

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire des procédés membranaire et technique de séparation et de
Récupération

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

BOUAZZA Lynda & BOUHAMDANI Kenza

Thème

**Optimisation expérimentale des conditions d'adsorption de
bleu de méthylène sur les hydroxydes doubles lamellaires**

Soutenue le 09 / 07 / 2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
Dr HATTOU Aziza	MCA	Université de Béjaïa	Présidente
Dr TIGHZERT Hamid	MCA	Université de Béjaïa	Examinateur
Dr BELAID Taous	MCA	Université de Béjaïa	Encadrante
M ^{me} CHEMACHE Zohra	Doctorante	Université de Béjaïa	Co- Encadrante

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

Nous tenons tous d'abord à remercier le Bon Dieu de nous avoir accordé le courage, la volonté, et le bon entourage afin d'accomplir dans les meilleures conditions ce modeste travail.

*Nous exprimons notre profonde gratitude à **M^{me} BELAID Taous** qui nous a encadré et orienté, nous la remercions pour tous ses conseils, et son aide dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.*

*Nous remercions également notre co-encadrante **M^{me} CHEMACHE Zohra** pour son aide, ses conseils et sa disponibilité durant toute la période de notre travail.*

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

*Nos sincères remerciements à **M^{me} MOKHTARI Fouzia** et **M^{me} BENAMER Kahina**, ingénieures spécialisées en laboratoire des procédés membranaires et des techniques de séparation et de récupération.*

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Lynda et Kenza

Dédicace

Je dédie ce travail:

À mes chers parents, Je ne pourrais jamais remercier suffisamment mes parents qui ont su toujours être à mes côtés, pour leur patience, leur amour leur encouragements, leur confiance et aussi leur soutien.

À mon frère Zinedine.

À mes sœurs Melina et Kenza.

À tous mes amies

À tous ceux qui m'aiment

Lynda

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes chers parents qui sont toujours sacrifiés pour me voir réussir, que Dieu

les garde pour nous.

À mes frères Lounis, mazigh, et imad, et sœur Nawel.

À tous mes amis qui m'ont aidé de près ou de loin à accomplir ce travail.

A toute personne aimée.

Kenza

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur la pollution .	
Figure I.1 :	Pollution de l'air.....4
Figure I.2 :	Pollution des sols.....5
Figure I.3 :	Pollution de l'eau.....6
Figure I.4 :	Les colorants alimentaires.....9
Figure I.5 :	Les différentes catégories de colorants et leurs utilisations industrielles13
Figure I.6 :	Impacts des colorants toxiques sur l'environnement, la vie aquatique et la santé humaine16
Chapitre II : Phénomène d'adsorption .	
Figure II.1 :	Phénomène d'adsorption19
Figure II.2 :	Schéma de l'adsorption physiques types des émulsions20
Figure II.3 :	Différents modes de rétention d'un adsorbât au sein d'un solide21
Figure II.4 :	Mécanisme du transfert d'un adsorbât vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant.....22
Figure II.5 :	Classification des isothermes selon Giles et al. (1974).....28
Chapitre III : Les Hydroxydes Doubles Lamellaire	
Figure III.1 :	Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire32
Figure III.2 :	Hydrotalcite naturelle33
Figure III.3 :	Représentation schématique de la structure d'un HDL.....34
Figure III.4 :	Les métaux utilisés pour obtenir des hydroxydes doubles en couches synthétiques.....35
Figure III.5 :	Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.....36
Figure III.6 :	Échange du carbonate (CO_3^{2-}) vers le chlorure (Cl^-) pour un HDL $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$37
Chapitre IV : Matériels et méthodes	
Figure IV.1	Structure chimique de la molécule du colorant Bleu de Méthylène (BM).....43
Figure IV.2	Bleu de méthylène la poudre (a) et en solution(b)44
Figure IV.3	Les Solutions obtenu pour la courbe d'étalonnage.....45
Figure IV.4 :	Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....45
Figure IV.5 :	Le pH -mètre.....46
Figure IV.6 :	Spectrophotomètre UV-visible Thermo.....47
Figure IV.7 :	Photo Spectrophotomètre IRTF Schimadzu de type DR-800Z.....48

Figure IV.8:	Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.....	49
Chapitre V: Résultats et Discussion		
Figure V. 1 :	Spectres infrarouge des Fe-Al-HDL synthétisé.....	52
Figure V. 2 :	Le pH_{pzc} de Fe-Al-HDL préparés.....	53
Figure V. 3 :	Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH initial Avec : $m=0,1$ g, $[BM]=10$ ppm ; $w=300$ tr/min ; $t=180$ min ; $T=22^{\circ}C$	54
Figure V. 4 :	Évolution du rendement d'adsorption du BM par la matrice Fe-Al-HDL en fonction du temps de contact à différents pH_i de la phase aqueuse. Avec : $[BM]=10$ ppm, $W=300$ tr/min, $T=22^{\circ}C$ et $m=0,1$ g	56
Figure V. 5:	Variation du taux d'adsorption de BM en fonction du temps à différentes concentrations du colorant. Avec : $pH_i =7$; $w=300$ tr/min; $T=22^{\circ}C$ et $m=0,1$ g...57	57
Figure V. 6:	Effet de la concentration initiale sur l'élimination de bleu de méthylène par Fe-Al-HDL.....	57
Figure V. 7:	Variation du rendement d'adsorption de BM en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant. Avec : $pH_i =7$; $w=300$ tr/min ; $T=22^{\circ}C$ et $[BM]=10$ ppm..58	58
Figure V. 8 :	Effet de la masse de la matrice Fe-Al-HDL sur le rendement d'élimination du colorant.....	58
Figure V.9:	Modélisation des cinétiques d'adsorption de BM par Fe-Al-HDL à l'aide du modèle de pseudo-premier ordre à différentes concentrations.....	60
Figure V.10 :	Modélisation d'adsorption du BM par les Fe-Al-HDL à l'aide du modèle de pseudo second ordre à différentes concentrations initiales.....	60
Figure V.11:	Modèle de la Diffusion intra-particulaire de l'adsorption de bleu de méthylène sur Fe-Al-HDL.....	62
Figure V.12 :	Isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène sur Fe-Al-HDL.....	64
Figure V.13 :	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	65
Figure V.14 :	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....	66

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur la pollution.

Tableau I.1 :	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante9
Tableau I.2 :	Classification chimique des colorants.....10
Tableau I.3 :	Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.....11

Chapitre II: Phénomène d'adsorption .

Tableau II.1 :	Différences principales entre les deux types d'adsorption.....21
-----------------------	--

Chapitre III: Les Hydroxydes Doubles Lamellaire .

Tableau III.1 :	Les domaines d'applications connus pour les HDLs.....41
------------------------	---

Chapitre IV:Matériel et Méthodes

Tableau IV.1:	Réactifs utilisés et leurs propriétés.....42
Tableau IV.2:	Quelques caractéristiques du bleu de méthylène.....43

Chapitre V: Résultats et discussion

Tableau V. 1:	Valeurs des paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'élimination de colorant BM par Fe-Al-HDL pour les différentes concentrations.....61
Tableau V. 2 :	Paramètres et coefficients de détermination du modèle de Weber et Morris pour les différentes concentration.....62
Tableau V. 3 :	Valeurs des constantes de Langmuir65
Tableau V. 4 :	Valeurs des constantes de Freundlich.....66

Sommaire

Remerciement			
Dédicace			
Liste des figures			
Liste des tableaux			
Sommaire			
Introduction générale.....01			
Références bibliographiques			
Chapitre I : Généralités sur la pollution			
I.	1.	Introduction.....04	
I.	2.	Définition.....04	
I.	3.	Types de pollution.....04	
I.	3.	1	La pollution atmosphérique.....04
I.	3.	2	La pollution des sols.....05
I.	3.	3	La pollution de l'eau.....05
I.	4.	Classification de pollution06	
I.	4.	1	Classification de la pollution selon l'origine.....06
I.	4.	1	1 La pollution domestique.....06
I.	4.	1	2 La pollution industrielle.....06
I.	4.	1	3 La pollution agricole.....06
I.	4.	2	Classification de la pollution selon le type de polluant07
I.	4.	2	1 La pollution chimique.....07
I.	4.	2	2 La pollution physique.....07
I.	4.	2	3 La pollution biologique07
I	5.	Pollution par un colorant.....07	
I.	5.	1	Définition d'un colorant.....08
I.	5.	2	Classification des colorants.....09
I.	5.	2	1 Classification chimique.....10
I.	5.	2	2 Classification tinctoriale.....11
I.	6.	Domaine d'application des colorants.....13	
I.	7.	Les colorants et leurs impacts Environnementaux14	
I.	7.	1	Bioaccumulation14
I.	7.	2	Toxicité des colorants.....14

I.	7.	2	1	Toxicité sur la santé humaine.....	14	
I.	7.	2	2	Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels.....	15	
I.	8.	Techniques d'élimination de bleu des colorants.....			15	
I.	8.	1	Méthode chimique.....			16
I.	8.	2	Méthode biologique			17
I.	8.	3	Méthode physico-chimique.....			17
I.	8.	3	1	Coagulation et floculation.....	17	
I.	8.	3	2	Filtration sur membrane.....	17	
I.	8.	3	3	Adsorption.....	18	
Conclusion.....					18	
Références bibliographiques						
Chapitre II : Phénomène d'adsorption						
II.	1	Introduction.....			19	
II.	2.	Définition.....			19	
II.	3	Les types d'adsorption.....			20	
II.	3.	1	Adsorption chimique (ou chimisorption).....			20
II.	3.	2	Adsorption physique (ou physisorption).....			20
II.	4.	Description du mécanisme d'adsorption.....			21	
II.	5.	Facteurs influençant l'adsorption.....			22	
II.	5.	1	Surface spécifique.....			22
II.	5.	2	pH de la solution.....			23
II.	5.	3	La température de la solution.....			23
II.	5.	4	Concentration initiale de l'adsorbat.....			23
II.	5.	5	Vitesse d'agitation.....			23
II.	5.	6	La granulométrie.....			23
II.	5.	7	Nature des adsorbants.....			23
II.	5.	8	Nature de l'adsorbat.....			23
II.	6.	Modèle cinétique.....			24	
II.	6.	1	Modèle de pseudo-premier ordre			24
II.	6.	2	Modèle de pseudo-second ordre.....			24
II.	6.	3	Modèle de diffusion intra- particulaire.....			25
II.	7.	Thermodynamique de l'adsorption.....			25	

II.	8.	Isotherme d'adsorption.....		26	
II.	8.	1	Classification des isothermes d'adsorption.....	27	
II.	8.	1	1	Classe S (Sigmoïdale).....	27
II.	8.	1	2	Classe L (Langmuir).....	27
II.	8.	1	3	Classe H (Haute affinité).....	27
II.	8.	1	4	Classe C (partition constante).....	28
II.	8.	2	Types d'isotherme.....		28
II.	8.	2	1	Isotherme de Langmuir.....	28
II.	8.	2	2	Isotherme de Freundlich.....	29
II.	9.	Les adsorbants.....			30
Conclusion.....				31	
Références bibliographiques					
Chapitre III : Les hydroxydes doubles lamellaires					
III.	1.	Introduction.....			32
III.	2.	Historique.....			32
III.	3.	Structure et composition des HDL.....			33
III.	3.	1	Structure de base.....		33
III.	3.	2	Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III}		34
III.	3.	3	Anions inter lamellaires.....		35
III.	4.	Méthodes de synthèse des HDLs.....			36
III.	4.	1	Co-précipitation directe		36
III.	4.	2	Échange anionique.....		37
III.	4.	3	Reconstruction.....		37
III.	5.	Méthodes usuelles des caractérisations des HDLs.....			38
III.	5.	1	Spectroscopie infrarouge.....		38
III.	5.	2	Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....		38
III.	5.	3	Diffraction des rayons X.....		38
III.	5.	4	Analyse thermogravimétrique (ATG).....		38
III.	5.	5	Microscopie électronique à balayage (MEB).....		39
III.	5.	6	La surface spécifique (BET) (Brunauer, Emmett et Teller).....		39
III.	6.	Applications des HDLs.....			39

III.	6.	1	Application en catalyse.....	39
III.	6.	2	Application dans le domaine médical.....	40
III.	6.	3	Applications diverses.....	40
III.	6.	4	Échangeurs anioniques et adsorbants.....	40
Conclusion.....				41
Références bibliographiques				
Chapitre IV : Matériels et méthodes				
IV.	1.		Introduction.....	42
IV.	2.		Produits utilisés.....	42
IV.	3.		Préparation des solutions.....	43
IV.	3.	1	Préparation de la solution mère de bleu de méthylène à 1000ppm.....	43
IV.	3.	2	Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage.....	44
IV.	3.	3	Courbe d'étalonnage.....	45
IV.	4.		Appareillage analytique.....	46
IV.	4.	1	pH mètre.....	46
IV.	4.	2	Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible.....	46
IV.	4.	3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR).....	47
IV.	5.		Méthodes de synthèse des matériaux.....	48
IV.	5.	1	Condition de la synthèse.....	48
IV.	6.		Adsorption de bleu de méthylène.....	48
IV.	6.	1	Détermination de la quantité adsorbée à l'instant t (qt).....	49
IV.	6.	2	Détermination de rendement d'adsorption.....	50
Chapitre V : Résultats et discussion				
V.	1.		Introduction.....	51
V.	2.		Caractérisation physique-chimique des hydroxydes doubles lamellaires.....	51
V.	2.	1	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	51
V.	2.	2	Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	53
V.	3.		Étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du BM.....	53
V.	3.	1	L'influence de pH sur l'adsorption.....	54
V.	3.	2	Influence du temps de contact.....	55

V.	3.	3	Influence de la concentration initiale.....	56	
V.	3.	4	L'influence de masse sur l'adsorption.....	58	
V.	4.		Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	59	
V.	4.	1	Pseudo-premier ordre.....	59	
V.	4.	2	Pseudo-seconde ordre.....	60	
V.	4.	3	Diffusion intra-particulaire.....	61	
V.	5.		Isotherme adsorption.....	63	
V.	5.	1	Type d'isotherme adsorption.....	63	
V.	5.	2	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	64	
V.	5.	2	1	Application de modèle de Langmuir.....	64
V.	5.	2	2	Application de modèle de Freundlich.....	66
Références bibliographiques					
Conclusion Générale					
Résumé					

Introduction générale

La pollution de l'eau est une modification défavorable des propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau pour créer une nuisance ou de rendre cette eau dangereuse pour l'utilisation. La pollution de l'eau est principalement causée par les activités humaines ainsi que par des phénomènes naturels.

Dans ce contexte, on constate que les industries représentent les plus grands pollueurs, l'industrie textile, qui génère des effluents liquides très polluants en raison des grandes quantités d'eau utilisées dans les procédés de fabrication.

Les rejets de l'industrie textiles dans la nature sans aucun traitement préalable constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, végétale et animale et affecte beaucoup de cycles biologiques. C'est un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [1] qui rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation floculation, filtration sur membrane et l'échange d'ions [2].

La technique de l'adsorption est largement reconnue comme la méthode la plus prometteuse et efficace en raison de son faible investissement en capital, sa simplicité de conception, sa facilité d'utilisation, son insensibilité aux substances toxiques et sa capacité à éliminer les polluants même des solutions diluées [3].

Dans ce sens, des recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation catalytiques de ces polluants. Les hydroxydes doubles lamellaires constituent une famille de matériaux présentant une alternative avec de fortes potentialités d'application environnementale de par leurs propriétés uniques d'échangeurs d'anions, leurs capacités élevées d'adsorption de polluants aussi bien d'origine organique que minérale, leurs propriétés de catalyseurs, de supports ou de précurseurs de catalyseurs [4]. Dans ces différentes applications, la texturation des matériaux joue un rôle déterminant car elle garantit la diffusion intrastructurale des polluants et des produits de dégradation et l'accessibilité aux sites actifs, sites d'adsorption, d'échange ou catalytique.

La présente étude consiste à utiliser un matériau HDL en poudre à l'état brute pour la l'adsorption de bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses. L'effet des paramètres

opératoires tels que la concentration initiale en colorant, la masse, le pH, la température ont été étudiés, les résultats expérimentaux ont été analysés pour étudier l'équilibre du processus d'adsorption du colorant sur matériau Fe-Al-HDL synthétisé au laboratoire. Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

- Le premier chapitre de cette étude offre une revue bibliographique sur la pollution. Il explore les différents types de pollution, leur classification, ainsi que la pollution par les colorants. Cette dernière est analysée sous plusieurs angles, incluant sa classification, ainsi que son domaine d'application. L'impact des colorants sur l'environnement est également examiné ainsi que ses techniques d'élimination.
- Le deuxième chapitre explique en détail le phénomène d'adsorption. Il explore les types d'adsorption ainsi que les mécanismes sous-jacents avec une description approfondie. Les facteurs influençant l'adsorption sont étudiés en profondeur, tout comme les modèles cinétiques. Le chapitre aborde également les aspects thermodynamiques de l'adsorption en analysant les isothermes d'adsorption, tout en explorant la diversité des adsorbants utilisés dans ce processus.
- Le troisième chapitre se concentre sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) en explorant les méthodes de synthèse couramment utilisées. La caractérisation des HDLs est examinée de manière détaillée, en utilisant des techniques telles que la spectroscopie infrarouge, la détermination du pH de charge nulle, et d'autres méthodes analytiques pertinentes. Enfin, le chapitre explore les diverses applications des HDLs dans différents contextes, en mettant en avant leur potentiel notamment dans la dépollution environnementale.
- Le chapitre IV présente les matériaux utilisés et les méthodologies sélectionnées pour la préparation et la caractérisation des différents adsorbants ainsi que les protocoles expérimentaux pour les études d'adsorption en batch. Les méthodes analytiques sont aussi mentionnées.
- Le dernier chapitre expose les résultats et les discussions concernant l'étude de l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur les hydroxydes doubles lamellaires. Ce chapitre permet de déterminer les conditions optimales pour l'élimination du BM, d'étudier la cinétique d'adsorption selon les modèles pseudo-premier ordre, pseudo-seconde ordre et de diffusion intra-particulaire, et d'établir les isothermes d'adsorption du BM en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich.

- Enfin nous terminons avec une conclusion générale qui a souligné les grandes lignes des résultats obtenus ainsi que quelques perspectives à réaliser.

References

- [1] : **Subramanian Natarajan, Hari C. Bajaj, and Rajesh J. Tayade**, “Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process” *Journal of Environmental sciences*, pp. 201–222(2018).
- [2] : **M. FERHAT**, “Valorisation des matériaux naturels Algérien associés à des biopolymères en traitement des eaux, chimie, chimie de l'environnement”. Thèse de doctorat, Université MOULOU D MAMMERI TIZI-OUZOU (2019).
- [3] : **S. Idres** ,“Synthèse bibliographique des paramètres physicoChimiques et bactériologiques des eaux naturelles”. Mémoire de Master, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou(2020)
- [4] : **G. Defontaine** , “ Synthèse et hydratation des Hydroxydes lamellaire doubles ;Etude des Takovites” Thèse de Doctorat en Géoscience , Université de Lorraine , France (2004) .

