment Mme Farida. Un
grand merci pour leur collaboration, leur aide, leur amitié et les bons moments
passés ensemble qui ont permis la réalisation de ce travail dans une ambiance
agréable.*

*Je tiens à remercier vivement tous les enseignants de départements génie des
procédés de l'environnements pour la qualité de la formation.*

*Enfin, j'exprime mes reconnaissances les plus sincères à toute personne qui m'a
encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce mémoire.*

Merci à tous ...





Dédicace

Celui qui a dit : « Je suis à elle », il « l'a eue ». Et j'étais à elle .Elle a refusé ,et contre sa volonté , je l'ai amenée . Le voyage n'a pas été court et le chemin n'a pas été semé d'embuches , mais je l'ai fait .Louange à Dieu , qui a facilité les débuts et nous menés à son achèvement fins . Je dédie d'abord ce succès à mon moi ambitieux , à mon moi grand et fort qui a enduré tous les pièges et a continué malgré les difficultés . Cela a commencé avec de l'ambition et s'est terminé avec le succès ,puis à tout le monde qui a travaillé avec moi pour compléter mon parcours universitaire .

A celle dont je porte le nom avec toute gloire et fierté ,à celle qui nous a ouvert la voie avec ses efforts ,et à la femme quia fait de moi une fille ambitieuse qui aime les défis et les difficultés ,mon premier modèle ceux qui nous ont comblés d'amour et ont supporté avec nous les épreuves du chemin .A ceux à qui j'avais promis ce succès ,j'ai tenu ma promesse je te le donne (ma mère et mon père) .

Au symbole de fidélité ,à la bougie de ma vie , au grand homme qui a fait ressortir ce qu'il ya de plus beau en moi et m'a encouragé à atteindre mes ambition , mon compagnon de vie ,mon chemin et la prunelle de mes yeux (mon mari) .

A ma fille bien –aimée (Aseel) .

Aux mains qui m'ont aidé et m'ont aidé à attendre mon objectif dans ce monde ,je les aime , les respecte et les apprécie parce qu'elle est avants tout la mère de la personne la plus précieuse de ma vie (la mère de mon mari) .

A l'épaule qui ne penche pas et à l'ombre dans laquelle je me réfugie , aux cœurs battant avec sincérité d'amour et de sentiments ,aux piliers fermes de la vie . A mes frère(Laarbi .Soufiane). A ceux qui ont cru en moi et en mes capacités , mon autre moitié ,A mes sœurs (Somia . Imane) .

A mes cher petits (Sedik .Haythem .Djawed.Bouchra .Nesrin .Hadjer.Alaa .Doaa) .

A tout mes chère amies particulières (Fahima . Fatima .Mebarka .Mouna .Nesrin .Linda) .



Khaoula

Table des matières

Titre	Page
Remerciements	I
Dédicace	
Abréviations	VI
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	IX
Introduction générale	1
Chapitre I : Étude bibliographique	
I.1. Définition	2
I.2. Historique	2
I.3. Description structurale des HDLs	3
I.4. Propriété des HDLs	4
I.5. Différentes méthodes de Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	4
I.5.1. Les voies directes	5
I.5.1.1. Coprécipitation directe	5
I.5.1.2. Voie hydrothermale	5
I.5.1.3. Méthode « sel+oxyde »	5
I.5.1.4. La méthode urée	5
I.5.2. Les voies indirectes	6
I.5.2.1. Echange anionique	6
I.5.2.2. Reconstruction	6
I.6. Différentes application des hydroxydes doubles lamellaires	6
I.6.1. Précurseurs en catalyse	6
I.6.2. Applications environnementales	7
I.6.3. Applications médicales	7
I.6.4. Applications biochimiques	7
I.7. Généralité sur les colorants	7
I.7.1. Définition de la pollution	7
I.7.2. Classification de la pollution	8

I.7.2.1. Classification selon le type de polluant	8
I.7.2.1.1. Pollution physique	8
I.7.2.1.2. Pollution chimique	8
I.7.2.1.3. Pollution biologique	8
I.7.2.2. Classification selon l'origine de la pollution	8
I.7.2.2.1. Pollution domestique	8
I.7.2.2.2. Pollution agricole	8
I.7.2.2.3. Pollution urbaine	9
I.7.2.2.4. Pollution industrielle	9
I.8. Les colorants	9
I.8.1. Définition des colorants	9
I.8.2. Classification chimique des colorants	9
I.8.2.1. Les colorants azoïques	10
I.8.2.2. Les colorants anthraquinoniques	10
I.8.2.3. Les colorants indigoïdes	11
I.8.2.4. Les colorants xanthènes	11
I.8.2.5. Les colorants phtalocyanines	12
I.8.2.6. Les colorants nitrés ou nitrosés	12
I.8.2.7. Les colorants triphénylméthanés	13
I.8.3. Classification tinctoriale	13
I.8.4. Le bleu de méthylène et sa toxicité	14
I.8.4.1. Définition de bleu de méthylène	14
I.8.4.2. Toxicité de bleu de méthylène	15
I.9. Phénomène d'adsorption	15
I.9.1. Définition	15
I.9.2. Type d'adsorption	16
I.9.2.1. L'adsorption physique ou physisorption.	16
I.9.2.2. L'adsorption chimique ou chimisorption.	16
I.9.3. Cinétique d'adsorption	17
I.9.4. Les grands types d'adsorbants	17

I.9.5. Isothermes d'adsorption.	18
I.9.5.1. Isotherme de Langmuir	18
I.9.5.2. Isotherme de Freundlich	19

Chapitre II : Méthodes expérimentales

II.1. Introduction	21
II .2. Préparation d'HDL	21
II .2.1. Produit et matériels	21
II .2.1.1. Produit	21
II .2.1.2. Matériels	22
II .2. 2. Protocoles de préparation Mg-Al-CO ₃	22
I.3. Méthodes de caractérisation d'HDL	23
I.3.1. Diffraction des rayons (DRX)	23
I.3.2. Spectroscopie Infrarouge (IRTF)	23
II .4. Propriétés de colorant étudié (BM)	24
II .4.1. Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible	24
II .4.2. Préparation des solutions	24
II .4.3. La courbe d'étalonnage	25
II.5. Application d'adsorption	26
II.5.1. Effet de la masse	26
II.5.2. Effet du pH	26
II.5.3. Effet de la concentration initiale de colorant	27

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Caractérisation des HDL	29
III.1.2. Caractérisation du HDL par IRTF	29
III.1.3. Caractérisation du HDL par diffraction des rayons-X (DRX)	29
III.2. Application d'adsorption	30
III.2.1. Effet de la masse	31
III.2.2. Effet du pH	32
III.2.3. Effet de la concentration initiale de colorant	33
III.3. Modélisation des résultats	34

III.3.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL	34
III.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	36
Conclusion générale	40
Bibliographie	41

Abréviations

CEA	Capacité d'Echange Anionique
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DRX	Diffraction des Rayons X
ERU	Eaux Résiduaires Urbaines
HDL	Hydroxydes Doubles Lamellaires
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
MES	Matières En Suspension
pH	Potentiel d'Hydrogène
UV-visible	Ultra-Violet Visible
BM	Bleu de méthylène
OH	Hydroxydes
MgCl₂6H₂O	Chlorure de magnésiumhexa hydraté
AlCl₃6H₂O	Chlorure d'aluminium hexa hydraté
NaOH	Hydroxyde de sodium
Na₂CO₃	Carbonate de sodium

Liste des figures

Figure. I-1	Représentation schématique de la structure d'une argile anionique type hydrotalcite	2
Figure. I-2	Hydrotalcite	3
Figure. I-3	Représentation schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires	4
Figure. I-4	Colorant azoïque	10
Figure. I-5	Structure un colorant anthraquinonique	10
Figure. I-6	Structure de l'Indigo.	11
Figure. I-7	Structure de (a) : xanthène et (b) : fluorescéine.	11
Figure. I-8	Phtalocyanine	13
Figure. I-9	Structure de la nitrosé	12
Figure. I-10	Formule topologique du triphénylméthane	13
Figure. I-11	Structure chimique du bleu de méthylène	14
Figure. I-12	Représentation schématique du phénomène d'adsorption	16
Figure. II-1	Protocole de préparation expérimentale par coprécipitation	22
Figure. II-2	Spectroscopie UV-Visible	25
Figure. II-3	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	25
Figure.III-1	Spectre infrarouge de l'HDL	29
Figure.III-2	Spectre de diffraction des RX de l'HDL	30
Figure.III-3	Effet de masse d'adsorbant	30
Figure.III-4	Evolution du rendement en fonction de la masse d'adsorbant	31
Figure.III-5	Effet de pH sur l'adsorption de BM par HDL	32
Figure.III-6	Effet des concentrations initiales du Bleu de méthylène	33
Figure.III-7	Evolution du rendement en fonction des concentrations initiales du bleu de méthylène	34
Figure.III-8	Modèle pseudo-premier ordre.	35
Figure.III-9	Modèle pseudo-deuxième ordre	36
Figure.III-10	Modèle de Langmuir	37
Figure.III-11	Modèle de Freundlich	38
Figure.III-12	Modèle de Temkin	39

Liste des tableaux

Tableau.I-1	Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile	13
Tableau. I-2	Les différences entre la physisorption et la chimisorption	16
Tableau. II-1	Les produits utilisés pour la préparation de HDL	21
Tableau. II -2	Les propriétés de BM	24
Tableau.III-1	Les paramètres cinétiques de Modèle pseudo-premier ordre	35
Tableau.III-2	Les paramètres cinétiques de Modèle pseudo- deuxième ordre	36
Tableau.III-3	Les paramètres des isothermes d'adsorption de modèle de Langmuir	37
Tableau.III-4	Les paramètres des isothermes d'adsorption de modèle de Freundlich	38
Tableau.III-5	Les paramètres des isothermes d'adsorption de modèle de Temkin	39

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

De nos jours, la chimie, tend vers une approche plus durable et respectueuse de l'environnement. Cette « chimie propre » ou « chimie vert » vise à minimiser les impacts négatifs sur l'écologie et la santé humaine, tout en maîtrisant les couts de production. Pour ce faire, elle s'appuie sur plusieurs principes clés comme l'utilisation de produit moins toxiques, la réduction des sous-produits générés, l'économie d'atomes, le recyclages des matières premières.

De nombreux efforts sont déployés dans cette optique pour améliorer la réponse de la chimie moderne à ces critères. La littérature contemporaine mentionne de nombreuses avancées dans ce domaine [1], ce développement a même conduit à la création de nouvelles revues scientifiques entièrement dédiées à la chimie verte.

La chimie verte implique donc l'emploi de principes visant à diminuer ou à éliminer l'utilisation ou la production de substances nocives pour l'environnement, grâce à de nouvelles méthodes chimiques et des procédés de synthèse "propres", c'est-à-dire respectueux de l'environnement [1]. La gestion des déchets industriels contenant des colorants est très importante tant pour la santé humaine que pour l'environnement. De nombreuses méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été créées et testées pour traiter les effluents riches en colorants. Ces procédures comprennent l'ozonation, l'irradiation, la filtration sur membrane, la floculation, la précipitation et l'échange d'ions. Ces méthodes sont cependant coûteuses. L'adsorption continue d'être l'une des méthodes les plus populaires et les plus simples pour traiter les déchets liquides.

Il existe une variété d'adsorbants coûteux et efficaces pour la rétention des effluents industriels, notamment le charbon actif, les zéolites. Pour cette raison, il est intéressant de rechercher une alternative moins coûteuse.

