



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie appliquée

Par :

**M<sup>elle</sup> BENAHMED Imane**

Sur le thème

---

## **Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires, caractérisation et application en dépollution**

---

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme. REKKAB Ilhem

Mme. BERRAHOU-HARCHAOUI Ghezlane

Mme. AZZI Hadjer

Professeur

MAB

MCA

Université de Tlemcen

Université de Tlemcen

Université de Ain Temouchent

Présidente

Encadrante

Examinatrice

*Année Universitaire : 2023 ~ 2024*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail tout d'abord à mes chers parents, dont le soutien indéfectible, les encouragements constants et l'amour inconditionnel m'ont permis de mener à bien ce projet. Vos sacrifices, votre patience et votre foi en moi m'ont toujours donné la force de persévérer. Merci de croire en mes rêves et de me donner les moyens de les réaliser.*

*A mon frère Madjid, merci pour ta présence et tes conseils.*

*A mes amies.*

# *Remerciement*

Je remercie avant tout ALLAH qui m'a aidé à accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur ZIANI CHERIF Chawki, professeur à l'université de Tlemcen.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame BERRAHOU-HARCHAOUI Ghezlane, mon encadrante, pour son accompagnement bienveillant, ses conseils précieux, sa patience, son soutien et son expertise tout au long de ce travail.

Je souhaite également remercier chaleureusement Madame REKKAB Ilhem, professeure à l'université de Tlemcen, merci de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie aussi Madame AZZI Hadjer maitre de conférences A, à l'université Ain Temouchent pour avoir accepté d'examiner ce mémoire. Je tiens à remercier également les ingénieurs de laboratoire MOKRI Fatima, HADJ ABDELKADER Hanane et NEGADI Sofiane pour leurs soutiens tout au cours de mon stage.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre 1 : Bibliographie</b>	
<b>Les Hydroxydes Doubles lamellaires</b>	
I. Introduction .....	3
II. Définition et structure.....	3
III. Méthodes de synthèse des matériaux HDLs.....	4
III.1 La Coprécipitation à pH constant.....	4
III.2 L'échange anionique .....	4
III.3 La reconstruction ou réhydratation.....	4
III.4 Méthode hydrothermale.....	4
III.5 Méthode sol-gel.....	4
III.6 Méthode urée.....	5
IV. Applications des HDLs .....	5
<b>Les colorants</b>	
I. Introduction .....	7
II. Définition.....	7
III. Classification des colorants .....	7
III.1 Les colorants naturels .....	7
III.2 Les colorants synthétiques.....	7
IV. Colorants azoïques .....	8
V. Applications des colorants.....	9
VI. Toxicité des colorants azoïques.....	10
VII. Nécessité de traiter les effluents textiles colorés .....	10
<b>Isothermes d'adsorption et modèles cinétiques</b>	
I. Introduction .....	11
II. Phénomène d'adsorption .....	11
II.1 Définition.....	11
III. Les types d'adsorption.....	11
III.1 Adsorption physique.....	11
III.2 Adsorption chimique .....	12
IV. Les isothermes d'adsorption.....	12
IV.1 Isotherme de type S .....	12

IV.2	Isotherme de type L.....	12
IV.3	Isotherme de type H.....	13
IV.4	Isotherme de type C.....	13
V.	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	13
V.1	Isotherme de Langmuir :.....	13
V.2	Isotherme de Freundlich :.....	13
VI.	Modèle cinétique :.....	14
VI.1	Modèle de pseudo-premier ordre :.....	14
VI.2	Modèle de pseudo-second ordre :.....	14
VI.3	Diffusion intra particulaire :.....	14

## **Chapitre 2 : Matériels et Méthodes**

I.	Introduction.....	16
II.	Préparation des matériaux hydroxydes doubles lamellaires.....	16
III.	Caractérisation des HDLs.....	17
III.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	17
III.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR).....	18
III.3	Adsorption/ désorption d'azote (BET).....	18
III.4	Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible (liquide).....	19

