

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

LOUNI Amine
AMMI Mehdi

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES
Spécialité : Génie chimique

**Synthèse et caractérisation des matériaux HDL à
différents rapports molaires et leurs applications
dans l'élimination des polluants**

Soutenu le 25 / 09 / 2018

Devant le jury composé de :

LOUNICI Hakim	Pr	UAMO, Bouira	Président
HADIOUCHE Dalila	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
ZIANI Salima	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
AOUDJIT Farid	MAA	UAMO, Bouira	Encadreur

Remerciement

On remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué de nous avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Nos remerciements les plus vifs et sincères vont à nos parents pour leur soutien permanent.

On tien à remercier Monsieur **Farid Aoudjit** pour son encadrement chaleureux et ses remarques éclairées, pour sa disponibilité et pour nous avoir motivé et soutenu, et permis de mener à bien ce travail dans de bonnes conditions.

Aussi, un grand merci pour tous les enseignants du département de génie des procédés qui nous ont tant appris. Spécialement à **Mme HADDIOUCHE, Mme ZAABAR, Mme ZIANI et Mme MANSOURI.**

On tient également à remercier tout les membres de jury de nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger notre travail.

On exprime également notre gratitude à tous les membres du laboratoire d'avoir fait plus que leurs travail et pour leur accueil chaleureux pendant la période de notre stage.

On tient aussi à remercier tout nos camarades avec qui ont à passer de merveilleuses années.

Enfin nos remerciement a tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A ma mère

A mon père

A mes frères

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers...

Dédicace

A mes parents

A mon frère et ma sœur

A ma famille paternelle et maternelle

A tous mes amis

Sommaire

Listes des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction.....	1

Partie 1 : rappels théoriques

Chapitre I : Colorants.

I.1 Définition d'un colorant	3
I.2 Classification des colorants	3
I.2.1 Classification technologique ou (appellation usuelle).....	3
I.2.2 Classification technique.....	4
1.2.2.1 Les colorants naturels.....	4
1.2.2.2 les colorants synthétiques.....	4
I.2.3 Classification chimique	5
I.2.3.1 Les colorants azoïques.....	5
I.2.3.2 Les colorants anthraquinoniques.....	5
I.2.3.3 Les colorants triphénylméthanes.....	6
I.2.3.4 Les colorants indigoïdes	6
I.2.3.5 Les colorants xanthène.....	6
I.2.3.6 Les colorants phtalocyanines	7
I.2.3.7 Les colorants nitrés et nitrosés	7
I.2.4 Classification tinctoriale	7
I.2.4.1 Colorants réactifs.....	8
I.2.4.2 Colorants directs.....	8
I.2.4.3 Colorants dispersés	8

I.2.4.4 Les colorants acides ou anioniques	8
I.2.4.5 Les colorants basiques ou cationiques	8
I.2.4.6 Les colorants à mordants (ou colorant à complexe métallique).....	9
I.2.4.7 Colorants de cuve	9
I.3 Toxicité des colorants.....	9
I.4 Méthodes de traitement des colorants	10

Chapitre II : Principe actif.

II.1 Définitions d'un médicament	11
II.2 Composition des médicaments	11
II.3 Définition du principe actif	11
II.3.1 Origine du principe actif.....	11
II.3.1.1 Origine végétale	12
II.3.1.2 Origine animale.....	12
II.3.1.3 Origine microbiologique	12
II.3.1.4 Origine minérale	13
II.3.1.5 Origine synthétique	13
II.4 Agents pharmaceutiques dans l'environnement	13

Chapitre III : Phénomène d'adsorption.

III.1 Définition de l'adsorption.....	15
III.1.1 Physisorption	15
III.1.2 Chimisorption	15
III.2 Description du mécanisme d'adsorption.....	16
III.3 Isothermes d'adsorption.....	17
III.4 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	19
III.4.1 Modèle de Langmuir	19
III.4.2 Modèle de Freundlich	20

III.4.3	Modèle de Temkin	21
III.4.4	Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)	21
III.5	Cinétique d'adsorption	22
III.5.1	Modèle du pseudo-premier ordre	22
III.5.2	Modèle du pseudo-second ordre	23
III.6	Paramètres influençant l'adsorption	23
III.6.1	Solubilité	23
III.6.2	Surface spécifique	23
III.6.3	Nature de l'adsorbant	23
III.6.4	pH	24
III.6.5	Polarité	24
III.6.6	Température	24
III.7	principaux adsorbants industrielle	24
III.7.1	Charbons actifs	24
III.7.2	Alumines activées	24
III.7.3	les zéolithes	25
III.7.4	Gel de silice	25

Chapitre IV : Hydroxydes doubles lamellaires.

IV.1	Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires	26
IV.1.1	Composition des feuillets : nature de M^{II} et M^{III}	28
IV.1.2	Composition et description du domaine interlamellaire	28
IV.2	Différentes méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	29
IV.2.1	Co précipitation	29
IV.2.3	La méthode Urée	30
IV.2.4	Reconstruction	31
IV.3	Applications des hydroxydes doubles lamellaires	31
IV.3.1	Application en catalyse	31

IV.3.2 Application environnementale	32
IV.3.3 Applications médicales	32
IV.3.4 Applications en électrochimie	32
IV.3.5 Applications diverses	32

Partie 2 : Partie expérimentale

Chapitre V : Synthèse et caractérisation des matériaux HDL.

V.1 Protocole expérimental de synthèse de matériaux HDL.....	34
V.2 Caractérisation physico-chimique de matériaux HDL.....	35
V.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :.....	36
V.2.2 Diffraction des rayons X	37
V.2.3 Mesure de la surface spécifique (BET).....	38
V.2.4 Analyse élémentaire par spectroscopie d'absorption atomique	41
V.2.5 Détermination du pH de point de charge nulle (pHZPC)	41

Chapitre VI : Elimination des polluants par les matériaux HDL.

VI.1 Polluants étudiés.....	43
VI.2 Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max})	44
VI.3 Courbe d'étalonnage.....	44
VI.4 Protocole expérimental d'adsorption	45
VI.5 Etude de l'influence des différents paramètres opératoires	46
VI.5.1 Influence du temps de contact et du rapport molaire (Zn/Al) sur l'adsorption.....	46
VI.5.2 Influence de la masse d'adsorbant.....	48
VI.5.3 Influence du pH de la solution sur l'adsorption	49
VI.5.4 Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption.....	50
VI.6 Isothermes d'adsorption.....	51
VI.6.1 Isothermes de Langmuir	51
VI.6.2 Isothermes de Freundlich.....	52

VI.6.3 Isotherme de Temkin	53
IV.7 Cinétique d'adsorption.....	54
IV.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre	54
IV.7.2 Modèle du pseudo-second ordre.....	55
Conclusion générale	57
Référence bibliographiques	
Résumé	

Liste des figures

Figure 1: Exemples de colorants naturels.	4
Figure 2: Structure d'un colorant azoïque.	5
Figure 3: Structure d'un anthraquinonique.	5
Figure 4: Structure d'un colorant triphénylméthane.	6
Figure 5: Structure d'un colorant indigoïdes.	6
Figure 6: Structure d'un colorant xanthène.	7
Figure 7: Structure d'un colorant phtalocyanine.	7
Figure 8: Structure des colorants nitrés et nitrosés.	7
Figure 9: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.	17
Figure 10: Différents types d'isothermes d'adsorption.	19
Figure 11: Structure générale d'un HDL.	27
Figure 12: Protocole de synthèse de matériaux HDL.	35
Figure 13: Spectre IR des hydroxydes doubles lamellaires pour les R=2,3 et 4.	36
Figure 14: Diffractogrammes des rayons X de matériaux HDL.	37
Figure 15: Isotherme adsorption-désorption pour Zn(2) Al-HDL.	39
Figure 16: Isotherme adsorption-désorption pour Zn(3) Al-HDL.	39
Figure 17: Isotherme adsorption-désorption pour Zn(4) Al-HDL.	40
Figure 18: Détermination du pHPZC de Zn(2) Al-HDL.	42
Figure 19: Courbe d'étalonnage du principe actif.	45
Figure 20: Courbe d'étalonnage pour le colorant.	45
Figure 21: Effet du temps de contact et du rapport molaire sur l'adsorption du PA.	47
Figure 22: Effet temps de contact et du rapport molaire sur l'adsorption du colorant.	47
Figure 23: Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption.	48
Figure 24: Influence du pH sur l'adsorption.	49
Figure 25: Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement.	50
Figure 26: Isotherme de LANGMUIR pour le colorant et le principe actif.	51
Figure 27: Isotherme de FREUNDLICH pour le méthyle orange et le principe actif.	52
Figure 28: Isotherme de Temkin pour le méthyle orange et le principe actif.	53
Figure 29: Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des polluants.	55
Figure 30: Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption des polluants.	56

Liste des tableaux

Tableau 1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	16
Tableau 2: Paramètres de maille des matériaux HDL.	38
Tableau 3: Paramètres BET des HDL.	40
Tableau 4: Composition chimique des échantillons HDL.	41
Tableau 5: Propriétés physico-chimique des polluants étudiés.	43
Tableau 6: Paramètres des isothermes de l'adsorption.	53
Tableau 7: Paramètres cinétique de l'adsorption.	56

Liste des abréviations

PA	Principe actif	
MO	Méthyle orange	
HDL	Hydroxyde double lamellaire	
C₀	Concentration initiale en soluté	mg/g
C_e	Concentration du soluté à l'équilibre	mg/g
K_f	Constante de Freundlich	mg/g
K_L	Constante de Langmuir	L/mg
K_t	Constante de Temkin	L/g
K₁	Constante de vitesse d'adsorption du model pseudo-premier ordre	min ⁻¹
K₂	Constante de vitesse d'adsorption du model pseudo-second ordre	g/mg min
Q_e	Quantité du soluté retenue à l'équilibre par unité de masse de HDL	mg/g
Q_m	Quantité maximale du soluté retenue par unité de masse de HDL	mg/g
Q_t	Quantité adsorbée à un instant (t) par unité de masse de HDL	mg/g
t	Temps	min
M	Masse de l'adsorbant	g
T	Température	°C
H	Vitesse initial d'adsorption	mg/g.min
V_a	Vitesse d'agitation	tr/min
V	Volume de la solution	ml

INTRODUCTION GÉNÉRALE

À travers l'histoire, la qualité de l'eau a été et sera toujours le facteur important pour assurer notre bien-être. Actuellement, un des problèmes environnementaux le plus grave est la pollution de cet élément vital ; où dans un proche avenir on sera confronté à une hausse draconienne des besoins en eau à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cet élément que nous n'avons pas respecté à sa juste valeur [1].

L'utilisation intensive des colorants dans les différents domaines industriels (textiles, tannerie, impression ...) provoque l'altération de l'environnement. Ces produits transportés par les eaux usées présentent des risques importants vis-à-vis les écosystèmes aquatiques, ils sont donc qualifiés de polluants majeurs [2-4]. Aussi la présence de résidus de médicaments dans l'environnement est un sujet de préoccupation récent [5]. Les résidus de médicaments sont classés comme « micro-polluants » car ils sont souvent détectés en très petites quantités, allant du microgramme au nanogramme par litre [6]. Malgré cette présence en faibles quantités, leurs effets potentiels sur l'environnement ne doivent pas être négligés, car d'une part ce sont des molécules conçues pour agir sur les organismes vivants et d'autre part, leur présence reste constante, étant donné leur rejet relativement continu [7].

Plusieurs techniques et matériaux ont été employés pour l'élimination des polluants. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux matériaux lamellaires appelés les hydroxydes doubles lamellaires en raison de leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de feuillets de charge positive, contenant des cations divalents et trivalents. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction et d'adsorption [8].

L'objectif du présent travail est d'apporter une contribution dans le domaine de l'élaboration, la caractérisation de matériaux hydroxydes double lamellaires (HDL) à base de métaux de transition et leur application pour la purification des eaux polluées.

Notre travail s'articule en deux parties :

Une partie théorique qui est consacré aux rappels théoriques, sur les hydroxydes doubles lamellaires, l'adsorption, les colorants et les principes actifs.

Une partie expérimentale, dans cette partie nous examinerons en premier lieu la synthèse par la méthode de coprécipitation des matériaux de type HDL à différents rapports molaire (R= 2, 3 et 4) et puis la caractérisation de ces HDL obtenus. En 2^{ème} lieu on a procédé à

l'élimination d'un colorant et d'un principe actif par adsorption sur les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés. L'étude de cette adsorption a été faite selon les étapes suivantes :

- Etude de l'effet du rapport molaire (Zn/Al) sur l'adsorption.
- Etude de l'influence des paramètres opératoires.
- Etude des isothermes d'adsorption.
- Etude de la cinétique d'adsorption.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I

COLORANTS

Introduction

Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive. Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces mêmes vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour les citoyens. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à $800\,000\text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$ [9]. Une partie de ces colorants, approximativement $140\,000\text{ t}\cdot\text{an}^{-1}$, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [10].

I.1 Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de colorer d'une manière durable une substance, grâce à des groupements qui lui attribuent la couleur : dites chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : dites auxochromes [11].

On distingue les matières colorantes par leur aptitude à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm), l'absorption sélective d'énergie par les groupes d'atomes qui attribuent la couleur. Plus la facilité de ces atomes à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense [12-13].

I.2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.2.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index ;

I.2.2 Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro-solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [14].

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels.
- Colorants synthétiques.

1.2.2.1 Les colorants naturels

Vers la fin du 19^{ème} siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. Les premiers colorants connus sont ceux utilisés à Lascaux (France) ou à Altamira (Espagne), datant du Magdalénien. Ces colorants étaient des pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns. Dès 1500 avant notre ère, les Égyptiens réalisent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge) (Figure 1)[15].



Figure 1 : Exemples de colorants naturels.

Dès lors, la majorité des colorants utilisés était d'origine végétale. Ils sont extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre [16].

1.2.2.2 les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [17]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les

industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [29].

I.2.3 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

I.2.3.1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [19].

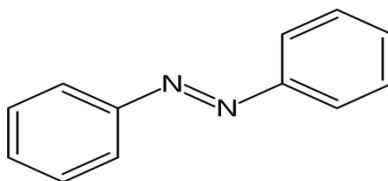


Figure 2: Structure d'un colorant azoïque.

I.2.3.2 Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [21].

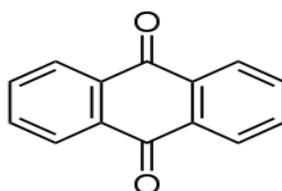


Figure 3 : Structure d'un anthraquinonique.

I.2.3.3 Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés la plus ancienne classe de colorants synthétiques résultent du triphénylméthane, un hydrocarbure avec une structure qui possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette combinaison dans un grand nombre de composés organiques colorés [27].

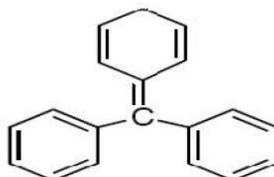


Figure 4 : Structure d'un colorant triphénylméthane.

I.2.3.4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [23-24].

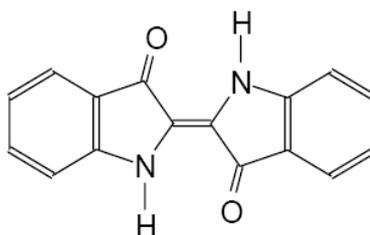


Figure 5 : Structure d'un colorant indigoïdes.

I.2.3.5 Les colorants xanthène

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [25-26].

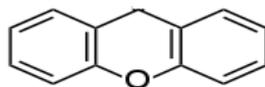


Figure 6 : Structure d'un colorant xanthène.

I.2.3.6 Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [27].

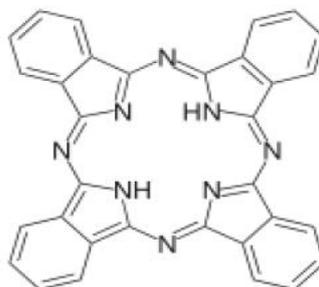


Figure 7 : Structure d'un colorant phtalocyanine.

I.2.3.7 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [28].

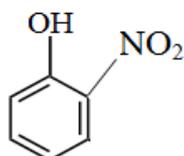


Figure 8: Structure des colorants nitrés et nitrosés.

I.2.4 Classification tinctoriale

Cette classification intéresse en particulier le teinturier ; Les éléments clés de cette classification sont la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les

diverses fibres et aussi sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales déterminées cette fois par les auxochromes [28].

I.2.4.1 Colorants réactifs

Solubles dans l'eau, leur structure chimique possèdent des groupes chromophores issus principalement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur nom est due à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente très solide avec les fibres [33].

I.2.4.2 Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [31].

I.2.4.3 Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la présence de la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, poly acrylonitrile...) [32].

I.2.4.4 Les colorants acides ou anioniques

Comme leur nom l'indique, se sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H^- et $COOH$). Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [33]. Comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer le rouge congo [34].

I.2.4.5 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques 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 phase 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 [35].

I.2.4.6 Les colorants à mordants (ou colorant à complexe métallique)

Cette classe des colorants exige un traitement préparatoire de la fibre avec un matériau mordant conçu pour lier le colorant [36-37].