Chapitre I:
Généralités sur la
pollution

I.1. Introduction:

La contamination des ressources en eau, notamment en termes de qualité, est un problème urgent dans le monde d'aujourd'hui. Elle est due à l'utilisation extensive de polluants organiques et minéraux provenant de l'agriculture, des zones urbaines et des industries. En outre, les colorants et les additifs utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace importante pour l'environnement. Même en petites quantités, leur présence dans l'eau est très visible et indésirable [1].

I.2. Définition:

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel, qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects qu'entraîne une perturbation de l'écosystème, dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement [2].

I.3. Types de la pollution :

On distingue 4 types de la pollution:

I.3.1. La pollution atmosphérique:

La pollution de l'air est une expression utilisée pour décrire tous les produits chimiques indésirables ou autres matériaux qui contaminent l'air, entraînant une détérioration de sa qualité. Les exemples incluent les oxydes de carbone, de soufre et d'azote, ainsi que les particules radioactives [3].



Figure (I. 1): Pollution de l'air

I.3.2. La pollution des sols:

On dit qu'un sol est pollué lorsqu'il contient une concentration anormale de composés chimiques potentiellement dangereux pour la santé, des plantes ou des animaux.

A la différence de l'air et de l'eau, les sols ne sont pas des milieux homogènes. Les flux de matière y sont lents, si de moins ils ne sont pas favorisés par les eaux d'infiltration ou les nappes phréatiques mobiles. De plus, souvent la contamination des sols vient de l'air par dépôt, du déversement de liquides, ou des eaux ruissellement (inondation...) [4]. Un sol pollué devient à son tour une source possible de diffusion directe ou indirecte de polluants dans l'environnement, via l'eau, les envols de poussières, émanations gazeuses ou via une déconcentration et transfert de polluants par des organismes vivants (bactéries, champignons, plantes etc.) [5].



Figure (I. 2): Pollution des sols

I.3.3. La pollution de l'eau:

La pollution de l'eau est généralement causée par des activités humaines visant à l'améliorer. Ces activités peuvent être abordées dans le cadre des diverses activités menées par les êtres humains, qui entraînent une pollution. La croissance de la population humaine, les pratiques industrielles et les pratiques agricoles sont les principales causes de la pollution des eaux. Les eaux usées désignent les eaux altérées par les activités humaines suite à des utilisations domestiques, artisanales, industrielles, agricoles ou autres. Ces sources d'eau sont considérées comme polluées et nécessitent un traitement [6].



Figure (I. 3): Pollution de l'eau

I.4. Classification de la pollution:

I.4.1. Classification de la pollution selon l'origine:

I.4.1.1. La pollution domestique:

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont principalement composées de déchets humains, d'eau de vaisselle remplie de détergents, de graisses, appelées eaux grises, et d'eau des toilettes contenant des matières organiques azotées et phosphorées et des bactéries fécales, appelées eaux vannes [7].

I.4.1.2. La pollution industrielle:

La pollution industrielle est provoquée par les rejets d'eau résiduaire d'origine industrielle susceptibles de contenir une infinité de substances plus ou moins biodégradables [8]. Les polluants d'origine industrielle sont très variés selon le type d'activités : substances organiques banales ou de synthèse, hydrocarbures, sels minéraux, métaux lourds, etc.

Ces produits sont exceptionnels mais trop souvent chroniques dans le cas des fuites de réservoir ou de canalisation [9].

I.4.1.3. La pollution agricole :

La pollution agricole comprend à la fois la pollution liée aux cultures (pesticides et engrais) et la pollution liée à l'élevage (fumier et lisier). Cependant, le problème de la pollution agricole est légèrement différent, car cette source de pollution n'atteint qu'indirectement la station [10].

I.4.2. Classification de la pollution selon le type de polluant:

On peut classer la pollution en trois catégories selon le type de polluant : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

I.4.2.1. La pollution chimique:

Ce type de pollution elle concerne les nitrates et les phosphates contenus dans les pesticides, les médicaments humains et vétérinaires, les produits ménagers, les peintures, les acides, les hydrocarbures utilisés dans l'industrie et en particulier les métaux lourds tels que le mercure, le cadmium, le plomb et l'arsenic. Les métaux représentent une gamme de polluant très dangereuse car ils sont non dégradables et bio accumulateurs [11].

I.4.2.2. La pollution physique:

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [12].

I.4.2.3. La pollution biologique:

Ce type de pollution est causé la présence des micro-organismes et les germes font l'objet de la contamination biologique telle que (les bactéries, virus, parasites, champignons, ect [13].

I.5. Pollution par un colorant:

La pollution de l'eau est due principalement au rejet de divers produits chimiques toxiques à savoir les colorants, les métaux, les produits organiques et les produits pharmaceutiques. De ce fait, les grandes quantités d'effluents colorés rejetés par les industries du textile, du cuir, du papier, du plastique, des cosmétiques, des aliments et des minéraux sont devenues un problème environnemental important. L'évacuation des eaux usées contenant des colorants industriels dans les rivières et les lacs sans traitement approprié à causer de nombreux problèmes. Certains colorants ont des propriétés mutagènes, cancérigènes ou tératogènes, en plus de colorer la masse d'eau, à cause desquelles les algues et le phytoplancton des lacs et des rivières sont également affectés. En outre, une mauvaise

évacuation des eaux usées conduit à favoriser des perturbations de la solubilité du gaz, causant des dommages aux tills des organismes aquatiques et perturbant leurs frayères et refuges.

I.5.1. Définition d'un colorant:

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite (forme un mélange homogène) et modifie sa couleur. Donc, un colorant est une substance utilisée pour apporter une couleur à un objet à teinter.

En chimie, on appelle un colorant, lorsqu'il est capable d'absorber certaines longueurs, des substances qui sont fixées dans d'autres substances et qui confèrent une couleur stable à des facteurs physiques ou chimiques tels que la lumière et les agents oxydants [14]. Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochrome.

Les matériaux colorés se caractérisent par leur capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La conversion de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion, transmission ou diffusion sur un objet est provoquée par l'absorption sélective de l'énergie par certains groupes atomiques appelés chromophores. Les chromophores sont des groupes aromatiques (systèmes π), des groupes conjugués (liaisons π), contiennent des liaisons non liées (n électrons) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres en raison de la combinaison d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [15].

De même, les auxochromes sont des groupements ionisables de types NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. D'autre part, il représente la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support et peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante sont présentés dans le tableau (I.1).

Tableau (I. 1): Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [15]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo -N=N-	Amine tertiaire -NR ₂
Azométhine -CH=N-	Amine secondaire -NHR
Azoxy -N=N=O	Amino -NH ₂
Nitro -NO ₂ ou =NO-OH	Hydroxyl -OH
Nitroso -N=O ou -N-OH	Metoxy -OCH ₃
Carbonyl =C=O	Iode -I
Thiocarbonyle >C=S)	Brome -Br
Ethényl -C=C-	Chlore -Cl

**Figure (I. 4):** Les colorants alimentaires

I.5.2. Classification des colorants :

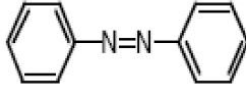
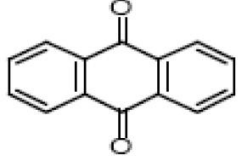
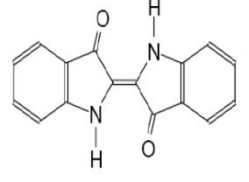
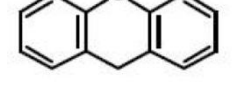
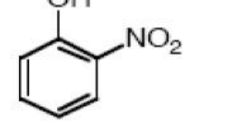
Certains auteurs regroupent ces colorants suivant leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent: groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine, d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) [16]. Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui

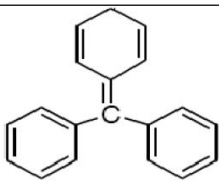
suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents

I.5.2.1. Classification chimique :

La classification des colorants par structure chimique est basée sur le type de chromophores qui composent le squelette nécessaire à la coloration de la molécule et distingue les grandes familles suivantes : colorants azoïques, anthraquinones, indigoïdes, polyméthines, colorants diphenylméthane, triphenylméthane, phtalocyanine, nitro et les colorants nitrosés [17].

Tableau (I. 2) : Classification chimique des colorants [18]

Colorants	Utilisations	Structures
Azoïques: Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.	- Teinture des fibres cellulosiques.	
Anthraquinoniques: Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH ₂ , NR ₂ .	- Teinture de textile.	
Indigoïdes: l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.	- Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.	
Xanthènes: Composés hétérocycliques de formule C ₁₃ H ₁₀ O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.	-Teinture de textile, cosmétiques. -fongicide.	
Nitrés et nitrosés: leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho d'un groupement	- Coloration de papier.	

électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).		
Triphénylméthanes: sont dérivés du triphénylméthane, un hydrocarbure avec trois cycles phényle attachés au carbone central.	- Industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le Coton et dans domaine médical.	

I.5.2.2. Classification tinctoriale:

Même si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Puisqu'il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est de différents types : ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente.

On distingue les différentes catégories tinctoriales définies cette fois ci par les auxochromes (acide, basique, réactif, Direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, colorants au soufre, etc.) [19].

Tableau (I.3): Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [20]

Classe du colorant	Caractéristiques et Applications
- Les colorants acides ou anioniques	- Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.
- 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 et possèdent une faible résistance à

	la lumière. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.
Les colorants directs	- Solubles dans l'eau, couvrant une large gamme de nuance et facilement applicables. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.
Les colorants dispersés	- Très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.
Les colorants réactifs	- Sont solubles dans l'eau, contiennent des groupes chromophores, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.
Les colorants Soufrés	- Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau, ils sont employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne.
Les colorants de cuve	- Sont des colorants insolubles dans l'eau et ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradations.

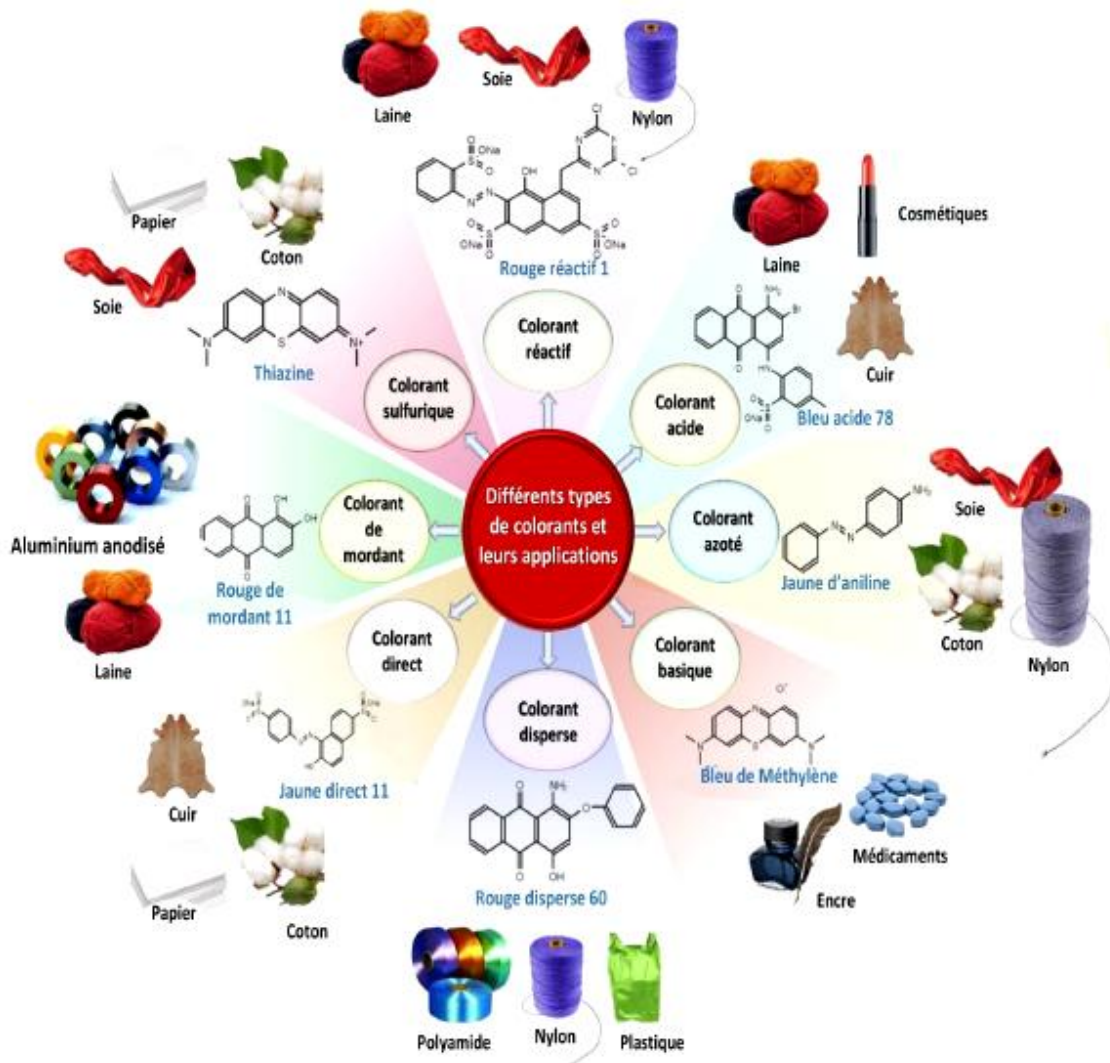


Figure (I. 5): Les différentes catégories de colorants et leurs utilisations industrielles

I.6. Domaine d'application des colorants:

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles:

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

- ❖ Préparation des encres ;
- ❖ Colorations des denrées alimentaires ;
- ❖ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques
- ❖ Indicateurs colorés pour suivre, à la l'œil nu en utilisant un spectrophotomètre l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage, on trouve les indicateurs de pH, indicateur redox et indicateurs de complexométrie.
- ❖ Lors des observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique de neurones.

I.7. Les colorants et leurs impacts Environnementaux:

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (1mgL^{-1}). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.7.1. Bio-accumulation:

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau

I.7.2. Toxicité des colorants:.

Il est bien connu aujourd'hui que le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. Il perturbe la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation (figure (I. 3)).

I.7.2.1. Toxicité sur la santé humaine:

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés et ont montré que les colorants sont:

- Génotoxiques;
- Mutagènes;
- Peuvent entraîner des cancers de la thyroïde;
- Peuvent entraîner des tumeurs des glandes surrénales;
- Contiennent des substances cancérigènes;

I.7.2.2. Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels:

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivants dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevée et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevée ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrent ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatique...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganisme...).

I.8. Techniques d'élimination de bleu des colorants:

Les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas désagréable pour l'environnement mais ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques (comme la décomposition microbienne...etc.) donnent des résultats non satisfaisants, du fait que beaucoup de colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés. D'autres procédés physiques et chimiques, incluant l'adsorption, biosorption, coagulation/floculation, oxydation, ozonation, filtration sur membrane et l'extraction liquide-liquide...ect ; ont été largement étudiés et chaque technique présente des inconvénients, soit par rapport à la complexité, le coût élevé, la mauvaise rentabilité.

I.8.1. Méthode chimique:

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [26].

Les méthodes chimiques les plus utilisées sont:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que, H_2O_2)
- Réduction ($Na_2S_2O_4$)
- Méthode complexométrique
- Résine échangeuse d'ions

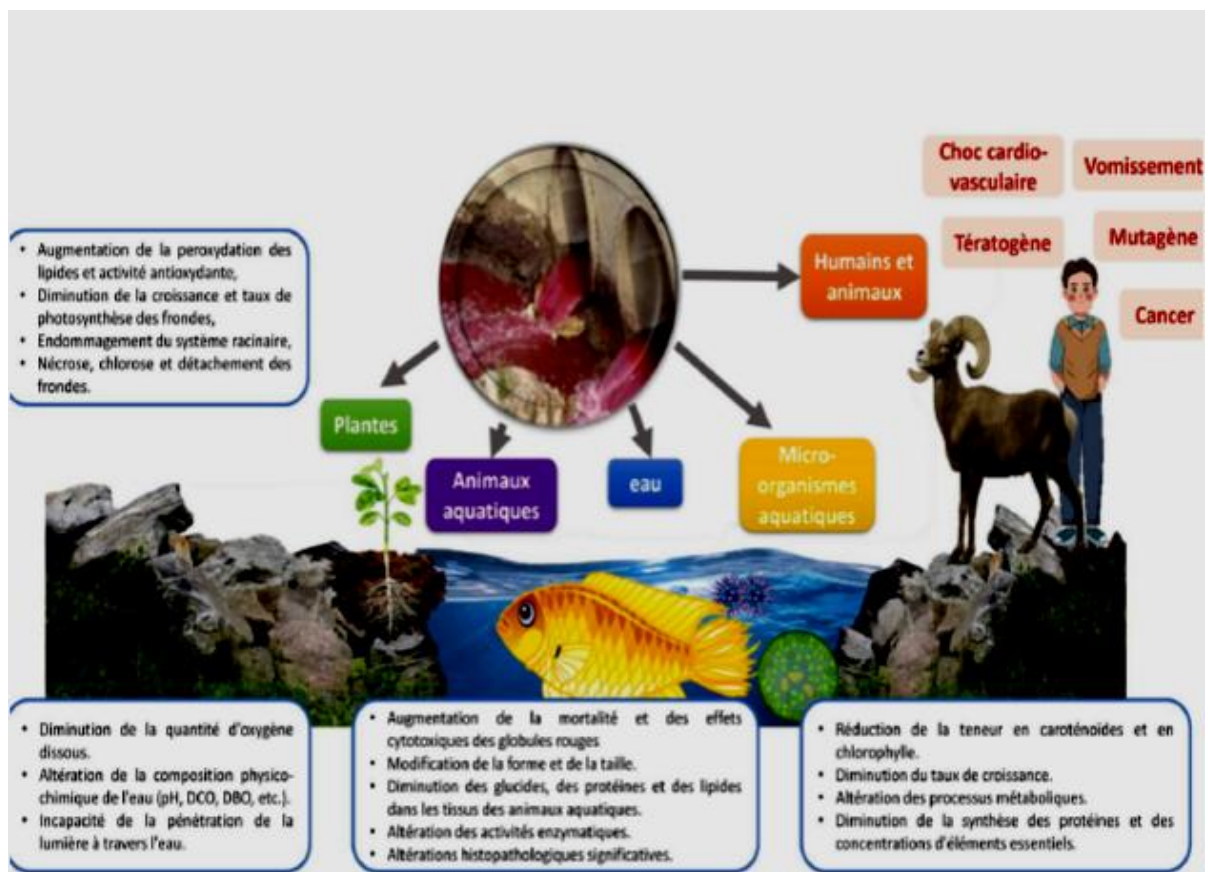


Figure (I. 6): Impacts des colorants toxiques sur l'environnement, la vie aquatique et la santé humaine

I.8.2. Méthode biologique :

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes.

Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène. Ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants [27].

I.8.3. Méthode physico-chimique:

I.8.3.1. Coagulation et floculation:

Le but de ce procédé est de débarrasser des matières en suspension (MES) et les particules colloïdales. Il implique le plus souvent la dispersion d'un ou de plusieurs produits chimiques qui déstabilisent les particules colloïdales et mène à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces micros-flocs, grâce à l'ajout d'un adjuvant de floculation, forme des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l'élimination des flocons formés [28].

I.8.3.2. Filtration sur membrane:

C'est une filtration où on utilise une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est bien défini, d'une manière que tous les polluants ayant des diamètres supérieurs seront retenus. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Dans ce procédé, on distingue: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. En ce qui concerne le traitement des bains de teinture, la nanofiltration est la méthode usuelle et la membrane agit comme un filtre moléculaire. D'autre part, pour les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve, on procède par microfiltration utilisant une membrane écran [29].

I.8.3.3. Adsorption:

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux [30]. Le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide.

Les adsorbants le plus généralement utilisés sont le charbon actif, cendres volantes, oxydes de métal, zéolites, biomasse, et goethites [31- 32], et récemment des nano matériaux sont utilisés tels que: des nanotubes de carbone pour le déplacement des métaux lourds et des polluants organiques [31].

Conclusion:

En conclusion, la pollution liée aux colorants représente un enjeu environnemental et sanitaire important. La propagation de ces substances dans les écosystèmes aquatiques et terrestres peut avoir des effets néfastes sur la biodiversité et la santé humaine. Pour y remédier, il est indispensable de mettre en place des réglementations strictes, des alternatives écologiques et d'accroître la sensibilisation.

Références

- [1]: **S.Guiza , M.Bagane** , Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. Revue des sciences de l'eau, 26(1) : 39-50. (2013).
- [2]: **A.Boufenar , K.Litim** , Elaboration d'un charbon actif pour l'élimination de la Rhodamine B en phase aqueuse par adsorption, Mémoire de master, Université de Jijel, (2020).
- [3]: **A.ISMAIL , S. RAML, et al**, L'évaluation de la tendance de la pollution de l'air ambiant dans la vallée de Klang, en Malaisie, Environnement mondial, vol. 5, n° 1, p. 1-11, (2015).
- [4]: **NGÔ, Christian et RÉGENT, Alain**, Déchets et pollution. Impact sur l'environnement et la santé, Dunot, Paris, (2004).
- [5]: **DJ, Larbi**, Mécanismes de la pollution et vulnérabilité des eaux de la sybouse origines géologiques industrielles agricoles et urbaines, Thèse de doctorat, Annaba, 1996.
- [6]: **OWA, FW** Pollution de l'eau : sources, effets, contrôle et gestion. Lettres internationales des sciences naturelles, vol.3, (2014).
- [7]: **M.S.Metahri**, « élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas du step est de la ville de Tizi-Ouzou », Thèse De Doctorat, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, (2012).
- [8]: **D.GAUJOUS** , La pollution des milieux aquatiques, Aide-mémoire. 2eme Ed. Tech et Doc. Lavoisier, Paris. 49 P, (1995).
- [9]: **J.BEAUCHAMP** , Qualité et pollution des eaux souterraines, Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Vème ,335p, (2006).
- [10]: **Lazhar Graini**, Contrôle de la pollution de l'eau par méthode acousto-optique, Mémoire de magister, Université ferhat abbas setif, (2011).
- [11]: **Hadjou Smir**, Dosage de Pb, Cd, Zn et Cu dans l'Eau de Source et l'Eau de Mer de la Wilaya de Tlemcen, Mémoire de Master, Université Aboubakr Belkaïd–Tlemcen, (2020).
- [12]: **P.Bourrinet , F.François Ramade et M.Guilloud** , Pollution, article ,68p, (1999).

- [13]: **ZEGGAI Fatima Zahra Nor El Houda**, La contamination de l'eau par les métaux lourds, Université Aboubaker Belkaïd– Tlemcen, (2020).
- [14]: **N.Saffaj, M.Persin, A.Younsi, A. Albizane, M. Cretin, and A. Larbot**, “Elaboration and Characterization of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes Deposited on Raw Support Prepared from Natural Moroccan Clay : Application to Filtration of Solution Containing Dyes and Salts,” *Appl. Clay Sci*, 31 [1–2], 110–119, (2006).
- [15]: **S.Rakib, M.Sghyar, M.Rafiq, A.Larbot, and L. Cot**, “New Porous Ceramics for Tangential Filtration,” *Sep. Purif. Technol.*, 25 [1–3], 385–390, (2001).
- [16]: **K.Hunger**, *Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, Cambridge. (2003).
- [17]: **Guivarach, E.Zawlotzki**, *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" à la minéralisation des colorants synthétique*, Thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [18]: **E.Sbah, E.Maria, et al.** *Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels*. *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, no 10, p. 1314-132, (2006).
- [19]: **Chawki Djelloul**, *Experimentation modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles*, Thèse de doctorat, Université mohamed khider de biskra, (2014).
- [20]: **Aissani Said**, « Elimiation du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses par adsorption sur une biomasse : les akènes de typha la tifolia, Université 8 mai 1945 à Guelma, (2013).
- [21]: **L.Lameche**, *Synthèse de nanoparticules de pb02 : corrélation entre la taille des grains et l'activité électrochimique*, Thèse doctorat- université Ferhat Abbas- Sétif, p 06 .07, (2013).
- [22]: *Environnement - La pollution de l'air responsable de plus d'un demi-million de décès prématurés par an en Europe* », *La Voix du Nord*, (11 octobre 2017).
- [23]: **G.CRINI ; P-M.BADOT ; N.MORIN-CRINI ; G.TORRI**, *les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués*, presse universitaire de Franche-Comté, France, (2007).

[24]: Taylor, J.S et Jacobs, E.P. Water treatment membrane processes. New York : s.n, pp, 1-9 ; 70, (1996).

[25]: Noureddine BARKA, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, université Ibn Zohr Agadir ; Maroc, (2008).

[26]: V.K.Gupta, I.Ali, T.A. Saleh, A.Nayaka , S.Agarwa, Chemical treatment technologies for waste-water recycling. RSC Advances 2, 6380–6388, (2012).

[27]: M.Zendehdel, Z.Kalateh, H.Alikhani, Efficiency evaluation of nay zeolite and TiO₂/nay zeolite in removal of methylene blue dye from aqueous solutions. Iran. J. Environ. Health Sci. Eng. 8, 265-272, (2011).

**Chapitre II:
Phénomène
d'adsorption**

II.1. Introduction:

L'adsorption est l'une des méthodes physiques les plus efficaces pour le traitement des effluents, en raison de sa simplicité, sa faisabilité technique et de sa flexibilité opérationnelle.

L'adsorption est la principale technologie utilisée pour le traitement des effluents de colorants. De très nombreuses études ont été rapportées dans la littérature sur l'élimination des colorants par adsorption en raison de la variété des adsorbants et de leur facilité d'utilisation. Des recherches ont été menées utilisant du charbon actif, du charbon actif dérivé de la biomasse, des nanotubes de carbone, des structures métallo-organiques, des adsorbants synthétiques, des nanoparticules, etc [1].

II.2. Définition :

L'adsorption est le procédé le plus utilisé dans le traitement de l'eau. C'est un phénomène physico-chimique qui définit la propriété d'un matériau particulier (adsorbant) à fixer des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques, etc.) à sa surface (adsorbat) de manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, des substances issues de la phase aqueuse ou gazeuse migrent vers la surface solide [2]. La technique repose à la fois sur ces propriétés d'interface et d'adsorbat

Ce processus diffère de l'absorption, dans laquelle un fluide (l'absorbat) est dissous dans un liquide ou pénètre dans un solide (l'absorbant). L'adsorption est un phénomène de surface, tandis que l'absorption implique le volume entier du matériau, bien que l'adsorption précède souvent l'absorption. Le terme sorption englobe les deux processus, tandis que la désorption en est l'inverse.

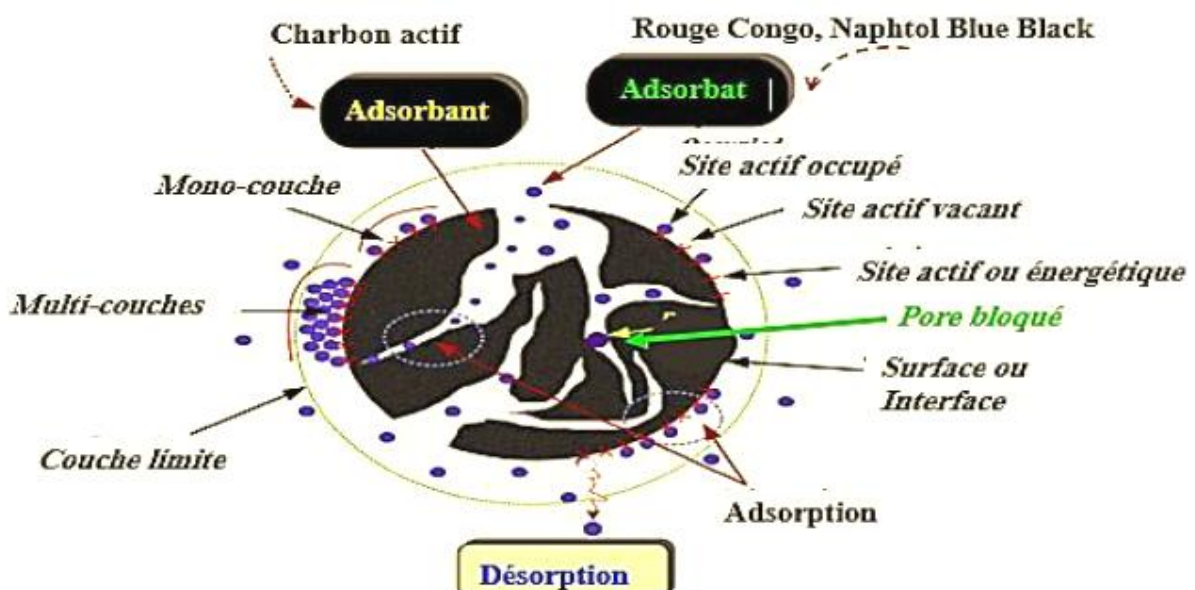


Figure (II. 1): Phénomène d'adsorption [3]

II.3. Les types d'adsorption:

Selon les types et la nature des interactions adsorbât-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbés sur la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption: physisorption et chimisorption [4].

II.3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption):

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas s'accumuler en plusieurs monocouches car la présence de liaisons de valence entre les adsorbats et les adsorbants empêche la formation de multicouches. Une ou plusieurs liaisons critiques, covalentes, ioniques ou métalliques, se forment au cours de cette réaction, entraînant une énergie élevée, supérieure à celle de van der Waals, et de petites distances entre l'adsorbant et l'adsorbât [5].

II.3.2. Adsorption physique (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles [6].

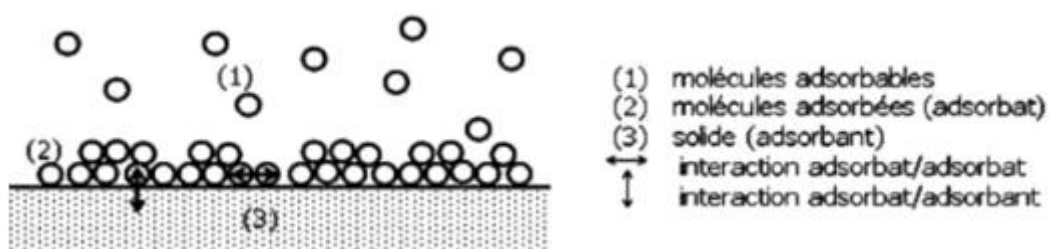
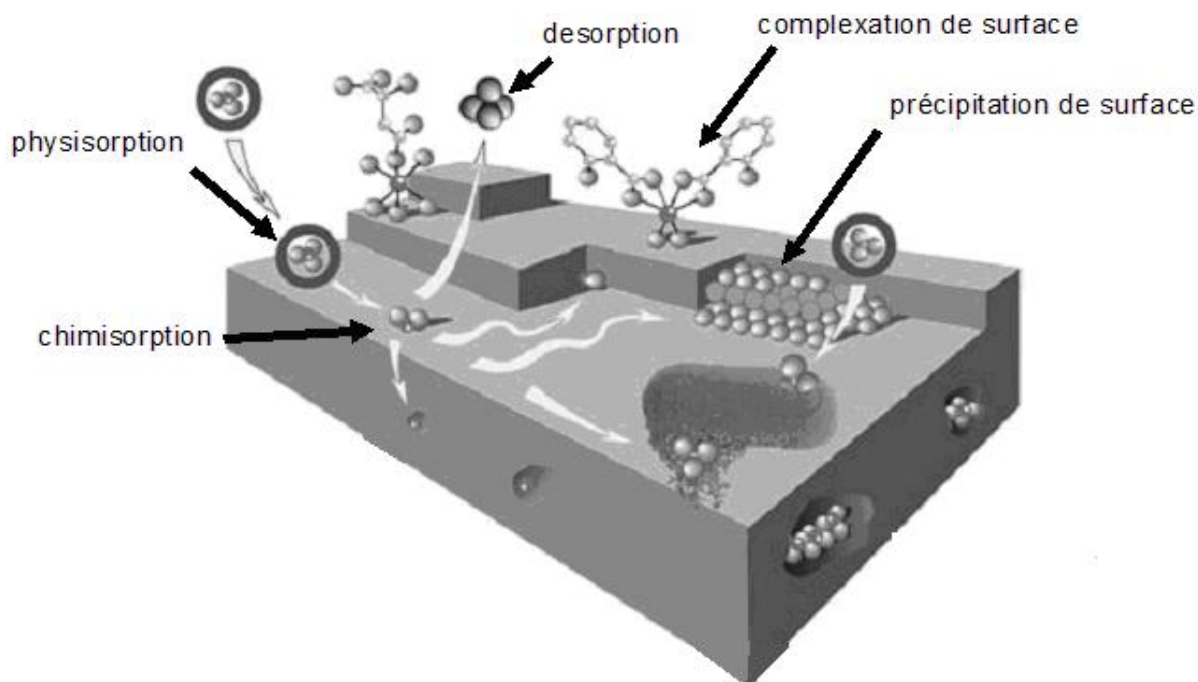


Figure (II. 2): Schéma de l'adsorption physique [7]

Tableau (II.1): Différences principales entre les deux types d'adsorption [8]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Van Der Waals	Chimique
Chaleur d'adsorption	1 à 10Kcal/mol	>10 Kcal/mol
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat)
La distance entre la molécule et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente

**Figure (II. 3):** Différents modes de rétention d'un adsorbat au sein d'un solide

II.4. Description du mécanisme d'adsorption:

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes (figure (II.4)):

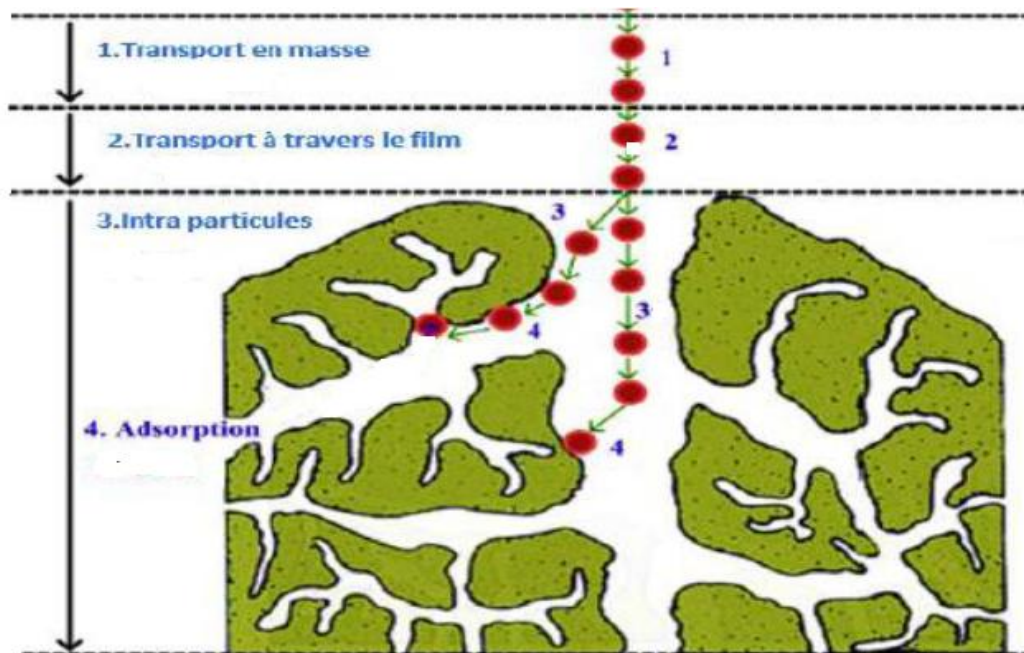


Figure (II. 4): Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant

1^{ère} étape la 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).

2^{ème} étape la diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

3^{ème} étape la diffusion intra-particulaire: diffusion d'adsorbant à l'intérieur d'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (transfert des particules dans la structure de la surface extérieure d'adsorbant vers les sites actifs).

4^{ème} étape adsorption dans les micropores : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [9-11].

II.5. Facteurs influençant l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbant dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [12]:

II.5.1. Surface spécifique:

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique [13]. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [14]. Plus la surface est grande plus l'adsorption est meilleure [12].

II.5.2. pH de la solution: dépend principalement des interactions électrostatiques entre les ions présents dans la solution et la surface de l'adsorbant. Le pH de la solution affecte la chimie aqueuse et les sites de liaison de surface du sorbant [15]. Les colorants anioniques sont mieux adsorbés dans les solutions acides tandis que l'adsorption des colorants cationiques est plus efficace dans les solutions alcalines.

II.5.3. La température de la solution:

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique) [16].

II.5.4. Concentration initiale de l'adsorbat:

L'adsorption de substances ou ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution à cause de l'augmentation de gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant [17].

II.5.5. Vitesse d'agitation:

L'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe, donc le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption [18].

II.5.6. La granulométrie (la taille des particules de l'adsorbant): il s'agit d'un paramètre étroitement lié à la surface spécifique d'adsorption. Les petites particules ont une grande surface d'adsorption spécifique et sont donc beaucoup plus performantes que les grosses particules. Par conséquent, l'élaboration de nouveaux adsorbants sous forme de nanoparticules est d'un très grand intérêt pour l'amélioration des propriétés d'adsorption.

II.5.7. Nature des adsorbants:

On peut classer les adsorbants en: adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires. L'adsorbant polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés [16].