À cet égard, nous suggérons d'utiliser de l'argile synthétique, qui constitue un adsorbant très intéressant en raison de son efficacité, de son faible coût et de sa disponibilité.

L'objectif principal de ce mémoire est de créer de l'argile anionique de type Mg-Al-HDL, également connue sous le nom d'hydroxyde double lamellaire. L'adsorption au bleu de méthylène est utilisée pour tester cet adsorbant. Divers paramètres, notamment le temps, la masse adsorbant, la concentration de la solution et le pH, ont été examinés.

CHAPITRE I

Étude bibliographique

I.1. Définition

Bien que les argiles anioniques ou hydrotaalcites, appelées hydroxydes doubles lamellaires (HDL), ne soient pas couramment trouvées dans la nature, elles peuvent être facilement et commodément synthétisées en laboratoire. Ces composés ont fait l'objet d'un intense intérêt et de recherches approfondies ces dernières années, en raison de ses propriétés intéressantes telles que l'échange anionique et l'adsorption, et la porosité, qui permet d'envisager l'intercalation de plusieurs anion (organiques ou inorganiques) et la capture ou l'immobilisation de diverses espèces, donnant ces matériaux hybrides ont une réactivité particulière. Ces composés en couches bidimensionnels sont composés d'empilements alternés de feuilles Plans de l'octaèdre $M(OH)_6$, comprenant les cations divalents et trivalents, et inter lamellaires anion hydraté [2] (voir Figure.I.1).

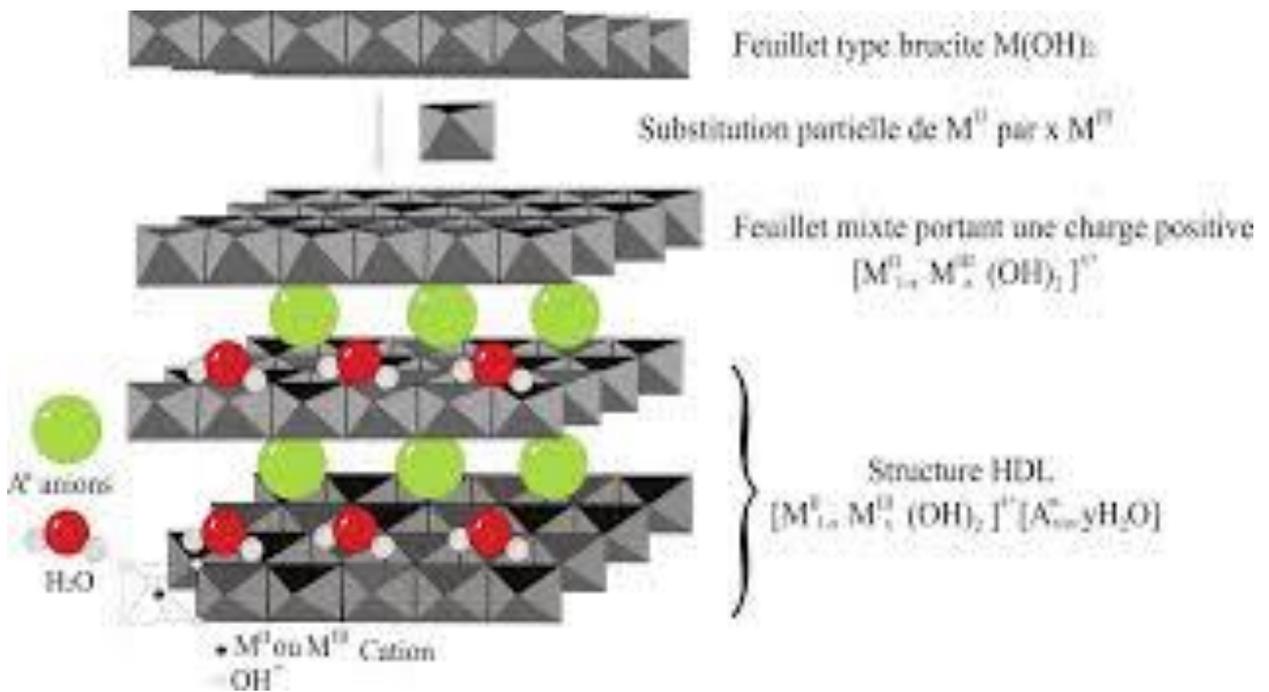


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure d'une argile anionique type hydrotaalcite[3].

I.2. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été découverts en Suède par le minéralogiste Hochstetter en 1842. Dans la nature, ces minéraux se manifestent sous la forme de plaques lamellaires et/ou de masses fibreuses d'un blanc nacré (voir figure.I.2).

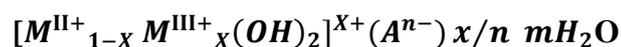


Figure.I.2 :Hydrotalcite .

La première détermination précise de la stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] [CO_3 \cdot 4H_2O]$, a été réalisée en 1915 par le professeur E.Manasse (Professeur de minéralogie à l'université de Florence-Italie). Le premier chercheur à synthétiser cette substance est Feitknecht en 1935. Il a d'abord préparé de petites quantités d'hydrotalcite en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base. Dès les années 1960, Allman et Taylor ont décrit la structure des hydroxydes doubles lamellaires, démontrant que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) se trouvent dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau occupent le domaine interlamellaire [4].

I.3. Description structurale des HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ce sont des composés lamellaires hydroxylés et hydratés, son origine est naturelle ou synthétique. La structure des HDL est semblable à celle de l'hydrotalcite naturelle ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), ils constitués de feuillets d'hydroxydes métalliques de type $Mg(OH)_2$ dans lesquels une partie des cations divalents M^{II+} a été substituée par des cations trivalents M^{III+} ce qui induit un excès de charges positives des feuillets. Cet excès de charges va être compensé par la présence d'anions An^- dans l'espace inter lamellaire [5]. Dans ce domaine inter lamellaire se trouve également des molécules d'eau (Figure.I.3). La formule des hydroxydes doubles lamellaires est cette forme :



- M^{II+} et M^{III+} : représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques, respectivement.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- A^{n-} : Représente l'anion de compensation intercalé de valence n.
 - m : le nombre des molécules d'eau.
 - X : la fraction du cation (III+) dans la structure qui est définie comme : $X = M^{3+} / M^{2+} + M^{3+}$
- [5]

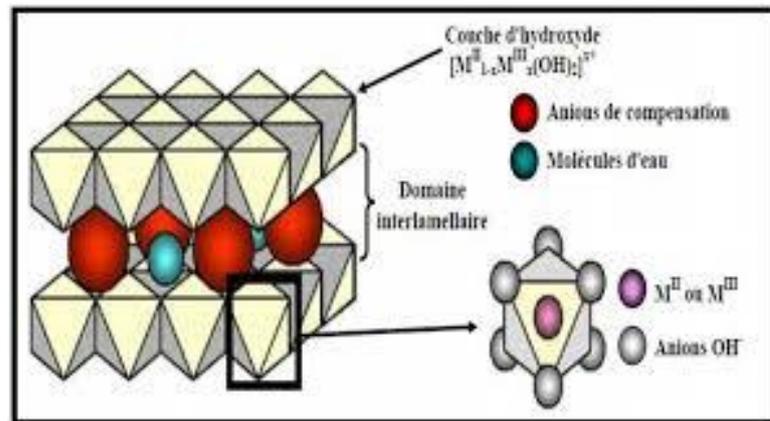


Figure.I.3 : Représentation schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires [6].

I.4. Propriétés des HDL

✓ Capacité d'échange anionique (CEA)

Il est défini comme le nombre total d'anions échangeables monovalents (Equivalent chimique) qui peuvent être remplacés par des anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles [5]. En général, cela est exprimé en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g). La capacité d'échange des HDL est élevée, généralement comprise entre 2 et 5 mmol/g [5]. Celle-ci fluctue en fonction de la valeur du rapport molaire x et peut atteindre 5mmol/g d'argile anionique (environ 4 fois plus élevée que celle observée pour les argiles cationiques, tandis que pour la montmorillonite, elle est de 1,2mmol/g). [5]

✓ La surface spécifique et porosité d'HDL

La spécificité et la porosité de l'HDL

Le volume spécifique des (HDL) est très élevé, allant de 50 à 80m²/g pour les (HDL) non calcinés, tandis qu'il dépasse 200 m²/g pour les phases calcinées [5].

I.5. Différentes méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Il existe trois méthodes couramment utilisées pour la production d'hydroxydes doubles lamellaires [7]. L'échange anionique et la coprécipitation directe sont les deux techniques les plus couramment employées. La reconstruction, une troisième méthode de synthèse, est moins fréquente.

I.5.1. Les voies directes

I.5.1.1. Coprécipitation directe

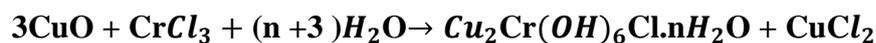
Miyata a développé cette méthode qui est actuellement la plus couramment utilisée. Elle implique de précipiter de manière contrôlée une solution de sels de métaux à l'aide d'une solution basique (comme NaOH, LiOH, NH_4OH , KOH). On maintient le pH constant en additionnant simultanément les deux réactifs. En général, l'ajout lent des réactifs favorise une bonne organisation de la phase préparée [4].

I.5.1.2. Voie hydrothermale

La méthode hydrothermale permet de produire des HDLs à une pression et à une température extrêmement élevée. Les conditions de préparation de $Mg-Al-CO_3$ par ce procédé sont décrites par Paush et ses collègues [8]. On chauffe à $100^\circ C$ une suspension d'oxydes mixtes de magnésium et d'aluminium sous une pression d'environ 100 MPa. L'expérience requiert un matériel spécifique et assez volumineux.

I.5.1.3. Méthode « Sel+Oxyde »

La méthode développée par Boehm et ses collègues [9, 10] repose sur l'ajout très lent d'une solution de sel de métal trivalent à une suspension de l'oxyde de métal divalent qui est maintenue sous agitation mécanique. On utilise principalement cette méthode pour préparer des matériaux HDL de composition $[Cu_2-Cr]$, ce qui donne lieu à des produits cristallisés de manière uniforme [11]. La réponse peut être formulée de la manière suivante :



I.5.1.4. La méthode Urée

La méthode urée a été mise au point afin d'obtenir une granulométrie monodisperse. Le protocole implique l'utilisation d'une base retard telle que l'urée afin de réguler son hydrolyse. Au-dessus de $70^\circ C$, l'urée se décompose et produit des OH^- qui vont réagir à l'aide des sels de métal. Plus la température augmente, plus la phase hydroxyde double lamellaire se

précipitera rapidement. Le contrôle cinétique de la coprécipitation est possible grâce à cette méthode. L'un des principaux désavantages de cette méthode réside dans la production in situ d'anions carbonates qui peuvent être facilement insérés dans les hydroxydes doubles lamellaires [12].

I.5.2. Les voies indirectes

I.5.2.1. Echange anionique

La liaison entre les anions et les feuillettes étant faible, les anions inter lamellaires peuvent être échangés. La forte capacité d'échange des HDL est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24h est appliqué à température ambiante ou en chauffant modérément [13].

I.5.2.2. Reconstruction

Les HDLs ont la propriété de pouvoir " se régénérer " après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de " l'effet mémoire " des LDHs. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDLs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinaient pour former une nouvelle Phase HDL. Tout le problème consiste à trouver de bonnes conditions de calcination. Pour la phase Zn/Al- CO_3 , préconise une calcination lente de $1^\circ C/min$ jusqu'à $500^\circ C$ afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée [13].