Les colorants à mordants 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 [37].

I.2.4.7 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [38].

Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [35].

I.3 Toxicité des colorants

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine de la pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique [39,40].

L'industrie textile rejette dans les cours d'eau, lors des divers processus de fabrication textile, une proportion importante de colorants (10 à 15 %) [29,42], en effet, au cours des différentes étapes de teintures, une bonne quantité de colorants est perdue, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre [43]. Les colorants azoïques sont suspectés être cancérigènes et mutagènes, beaucoup plus par la formation des produits amines potentiellement cancérigènes, issus surtout de la décomposition de ces colorants azoïques sous l'effet de la biodégradation anaérobiques [44,45].

Des problèmes de santé très sévères ont été causés par la plupart des colorants azoïques [30], en l'occurrence, le problème d'allergie cutanée et pulmonaire et le grave problème des cancers cutanés et de la vessie.

En 1978, des symptômes d'allergie respiratoire (un asthme et/ou une rhinite) ont été constatés chez des travailleurs du secteur de textile, dans les postes de la pesée et mélange des colorants en poudre de type réactif [46].

I.4 Méthodes de traitement des colorants

- Adsorption ;
- Filtration membranaire ;
- Coagulation/floculation ;
- Méthodes biologiques.

CHAPITRE II

PRINCIPE ACTIF

Introduction

Après consommation par l'homme ou l'animal, certains médicaments seront plus ou moins métabolisés et d'autres resteront intacts [47]. Par conséquent, ils seront excrétés sous forme de molécules-mères et/ou de métabolites [48] et déversés dans le milieu aquatique via le rejet des eaux usées domestiques [49].

Les connaissances actuelles indiquent que les résidus des produits pharmaceutiques sont très répandus dans les milieux aquatiques. En effet, ils ont même été détectés dans l'eau destinée à la consommation [50].

II.1 Définitions d'un médicament

Un médicament est toute substance ou composition possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales. Par extension, un médicament comprend toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou l'animal ou pouvant être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique [50].

II.2 Composition des médicaments

Un médicament comprend une partie responsable de ses effets sur l'organisme humain, le principe actif, et le plus souvent, une partie inactive faite d'un ou plusieurs excipients [49].

II.3 Définition du principe actif

Substance qui possède un effet thérapeutique connue pour prévenir ou guérir une maladie. Le principe actif est désigné par sa dénomination commune internationale (DCI) : c'est le nom utilisé dans tous les pays du monde. C'est souvent son nom scientifique. Exemples. L'ibuprofène, le paracétamol, l'acide acétylsalicylique sont des principes actifs [51].

II.3.1 Origine du principe actif

Quelle que soit l'origine d'un principe actif, son obtention à l'échelle industrielle est une question de coût. Il est possible d'obtenir certains composés par extraction d'une source naturelle renouvelable ou à partir de bactéries ou de cellules génétiquement modifiées. En revanche, pour des molécules simples, la synthèse chimique est souvent la voie la plus efficace. Entre les deux dernières solutions, il existe la voie de l'hémisynthèse : on extrait un

précurseur du principe actif d'une source naturelle renouvelable, puis on le transforme chimiquement pour obtenir la molécule désirée [52].

II.3.1.1 Origine végétale

Les Principes actifs d'origine végétale composent ce qu'on appelle la phytothérapie :

- Plantes entières ou parties de plantes :
 - Utilisation en nature, en tisane, comme par exemple les fleurs de tilleuls.
 - Une drogue, dans la phytothérapie, est la matière première active pour la préparation des médicaments (elle est conservée dans un droguier).
- Préparations à bases de plantes :
 - Poudre des plantes.
 - Préparations extractives comme les teintures, extraits, les hydrolats, les alcoolats...
 - Produits d'expression : suc obtenu par pression d'un végétal frais.
 - Essence liquide.
- Substances chimiques définies et isolées des plantes, obtenues par extraction et purification [53].

II.3.1.2 Origine animale

Thérapie ancienne, appelée opothérapie, utilisée pour traiter des insuffisances physiologiques :

- Foie pour traiter les anémies.
- Moelle osseuse fraîche pour les asthénies.
- Testicule de taureau pour l'insuffisance masculine.

Elle se développa assez largement au 20^{ème} siècle grâce à la technologie de conservation par le froid (chaîne du froid), mais vers la fin du 20^{ème} siècle, la mise en évidence de risques de transmission de virus enclencha sa disparition au profit des produits définis [54].

II.3.1.3 Origine microbiologique

1. Levures.
2. Bactéries.
3. Virus.

4. Produits élaborés par les micro-organismes cultivés en milieu liquide.
5. Pénicilline (découverte par Fleming en 1929) : antibiotique.
6. Streptomycine : traitement de la tuberculose (isolée en 1947).
7. Chloramphénicol : traitement des infections urinaires.
8. Ciclosporine : immunodépresseur isolé en 1970 et utilisé depuis 1983 lors de greffes pour éviter un rejet chez le receveur [55].

II.3.1.4 Origine minérale

Emploi très ancien et actuellement limité

- Bicarbonate de sodium : correcteur de pH pour l'acidité gastrique.
- Silicate d'aluminium et de magnésium : pansement gastro-intestinal.
- Sulfates de sodium et de magnésium : purgatifs.
- Oxyde de zinc et sulfate de cuivre : antiseptiques.
- Chlorure de zinc : anti-inflammatoire dans le traitement de l'acné [54].

II.3.1.5 Origine synthétique

La plupart des principes actifs actuels sont cependant préparés par synthèse chimique intégrale ou par semi synthèse à partir de substances naturelles. Les biotechnologies (fermentations, génie génétique) permettent l'accès à des molécules complexes fabriquées par le vivant [52].

II.4 Agents pharmaceutiques dans l'environnement

Les micropolluants dans l'environnement aquatique sont un problème majeur tant pour la population humaine, utilisatrice des ressources en eau, que pour les écosystèmes aquatiques. Parmi les micropolluants émergents, les produits pharmaceutiques ont attiré l'attention depuis plusieurs années. Ce sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans l'eau. De plus, de nombreuses recherches montrent que différentes classes pharmaceutiques, telles que des antibiotiques, des analgésiques, des anti inflammatoires, des agents de contraste ou des antiépileptiques, sont contenues dans les eaux (eaux usées, eaux traitées, eaux de surface, etc...).

Les produits pharmaceutiques sont principalement retrouvés dans les eaux usées suite à leur excrétion métabolique par l'homme et les animaux, notamment via les effluents

hospitaliers ou les effluents agricoles (médicaments vétérinaires). De plus, les composés pharmaceutiques assimilés par l'homme et les animaux peuvent se dégrader au sein des organismes vivants, et les produits de dégradation issus de la métabolisation, également excrétés dans les urines ou les fèces, peuvent aussi être considérés comme micropolluants [56].

CHAPITRE III

PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

Introduction

Les phénomènes d'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, la première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par la suite au début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption ont été développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [96].

III.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbat) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [16].

Selon les énergies mises en jeu et leur nature il existe deux types d'adsorption [97,16]:

- Une adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals.
- Une adsorption chimique ou chimisorption.

III.1.1 Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile [98].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [99].

III.1.2 Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [99].

Le tableau 1 résume une comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau 1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible	Plus élevée
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10kcal/mole	Supérieure à 10kcal/mole
Energie mises en jeu	Faible	Elevées
Types de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

III.2 Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes :

- Etape 1 (diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- Etape 2 (diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- Etape 3 diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- Etape 4: adsorption.

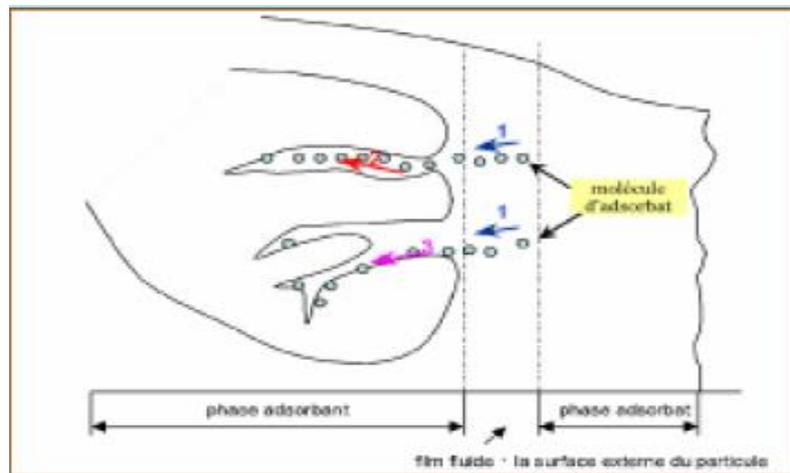


Figure 9: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [25].

III.3 Isothermes d'adsorption

Les solides et leurs surfaces peuvent se distinguer entre autre par leurs natures (métaux, argiles...), leurs étendues et leurs degrés d'homogénéité. Certains solides peuvent posséder en outre une structure poreuse, ce qui se traduit par des isothermes d'adsorption différentes. Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming, Deming et Teller en cinq catégories [100].

• Isotherme de type I

La forme est hyperbolique et la courbe $x/m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique

- p : la pression partielle de l'adsorbat

- p_0 : la tension de vapeur du soluté,
- p/p_0 : l'activité ou saturation relative du soluté.

• Isotherme de type II

Appelé sigmoïde. La courbe $x/m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono couche, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie.

• Isotherme de type III

La concavité des courbes tournée vers l'axe des ordonnées (x/m). La quantité adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant [101].

• Isotherme de type IV

Est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme.

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI [100].

• Isotherme de type V

Ce type est semblable au type II, mais la quantité adsorbée atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$, il y a donc un phénomène de condensation capillaire, et le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

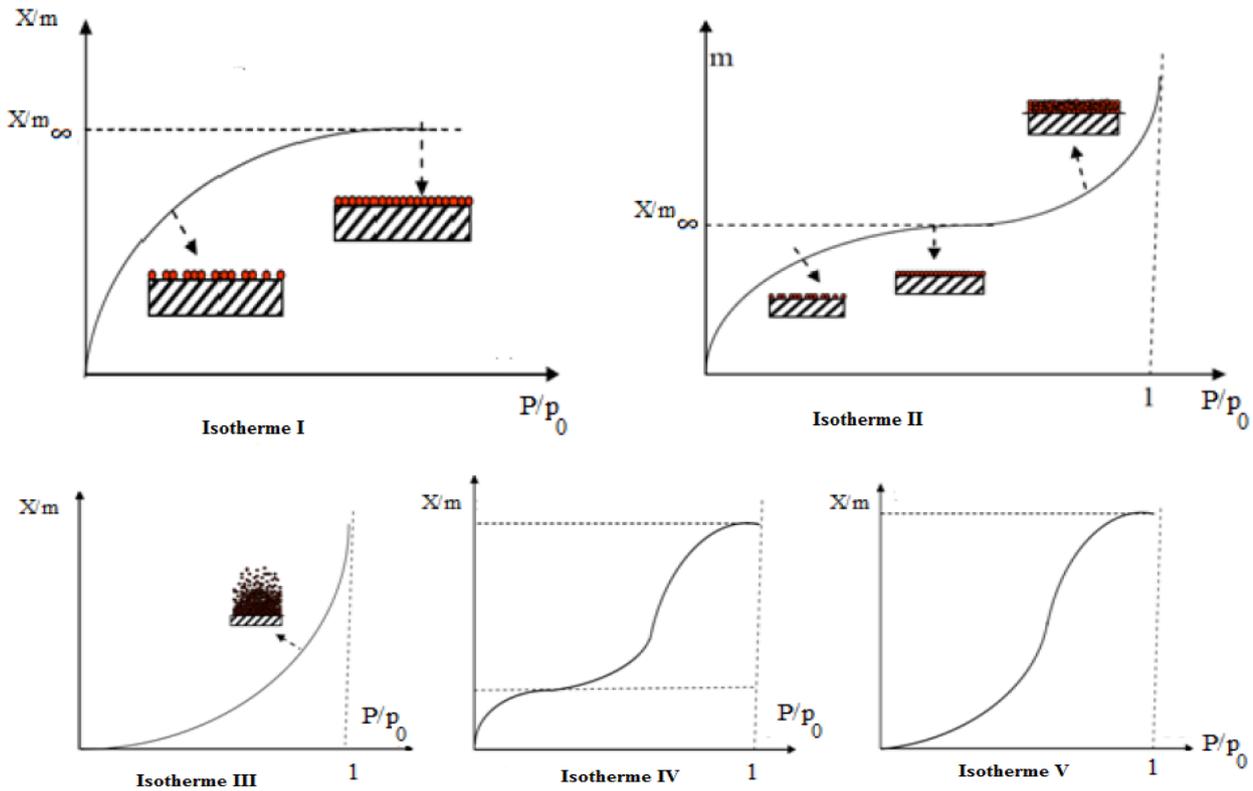


Figure 10 : Différents types d'isothermes d'adsorption.

III.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

III.4.1 Modèle de Langmuir

Le modèle le plus connu est celui de Langmuir, qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse. Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées [100]. La forme de Langmuir est donnée par la relation :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Des développements de l'équation conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Les deux les plus utilisées sont :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L C_e Q_m}$$

Où :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m}$$

la forme de l'isotherme de Langmuir est indiquée par un terme adimensionnel R_L dit facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,[8.9] définit par:

$$R_L = \frac{1}{1 + K * C_0}$$

Où:

- K : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (en $l.mg^{-1}$).
- C_0 : Concentration de la solution.

Pour :

$R_L > 1$ l'adsorption est défavorable.

$R_L = 1$ l'adsorption est linéaire.

$0 < R_L < 1$ l'adsorption est favorable.

$R_L = 0$ Irréversible.

III.4.2 Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est aussi très souvent utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [98].

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

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

La forme exploitée la plus courante est le tracé de la linéarisation des variations de Q_e en fonction de C_e :

$$\ln Q_e = \ln K_f + n_f \ln C_e$$

Les valeurs du paramètre d'intensité, n_f indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- lorsque $n_f=1$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- lorsque $n_f < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque $n_f > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

III.4.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface [99]. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme :

$$Q_e = (RT/b_t) \ln(K_t C_e)$$

Où sous la forme :

$$Q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e$$

Avec :

- $B_1 = RT/b_t$ (J/mol) : Constante de Temkin relative à la chaleur de sorption.
- K_t (L.mg⁻¹) : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

III.4.4 Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches

suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation [19].

L'isotherme de **BET** est représentée par l'équation suivante:

$$\frac{Q_t}{Q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0}\right]}$$

- C : Concentration au temps t (mg/l).
- C_0 : Concentration initial (mg/l).
- Q_t : Capacité adsorbée au temps t (mg/g).
- Q_m : Capacité de rétention monomoléculaire (mg/g).
- K_B : Constante BET.

La linéarisation et la représentation graphique permettent de déterminer K_B et Q_m .

$$\frac{C}{Q_e(C_0 - C)} = \frac{1}{Q_m K_B} + \frac{K_B - 1}{Q_m K_B} \left(\frac{C}{C_0}\right)$$

III.5 Cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du modèle de premier ordre, et du pseudo second ordre.

III.5.1 Modèle du pseudo-premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 \times t$$

Où :

Q_e et Q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à un instant t . K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

III.5.2 Modèle du pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre et son équation différentielle s'écrit [103]:

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}$$

Avec :

- Q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) : quantité d'adsorbant adsorbée à l'instant t .
- Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) : quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre.
- K_2 : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 2.

III.6 Paramètres influençant l'adsorption

III.6.1 Solubilité

Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbât, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau [104].

III.6.2 Surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [105].

III.6.3 Nature de l'adsorbant

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel [106], mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse; ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

III.6.4 pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre [104].

III.6.5 Polarité

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant [107].

III.6.6 Température

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La chimisorption par contre est endothermique [107].

III.7 principaux adsorbants industrielle

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères a commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle a même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz a traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte: résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité thermique... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [46].

III.7.1 Charbons actifs

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire [95].

III.7.2 Alumines activées

Il s'agit d'un adsorbant à grande affinité pour l'eau et les molécules organiques très polaires. Grace aux groupements Al-OH qui couvrent la surface des pores, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Elle est fortement exothermique. Ces alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le séchage des gaz et des liquides ou comme catalyseurs dans le procédé Claus (production de soufre à partir de H₂S) [93].

III.7.3 les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux (naturelle ou synthétique), résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO₄ et AlO₄ joints par les atomes d'oxygène qu'il partage [108], cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux.

Plus de 170 types de structures (naturelles et synthétiques) ont déjà été identifiés. De nouvelles zéolithes naturelles sont encore découvertes et de nouvelles zéolithes synthétiques sont développées [109].

III.7.4 Gel de silice

Fabriquée à partir des solutions colloïdales d'acide silicique et employée pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures [78].