II.5.8. Nature de l'adsorbat:

La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumique plus sa rétention par certaines phases solides est difficile [19].

II.6. Modèle cinétique:

La cinétique d'adsorption décrit le taux d'absorption des solutés en fonction du temps de contact d'adsorption, l'une des propriétés clés définissant l'efficacité d'adsorption. La cinétique d'adsorption fournit des informations importantes pour la conception des systèmes d'adsorption. Des modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire ont été utilisés pour étudier le mécanisme d'absorption [20].

II.6.1. Modèle de pseudo-premier ordre:

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Son expression est de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide [21]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II. 1})$$

Après intégration avec les conditions initiales $q_t=0$ à $t=0$, l'équation (III.1) devient

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (\text{II. 2})$$

La linéarisation de l'équation précédente (III. 2) est écrite sous la forme:

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - K_1 \times t \quad (\text{II. 3})$$

Où :

q_t : Quantité adsorbée en adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

q_e : Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

K_1 : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-premier ordre (min^{-1}).

t : Temps de contact (min).

Le tracé de la droite $\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse K_1 et la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e .

II.6.2. Modèle de pseudo-second ordre:

La vitesse d'adsorption du pseudo second ordre, établi par Blanchard, dépend de la quantité adsorbée à l'équilibre, le modèle du second ordre suit l'équation [22]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II. 4})$$

L'intégration et la linéarisation de cette dernière équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II. 5})$$

Où :

K_2 : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-second ordre ($\text{g} / \text{min} \cdot \text{mg}$).

Cette nouvelle équation (II. 5) nous permet alors, en reportant t/q_t en fonction de temps (t), de déterminer la constante de vitesse K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

II.6.3. Modèle de diffusion intra- particulaire:

De nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris [23] portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur un charbon actif.

Ces travaux montrent que la quantité adsorbée (q_t) est en fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$):

$$q_t = K_p t^{1/2} + C \quad (\text{II. 6})$$

Où

K_p : La constante de vitesse intraparticulaire en ($\text{mg/g min}^{1/2}$).

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

La constante K_p est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle $q_t=f(t^{0.5})$.

La courbe $q_t=f(t^{0.5})$ devrait être linéaire si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption et si le graphe passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire est la seule étape limitant la vitesse.

La quantité adsorbée (q_t) dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée ainsi que de la largeur des pores empruntés vers l'intérieur du matériau adsorbant [24- 26].

II.7. Thermodynamique de l'adsorption [27]:

Après avoir étudié l'effet de la température initiale sur l'adsorption, les paramètres thermodynamiques sont alors calculés. Il est établi que les processus d'adsorption dépendent fortement de la température de travail, qui est contrôlée par les paramètres thermodynamiques, notamment la variation d'enthalpie standard (ΔH° , J/mol), la variation d'entropie standard (ΔS° , J/mol K) et la variation de l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG° , J/mol) des processus d'adsorption.

La variation de l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG°) est utilisée pour évaluer la spontanéité et la faisabilité des processus d'adsorption. Une valeur négative de ΔG° valide un processus spontané, tandis qu'une valeur ΔG° positive indique un processus non spontané.

L'énergie libre standard de Gibbs (ΔG°) est calculée par la relation suivante:

$$\Delta G^0 = - RT \text{Ln}K_d \quad (\text{II. 7})$$

Avec :

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfait (8,314 J/mol K).

Le coefficient de distribution K_d est déterminé pour chaque température avec l'équation suivante:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{II. 8})$$

L'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°) peut être décrite comme l'énergie fournie sous forme de chaleur à pression constante lorsque le système n'effectue aucun travail supplémentaire. Dans l'étude de l'adsorption, le changement d'enthalpie donne un aperçu sur le type de la réaction d'adsorption. En effet, une valeur négative de ΔH° implique un processus d'adsorption exothermique tandis qu'une valeur positive de ΔH° est indicative d'un processus endothermique.

De même, la valeur de l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°) désigne le type de processus d'adsorption (chimique ou physique). La physisorption correspond aux valeurs absolues de l'enthalpie standard d'adsorption (ΔH°) comprises entre 2 et 30 kJ/mol, tandis que la chimisorption correspond aux valeurs comprises entre 40 et 200 kJ/mol.

L'entropie standard (ΔS°), permet de mettre en évidence le désordre à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption, l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé et enfin la spontanéité et la réversibilité de la réaction.

L'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) sont calculées à partir de l'équation de Van't Hoff citée ci-dessous:

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II. 9})$$

Et la relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II. 10})$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution (L/g).

ΔH° : Enthalpie (KJ/mole).

ΔS° : Entropie (KJ/mole).

ΔG : Energie libre (KJ/mole).

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

II.8. Isotherme d'adsorption:

Les isothermes d'adsorption sont définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption, à une température donnée. Lorsque l'adsorption a lieu, il s'établit un équilibre entre les molécules adsorbées sur le solide et les molécules en solution c'est à dire un équilibre adsorbat-adsorbant. L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg.g⁻¹) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e (mol L⁻¹) [11].

La quantité adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (q_e (mg/g)) à l'équilibre peut être exprimée par la relation suivante [24]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (\text{II. 11})$$

Sachant que:

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/l) à $t=0$.

C_e : Concentration résiduelle du substrat à l'équilibre dans la solution (mg/l).

m : Poids d'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (L).

II.8.1. Classification des isothermes d'adsorption:

Parmi les classifications proposées dans la littérature, on distingue celle de Brunauer et coll. et celle de Gilles et coll [28]. Cette dernière présente quatre classes nommées par convention S, L, H et C (figure (II. 5)).

II.8.1.1. Classe S (Sigmoidale):

Ce type suppose que l'interaction entre les molécules d'adsorbat est plus forte que celle entre l'adsorbat et l'adsorbant. La première portion de la courbe représente une adsorption monocouche puis, il se forme une couche multimoléculaire.

II.8.1.2. Classe L (Langmuir):

Ce type présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

II.8.1.3. Classe H (Haute affinité):

Ce type est un cas extrême de l'isotherme L où l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est si forte que la pente à l'origine de la courbe est presque verticale. Cela suggère une adsorption par interactions de type chimique plutôt que physique.

II.8.1.4. Classe C (partition constante):

Ce type correspond à une isotherme linéaire, ce qui signifie que de nouveaux sites d'adsorption sont créés pendant le processus d'adsorption.

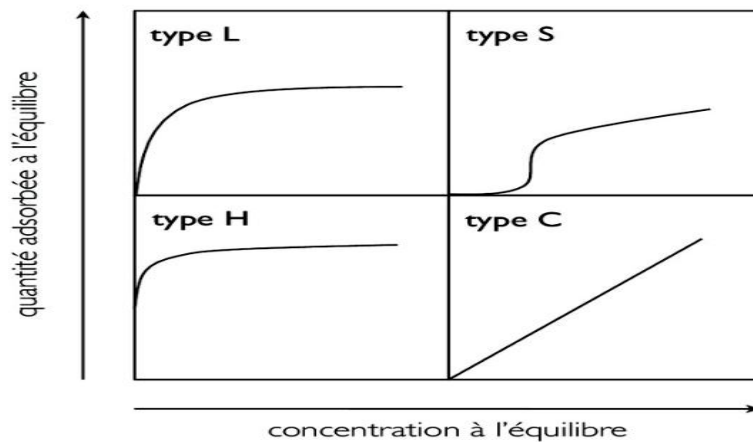


Figure (II. 5): Classification des isothermes selon Giles et al (1974) [29]

II.8.2. Types d'isotherme:

Les données expérimentales sont souvent couronnées par des modèles mathématiques qui doivent représenter mieux les différentes isothermes expérimentales dans l'intervalle de concentration. Ainsi, différents modèles théoriques ont été utilisés pour décrire le processus d'adsorption, les modèles les plus courants et les plus connus sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

II. 8. 2.1. Isotherme de Langmuir :

Sa théorie a été proposée en 1918 [30]. Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre.

C'est un modèle simple et largement utilisé et il est basé sur les hypothèses suivantes [31, 32]

- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [29].
- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former.
- Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L \times C_e}{(1 + K_L \times C_e)} \quad (\text{II. 12})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (mg.g^{-1})

q_{\max} : Quantité maximale adsorbable par unité de masse (mg.g^{-1})

K_L : Constante de Langmuir (l.mg^{-1})

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

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [33]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left(\frac{1}{q_{\max} \times K_L} \right) \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{II. 13})$$

En portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_{\max} \times K_L}$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{\max}$, ce qui permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation, q_{\max} et K_L .

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation, qui est considéré comme indicateur plus fiable de l'adsorption. Il est calculé selon l'équation suivante [34]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (\text{II. 14})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat.

Pour une adsorption favorable, R_L est compris entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$) tandis que $R_L > 1$ représente une adsorption défavorable, et $R_L = 1$ indique une adsorption linéaire. Si $R_L = 0$, le processus d'adsorption est irréversible [35].

II.8.2.2. Isotherme de Freundlich:

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées. Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du

nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré : il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples. Elle s'exprime par [36]:

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{II. 15})$$

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [37]:

$$\text{Ln } q_e = \frac{1}{n} \text{Ln } C_e + \text{Ln } K_f \quad (\text{II. 16})$$

Théoriquement, c'est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } K_f$. L'extrapolation de cette droite pour $C_e=C_0$ donne la capacité maximale d'adsorption ou capacité à saturation.

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

II.9. Les adsorbants:

Un très grand nombre d'études traitent l'utilisation, la classification, l'efficacité et les propriétés des différents adsorbants pour l'élimination des colorants, car ils font partie des principaux facteurs d'influence du processus d'adsorption. En effet, ces dernières années, les recherches se sont concentrées sur l'utilisation d'adsorbants nouveaux, alternatifs, rentables, respectueux de l'environnement et écologiques pour remplacer les adsorbants couramment utilisés comme le charbon actif.

Compte tenu du fait que les processus d'adsorption devant avoir une efficacité d'élimination élevée, même à l'état de traces, il est primordial d'étudier et de développer de nouveaux adsorbants ayant de meilleures propriétés, peu coûteux et facilement accessibles. Ces adsorbants peuvent être obtenus à partir de déchets agricoles ou animaux, ou de sous-produits industriels. Tous les adsorbants, par leur nature intrinsèque, ont des groupes fonctionnels qui jouent un rôle clé dans l'adsorption par conséquent, le type d'adsorbant est un facteur clé dans le processus d'élimination des déchets.

Avec l'augmentation du nombre d'adsorbants utilisés, leur classification et leur triage sont devenus indispensables. Les différents types d'adsorbants peuvent être classés de plusieurs façons. Cependant, la plus courante est énumérée ci-dessous [39]:

- Argile/zéolites et composites;

- Les biosorbants; comprennent outre le chitosane, la cyclodextrine, la biomasse et leurs composites.
- Les déchets solides agricoles; comprennent la sciure, l'écorce et d'autres matériaux tels que la fibre de coton, les résidus de café/thé, la balle de riz, différentes pelures de légumes et de fruits et leurs composites.
- Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (acronyme HDL) appelés aussi argiles anioniques sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents et trivalents. L'électro-neutralité du matériau est assurée par la présence d'anions inter-foliaires, solvatés par des molécules d'eau. Ces matériaux faciles à synthétiser, non toxiques et peu coûteux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés intéressantes d'échange, d'intercalation, de conduction et d'adsorption. Ils sont les plus sollicités pour le traitement des eaux contaminées par des polluants organiques et inorganiques.

Conclusion :

L'adsorption est un processus complexe et important avec des implications significatives dans de nombreux domaines de la science et de l'ingénierie, et sa compréhension approfondie continue de susciter un vif intérêt dans la recherche scientifique et technologique.

Références

- [1]: **L.NAIDJA**, Élimination du colorants orange en solution aqueuse, par voie photocchimique et par adsorption, Constantine: Université de Mentouri, (2010).
- [2]: **S.Laurette** , Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et Nglycosylation. Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de limoge, (2004).
- [3]: **Mecrafi**, adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, thèse de doctorat, Univ Mohamed V, Faculté des sciences Rabat Maroc, (2002) MATE Principaux rejets industriels en France bilan de l'année 1998 février 2000.
- [4] : **S.Arris**, Étude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits, Thèse de Doctorat, Université de Constantine,Algérie, (2004).
- [5]: **I. Ajona, A.Vidal** , Solar Energy 68, 109-120, (2000).
- [6]: **Mr. Nouredine BARKA**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate nature et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté, Thèse : Grade de Docteur ès sciences, UFR : physicochimie des Matériaux à caractères appliqués, Université IBN ZOHR (Faculté des sciences) AGADIR, P (7, 8, 9, 17, 18, 19, 20, 21), (07/07/2008).
- [7]:**M.Manceau , M.A.Marcus, N.Tamura**, Quantitative speciation of heavy metals in soilsand sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49, 341-428, (2002).
- [8]: **M^{elle} BOUAZZA Fayza**, Élimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Mémoire de Magister (Chimie inorganique et Environnement), Université ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN, P 16, 19, 27, 29, (01/2012).
- [9]: **Weber W. J. & Smith J. M**, Simulation and Design models for adsorption processes. Environment Science Technology 21,1040-1050, (1987).
- [10]: **Noll K. E, Gournaris V. & Hou W.S**, Adsorption theory in : Adsorption technologyfor air and water pollution control, Lewis Publishers, (1992).
- [11] : **Errais E**, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, université de Strasbourg, (2011).
- [12]: . **F.Stoeckli, A.Slasli, A.Guillot, D.Hugi-Cleary**, Microporous and Mesoporous Materials 51, 197, (2002).

- [13]: **F.Edeline**, L'épuration physico-chimique, Théorie et technologie des eaux ED .Cebedoc Sprl Liège ,(1998).
- [14]: **W. J. Masschelein**. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed, Cebedoc Sprl, Liège, (1996).
- [15]: **Brevet APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748** du 31 mars 1999.
- [16]: **M^{elle}, BENDOU SAMIRA**, Génie industriel (chimie tannerie), Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, P 33, (12/2009).
- [17]: **J. Jimmy, L. HUMPHRY, E. George**, Procédé de séparation, Technique sélection, Dimensionnement, DUNOD, (2001).
- [18]: **solides,S. B. H. KARIMI**, indian journal of dcience and technologie, (5 mars 2012).
- [19]: **S.B. H. KARIMI**, indian journal of dcience and technologie, (5 mars 2012).
- [20]: **H.Bessaha** , Synthèses, caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydrotalcite a la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie, (2017).
- [21]: **S.Lagergren** , Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, 24, pp.1-39, (1898).
- [22]: **HO Y S, Mckay G**, Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chem. Eng. J., 70, pp.115-154, (1998).
- [23]: **W.J. Weber, J.C. Morris**, «Kinetics of adsorption on carbon solution »J. San. Eng. Div.ASCE,89,451-465, (1999).
- [24]: **S. Brunauer**, « The adsorption of gases and vapors », Oxford Université Press, (1944).
- [25]: International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure and Appl Chem,57,603, (1985).
- [26]: **GUECHI El-Khamssa**, "Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût" Diplome de doctorat, Université Badji Mokhtar- Annaba, (2013).
- [27]: **H.D.BAEHR**, Thermodynamique-Eline Einfuhrung in die Grundlagen und ihre technischen Anwendungen, B. H. Springer, Éd, Berlin, p. 460, (1988).
- [28]: **M.Belmouden**, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences Agadir, (2000).
- [29]: **C. H.Giles, T.H.Macewan , D.Smith**, Journal of Chemical Society, Part XI, 3973-3993, (1960).
- [30]: **W.J.Massechelein** , Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Eddition. CER, Doc Sprliege, (1996).

- [31]: **Derafa G.**, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de magister, université Ferhat Abbas, Sétif-1, (2014).
- [32]: **Arfaoui S., Frini-Srasra N. & Srasra E.**, Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination* 222, 474-481, (2008).
- [33] : **Suzuki T., Ishigaki K. & Ayuzawa N.**, Removal of toxic Pb^{2+} ions by synthetic hydroxylapatites. *Chemical Engineering Communications* 34,143-151, (1985).
- [34] : **Sljivic M., Smiciklas I., Plecas I. & Mitric M.**, The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties on to retention of Cu^{2+} ions. *Chemical Engineering Journal* 148, 80-88, (2009).
- [35] : **Sen Gupta S. & Bhattacharyya K.G.**, Interaction of metal ions with clays : I. A case study with Pb (II). *Applied Clay Science* 30,199-208, (2005).
- [36]: **Freundlich H. M. F, Z.**, *Phys. Chem.*, 57, 385-470, (1906).
- [37]: **J. Inacio, C. Forano, Taviot-Guého, J. P. Besse,** *Microp Mater*,10,67-84, (1997).
- [38]: **Emna E.**, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (21/03/2011).

Chapitre III :
Les Hydroxydes
Doubles Lamellaire

III.1. Introduction:

Les argiles anioniques ou hydrotalcites, également connues sous le nom d'hydroxydes doubles stratifiés (**HDLs**), sont des matériaux peu courants dans la nature mais qui peuvent être préparés facilement et simplement en laboratoire [1].

Ces composés ont suscité un intérêt significatif et ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années en raison de leurs propriétés fascinantes en matière d'échange d'anions, d'adsorption et de porosité. Ces propriétés offrent la possibilité d'intercaler une large gamme d'anions (organiques et inorganiques) et de piéger ou d'immobiliser diverses espèces, ce qui permet à ces matériaux hybrides de posséder une réactivité unique [2].

Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuilles plates composées d'unités octaédriques $M(OH)_6$ contenant des cations divalents et trivalents, et d'intercalaires d'anions hydratés (**figure (III. 1)**) [3].

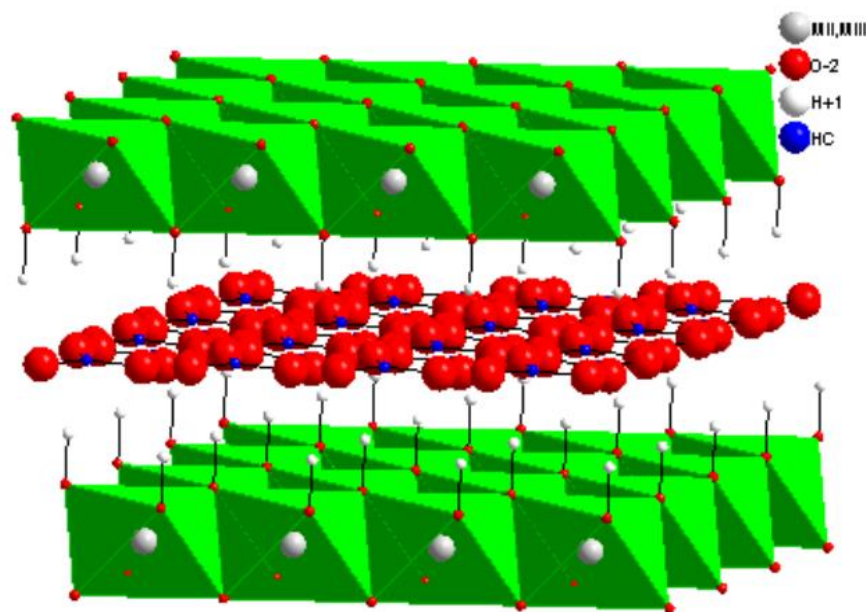


Figure (III. 1): Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire [3].

