

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



MEMOIRE

Présenté par :

M^{elle} Rouached Mebarka

M^{elle} Mejdoub Asmaa

En Vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité: Chimie Inorganique

THEME

*Synthèse de matériaux, application à
l'élimination d'un polluant organique par
adsorption*

Soutenu le /07/2021 devant le jury composé de :

- M^{me} F.Zaoui Présidente Maitre de conférences –A- à l'université de Saida
- Mr . M.Adjdir Examineur Professeur à l'université de Saida
- Mr B.Medjahed Rapporteur Maitre de conférences-A- à l'université de Saida

Année Universitaire 2020 /2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié. Pour mon soutien morale et source de joie et de bonheur et réussir, à toi mon père " Douha Boualem"; que Dieu lui fasse miséricorde et fasse du ciel sa demeure.

A ma mère chérie " Radi Fadila " Qui par ses sacrifices consentis et son affection profonde m à toujours guidée sur la voie du succès, Qu'elles trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A mon fiancé " Senoussaoui Abdelkhalik " qui n'a cessé de me conseiller, de m'encourager et de me soutenir tout au long de mes études. Dieu le bénisse et lui accorde succès et bonheur.

A mon frère Khaled Qui Dieu illumine pour eux la voie de succès et la réussite dans leurs études.

A mes amis et à tous ceux qui m'aiment qu'elles trouvent dans ce travail l'expression de mon affection et ma grande admiration.

ROUACHED MEBARKA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*Aux personnes qui me sont les plus chères dans ce monde,
ma mère " Bamoussa Houria " et mon père "Medjdoub
Medjoub " pour leurs sacrifices, leurs encouragements et
leurs amours.*

*Vous avez fait de moi ce que je suis en ce moment, un grand
merci.*

Je le dédie encore et encore.

*A ma mère, tu t'es tellement inquiétée pour moi que je le
ressens même en étant loin de toi.*

*Encore une fois, Mama merci Je le dédie aussi A mes très
chères sœurs " Zahra , Safia " et mes frères "Farid , Blaid ,
Mokhtar " merci*

*A mes amis A toute personne qui m'a connue, m'a
respectée et m'a aimé.*

Medjdoub Asmaa

Remerciements

Avant tout, nos remerciements en premier lieu, à DIEU qui nous a donné la

foi, le courage et la patience de parvenir à finir ce modeste travail

Nous tenons à remercier particulièrement nos parents ; notre succès demeuré

loin le fruit de leurs longues années de sacrifices et de patience

Nous tenons à exprimer nos remerciements à notre promoteur Prof " Baghdad Medjahed " pour ses conseils ; ses précieux commentaires qui nous ont permis de surmonter

nos difficultés, et de progresser dans cette présente étude.

Nos

remerciements s'adressent à tous les membres du jury qui ont accepté de juger

notre travail.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, pour Leurs

Soutiens moraux ou matériels, dans la réalisation de ce projet.

Sommaire

Introduction Générale	01
Chapitre I : Généralités sur les colorants	02
I.1 Généralités	03
I.2 Définitions	03
I.3 Classification des colorants	04
I.3.1 Classification chimique des colorants	04
I.3.2 Classification tinctoriale	07
I.4 Toxicité des colorants	08
I.5 Utilisations des colorants	09
I.6 Procédés de traitement des colorants	09
Références	12
Chapitre I : Aperçu théorique sur les HDLs	
II.1 Introduction	14
II.2 Généralité sur structure les hydroxydes doubles lamellaires	14
II.3 Méthodes de synthèse	15
II.4 Applications des HDLs	16
II.5 Propriétés des HDLs	17
II.6 Caractérisation	18
Références	19
Chapitre III : Etude bibliographique sur l'adsorption	
III.1 Définition	23
III.2. Types d'adsorption	23
II.2.1 Adsorption physique	23
III.2.2 Adsorption chimique	24
III.3 Mécanisme d'adsorption	25
III.4 Paramètres d'adsorption	25
III.5 Isothermes d'adsorption	26
III.6 Classification des isothermes d'adsorption	26
III.6.1 Isotherme d'adsorption de type s	26
III.6.2 Isotherme d'adsorption de type L	26
III.6.3 Isotherme d'adsorption de type H	27
III.6.4 Isotherme d'adsorption de type C	27
III.7 Modèles d'adsorption	27
III.7.1 Modèle de Langmuir	28
III.7.2 Modèle de Freundlich	28
III.8 Modèles cinétiques du premier et second pseudo ordre d'adsorption	29
III.8.1 .Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	29

III.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	30
III.9 Domaines d'application d'adsorption	30
Références	31
<i>Chapitre IV : Plans d'expériences</i>	
IV.1 Introduction	34
IV.2 Choix de la stratégie expérimentale	34
IV.3 Choix de la matrice d'expériences	34
IV.3.1 Matrice de Box- Behnken	35
IV.3.2 Plans de Box-behnken pour trois facteurs	35
IV.4 Notion d'espace expérimentale	36
IV.5 Notion de la surface de réponse	37
Références	39
<i>Partie Expérimentale</i>	
Introduction	41
I. Appareils et réactifs utilisés	41
I.1 Appareils et instruments utilisés	41
I.2 Réactifs utilisés	41
I.3 Synthèse des HDLs	42
I.4 Caractérisation	42
1.4.1 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	42
I.5 Méthode de dosage	42
1.5.1 Principe	42
1.5.2 Présentation du Colorant utilisé	43
1.5.3 Détermination de la longueur d'onde maximale	43
1.5.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage	44
I.6 Réalisation de l'adsorption	44
I.6.1 Etude cinétique	44
I.6.2 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant	45
I.7 Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences	45
Partie résultats et discussion	
Introduction	46
I Caractérisation	46
II Etude expérimentale d'adsorption du colorant RC sur HDL	47
II.1 Détermination de la longueur d'onde maximale	47
II.2 Courbe d'étalonnage	47

II.3 Effet du temps d'agitation	48
II.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption	49
II.4.1 Modèle du pseudo-premier ordre	49
II.4.2 Modèle du pseudo-second ordre	50
II.5 Effet de la concentration initiale du colorant Rouge Congo sur l'adsorption	51
II.5.1 Isothermes d'adsorption	52
II.5.2 Modélisation d'isotherme d'adsorption	53
III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences	55
III.1 Présentation des résultats	55
III.2 Résolution de la matrice	57
Références (Partie expérimentale et résultats)	58
Conclusion générale	60

Abréviations

A : absorbance ou densité optique

CEC : capacité d'échange nucléaire

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

DL : Dose létale d'un colorant

DRX : Diffraction des rayons X.

RC : Rouge Congo

I : intensité de faisceau émergeant de la solution

I_0 : intensité de faisceau incident

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA, en anglais *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*)

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

K_d : coefficient de distribution pour l'adsorption

l : longueur de parcours optique

m : masse de l'adsorbant

m_A : masse d'argile.

pH_i : pH initial de la phase aqueuse.

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

q_e : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse

R : Rendement d'adsorption.

R^2 : Coefficient de corrélation

R^2_a : Coefficient de détermination ajusté

RMN : résonance magnétique nucléaire

V : volume de la solution

Liste des tableaux

N	Titre	Page
1	Principaux groupements chromophores et auxochromes	04
2	différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	23
3	Récapitulatif des réactifs utilisés	40
4	Propriétés physico-chimiques du colorant RC	42
5	Niveaux des variables étudiées	44
6	Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du RC	47
7	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation	48
8	Résultats de la cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant RC	49
9	Evolution de la quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant avec le temps	50
10	Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant Rouge Congo	51
11	Cinétique d'adsorption du colorant à différentes concentrations initiales	52
12	Cinétique d'adsorption du colorant à différentes concentrations initiales	53
13	Niveaux et variables du plan factoriel	56
14	Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant Rouge Congo	56

Liste des figures

N	Titre	Page
1	Structure moléculaire d'un colorant azoïque	04
2	Exemple de colorant anthraquinoniques	05
3	Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane	05
4	Structure moléculaire d'un colorant xanthène	06
5	Structure de l'indigo	06
6	Exemple d'un colorant nitré	06
7	Exemple de colorant direct	08
8	Exemple de colorant mordant	08
9	Représentation schématique de la structure d'une phase HDL	14
10	Les différents domaines d'application des HDL	15
11	Domaines d'application des HDL	16
12	Schéma descriptif illustrant la différence entre adsorption et absorption	22
13	Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux	24
14	Représentation des différentes isothermes d'adsorption	26
15	Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs	34
16	Domaine de variation du facteur	36
17	Représentation graphique de l'espace expérimental	36
18	la surface de réponse	37
19	Structure chimique du colorant Rouge Congo	42
20	Spectre IRTF de la phase Fe-Al-CO ₃	46
21	Détermination de La longueur d'onde maximale du colorant Rouge Congo	47
22	Courbe d'étalonnage $A = f(C)$	48
23	Effet du de contact sur le rendement d'adsorption	49
24	Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant RC sur HDL synthétisé	50
25	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant sur Fe-Al-CO ₃	51
26	Evolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration équilibre du colorant RC	53
27	Ajustement de la loi de Langmuir	54
28	Ajustement à la loi de Freundlich	54

Introduction générale

De nombreuses industries de transformation physico-chimique de la matière, et plus spécialement, les industries agroalimentaires et papetières sont génératrices de quantités importantes d'effluents aqueux contenant diverses espèces chimiques toxiques (substances organiques, colorants, métaux lourds...etc.), il est alors nécessaire de traiter ces effluents, avant leurs rejet, afin de limiter leurs effets polluants sur l'environnement

Parmi les polluants, on peut citer les différents colorants utilisés souvent en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui entraîne une source de dégradation de l'environnement.

Dans ce contexte, cette étude a été menée dans le but synthétiser un hydroxyde double lamellaire ceci pour l'élimination d'un colorant « Rouge Congo » par adsorption.

Ce travail est structuré en trois parties :

La première partie est une synthèse bibliographique sur les colorants, les hydroxydes doubles lamellaires, un aperçu théorique sur l'adsorption et enfin des notions de base sur les plans d'expériences.

La deuxième partie présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les appareils utilisés dans ce travail.

La troisième partie du travail concerne la présentation des différents résultats obtenus et interprétations. Cette étude est finalisée par une optimisation selon la méthode des plans d'expérience de Box Behnken.

L'étude est finalisée par une conclusion générale où l'on essaiera de mettre en évidence les principaux résultats obtenus.

Chapitre I
Généralités sur les colorants

I.1 Généralités :

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur important de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, du papier, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent toujours à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires ou pharmaceutiques.

En 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique).

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [01].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène [02].

I.2 Définition :

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant. Cette propriété de teindre résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [03].

Les principaux groupements chromophores sont présentés dans le tableau 2.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [05].

Tableau 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [04].

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

I.3 Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application aux différents substrats tels que : textiles, papier, cuir, matières plastiques... etc. (classes tinctoriales) [06].

I.3.1 Classification chimique des colorants :

a- Les Colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique)

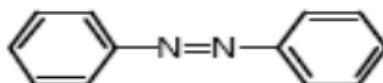


Figure 1 : Structure moléculaire d'un colorant azoïque

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [03].

b- Les colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

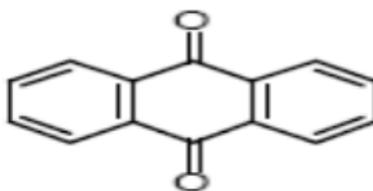


Figure 2 : Exemple de colorant anthraquinoniques

c- Le colorants triphénylméthane :

C'est un hydrocarbure composés de trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés, et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthane provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

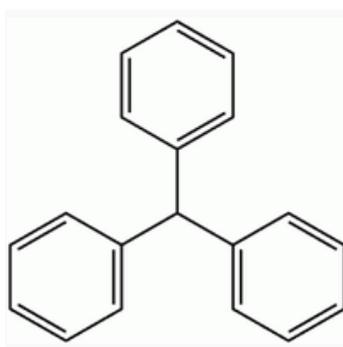


Figure 03 : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane

d- Les colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré

tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [07,08].