## **Chapitre 3 : Résultats et Discussions**

I.	Introduction.....	20
II.	Caractérisation des phases HDLs.....	20
II.1	Caractérisation par DRX :.....	20
II.2	Caractérisation par FTIR.....	22
II.3	Caractérisation par BET.....	23
III.	Adsorption du colorant sur les phases HDLs.....	25
III.1	Balayage du méthyle orange.....	25
III.1.1	Courbe d'étalonnage du méthyle orange.....	25
III.2	Isothermes d'adsorption du colorant méthyle orange sur les phases HDLs.....	26
III.2.1	Mode opératoire.....	26
IV.	Caractérisation des phases HDLs après adsorption du méthyle orange.....	28
IV.1	Caractérisation DRX.....	28
IV.2	Caractérisation FTIR.....	29
V.	Cinétique d'adsorption du colorant méthyle orange sur les phases HDLs.....	30
V.1	Mode opératoire.....	30

VI.	Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	31
VI.1	Model pseudo premier ordre et pseudo second ordre.....	32
VI.2	Diffusion intraparticulaire .....	33
<b>Conclusion générale</b>	.....	<b>35</b>

# Abréviations

**HDLs** : Hydroxydes Doubles Lamellaires

**MO** : Méthyle Orange

**DRX** : Diffraction des rayons X

**FTIR** : Infrarouge à transformée de Fourier

**UV-Vis** : Ultraviolet- visible

**BET** : Brunauer, Emmett et Teller

**R** : Rapport molaire

**Min** : Minutes

**Deg** : Degré

**$\theta$**  : Angle de Bragg thêta

**$\lambda$**  : Longueur d'onde

**Ads** : Adsorption

**C<sub>i</sub>** : Concentration initiale

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre

**Q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre

**T** : Température

# Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Structure cristalline générale des composés HDL .....	3
<b>Figure 2:</b> Différents applications des HDLs .....	6
<b>Figure 3:</b> Diagramme de classification des colorants.....	8
<b>Figure 4:</b> Divers exemples de colorants azoïques. (a) méthyle orange, (b) rouge congo.....	9
<b>Figure 5:</b> Schéma illustratif du phénomène d'adsorption.....	11
<b>Figure 6:</b> Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption .....	12
<b>Figure 7:</b> Montage de synthèse des matériaux HDLs par coprécipitation.....	16
<b>Figure 8:</b> Appareil de diffraction des rayons X Rigaku MiniFlex 600.....	17
<b>Figure 9:</b> Spectrophotomètre infrarouge Agilent Technologies Cary 600 series .....	18
<b>Figure 10:</b> Appareil d'adsorption/ désorption d'azote N <sub>2</sub> .....	18
<b>Figure 11:</b> Appareil UV-Visible Specord 200 (Phase liquide).....	19
<b>Figure 12:</b> Diffractogrammes des rayons X du matériaux Cu <sub>3</sub> Al/HDLs.....	21
<b>Figure 13:</b> Diffractogrammes des rayons X du matériau Zn <sub>3</sub> Al/HDLs.....	21
<b>Figure 14:</b> Spectres infrarouge des différents matériaux type HDLs .....	23
<b>Figure 15:</b> Isotherme d'adsorption- désorption, (B) distribution des pores du matériau Cu <sub>3</sub> Al/HDLs .....	24
<b>Figure 16:</b> Isotherme d'adsorption- désorption, (B) distribution des pores du matériau Zn <sub>3</sub> Al/HDLs.....	24
<b>Figure 17:</b> Spectre UV-Visible du colorant méthyle orange .....	25
<b>Figure 18:</b> Courbe d'étalonnage du colorant méthyle orange .....	26
<b>Figure 19:</b> Isothermes d'adsorption du méthyle orange sur les matériaux HDLs.....	27
<b>Figure 20:</b> Diffractogrammes DRX de Cu <sub>3</sub> Al/HDLs après adsorption du colorant .....	29
<b>Figure 21:</b> Diffractogrammes DRX de Zn <sub>3</sub> Al/HDLs après adsorption du colorant .....	29
<b>Figure 22:</b> Spectres FTIR du Cu <sub>3</sub> Al/HDLs après adsorption du méthyle orange.....	30
<b>Figure 23:</b> Spectres FTIR du Zn <sub>3</sub> Al/HDLs après adsorption du méthyle orange.....	30
<b>Figure 24:</b> Cinétique d'absorption du méthyle orange sur les matériaux HDLs.....	31
<b>Figure 25:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption selon : (B) pseudo premier, (A) second ordre .....	32
<b>Figure 26:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption selon : (B) pseudo premier, (A) second ordre .....	32
<b>Figure 27:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption selon : (B) pseudo premier, (A) second ordre .....	33
<b>Figure 28:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption selon le modèle de diffusion intra particulaires .....	34