CHAPITRE IV
HYDROXYDES DOUBLES
LAMELLAIRES

Introduction

Le vocable « hydroxyde double lamellaire » noté HDL a été largement utilisé depuis un certain nombre d'années et se réfère aux caractéristiques structurales. Il met en évidence la présence d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdre $M(OH)_6$ incluant deux types de cations métalliques et d'espaces interfeuilliaires occupés par des anions hydratés. Ils sont aussi dénommés hydrotalcites ou argiles anioniques par analogie, dans le premier cas, avec le minéral naturel le plus connu de cette famille de composés et, dans le deuxième cas, avec les argiles naturelles contenant des cations dans l'espace interfeuilliaire.

Le premier solide de la famille des HDL, une poudre semblable au talc, a été décrit pour la première fois en 1842 par des scientifiques suédois. Il a été identifié comme étant un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium. La première formule exacte de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$, fut présentée en 1915 par E. Manasse, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). En revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des HDL a été décrite.

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 [57].

IV.1 Description structurale 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, [57] 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 [18-49], dont le nombre dépend des conditions de température et d'hygrométrie du milieu [58]. 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 feuillet.

Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, on définit le composé d'hydroxyde double lamellaire, par la formule suivante : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m}_{x/m}.nH_2O]^{x-}$, où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations di et trivalents du feuillet, A est l'espèce anionique interfoliaire et m le mole de molécules d'eau [59].

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 0,35 [60-61].

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 $[X^{q}_{x/q}.nH_2O]^{x-}$, 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 12 montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire.

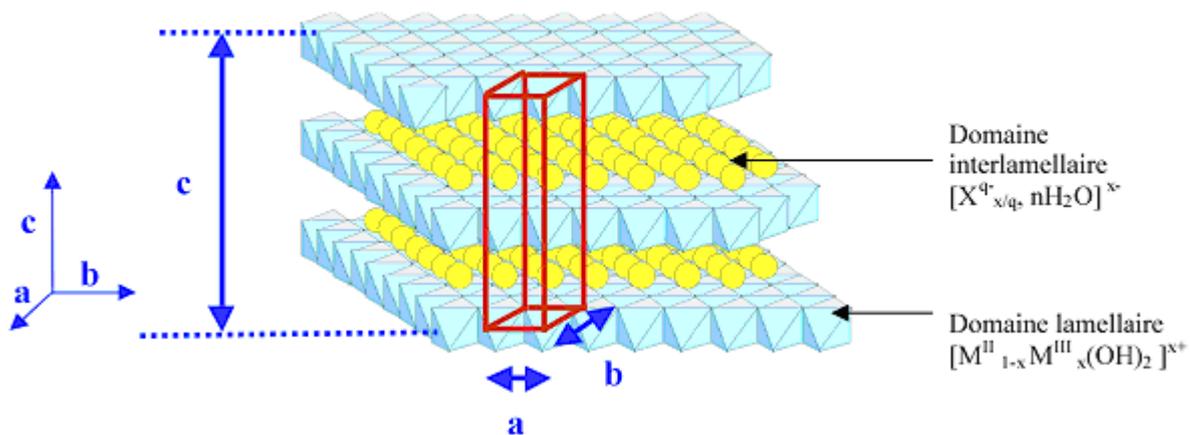


Figure 11: Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet [62].

Ces composés ont des propriétés physico-chimiques et morphologiques modulables, qui dépendent de leur mode de synthèse. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés, de leur rapport, des conditions de précipitation, ainsi que la nature de l'anion utilisé pour compenser la charge du feuillet.

IV.1.1 Composition des feuillets : nature de M^{II} et M^{III}

Les hydroxydes doubles lamellaires diffèrent par leur composition chimique d'où on trouve un nombre important de composés en raison des différentes associations possibles entre les ions di- et trivalents occupant d'une façon aléatoire les centres d'octaèdres $M(OH)_6$ qui sont liés par des arêtes et formant ainsi une chaîne de feuillet infinie.

Les composés les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'Hydrotalcite naturelle. Cependant, les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'un hydroxyde double lamellaire.

Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

Parmi ces métaux qui peuvent être associés : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} et, Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} [63].

IV.1.2 Composition et description du domaine interlamellaire

Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie en raison des liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, et faibles pour la cohésion entre les feuillets.

Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'espèces chimiques, tant inorganiques qu'organiques ainsi que biologiques permettant de modifier la réactivité du matériau [64,65].

Il est possible d'intercaler des molécules organiques chargées négativement dans les HDL, soit par une réaction d'échange, soit par une réaction de coprécipitation en présence de l'anion organique à intercaler sous atmosphère inerte (N_2) afin d'éviter l'intercalation de carbonates. L'affinité des anions monovalents pour les feuillets HDL varie dans le sens $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ et pour les anions divalents $CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{2-} > SO_4^{2-}$ [66].

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, on peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [67]. L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans

l'intercalation d'anions et la littérature rapporte l'intercalation d'une grande variété d'espèces anioniques dans l'espace inter-feuillets

- Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- ...
- Cyanocomplexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$...
- Oxométalates: Chromate, Vanadate ...

IV.2 Différentes méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les méthodes usuelles conçues pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires sont au nombre de trois [68]. 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.

IV.2.1 Co précipitation

La coprécipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques, par ajout d'une espèce basique à une solution de sels de chlorures ou de nitrates pris en proportions adéquates [69,70].

Les meilleurs résultats s'obtiennent en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante [71, 72, 73, 74].

• Construction de la charpente hydroxylée

Ce processus est basé sur la précipitation contrôlée de solutions ou de suspensions aqueuses contenant à la fois les cations métalliques destinés à prendre place dans la charpente hydroxylée et les anions destinés à occuper les domaines interlamellaires. Dans ces conditions il y a simultanément construction des domaines inter lamellaires constituées d'anions et de molécules d'eau et du feuillet. Les conditions de préparation affectent énormément la cristallinité et la morphologie des HDL (contrôle de pH, Température, vitesse d'ajout des réactifs...) [75]. Le choix du pH de précipitation est primordial, il doit être supérieur ou égal au pH pour lequel l'hydroxyde le plus soluble précipite.

Il est généralement entre 8 et 12 [76], une gamme pour laquelle, la plupart des hydroxydes de métaux usuels précipitent. La formation d'une phase solide à partir d'une solution fait intervenir deux processus qui sont la nucléation et la croissance cristalline.

• Cristallisation

Grâce à l'étape de maturation qui consiste à un mûrissement ou vieillissement du gel à la température ambiante ou par un traitement hydrothermal, la transformation de la phase amorphe en une phase cristalline est réalisée. Ce traitement hydrothermal conduit à des produits de synthèse nettement mieux cristallisés, il peut être réalisé à des températures inférieures ou supérieures à 100°C [77].

Parfois cette méthode est limitée et certains hydroxydes doubles lamellaires ne peuvent pas être obtenus par coprécipitation; cela est dû notamment à la complexation des métaux présents dans la solution [78]. La préparation se fait alors par d'autres voies indirectes telles que celle de l'échange anionique.

IV.2.2 Sol-gel/polypol

L'approche sol gel pour la préparation des phases HDL a également été explorée. Les études ont porté dans un premier temps sur des systèmes à base de Mg et d'Al en utilisant de l'éthoxyde de magnésium et différents sources d'aluminium (tri sec butoxyde d'aluminium, acétyle acétonate d'aluminium...) en tant que précurseurs. Les phases HDL ainsi préparées possèdent des surfaces spécifiques supérieures à celle obtenues pour des préparées dans l'eau (150 m²/g) [69]. Cette méthode a ensuite été étendue à d'autre compositions (NiAl, MgCr, NiCr...) [77].

La méthode polyol est une autre alternative pour l'élaboration de phases HDL. Elle consiste à hydrolyser à chaud, des acétates de métaux divalents et trivalents dispersés dans un polyol liquide tel que l'éthylène glycol [68]. Ainsi des phases HDL pures intercalées par des anions acétate sont facilement préparées et ne nécessitent pas le contrôle du pH. L'ajout de soude ou encore une atmosphère contrôlée. Cette synthèse en milieu organique permet d'accéder à des matériaux et des oxydes dérivés possédant des surfaces spécifiques de 20 % à 40 % supérieures à celle des phases obtenues par coprécipitation à pH contrôlé dans l'eau.

IV.2.3 La méthode Urée

La méthode urée a été développée pour obtenir une taille de particules monodisperses. Le protocole consiste à utiliser une base retard comme l'urée de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à 70°C, l'urée se décompose et libère des OH⁻ qui vont réagir avec les sels métalliques. Plus la température est élevée et plus la précipitation de la phase

hydroxyde double lamellaire sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la coprécipitation. L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération in situ d'anions carbonates facilement intercalés dans les hydroxydes doubles lamellaires [79].

IV.2.4 Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir << se régénérer >> après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination (souvent il s'agit de l'anion carbonate CO_3^{-2}), il peut être remplacé par une autre entité anionique. On parle alors, de façon abusive, de "l'effet mémoire" des HDL. Une fois remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exemple de CO_2 , les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL se recombinent pour former une nouvelle phase HDL contenant le nouveau anion désiré intercaler entre les feuilles. Tout le problème consiste à trouver la bonne température de calcination qui change d'un matériau à un autre [92].

IV.3 Applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires tels quels ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques (composition variée, synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée,...), ce qui leur confère des potentialités d'application larges et diverses. Ils suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions [80,81].

IV.3.1 Application en catalyse

La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.).

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH_3 [82], la déshydrogénation oxydante du n-butane [83], ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [84].

IV.3.2 Application environnementale

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 interfeuillet [85, 86]. 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 [87,88].

L'efficacité de ces composés dans le traitement des eaux polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates a déjà été démontrée [94, 95], ainsi que le piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture (MCPA82 etc...) [89].

IV.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 [90], 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 [65]. 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 [73, 92, 93].

IV.3.4 Applications en électrochimie

Ces matériaux s'avèrent électro-chimiquement actifs, notamment dans le domaine des électrodes modifiées. Ils ont également montrés des performances en conduction ionique étudiée surtout pour la phase $Zn_2Cr(OH)_6Cl.2H_2O$, la conductivité ionique est attribuée d'une part aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau [76].

IV.3.5 Applications diverses

Les matériaux de type hydrotalcite possèdent aussi des propriétés physiques très intéressantes exploitées dans des domaines variés. On peut citer comme exemple leur utilisation comme charge dans le PVC pour augmenter la résistance de ce matériau à la température. Les HDL font aussi partie de la composition de résines de modelage. Ils empêchent la décoloration par immobilisation des agents colorants. Finalement, un aspect des HDL qui n'est pas souvent discuté, est leur fort pouvoir d'absorption des rayonnements. On

trouve dans la littérature une application nouvelle liée à cette propriété: des phases HDL, intercalant des silicates ou des phosphates, sont utilisées comme charge dans un polymère dont on augmente ainsi l'absorption IR entre 5-30 μ m. De tels films polymères sont utilisés comme protecteurs dans les serres [87].

CHAPITRE V

SYNTHÈSE ET

CARACTÉRISATION DES

MATÉRIAUX HDL

Introduction

Dans cette partie, nous présenterons la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Al-HDL à différents rapports molaires Zn^{+2}/Al^{+3} (2, 3 et 4). Ensuite, nous présenterons les résultats de caractérisation physico-chimique des matériaux synthétisés.

V.1 Protocole expérimental de synthèse de matériaux HDL

La synthèse de matériaux type HDL a été réalisée par la coprécipitation d'une solution de sel de Zn^{+2} et Al^{+3} et une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 selon la méthode de Youwen et al [1, 2]. A 100 ml d'une solution de $(Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O)$ (1M, 99%, BIOCHEM) et de $(Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ (95% BIOCHEM) est ajoutée une solution de NaOH (2M, 99%, BIOCHEM) et de Na_2CO_3 (1M, 99%, BIOCHEM) dissous dans 100 ml d'eau distillée.

L'addition se fait goutte à goutte sous agitation magnétique pendant 1 heure à température ambiante.

Le précipité blanc obtenu est porté à reflux a une température de 60 °C sous une agitation magnétique pendant 6h afin de faciliter la cristallisation du précipité.

Par la suite, le produit de la réaction est récupérer par filtration, lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions indésirables.

Après filtration, l'échantillon a été séché dans une étuve à 60°C pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène.

Le même protocole suivi pour préparer les trois HDL de rapports molaires 2, 3 et 4. La figure 13 représente un résumé du protocole de synthèse de matériaux HDL a différents rapports molaires (Zn^{+2}/Al^{+3}).

Les matériaux HDL préparés sont nommés comme suit :

Zn(x)Al-HDL

Où :

X : désigne le rapport molaire (Zn^{+2}/Al^{+3}) (x=2, 3 et 4).

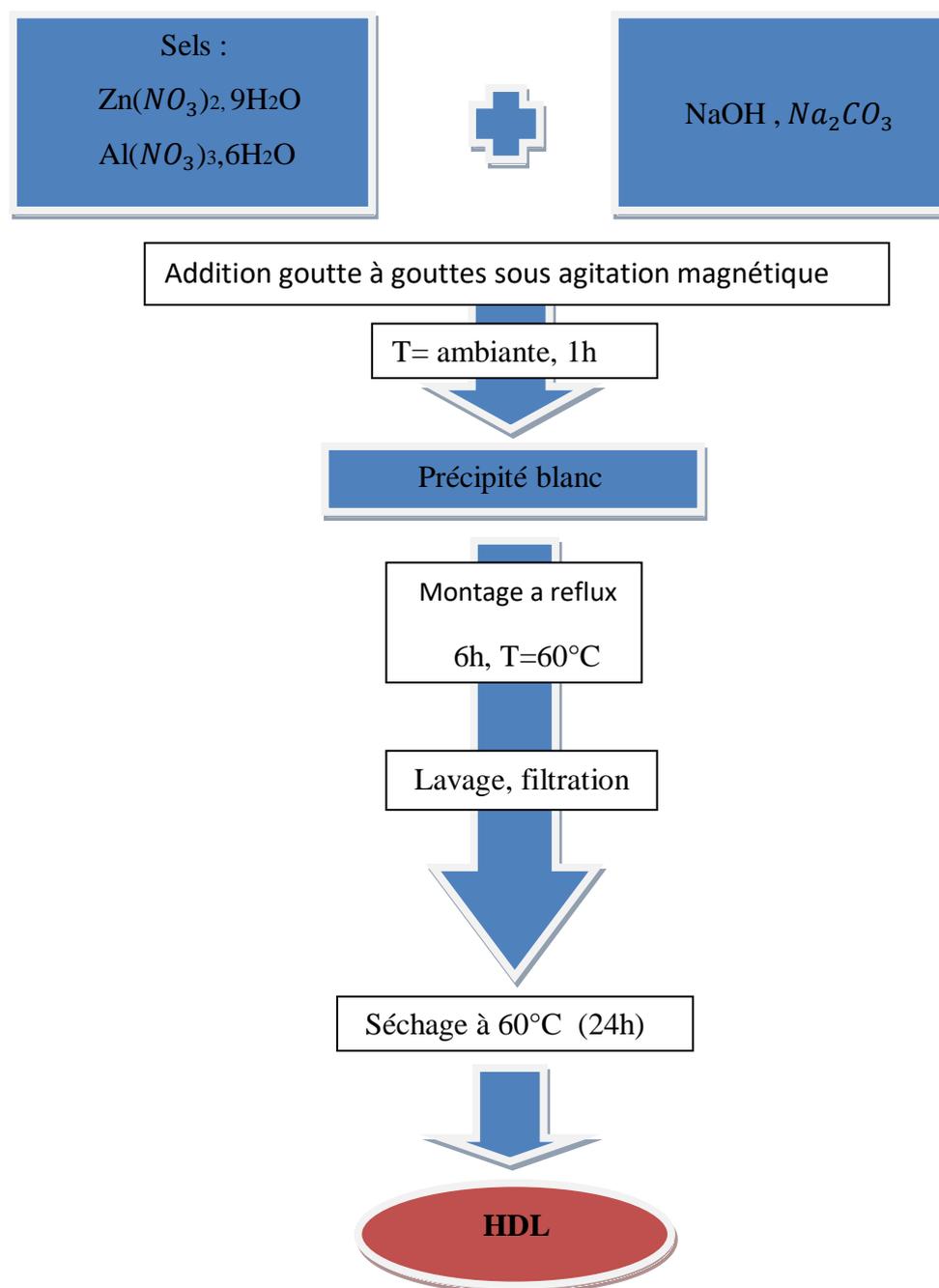


Figure 12: Protocole de synthèse de matériaux HDL.

V.2 Caractérisation physico-chimique de matériaux HDL

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), mesure de la surface spécifique (BET) et la détermination des points de charge nulle.

V.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie IRTF est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre IR de modèle Jasco FT/IR-4200.

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique IR sont représentés en transmittance pour des nombres d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1} .