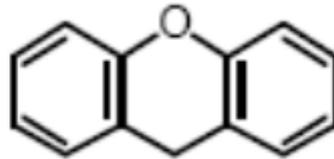


Figure 04 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

e- Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent , . Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [09]

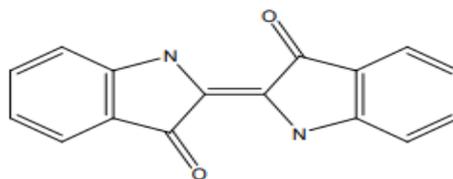


Figure 05 : Structure de l'indigo

f- Les colorants nitrés et nitrosés :

Leur structure moléculaire est caractérisé par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

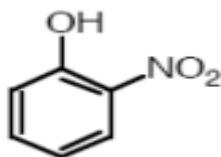


Figure 06 : Exemple d'un colorant nitré

I-3.2 Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, 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 du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente, On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [10].

a. Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, 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. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [11,12] .par exemple le Rouge Congo.

b. Les colorants basiques ou cationiques :

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres, en passant de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [13].

c. Les colorants de cuve :

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. Ils sont caractérisés par leur bonne résistance aux agents de dégradation.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [14]. . Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [15].

d. Les colorants directs :

Ils sont solubles dans l'eau et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi,

le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant.

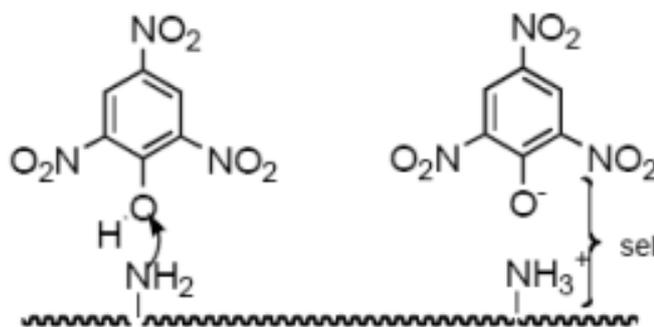


Figure 07 : Exemple de colorant direct

e. Les colorants mordants :

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. La figure 08 donne un exemple de colorant mordant [16].

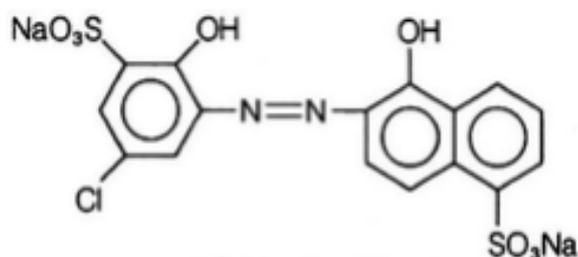


Figure 08 : Exemple de colorant mordant

I.4 Toxicité des colorants :

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait [17].

Concernant la toxicité de rouge Congo, le traitement des eaux contaminées par le Rouge Congo n'est pas facile car le colorant est présent sous forme de sel de sodium ce qui lui donne une grande solubilité dans l'eau. En outre, la grande stabilité de sa structure le rend difficilement biodégradable et photodégradable. La fonction azoïque présente dans la

structure du colorant est la base de sa toxicité ; elle libère par réduction des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme [18].

I.5 Utilisations des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [19].

- 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 et pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.6 Procédés de traitement des colorants :

Lors de l'utilisation des colorants, dans le secteur industriel, des quantités plus ou moins importantes sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [20].

Le traitement des colorants, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physicochimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [21].

- ◆ Des procédés physiques comportant des méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse-filtration, l'adsorption (sur charbon actif) et puis l'incinération.

- ◆ Des procédés chimiques, avec l'oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels le NaOCl, H₂O₂), les méthodes complexométriques, l'utilisation de la résine échangeuse d'ions et puis la réduction (usant par exemple de Na₂S₂O₄).
- ◆ Des procédés biologiques, en utilisant un traitement aérobie (présence d'oxygène) ou un traitement anaérobie (absence d'oxygène)

Références :

- [01] Griffiths, J. (1984). Developments in the light absorption properties of dyes-color and photochemical reactions. In *Developments in the chemistry and technology of organic dyes* (pp. 1-30). Society of Chemistry Industry Oxford.
- [2] Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15(4), 479-491.
- [03] Belmouden, M. (2000). Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques (cas des acides benzenepolycarboxyliques et des herbicides phenoxyalcanoïques) sur plusieurs supports: charbons actifs et sols. *Dessertation*, Ibn Zohr University.
- [04] Barka, N. (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. *Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc*.
- [05] Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., & Valette, C. (1993). *Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques*.
- [06] Z. Elodie, *Traitement des polluants organiques au milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques*. Thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
- [07] D. Ghosh, G. Bhattacharyya, *Appl. Clay. Sci*, 20 (2002) 295-300.
- [08] Z. Akzo, *Biochem. Eng. J.* 7 (2001) 79-84.
- [09] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43(1991) ;109–142.
- [10] Ben Mansour H., Chekir-Ghedira L. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Article in Revue Des Sciences De L'Eau* 24, (3), 209–238
- [11] <<Etude structurale es argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants thèse de Doctorat , >>Université MUSTAPHA STAMBOULLI DE Mascara 2017
- [12] W.Lemikchi, << Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation , thèse de doctorat >>, université Mouloud Mammeri ,Tizi Ouzo, 2012.
- [13] Degremont, E. G. (1996). *Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique: Application au traitement des eaux: Etude préliminaire* (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France).
- [14] R. Perrin., J.P. Scharef. *Chimie industrielle. Tome 2*.Edition Masson Paris, 1995

[15] Wallace, T. H. (2001). Biological treatment of a synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds (Doctoral dissertation, Virginia Tech).

[16] Gailliez-Degremont, E. (1996). Polyamines adsorbées sur silice: caractérisation physico-chimique: application au traitement des eaux: étude préliminaire (Doctoral dissertation, Lille 1).

[17] Lederer, J. (1986). Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone SA Edition.

[18] Meroufel-Zenasni, B. (2015). Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).

[19] Saaidia S. (2018). Dégradation d'un colorant cationique par photo-catalyse, électro photocatalyse, électro -oxydation et leur oxydation et leur couplage. Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba

[20] Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques (Doctoral dissertation, Université de Marne-la-Vallée).

[21] BARCLAY, S., BUCKLEY, C. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group, Water research Commission, 2000, Volume 1

Chapitre II
Etude bibliographique sur les hydroxydes
doubles lamellaires

II.1 Introduction :

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont une catégorie importante de la famille des composés lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux est donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire.

Les HDLs connus aussi sous le nom d'argiles anioniques ou composés de type hydrotalcite, sont des composés lamellaires [1-3]. Ils se trouvent dans la nature sous forme de minéraux, sous-produits du métabolisme de certaines bactéries, et aussi involontairement, tels que les produits de corrosion des objets métalliques (rouilles vertes) [4].

II.2 Généralité sur structure les hydroxydes doubles lamellaires :

La structure des HDL dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, elle est basée sur des unités octaédrique $M(OH)_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $M(OH)_2$. Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et des groupements OH^- disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation M (II). L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Les feuillets hydroxylés des HDL présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents ; les couches principales sont chargées par conséquent positivement et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $x = M(III) / M(II) + M(III)$.

La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contrebalancée par l'intercalation des espèces anionique et molécules d'eau comme le montre la figure (I.1). Les argiles anioniques peuvent être naturelles, mais elles peuvent également être obtenues par voie de synthèse en laboratoire. Les modes de synthèse, les propriétés ainsi que les potentielles applications de ces matériaux, ont fait l'objet de nombreuses recherches. Comme les argiles cationiques, ces matériaux résultent de l'empilement de feuillets généralement de nature inorganique. Ces feuillets peuvent être neutres (par exemple $M = Mn, Zn, Cd$) [5], anioniques (comme dans les hydroxydes doubles lamellaires également appelées sels basiques d'hydroxydes) ou cationiques (comme pour la Montmorillonite). Les espaces interfeuillets peuvent contenir des molécules inorganiques ou organiques [6].

Les hydroxydes Doubles Lamellaires sont des minéraux relativement rares dans la nature, ils se forment le plus souvent dans des dépôts salins.

Le terme HDL rend compte de la présence de deux types de cations métalliques dans les feuillettes de ces composés. Ces matériaux présentent des diffractogrammes de rayons X très similaires à celui de l'hydrotalcite naturelle [7].

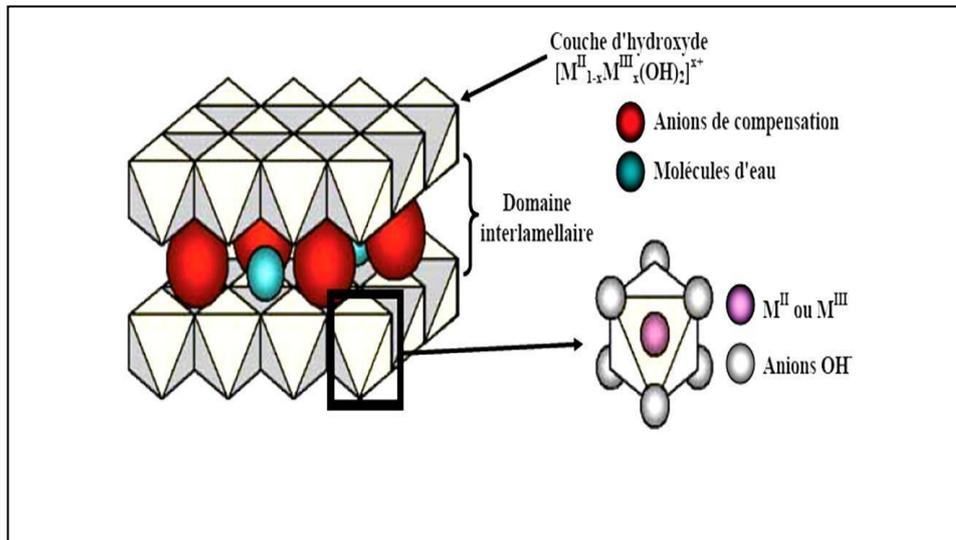


Figure 9 : Représentation schématique de la structure d'une phase HDL.

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

Les propriétés d'échanges anioniques des HDL sont liées à leur structure bidimensionnelle et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation [8].

II.3 Méthodes de synthèse :

Plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour l'obtention de HDLs. La méthode la plus utilisée est la coprécipitation [9], qui consiste à faire précipiter simultanément les cations divalents et trivalents par ajout d'une solution basique ($NaOH$, $NaHCO_3$ et/ou Na_2CO_3). Elle peut être réalisée à forte sursaturation ou à faible sursaturation, ou encore à pH constant ou pH variable [10-11]. Le pH joue notamment un rôle crucial dans la morphologie, structure et composition chimique du HDL[12]. Il est également possible d'obtenir des HDLs en utilisant de l'urée qui s'hydrolyse lentement durant la réaction[13], ce qui permet d'obtenir une bonne cristallinité[14-15]. Ces procédés sont généralement suivis d'un traitement hydrothermal afin de contrôler la taille des cristallites ou d'améliorer la cristallinité[16-17].

Les HDLs peuvent aussi être synthétisés par électrochimie, par procédés sol-gel, par mécanochimie, par irradiation aux micro-ondes[18-21] ou encore par échange ionique à partir d'un précurseur [22-24].