I.6. Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les propriétés uniques des phases hydroxydes doubles lamellaires suscitent un vif intérêt, en résumant les diverses applications comme suit :

I.6.1. Précurseurs en catalyse :

Le HDL est utilisé dans le domaine de la catalyse en tant que catalyseurs et précurseurs ou supports de catalyseurs. Par exemple, on utilise des phases Mg/Al calcinées

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

comme support de métaux de transition pour réduire sélectivement le NO par NH_3 [14]. Les phases non calcinées peuvent également servir de catalyseurs, tels que l'époxy dation du styrène (Mg-Al) [15]. On peut utiliser trois types de catalyse : la catalyse basique, la catalyse redox et la catalyse environnementale.

I.6.2. Applications environnementales

En raison de leur propriété d'échange anionique (CEA) élevée et l'importante charge de surface des feuillets, les argiles anioniques sont aussi des matrices intéressantes pour la polluantes inorganiques telles que des oxoanions, des phosphates, des anions oxométalates (sélénates, chromates...etc.). Les phases HDL se sont également avérées être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (MCP, Dicamba), des colorants, des substances humiques...etc. [16].

I.6.3. Applications médicale

Grace à leurs propriété acido-basiques, les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisé comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, et pour lutter contre les ulcères. Par exemple l'hyrotalcite $MgAlCO_3$ est utilisé comme agent antiacide, en ramenant le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6 après une administration par voie orale. 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 [17]

I.6.4. Applications biochimiques

Certaines molécules biochimiques comme l'Acide désoxyribonucléique, sont efficacement transportées par des hydroxydes doubles lamellaires jusqu'à la cellule cible, puis libérées par dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire. Pour donner aux vitamines A, C et E une stabilité à la lumière et à la chaleur, on les insère dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al par la méthode de coprécipitation[17] .

I.7. Généralité sur le polluant :

I.7.1. Définition de la pollution :

La pollution est toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du

flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle [18].

I.7.2. Classification de la pollution

I.7.2.1. Classification selon le type de polluant

I.7.2.1.1. Pollution physique

- Rayonnements ionisants, réchauffement artificiel du milieu ambiant dû à une source de chaleur technologique [18].

I.7.2.1.2. Pollution chimique

- Substances minérales, organiques abiotiques ou encore de nature biochimique [18].

I.7.2.1.3. Pollution biologique

- Microorganismes pathogènes, populations d'espèces exotiques invasives introduites artificiellement par l'homme[18].

I.7.2.2. Classification selon l'origine de la pollution

I.7.2.2.1. Pollution domestique

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, ...etc.) [19].

Ces émissions contiennent principalement de la pollution organique et se divisent-en :

- « Eaux ménagères », provenant des salles de bains et des cuisines, qui sont généralement remplies de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques,...etc.
- Les « eaux vannes » sont des rejets provenant des toilettes, qui renferment différentes matières organiques azotées et des germes fécaux.

I.7.2.2.2. Pollution agricole

Les pollutions agricoles comprennent tant celles liées aux cultures (pesticides et engrais) qu'à l'élevage (lisiers et purins). En premier lieu, les engrais et les pesticides sont introduits dans les milieux naturels tels que les nappes phréatiques et les rivières. De plus, les déchets solides provenant des industries agro-alimentaires et des élevages entraînent une

surabondance de déjections animales telles que les lisiers de porc et les fientes des volailles. Ces déjections enrichissent les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, ce qui entraîne également une pollution bactériologique.

I.7.2.2.3. Pollution urbaine

Les caractéristiques principales des eaux résiduaires urbaines (ERU) comme les matières en suspension (MES), la demande chimique en oxygène (DCO) ou encore la demande biologique en oxygène (DBO), sont bien connues. Le débit et la composition des ERU peuvent varier selon le mode de vie des habitants mais pour une population donnée ils sont relativement stables [20].

I.7.2.2.4. Pollution industrielle

Le progrès rapide des techniques industrielles contemporaines a entraîné une pollution considérable. Il est essentiel de se renseigner sur les méthodes de production et le processus de production des réactifs et des produits. Les déchets abandonnés sans traitement provoquent des modifications indésirables dans l'environnement récepteur et des pollutions extrêmement préjudiciables.

I.8. les colorants

I.8.1. Définition de colorant

Une substance colorante est utilisée pour absorber une série de rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La teinte est attribuée à la partie de la lumière qui n'est pas absorbée par le colorant. De plus, les colorants se composent d'un mélange de groupes chromophores (comme des noyaux aromatiques conjugués ou des complexes de métaux de transition) et de groupes auxochromes qui peuvent accentuer ou altérer la couleur causée par le chromophore [21].

I.8.2. Classification chimique des colorants

On peut classer les colorants en fonction de divers critères. Dans cette section, un classement sera présenté en fonction de la structure chimique (la nature du groupement chromophore).

I.8.2.1. Les colorants azoïques

Les colorants ont été ajoutés à la renée à l'aide d'un groupement azoïque (-N = N-) qui relie deux noyaux benzéniques. La production mondiale de matières colorantes est principalement réalisée par cette catégorie de colorants, qui représentent plus de 50% de la production mondiale [22]. La figure I.4 illustre une illustration d'un colorant azoïque.

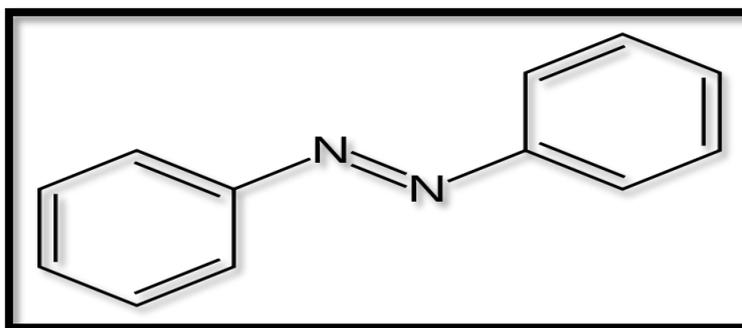


Figure.I.4 :colorant azoïque

I.8.2.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Leur formule générale dérivée de l'anthracène (figure.I.5) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [23].

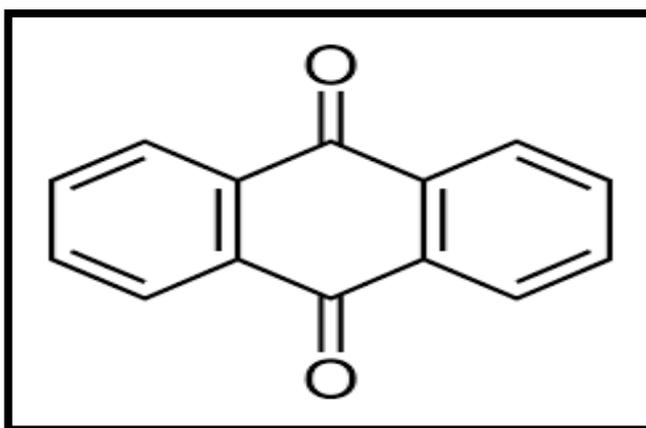


Figure.I.5 : Structure un colorant anthraquinonique

I.8.2.3. Les colorants indigoïdes

Un colorant indigoïde est celui qui présente une couleur similaire à l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont employés dans le domaine de la teinture des textiles, comme additifs dans les produits pharmaceutiques et dans les diagnostics médicaux [24]. Dans la figure I.6, on peut observer un colorant indigoïde.

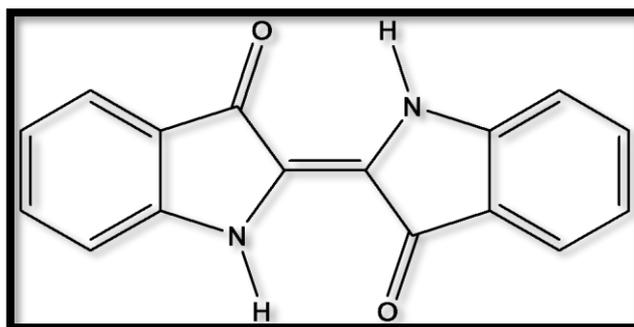


Figure.I.6 :Structure de l'Indigo.

I.8.2.4. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ces colorants sont utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [23]. La structure du xanthène et de la fluorescéine est présentée dans la figure I.7. .

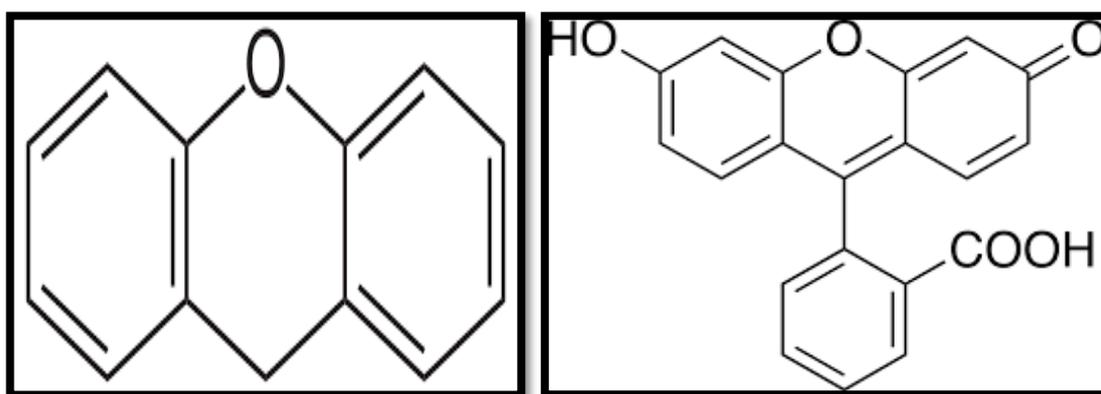


Figure .I.7 : Structure de (a) : xanthène et (b) : fluorescéine.

I.8.2.5. Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central (figure I.8). Les colorants de ce type sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [23].

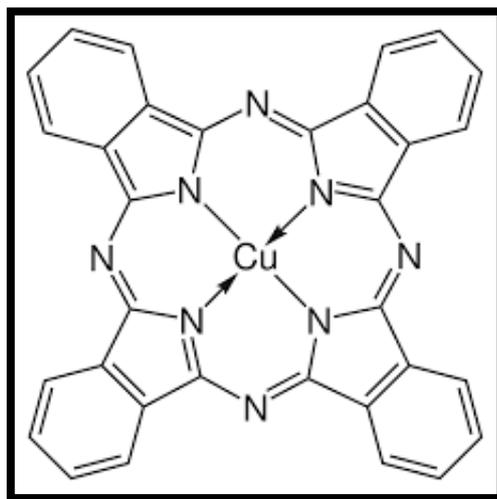


Figure.I.8 : phtalocyanine

I.8.2.6. Les colorants nitrés ou nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont caractérisés par leur prix modéré lié à la simplicité de la structure moléculaire (présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur : groupe hydroxyle ou aminés) [23]. La figure.I. 9 représente un colorant nitré et nitrosé

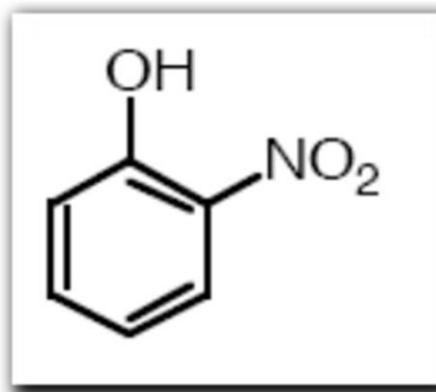


Figure.I.9 : Structure de nitrosé.