## Liste des tableaux

<b>Tableau 1:</b> Conditions expérimentales de la synthèse des HDLs.....	17
<b>Tableau 2:</b> Les paramètres de la maille des matériaux $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ et $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ .....	22
<b>Tableau 3:</b> propriétés texturales des matériaux HDLs .....	23
<b>Tableau 4:</b> Les constantes des modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich des HDLs .....	27
<b>Tableau 5:</b> Paramètres de la maille des matériaux HDLs après adsorption du colorant .....	28
<b>Tableau 6:</b> Les constantes des modèles de cinétique d'adsorption : pseudo premier ordre et pseudo second ordre .....	33
<b>Tableau 7:</b> Constantes de diffraction intra particulaire pour l'adsorption de MO sur les phases HDLs ....	34

# ***Introduction générale***

### *Introduction générale*

La pollution de l'eau est devenue une préoccupation mondiale et environnementale majeure. C'est un problème crucial qui touche tous les êtres vivants et qui menace les générations futures [1].

Les déchets plastiques, les pesticides, les engrais, les eaux usées ainsi que les effluents industriels constituent les principales sources de contamination de l'eau.

Des substances organiques polluantes sont fréquemment repérées dans les eaux naturelles, ce qui soulève des préoccupations concernant la préservation de la santé et de l'environnement [2].

Les colorants représentent une catégorie complexe de ces composés organiques polluants.

Divers secteurs tels que l'industrie textile, du papier et l'industrie alimentaire génèrent des quantités considérables d'effluents colorés. Ces effluents sont généralement mal traités puis déversés sauvagement contaminant ainsi les ressources naturelles en eau et entraînant des problèmes graves [3].

Alors, une question se pose.

Comment faire pour minimiser la contamination de l'eau par ces substances colorées ?

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour éliminer les colorants dans les eaux usées, en citant quelques méthodes : la coagulation, l'ozonation, la filtration sur membrane, l'oxydation, les méthodes électrochimiques ou biologiques et l'adsorption.

L'adsorption est considérée comme l'une des méthodes les plus adaptées en raison de son efficacité et de son faible coût [4]. Cette technique mise sur les matériaux utilisés, puisque 70 % du coût de l'opération d'adsorption est lié aux adsorbants.

Par conséquent, diverses études se sont penchées sur la fabrication des matériaux à faible coût de production, avec une efficacité et une sélectivité élevées pour l'élimination du contaminant ciblé, présentant une grande surface et un grand volume de pores accessibles [5], comme les argiles naturelles ou les argiles synthétiques.

L'objectif de ce travail est donc de préparer une nouvelle gamme de matériaux type hydroxydes doubles lamellaires et de les utiliser pour l'adsorption d'un colorant azoïque « méthyle orange ».

Les hydroxydes doubles lamellaires sont classés dans la catégorie des argiles anioniques en raison de leur structure en couches, de leur capacité d'échange d'ions et de leurs propriétés électriques [4].

Les HDLs sont considérés comme des adsorbants efficaces [3][6].

## *Introduction générale*

---

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la préparation des HDLs type  $M_3Al/HDLs$  ( $M= Cu, Zn, Mg$ ) par la méthode de coprécipitation, ces phases ainsi obtenus seront caractérisées par différentes méthodes physicochimiques et spectroscopiques : DRX, FTIR, BET pour vérifier et confirmer leurs structures, pour être ensuite utilisées dans l'étude d'adsorption du colorant méthyle orange.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre comporte des généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires, les colorants ainsi que le phénomène d'adsorption.
- Le deuxième chapitre décrit les matériels et les méthodes utilisés dans ce travail ainsi que les techniques d'analyses pour la caractérisation des matériaux préparés.
- Le troisième chapitre présente les différents résultats obtenus et leur interprétation.