II.4 Applications des HDLs :

Les domaines d'application des phases HDLs sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, la grande variété des associations des cations divalents, trivalents, et d'anions pouvant être insérés dans la structure leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement Oxydo-réducteur acido-basique. Les composés lamellaires de type hydrotalcite suscitent un vif intérêt à l'heure actuelle dans de nombreux secteurs de recherche, tant sur le plan fondamental, que dans des applications industrielles, la figure (I.2), suivante illustre les divers domaines d'application des HDLs [25]:

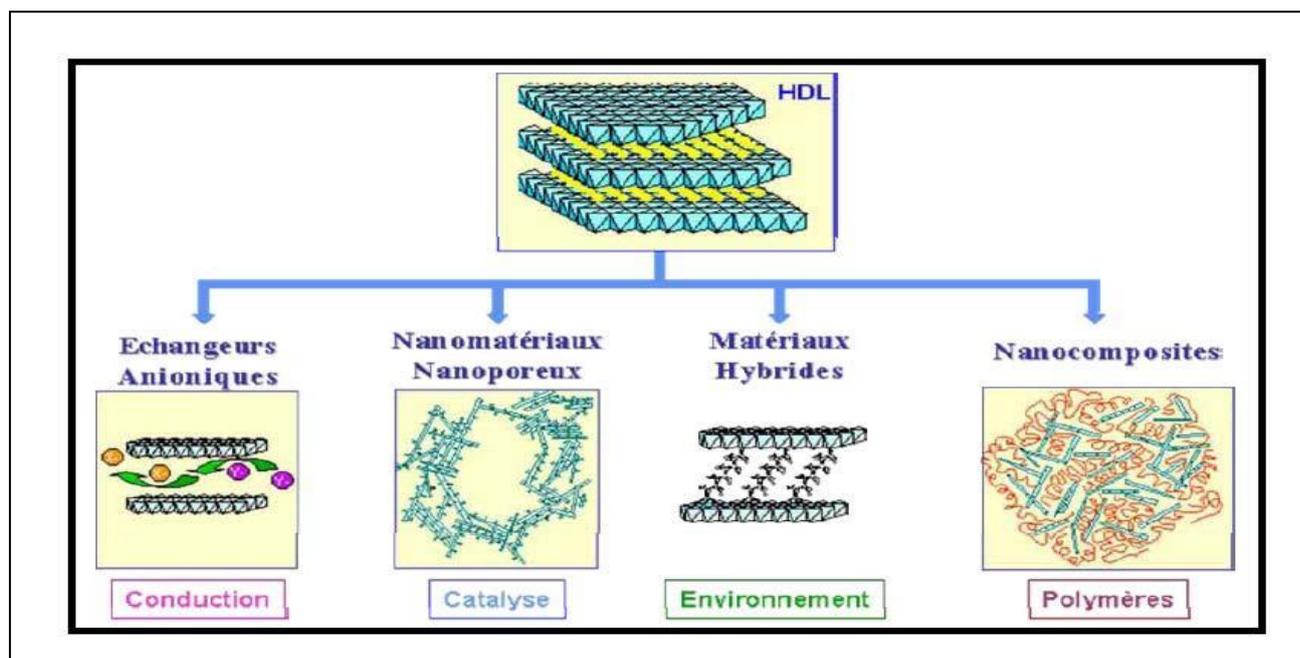


Figure 10 : Les différents domaines d'application des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent:

- ✓ Etre utilisés dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseurs et précurseurs ou support de catalyseurs.
- ✓ Pour des applications environnementales, les contre-ions tels que les nitrates ou les chlorures contenus dans les HDL utilisés pour la sorption d'anions sont considérés comme des polluants.
- ✓ Etre utilisés en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques ont mis en évidence que ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée.
- ✓ Les HDL formés à partir de l'anion polluant doivent être moins solubles que l'HDL de départ.
- ✓ Etre utilisés comme précurseurs de matériaux magnétiques.

Les HDLs ainsi que leurs produits de décomposition thermique trouvent leur place dans beaucoup d'applications industrielles [26] (Figure 11)

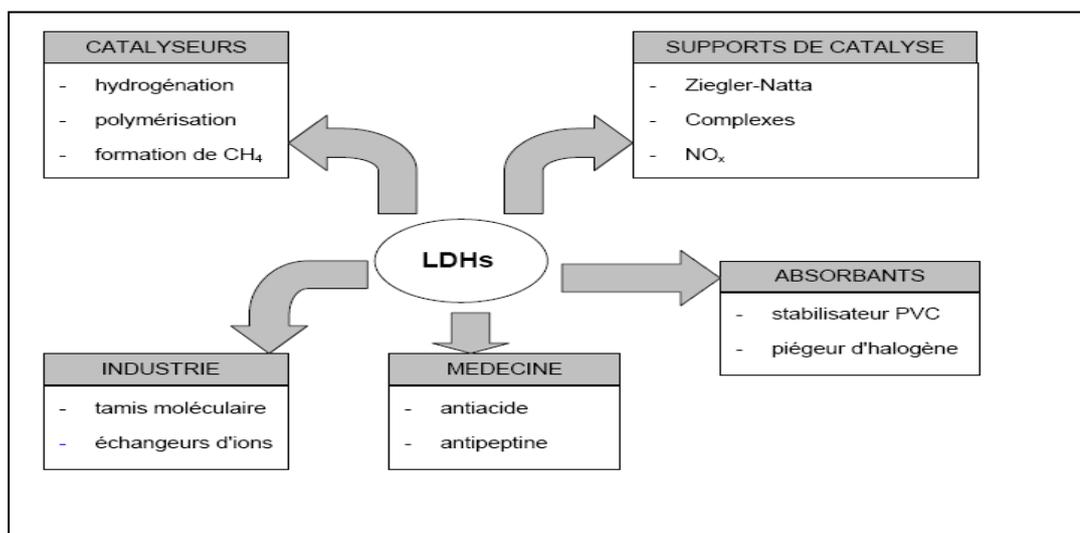


Figure 11 : Domaines d'application des HDL

II.5 Propriétés des HDLs :

Les propriétés essentielles qui caractérisent les hydrotalcites et qui sont à l'origine de leur utilisation pour diverses applications sont les suivantes :

- **Capacité d'échange anionique :**

Elle est définie comme étant le nombre de quantité totale d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la

charge électrique de 100 grammes d'argiles [27]. Elle varie entre 2-5 mmole/g et elle est plus élevée que celle des argiles cationiques [28, 29].

- **Surface spécifique :**

La surface spécifique des HDLs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle varie entre 20-120 m²/g [28].

- **Calcination –Reconstruction :**

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires [30, 31].

II.6 Caractérisation :

De nombreuses méthodes de caractérisation existent pour étudier la nature, composition et structure des HDLs. La cristallographie aux rayons X permet notamment d'identifier les phases et le degré de cristallinité, mais également la méthode d'intercalation si la mesure est effectuée in situ. Les techniques de microscopie électronique à balayage et en transmission permettent de visualiser la morphologie des cristaux ou les paramètres de maille de la structure. L'analyse thermogravimétrique permet d'estimer la teneur en eau de l'espace interlamellaire et de définir la composition du HDL. Les différentes techniques spectroscopiques (absorption, infrarouge, Raman, RMN) et de diffraction permettent de suivre l'évolution structurale et la composition interlamellaire lors d'échanges anioniques [32].

Références bibliographiques :

- [1] Rives, V. (2001). Layered double hydroxides: present and future. Nova Publishers.
- [2] Evans, D. G., & Slade, R. C. (2006). Structural aspects of layered double hydroxides. Layered double hydroxides, 1-87.
- [3] Khan, A. I., & O'Hare, D. (2002). Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. Journal of Materials Chemistry, 12(11), 3191-3198.
- [4] Refait, P., Abdelmoula, M., & Génin, J. M. (1998). Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. Corrosion Science, 40(9), 1547-1560.
- [5] A. Decareau, « Matériaux argileux, structures, propriétés et applications », Edition Masson Paris (1990).
- [6] G.W.Brindley and S.Kikkawa, —Bentonite, geology, mineralogy properties American Minéralogie, 64, 836-843 (1979).
- [7] Solin, S. A. (1984). Novel properties of intercalated layered solids: from graphite to sheet silicates. Journal of molecular catalysis, 27(1-2), 293-303.
- [8] F.Thevenot, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand (1994).
- [9] Cavani, F., & Trifiro, F. Vaccari, A1991Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. Catal Today11, 173-30110.
- [10] Crepaldi, E. L., Pavan, P. C., & Valim, J. B. (2000). Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. Journal of the Brazilian Chemical Society, 11(1), 64-70.
- [11] Crepaldi, E. L., Pavan, P. C., & Valim, J. B. (2000). Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. Journal of the Brazilian Chemical Society, 11(1), 64-70.
- [12] Ziegler, C., Werner, S., Bugnet, M., Wörsching, M., Duppel, V., Botton, G. A., ... & Lotsch, B. V. (2013). Artificial solids by design: Assembly and electron microscopy study of nanosheet-derived heterostructures. Chemistry of Materials, 25(24), 4892-4900.
- [13] Costantino, U., Marmottini, F., Nocchetti, M., & Vivani, R. (1998). New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds— characterisation and properties of the obtained materials. European Journal of Inorganic Chemistry, 1998(10), 1439-1446.
- [14] Naghash, A., Etsell, T. H., & Lu, B. (2008). Mechanisms involved in the formation and growth of Al–Cu–Ni hydrotalcite-like precipitates using the urea hydrolysis scheme. Journal of Materials Chemistry, 18(22), 2562-2568.

- [15] Liu, J., Song, J., Xiao, H., Zhang, L., Qin, Y., Liu, D., ... & Du, N. (2014). Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. *Powder technology*, 253, 41-45.
- [16] Theiss, F. L., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2016). Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods—A review. *Applied Surface Science*, 383, 200-213.
- [17] (en) Shigeo Miyata, « Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition », *Clays and Clay Minerals*, vol. 28, no 1, 1er février 1980, p. 50–56 (ISSN 1552-8367, DOI 10.1346/CCMN.1980.0280107, lire en ligne, consulté le 12 avril 2021).
- [18] Rohit, R. C., Jagadale, A. D., Shinde, S. K., & Kim, D. Y. (2021). A review on electrodeposited layered double hydroxides for energy and environmental applications. *Materials Today Communications*, 102275.
- [19] Paredes, S. P., Fetter, G., Bosch, P., & Bulbulian, S. (2006). Sol-gel synthesis of hydrotalcite—like compounds. *Journal of materials science*, 41(11), 3377-3382.
- [20] Qu, J., Zhang, Q., Li, X., He, X., & Song, S. (2016). Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review. *Applied clay science*, 119, 185-192.
- [21] Benito, P., Labajos, F. M., & Rives, V. (2009). Microwaves and layered double hydroxides: A smooth understanding. *Pure and Applied Chemistry*, 81(8), 1459-1471.
- [22] Meyn, M., Beneke, K., & Lagaly, G. (1990). Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorganic Chemistry*, 29(26), 5201-5207.
- [23] Garcia-Gallastegui, A., Iruretagoyena, D., Mokhtar, M., Asiri, A. M., Basahel, S. N., Al-Thabaiti, S. A., ... & Shaffer, M. S. (2012). Layered double hydroxides supported on multi-walled carbon nanotubes: preparation and CO₂ adsorption characteristics. *Journal of Materials Chemistry*, 22(28), 13932-13940.
- [24] Cao, Y., Li, G., & Li, X. (2016). Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: Properties, synthesis, and applications. *Chemical Engineering Journal*, 292, 207-223.
- [25] Segni, R. (2005). Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite [Ca₂M(OH)₆]⁺[X_n^{1/n}. xH₂O]-avec M= Al, Fe, et Sc et X= SO₄, CrO₄, V₂O₇ et SiO₃ (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).

- [26] Illaïk, A., Vuillermoz, C., Commereuc, S., Taviot-Gueho, C., Verney, V., & Leroux, F. (2008). Reactive and functionalized LDH fillers for polymer. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(5-6), 1362-1366.
- [27] Djezzar, H., & Rida, K. E. (2019). Synthèse et caractérisation d'hydroxyde double lamellaire (ZnAl-HDL) et application à l'élimination des colorants anioniques (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [28] Li, F., Wang, Y., Yang, Q., Evans, D. G., Forano, C., & Duan, X. (2005). Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 125(1-3), 89-95.
- [29] You, Y., Zhao, H., & Vance, G. F. (2002). Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205(3), 161-172.
- [30] Reichle, J., & Ward, M. (1985). Teaching discriminative use of an encoding electronic communication device and signing exact English to a moderately handicapped child. *Language, Speech, and Hearing Services in Schools*, 16(1), 58-63.
- [31] Hibino, T., Yamashita, Y., Kosuge, K., & Tsunashima, A. (1995). Decarbonation behavior of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment. *Clays and Clay Minerals*, 43(4), 427-432.
- [32] Conterposito, E., Gianotti, V., Palin, L., Boccaleri, E., Viterbo, D., & Milanesio, M. (2018). Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques. *Inorganica Chimica Acta*, 470, 36-50.