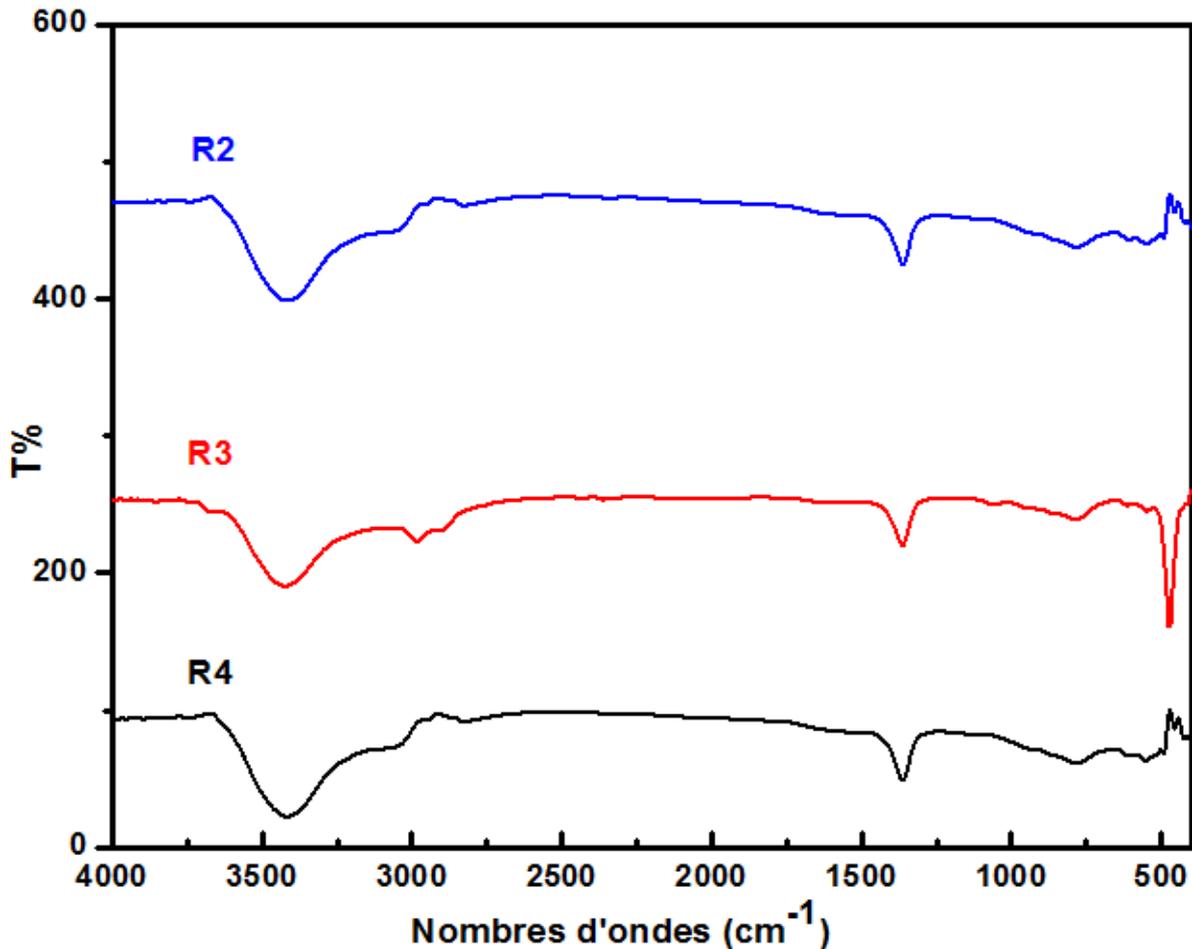


Figure 13: Spectre IR des hydroxydes doubles lamellaires pour les R=2,3 et 4

Les spectres d'absorption infrarouges des HDL sont présentés sur la figure 14, l'allure générale des spectres obtenus est commune à toutes les phases de type HDL et les résultats sont en conformité avec ceux donnés dans la littérature [75]. On mentionne une bande large et intense vers 3474 cm^{-1} , correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles $\nu(\text{OH})$ liés à Zn et Al dans les feuillets et à l'eau interlamellaire absorbée [112], une bande d'adsorption à 1434 cm^{-1} correspond aux anions carbonate intercalés $(\text{CO}_3)^{-2}$ [112]. La

série de bandes apparaissant entre 500 cm^{-1} à 900 cm^{-1} correspond à des fréquences d'élongation des liaisons M-O et aux vibrations de valence M-O-M' formant les couches des HDL [113].

V.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la méthode la plus importante pour la détermination des structures cristallines, et pour identifier les distances interlamellaires par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin.

L'analyse DRX a été faite à l'aide d'un diffractomètre X' pert-pro panalytical raie K_α du cuivre $\lambda = 1,541\text{ \AA}$.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus sont montrés sur la figure 15:

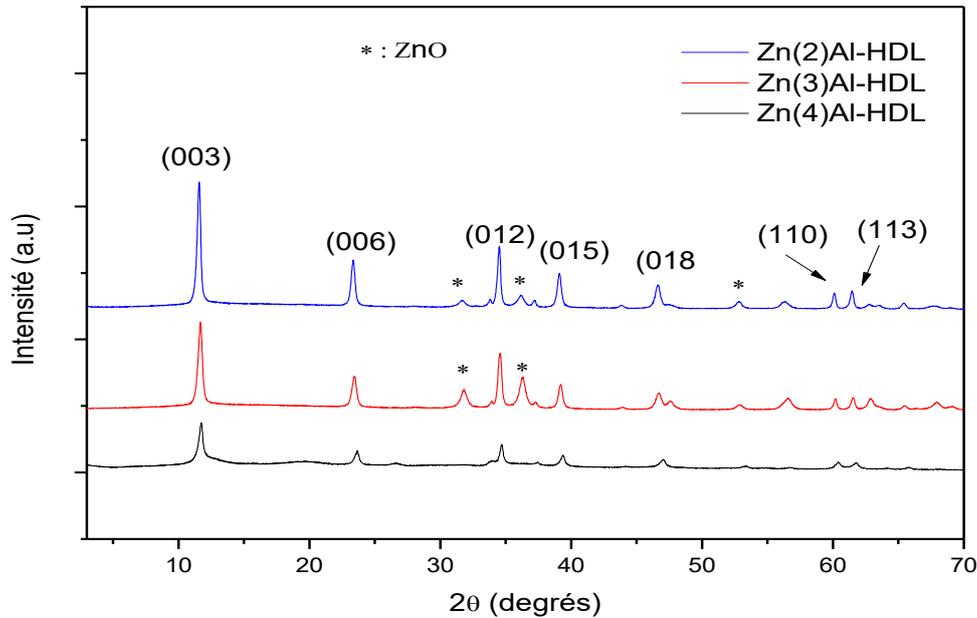


Figure 14: Diffractogrammes des rayons X de matériaux HDL.

Les diffractogrammes des rayons X obtenus révèlent des pics de diffraction de la phase hydrotalcite aux faibles angles de diffraction, ces pics sont intenses, symétriques et correspondent aux plans réticulaires (003), (006) et (012), respectivement. Des pics larges et asymétriques sont révélés aux angles de diffraction plus élevés, ces pics correspondent aux plans réticulaires (015), (018), (110) et (113), respectivement. Les pics basal deviennent plus intenses à mesure que le rapport molaire (Zn^{+2}/Al^{+3}) diminue, ceci suggère une augmentation de la cristallinité des matériaux.

Les distances interréticulaires des raies (003) et (110) permettent de calculer les paramètres de mailles **a** et **c** des HDL préparés, tel que le paramètre **a** représente la distance moyenne cation-cation au sein d'une couche de type brucite, il est calculé à partir du plan réticulaire (110) par la relation suivante ($a = 2 * d_{110}$). D'autre part, le paramètre **c** correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés, le paramètre **c** est donné par la formule suivante ($c = 3 * d_{003}$). La distance interlamellaire peut être calculée en utilisant la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \lambda / (2 \cdot \sin \theta)$$

Où λ représente la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance entre deux plans d'atomes consécutifs et appartenant à la même famille de plan (**hkl**) et θ l'angle de diffraction.

Les valeurs de **a** et **c** obtenues pour les HDL préparés sont regroupées dans le tableau 2

Tableau 2: Paramètres de maille des matériaux HDL.

Adsorbant	R	d ₀₀₃	d ₁₁₀	a (nm)	c (nm)
[Zn-Al-HDL]	2	0,7685	0,1535	0,307	2,3055
	3	0,7705	0,1537	0,3074	2,3115
	4	0,7739	0,1538	0,3076	2,3217

Les résultats obtenus montrent une augmentation des paramètres de maille **a** et **c** en augmentant le rapport molaire (Zn^{+2}/Al^{+3}), ces variations des paramètres **a** et **c** s'expliquent par la différence des rayons ioniques des cations métalliques Zn^{+2} (0,074nm) et Al^{+3} (0,05nm). Une augmentation de rapport (Zn^{+2}/Al^{+3}) conduit d'une part à une dilatation structurale et donc à une augmentation du paramètre de maille **a**, et d'autre part à une diminution de la densité de charge des feuillets et donc à des forces d'attractions coulombiennes feuillets anions plus faibles. Cela se traduit par une augmentation de la distance interlamellaire et donc de paramètre de maille **c**.

V.2.3 Mesure de la surface spécifique (BET)

La connaissance approfondie des propriétés de surface, de la porosité, et de la morphologie d'un solide est importante afin de pouvoir comprendre et moduler ses propriétés. L'objectif de cette mesure est la détermination de la surface spécifique S_{BET} en (m^2/g), volume poreux et

diamètres des pores. Ces paramètres ont été déterminés à l'aide de la technique d'adsorption-désorption d'azote en utilisant la méthode dite BET (tableau 3).

Sur les figures 16, 17 et 18, nous avons représenté les isothermes d'adsorption par la méthode BET.

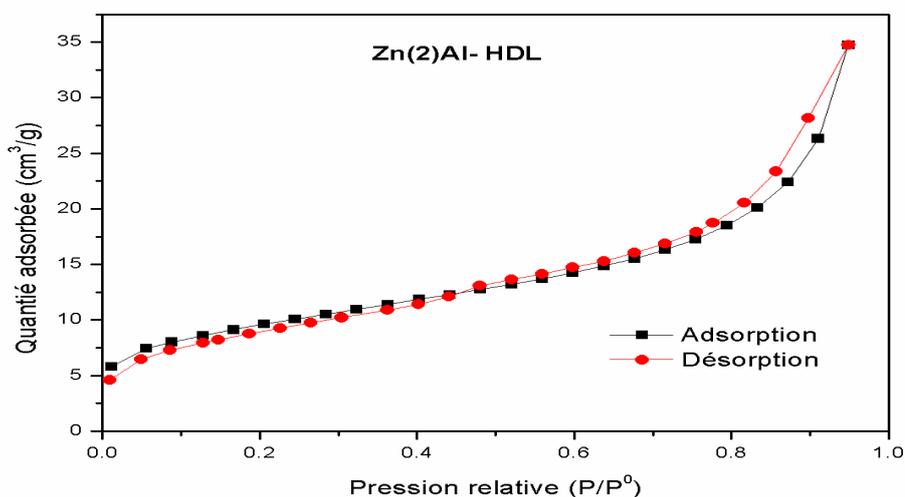


Figure 15: Isotherme adsorption-désorption pour Zn(2) Al-HDL.

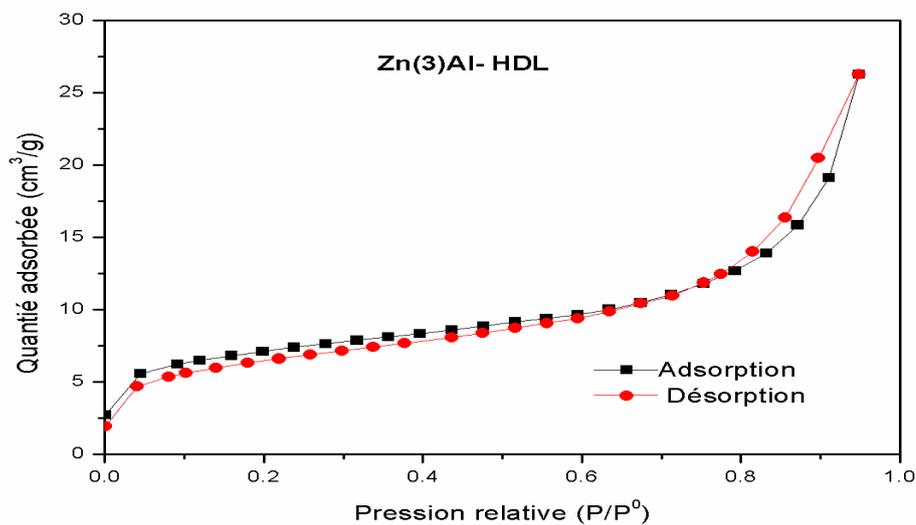


Figure 16: Isotherme adsorption-désorption pour Zn(3) Al-HDL.

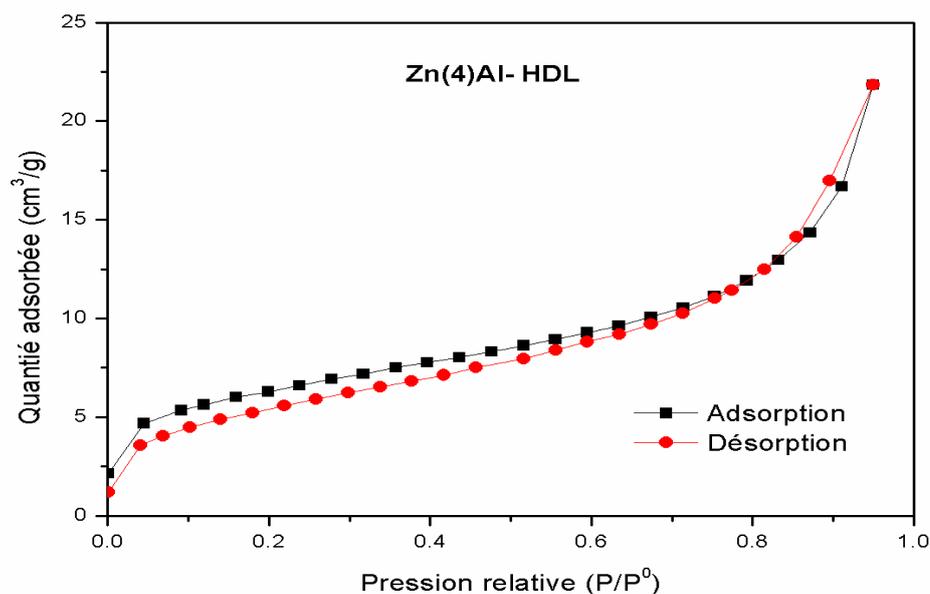


Figure 17: Isotherme adsorption-désorption pour Zn(4) Al-HDL.

L'allure des isothermes est de même type pour tous les échantillons, selon la classification IUPAC, les isothermes sont de type IV [100] indiquant un caractère mésoporeux avec une taille de pores qui varie entre 2 et 5 nm.

Les surfaces spécifiques, volumes et diamètres des pores sont représenté dans le tableau 3.

Tableau 3: Paramètres BET des HDL.

Echantillon	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
Zn(2)Al- HDL	33,2146	0,0573	6.4754
Zn(3)Al- HDL	23.8913	0.0406	6.8042
Zn(4)Al- HDL	22.0809	0.0337	6.1226

On remarque que la surface spécifique du matériau Zn(2) AL-HDL (33,2146 m²/g) est supérieure à celle de Zn(3) Al-HDL (23,8913 m²/g) et Zn(4) Al-HDL (22,0809 m²/g).

V.2.4 Analyse élémentaire par spectroscopie d'absorption atomique

La composition chimique de chaque matériau a été déterminée par SAA.

Tableau 4: Composition chimique des échantillons HDL.

Echantillon	% massique		Zn/Al _{exp}	Zn/Al _{théo}	X
	Zn	Al			
Zn(2)Al-HDL	54.17	13.86	1.61	2	0.35
Zn(3)Al-HDL	46.34	7.32	2.61	3	0.27
Zn(4)Al-HDL	57.59	6.67	3.56	4	0.21

Le tableau illustre la composition de chaque matériau ainsi que les valeurs des rapports $x = [M^{III}]/([M^{III}] + [M^{II}])$ avec $0,2 < x < 0,35$.

On remarque que les rapports expérimentaux (Zn^{+2}/Al^{+3}) obtenus sont légèrement inférieure aux valeurs théorique ($Zn^{+2}/Al^{+3} = 2, 3$ et 4) fixées au départ de la synthèse, ces résultats pourrait être expliqué par la perte des ions (Zn^{+2}) durant l'étape de lavage et filtration.

Les valeurs du rapport ($x = \frac{Al^{+3}}{Zn^{+2} + Al^{+3}}$) obtenues sont comprises entre 0,2 et 0,35 correspondant aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalate.

V.2.5 Détermination du pH de point de charge nulle (pHzPC)

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de nos matériaux, il est intéressant de connaître le point zéro charge qui correspond à l'état d'égalité entre les charges positives et les charges négatives à la surface du matériau.