III.2. Historique:

En 1842, Le minéralogiste Hochstetter a découvert les matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires en Suède [4]. Il se présente dans la nature sous forme de poudre de couleur blanche Nacrée.



Figure (III. 2): Hydrotalcite naturelle [4].

La stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] [\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par le professeur E. Manasse (Professeur de minéralogie à l'université de Florence-Italie) [5] mettant en évidence la présence des ions carbonates dans la structure. En 1935, Feitknecht a été le premier chercheur qui a synthétisé cette substance. Au début, il a préparé de petites quantités d'hydrotalcite, en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base [6]. À partir des années 1960, la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par Allman [7] et Taylor [8] qui montrent que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) sont localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau occupent le domaine inter-lamellaire .

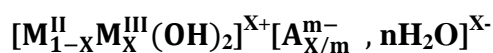
III.3. Structure et composition des HDL:

III.3.1. Structure de base :

Les HDLs sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux divalents et trivalents. La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition $\text{M}(\text{OH})_2$ analogues à ceux de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La présence de métal trivalent conduit à des feuillets chargés positivement où l'électroneutralité est assurée par des espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuille [9]. Les feuillets hydroxylés de composition $\text{M}(\text{OH})_2$ sont constitués des métaux M^{II} ou M^{III} disposés dans un plan médian et de groupements OH^- disposés de façon coplanaire.

Ces derniers constituent les sommets d'octaèdre dont le centre est occupé par l'atome M^{II} ou M^{III} .

La formule générale des HDLs est la suivante [10]:



Avec:

- M^{II} et M^{III} désignent les cations di et trivalents du feuillet.
- A^{m-} désigne l'espèce anionique interfoliaire et qui porte une charge négative égale à m .
- n est le nombre des molécules d'eau dans la distance interfeuillet.
- $X = [M^{III}] / ([M^{II}] + [M^{III}])$ est le taux du métal trivalent.

Pour les matériaux naturels, on trouve X de l'ordre 0,25. Dans les matériaux synthétiques, X prend généralement des valeurs comprises entre 0,20 et 0,33 [11]. Cette formulation fait la structure des phases hydroxydes doubles lamellaires, constituée de deux parties bien distinctes: le feuillet $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{X+}$ et l'interfeuillet $[A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{X-}$.

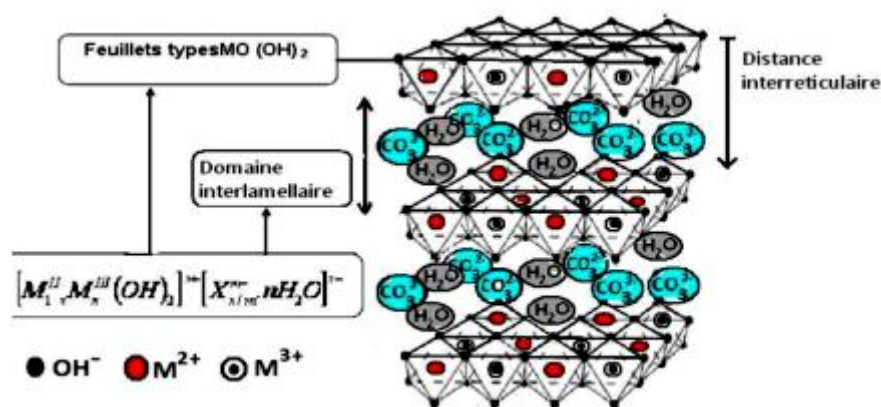


Figure (III. 3): représentation schématique de la structure d'un HDL [12].

III.3.2. Le feuillet: nature de M^{II} et M^{III} :

La grande variété des associations de cations divalents et trivalents pouvant être insérés dans la structure donne un grand nombre de nouveaux matériaux. Les composés les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotaalcite 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:

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

1	2											10	11	12	13	14	15	16	17	18															
1	H											2	He																						
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne										
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57-71	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn		
87	Fr	88	Ra	89-103	Rf	104	Db	105	Sg	106	Bh	107	Hs	108	Mt	109	Ds	110	Rg	111	Cn	112	Nh	113	Fl	114	Mc	115	Lv	116	Ts	117	Og		
89	La	90	Ce	91	Pr	92	Nd	93	Pm	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Mn	102	Sr	103	Yb	104	Lu				
90	Ac	91	Th	92	Pa	93	U	94	Np	95	Pu	96	Am	97	Cm	98	Bk	99	Cf	100	Es	101	Fm	102	Md	103	No	104	Lr						

- Les métaux existant dans les couches HDL publiés dans des brevets
- Les métaux existant dans les couches HDL publiés dans des revues

Figure (III. 4): Les métaux utilisés pour obtenir des hydroxydes doubles en couches synthétiques.

III.3.3. Anions inter lamellaires:

L'espace interfeuillet ou interlamellaire c'est un domaine contiennent des anions échangeable et des molécules d'eau. Diverses espèces anioniques peuvent s'intercaler dans les phases hydroxydes doubles lamellaires synthétiques. Ces anions peuvent être:

- ❖ **Anions simples:** CO_3^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ...
- ❖ **Halocomplexes:** $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...
- ❖ **Cyanocomplexes:** $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...
- ❖ **Oxocomplexes:** $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...
- ❖ **Ligands macrocycliques :** métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- ❖ **Oxométallates:** chromate, vanadate, molybdate...
- ❖ **Hétéropolyoxometalates:** $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- ❖ **Anions organiques ou polymères :** acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonateacrylate et polyacrylate, sulfonate...

III.4. Méthodes de synthèse des HDLs:

Les HDL présentent des propriétés diverses du fait de leurs compositions diverses et des techniques de synthèse. Les propriétés structurales et texturales des HDL sont influencées

par de nombreux paramètres, tels que la nature des cations divalents et trivalents et leurs stœchiométries, l'orientation des groupes hydroxyle, la disposition des anions dans l'espace intercalaire, l'effet du pH et de la température sur la technique de préparation. De nombreuses méthodes sont développées pour la préparation des HDL sont la coprécipitation, l'échange ionique, la reconstruction basée sur le prétendu "effet de mémoire", la synthèse par voie électrochimique, la synthèse sol-gel et le vieillissement en conditions hydrothermales. La méthode de coprécipitation est largement appliquée pour synthétiser les matériaux HDL [9].



Figure (III. 5): Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL [11].

III.4.1. Co-précipitation directe:

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métallique divalent et trivalent pour l'ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau; la solution acide des sels métalliques de la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante; une addition lente des réactifs et généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [13].

III.4.2. Échange anionique:

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des HDLs qui est la réaction d'échange anionique [12]. L'espèce anionique intercalée lors de la synthèse peut être remplacé par une autre sous agitation et sous atmosphère contrôlée. Généralement, ces espèces anioniques sont des ions carbonates, chlorures ou nitrates. Il est à notre que les

échanges se font plus facilement lorsque l'affinité de l'anion à éliminer est plus forte que celle de l'anion à l'origine. Cette affinité diminue dans l'ordre suivant [13]: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$

La réaction d'échange est une réaction topotactique, car permet de conserver la structure des feuillet. Plusieurs facteurs sont à prendre en compte lorsque l'on met en œuvre un échange anionique sont :

- L'affinité pour les anions.
- La charge des feuillet.
- Le pH du milieu.
- La température.
- Le temps de contact

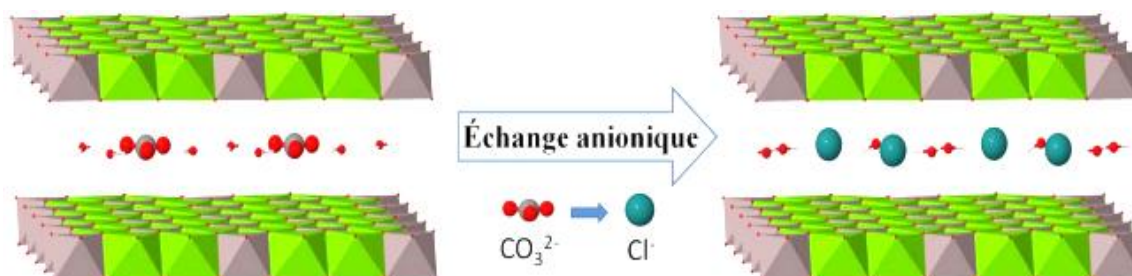


Figure (III. 6): Echange du carbonate (CO_3^{2-}) vers le chlorure (Cl^-) pour un HDL $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$

III.4.3. Reconstruction:

Les HDLs ont la capacité de se "régénérer" après la calcination et la formation d'oxyde mixte, si l'anion est détruit pendant le domaine de température de calcination, il doit être remplacé par un autre anion. C'est ce que l'on appelle souvent "l'effet mémoire" des HDLs. Lorsqu'ils sont remplacés dans une solution contenant l'anion intercalant, sous une atmosphère exempte de CO_2 , ils se recombinent pour former une nouvelle phase HDL. Le défi consiste à trouver les bonnes conditions de calcination [14].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé.

III.5. Méthodes usuelles des caractérisations des HDLs:

III.5.1. Spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est une technique d'analyse qualitative et quantitative, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé (HDL). Elle permet, grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons

chimiques, d'identifier en même temps des fonctions chimiques présentes dans le matériau [14].

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Ces dernières sont visibles via les petites variations de nombre d'onde entre l'anion libre et l'anion dans l'espace interfeuillet. De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique $\nu_3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1} [16].

III.5.2. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}):

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérivé du pH [17].

III.5.3. Diffraction des rayons X:

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation de ces matériaux. Elle permet d'identifier la nature des composés synthétisés et de déterminer leurs caractéristiques structurales avec de précieux renseignements sur le feuillet, et sur l'espace interfeuillet et éventuellement les impuretés associées à ce matériau [18]. Cette technique est basée sur l'interaction d'un faisceau de rayons X incident avec un échantillon ayant une structure cristalline [19].

III.5.4. Analyse thermogravimétrique (ATG):

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer les variations de la masse d'un échantillon pour une température donnée en fonction du temps. La courbe obtenue appelée thermogramme permet de localiser les intervalles de température de déshydratation de l'argile, sa déhydroxylation et les décompositions des espèces intercalées [20].

III.5.5. Microscopie électronique à balayage (MEB):

Le MEB est une technique de la microscopie électronique qui permet de créer des images de la surface d'un échantillon, en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Ce dernier employé pour connaître la morphologie (forme, dimension, arrangement de particule, ...etc.) et la distribution granulométrique des matériaux solides. L'analyse par les rayons X à dispersion d'énergie (EDX), également appelée EDS, est une technique utilisée pour évaluer la composition élémentaire des matériaux.

III.5.6. La surface spécifique (BET) (Brunauer, Emmett et Teller):

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondants aux hypothèses suivantes:

- L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

II.6. Applications des HDLs:

Les hydroxydes doubles lamellaires ont de nombreuses applications presque dans tous les domaines telles que les applications médicales, pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, ou en adsorption, et en industrie en tant que retardateurs de flamme et stabilisateurs de PVC sans oublier les applications chimiques comme la photochimie, l'électrochimie et notamment la catalyse hétérogène.

II.6.1. Application en catalyse:

Des phases hydroxydes doubles lamellaires sont utilisées dans le domaine de la catalyse, en raison de leurs structures. Ils présentent plusieurs propriétés importantes après leur traitement thermique telles que la formation des oxydes de métaux mixtes homogènes avec une taille cristalline très petite qui conduit à une surface spécifique élevée, la stabilité thermique, l'effet mémoire ainsi la basicité de la phase décomposée. Ces matériaux jouent donc un rôle important en tant que catalyseurs dans plusieurs réactions organiques telles que la condensation aldolique, la polymérisation, la déshydrogénation des alcènes, ...etc. [21].

En catalyse redox, ils s'impliquent dans le reformage des hydrocarbures (naphta, CH₄), l'hydrogénation du nitrobenzène, la synthèse de méthanol, les réactions d'oxydation, la production du méthane ainsi que la réaction du Fischer–Tropsch [22].

En outre, les HDL peuvent être utilisées comme photo catalyseurs pour l'élimination et la réduction des polluants surtout dans les traitements des eaux usées contenant des colorants et des produits organiques toxiques [22].

II.6.2. Application dans le domaine médical:

Les propriétés « antiacides » des HDLs ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permet également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [23].

Ces mêmes propriétés sont exploitées pour le relargage contrôlé de substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de la basicité des HDLs. Le milieu interfoliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité. Le relargage s'effectue ensuite par échange anionique. La vitesse d'échange est dépendante de la stoechiométrie du feuillet ainsi que de l'interaction anion-feuillet [24].

II.6.3. 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 HDLs font aussi partie de la composition de résines de modelage. Ils empêchent la décoloration par immobilisation des agents colorants. Finalement, un aspect des HDLs 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 HDLs, 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 [25].

II.6.4. Échangeurs anioniques et adsorbants:

Les applications de HDL dans les processus d'adsorption et d'échange d'ions sont également importantes pour éliminer les espèces chargées négativement. Les HDL peuvent absorber les espèces anioniques de la solution par trois mécanismes différents : par adsorption de surface, par échange d'anions intercouche ou par la reconstruction d'un précurseur de HDL calciné souvent appelé par le terme d'effet mémoire [26]. Ils sont également utilisées comme adsorbants pour la décontamination des eaux usées chargées d'éléments radioactifs.

Tableau II.1 Les domaines d'applications connus pour les HDLs [27]

Catalyseurs	- Hydrogénation - Polymérisation - Formation de CH ₄
Industrie	- Tamis moléculaire - Echangeurs d'ions
Absorbants	- Stabilisateur PVC - Piégeur d'halogène
Médecine	- Antiacide - Antipeptine
Supports de catalyse	- Ziegler-Natta - Complexes - NO _x

Conclusion :

Les HDL font partie des argiles minérales du fait de leurs propriétés physiques et chimiques. Leur structure en feuillets, leurs compositions chimiques variées (en raison de la substitution variable des cations métalliques), la densité de charge variable des couches, les propriétés d'échange d'ions, l'espace interlamellaire réactif, ainsi que leurs propriétés rhéologiques et colloïdales en font des matériaux particulièrement intéressants. Les HDL présentent l'avantage d'être facilement préparés en laboratoire, par des procédés chimiques doux et économiquement viables, en termes de pression, température et pH. En ajustant finement les paramètres de synthèse, il est possible d'obtenir une grande variété de compositions chimiques impliquant divers cations métalliques et anions interlamellaire. Ils présentent un grand nombre de propriétés en raison de leurs compositions et leurs méthodes de synthèse variées ce qui leur confère un intérêt potentiel dans divers domaines d'applications, notamment dans l'adsorption, la catalyse, la médecine, la pharmacie, le stockage d'énergie et la protection de l'environnement. Les recherches sur les HDL sont en pleine expansion, révélant continuellement de nouvelles applications prometteuses.

Références

- [1]: **S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, J. Mater. Chem**, 8 (6),1329-1331, (1998).
- [2]: **M.Lakrainsi , A.Legrouri , A.Barroug , A.De Roy , J.P.J.Besse** , Master. Chem, Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium- chloride layered double hydroxide,10pp.1007-1011, (2000).
- [3]: **E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse**, Clays and Clay miner, Vol 45 N° 1, 92-98, (1997).
- [4]: **C.J.Hochstetter.Prakt.Chem**, Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien, 27, pp.375-378, (1842).
- [5]: **E.Manasse** , Rocce eritree e di aden della collezione Issel, Atti. Soc. Toscana SC. Nat. Proc. Verb., 24, pp.92, (1915).
- [6]: **H.Besson , S.Caillere , S.Henin . Bull**, Groupe français. Argile XXVI, pp.79-89, (1973).
- [7]: **R.Allmann** , The crystal structure of pyroaurite, Acta Cryst. B, 24, pp.972-977, (1968).
- [8]: **H.F.W.Taylor** , Crystal structures of some double hydroxide minerals, Miner Mag.39, pp.377, (1973).
- [9]: **A.De roy** , Lamellar double hydroxydes, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 311, pp.173-193, (1998).
- [10]: **B.Houri , A.Legrouri , A.Barroug , C.Forano , C.P.Besse** , Removal of chromate ions from water by anionic clays, J. Chim. phys., 96, pp.455– 463, (1999).
- [11]: **F.Millange , R.I.Walton , L.Lei , D.O'Hare** , Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the layered double hydroxide $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Chem. Mater., 12 (2000) pp.1990-1994, (2000).
- [12]: **A.De Roy , C.Forano , K.El Malki , J.P.Besse , M.L.Occelli , H.E. Robson Editions**, Expanded clays and other microporous solids, Van Nostrand Reinhold, New York, 2 (1992).
- [13]: **Q.Tao , Y.Zhang , X.Zhang , P.Yuan , H.He** , State Chemistry, 179 ,708-715, (2006).
- [14]: **S.Nedjaré**, Carlino, Solid State Ionics, 98 – 73, (1997).

- [15]: **A.K.Kushwaha , N.Gupta , M.C.Chattopadhyaya** , Removal of cationic méthylène Blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste Materials of Daucus carota. Journal of Saudi Chemical Society ,18, 200–207, (2014).
- [16]: **S.Fina , H.C.L.Abbenhuis** , Polypropylene metal functionalised POSS nanocomposites: A study by thermogravimetric analysis. Polymer Degradation and Stability, 91,1064-1070, (2006).
- [17]: **Y.Jin ,K.H.Row** , Adsorption isotherm of ibuprofen on molecular imprinted polymer. Korean Journal of Chemical Engineering, 22,264 -267, (2005).
- [18]: **PHILIPPE GALEZ**, cour « diffraction des rayons X par la matière ordonnée » mesures physiques Annecy, (2001).
- [19]: **PEIRRE GRAVEREAU**, cour « Introduction a la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres» Université Bordeaux 1, (2012).
- [20]: **B. Laurent**, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, (1997).
- [21]: **D.Tichit, D.Lutic, B.Coq, R.Durand, R.Teissier**, The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts, J. Catal., 219, pp.167-175, (2003).
- [22]: **S.Akir , A.Barras , Y.Coffinier , M.Bououdina , R.Boukherroub, A.D.Omrani** , Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of rhodamine B. Ceram. Int., 42, pp.10259–10265, (2016).
- [23]: **A.Ookubo, K. Ooi, and H. Hayashi**, Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate. Journal of Pharmaceutical Sciences,81(11), p. 1139-1140, (1992).
- [24]: **J.H.Choy et al**, Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors.Angewandte Chemie International Edition,39(22), p. 4041-4045, (2000).
- [25]: **FRANTIŠEK KOVANDA** « layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in preparation of ldh/polymer nanocomposites » Acta Geodyn. Geomater., Vol. 6, (2009).
- [26]: **REMI WACHE** « formulation et caractérisation de polyéthylène chargés avec argile » thèse de doctorat, Université de BRETAGNE OCCIDENTALE, (2004).