Chapitre III
Notions théoriques sur l'adsorption

III.1 Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [1].

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) vers une phase solide. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat et la mise en jeu de types d'interaction entre l'adsorbant et le soluté (potentiel d'adsorption)[2].

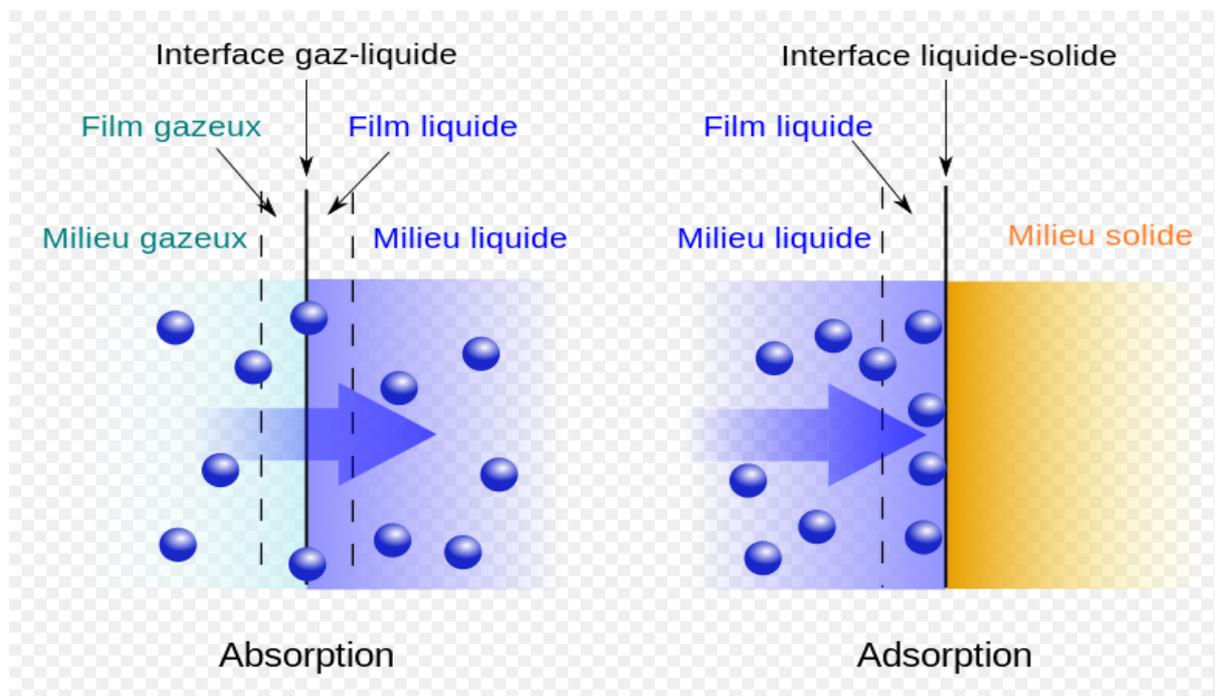


Figure 12 : Schéma descriptif illustrant la différence entre adsorption et absorption

III.2. Types d'adsorption :

L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [3]

III.2.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide(adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles ,liaison hydrogène ou de van der waals [4].

Cette adsorption physique est caractérisée par une chaleur d'adsorption très faible, soit une enthalpie d'adsorption inférieure à 50 KJ/mole, et elle correspond aux liaisons de nature électrostatiques de type de Van Der Waals [5].

L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [6].

III.2.2.Adsorption chimique :

L'adsorption chimique apparaît lorsqu'il y a création de liaisons chimiques covalentes ou ioniques qui résultent du transfert d'électrons entre les molécules de l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible [7] . produisant une modification des molécules adsorbées ,ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche .seuls sont concernées par ce type d'adsorption ,les molécules directement liées au solide [8].

Tableau 2 : différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [9,10]

	Adsorbtion physique	Adsorption chimique
Nature des interactions	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant/adsorbât (forces ioniques)	Liaisons faibles (de type Van der Waals)
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal /mole
Température	Basse	Elevé
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente

III.3 Mécanisme d'adsorption :

La cinétique d'adsorption permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physico-chimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, de calculer les coefficients de transfert de matière et de diffusion. La figure 1, représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [10].

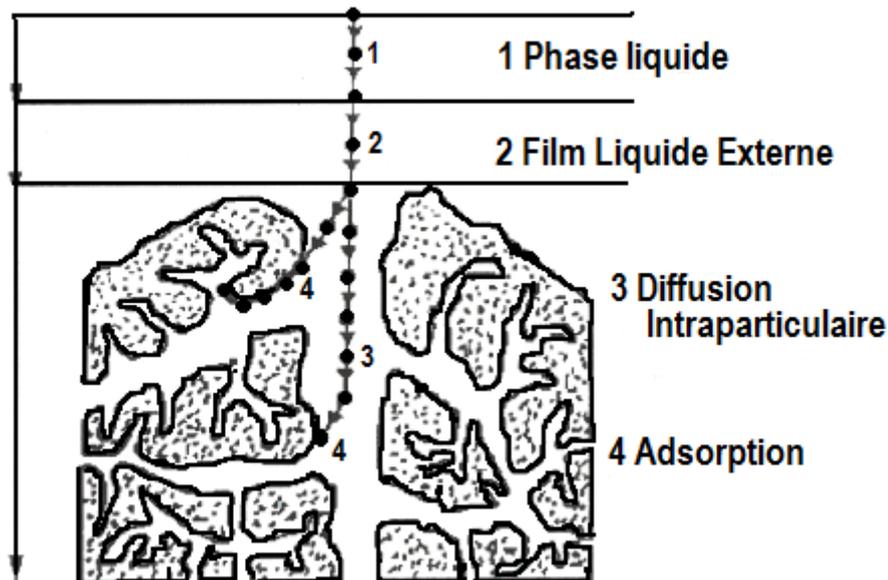


Figure 13 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux

III.4 Paramètres d'adsorption :

La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé, La température et le pH de l'eau à traiter, éventuellement la présence d'autres substances dissoutes, etc., sont également des facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation de la capacité d'adsorption . L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [11].

- **Nature de l'adsorbant** : moins une substance est soluble dans un solvant ,mieux elle est adsorbée .
- **Température** : L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste la variabilité des processus thermodynamiques

- **pH** : ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption [12].
- **surface spécifique** : l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique [13].
- **Porosité** : La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [14].

III.5 Isothermes d'adsorption :

La capacité des adsorbants à retenir différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption, . Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [15].

III.6 Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 03 illustre la forme de chaque type d'isothermes, La classification a été faite selon [16] :

- .La forme de l'isotherme ;
- . L'existence du palier sur les isothermes ;
- . Le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire) ;
- .L'orientation des molécules adsorbées ;

III.6.1 Isotherme d'adsorption de type s :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant

III.6.2 Isotherme d'adsorption de type L :

C'est une forme qui correspond à l'isotherme de Langmuir, Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles .Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté

augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [16].

III.6.3 Isotherme d'adsorption de type H :

Elle indique une très grande affinité entre le substrat et le support, .. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

III.6.4 Isotherme d'adsorption de type C :

Elle correspond à une partition constante entre l'adsorbé et l'adsorbant où l'adsorption est proportionnelle à la concentration, Les courbes sont sous formes de ligne droite qui passe par origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration [16-17].

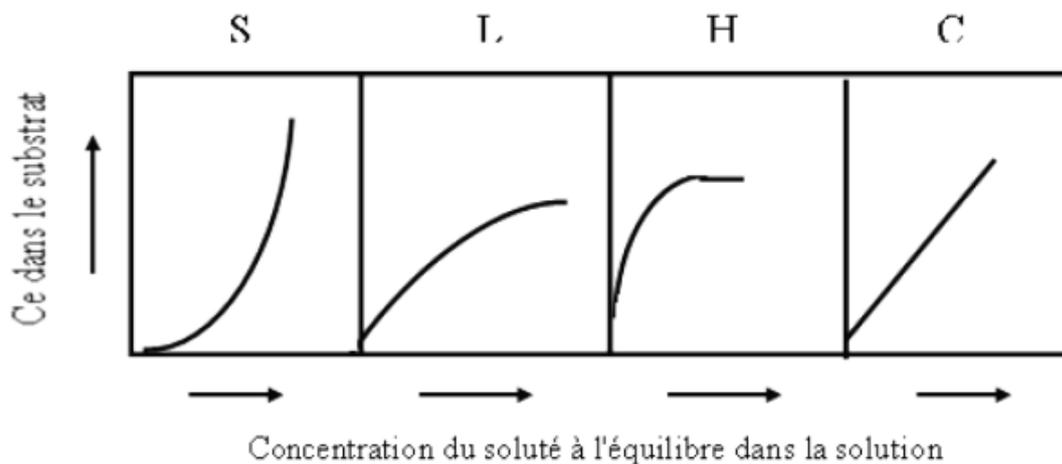


Figure 14 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption

III.7 Modèles d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour décrire les courbes isothermes d'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration de la solution à l'équilibre à une température donnée. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich,.. etc... nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées [18].

III.7.1 Modèle de Langmuir :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Ce modèle, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes :

- ✓ L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini
- ✓ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence

des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées) [19].

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (1)$$

Où:

q_e : est la quantité de substance (soluté) adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (solide) à l'équilibre (en mg.g^{-1} ou mol.g^{-1})

C_e : est la concentration résiduelle de l'adsorbât (soluté) à l'équilibre dans la solution (en mol.L^{-1} ou mg.L^{-1})

q_{max} : est la quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide (en mg.g^{-1} ou mol.g^{-1})

b : Constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption (en $\text{ml.}\mu\text{g}^{-1}$ ou $1/\text{mg}$ ou dm^3/g), dépend de la température et croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant.

III.7.2 Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface (n) et s'exprime par la relation suivante [20].

$$Q_e = k_F C_e \quad (2)$$

$$\text{Log} Q_e = \text{Ln} k + 1/n (\text{Log} C_e) \quad (3)$$

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

Q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

K_F : est la constante d'équilibre de Freundlich représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

n : constante relative à l'affinité entre l'adsorbant et la surface .

III.8 Modèles cinétiques du premier et second pseudo ordre d'adsorption :

En général, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. Souvent, on cherche à agir sur cette vitesse de façon à (accélérer le processus) ou la diminuer selon l'objectif. La cinétique indique de quels facteurs dépend la vitesse et montre comment on peut la contrôler [21].

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux étapes :

III.8.1 .Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 [22].

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (4)$$

Q_e : (mg.g⁻¹) est la capacité d'adsorption à l'équilibre

k_1 : (min⁻¹) est la constante de vitesse de l'équation de premier ordre

Q_t : (mg.g⁻¹) est la quantité de colorant adsorbé au temps t (min)

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du premier ordre K_1 .

La valeur de q_t (mg.g⁻¹) à l'instant t est obtenue à partir de la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (5)$$

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg.L⁻¹) ;

C_t : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t (mg.L⁻¹) ;

III.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre :

Ce modèle est représenté par la formule suivante :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

qt : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t.

t : temps de contact (min).

K2: constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre. (g/mg-1 min⁻¹)

III.9 Domaines d'application d'adsorption :

Les principaux domaines d'utilisation du processus d'adsorption sont les suivants :

- ✓ Séchage..
- ✓ Traitement des gaz
- ✓ Industrie textile.
- ✓ Décoloration et traitement des eaux [23].