I.8.2.7. Les colorants triphénylméthanés

Le triphénylméthane est l'origine des colorants triphénylméthanés (figure I.10), un hydrocarbure à trois cycles phényle liés à un carbone central.

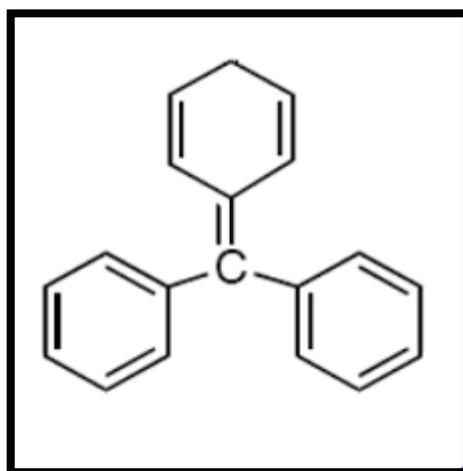


Figure.I. 10 : Formule topologique du triphénylméthane

I.8.3. Classification tinctoriale .

Alors que le fabricant de colorants peut être intéressé par la classification chimique, le teinturier privilégie le classement par domaines d'application. De cette manière, on fournit des informations sur la capacité du colorant à se dissoudre dans le bain de teinture, son affinité pour les différentes fibres et la nature de la fixation. La force de cette liaison colorant/substrat varie en fonction de la nature de la liaison ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Différentes catégories tinctoriales peuvent être identifiées, cette fois-ci, par les auxochromes.

CHAPITRE I ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les colorants spécifiques utilisés dans les opérations de coloration du textile sont présentés dans le tableau I-1.

Tableau I-1: les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile[25].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	Non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
Du Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement

I.8.4. Le bleu de méthylène et sa toxicité

I.8.4.1. Définition de bleu de méthylène

La formule chimique du bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est le bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium chlorure, avec une formule brute de $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (Figure I.11). Il possède une masse molaire de 319,852 g/mol. Il se dissout facilement dans de l'eau (50 g/L à 20 °C) et légèrement dans de l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °).

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

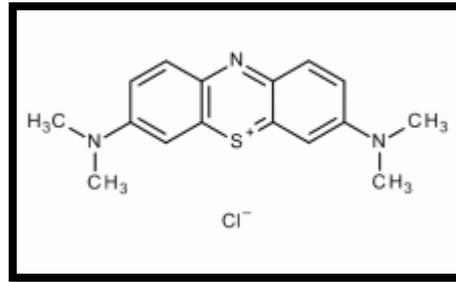


Figure.I. 11 : Structure chimique du bleu de méthylène

Il est utilisé dans divers domaines :

- ✓ Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore
- ✓ Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique),
- ✓ Comme antiseptique en aquariophilie,
- ✓ Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine. Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau [26].

I.8.4.2. Toxicité de bleu de méthylène

Depuis de nombreuses années, les données toxicologiques concernant l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme ont montré qu'il n'y avait pas de danger à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Si la dose est excessive, cela peut entraîner des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, ainsi qu'une coloration de la peau [27].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [27]. L'exposition aigue à ce produit causera :

Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [27];

-Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [27] et augmentation de la fréquence cardiaque [27] ;

-Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [27], nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [27].

I.9. Phénomène d'adsorption

I.9.1. Définition

L'adsorption représente un processus de changement des concentrations à l'interface de deux phases qui ne peuvent pas se mélanger. La plupart du temps, cette interface est de nature gaz-solide ou liquide-solide [28]. On peut définir l'adsorption comme le processus par lequel un adsorbant solide peut attirer un composant dans l'eau à sa surface et le fixer par une liaison physique ou chimique, ce qui permet de le retirer de la phase fluide [29].

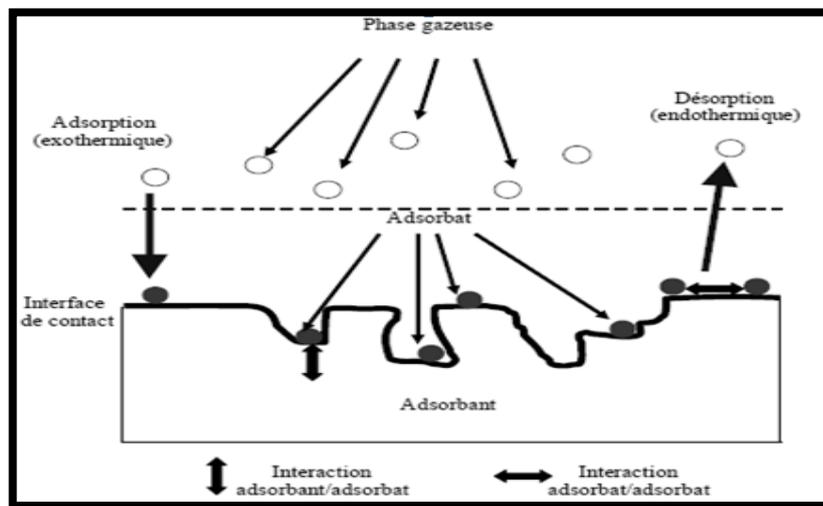


Figure.I.12 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption

I.9.2. Type d'adsorption

Il existe deux modes d'adsorption

I.9.2.1. L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique ou adsorption de van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée. Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbant dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant [30].

I.9.2.2. L'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [30 -31].

Tableau I.2: Les différences entre la physisorption et la chimisorption[64]

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'absorption	5 k cal/mol environ	20 K cal/mol environ
Type de liaison	Physique VAN DER WAALS	Chimique
Spécifique	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

I.9.3. Cinétique d'adsorption

La compréhension de la dynamique de l'adsorption revêt une grande importance pratique pour l'utilisation d'un adsorbant dans une opération industrielle. La vitesse d'adsorption varie en fonction de l'équilibre d'adsorption d'un mélange. La vitesse globale d'adsorption est influencée par les étapes de transfert de masse externe et de transfert interne. Effectivement, il est généralement reconnu que l'adsorption d'un composé sur un matériau poreux se produit selon un processus comprenant trois étapes :

Le transfert de masse externe se produit lorsque l'adsorbât est transféré et diffusé à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant.

Le processus de transfert de masse interne consiste à diffuser l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant, depuis la surface extérieure jusqu'aux sites actifs.

- L'adsorption en elle-même.

En général, la vitesse d'adsorption est limitée par l'étape de transfert interne dans le cas d'un solide poreux. La vitesse d'adsorption est régulée par l'étape du transfert de masse externe lorsque l'adsorbant n'est pas poreux. [32]

I.9.4. Les grands types d'adsorbants [33]

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » :

- Les charbons actifs.
- Les zéolithes.
- Les alumines.
- Les gels de silice
- Les argiles activées

I.9.5. Type d'isothermes d'adsorption

Différentes lois ont été suggérées pour l'analyse de l'adsorption, elles définissent la corrélation entre la quantité d'adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température spécifique. Ci-dessous, nous exposons les deux lois les plus couramment employées :

I.9.5.1. Isotherme de Langmuir

La relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre a été proposée par Langmuir [34]. Selon lui, l'équilibre d'adsorption est défini comme un processus en mouvement entre les molécules qui se trouvent à la surface et celles qui s'en vont. Selon lui, la fixation se produit sur des points d'énergie identiques et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Il s'agit du modèle le plus couramment employé pour évaluer les résultats obtenus lors de l'adsorption des composés organiques dans une solution aqueuse. La quantité adsorbée Q est proportionnelle à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K à une température constante, selon l'équation :

$$Q/Q_m = K.C_e / (1 + K.C_e) \quad (1)$$

La transformation linéaire de ce modèle est équivalente à :

$$1/Q = 1/Q_m + (1/K \cdot Q_m) \cdot 1/C_e \quad (2)$$

Lorsqu'on applique $1/Q$ à $1/C_e$, on obtient une droite de pente de $1/K \cdot Q_m$ et une ordonnée à l'origine de $1/Q_m$, ce qui permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

I.9.5.2. Isotherme de Freundlich

Il s'agit d'une équation empirique couramment employée pour représenter l'équilibre d'adsorption dans la pratique [35]. Elle a la forme suivante :

$$Q = K_f C_e^{1/n_f} \quad (3)$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide .

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption .

K_f et 1/n_f : Constantes de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné .

Le passage en échelle logarithmique permet d'obtenir la transformée linéaire qui permet de vérifier la validité de cette équation : Selon [36],

$$\ln Q = \ln K_f + 1/n_f \ln C_e \quad (4)$$

En appliquant $\ln Q$ à $\ln C_e$, on obtient une droite avec une pente de $1/n_f$ et une ordonnée initiale

CHAPITRE I
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre présente la synthèse et la caractérisation d'un matériau type HDL, qu'est à base de magnésium et aluminium avec un rapport molaire $Mg/Al= 2$. Ensuite nous étudierons l'effet de divers paramètres sur l'efficacité de l'adsorption tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, ensuite une étude de la cinétique et isotherme du processus.

II .2. Préparation de HDL

La préparation de l'hydrotalcite dont le rapport molaire $Mg /Al=2$ a été réalisée à partir des sels métalliques par la méthode de coprécipitation. Ces oxydes mixtes ont été caractérisés par différentes techniques (DRX ,IRTF).

II .2.1 Produit et matériels

II .2.1.1. Produits

Tableau II.1:Les produits utilisé pour la préparation de HDL.

Nom de produit	La formule	Propriété chimique
Chlorure de magnésium hexa hydraté	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	M=203g/mol Pureté=99%
Chlorure d'aluminium hexa hydraté	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	M=241.33g /mol Pureté=98%
Hydroxyde de sodium	NaOH	M=40g/mol Pureté=98%
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	M=105.99g /mol Densité de 2.93g /mol

II .2.1.2. Matériels

Ampoules, Cristalliseur, Barreaux magnétique, Spatule, Une balance, Un agitateur, Une étuve, Une centrifugeuse, Un broyeur, pH mètre

II .2.2. Protocoles de préparation Mg-Al-CO₃

- ❖ La solution des sels métallique : dans l'eau distillée on met du $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et du $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.
- ❖ La solution basique : l'eau distillé contenant de Na_2CO_3 et NaOH.

Les solutions sont ajoutées goutte à goutte dans un cristalliseur contenant de l'eau distillée et agitées pendant 6 heures à température ambiante et pH fixé. Ensuite, le produit de synthèse a été séparé par centrifugation et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer le sel NaCl formé lors de la réaction de synthèse. Enfin, le produit final est séché à l'étuve pendant 24 heures à une température de 80°C puis broyé jusqu'à devenir une poudre blanche homogène.