[27] : **A. Vaccari**, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, Cata.

Chapitre IV :
Matériels et
méthodes

IV.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé, les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du colorant utilisé.

IV.2. Produits utilisés :

Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau distillée.

Tableau (IV.1) : Réactifs utilisés et leurs propriétés

Produits	Propriétés	Fournisseurs
Acide chlorhydrique : HCl	Densité : 1,19 Pureté : 36% Masse molaire : 36,5 g/mol	BIOCHEM Chemopharma
La Soude : NaOH	Pureté : 99% Masse molaire : 40 g/mol	SIGMA-ALDRICH
Acétone : CH₃COCH₃	Densité : 0,791 Pureté : 99,5% Masse molaire : 58,08g/mol	BIOCHEM Chemopharma
Chlorure de Sodium : NaCl	Pureté : 99,99% Masse molaire : 58,44g/mol	SPECILAB
Acide sulfurique : H₂SO₄	Densité : 1,84 Pureté : 95% Masse molaire : 98,078g/mol	Honeywell chemicals
Chlorure de fer : FeCl₃	Masse molaire : 162,204 g/mol	BIOCHEM Chemopharma
Chlorure d'aluminium: AlCl₃ 6H₂O	Pureté : 99% Masse molaire : 241,43 g/mol	BIOCHEM Chemopharma
Carbonate de sodium : Na₂CO₃	Pureté : 99% Masse molaire : 105,98 g/mol	BIOCHEM Chemopharma

❖ Bleu de méthylène (BM)

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique dénommé selon l'indice de couleur C.I. bleu basique 9, de numéro 52015. Il fait partie de la famille des colorant Xanthines. C'est le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires, entraîner des cas d'anémie après une adsorption prolongée. Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau (IV. 2) : Quelques caractéristiques du bleu de méthylène

Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Masse molaire (g/mol)	319,85
λ_{max} (nm)	664
Famille	Colorant cationique
pH	5,9
Odeur	Inodore
Couleur	Bleu foncé
Stockage	Conserver entre +2°C et 30°C

**Figure (IV.1) :** Structure chimique de la molécule du colorant

Bleu de Méthylène (BM)

IV.3. Préparation des solutions :**IV.3.1. Préparation de la solution mère de bleu de méthylène à 1000ppm :**

Une solution mère de bleu de méthylène est préparée en dissolvant 0,5g du colorant en poudre dans 500mL d'eau distillée pour avoir une concentration de 1000mg/L.

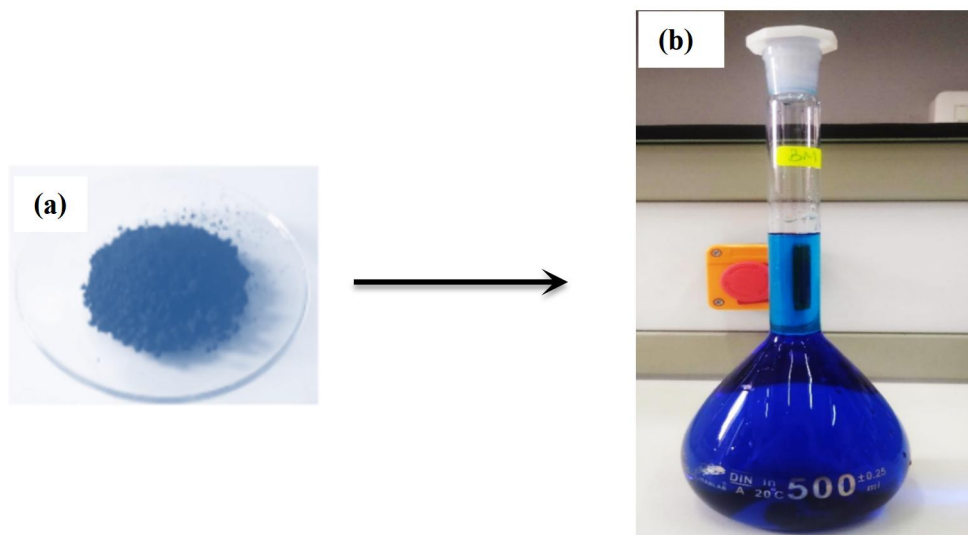


Figure (IV.2) : Bleu de Méthylène la poudre (a) et en solution (b)

IV.3.2. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage :

Les gammes d'étalonnage (0,2-4,2ppm) sont préparées à partir de solution mère (1000ppm). La solution standard du métal utilisé est le bleu de méthylène de formule chimique $C_{16}H_{18}N_3SCl$.

Nous avons calculé les volumes à prélever de la solution mère suivant la loi de la dilution :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (IV.1)$$

C_1 : La concentration de la solution mère (ppm).

V_1 : Le volume prélevé de la solution mère (ml).

C_2 : La concentration de la solution étalon (ppm).

V_2 : Le volume de la solution étalon (ml).

Il est nécessaire de vérifier régulièrement les courbes d'étalonnage en effectuant de nouvelles mesures avec les solutions étalons.



Figure (IV. 3) : Les Solutions obtenu pour la courbe d'étalonnage

IV.3.3. Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage sert à déterminer les concentrations résiduelles en colorant, pour cela on a préparé par dilution plusieurs solutions filles à partir de la solution mère pour couvrir un domaine de concentration variant de 0,2 mg/l jusqu'à 4,2 mg/l puis on a mesuré les absorbances correspondantes en utilisant un spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde du maximum d'absorption de BM ($\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$).

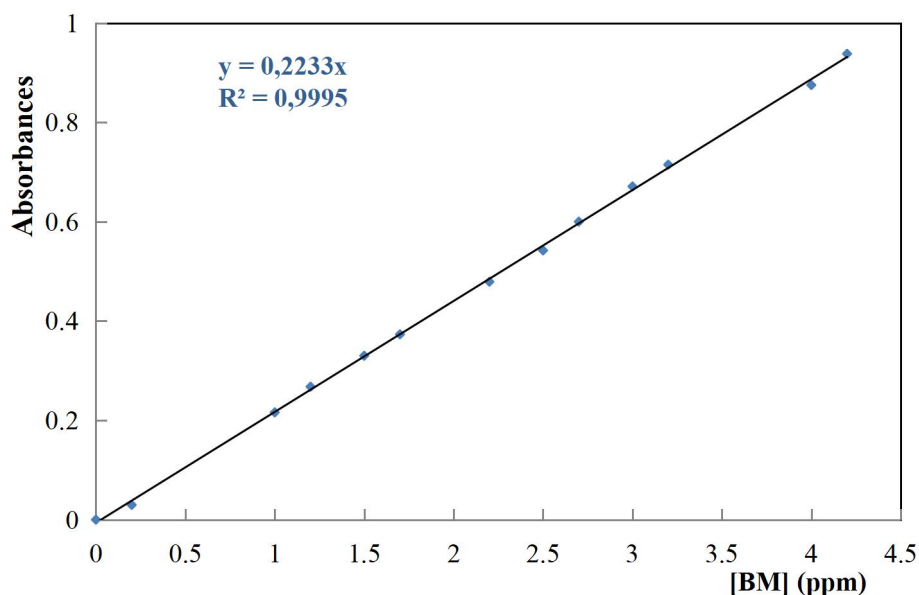


Figure (IV. 4) : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

IV.4. Appareillage analytique :

IV.4.1.pH mètre :

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH mètre à microprocesseur de type HANNA pH 211. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH=4, pH=7 et pH=10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs, pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorure d'hydrogène (HCl) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basique.



Figure (IV. 5) : Le pH -mètre

IV.4.2. Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie d'onde UV-Visible consiste à envoyer un rayon lumineux d'une longueur d'onde donnée au travers d'un échantillon et de déterminer la diminution d'intensité du rayon à l'aide d'un détecteur.

Cette diminution d'intensité indique que l'échantillon absorbe cette longueur d'onde. Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule dépend de la longueur d'onde considérée ; la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est généralement celle pour laquelle le coefficient d'extinction est le plus élevé, ainsi la sensibilité de la méthode est maximale. Les avantages de cette méthode sont sa facilité et sa rapidité d'utilisation.

L'évolution de la concentration du BM est suivie par spectrophotométrie de marque « Thermo » dans le domaine UV-Visible en appliquant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon . l . C \quad (\text{IV. 2})$$

Avec :

A : Absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ_{\max} ;

I₀ : Intensité du rayon incident ;

I : Intensité du rayon transmise ;

ϵ : Coefficient d'absorption molaire (l/mol.cm) à la longueur d'onde λ_{\max} ;

l : Epaisseur de la cuve (cm) ;

C : Concentration de l'espèce absorbante ;



Figure (IV.6) : Spectrophotomètre UV-visible Thermo

IV.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR) :

La spectroscopie d'absorption infrarouge est considérée comme une méthode analytique très puissante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques de façon non ambiguë pour tous les composés chimiques et organiques, quelque soit leur état (solide, liquide ou gaz.....), sauf les atomes diatomiques symétriques et quantifier les différents composés présents dans l'atmosphère.

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de modèle << SHIMADZU de type DR-800Z>>. Pour procéder à l'analyse de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode de pastillage avec de bromure de potassium (KBr) fabriqué en respectant les proportions suivantes : 71% de KBr et 29% de matériau finement broyé.

Pastillage avec le bromure de potassium est la technique la plus utilisée pour les solides, sont avantages consiste dans le fait que le bromure de potassium n'induit pas bande IR additionnelles. Elle consiste à mélanger intimement la substance solide avec une quantité de bromure de potassium, dans un mortier et finalement comprimé dans une presse hydraulique sous vide. Le matériau se transforme sous un flux froid à une pastille, cette pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.



Figure (IV. 7) : Photo Spectrophotomètre IRTF Schimadzu de type DR-800Z.

IV. 5. Méthodes de synthèse des matériaux :

IV.5.1. Condition de la synthèse :

La préparation de la phase Fe-Al est réalisé en respectant les paramètres suivants :

- Les rapports molaires : $R = \frac{Fe}{Al} = 2$
- Le pH de la solution est toujours ajusté à 12.
- La température ambiante est celle du laboratoire.
- L'agitation vigoureuse est continue.
- Une maturation à 60°C est effectuée pendant 24 heures

IV.6. Adsorption de bleu de méthylène :

L'adsorption de bleu de méthylène à partir d'une solution aqueuse a été réalisée dans des erlenmeyers de 100 ml. Un volume bien déterminé de la solution de BM (50 ml) a été mis

en contact avec une quantité pesée sur une balance analytique (m) de l'adsorbant, pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH initial, temps d'agitation, masse de l'adsorbant, ... etc. A la fin de l'adsorption, les deux phases, liquide et solide, ont été séparées par une simple filtration sous vide. La concentration résiduelle de la solution de bleu de méthylène est suivie par la spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde maximale de 664 nm, après établissement d'une courbe d'étalonnage.

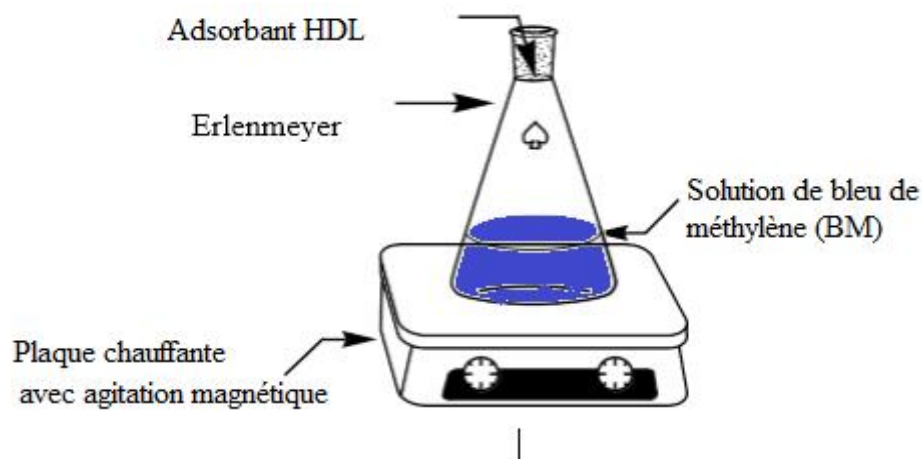


Figure (IV. 8) : Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption

IV.6.1. Détermination de la quantité adsorbée à l'instant t (q_t) :

Un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité de colorant fixée. La quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à un temps quelconque ou à l'équilibre a été calculée par la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (\text{IV.3})$$

Où les paramètres suivants représentent :

q_t : Quantité de colorant fixée par unité de masse à l'instant t.

C_0 : Concentration initiale en colorant (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle du colorant à l'instant t en solution (mg/L).

V : Volume de la solution

IV.6.2. Détermination de rendement d'adsorption :

Le pourcentage de la réaction d'adsorption est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse. Il est déterminé par la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV. 4})$$

Chapitre V :
Résultats et
discussions

V.1. Introduction :

Les objectifs fondamentaux de cette partie sont d'étudier les caractéristiques des phases HDL synthétisées à savoir le point de charge zéro et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), puis nous nous intéresserons à leur efficacité pour l'adsorption vis-à-vis des colorants. Nous avons choisi le bleu de méthylène (BM), un colorant cationique, comme modèle de polluant organique afin d'évaluer et de comparer les matériaux adsorbants préparés. Plusieurs paramètres ont été étudiés tels que le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration de BM, la température de la solution. Nous présentons les résultats issus de l'étude menée expérimentalement ainsi que leurs discussions.

V.2. Caractérisation physique-chimique des hydroxydes doubles lamellaires :

V.2.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

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

Dans cette étude, les analyses infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque Shimadzu de type DR-800Z, sur une gamme de 400 à 4000 Cm^{-1} avec une résolution de 4 Cm^{-1} .

L'analyse se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé au bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille. Le spectre infrarouge de matériau synthétisé est représenté sur la figure (V. 1) .

Les spectres infrarouge (figure (V. 1)) montrent une distribution des pics similaire pour les trois matériaux synthétisés. Ces spectres infrarouges montrent principalement les vibrations des groupes fonctionnels des supports eux-mêmes (oxydes, hydroxydes, groupes -OH) et peuvent varier légèrement en fonction de la composition précise et de la structure cristalline des matériaux

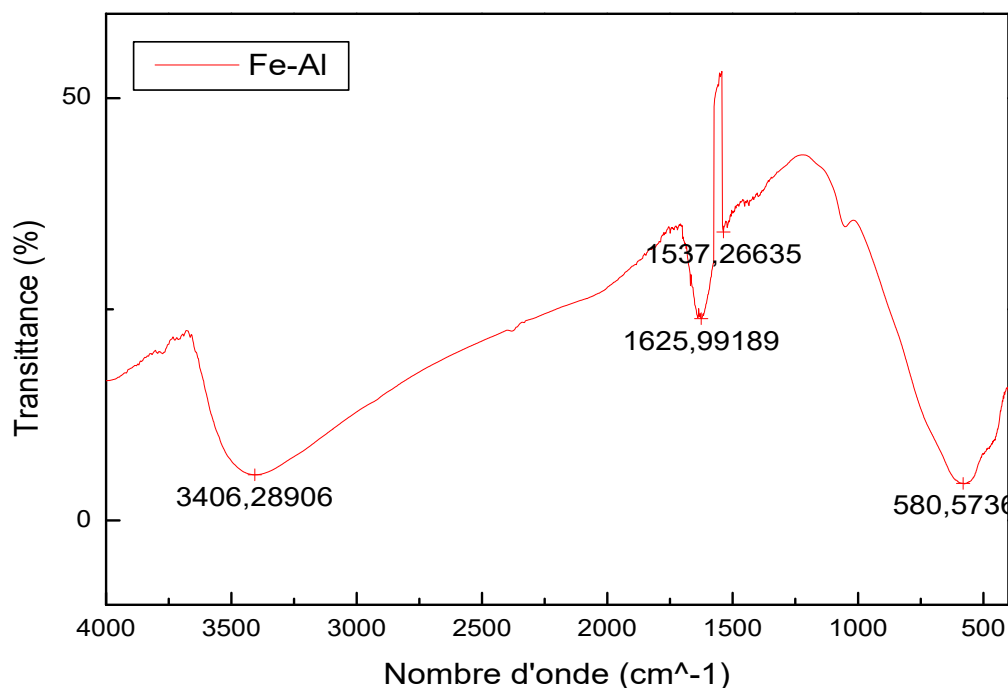


Figure (V. 1) : Spectres infrarouge de Fe-Al-HDLs synthétisé

Le spectre de la phase Fe-Al (figure (V.1)) montre une bande de 3406 cm⁻¹ attribuée aux vibrations de valence des groupements OH⁻ (ν (OH), stretching) existant dans la couche brucite (hydroxydes métalliques) et les molécules d'eau dans l'espace interfeuillet. Un pic correspondant à C=C ou C=N a été observé à 1626 cm⁻¹. Le pic observé à 1537 cm⁻¹ est attribué à C-O des groupements carbonyles, pour les spectres (<1000 cm⁻¹) indique la présence d'anion de carbonate CO₃⁻ dans le domaine inter-foliaire.

Notons que sur la majorité des spectres infrarouge, la bande des ions carbonate est souvent présente, à une intensité moindre, en raison d'une pollution des phases et à la présence d'ions carbonate adsorbés. En effet, les oxydes mixtes produits lors de la calcination sont très réactifs et captent rapidement les anions carbonate de l'air, il est donc souvent difficile d'obtenir des phases intercalées pures par la méthode de calcination-reconstruction, même en prenant les précautions nécessaires.

Les bandes dans la région de basse fréquence (700-400 cm⁻¹) sont attribuées aux vibrations des oxydes métalliques O-M et O-M-O (M = Fe ou Al).

V.2.2. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) :

Le pH du point de charge nulle, notée pH_{pzc}, correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du biomatériau est nulle. Pour déterminer le pH_{pzc}, la méthode de la première bissectrice a été utilisée. Cette méthode consiste à préparer des solutions de chlorure de sodium (NaCl) 1M à des pH de 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 et 10. Les valeurs des pH ont été ajustées avec un pH-mètre en utilisant des solutions de NaOH et de HCl. 1 g d'adsorbant a été mis en contact avec 50 mL de chaque solution par échantillon. Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 24 h. Ensuite, la suspension a été filtrée à travers un papier filtre et le pH du filtrat a été mesuré pour chaque mélange. Ainsi, on trace la courbe pH_f = f (pH_i).