La détermination du point zéro charge est réalisée par la procédure de titrage du pH [10]. 50 ml d'une solution NaCl (0.01 M) est versée dans différents erlenmeyers. Le pH de la solution est ajusté de valeurs allant de 2 à 12 par l'addition d'une solution HCl (0.1 M) ou

NaOH (0.1 M). On a ajouté 0.5 g de HDL dans chaque erlenmeyer, puis les suspensions sont agitées par des agitateurs magnétiques pendant 1h. Puis on a mesuré le pH final de la solution. le pH_{PZC} est définie comme le point d'intersection entre la courbe $f=(pH_{initial} - pH_{final})$ et la droite $(pH_{initial} - pH_{final} = 0)$.

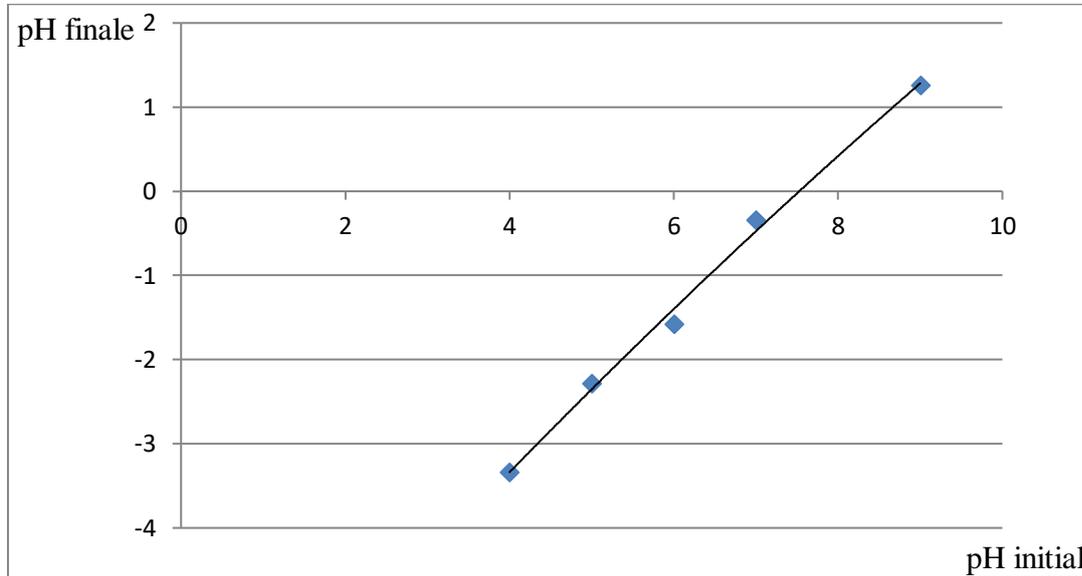


Figure 18: Détermination du pH_{PZC} de Zn(2) Al-HDL.

On remarque qu'il ya deux domaines :

Domaine du ($pH > 0$) : augmentation du pH final avec l'augmentation du pH initial due probablement à la dissolution de l'argile avec libération des ions OH et les carbonates CO_3 .

Domaine du ($pH < 0$) : diminution du pH final avec l'augmentation du pH initial expliquée par un excès des charges négatives causées par la libération des protons. Il y a une reconstruction de l'HDL. Dans ce domaine basique, les argiles jouent un rôle acide (céder un H^+) qui cause la diminution du pH.

Les deux domaines sont séparés par un point ($pH=0$) qui est le pH_{PZC} , c'est le point qui correspond à l'équilibre entre les charges positives et les charges négatives et suggère que ces argiles ont un pouvoir tampon. Lorsque $pH_{solution} > pH_{PZC}$, les groupements fonctionnels à la surface des adsorbants seront protonés par l'excès des ions H^+ , par contre, si $pH_{solution} < pH_{PZC}$, les groupements fonctionnels à la surface seront déprotonés par la présence des ions OH- dans la solution [118].

CHAPITRE VI

ELIMINATION DES

POLLUANTS PAR LES

MATÉRIAUX HDL

Introduction

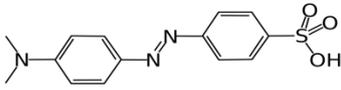
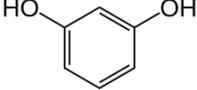
L'étude de l'adsorption d'un colorant synthétique et d'un principe actif par des hydroxydes doubles lamellaires obtenus par la méthode de coprécipitation (chapitre VI) se résume en ces points :

- Etude de l'influence du rapport molaire Zn/Al sur l'adsorption.
- Etude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption tels que la masse d'adsorbant, temps de contact, pH et vitesse d'agitation.
- Etablissement et modélisation des isothermes d'adsorption.
- Etude de la cinétique d'adsorption par application du modèle pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre

VI.1 Polluants étudiés

Pour cette étude on a choisi un colorant synthétique de forme solide soluble dans l'eau appartenant à la catégorie des colorants acides (avec une charge négative) destinés à la teinture des textiles. Et un principe actif qui est la résorcine (ou résorcinol, ou benzène-1,3-diol en nomenclature IUPAC), utilisé comme antiseptique. Les propriétés physico-chimiques de chaque polluant sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Propriétés physico-chimique des polluants étudiés.

Caractéristiques	Polluants	
	Méthyle orange	Résorcinol
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	$C_6H_6O_2$
Structure chimique		
Etat physique	Solide cristallin	Solide
Masse molaire (g/mol)	327,33 g/mol	110,1 g/mol

Densité	1.0	1.27
Solubilité dans l'eau	5,20 g.l ⁻¹	1400 g.l ⁻¹
Température d'ébullition	100°C	280 °C

VI.2 Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max})

Avant d'entamer l'étude de l'adsorption des polluants, on a d'abord déterminé (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

- A : Absorbance.
- ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore).
- l : Epaisseur de la cellule optique.
- C : Concentration de soluté.

Les λ_{\max} trouvés pour le colorant et le principe actif sont 473nm et 206 nm respectivement.

VI.3 Courbe d'étalonnage

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé les courbes d'étalonnages pour les deux polluants afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les courbes obtenues sont montrées dans les figures 20 et 21.

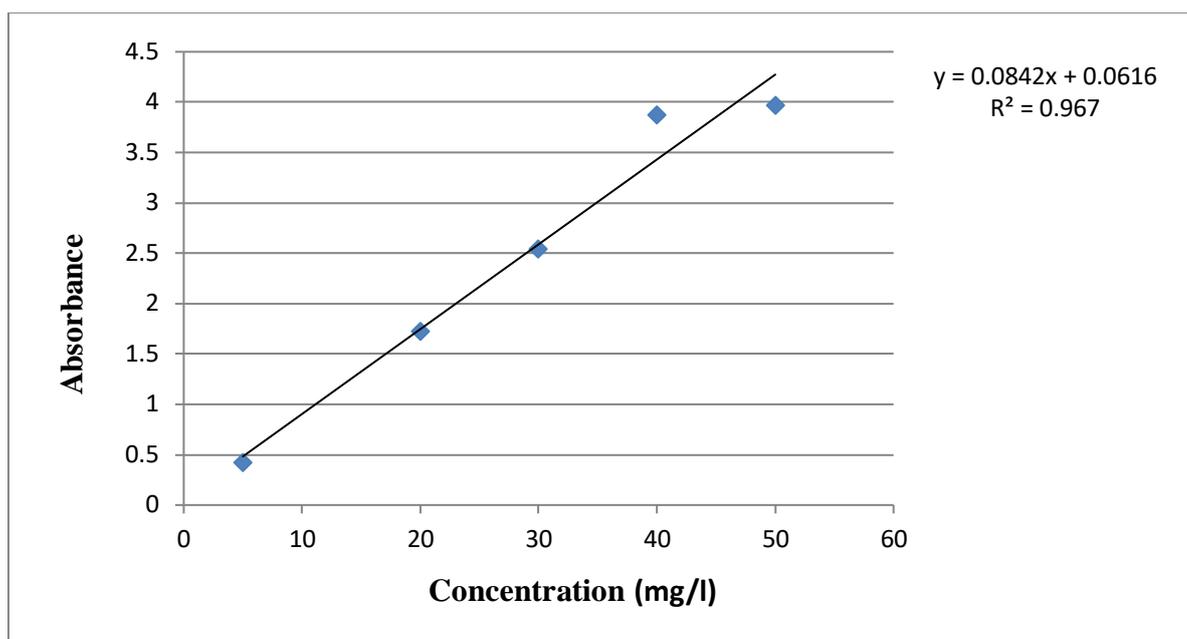


Figure 19: Courbe d'étalonnage du principe actif.

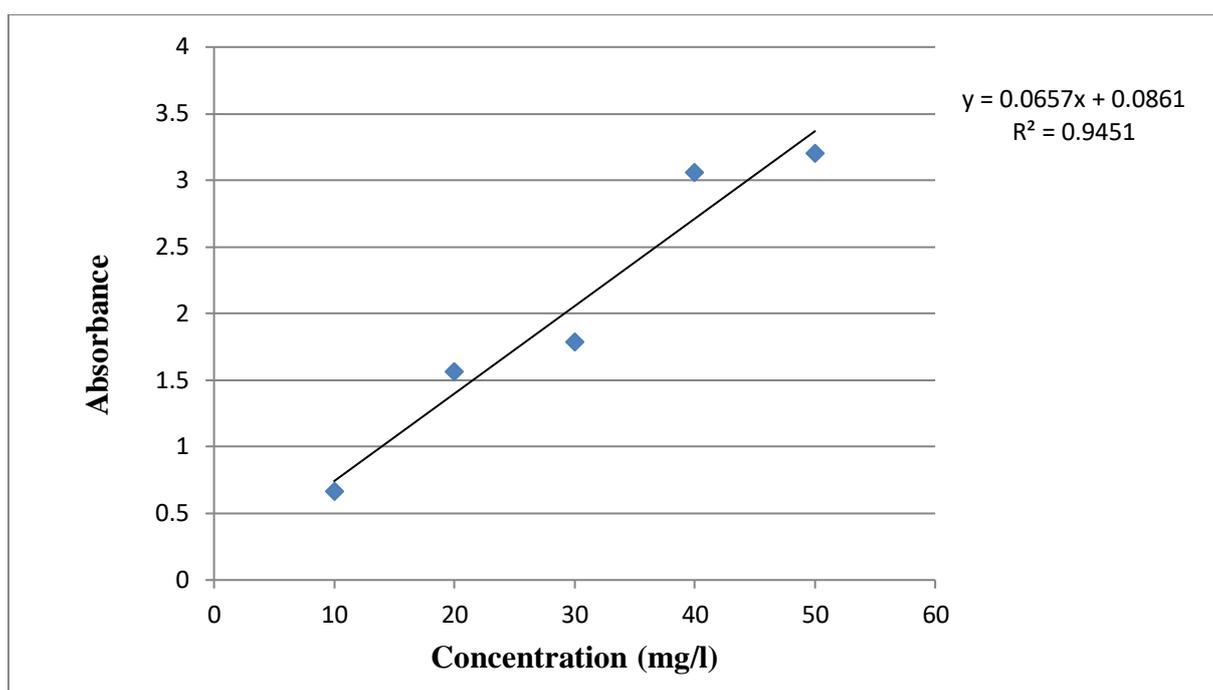


Figure 20: Courbe d'étalonnage pour le colorant.

VI.4 Protocol expérimental d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés en batch dans des erlenmeyers, en mettant en contact sous agitation magnétique 20ml d'une solution aqueuse de concentration connue avec une masse connue d'adsorbant à température ambiante. Des prises de volume sont effectuées

chaque 10 mn, puis centrifugées à 3000 tr/min pendant 5 min. La solution est analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis de marque Shimadzu uv-1240 en mesurant l'absorbance à λ_{\max} . La quantité adsorbée est calculée par la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

- C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/l).
- C_t : Concentration résiduelle (mg/l).
- V : Volume de la solution (l).
- m : Masse de l'adsorbant (g).

L'efficacité d'élimination de polluant en pourcentage (rendement R) est calculée comme suit :

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100$$

VI.5 Etude de l'influence des différents paramètres opératoires

Dans cette étude nous avons varié plusieurs paramètres et voir leur influence sur l'adsorption.

VI.5.1 Influence du temps de contact et du rapport molaire (Zn/Al) sur l'adsorption

Dans des erlenmeyers et pour chaque rapport molaire (R=2, 3, 4) on introduit une masse fixe de 0.5 g d'adsorbant dans un volume de 20 ml d'une solution aqueuse de concentration 50 mg/l et sous une agitation magnétique de 100 tr/mn. pH de la solution est à 2, la température est égale à la température ambiante. On prélève chaque 10 min un volume de 3ml de chaque erlenmeyer, les volumes prélevés sont ensuite centrifugés et dosés par l'UV-visible à λ_{\max} .

Les résultats obtenus sont représentés par le tracé de Rendement en fonction du temps.

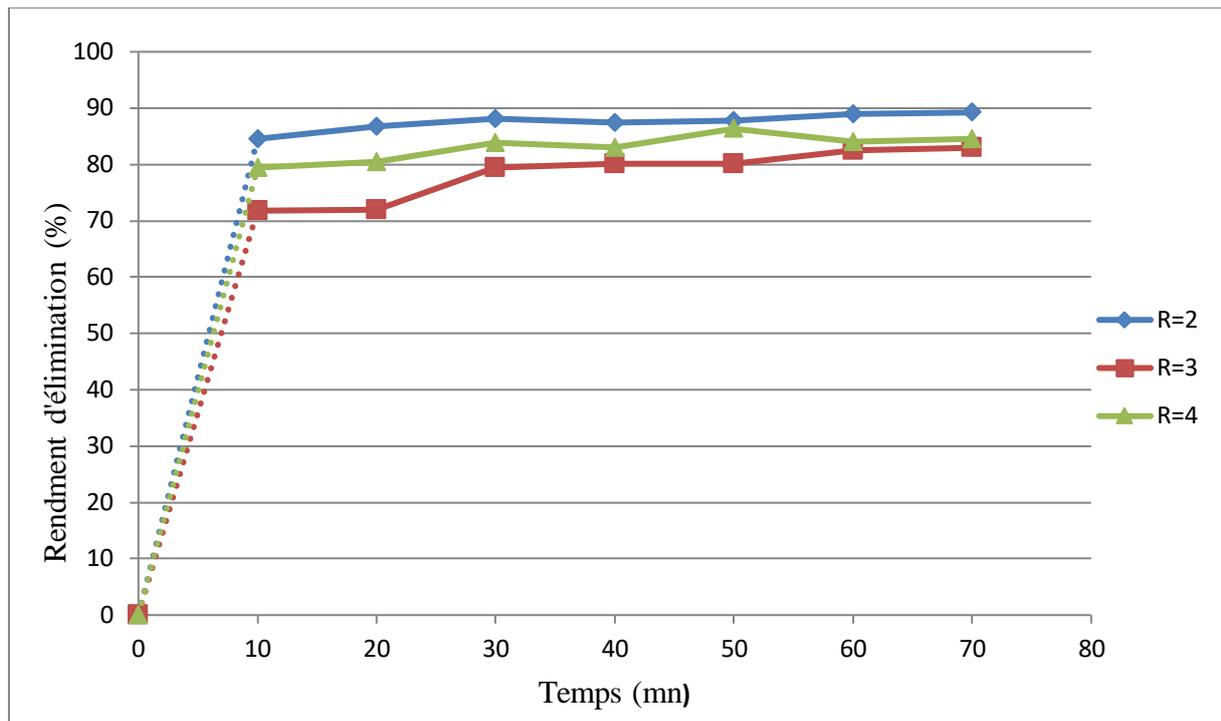


Figure 21: Effet du temps de contact et du rapport molaire (Zn/Al) sur l'adsorption du principe actif.

(Masse d'adsorbant = 0,5g, $C_0 = 50$ mg/l, $T =$ ambiante, $pH = 2$, $V_a = 100$ tr/mn).