Références

- [1] Adsorption" IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). DOI <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00155>
- [2] J. DeLaat, « Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation », Thèse doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers (1988).
- [3] V. Chatain, Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'Arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon (2004).
- [4] L.M Sun et F . Meunier adsorption : aspect théorique . (2007) Technique de l'ingénieur ,J 2 730.
- [5] S. Miyata, T. Hirose, Adsorption of N₂, O₂, CO₂, and H₂ on hydrotalcite-like system: [Fe(CN)₆]⁴⁻, Clays and Clay Minerals, 26 (1978) 441-447.
- [6] Effet de la présence des sels métalliques sur l'élimination des composés organiques azotés par des procédés physico-chimiques. Incidence de la minéralisation. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra
- [7] V. Chatain, Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'Arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon (2004).
- [8] S. Miyata, T. Hirose, Adsorption of N₂, O₂, CO₂, and H₂ on hydrotalcite-like system: [Fe(CN)₆]⁴⁻, Clays and Clay Minerals, 26 (1978) 441-447.
- [9] I. Martinelli, Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon (1999).
- [10] C. Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [11] E. ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles, Etude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse doctorat, Strasbourg, (2011).
- [12] N.Jozjaet al : Impacts « multi-échelle » d'une échange (Mg,Ca)-pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. Comptes Rendus Géoscience,(2003),pp 729-736.
- [13] E.Slejko,M.dekker :Adsorption Technology :a step by step approach to processevaluation and application ,(1985),135p.

- [14] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, C. Moreno-Castilla, « Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones», *Microporous and Mesoporous Materials* 92 (2006) 64-70.
- [15] B. Norddine., « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté», Thèse de doctorat, faculté des sciences Agadir, (2008).
- [16] M. Belmouden, « Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols», Thèse doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir (2000).
- [17] C. H Giles, D. Smith, « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherme. I. Theoretical», *Journal of colloid and interface science* 47 (1974) 755-765
- [18] P. Balaz, A. Alácin, « Sensitivity of Freundlich equation constant $1/n$ for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation », *Chemical Engineering journal* 114 (2005) 115-121.
- [19] waste manage. 22 (2002) 821-830.] M. Rao et al, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solutions using bagasse and fly ash,
- [20] Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate. Thèse de doctorat, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [21] C.W., Cheung, J.F., Porler, G., McKay, "Elovich equation and modified second-order equations for sorption of cadmium ions onto bone char". *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75: 963-970 (2000).
- [22] O. Bouras, T. Chami, M. Houari, M. Baudi, Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous steam by adsorption onto surfactant modified Ti-pillared montmorillonite, *Environ. Technol.* 23 (2002) 405-412.

Chapitre IV
Plans d'expériences

V.1 Introduction :

Les plans d'expériences sont des méthodes d'analyses permettant d'interpréter des essais déjà réalisés et de décrire les influences des paramètres mis en jeu, de manière qualitative. La méthodologie des plans d'expériences permet une recherche expérimentale planifiée. L'expérimentation ne peut pas être quelconque: elle doit fournir l'information désirée. Cette démarche expérimentale va aider l'expérimentateur à structurer sa recherche de manière différente, à confronter et à valider ses propres hypothèses,

Les plans d'expériences présentent beaucoup d'avantages parmi les quels la possibilité d'utiliser un grand nombre de facteurs, évaluer des représentations graphiques des réponses obtenues à la sortie en fonction des paramètres d'entrée et d'utiliser un modèle mathématique répondant aux objectifs à atteindre suivant le besoin [1-2].

V.2 Choix de la stratégie expérimentale :

La méthodologie des plans d'expériences consiste à réaliser un modèle approximatif qui apportera des éléments d'information à l'expérimentateur encore appelé « modèle empirique».

Pour cela, le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre dépend du problème posé. Deux types de plans d'expériences sont très abordés : les plans de criblage et les plans d'optimisation.

- **Les plans de criblage:** permettent de déterminer le poids des facteurs sur les réponses d'un système à partir d'un modèle [3].

- **Les plans d'optimisation ou plans à surfaces de réponses :** Ils permettent à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

V.3 Choix de la matrice d'expériences :

Pour chacun des grandes orientations (criblage et optimisation), il existe un choix important de matrices d'expériences. Ces objets mathématiques codés permettent, après un recodage, d'obtenir un plan d'expérimentation à réaliser. Les matrices des plans d'expériences sont des outils qui servent à définir et optimiser le nombre d'expériences requis pour faire un plan d'expériences. Elles contiennent des valeurs codées, issues des valeurs réelles, et qui représentent les différents niveaux de facteurs, mis en jeu dans l'étude.

V.3.1 Matrice de Box- Behnken :

Le plan de Box behnken pour trois facteurs sont construits sur un cube, les suivants, qui prennent en compte de trois facteurs, sont construits sur des hyper cube à 4 et 5 dimensions. Lorsque les dimensions dépassent trois, nous parlerons de n cube, n étant le nombre de dimensions. Par exemple l'hyper cube à 4 dimensions sera un 4-cube et l'hyper cube à cinq dimensions sera un 5-cube. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube de l'hyper cube mais aux milieux des arêtes, eu centre des faces (carrées) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de placer tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère dans un espace à trois dimensions et sur une hyper sphère lorsqu'il y en a plus de trois. On ajoute des points au centre du domaine d'étude pour réduire l'erreur de prévision en ce point [4].

V.3.2 Plans de Box-behnken pour trois facteurs ou variables :

C'est le premier plan de Box-Behnken. Les points expérimentaux de ce plan sont situés aux milieux des arêtes du cube (Figure 27). Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter les points d'expérience au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs a donc: 12 + 3 essais, soit 15 essais, c'est le plan classique indiqué par Box-Behnken. Toute fois les trois essais supplémentaires sont l'analyse utilisés pour l'analyse statistique [5,6].

Les points situés au centre d'une arête ont pour coordonnées ; 0 ; - 1 ; +1. La construction du plan suit le principe suivant : deux facteurs décrivent un carré (4 essais d'un plan 2²) et les coordonnées correspondantes du troisième facteur valent zéro.

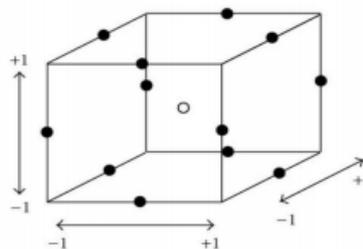


Figure 15 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Pour savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le coefficient de détermination R² tel que :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\tilde{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (7)$$

Avec

\tilde{y}_i : Réponse calculée

y_i : Réponse mesurée

\bar{y} : réponse moyenne

Ce coefficient R^2 est aussi appelé coefficient de détermination. Plus R^2 sera grand, meilleur sera le modèle (les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses expérimentales). Cependant, si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnus du système, le coefficient R^2 sera toujours égal à 1. c'est pour éviter cela que le coefficient de détermination ajusté (R^2_a) a été introduit. Le R^2_a ajusté est défini comme la différence à 1 du rapport entre le carré moyen des écarts des résidus et le carré moyen des écarts expérimentaux [7].

$$R^2_a = 1 - \frac{N-1}{N-1} (1 - R^2) \quad (8)$$

Avec : N : le nombre d'essais

V.4 Notion d'espace expérimentale :

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme « variable » on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 16). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. la borne supérieure est le niveau haut.

L'ensemble des toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par +1 [8].

S'il a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental (Figure 17).

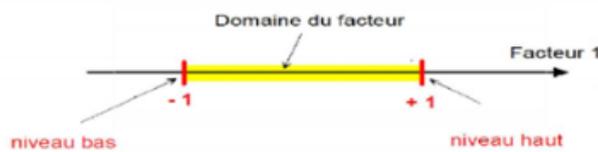


Figure 16 : Domaine de variation du facteur

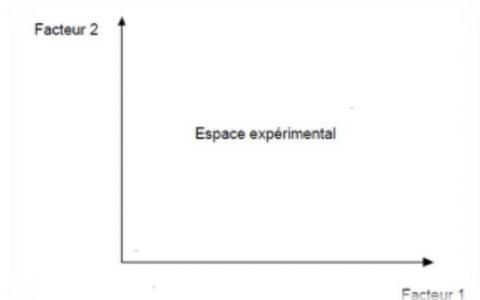


Figure 17 : Représentation graphique de l'espace expérimental

V.5 Notion de la surface de réponse :

Les niveaux X_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et Y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond à un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure 18)

Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [8].

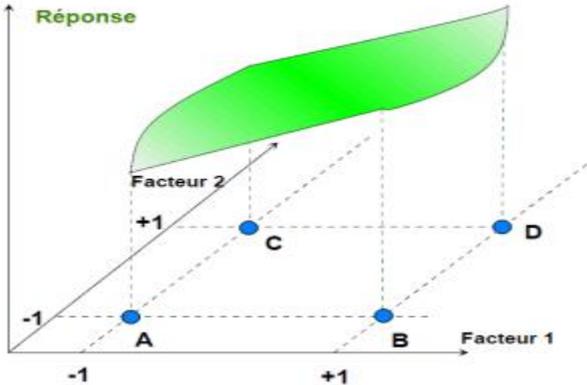


Figure 18 : la surface de réponse.

Référence :

- [1] E.S. Bojonov, I. Voutchkov, Méthodes statistiques pour la modélisation, Technica, Sofia, 1978.
- [2] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, Inst. Stat. Rev 56(1988) 99-115.
- [3] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod Paris 1999.
- [4] A.S. Souza, W. N.L. dos Santos, S. L.C. Ferreira. Application of Box-Behnken design in the optimization of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B 60 (2005) 737-742.
- [5] B. Govaerts, L. Simar, Planification expérimentale, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique(1996).
- [6] M. Feinberg, Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse-Une approche chimio métrique de l'assurance qualité du laboratoire, Masson, Paris, France (1996).
- [7] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain – Tourbier, Plans d'expériences: construction et analyse, Technique & documentation-Lavoisier, Ed. Paris, 1994.
- [8] E. P. Box George. G.. Hunter Stuart, "statistics for Experimenters" deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).

Partie expérimentale

Introduction :

Dans cette partie, les différents réactifs et appareils sont présentés ainsi que les différentes méthodes de caractérisation et d'analyse.

En premier lieu, on va présenter la méthode de préparation des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) et les techniques de caractérisation puis on s'intéressera à la présentation des méthodes de dosage du colorant ainsi qu'au protocole expérimental utilisé pour les expériences d'adsorption.

Enfin, les paramètres examinés dans l'étude d'optimisation, par application des plans d'expériences, sont présentés.

I. Appareils et réactifs utilisés :

I.1 Appareils et instruments utilisés :

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle « Perkin Elmer » a transformé de Fourier (FTIR-8300CE)
- Agitateur magnétique a plateforme agitatrice type ARE (HeatingMagnetiquestirer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- PH-mètre type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20

I.2 Réactifs utilisés :

Dans ce travail, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont présentées dans le tableau suivant :

➤ **Tableau 3 : Récapitulatif des réactifs utilisés**

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Rouge Congo	$C_{16}H_8Na_2O_8S_2$	ANALAR	100
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Heam	100
Bicarbonate de sodium	Na_2CO_3	Biochem	100
Sulfate d'aluminium	Al_2SO_4	Biochem	100
Sulfate de fer (II)	$FeSO_4$	Sigma aldrich	98

1.3 Synthèse des HDLs :

Dans cette partie du travail, on décrit le protocole expérimental de la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs).

La phase [Fe-Al-CO₃] est obtenue par la méthode de co-précipitation en maintenant le pH constant égale à 10. La solution des sels métalliques sont préparées à partir d'un mélange de proportions adéquates de FeSO₄ et Al₂(SO₄)₃ avec un rapport molaire Fe²⁺/Al³⁺ = 3 dans 200 ml d'eau distillée, la solution obtenue est notée solution (A). La solution (B) constitué d'un mélange de NaOH (1M) + Na₂CO₃ (2M) est introduite à débit constant dans la solution (A), sous forte agitation à température ambiante. La solution est rigoureusement agitée pendant 6h et la laisser par la suite au repos (sans agitation) pendant toute une nuit à la température ambiante. Le surnageant est éliminé et le précipité est lavé abondamment à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH du surnageant sera proche de celui de l'eau distillée [1-3].