# ***Chapitre 1 :*** ***Bibliographie***

*Les Hydroxydes Doubles  
lamellaires*

## I. Introduction

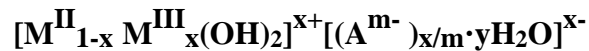
Découvertes en Suisse en 1842, sous forme d'agrégats lamellaires ou de plaquettes [7]. Les hydroxydes doubles lamellaires sont appelés « **argiles anioniques** ».

En raison de leurs caractéristiques avantageuses, ces matériaux (HDLs) font l'objet de nombreuses études, de par leurs différentes applications dans le domaine de la médecine, et de l'industrie, et leurs propriétés d'échanges et de transport d'ions, et d'adsorptions.

## II. Définition et structure

Les hydroxydes doubles lamellaires notés HDLs ou argiles anioniques, ce sont des matériaux lamellaires spéciaux, composés de feuillets de plan d'octaèdres contenant des cations métalliques. Ils présentent une structure similaire à celle de la brucite ( $Mg(OH)_2$ ), avec des cations divalents  $M^{II}$  partiellement substitués par des cations trivalents  $M^{III}$ . Cette substitution partielle entraîne un manque de charge positive qui est compensé par des anions, présents dans l'espace intercalaire en association avec des molécules d'eau [8]. Les feuilles sont superposés les uns sur les autres et maintenues ensemble par des liaisons hydrogène [9].

Les HDLs sont des composés de type hydroxalcite, ils adoptent la formule générale suivante : [10]



Où  $M^{II}$  et  $M^{III}$  représentent respectivement les cations divalents métalliques tels :  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et trivalents tels :  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

A : l'anion compensateur :  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ...

X : est égal au rapport molaire de  $M^{III} / (M^{II} + M^{III})$ .

m : c'est la charge d'anion.

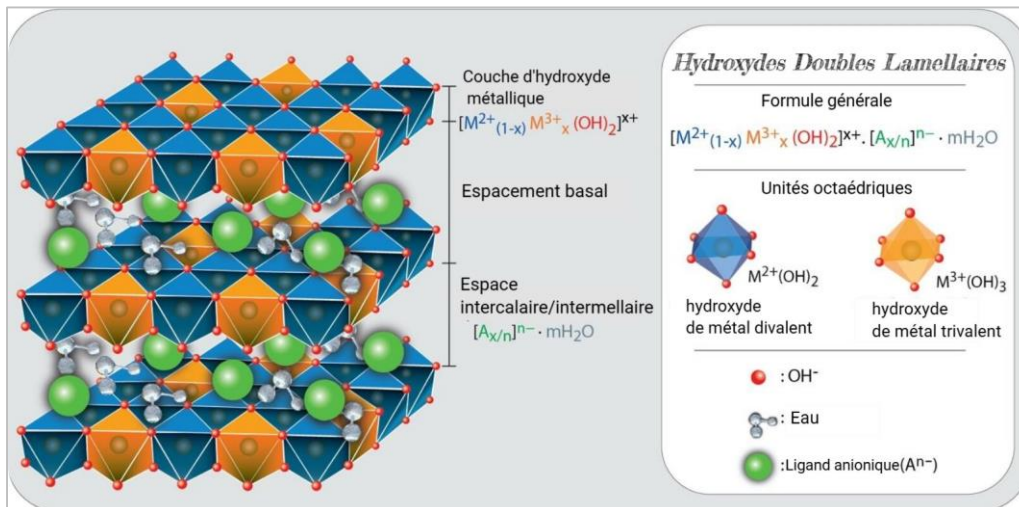


Figure 1: Structure cristalline générale des composés HDL [5]

### ***III. Méthodes de synthèse des matériaux HDLs***

Il est possible de considérer les HDLs comme une catégorie de matériaux faciles à synthétiser en laboratoire. En règle générale, il existe différentes méthodes pour les préparer.