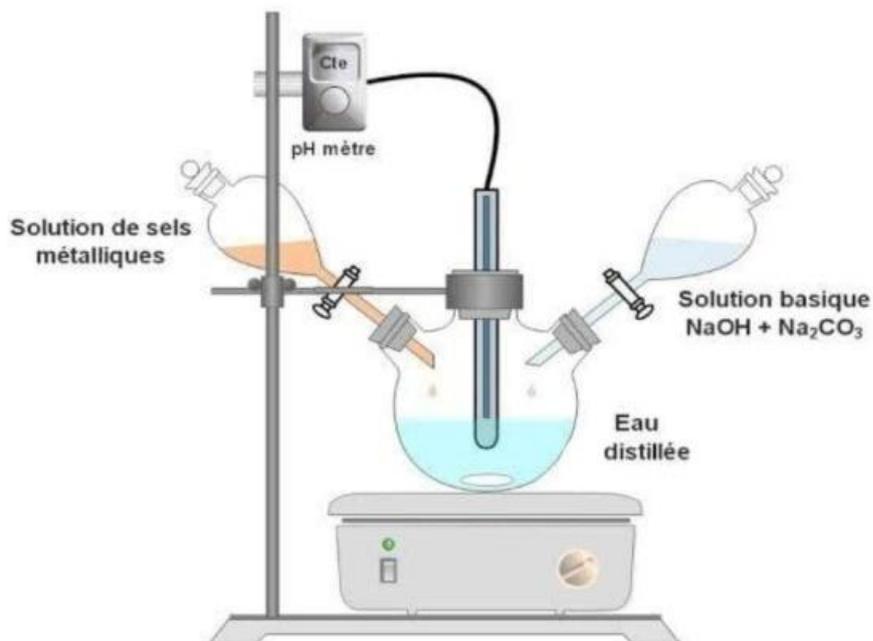


Figure II .1 :Protocole de préparation expérimentale par coprécipitation

II.3. Méthodes de caractérisation des HDLs

La détection des hydroxydes doubles lamellaires utilise diverses méthodes de caractérisation qui nous permettent de déterminer leur nature, leur structure et leur classification . Parmi les plus importantes, on peut mentionner :

II.3.1. Diffraction des rayons DRX

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains. L'analyse par diffraction des rayons X des matériaux de type HDL naturels ou synthétiques est effectuée essentiellement sur poudre ; la diffraction des rayons X par ces poudres est un outil de premier ordre, puisqu'à partir d'un diagramme de diffraction X (diffractogramme), on peut mener à bien nos investigations et exploiter les résultats expérimentaux. L'identification des phases HDL à partir des diagrammes de DRX se fait par comparaison avec les fichiers A.S.T.M (American Society of Testing Materials). Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié.

II.3.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

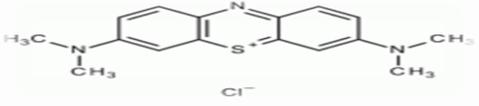
La spectrométrie infrarouge ne fournit pas une solution rapide à l'identification d'un composé organique ou les vibrations dans un composé inorganique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). L'infrarouge est surtout utilisé en analyse qualitative. Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels ainsi que certaines bandes caractéristiques dans les composés à base d'oxydes ou type HDL. L'IRTF qui met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et le rayonnement électromagnétique peut être utilisée dans la caractérisation des HDL. Elle est simple et rapide comme technique. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000 à 400 cm⁻¹.

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

II .4. Propriétés de colorant à étudier (BM)

Tableau II.2 :Les propriétés de BM

Colorant	Bleu de méthylène
Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire(g /mol)	319.85
Longueur d'onde Maximale	664
Solubilité dans l'eau	50g /L

II.4.1. Préparation des solutions

La solution mère de bleu de méthylène est préparée à partir de 40 mg, que l'on dissout dans un litre d'eau distillée. on détermine la courbe d'étalonnage : absorbance (A) = f (concentrations en bleu de méthylène) à partir des dilutions successives de la solution mère.

II.4.2. Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que j'ai utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV 1900 (SHIMADZU) piloté par un ordinateur. Le longueur d'onde est 664nm .

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales



Figure II.2: spectroscopie UV-Visible

II.4.3. Le courbe d'étalonnage :

Le courbe d'étalonnage (figure III.3) est obtenue en mesurant par spectrophotométrie UV-visible les absorbances en fonction des concentrations des solutions aqueuses de bleu de méthylène. Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 10 à 40 mg/L. Cette courbe nous a permis de calculer la concentration d'équilibre après l'adsorption par l'application de la loi de Beer Lambert.

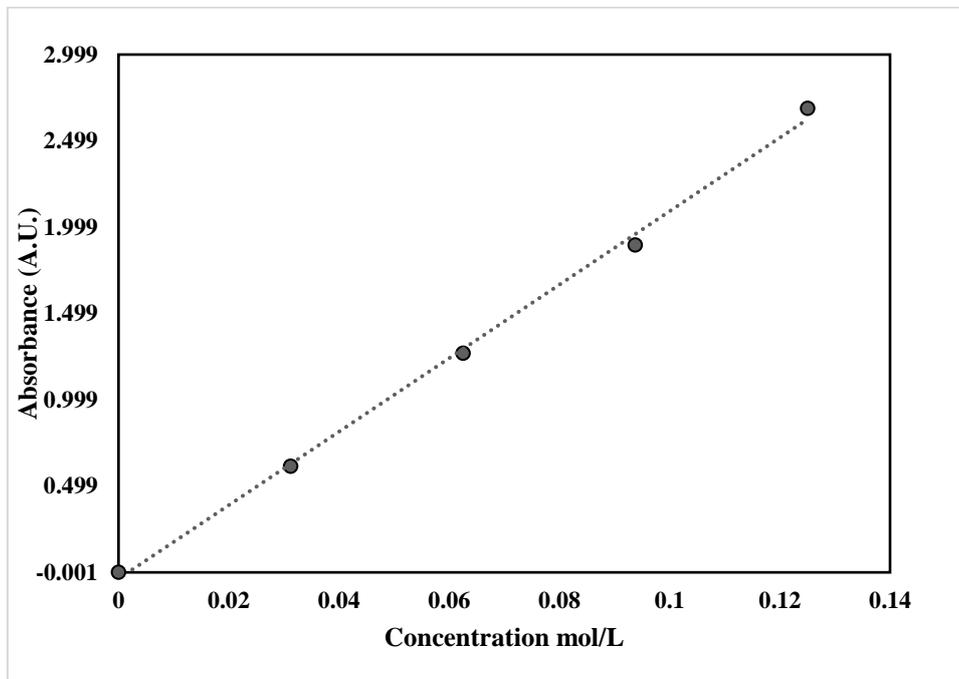


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène

II.5. Application d'adsorption

II.5.1. Effet de la masse

Dans le but de connaître la quantité maximum de HDL qu'il faut utiliser pour éliminer le colorant BM, on a mis en contact 100 ml de solution de colorant à une concentration de 10mg/L avec différentes quantités de HDL variant de 0.02 à 0.5 mg pendant 1h.

La quantité adsorbée du soluté est déterminée par:

$$Q_{ads} = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) * v \quad (5)$$

Où:

Q_{ads} : La quantité adsorbée (mg/g).

C_i : La concentration initiale de la solution de Bleu de méthylène (mg/L).

C_e : La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

V : Le volume de la solution (L).

m : La masse de l'adsorbant (g).

Le pH de la solution a été ajusté. Toutes les mesure d'adsorption ont été suivies par spectroscopie UV-visible.

L'évolution du rendement d'élimination du bleu de méthylène à l'équilibre est suivie par le paramètre :

$$R\% = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad (6)$$

II.5.2. Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption du BM par HDL, a été étudiée en utilisant un pH-mètre. Les expériences ont été réalisées en mélangeant de masse de 0.5g de HDL avec des solutions de BM à 10 mg/L pendant 1h . Le pH des solutions a été ajusté à des valeurs précises de : 2, 9 et 12 par l'addition de quelques gouttes de HCl (0,1M) et de NaOH (0,1 M).

II.5.3. Effet de la concentration initiale de colorant

L'effet de la concentration initiale de BM a été étudié à une masse constante de HDL de 0.05g et à différentes concentrations initiales de BM variant entre 2,5,10 et 20 mg/L à température ambiante et pendant 1h.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1. Caractérisation de l'HDL

III.1.1. Caractérisation par IRTF

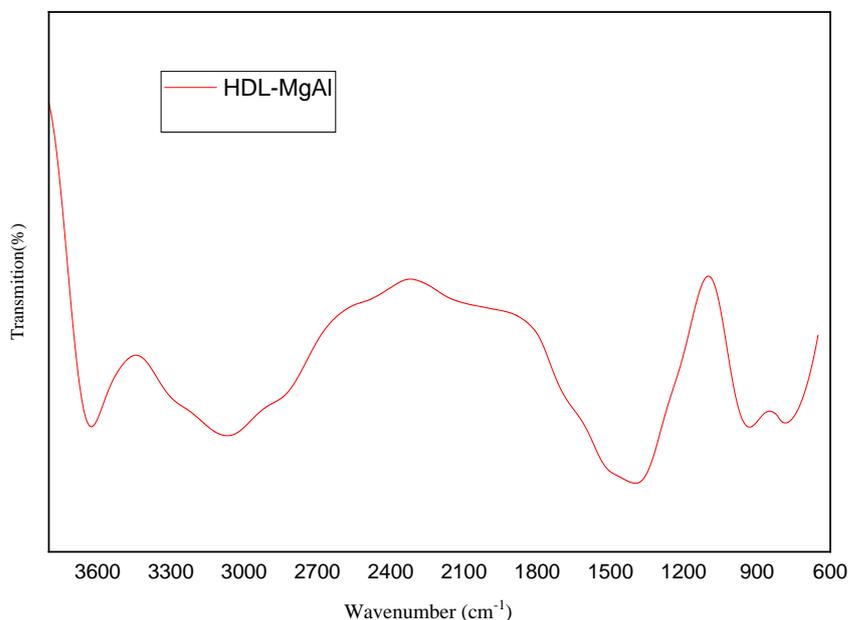


Figure.III.1 :Spectre infrarouge de l'HDL.

La figure montre le spectre infrarouge dans la région spectrale 400- 4000 cm^{-1} de l'HDL. Nous observons principalement des bandes de vibration caractéristiques d'un HDL situés à 3645 cm^{-1} (vibration d'élongation des liaisons O–H des molécules H_2O), 3060 cm^{-1} (vibration d'élongation des liaisons O–H et à 1515 cm^{-1} (vibration d'élongation des liaisons C–O), les bandes à 943 cm^{-1} et 747 cm^{-1} sont produites en raison de l'étirement Al-O et de Mg-O respectivement

III.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons-X (DRX)

Le résultat de réflexion obtenu pour HDL est donné dans la figure dans un domaine en 2θ compris entre 5° et 80° . Les raies observées sont typiques des HDLs généralement observés. Nous observons un pic qui est le plus intense à $2\theta = 11.3^\circ$ qui est attribué à la réflexion d_{003} caractéristique du HDL avec une distance inter lamellaire de $7,8 \text{ \AA}$. D'autres raies de diffraction caractéristique du HDL sont également observées principalement situées à 2θ de 23.1° (d_{006}) et 34.8° (d_{009}).