1.4 Caractérisation :

1.4.1 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

Les analyses des échantillons par spectroscopie infrarouge ont été effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre de type SHIMADZU FTIR 8400 au sein de Laboratoire physico chimique d'université de Saida.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau module est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

1.5 Méthode de dosage :

1.5.1 Principe :

La concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible qui est une technique d'analyse très utilisé pour le dosage des substances qui absorbent dans le domaine de l'Ultra_Violet et le visible comme les colorants. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance

d'une solution aqueuse de colorant, qui est proportionnelle à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon L C \quad (9)$$

Avec :

ε : Coefficient d'extinction

L : trajet optique

C : Concentration de la solution

1.5.2 Présentation du Colorant utilisé :

La figure 19 représente la structure chimique du colorant Rouge Congo dont les propriétés sont récapitulés dans le tableau 4 [4].

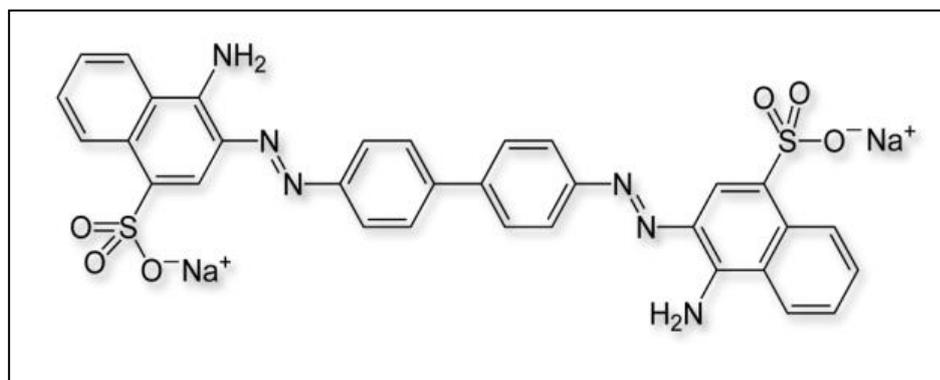


Figure 19 : Structure chimique du colorant Rouge Congo

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du colorant RC

Nom	Rouge Congo
Aspect	Poudre rouge foncé
Formule	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$
Masse molaire	696.7 g.mol^{-1}
Solubilité dans l'eau	25 g/L à 20°C

1.5.3 Détermination de la longueur d'onde maximale :

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant RC, on a d'abord déterminé la valeur de la longueur d'onde (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale.

Une concentration de 20 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du colorant.

I.5.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage afin de vérifier la loi de Beer-Lambert et donc déterminer le domaine de concentration correcte. Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [20 à 50 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L.

I.6 Réalisation de l'adsorption :

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 10 mL de la solution aqueuse du colorant est une masse bien déterminée de la phase solide, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 10 min à une vitesse de 3000 tr/min. Le pH initial des solutions (pHi) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant est déterminée par le calcul du rendement d'adsorption R.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (10)$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'HDL (adsorbant) et donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (11)$$

Où : q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant

C_0 et C_t : sont respectivement des concentrations initiale et instantanée (mg/l)

V : le volume de la solution aqueuse (L)

m : la masse de l'adsorbant (g)

I.6.1 Etude cinétique :

L'étude de l'effet du temps d'agitation, des phases adsorbant/adsorbat sur le rendement d'adsorption du colorant RC, a été menée Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$$C_0=400 \text{ mg/l} ; T= 293 \text{ k} ; m/v= 2 \text{ g/l} ; \phi= 6.35 , V_a= 600 \text{ t/min}$$

Les résultats trouvés ont été utilisés par la suite pour déduire le modèle de la cinétique d'adsorption pseudo- premier ou second ordre.

I.6.2 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant :

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant RC sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le domaine allant de 40 à 500 mg/L ceci en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes qui sont les suivantes :

$$T= 293 \text{ k} ; m/v= 2 \text{ g/l} ; \text{phi}= 6.35 , V_a= 600 \text{ t/min}, t_e = 10 \text{ min}$$

Les résultats trouvés, suite à cette étude, ont été utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption et vérifier la validité des modèles de Langmuir et Freundlich.

I.7 Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences :

La modélisation de l'adsorption du colorant sur le HDL Fe-Al-CO₃ synthétisé est réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'adsorption. Le rendement d'élimination du colorant IC est pris comme réponse.

Les paramètres étudiés sont: la température T, le rapport m/v et la concentration initiale du colorant C₀. Les domaines étudiés sont reportés dans le **Tableau 9**.

Tableau 5 : Niveaux des variables étudiées

Facteurs	Niveaux		
	Valeur minimum (-1)	Valeur moyenne (0)	Valeur maximum (+1)
C ₀ (mg/l)	200	300	400
m/v (g/l)	0.5	1.5	2.5
T (°C)	20	40	60

L'analyse statistique des données a été réalisée par le logiciel Statgraphics [5]. Le l'interaction entre les principaux paramètres de fonctionnement et leur influence sur le procédé d'élimination du colorant.

Résultats et discussions

Introduction :

Dans cette partie, les résultats de la caractérisation des échantillons d'argile ainsi que ceux des expériences d'adsorption du colorant, dans les différentes conditions opératoires, sont présentés et discutés.

I Caractérisation :

Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) :

La phase HDL Fe-Al-CO₃ a été analysée par un spectrophotomètre à transformée, le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹ après pastillage avec le KBr. Le spectre Infra rouge de l'échantillon synthétisé est présenté dans la figure ci-dessous

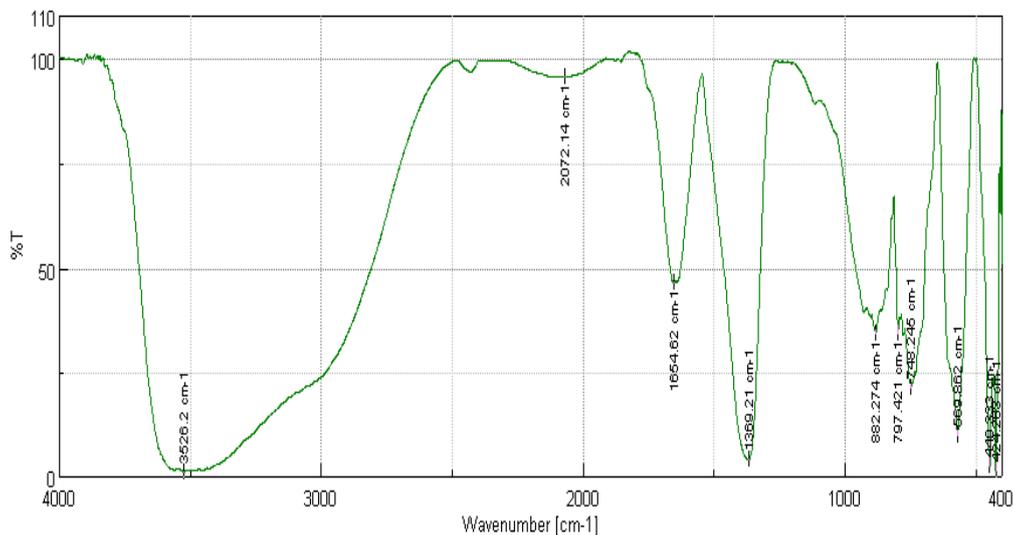


Figure 20 : Spectre IRTF de la phase Fe-Al-CO₃

On distingue les bandes et les pics caractéristiques suivantes :

- Une large et intense bande vers 3500 cm⁻¹ associée à la vibration de valence des groupements hydroxyles libre ou à celle des molécules d'eau interlamellaire liées aux groupements hydroxyles par des liaisons hydrogènes [6].
- Une bande au voisinage de 1600 cm⁻¹ attribuée à la déformation des molécules d'eau inter-lamellaire [7].
- Au voisinage de 1300 cm⁻¹, une bande de vibration apparaît, elle est due au mode de vibration asymétrique des anions carbonatés des couches intercalaires [8].
- Pour les valeurs inférieures à 800 cm⁻¹, on observe une série de bandes de vibrations qui peut être associée aux vibrations de valence entre le métal et les atomes d'oxygène (M-O) ainsi que les vibrations de déformations des liaisons (O-M-O) [7-9].

Résultats et discussions

II Etude expérimentale d'adsorption du colorant RC sur HDL :

II.1 Détermination de la longueur d'onde maximale :

Une concentration de 40 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du colorant. La bande obtenue correspond à une absorbance maximale pour une longueur d'onde égale à 498 nm notée λ_{\max} .

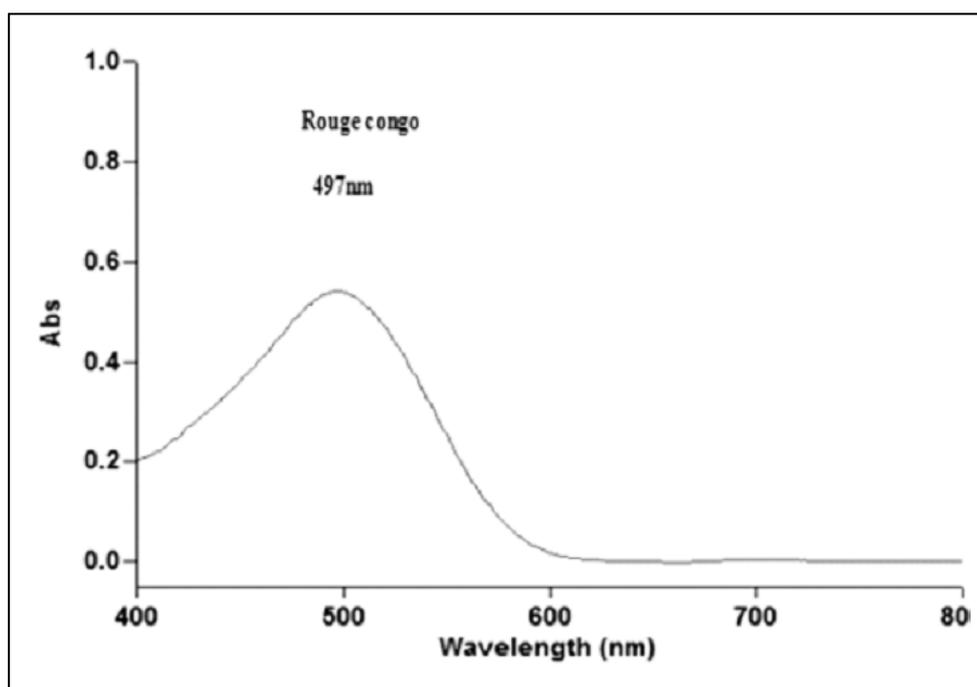


Figure 21 : Détermination de La longueur d'onde maximale du colorant Rouge Congo

II.2 Courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues en colorant **Rouge Congo** ceci à la même longueur d'onde maximale qui est de 497 nm. La courbe d'étalonnage, réalisée expérimentalement, est représentée dans la figure ci-dessous, elle nous permettra de vérifier la validité de la méthode de dosage choisie.

Tableau 6 : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration du RC

Concentration (mg/L)	0	2	4	10	20	50
Absorbance	0	0.141	0.250	0.602	1.195	2.902

Résultats et discussions

La courbe d'étalonnage obtenue est une droite qui passe par l'origine ($R^2 = 0,998$) et donc la relation entre l'absorbance et la concentration du colorant obéit à la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentration étudié à savoir de 0 à 50 mg/l.