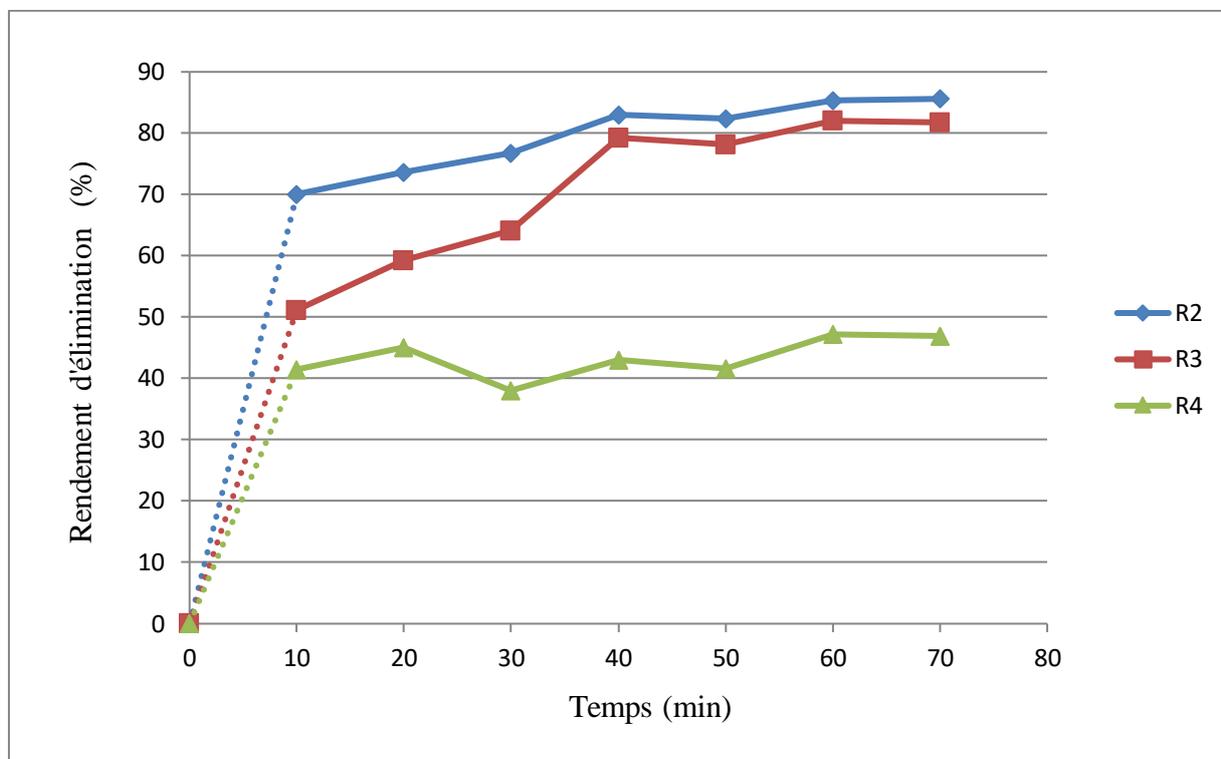


Figure 22: Effet temps de contact et du rapport molaire (Zn/Al) sur l'adsorption du colorant.

(Masse d'adsorbant = 0,5g, $C_0 = 50$ mg/l, $T =$ ambiante, $pH = 2$, $V_a = 100$ tr/mn).

On remarque que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 60 minutes pour les deux polluants.

L'échantillon avec le rapport molaire $R=2$ présente le meilleur rendement d'élimination par rapport aux autres rapports molaires. Ceci est dû au fait qu'avec le rapport molaire $R=2$, les feuillets sont chargés plus positivement que dans le cas des autres rapports ; par conséquent ils sont plus aptes à fixer des molécules de charge négative. On peut aussi interpréter ces résultats par le fait que le matériau avec le rapport molaire $R=2$ présente la plus grande surface spécifique.

VI.5.2 Influence de la masse d'adsorbant

Afin d'étudier l'effet de masse du matériau sur l'adsorption de chaque polluant, on introduit dans des erlenmeyers des masses variables de 0,1g à 0,6g d'adsorbant dans un volume de 20 ml d'une solution aqueuse d'un polluant de concentration 50 mg/l sous une agitation magnétique de 100 tr/mn, au pH 2 et à la température ambiante. On prélève après 60 min un volume de 3ml de chaque erlenmeyer, les volumes prélevés sont ensuite centrifugés et dosés par l'UV-vis.

Les résultats sont représentés par le tracé du rendement en fonction de la masse d'adsorbant.

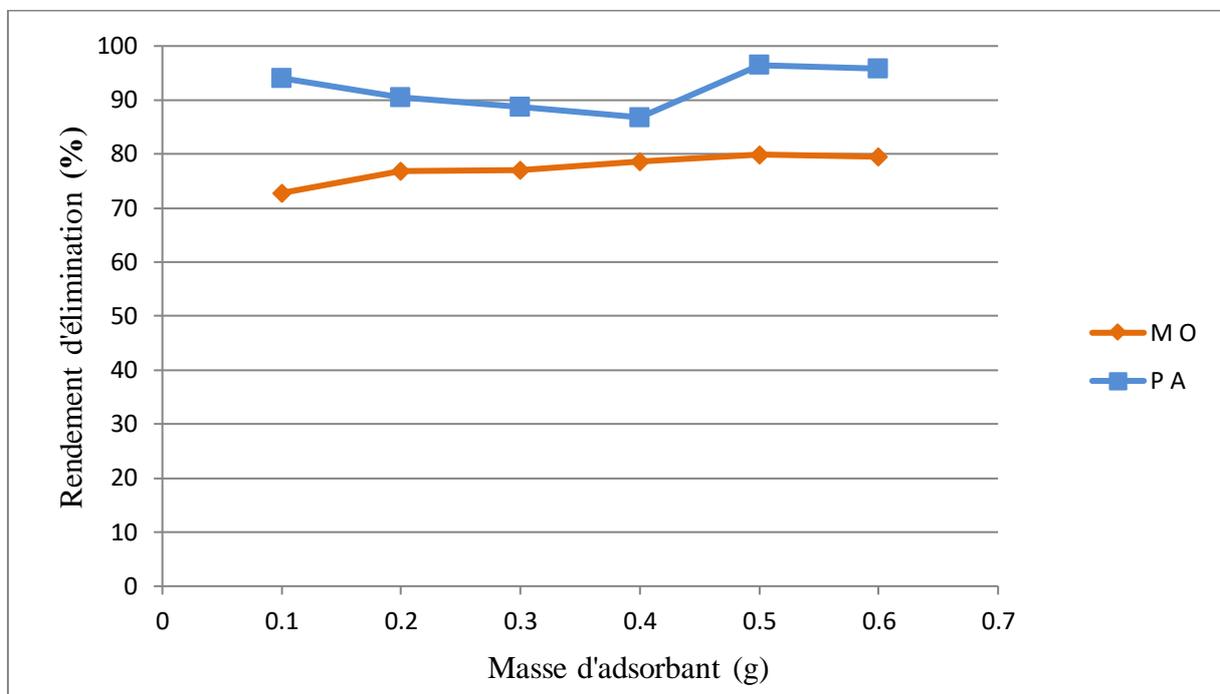


Figure 23: Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption.

($C_0 = 50$ mg/l, $T =$ ambiante, $pH = 2$, $V_a = 100$ tr/mn).

D'après les résultats obtenus nous remarquons que le rendement d'élimination augmente avec la masse d'adsorbant, lorsque la masse d'adsorbant augmente, le nombre de sites d'adsorption accessibles augmente, un palier est obtenu à partir d'une masse de 0,5 g pour les deux polluants, on en déduit donc que la masse d'adsorbant optimal est de 0,5g.

VI.5.3 Influence du pH de la solution sur l'adsorption

Le pH de la solution est un paramètre important dans toute étude d'adsorption par conséquent l'adsorption des deux polluants sur le matériau Zn(2)-Al-HDL a été étudiée à différents pH.

Des solutions de 50mg/l de volume 20 ml sont mises en contact avec 0.5g d'adsorbant sous une agitation magnétique de 100 tr/min à des valeurs de pH comprises entre 2 et 12.

Les prélèvements sont effectués après 60 min de contact entre le matériau et la solution.

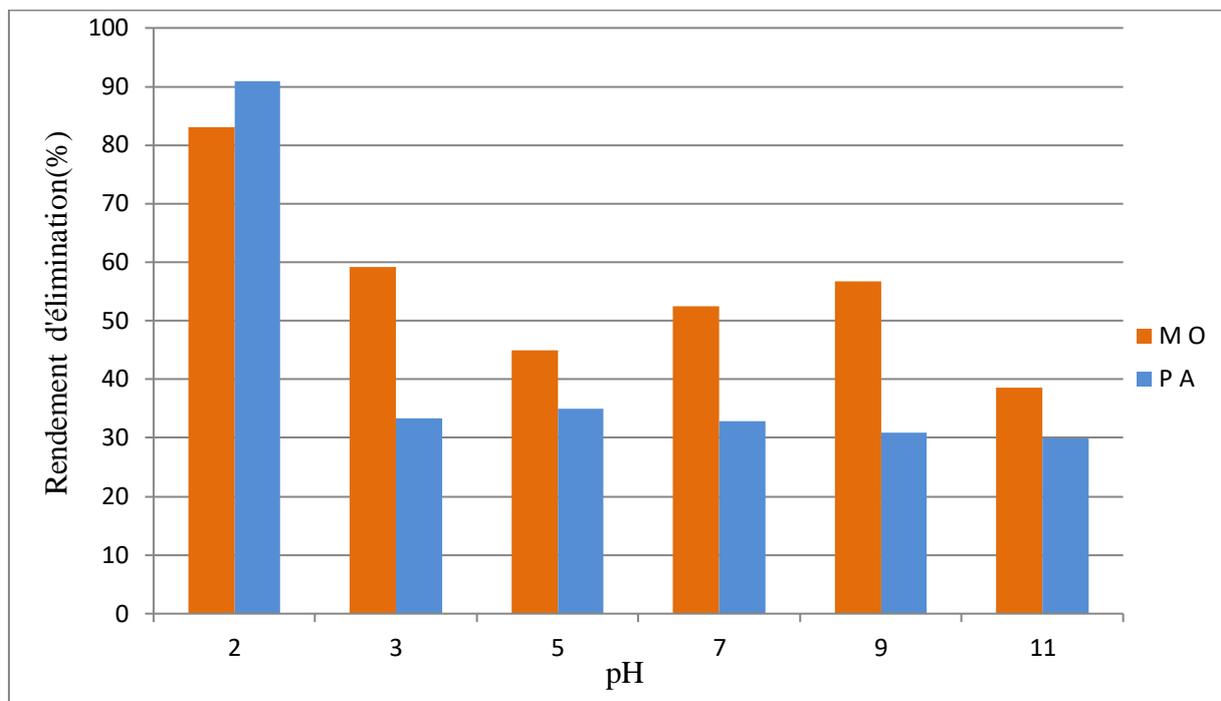


Figure 24: Influence du pH sur l'adsorption.

(Masse d'adsorbant = 0,5g, $C_0 = 50$ mg/l, T = ambiante, $V_a = 100$ tr/mn)

D'après la figure 25 nous constatons que le rendement pour le méthyle orange et le principe actif est maximale à pH=2. Des études ont montrées que l'adsorption sur les hydroxalcalites [77] est favorisée dans un milieu acide, ceci expliquerait que le fait d'être dans un environnement acide la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi une

attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface des HDL et les charges négatives des colorants.

Au pH basique, malgré la présence des ions OH^- sur la surface des HDL nous observons que la capacité est supérieure à 50% ; nous pouvons dire qu'il existe toujours une attraction entre les colorants et l'adsorbant ; ainsi il n'y aurait qu'une faible compétition entre les ions OH^- et les anions des colorants [61].

VI.5.4 Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption

L'évolution du phénomène d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation a été suivie. Des prélèvements sont opérés à des intervalles de temps de 10 minutes pour chaque solution. Les volumes prélevés sont ensuite centrifugés et dosés par l'UV-vis. Les résultats obtenus sont représentés par le tracé du rendement en fonction de la vitesse d'agitation.

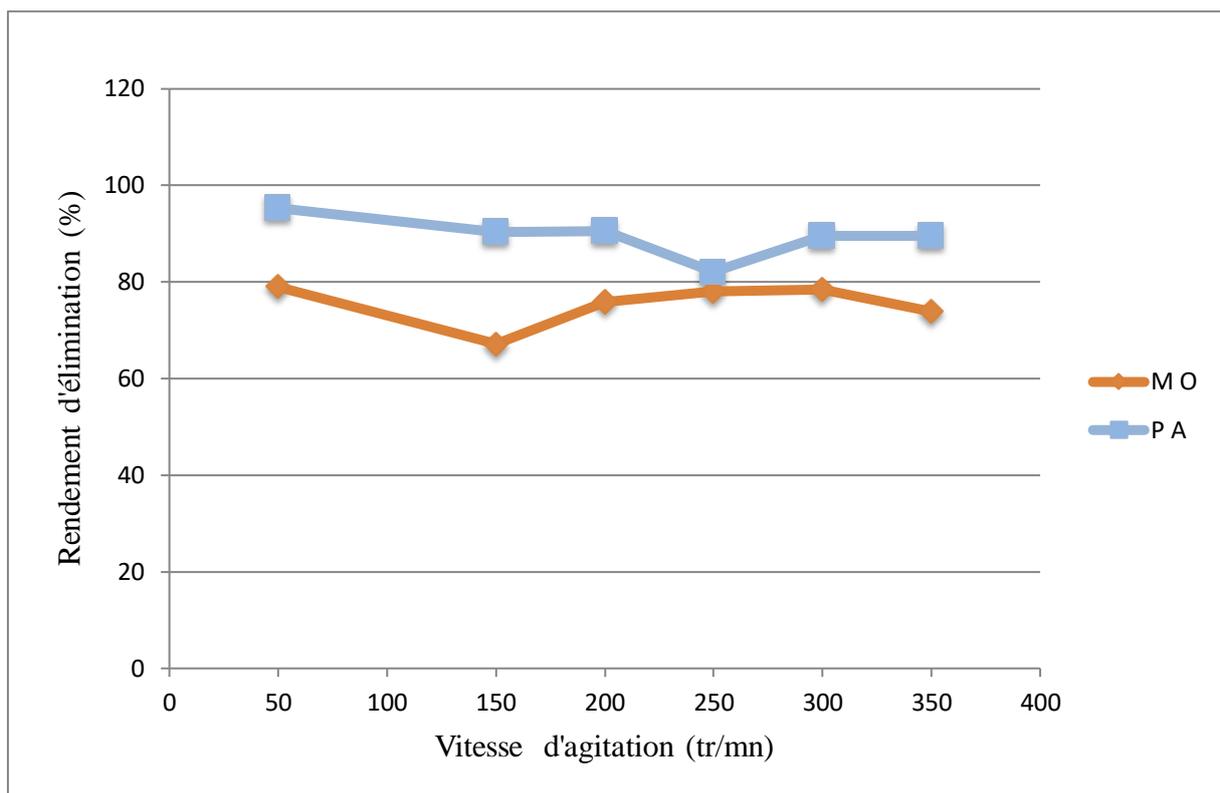


Figure 25: Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement.
(Masse d'adsorbant = 0,5g, $C_0 = 50$ mg/l, T = ambiante, pH = 2).

Les résultats obtenus montrent que la vitesse d'agitation influe peut sur le rendement d'élimination des deux polluants.

La vitesse d'agitation optimale est de 50 tr/mn pour les deux polluants.

VI.6 Isothermes d'adsorption

On a choisi le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin pour décrire le processus d'adsorption.

Les essais ont été effectués à la température ambiante, la concentration initiale variant de 20 à 150 mg/l, au pH égale à 2. Les suspensions (0,5 g d'adsorbant et 20 ml de solution) sont agitées pendant 1h afin que l'équilibre soit atteint, les volumes prélevés sont ensuite centrifugés et dosés par l'UV-vis.

VI.6.1 Isothermes de Langmuir

Si on suppose que l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées : $1/Q_e = f(1/C_e)$; ce qui nous permettra d'accéder aux constantes Q_m et K_L .

Le tracé de la courbe $1/Q_e = f(1/C_e)$ est représenté dans la figure 26.

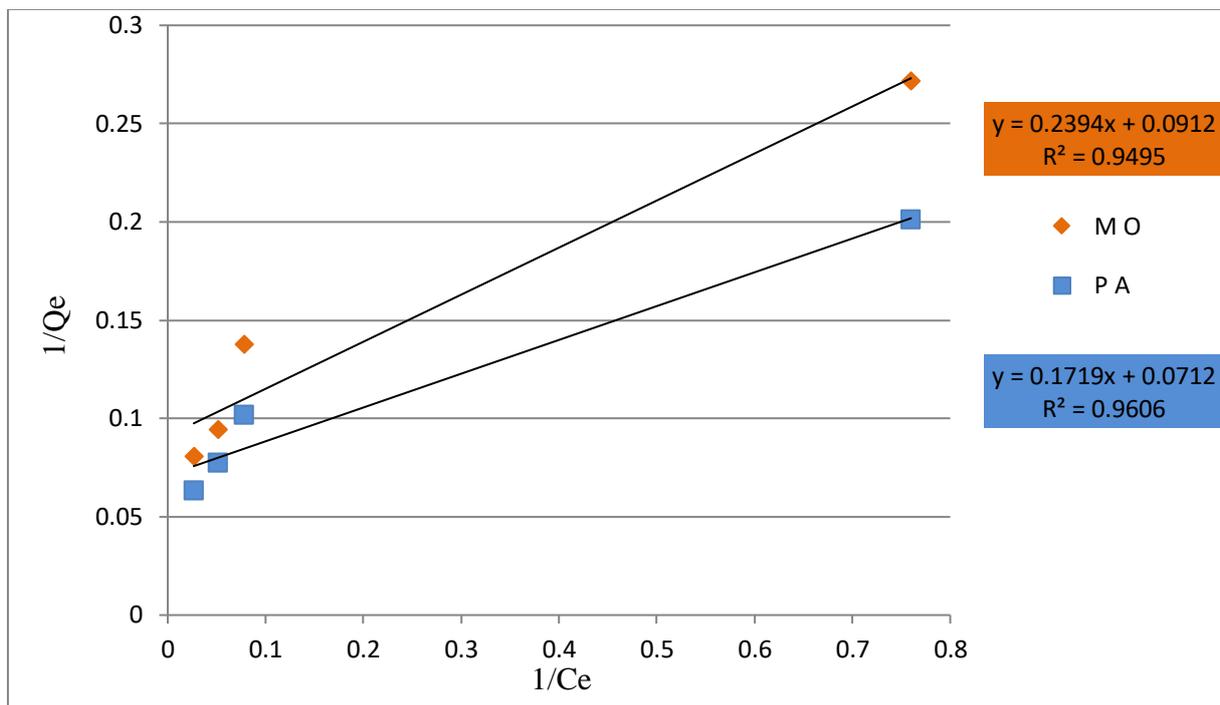


Figure 26: Isotherme de LANGMUIR pour le colorant et le principe actif.