CHAPITRE III
Résultats et discussions

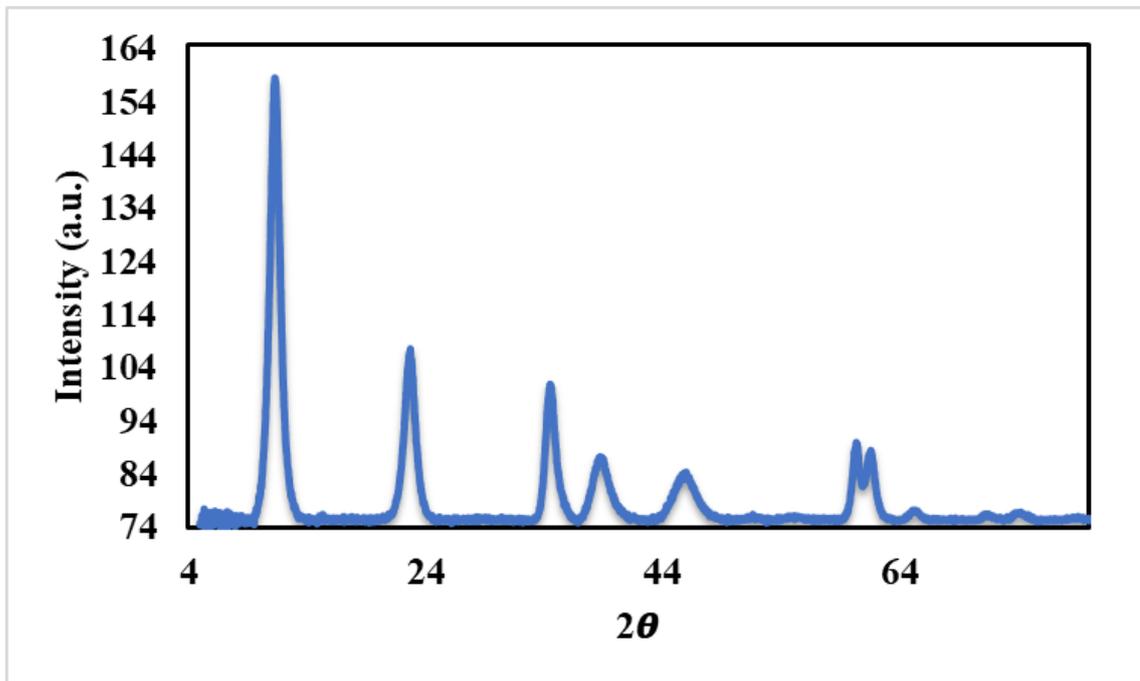


Figure.III.2 :Spectre de diffraction des RX de l'HDL.

III.2. Application d'adsorption

III.2.1. Effet du temps

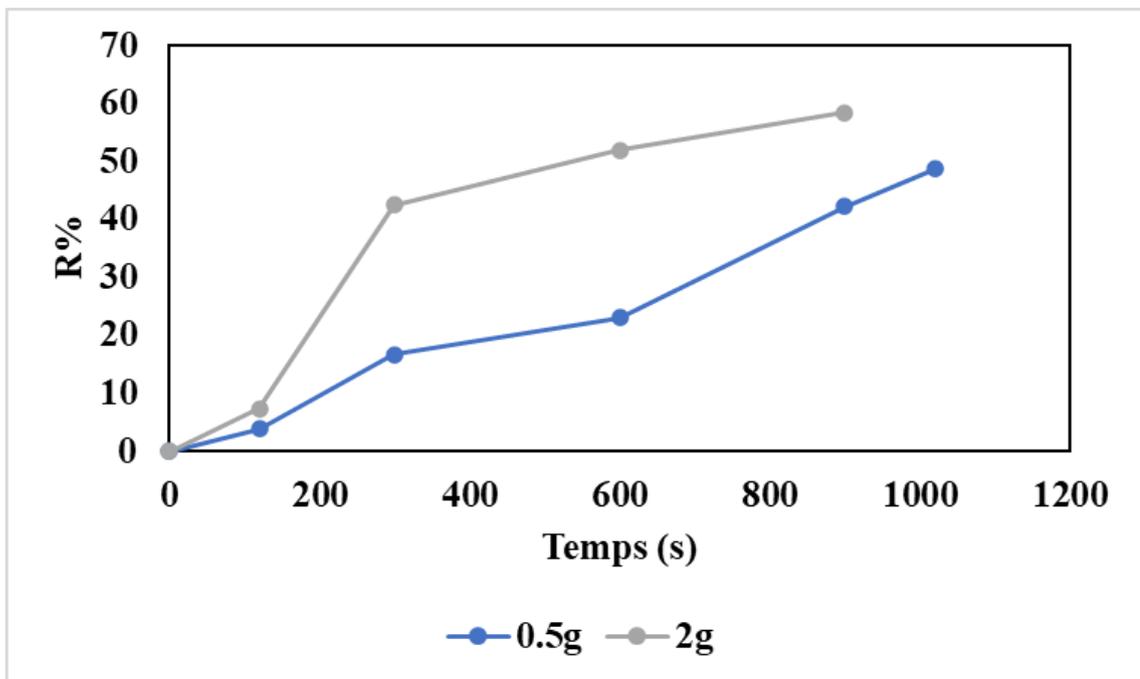


Figure.III.3 : Effet du temps

CHAPITRE III

Résultats et discussions

La figure III.3 présente le rendement d'élimination de bleu de méthylène sur le support HDL en fonction du temps. Pour une masse de 2g et 0.5g d'HDL, nous constatons que le temps d'équilibre est atteint au bout de 13 minutes et 17 minutes avec un rendement d'élimination de 60% et 48% respectivement, ce qui veut dire que l'adsorption du bleu méthylène par HDL est rapide.

III.2. 2.Effet de masse adsorbant

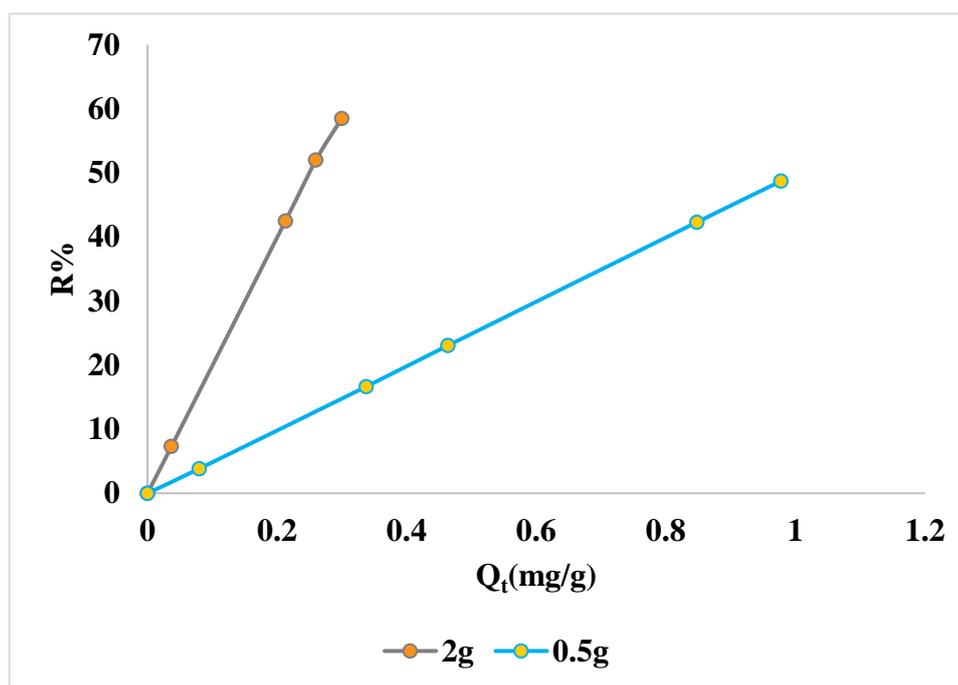


Figure.III.4 : Evolution du rendement en fonction de la masse d'adsorbant

La figure III.4 présente le rendement d'élimination de bleu de méthylène sur le support HDL en fonction de la quantité de bleu de méthylène éliminé. Comparons les deux courbes on observe qu'une masse de 2g du HDL améliore le rendement d'adsorption mais pas la quantité adsorbée par rapport à une masse de 0.5g.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.2.3 . Effet du pH

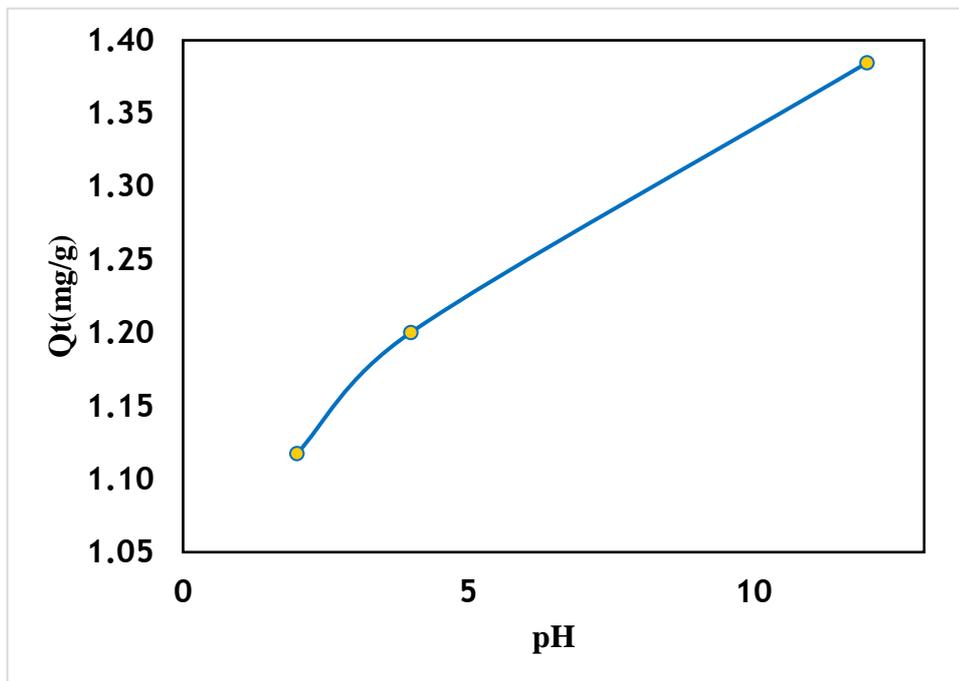


Figure.III.5 : Effet du pH.

- À un pH bas (autour de 2), la quantité de BM adsorbée (Q) est relativement faible, environ 1,1 mg/g.
- À mesure que le pH augmente, la quantité de BM adsorbée augmente également.
- Le pic d'adsorption semble se situer autour de pH 10-12, avec une adsorption d'environ 1,35-1,4 mg/g

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.2.4. Effet des concentrations initiales du bleu de méthylène

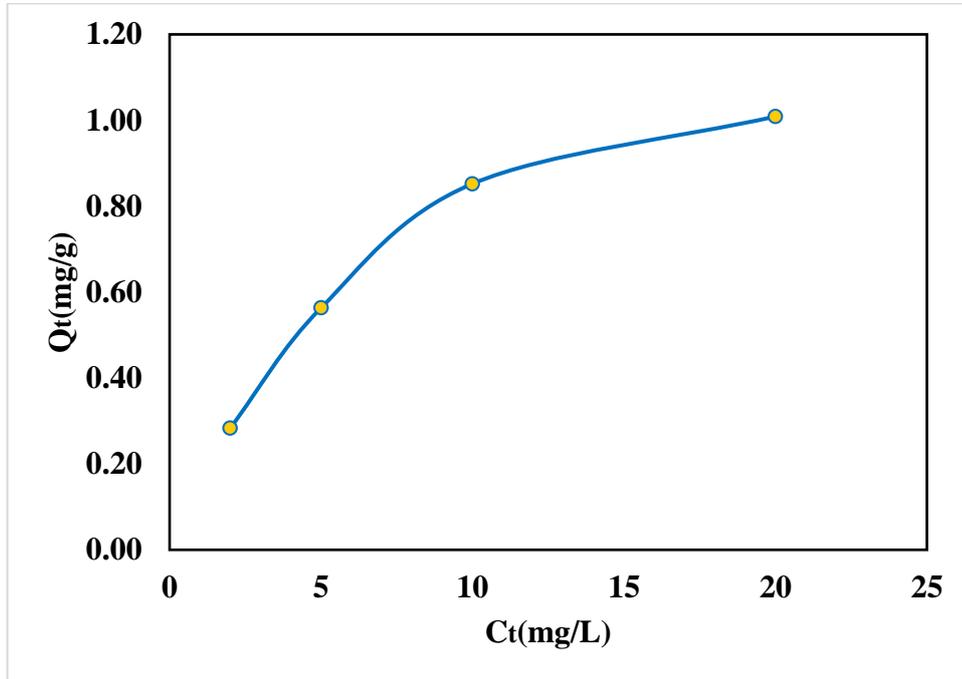


Figure.III.6: Effet de la concentration initiale

À des concentrations initiales faible de BM (2 mg/L), la quantité adsorbé (Q) est relativement faible mais augmente rapidement avec la concentration. A partir de 10 mg /L , la quantité adsorbée devient moins important, indiquant une saturation de la capacité d'adsorption de HDL.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