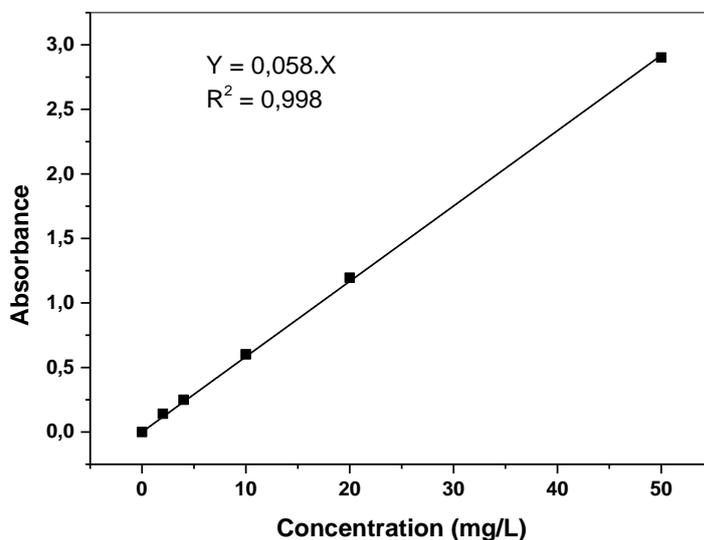


Figure 22 : Courbe d'étalonnage $A = f(C)$

II.3 Effet du temps d'agitation :

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant RC sur Fe-Al-CO_3 HDL, une étude expérimentale de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases (phase aqueuse et phase solide du HDL Fe/Al) a été menée.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation

Temps(min)	2	5	8	10	20	30	60
R (%)	65,82	85,18	86,14	86,88	85,7	75,18	87,38

Les résultats expérimentaux de l'étude de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'adsorption sont présentés dans la figure ci-dessous, ils montrent que le temps d'équilibre est de 10 minutes, la cinétique est donc rapide.

Résultats et discussions

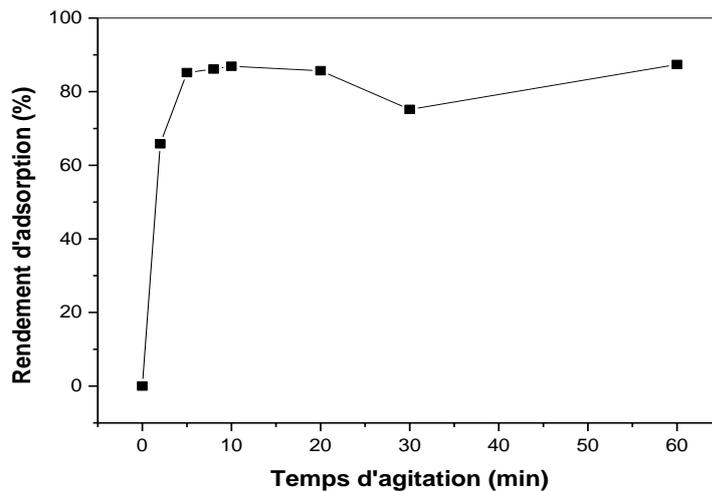


Figure 23 : Effet du de contact sur le rendement d'adsorption
 $C_0=200$ mg/l ; $T= 293$ k ; $m/v= 2$ g/l ; $\phi= 6.9$, $V_a= 600$ t/min

II.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi ces modèles nous citerons le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre [10].

II.4.1 Modèle du pseudo-premier ordre :

Pour pouvoir modéliser la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbant dit temps d'équilibre. La forme linéaire de l'équation qui correspond au modèle du pseudo-premier ordre est la suivante :

$$\log (q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (12)$$

Tableau 8 : Résultats de la cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant RC

Temps(min)	2	5	8	20	30	60
R (%)	65.82	85,18	86.14	85,7	75,18	87,38
qt (mg/g)	65.8	85.1	86.1	85.7	75.1	87.3
qe-qt	21	1.70	0.70	1.1	11.7	0.5
Log (qe - qt)	1.324	0.230	-0.154	0.041	1.068	-0.301

Résultats et discussions

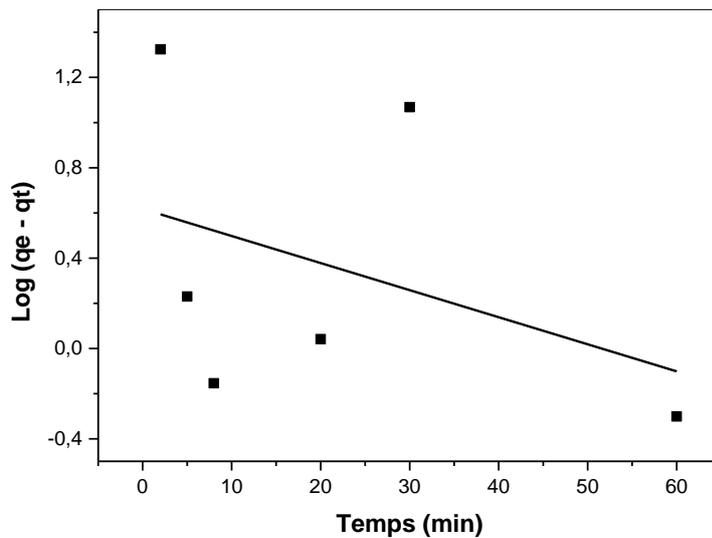


Figure 24 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant RC sur HDL synthétisé

II.4.2 Modèle du pseudo-second ordre :

Pour le modèle du pseudo second ordre, la forme linéaire de l'équation correspondante est la suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Avec : **t** : temps de contact (minutes)

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

k₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

k₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

Tableau 9 : Evolution de la quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant avec le temps

Temps(min)	2	5	8	10	20	30	60
R (%)	65.82	85,18	86.14	86,88	85,7	75,18	85,36
qt (mg/g)	65.8	85.1	86.1	86.8	85.7	75.1	85.36
t/qt(min.mg ⁻¹ .g)	0.0303	0.0587	0.0929	0.1152	0.2333	0.3994	0.7029

Résultats et discussions

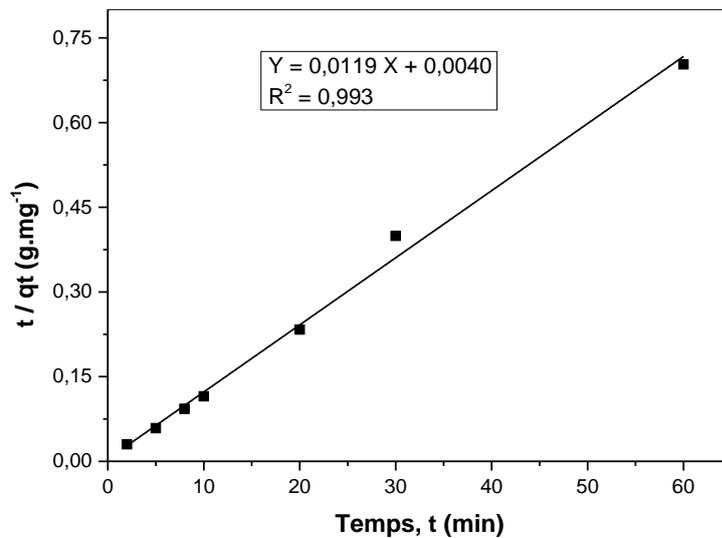


Figure 25 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant sur Fe-Al-CO₃

Les valeurs du facteur de corrélation, de la quantité adsorbée à l'équilibre ainsi que de la constante de vitesse pour la modèle du pseudo second ordre sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant Rouge Congo

R ²	Q _e (mg/g)	K (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
0.993	84.17	2.97

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau 10 et d'après la figure 25 où la facteur de corrélation est $R^2 = 0.993$, on remarque que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du colorant

On remarque aussi que les valeurs de q_e calculées par le modèle de pseudo second ordre sont proches à celles déterminées expérimentalement, ce que justifié la validité de ce modèle.

II.5 Effet de la concentration initiale du colorant Rouge Congo sur l'adsorption:

L'étude expérimentale de l'effet de de la concentration initiale du colorant RC sur le rendement d'adsorption a été menée en faisant varier la concentration initiale du colorant RC dans le domaine de 200 à 500 mg/l et en maintenant la température constante ainsi que la valeur du pH à 6,9.

Résultats et discussions

II.5.1 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour les deux échantillons utilisés. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$: q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant.

C_e : la concentration à l'équilibre.

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation, les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau suivant.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \quad (14)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L).

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

q_e : quantité soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ; $X = (C_0 - C_e) * V$.

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

Tableau 11 : Cinétique d'adsorption du colorant à différentes concentrations initiales

C_0 (mg/L)	200	250	300	400	450	500
Re (%)	75.2	79.9	82.6	86.5	87.6	87.4
q_e	75.2	99.87	123.9	173	197.1	218.5
C_e	49.60	50.25	52.20	54	55.8	63

Résultats et discussions

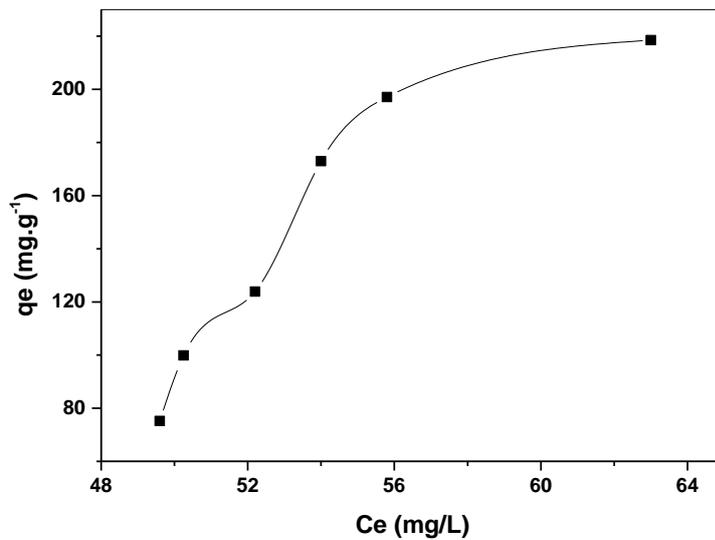


Figure 26 : Evolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration d'équilibre du colorant RC

$T = 293 \text{ K}$; $m/v = 2 \text{ g/L}$; $\text{pHi} = 6.9$; $V_a = 600 \text{ t/min}$

II.5.2 Modélisation d'isotherme d'adsorption :

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich, caractérisant la formation d'une monocouche.

Tableau 12 : Cinétique d'adsorption du colorant à différentes concentrations initiales

C_0 (mg/L)	200	250	300	400	450	500
Re (%)	75.2	79.9	82.6	86.5	87.6	87.4
q_e	75.2	99.87	123.9	173	197.1	218.5
$1/q_e$	0.013	0.010	0.008	0.005	0.005	0.004
Ln q_e	4.320	4.603	4.819	5.153	5.283	5.387
C_e	49.60	50.25	52.20	54	55.8	63
$1/c_e$	0.0201	0.0199	0.0191	0.0185	0.0179	0.0158
ln C_e	3.903	3.917	3.955	3.988	4.021	4.143

Résultats et discussions

A-Modèle de Langmuir :

L'équation linéaire de Langmuir est la suivante : $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{bqm} \frac{1}{C_e}$ (15)

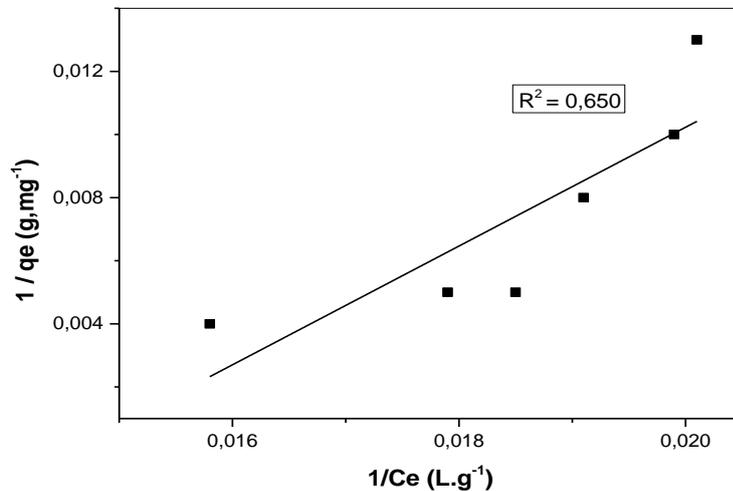


Figure 27 : Ajustement de la loi de Langmuir

B-Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est : $\text{Ln}q_e = \text{ln}k + \frac{1}{n} \text{ln}C_e$ (16)

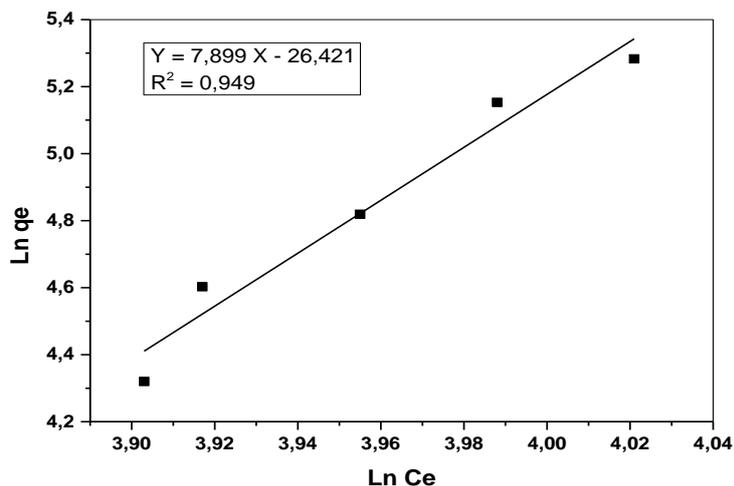


Figure 28 : Ajustement à la loi de Freundlich

Au vu des droits obtenus (figures ...) et de leurs facteurs de corrélation R^2 qui sont respectivement 0,650 et 0,949, on peut déduire que le modèle le plus adéquat est celui de Freundlich.