(Masse d'adsorbant = 0,5g, $C_0 = 20 \div 150$ mg/l, $T =$ ambiante, $pH = 2$, $V_a = 100$ tr/mn).

Les valeurs des paramètres de Langmuir ainsi que le coefficient de corrélation sont représentés dans le tableau 6.

VI.6.2 Isothermes de Freundlich

Le modèle simple de Freundlich est très souvent utilisé. Il s'applique dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

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

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de Q_e en fonction de C_e :

$$\ln Q_e = \ln K_f + n_f \ln C_e$$

elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées : $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ (figure 27) ; ce qui nous permettra d'accéder aux constantes n_f et K_f (tableau 6).

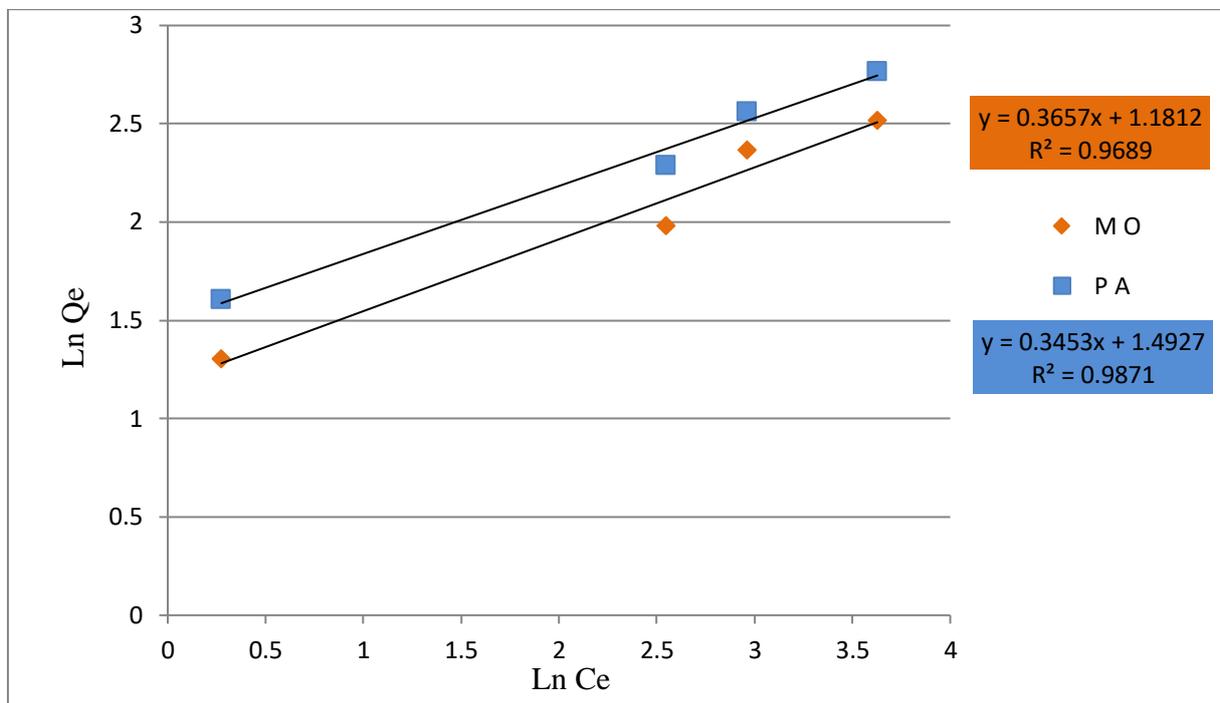


Figure 27: Isotherme de FREUNDLICH pour le méthyle orange et le principe actif. (Masse d'adsorbant = 0,5g, $C_0 = 20 \div 150$ mg/l, T = ambiante, pH = 2, $V_a = 100$ tr/mn).

VI.6.3 Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme :

$$Q_e = (RT/b_t) \ln(K_t C_e)$$

Ou sous la forme :

$$Q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e$$

Avec $B_1 = RT/b_t$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_t (L.mg⁻¹), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

Le tracé de $Q_e = f(\ln C_e)$ est représenté dans la figure 28

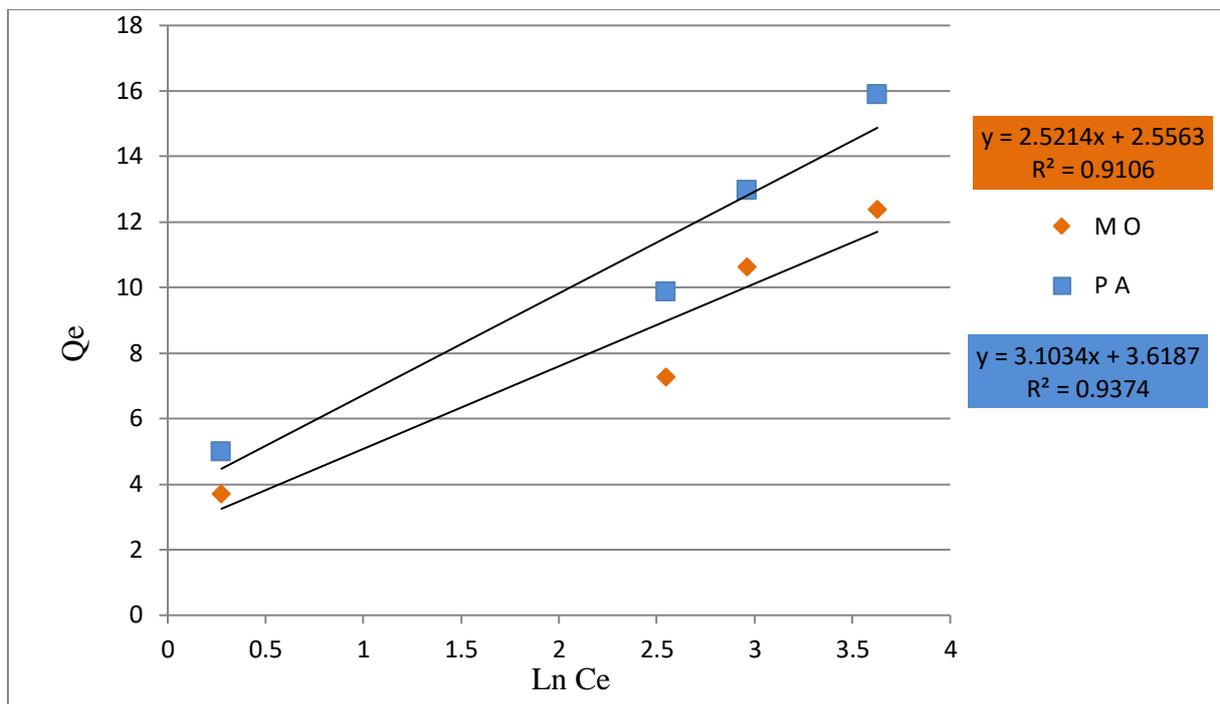


Figure 28: Isotherme de Temkin pour le méthyle orange et le principe actif.

(Masse d'adsorbant = 0,5g, $C_0 = 20 \div 150$ mg/l, T = ambiante, pH = 2, $V_a = 100$ tr/mn).

Tableau 6: Paramètres des isothermes de l'adsorption.

Polluant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir				Modèle de Temkin		
	K_f (mg/g)	n_f	R^2	K_l (L/mg)	Q_m (mg/g)	R^2	R_L	B (j/mol)	K_t (L/g)	R^2
Colorant	3,25	0,3656	0,9689	0,38	10,96	0,9495	0,05	2,5214	2,75	0,9106
Principe actif	4,45	0,3453	0,9871	0,41	14,04	0,9606	0,046	3,1034	3,2	0,9374

Les valeurs des constantes de chaque modèle (tableau 6), indiquent que le modèle de Freundlich représente parfaitement le processus d'adsorption du colorant et du principe actif, avec des valeurs de coefficient de corrélation supérieur par rapport à R^2 des autres modèles. Les valeurs des facteurs de séparation de Freundlich appartiennent au domaine de validité (entre 0 et 1), ceci renforce la validité du modèle de Freundlich qui repose sur la présence d'interactions entre les entités adsorbées sur des sites de même nature.

IV.7 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption a été réalisée à température ambiante et à pH égal à 2 en utilisant une suspension de 0,5g de matériau dans 20 ml de solution aqueuse de colorant ou de principe actif à la concentration initial de 50 mg/l. Les suspensions sont mises sous agitation magnétique de 100 tr/mn pendant une durée de 1h. On effectue un prélèvement de 3 ml de la solution, chaque suspension obtenue est ensuite centrifugée et dosée par l'UV-vis.

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme d'adsorption sont le modèle du pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre.

IV.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est représenté par le tracer :

$$\ln(Q_e - Q_t) = f(\ln Q_e - K_1 \times t)$$

Avec

- Q_t ($mg.g^{-1}$) : quantité d'adsorbat adsorbée à l'instant t .
- Q_e ($mg.g^{-1}$) : quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre.
- K_1 : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1.

Les constantes de ce modèle sont illustrées dans le tableau 7.

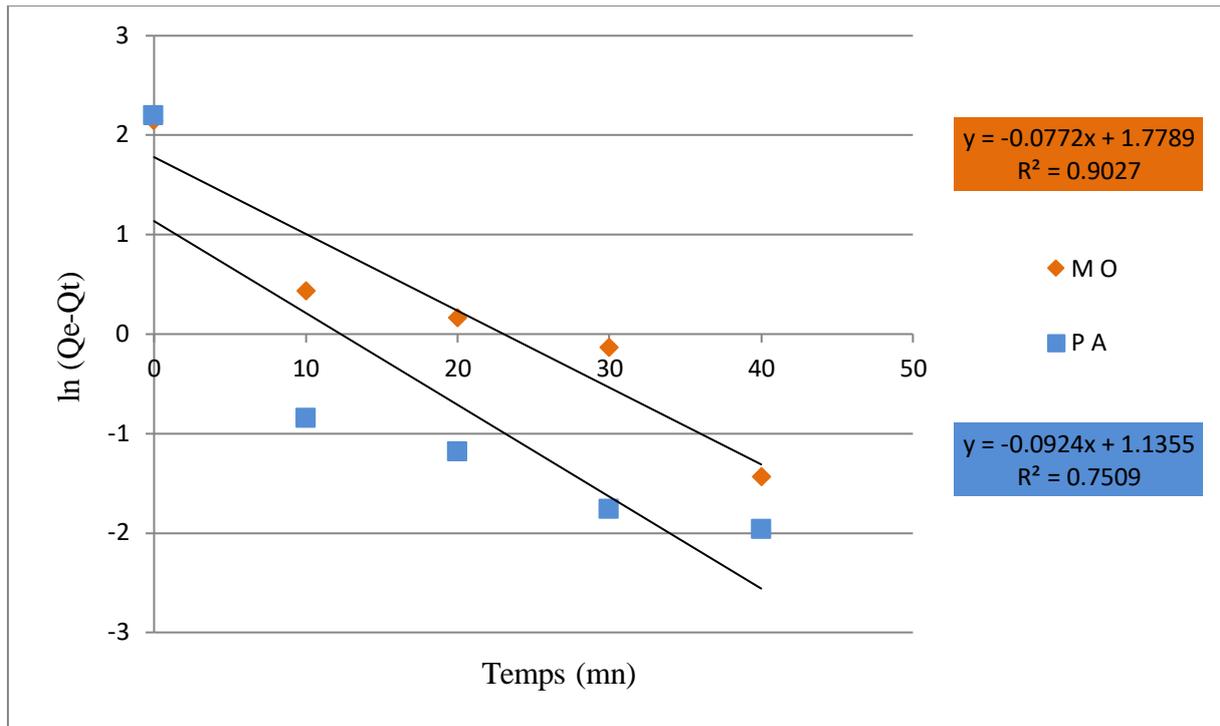


Figure 29: Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des polluants sur Zn(2) Al-HDL.

($C_0 = 50$ mg/l, masse adsorbant = 0,5g, T = ambiante, pH =2, $V_a = 100$ tr/mn)

IV.7.2 Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est représenté par le tracé :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

Avec :

- Q_t ($mg \cdot g^{-1}$) : quantité d'adsorbant adsorbée à l'instant t.
- Q_e ($mg \cdot g^{-1}$) : quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre.
- K_2 : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 2.

Les constantes de ce modèle sont illustrées dans le tableau 7

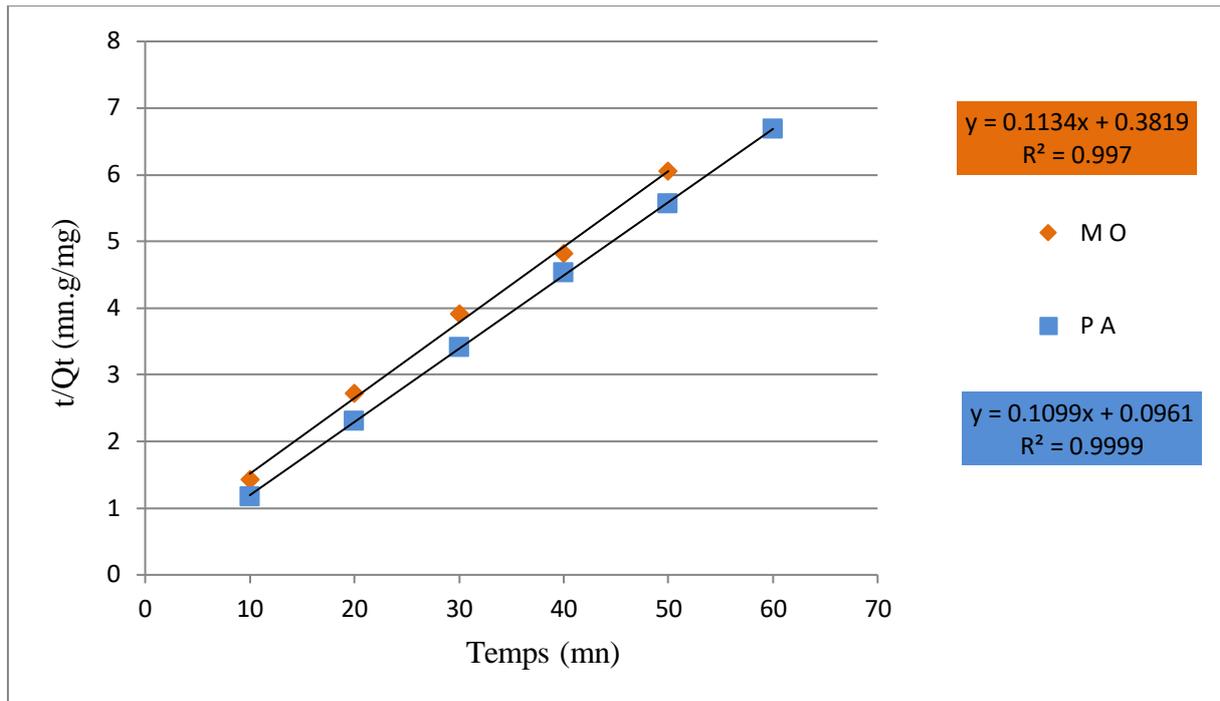


Figure 30: Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption des polluants sur Zn(2) Al-HDL.

($C_0 = 50$ mg/l, masse adsorbant = 0,5g, T = ambiante, pH =2, $V_a = 100$ tr/mn)

Tableau 7: Paramètres cinétique de l'adsorption.

Polluant	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre				$Q_{e,exp}$ (mg/g)
	$K_1 \cdot 10^{-2}$ (min^{-1})	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	$K_2 \cdot 10^{-2}$ ($g/mg \cdot min$)	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	h (mg/g.min)	R^2	
Colorant	7,72	5,92	0,9027	3,8	8,31	2,55	0,997	8,359
Principe actif	9,24	3,8	0,7509	12,6	9,09	11,87	0,9999	8,983

D'après les résultats du tableau 7 et des figures 29 et 30, les valeurs des coefficients de corrélations du modèle cinétique du pseudo-second ordre sont très proche de 1 et supérieurs à ceux du pseudo-premier ordre. Aussi, les valeurs des quantités adsorbées $Q_{e,cal}$ calculées par ce modèle sont comparables à celles obtenues expérimentalement $Q_{e,exp}$ des polluants traités. Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre. Ce modèle suppose que l'étape limitant, l'adsorption est la chimisorption qui implique des échanges d'électrons à l'interface solide-liquide [65-66].