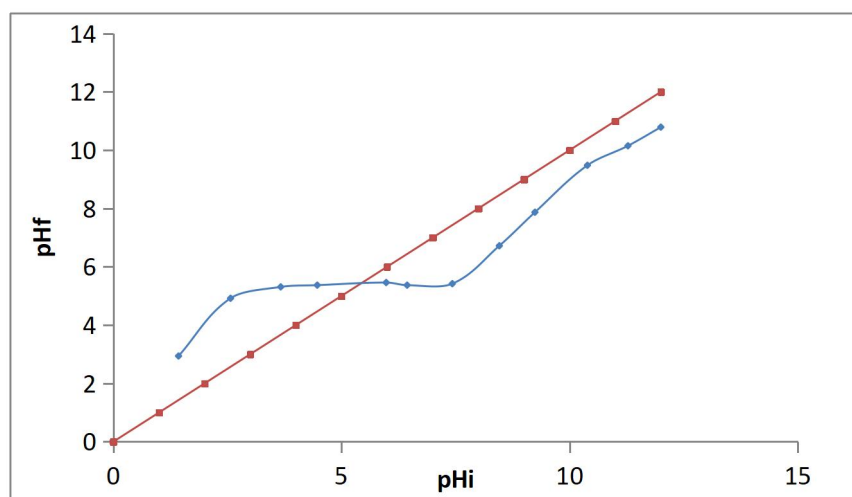


Figure (V.2) : Le pH_{pzc} de Fe-Al-HDL préparés

D'après analyse la courbe, nous pouvons estimer que le point zéro charge des HDLs est égal à 5,98. On peut dire que pour les valeurs de pH < pH_{PZC}, l'HDLs est attracteur d'adsorbat chargé négativement et pour les pH > pH_{PZC} l'HDL est attracteur d'adsorbat chargé positivement

V.3. Étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du BM :

Cette étude consiste à établir des cinétiques d'adsorption d'un colorant cationique le bleu de méthylène par les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés. Plusieurs paramètres caractérisant le milieu, l'adsorbant ou l'adsorbat peuvent contrôler ces cinétiques. A cet effet, divers tests ont été effectués pour permettre d'évaluer le taux et la capacité de rétention du métal sur le support considéré en fonction de : la concentration initiale du polluant, la quantité

d'adsorbant, la vitesse d'agitation, le temps de contact adsorbant-adsorbat, le pH initial, la température et la vitesse d'agitation.....etc.

V.3.1. L'influence de pH sur l'adsorption :

D'une façon générale, le pH est une variable importante, qui commande l'adsorption aux interfaces solution-adsorbant, sa valeur optimum pour la fixation du colorant dépend à la fois de la charge de surface de l'adsorbant et de la structure du colorant étudié.

L'influence de pH sur la capacité d'adsorption des hydroxydes doubles lamellaire est réalisée en utilisant des solutions 50 ml de bleu de méthylène et une concentration initial de 10 mg/l à des différentes valeurs de pH : 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 et 9 avec 0,1 g de l'adsorbant à une température ambiante (22°C) agitée à 300 tours/minutes pendant 3heurs. L'ajustement du pH a été effectué en ajoutant du NaOH à 0,1M et HCl à 0,1M. Ensuite, les échantillons obtenus sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible. Les résultats de cet effet son représenté par la figure suivante :

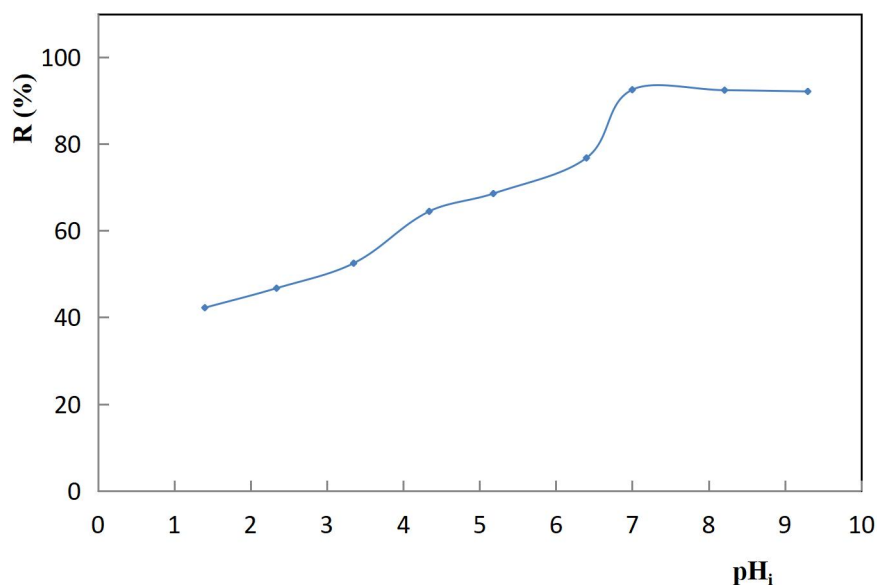


Figure (V. 3) : Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH initial

Avec : $m=0,1$ g, $[BM]=10$ ppm ; $w=300$ tr/min ; $t=180$ min ; $T=22^{\circ}C$

V.3.2. Influence du temps de contact :

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature.

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

L'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination de BM par la matrice Fe-Al-HDL a été étudié dans un intervalle de temps allant de 0 à 120 min pour différents pH de la solution aqueuse (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9).

Les résultats obtenus et présentés par la figure (V. 4) indiquent que le rendement d'adsorption du bleu de méthylène augmente avec le temps de contact et avec le pH initial de la phase aqueuse.

Le profil des graphes montrent que le processus d'adsorption du colorant par l'HDL synthétisé se réalise en deux étapes quel que soit le pH initial de la solution.

- Une première étape qui dure environ 30min, le rendement d'adsorption augmente très rapidement avec le temps de contact.
- La deuxième étape, l'évolution de l'élimination de BM par l'adsorbant est de plus en plus lente jusqu'à atteindre la valeur du rendement à l'équilibre qui est, pour des $pH_i \geq 7$ de la solution, de 92 %. Les temps d'équilibre sont atteints après un temps de contact d'environ 60 min.

L'étape rapide est due à la grande disponibilité des sites d'adsorption présents à la surface des particules adsorbantes, et au fur et à mesure de l'occupation de ces sites par l'adsorbat, le processus d'adsorption devient moins efficace et plus lent.

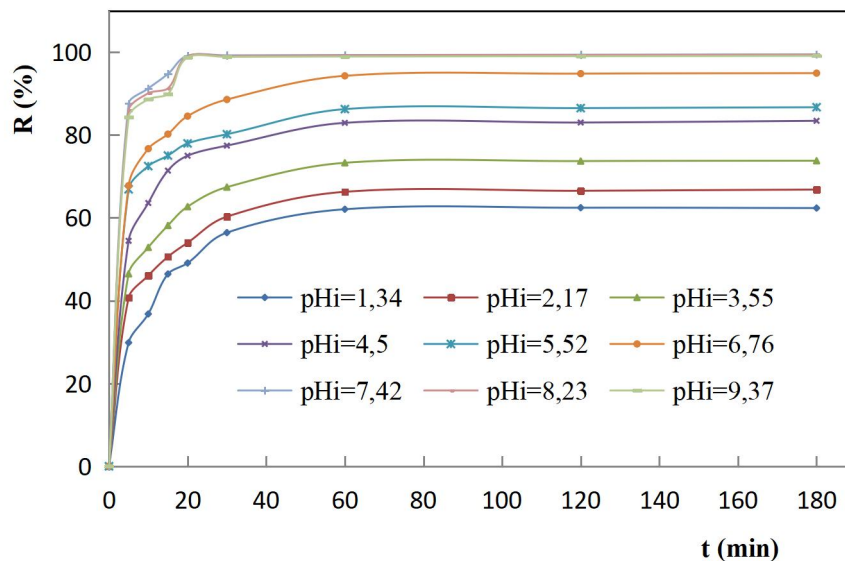


Figure (V. 4) : Evolution du rendement d'adsorption du BM par la matrice Fe-Al en fonction du temps de contact à différents pH_i de la phase aqueuse.

Avec : $[BM]=10\text{ppm}$, $W=300\text{ tr/min}$, $T=22^\circ\text{C}$ et $m=0,1\text{g}$

V.3.3. Influence de la concentration initiale :

Le processus d'adsorption est fortement influencé par la concentration initiale de l'adsorbat. Pour montrer l'effet de la concentration initiale de BM sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations (5, 10, 20, 30, 60, 80 et 100 ppm). Ainsi, des suspensions de 50 ml sont mises en contact avec une masse connue de Fe-Al sous une agitation de 300 tr/min pendant 120 min à une température de 22°C . Les résultats trouvés sont illustrés dans les figures (V. 5) et (V. 6).

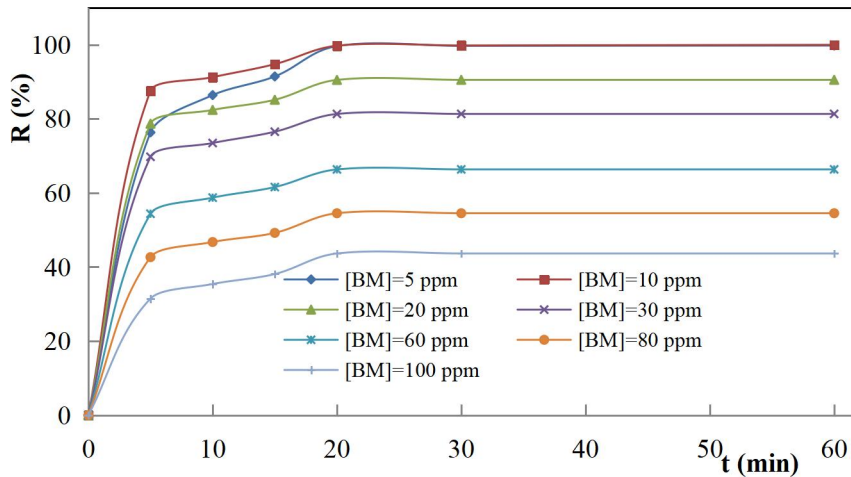


Figure (V. 5) : Variation du taux d'adsorption de BM en fonction du temps à différentes concentrations du colorant. Avec : $\text{pH}_i = 7$; $w = 300 \text{tr/min}$; $T = 22^\circ\text{C}$ et $m = 0,1 \text{g}$

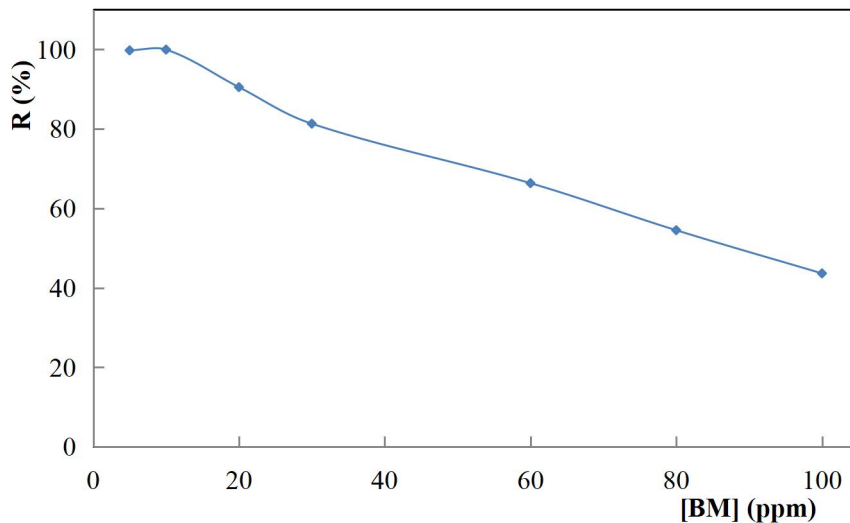


Figure (V.6) : Effet de la concentration initiale sur l'élimination de bleu de méthylène par Fe-Al

Comme le montre ces figures, le rendement d'élimination de bleu de méthylène en solution par Fe-Al diminue avec l'augmentation de la concentration de BM dans la solution. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les cations du colorant dans la solution sont élevés, et donc tous les cations peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de BM adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.

Cependant, tous les adsorbants ont un nombre limité de sites d'adsorption, qui deviennent saturés à une certaine concentration initiale.

V.3.4. L'influence de masse sur l'adsorption :

La dose de l'adsorbant est un paramètre crucial qui influence les performances d'adsorption. Dans cette étude, des volumes de 50 ml d'une solution contenant 10 ppm de BM à un pH ajustée, sont mélangés avec différents masses d'adsorbants allant de 0,025 à 0,4 g. Les mélanges sont ensuite agités à 300 tours par minutes pendant une durée maximale de 3 heures. Les résultats de ces expériences sont illustrés dans les figures suivantes :

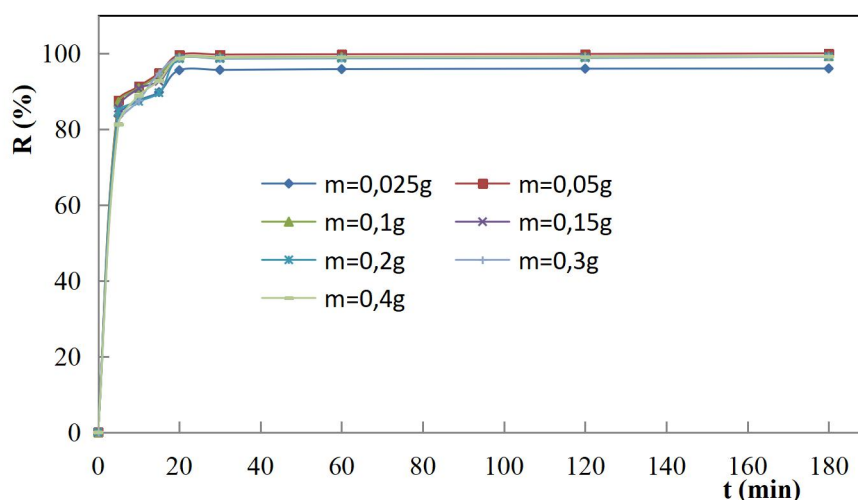


Figure (V. 7) : Variation du rendement d'adsorption de BM en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant. Avec : $\text{pH}_i = 7$; $w = 300 \text{tr/min}$; $T = 22^\circ\text{C}$ et $[\text{BM}] = 10 \text{ppm}$

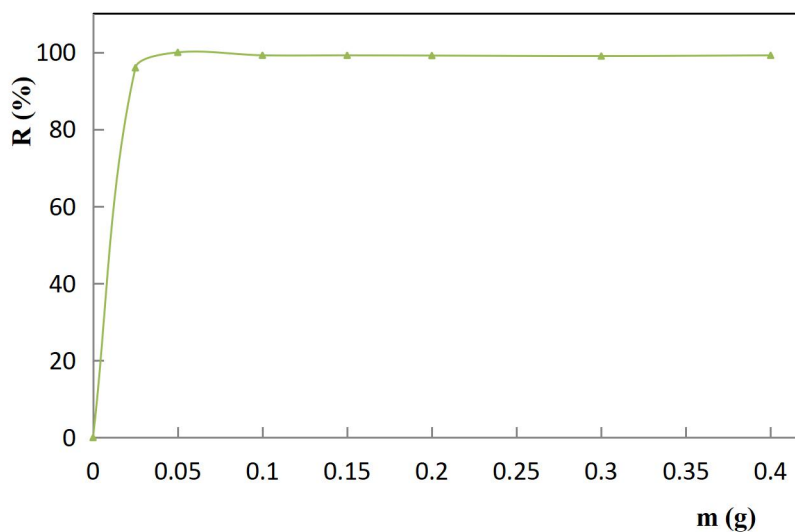


Figure (V. 8) : Effet de la masse de la matrice Fe-Al sur le rendement d'élimination du colorant

Les résultats obtenus indiquent que l'augmentation de la masse de l'adsorbant influe positivement sur le rendement d'élimination du bleu de méthylène par l'adsorbant étudié. Le rendement augmente progressivement avec la masse de l'adsorbant jusqu'à atteindre la valeur à l'équilibre obtenue à partir de 0,1 g (99%). Ceci est attribué principalement à l'augmentation de la surface adsorbante disponible et donc à des sites actifs présents à la surface des grains des poudres.

V.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le processus d'adsorption est un transfert de masse de la phase liquide ou gaz vers un solide. D'une manière générale, ce transfert se fait en un temps court sauf dans certains cas probablement à cause de la taille des molécules du soluté. La vitesse de ce transfert peut être exprimée par des modèles cinétiques.

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de Bleu de méthylène sur le support étudiée, nous avons analysées les données cinétiques sur la base de trois modèles cinétique à savoir : le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre, le modèle de la diffusion intra- particulaire.

V.4.1. Pseudo-premier ordre :

Afin de déterminer K_1 et q_e nous avons tracé la variation $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, où, q_e et q_t sont respectivement la quantité du colorant fixée en mg/g à l'équilibre et à l'instant t et K_1 (min^{-1}), représente la constante de vitesse pour une adsorption d'ordre 1. Les droites obtenues sont représentées sur la figure (V. 9)

Selon la répartition des différents points, le modèle cinétique pseudo-premier ordre ne parait pas être applicable.

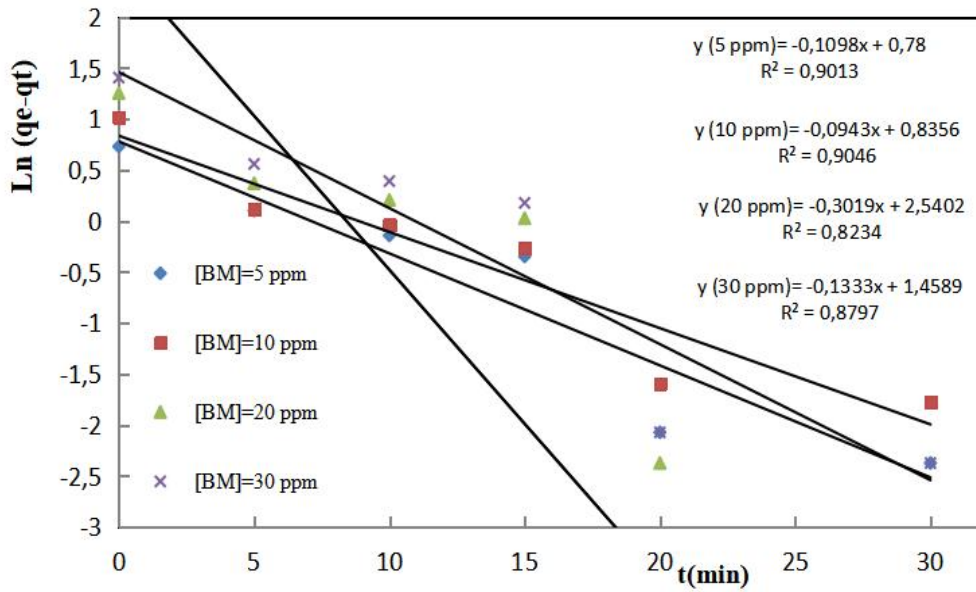


Figure (V. 9) : Modélisation des cinétiques d'adsorption de BM par Fe-Al-HDL à l'aide du modèle de pseudo-premier ordre à différentes concentrations initiales.