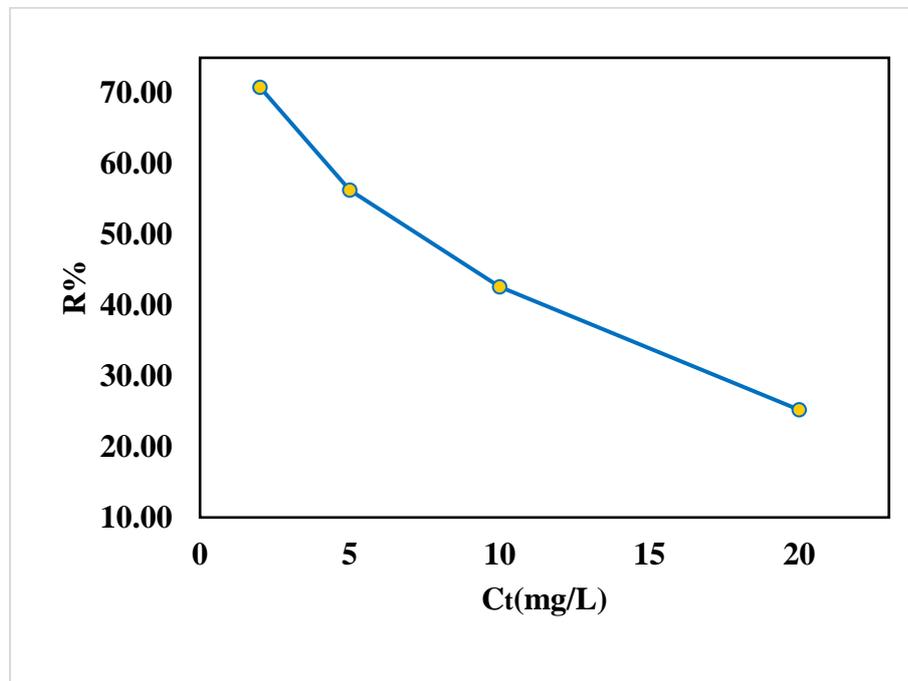


Figure.III.7 : Evolution du rendement en fonction des concentrations initiales du bleu de méthylène.

La figure III.7 montre que le maximum de rendement est atteint à une faible concentration de MB. Cette tendance pourrait être due à la saturation de la capacité d'adsorption de HDL.

III.3. Modélisation des résultats

III.3.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL

- **Modèle pseudo-premier ordre**

CHAPITRE III

Résultats et discussions

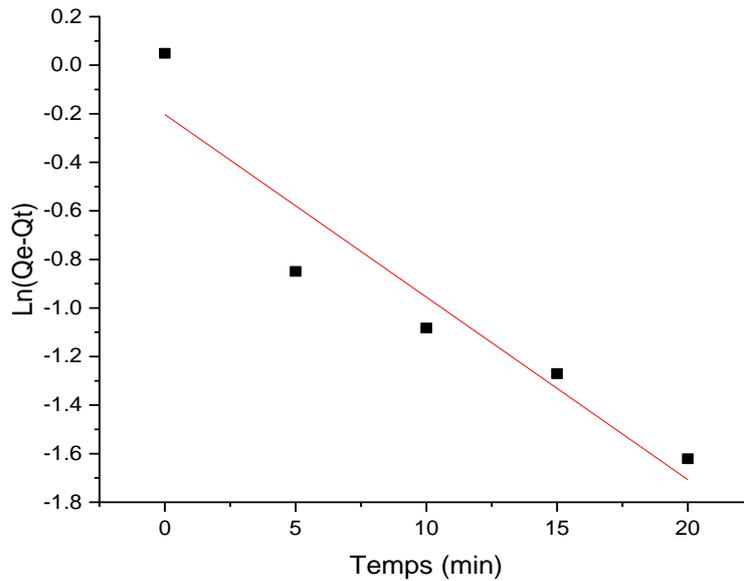


Figure.III.8 : Modèle pseudo-premier ordre

Tableau.III-1 : Les paramètres cinétiques de Modèle pseudo-premier ordre

Q_e (mg/g)	K_1 (pente /t)	R^2
0.816368037	-0.003761	0.86154

Ce modèle est généralement utilisé pour décrire la cinétique dépendante de la concentration dans l'équation du premier ordre. La vitesse de réaction dépend directement de la concentration d'une seule substance.

- Valeur négative de la pente : indique que la réaction se produit dans le sens d'une diminution de la concentration du réactif au fil du temps, et cela est logique car la concentration diminue avec le temps.

- Coefficient de détermination R^2 : Une valeur de **0,86154** est considérée comme bonne, ce qui signifie que le modèle représente bien les données, mais il existe certains écarts qui ne sont pas expliqués par ce modèle.

- **Modèle pseudo-deuxième ordre**

CHAPITRE III

Résultats et discussions

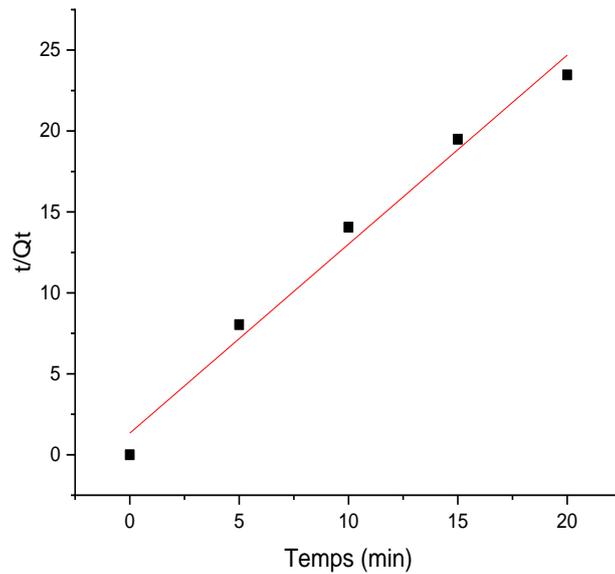


Figure.III.9 : Modèle pseudo-deuxième ordre

Tableau.III.2: Les paramètres cinétiques de Modèle pseudo-deuxième ordre

Qe(mg/g)	Qe²	K₂	R²
0.85625235	0.73316809	1.02411246	0.97874

Le modèle pseudo-deuxième ordre est souvent utilisé pour décrire les cinétiques d'adsorption lorsqu'il y a une forte corrélation linéaire entre (t/Q_t) et le temps (t).

- La droite ajustée sur le graphique indique que les données expérimentales suivent très bien ce modèle, comme le montre le coefficient de détermination R^2 proche de 1, suggérant un bon ajustement du modèle aux données expérimentales.

III.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène selon Langmuir, Freundlich et Temkin sont présentés dans les figures

CHAPITRE III

Résultats et discussions

✓ Langmuir

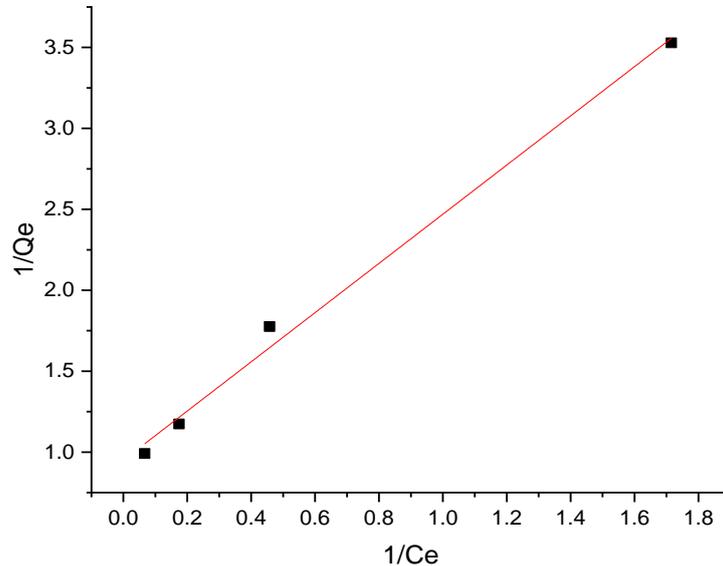


Figure.III.10 : Modèle de Langmuir

Tableau.III.3 : Les paramètres des isothermes d'adsorption de modèle de Langmuir

Q_{max}(mg/g)	K_L	R_L	R²
1.052631579	0.62518097	0.13789661	0.99141

- (Q_{max}) représente la capacité d'adsorption maximale.
- (K_L) représente la constante d'adsorption du modèle de Langmuir.
- (R_L) est le facteur de séparation, qui est compris entre 0 et 1 et indique l'adéquation de l'adsorption ; Dans ce cas, indique que l'adsorption est favorable.
- Une valeur élevée de **R² = 0,99141** indique que les données correspondent très bien au modèle de Langmuir.

✓ Freundlich

CHAPITRE III

Résultats et discussions

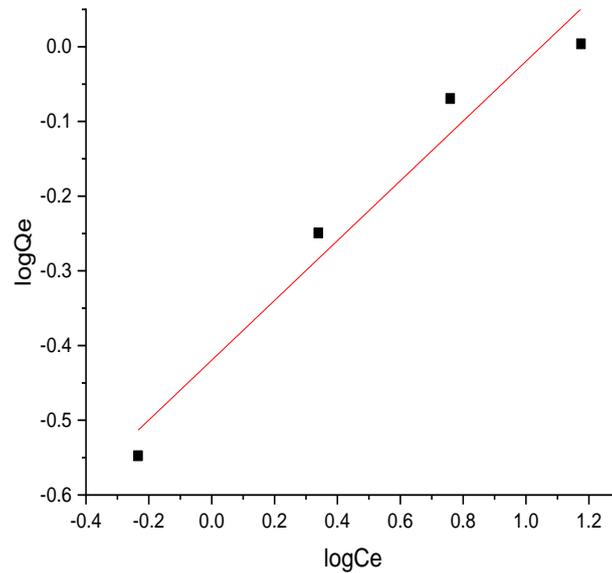


Figure.III.11 : Modèle de Freundlich

Tableau.III.4 : Les paramètres des isothermes d'adsorption de modèle de Freundlich.

1/n	K_F	R²
0.40024	0.3805222	0.94434

(K_F) est la constante d'adsorption dans le modèle de Freundlich.