Conclusion générale

L'étude avait pour objectif la synthèse des matériaux mésoporeux de type hydroxyde double lamellaire à différent rapport molaire ($R= 2,3$ et 4), la caractérisation de ces matériaux et leur application dans le traitement des eaux usées. L'objectif fixé est l'élimination par adsorption des deux polluants à savoir le résorcinol et le colorant synthétique méthyle orange.

Les matériaux Zn-Al-HDL ont été préparés par la méthode de coprécipitation à pH constant, la caractérisation de ces matériaux à été réaliser par les techniques de diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, mesure de la surface spécifique (BET) et la détermination de point de charge nulle. D'où on a conclu que :

- La DRX à montré que l'allure général des matériaux préparés est typique aux HDL.
- La DRX à révéler une assez bonne cristallinité des solides préparés.
- Les résultats BET révèlent que les matériaux synthétisés sont des matériaux mésoporeux avec des surfaces spécifiques importantes.
- Les valeurs de rapport X sont entre 0,2 et 0,35.

On a appliqué ces matériaux dans l'élimination des polluants, tout d'abord nous avons étudié l'influence du rapport molaire Zn/Al sur l'adsorption nous avons trouvé que le meilleur rendement d'élimination est obtenu pour $R = 2$.

Ensuite on fait une optimisation des paramètres opératoires par l'étude de l'influence de chaque paramètre opératoire sur l'efficacité de l'adsorption. Les paramètre opératoires étudiés sont : temps de contact, rapport molaire, masse de l'adsorbant, pH de la solution, vitesse d'agitation.

Pour la modélisation des isothermes, le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes étudiées, révélant une adsorption multicouche. La modélisation de la cinétique d'adsorption montre que le modèle de pseudo second ordre est le mieux adapté pour décrire la cinétique d'adsorption, avec un temps de contact d'équilibre de 60 min.

Cette étude nous a permis de conclure que les HDL peuvent être bien utilisés dans la purification des eaux usées.

Perspectives

Les perspectives de cette étude se déclinent sous différents volets qui devraient permettre de confirmer certains de nos résultats ou de compléter cette étude :

- Approfondir la caractérisation physico-chimique en utilisant d'autre méthode d'analyse (MEB, ATD, ATG.. etc.).
- Tester ces matériaux dans l'adsorption d'autres polluants.
- Effectuer des essais d'adsorption sur des eaux usées réelles des stations de traitement des eaux usées ou bien des rejets industriels.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] BENALI AHMED « préparation des composites argile-chitosane application a la rétention des colorants» Mémoire de Master université ABOU-BAKR BELKAID – TLEMCEM 201
- [2] Sauer T., Cesconeto G., José H.J., Moreira R.F.P.M., *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 149 (2002) 147-154.
- [3] Weber E.J., Stickney V.C., *Wat Res.* 27 (1993) 63-67.
- [4] Daneshvar N., Salari D., khataee A.R., *Photochem. Photobiol A: Chem.* 157 (2003) 111-116.
- [5] rapport de la fédération algérienne de l'industrie textile 2000
- [6] Kümmerer, K., *Environmental management*, 90 (2009) 2354-66.
- [7] Heath, E. et al, *Talanta*, 81 (2010) 1189-96.
- [8] EMMA ERRAIS « réactivité de surface d'argile naturelle étude de l'adsorption de colorant anionique » thèse de doctorat université de STRASBOURG 2011.
- [9] CHEN B.Y. (2006). Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: chemostat pulse technique and dose response analysis. *Proc. Biochem.*, 41, 1529–1538.
- [10] DEPA (Danish Environmental Protection Agency) (2000). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.
- [11] Définition d'un colorant par le dictionnaire français LAROUSSE édition 2009
- [12] FARIDA HARRLEKAS « couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimique ou biologique pour le traitement des rejets liquides, l'industrie de textile » thèse de doctorat université Cadi Ayyad de marrakech et institut national polytechnique de lorraine 2008
- [13] SAMIHA HAMMAMI « étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » thèse de doctorat université de Paris-est et Tunis El Manar 2008

- [14].BENAMARA OUI FOUZIA (2014). Elimination des colorants cationique par charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse magister « Université Farhat Abbas setif »
- [15] C.CUILLERMO «l'évolution des colorants a travers les âges » revues .Fr .Histotechnol n°1 pp 8-38 (1998)
- [16] BENAÏSSA Akila «Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif » Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine (2010/2011).
- [17].BOUAFIA Souad, (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, Thèse « Université PARIS-EST. »
- [18] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, editor, Layered Double Hydroxydes : present and Future, Nova Science Publishers, New York, (2001).
- [19] .ABOUZAÏD A., (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, « Université Chouaib Doukkali, Maroc »
- [20].LARBI FATMA (2008), contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. . Thèse magister. « Université d'oron es-senia »
- [21] ALOK MITTAL « utilization of hen Feathers for the adsorption of Indigo carmine from simulated effluent » vol 1 journal of environmental protection science 2007
- [23] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Water Res, 30 1137-1142, 1996.
- [24] J.P. Chen, L. Wang, «Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors» Chemosphere 54, 397-404 2004.
- [25] A, Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris 1970.
- [26] U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Water Res. 23, 267-273, 1989.
- [27] Merouni Djillali Redha(2011) « traitements azoïque et anthraquinonique par procédés

d'oxydation avancée (POA) » Thèse doctorat « Université abd Alhamid Ibn Badis de Mostaganem »

[28]-Fatima Zahra SAIDI (2013).Élimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée .Thèse magister. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen »

[29] DERRADJI CHEBLI «traitement des eaux usées industrielle : dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique » thèse de doctorat université Farhat Abbas SETIF 2009

[30] LEILA ZIDANI «Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec procédés d'oxydation avances (POAS) », Mémoire de magistère en chimie, université de Batna.

[31]-HALIMA CHENINI. Etude la dégradation par voie photochimique de polluant organique ' orange ' en milieu aqueux homogène et hétérogène .thèse doctorat. « Université mentouri Constantine »

[32] .Aliouche Siham ;(2007) .étude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux .Thèse magister. « Université mentouri Constantine ».

[33] M. Lemonnier, M. Viguier, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7em, 2002, 104-105.

[34] J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.

[35].BEN SOMAMN (2011).dépollution des eaux usées sur un support naturel. Thèse magister. « Université Abou Bakr Belkaid Telemcen »

[36] M. Iqbal, «textile dyes» ministry of science & technology (Applied chemistry) (2008).

[37] L.Howard. Needles, «textile fibers, dyes, finishes, and processes» University of California, Davis Davis (1986).

[38].Alounia Najete (2009) dégradation photo catalytique de polluant organique (méthyle orange, pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin

- élaboré par la méthode sol-gel. Thèse magister. « Université de badji mokhtari annaba »
- [39] Encyclopédie universalise France S.A «classification des colorants » version 2010
- [40] ALOK MITTAL « utilization of hen Feathers for the adsorption of Indigo carmine from simulated effluent » vol 1 journal of environmental protection science 2007
- [41] A. Vaccari, Appl. Clay Sci, 14 (1999)161–198.
- [42] NOURIDDINE BARKA « élimination des colorants de synthèse par adsorption sur phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂» thèse de doctorat université Ibn Zohr AGDIR 2010
- [43] TRIFI BEYRAM Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc) thèse de doctorat universite de paris et du Tunis 2012
- [44] I.BANAT, P.NIGAM, D.SINGH, and R. MARCHANT « Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. Bioresour », Technol. Vol 58, pp117-127 (1996).
- [45] MOUNIR BENNAJAHT « [traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift », Thèse de Doctorat, Institut National polytechnique De Toulouse 2007.
- [46] E. GUIVARCH « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [47] Essai de statique chimique de Berthollet sur Gallica.
<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k86239n>. Consulté le 15-10-2014.
- [48] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Hazardous Materials, 161 (2009) 387-395.
- [49] K. Djedid, N. Rezak, N. Bettahar et A. Bahmani, Revue des Energies Renouvelables ICESD'11 Adrar, (2011) 249 – 260.
- [50] Ruichao Liu, Bing Zhang, Dandan Mei, Haoqin Zhanq, Jindun Liu, Desalination, 268

(2011) 111-116.

[51] Le principe de Le Chatelier (1884), texte en ligne et commenté sur le site BibNum.

<http://www.bibnum.education.fr/chimie/theorie-chimique/la-loi-de-le-chatelier-1884>.

Consulté le 15-10-2014.

[52] P.Iserin, Encyclopédie des plantes médicinales, 2eme Edition, Larousse, 2001.

[53] Pharmacopée Européenne, 4ème édition, 2002

[54] R.R paris ;H.Moyes, précis de matière médicale, Tome 1, édition MASSON, paris 1976 ;

[55] W. Hensel. 350 plantes médicinales, 2eme edition, délachause et niestlé (Paris) ,2008.

[56] E.I. Unuabonah, K.O. Adebawale, Hydrometallurgy, 93 (2008) 1-9.

[57] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, Clays and Clay miner, Vol

45 N° 1 (1997) 92-98.

[58] V.Fernon, Thèse de l'Université d'Orléans, 1994.

[59] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano and J.P.Besse. J. Chim. phys. 96 (1999) 455 – 463.

[60] G.W.Brundley and S.Kikkawa. Clays and Miner 28 n°2 (1980) 87 – 91

[61] F. Millange, et al, Chem. Mater, 2000. 12(7) 1990-1994.

[62] L. Perrin, J. Bourgois et V. Laforest, Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, 28 – 31 mars 2010, Alexandrie, Egypte]

[63] M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly,. Inorg. Chem, 29 (26) (1990) 5201-5207.

[64] U. Castantino, V. Ambrogio, M. Nocchetti and L. Perioli , Microp. Mesop. Mater. 107 (2008) 149.

[65] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, Appl Clay Sci, 36 (2007) 122–132

- [66] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chanvière, C. Forano and J.P.Besse , J. Mater. Chem. 11 (2001) 105
- [67] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. J. Mater. Chem, 10 (2000) 1007-1011.
- [68] C. Carlino., Solid State Ionics 98 (1997) 73.
- [69] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada and A. Tsunashima, React. Solids, 5(1988)219.
- [70] R. M. Taylor, U. Schwertmann and H. Fechter, Clay Miner., 20(1985)147.
- [71] M. C. Gastuche, G. Brown and M. M. Mortland, Clay Miner., 7(1967)177.
- [72] S. Miyata, Clays Clay Miner., 23 n°5 (1975) 369
- [73] S. Miyata and A. Okada, Clays Clay Miner., 25(1977)14
- [74] S. Miyata, and T. Hirose, Clays Clay Miner., 26 n°6 (1978) 441.
- [75] J. Inacio, C.Forano, C.Taviot – guého, J. P.Besse, Microp Mater 10(2000) 67-84.
- [76] V. RIVES and S. Kannan. J. Mater. chem,10 (2000) 489 – 495.
- [77] M.A. Ulibarri et al / Appl. Clay Sci 18 (2001) 17-27.
- [78] B. I. Intorre, A. E. Martell., J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 358.
- [79] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, European. J. Inorganic. Chem, (1998) 1439- 1446.
- [80] W.T.Reichle. J. Catal. 101 (1986).
- [81] W. T. Reichle. Solid states Ionics 22 (1986) 135 – 141]
- [82]. Pasel, J., et al., Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃.

Applied Catalysis B: Environmental, 1998. 18(3–4): p. 199-213.

[83]. López Nieto, J.M., A. Dejoz, and M.I. Vazquez, Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite.

Applied Catalysis A: General, 1995. 132(1): p. 41-59.

[84]. Dinka, P., K. Prandová, and M. Hronec, Reaction of methanol and n-propanol over hydrotalcite-like catalysts containing vanadium oxide. Applied Clay Science, 1998.

13(5–6): p. 467-477.

[85] S. P. Newman, W. Jones. J. Solid State Chem. 148 (1999) 26–40.

[86] T. Toraishi, S. Nagasaki, S.Tanaka. Clay Sci. 22(2002)17–23.

[87] R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G Bhattacharyya, D. K. Dutta. Appl Clay Sci. 13 (1998) 21–34.

[88] T. Kameda, F. Yabuuchi, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki. Water Res. 37(2003)1545–1550.

[89] J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse,. Appl Clay Sci 18 (2001) 255-264.

[90] H. Stass, German Patent DE 4 (1996) 424-676.

[91] A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Liewellyn, Pharma. Acta. Helv. 49(1974) 298.

[92] W.T. Reichel, Chem Tech, 16(1) (1986), 58.

[93] H. Anabuki, and S. Mayata, Eur. Patent, 611(1982) 75.

[94] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J.P. Besse, Czech.Chem.Comm., 63 (1998) 732-740.

[95] L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman. Ind. Eng. Chem. Res. 34(1995)1196-1202.

[96] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «

La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue

hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.

[97] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3. Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : CRI BLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ,p. 209- 238, 2011.

[98] Mr. Noureddine BARKA « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté» thèse de doctorat Université de Ibn Zohra 2008.

[99] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Water Res, 30 1137-1142, 1996.

[100] Moulay-Rachid BABAA «Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois» thèse de doctorat l'Université Henri Poincaré, Nancy-I 2004.

[101] SOLENE TADIER «étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage» thèse de doctorat Université de TOULOUSE 2009.

[102] Capon M, Courilleu V., Valette C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Cultureet technique. 1999.

[103] E.L.cochrane et al, «A comparison of low-cost bioagents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media », journal of hazardous materials 137 (2006) 198-206.

[104] T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashimia, Clays and Clay Minerals, 43 (1995) 427.

[105] C.E CHETOUR, Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide,

tome 2, 2004.

[106] O.BOURAS, Thèse de l'Université de Limoges, (2003).

[107] Ming-qin Jiang, Qing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen, Hazardous Materials, 170 (2009) 332-339.

[108] Breck et Donald W. (1974). Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. John Wiley & Sons, New-York.

[109] Vania SANTOS, « caractérisation et modification de l'acidité résiduelle de zéolithes cationiques ». THESE de doctorat université de poitiers.

[110] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Materials Chemistry, 12 (2002) 907-912.

[111] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Physicochemical and Engineering Aspects, 205 (2002) 161-172.

[112] M. SILION, M. IONEL POPA « la cinétique de la libération du ketoprofène intercalé dans les hydroxydes doubles lamellaires » Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFRROCA 2008”, 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

[113] C. TAVIOT-GUEHO, F. LEROUX, F. GOUJON, P. MALFREYT ET R. MAHIOU « Étude du mécanisme d'échange et de la structure des matériaux hydroxydes doubles lamellaires (HDL) par diffraction et diffusion des rayons X » 11e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X ; Applications et Développements Récents 2013.

[114] Rachid MOSTARIH, Thèse de l'Université Blaise Pascal, (2006).

[115] M.O. Corapcioglu and C.P. Huang, Carbon, 25 (1987) 569.

[116] G. Newcombe, R. Hayes and M. Drikao, Colloids surfaces, 78 (1993) 65.

[117] Ofrao, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, Pereira, M.F.R., Colloid and Interface Science, 296 (2006) 480-489.

[118] Kubilay, S., Gurkan, R., Savran, A., Sahan, T., Adsorption, 13 (2007) 41-51.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse des matériaux (HDL) de type Zn/Al à différents rapports molaires (2, 3 et 4) et leurs applications dans l'adsorption du principe actif et du colorant. La technique utilisée pour la préparation des HDL est la coprécipitation.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FTIR), Mesure de la surface spécifique (BET), et analyse élémentaire par spectroscopie d'adsorption atomique (SAA) et la détermination du point zéro charge pH_{pzc} .

Une étude d'adsorption d'un colorant et d'un principe actif sur les HDL préparés a été détaillée dans ce manuscrit.

L'étude cinétique de l'adsorption des deux polluants étudiés montre que le mécanisme d'adsorption est décrit par une cinétique du pseudo-second ordre et que les isothermes d'adsorption sont décrits par le modèle de Freundlich.

Mots clés : HDL. Adsorption. Résorcinol. Méthyle orange.

Abstract

This work rests on the synthesis of materials (LDH) of type Zn/Al in different molar reports/ratios (2, 3, and 4) and their applications in the adsorption of micropollutants.

The techniques used for the preparation of LDH : coprecipitation. we have characterized them by diffraction Xrays, textural analysis by BET, FTIR, elemental analysis by adsorption spectroscopy and the determination of zero charge pH_{pzc} .

The adsorption was realized by the following parameters : pH, stirring speed , contact time, and adsorbent mass.

The results of the kinetics are described by the pseudo-second-order model. Freundlich model describes better the adsorption isotherms revealing adsorption in multilayer.

Keywords : LDH. Adsorption. Résorcinol. Methyl orange.

هذا يعتمد تصنيع نوعية /المنيوم مولية (2 3 4). تحضير ي
من اجل تحديد خصائص ه ا الطين استعملنا تقنيات مختلفة. تمت عملية الادمصاص تحت تأثير القاعدية و سرعة
التحري و الزمن و كمية المادة المستعملة . ج الحركية ممثلة من قبل نمو ج الدرجة الثانية و فراندليش افضل نمو
يصف ايزوتارم الادمصاص مؤكدا الادمصاص على عدة طبقات.
: الطين الايوني. ريزورسينول. الميثيل البرتقالي.