V.4.2. Pseudo-seconde ordre :

D'après la linéarisation de l'équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre on peut calculer la constante de vitesse K_2 en traçant t/q_t en fonction de temps (t).

Les droites obtenues sont représentées sur la figure suivante :

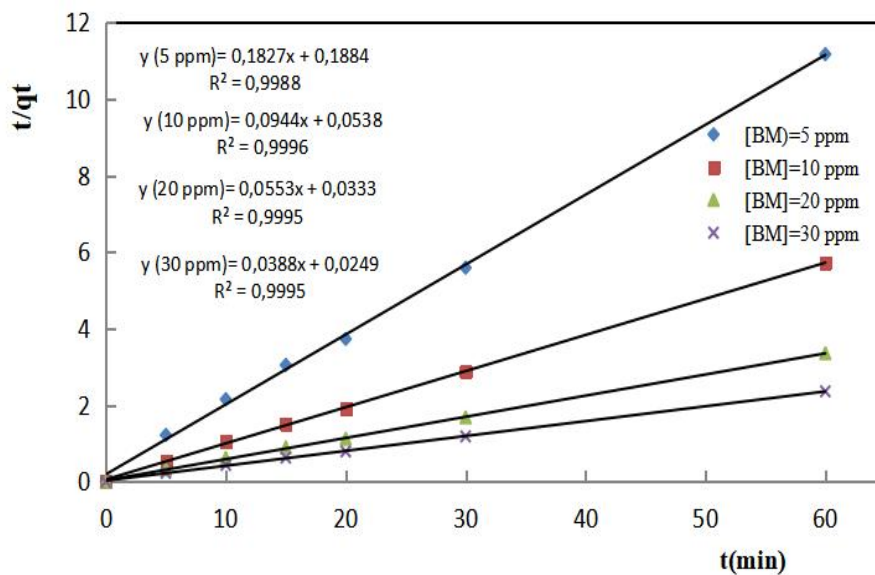


Figure (V. 10) : Modélisation d'adsorption du BM par les Fe-Al à l'aide du modèle de pseudo second ordre à différentes concentrations initiales

Tableau (V. 1) : Valeurs des paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'élimination de colorant BM par Fe-Al pour les différentes concentrations :

Concentration BM	Modèles					
	Pseudo-premier ordre			Pseudo-seconde ordre		
	K_1 (min^{-1})	q_e	R^2	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	q_e	R^2
5ppm	0,1098	2,1814	0,9013	3,631	1,2092	0,9988
10ppm	0,0943	2,3061	0,9046	0,1656	10,5932	0,9996
20ppm	0,3019	12,6822	0,8234	0,0918	18,0832	0,9995
30ppm	0,1333	4,3012	0,8797	0,0604	25,7732	0,9995

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau (V. 1), nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo second ordre. Avec ces résultats, on déduit que le modèle de pseudo deuxième ordre est le modèle qui décrit mieux le processus d'adsorption du BM sur Fe-Al.

V.4.3. Diffusion intra-particulaire :

Le modèle de la diffusion intra-particulaire est basé sur la théorie de Weber et Morris. Dans le but de déterminer le coefficient de diffusion pour les réactions adsorbant-adsorbât et afin de savoir si les adsorptions sont contrôlées par une étape limitante de diffusion ou non, nous avons tracé la variation des quantités fixées en fonction de la racine carrée du temps $q_t=f(t^{1/2})$. Les droites obtenues sont représentées sur la figure (V. 11).

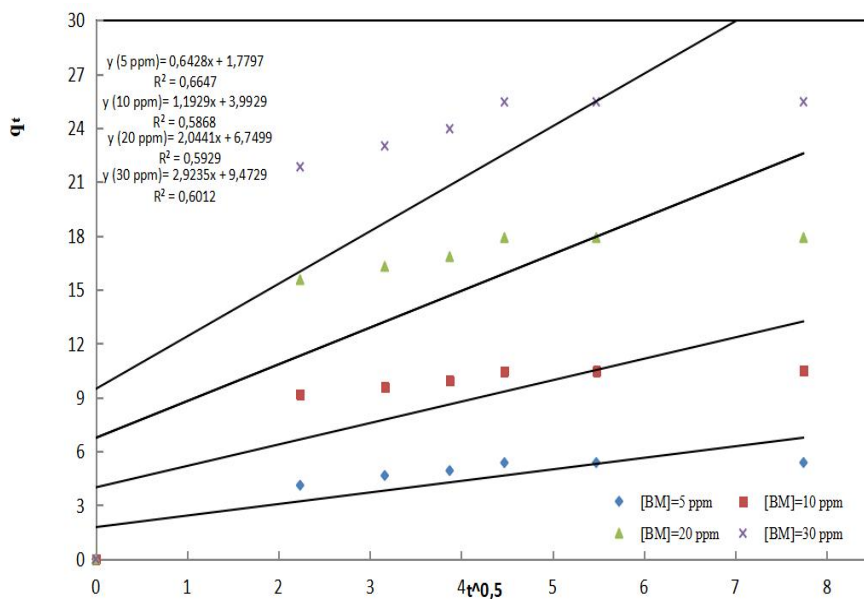


Figure (V. 11) : Modèle de la Diffusion intra-particulaire de l'adsorption de bleu de méthylène sur Fe-Al

Tableau (V. 2) : Paramètres et coefficients de détermination du modèle de Weber et Morris pour les différentes concentrations

Concentration BM	Diffusion intra-particulaire		
	K_p (mg/g min ^{1/2})	C	R^2
5ppm	0,6428	1,7797	0,6647
10ppm	1,1929	3,9929	0,5868
20ppm	2,0441	6,7499	0,5929
30ppm	2,9235	9,4729	0,6012

Selon le modèle de diffusion intra particulaire, les courbes doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, dans notre cas (la figure (V. 11)), les droites ne passant pas par l'origine ce qui signifie que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de l'adsorption donc y a d'autres paramètres qui sont impliqués.

Les paramètres du modèle de la diffusion intra-particulaire sont récapitulés dans le tableau (V. 2). D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la constante la constante C

augmente avec l'augmentation de la concentration, ceci indique que plus la valeur de C est grande, plus l'effet de la couche limite est important.

L'exploitation des résultats nous montre que la cinétique de l'élimination de BM est de second ordre. Cela est confirmé par les valeurs de coefficient de corrélation.

On peut déduire donc que le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur la matrice Fe-Al-HDL est mieux décrit par le modèle de pseudo second ordre.

V.5. Isotherme adsorption:

Dans le but de compléter l'étude de l'adsorption du colorant sur les HDLs, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante.

V.5.1.Type d'isotherme adsorption :

L'isotherme d'adsorption joue un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et l'identification du type d'adsorption qui se produit pour un système adsorbât-adsorbant donné. En analysant les isothermes d'adsorption, on peut obtenir des informations détaillées sur la nature des interactions entre les molécules de BM et les adsorbants, ce qui permet d'optimiser les conditions d'adsorption et d'améliorer l'efficacité des processus de purification ou de séparation impliquant ces matériaux.

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure (V. 12).

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant sans atteindre la saturation. C'est un isotherme est de type L selon la classification de Giles et al [1]. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les molécules du soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et le colorant pour l'occupation de sites d'adsorption [2].

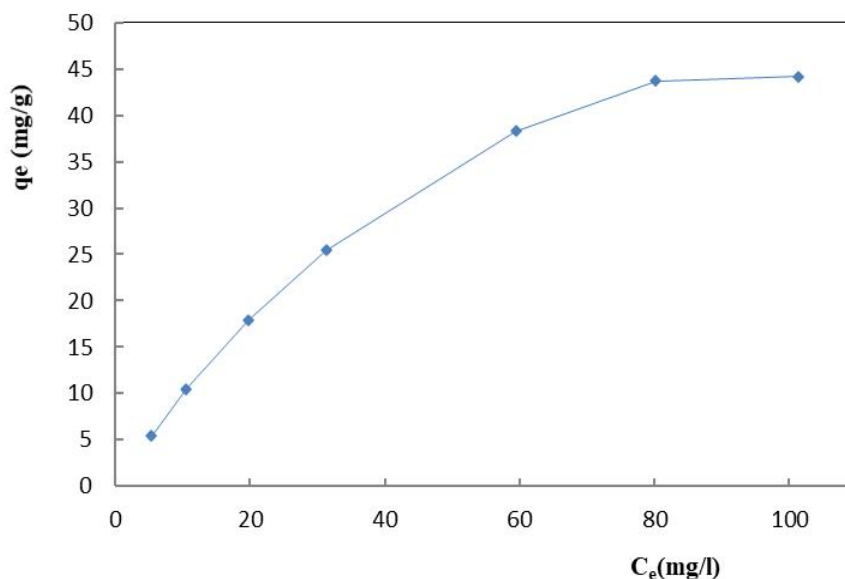


Figure (V.12) : Isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène sur Fe-Al

V.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, dans cette section du chapitre, nous nous concentrerons uniquement sur les modèles de Langmuir et de Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus couramment utilisés.

V.5.2.1. Application de modèle de Langmuir :

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($C_e/q_e = f(C_e)$) est représentée sur la figure (V. 13).

Le tracé de l'équation de Langmuir $C_e/q_e = f(C_e)$ a montré une très bonne corrélation avec l'isotherme de Langmuir. Les différentes valeurs des constantes et des coefficients de corrélations de l'isotherme d'adsorption appliquée sont regroupées dans le tableau (V. 3). Ces résultats accréditent l'hypothèse d'une adsorption sur des sites éloignés les uns des autres par des distances permettant à cette adsorption de suivre le modèle d'indépendance de sites d'adsorption de Langmuir

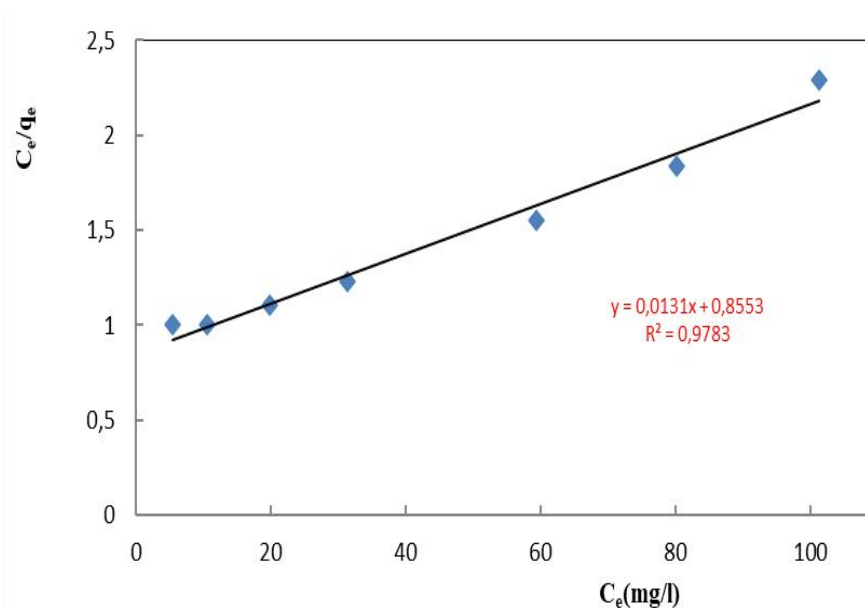


Figure (V. 13) : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

L'isotherme de Langmuir est caractérisée aussi par le facteur dimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Tableau (V. 3) : Valeurs des constantes de Langmuir

La pente	q_m	K_L (L/mg)	R^2	R_L
0,0131	76,3358	0,0152	0,9783	0,3949

A partir des résultats obtenus et la valeur du coefficient de corrélation, on conclut que l'adsorption du colorant cationique par Fe-Al obéit au modèle de Langmuir. Ceci suggère que :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

La valeur de R_L est inférieure à 1, donc l'adsorption du colorant sur les HDL synthétisés est favorable.

V.5.2.2. Application de modèle de Freundlich :

La représentation graphique de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les HDLs est une droite dont la pente est $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_F)$ (Figure (V. 14)). La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbât. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable. Les valeurs numériques de K_F et de $1/n$ calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme, sont représentées sur le tableau (V. 4).

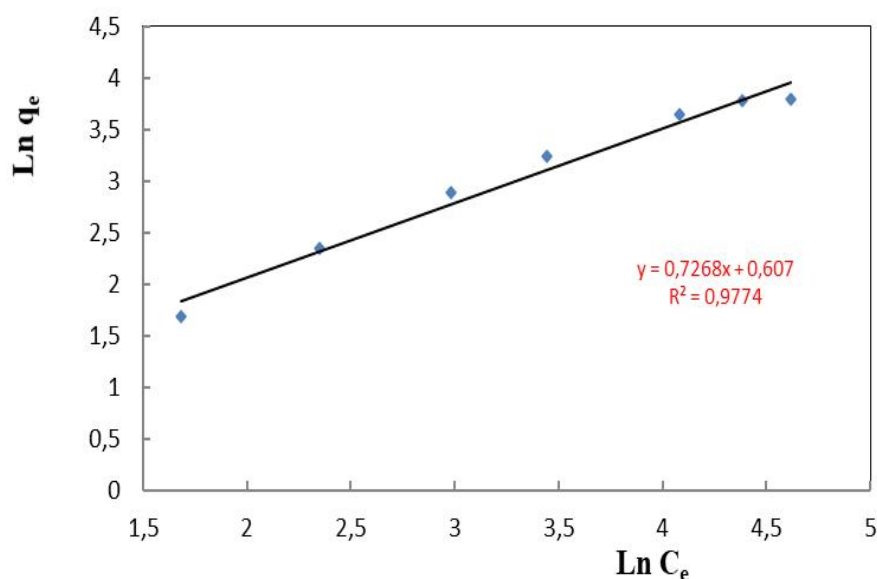


Figure (V. 14) : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

K_f (mg/g)	$1/n$	n	R^2
1,8349	0,7268	1,3758	0,9774

Tableau (V. 4): Valeurs des constantes de Freundlich.

La valeur de l'exposante n donne une indication si l'adsorption est favorable :

- $n = 2 - 10$: Bonne adsorption.
- $n = 1 - 2$: Adsorption modérée à difficile.
- $n < 1$: Mauvaise adsorption

D'après les courbes des deux modèles testés (Langmuir et Freundlich) et suite aux valeurs des coefficients de régression (R^2) élevés et proches de 1, on note que le modèle de Langmuir convienne pour décrire le phénomène de fixation des ions de colorant sur les le matériau étudié. Le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire ce processus d'adsorption malgré des coefficients de corrélation empiriques assez élevés ($\approx 0,98$), cela est confirmé par la valeur de la constante $1/n$ qui est très proches ou égales à 1 et qui nous laisse dire que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour d'écrire les isothermes d'adsorption puisque cela rend l'équation mathématique plus proche du modèle de Langmuir que celui de Freundlich, ce qui évoque une certaine homogénéité de la surface du matériau testé. En effet, l'équation de Langmuir est généralement applicable pour des adsorbants présentant des surfaces possédant des sites d'adsorption homogènes.

Références

- [1]. **H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R.Mosrati.**«Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement». *Journal of Water Science* 24,209-238. (2011).
- [2]. **A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak.** Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere* 58(8) (2005) 1049-1070.

Conclusion générale

Le but de ce travail est d'élaborer des matériaux bidimensionnels (à caractère lamellaire), connus sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires et leur mise en œuvre dans l'élimination de colorants de l'industrie textile à savoir le bleu de méthylène.

La synthèse était faite par la méthode de co-précipitation directe des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé. Le matériau synthétisé est à base d'aluminium (Al^{3+}) et de fer (Fe^{2+}), symbolisé par Fe-Al-HDL avec un rapport molaire choisi $R = M^{2+}/M^{3+} = 2$. Cette synthèse est complétée par une analyse physicochimique de matériau synthétisé.

La deuxième partie a pour objectif l'étude de la performance de matériau synthétisés Fe-Al-HDL dans l'élimination des polluants organiques (colorant cationique) par adsorption en solutions aqueuses synthétiques

L'étude de l'adsorption de bleu de méthylène a été suivie en fonction des facteurs physico-chimiques tels que : le temps de contact, le pH initial, la masse et la concentration initiale. Les différents modèles appliqués sont : Le modèle pseudo première ordre, pseudo second ordre, le modèle de Langmuir et Freundlich.

Les résultats obtenus de ces effets sont présentés comme suit :

- Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est égal à 7.
- Le temps nécessaire à l'équilibre d'adsorption de BM a été estimé à 60min.
- L'étude de l'influence de la masse a permis de fixer la masse optimale à 0,05g d'HDL, la concentration initiale en BM de 10ppm
- L'application des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire ont montré que le processus d'adsorption du BM sur Fe-Al-HDL suit une cinétique de pseudo second ordre.
- La modélisation de l'isotherme d'adsorption a révélé que le modèle qui décrit parfaitement les résultats d'adsorption est le modèle de Langmuir, et que l'isotherme d'adsorption est de type L.

Afin de compléter et d'améliorer ce travail on présente comme perspectives les points suivantes :

- Amélioration des conditions de co-précipitation pour obtenir des matériaux avec des propriétés physico-chimique optimisées.
- Effectuer des tests sur des eaux usées réelles provenant de stations de traitement ou de rejets industriels afin de confirmer l'efficacité du procédé en conditions pratiques.
- Développer des techniques pour régénérer et réutiliser le support après adsorption, comme le lavage acide ou thermique.
- Fonctionnaliser la surface du support avec des groupes actifs pour améliorer l'affinité avec les métaux lourds.

Résumé

L'objectif de cette étude a été de se focaliser sur la synthèse d'un adsorbant [Mg-Ca-Al] et son application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption. Le support a été soumis à des caractérisations incluant l'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que la détermination du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}).

Les différents paramètres influençant l'adsorption, tels que le temps de contact, le pH initial de la solution, la masse, la concentration en colorant, la vitesse d'agitation et la température, ont été optimisés pour une meilleure adsorption.

Par ailleurs, des études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées pour déterminer l'ordre de la réaction et la nature endothermique du mécanisme. L'étude de l'isotherme montre que le modèle de Langmuir décrit bien le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur l'HDL.

Mots clés: HDL, élimination, bleu de méthylène, adsorption, cinétique, isotherme.

Abstract

The objective of this study focused on the synthesis of a [Mg-Ca-Al] adsorbent and its application in the removal of methylene blue through adsorption. The adsorbent support was subjected to characterizations including Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis and the determination of pH at the point of zero charge (pH_{pzc}).

Various parameters influencing adsorption, such as contact time, initial solution pH, adsorbent mass, dye concentration, agitation speed, and temperature, were optimized for better adsorption efficiency. Additionally, kinetic and thermodynamic studies were conducted to determine the reaction order and the endothermic nature of the mechanism.

The isotherm study showed that the Langmuir model accurately describes the methylene blue adsorption process on the HDL.

Keywords: HDL, removal, methylene blue, adsorption, kinetics, isotherm.