(n) représente l'intensité de l'adsorption ; Plus n est grand, plus l'adsorption est favorable. Ici, la valeur de 1/n est inférieure à 1, ce qui indique que l'adsorption est adéquate. La valeur élevée de (R²= 0,94434) indique que le modèle décrit bien l'adsorption

CHAPITRE III

Résultats et discussions

✓ Temkin

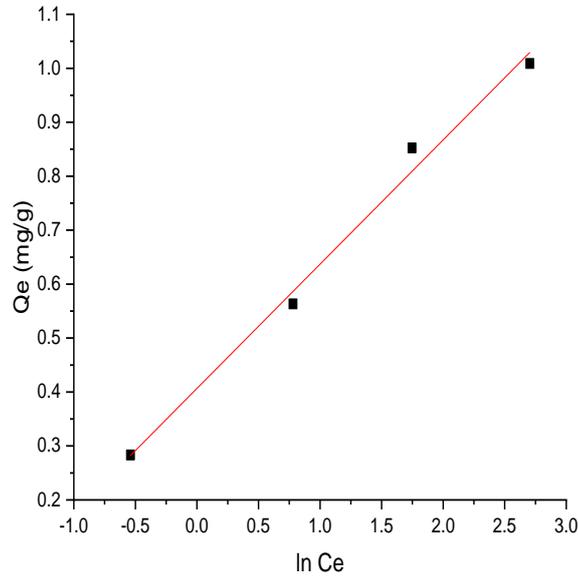


Figure.III.12 : Modèle de Temkin.

Tableau.III.5: Les paramètres des isothermes d'adsorption de modèle de Temkin.

B_T (Jmol ⁻¹)	K_T (l/mg)	R^2
0.23034	5.84309166	0.98613

(B_T) et (K_T) sont les coefficients du modèle Temkin (B_T) représente la constante de température. Dans ce cas, les résultats indiquent que l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant suit bien le modèle de Temkin. (K_T) est la constante de Temkin et exprime la capacité d'adsorption. Une valeur élevée de $R^2=0,9837$ indique un

Conclusion générale

Ce travail a porté sur la synthèse et la caractérisation d'un matériau innovant de type Hydroxyde Double Lamellaire (HDL), à base de magnésium et d'aluminium, avec un rapport molaire Mg/Al de 2. La méthodologie adoptée, basée sur la méthode de coprécipitation, a permis d'obtenir des oxydes mixtes caractérisés par une structure cristalline bien définie, comme confirmé par DRX.

Les expériences ont montré que plusieurs paramètres influencent significativement l'efficacité d'adsorption du matériau, notamment la masse de l'adsorbant, le pH du milieu, le temps de contact, et la concentration initiale des colorants. Les études cinétiques et isothermes ont révélé des informations cruciales sur les mécanismes d'adsorption et les capacités maximales d'adsorption d'HDL synthétisé.

Les résultats d'adsorption de BM par HDL ont montré que :

- ✓ L'effet de masse montrent que l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente l'efficacité et la vitesse du processus d'adsorption.
- ✓ L'adsorption de BM par HDL est plus efficace avec des concentrations faibles.
- ✓ L'adsorption de BM par HDL est influencée par le pH de la solution. Plus le pH est élevé, plus la quantité de BM adsorbée est importantes. Cela indique que l'adsorption de bleu de méthylène est favorable en milieu basique.
- ✓ Le modèle cinétique pseudo-deuxième ordre est bien adapté pour décrire l'adsorption du bleu de méthylène par HDL,
- ✓ Le modèle de Langmuir décrit très bien le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL.

En conclusion, cette étude ajoute de nouvelles preuves à d'autres études menées par d'autres groupes de recherche que la synthèse d'une argile anionique de type HDL avec des propriétés adsorbantes efficaces est possible, ce qui ouvre la voie à des applications dans le traitement des eaux. Les résultats obtenus suggèrent que l'optimisation des conditions de synthèse et des paramètres d'adsorption pourrait encore améliorer les performances de ce matériau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Kherroubi, Farida, and Safa Ouezzani. *Mise en valeur des noyaux de dattes*. Diss. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2022 : 11
- [2] Drici, Nawal. *Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés*. Diss. Université Sorbonne Paris Cité; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf (Algérie), 2015 : 8
- [3] Djebbi M. A., *Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie :évaluation des applications médicales et environnementales*. Thèse doctorat, Université deLyon,2017 :6
- [4] Smail, Khadidja. *Élimination D'un Polluant Par Un Hydroxyde Double Lamellaire En Solution Aqueuse*. Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, Mémoire de Master.2018 : 4-6
- [5] BOUHELLA, Fadhila, Khaoula GHETTAS, and Nacera Boudaoud. *Application biologique des hydroxydes doubles lamellaires HDL*. Diss. universite Ahmed Draia-ADRAR, 2021: 5-8
- [6] LARBI, Fatma. *Contribution à la décoloration des résiduaire textiles par des argiles naturelles*. Diss. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2008.
- [7] Carlino, Simon. "The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods." *Solid State Ionics* 98.1-2 (1997): 73-84.
- [8] Pausch, I., et al. "Syntheses of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds." *Clays and Clay Minerals* 34 (1986): 507-510.
- [9] Boehm, Hanns-Peter, Johann Steinle, and Carmen Vieweger. "[Zn²Cr (OH) 6] X· 2H₂O, New layer compounds capable of anion exchange and intracrystalline swelling." *Angewandte Chemie International Edition in English* 16.4 (1977): 265-266.
- [10] G.M. Woltermann, US Patent 4 (1984)454-244.
- [11] L. Bigey. Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1998.
- [12] Costantino, Umberto, et al. "New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds—characterisation and properties of the obtained materials." *European journal of inorganic chemistry* 1998.10 (1998): 1439-1446.

- [13] Bennaceur, Ines, Bouamra, Safa, et Hadjadj Loubna. Synthèse d'un composite à base d'argile anionique alginate : étude et application. Université Echahid Hamma Lakhdar –El-OUED, Mémoire de Master.2019 : 40-41
- [14] Li, Feng, and Xue Duan. "Applications of layered double hydroxides." *Layered double hydroxides* (2006): 193-223.
- [15] Kirm, Ilham, et al. "Epoxidation of styrene with hydrogen peroxide using hydrotalcites as heterogeneous catalysts." *Applied Catalysis A: General* 272.1-2 (2004): 175-185.
- [16] Ben abdennabi, Yamina, Maussa, Mabrouka. Etude de la régénération et de la réutilisation d'une phase HDL et son oxyde dérivé dans la décoloration des eaux par adsorption. Université Ahemd Draia _ADRAR, Mémoire de Master. 2022 : 40
- [17] Seket, Fadila, Garmati, Zineb. Etude comparative sur la régénération et de la réutilisation d'une phase HDL et son oxyde dérivé pour l'adsorption du rouge congo. Université Ahemd Draia _ADRAR, Mémoire de Master. 2022 : 14
- [18] Cours de pollution & nuisances section : LFSNA3par: GUERMAZI WASSIM AU : 2016 – 2017.
- [19] Youmbi, Jean Ghislain Tabué, et al. "Pollution de l'eau souterraine et risques sanitaires à Yaoundé au Cameroun." *Comptes Rendus Biologies* 336.5-6 (2013): 310-316.
- [20] El Hachmi, Najat. *The last patriarch*. Profile Books, 2012.
- [21] Zhenwang, Lin, Chen ZhenLu, and Lou Jianyan. "The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism." *15th World Conference on Non-Destructive Testing*. 2000.
- [22] DEPA (Danish Environmental Protection Agency). Survey of azo-colorants in Denmark), Toxicity and fate of azodyes, 2000.
- [23]BOUAZZA, Fayza. "Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées." (2012).
- [24] Moncada, S. R. M. J., R. M. L. Palmer, and EA_ Higgs. "Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology." *Pharmacological reviews* 43.2 (1991): 109-142.
- [25] Oubagha, Noura. *Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et adjuvants par des matériaux*. Diss. Tizi-Ouzou, 2011.
- [26] M.M Bouhent; Synthèse et Modification des LDH (Layered Double Hydroxides) : Application à la rétention de polluants ; thèse doctorat, USTO MB 2011.

- [27] Kizot, Ambouckou, Etude de la decoloration du bleu de méthylène en milieu aqueux. Université Badji Mokhtar_ANABA , Mémoire de Master.2018.
- [28] M.C., S.G.E.S., Les plans d'expérience : de l'expérience à l'assurance qualité. Ed Afnor, Paris. 2000.
- [29] Demirbas, Erhan, M. K. A. E. Kobya, and Alp Er S. Konukman. "Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr (VI) from aqueous solutions." *Journal of hazardous materials* 154.1-3 (2008): 787-794.
- [30] Yahiaoui, Nouara. *Etude de l'absorption des composés phénologiques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif*. Diss. Tizi Ouzou, 2012.
- [31] MELLAH, Abdelkrim. *Adsorption de produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre en vue de leur élimination*. Diss. Ecole Nationale Polytechnique, 2012.
- [32] F. THOMAS, propriétés structurales, texturales et superficielles des alumines, Rapport intermédiaire, octobre 1984.
- [33] J.P. BELLE, C. JERSALE, Elimination des fluorures par adsorption sur alumina active, TC. A.S.M, p 87-93, 1984.
- [34] Langmuir, Irving. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids.Part I. Solids." *Journal of the American chemical society* 38.11 (1916): 2221-2295.
- [35] Freundlich, Herbert. "Über die adsorption in lösungen." *Zeitschrift für physikalische Chemie* 57.1 (1907): 385-470.
- [36] Malherbe, François, Claude Forano, and Jean-Pierre Besse. "Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds." *Microporous materials* 10.1-3 (1997): 67-84.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur argiles anioniques synthétiques, appelée hydroxyde double couche Mg-Al-LDH. Une série d'expériences a été réalisée dans un système batch pour étudier l'influence de certains paramètres sur l'efficacité de rétention tels que le temps de contact, la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant et le PH. L'optimisation de ces paramètres a révélé une efficacité d'adsorption importante de l'ordre de 60 %. L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption du colorant sur HDL est bien décrite par le modèle pseudo-second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbat étudiés ont été décrites par les modèles de Langmuir, Freundlich et Tamkin.

Mots clés : colorants ; pollution ; adsorption ; argiles anioniques.

Abstract

In this work, we have studied the removal of methylene blue by adsorption on synthetic anionic clay, named double-layered hydroxide Mg-Al-LDH. A series of experiments was carried out in a batch system to study the influence of certain parameters on retention efficiency such as contact time, adsorbent mass, initial concentration of the dye and pH.

The optimization of these parameters revealed important adsorption efficiency of the order of 60%. The overall obtained results show that the adsorption kinetics of the dye onto the material is well described by the pseudo-second-order model. The adsorption isotherms of the adsorbent/adsorbate studied systems were described by Langmuir, Freundlich and Temkin models.

Keywords: dyes; pollution; adsorption; anionic clays.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة إزالة أزرق الميثيلين عن طريق الامتزاز على طين أنيوني صناعي يسمى هيدروكسيد الطبقة تم إجراء سلسلة من التجارب في نظام دفعي لدراسة تأثير بعض العوامل على كفاءة الاستبقاء Mg-Al-LDH المزدوجة. مثل وقت الاتصال، والكتلة الممتازة، وتركيز الصبغة الأولي ودرجة الحموضة.

كشفت تحسين هذه المعلمات عن كفاءة امتصاص كبيرة تبلغ حوالي 60%. تظهر جميع النتائج التي تم الحصول عليها أن حركية امتزاز الصبغة على المادة موصوفة بشكل جيد من خلال نموذج الرتبة الثانية الزائفة. تم وصف متساوي حرارة الامتزاز للأنظمة الممتازة/الممتازة التي تمت دراستها بواسطة نماذج لانجميور وفريندليش وتامكين.

الكلمات المفتاحية: الأصباغ؛ تلوث؛ الامتزاز؛ الطين الأنونيوني