Résultats et discussions

III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences :

III.1 Présentation des résultats :

Dans notre étude, nous avons utilisé un modèle qui correspond au plan Box-Behnken pour trois facteurs, on a donc réalisé 12 expériences d'adsorption plus 3 celles qui correspondent au milieu soit 15 expériences au total dont les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous. Les paramètres choisis et étudiés, dont leurs variations influent sur le rendement d'adsorption, sont :

- La concentration massique initiale du colorant dans la phase aqueuse C_0 .
- Le rapport masse HDL synthétisé sur le volume de la phase aqueuse m/v
- La température : T

La relation qui lie ces trois paramètres ($Y = f(C_0, m, T)$), constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus, Y étant dans ce cas le rendement d'élimination du colorant.

Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable C_0 , m/v et T en variables réduites (X_1 , X_2 et X_3) en utilisant les relations de conversions suivantes :

$$X_1 = \frac{C_0 - (C_{0\max} + C_{0\min})/2}{(C_{0\max} - C_{0\min})/2} \quad (17)$$

$$X_2 = \frac{m/v - (m/v_{\max} + m/v_{\min})/2}{(m/v_{\max} - m/v_{\min})/2} \quad (18)$$

$$X_3 = \frac{T - (T_{\max} + T_{\min})/2}{(T_{\max} - T_{\min})/2} \quad (19)$$

X_{\max} et X_{\min} sont les valeurs extrêmes entre les quelles chaque paramètre doit varier entre

(-1 et +1). Dans la présente étude, nous considérons:

Résultats et discussions

Les paramètres expérimentaux suivant le modèle de BoxBehnken sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Niveaux et variables du plan factoriel

Facteurs	Variables réduites	Niveaux		
		Valeur minimale (-1)	Expérience du milieu	Valeur maximale (+1)
C _o (mg/l)	X1	200	300	400
m/V (g/l)	X2	0.5	1.5	2.5
T °C	X3	20	40	60

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2 X_3 \quad (20)$$

Où Y est la réponse prédite représentant le rendement d'adsorption, a₀ est une constante, les autres constantes sont des coefficients estimés de régression.

La détermination des coefficients de l'équation ci-dessus se fait par la résolution de la matrice de Box-Behnken déduite des résultats présentés dans le tableau ci-dessous en utilisant le logiciel Statgraphics.

Tableau 14 :Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant Rouge Congo

N°	X1	X2	X3	Rendement (%)
1	+1	-1	0	95.67
2	-1	0	+1	83.71
3	0	-1	+1	78.23
4	0	+1	-1	92.86
5	-1	+1	0	82.35
6	+1	0	-1	97.83
7	+1	0	+1	90.48
8	+1	+1	0	93.36
9	0	+1	+1	78.76
10	-1	0	-1	75.49
11	0	-1	-1	97.25
12	-1	-1	0	94.48
13	0	0	0	90.64
14	0	0	0	90.01
15	0	0	0	91.12

Résultats et discussions

III.2 Résolution de la matrice :

Les calculs du modèle sont faits en utilisant le logiciel Statgraphics. La résolution de la matrice nous donne le modèle polynomial suivant:

$$R = 90,59 + 5,1625*X1 + 2,28875*X2 - 4,03125*X3 + 2,4575*X1*X2 - 3,8925*X1*X3 + 1,23*X2*X3 \quad (21)$$

Vu les valeurs de réponse R^2 et R^2_a (ajusté) trouvées par le logiciel et qui sont de l'ordre de 95%, le modèle choisi est adéquat pour l'étude d'adsorption du colorant rouge Congo par le HDL synthétisé Fe-Al-CO₃.

Les effets individuels et combinés des différents paramètres sont discutés sur la base de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient. Ces valeurs des coefficients définissent la force de l'effet correspondant et la façon dont ils agissent sur le rendement d'élimination du colorant.

Dans notre cas et vu le modèle trouvé on constate que le paramètre qui a un effet individuel positif sur le rendement d'adsorption c'est la concentration initiale du colorant en revanche la température a un effet individuel négatif. Pour les effets combinés, ceux entre le rapport m/V et la température ainsi qu'avec la concentration initiale du colorant, ont un effet positif contrairement à l'effet combiné entre C_0 et la température T

Résultats et discussions

Références :

- [1] Armor, J. N., Braymer, T. A., Farris, T. S., Li, Y., Petrocelli, F. P., Weist, E. L., ... & Swamy, C. S. (1996). Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7(3-4), 397-406.
- [2] Illaïk A. (2008). Synthèse et caractérisation de nano-composites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- [3] Kruissink, E. C., Alzamora, L. E., Orr, S., Doesburg, E. B. M., Van Reijen, L. L., Ross, J. R. H., & Van Veen, G. (1979). en "Preparation of Catalysts II". *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3, 143.
- [4] Bharali, D., & Deka, R. C. (2017). Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 525, 64-76.
- [5] E. P Box George. G.. Hunter Stuart , "statistics for Experimenters" deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York.633 pages. (2005).
- [6] Barquera, S., Flores, M., Olaiz-Fernández, G., Monterrubio, E., Villalpando, S., González, C., & Sepúlveda, J. (2007). Dyslipidemias and obesity in Mexico. *salud pública de méxico*, 49(S3), 338-347.
- [7] Kannan, S., Narayanan, A., & Swamy, C. S. (1996). Effect of composition on the physicochemical properties of nickel aluminium hydrotalcites. *Journal of materials science*, 31(9), 2353-2360.
- [8] Auxilio, A. R., Andrews, P. C., Junk, P. C., Spiccia, L., Neumann, D., Raverty, W., & Vanderhoek, N. (2007). Adsorption and intercalation of Acid Blue 9 on Mg–Al layered double hydroxides of variable metal composition. *Polyhedron*, 26(14), 3479-3490.
- [9] Khenifi, A., Derriche, Z., Mousty, C., Prévot, V., & Forano, C. (2010). Adsorption of glyphosate and glufosinate by Ni₂AlNO₃ layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 362-371.
- [10] dos Santos, R. M. M., Gonçalves, R. G. L., Constantino, V. R. L., da Costa, L. M., da Silva, L. H. M., Tronto, J., & Pinto, F. G. (2013). Removal of Acid Green 68: 1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. *Applied clay science*, 80, 189-195.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude expérimentale a été menée dans le but de synthétiser un HDL Fe-Al-CO₃ et de l'utiliser comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant « Rouge Congo »

La première partie concerne la synthèse du matériau Fe-Al-CO₃ par la méthode de co-précipitation. La caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF) a mis en évidence les bandes caractéristiques des groupements hydroxyles, des anions carbonatés ainsi que celles des oxydes métalliques, une éventuelle analyse par diffraction Rayons X est nécessaire pour compléter l'étude de caractérisation et surtout pour confirmer la structure cristalline du matériau synthétisé.

La seconde partie concerne l'application du HDL synthétisé pour l'adsorption du colorant « Rouge congo », pour ceci une étude expérimentale a été menée dans le but d'examiner les effets du temps de contact adsorbant/adsorbé et de la concentration initiale du colorant RC sur le rendement d'adsorption.

L'étude de l'effet de la variation du temps de contact adsorbant/adsorbé a montré que la cinétique d'adsorption du colorant est rapide et que le temps d'équilibre est de l'ordre de 10 minutes. L'application des formes linéaires des lois de Freundlich et Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du colorant par le HDL synthétisé dans le domaine des concentrations étudié.

L'étude paramétrique d'adsorption ne permet pas connaître les effets combinés des paramètres expérimentaux, c'est pour cette raison que l'étude par l'application de la méthodologie des plans d'expériences a été menée afin d'optimiser le processus d'adsorption en le modélisant par la détermination d'une équation mathématique qui relie le rendement avec les paramètres étudiés et surtout pour mettre en évidence les effets individuels et combinés des paramètres dans des domaines bien spécifiques. La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle a montré que toutes les valeurs sont en bon accord avec un bon coefficient de détermination. Le modèle mathématique déduit de cette étude d'optimisation est le suivant :

$$R = 90,59 + 5,1625*X1 + 2,28875*X2 - 4,03125*X3 + 2,4575*X1*X2 - 3,8925*X1*X3 + 1,23*X2*X3$$

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse d'un hydroxyde double lamellaire Fe-Al-CO₃ par la méthode de co-précipitation et son utilisation comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant « Rouge Congo ». L'étude cinétique d'adsorption du colorant sur le HDL avec un rapport molaire Fe(II)/Al(III) = 3 a permis de déterminer le temps d'équilibre mettant en évidence qu'il s'agit d'une cinétique rapide et qu'elle suit le modèle du pseudo-second. L'application des formes linéaires des lois des isothermes d'adsorption a permis de vérifier que le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour modéliser le processus d'adsorption. Finalement, une étude d'optimisation d'adsorption du colorant RC a été réalisée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences afin de déduire les effets individuels des paramètres étudiés ainsi que leurs effets combinés.

Mots clés : HDL , Adsorption, Optimisation, Rouge de Congo

Abstract:

This work concerns the synthesis of a double lamellar hydroxide Fe-Al-CO₃ by the co-precipitation method and its use as an adsorbent for the elimination of a "Congo Red" dye. The kinetic study of adsorption of the dye on HDL with a molar ratio Fe (II) / Al (III) = 3 made to determine the equilibrium time showing that it is a fast kinetics and that it follows the pseudo-second model. The application of the linear forms of the laws of adsorption isotherms made it possible to verify that the Freundlich model is the most adequate to model the adsorption process. Finally, an adsorption optimization study of dye RC was performed using design of experiments methodology to deduce the individual effects of the parameters studied as well as their combined effects.

Keywords: HDL, Adsorption, Optimization, Congo Red

ملخص

يتعلق هذا العمل بتركيب هيدروكسيد صفائحي مزدوج Fe-Al-CO₃ بطريقة الترسيب المشترك واستخدامه عملية الامتزاز لإزالة ملون صناعي "Rouge Congo". أتاحت الدراسة الحركية لامتناس الصبغة على HDL مع نسبة مولارية Fe (II) / Al (III) = 3 تحديد وقت التوازن الذي يوضح أنه الحركية سريعة وأنها تتبع النموذج الثاني للرتبة. أتاحت تطبيق الأشكال الخطية لقوانين مساواة الامتزاز التحقق من أن نموذج Freundlich هو الأنسب لنمذجة عملية الامتزاز. وأخيرًا تم إجراء دراسة باستخدام منهجية التصميم التجريبي من أجل استخلاص التأثيرات الفردية للعوامل و ما بينها.

الكلمات المفتاحية: HDL ، الامتزاز ، التصميم التجريبي ، الكونغو الأحمر