#### ***III.1 La Coprécipitation à pH constant***

En raison de sa facilité et de son faible coût, la coprécipitation est fréquemment utilisée pour synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires [11]. Le mode de synthèse utilise habituellement une solution aqueuse d'un mélange des cations métalliques dans un rapport approprié. Le mélange est ajouté par goutte à goutte à la solution contenant l'anion cible qui doit être intercalé. La réalisation de la synthèse doit se faire dans des conditions de sursaturation ; elle se fait à pH constant et à une température ambiante sous une agitation [12].

#### ***III.2 L'échange anionique***

Dans cette méthode, les anions invités sont échangés avec les anions présents dans les régions intercalaires des hydrotalcites pour produire des HDLs spécifiques aux piliers d'anions [9]. Cette méthode est utile lorsque la méthode de coprécipitation est inapplicable.

#### ***III.3 La reconstruction ou réhydratation***

La réhydratation/reconstruction met en avant « l'effet mémoire » structurel. Cette approche consiste à calciner les matériaux hydrotalcites afin de former des oxydes métalliques mixtes. Ces oxydes obtenus seront ensuite introduits dans une solution contenant l'anion à intercalé qui est en général de taille plus importante [13]. Il est intéressant de noter que les HDLs calcinés sont capables de régénérer leur structure en couches lorsqu'ils entrent en contact avec de l'eau et des anions [14].

#### ***III.4 Méthode hydrothermale***

La méthode hydrothermale peut être employée dans le cas où il est nécessaire d'intercaler des anions organiques à faible affinité dans l'intercalaire [9].

#### ***III.5 Méthode sol-gel***

Un des principaux bénéfices de cette méthode réside dans la possibilité d'ajuster la composition du solide à obtenir en modifiant la température, en adaptant la composition des anions hôtes et en ajoutant ou en retirant des espèces réactives lors de la préparation du composé. Ce procédé implique une agitation constante des composés pour préparer le sol, suivie d'un vieillissement qui entraîne une transformation de phase du sol vers le gel [9].



### ***III.6 Méthode urée***

L'urée est une base faible de Brønsted, elle est caractérisée par sa grande solubilité dans l'eau et son taux d'hydrolyse facilement contrôlable, ce qui la rend un agent attrayant pour précipiter de nombreux ions métalliques sous forme d'hydroxydes en présence d'un anion approprié [9].

### ***IV.Applications des HDLs***

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être utilisées dans diverses applications en science des matériaux [14]. Ils sont utilisés dans le traitement des eaux usées [15], l'échange d'ions [16], les antiacides [17], les stabilisants pour polymères [14], les produits pharmaceutiques et agricoles [18], les matériaux électro-photoactifs [19], les catalyseurs et précurseurs de catalyseurs [20].

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des matériaux ignifuges (retardant de flamme) et peuvent ralentir la propagation de la flamme [21][22]. Ces composés peuvent jouer le rôle de photocatalyseurs et d'électro-catalyseurs de haute qualité dans le processus de séparation de l'eau, en fournissant de l'hydrogène combustible pour la production d'énergie [23].

Les HDLs, qu'ils soient préparés directement ou après avoir subi un traitement thermique et/ou une réduction, sont fréquemment employés en tant que catalyseurs hétérogènes stables et recyclables, ou en tant que supports de catalyseurs, pour diverses réactions. Cela est dû à leur capacité d'ajustement flexible et de distribution uniforme des cations métalliques dans les couches des brucites, [23]. Aussi, ils suscitent un grand intérêt dans le domaine de la biomédecine en raison de plusieurs avantages, tels que la biocompatibilité, la biodégradation, la réactivité au pH, l'effet d'échange d'anions et la facilité de fonctionnalisation [24].

Ces composés ont la capacité aussi d'absorber les métaux, les ions toxiques ainsi que les colorants organiques présents dans les eaux usées et les gaz toxiques émis dans l'atmosphère par les véhicules et les industries [16]. Cette capacité est due à leur grande surface spécifique, leur porosité, leur échangeabilité anionique élevée et leur non-toxicité. En conséquence, ils sont considérés comme des candidats prometteurs pour les technologies de dépollution de l'environnement [23].

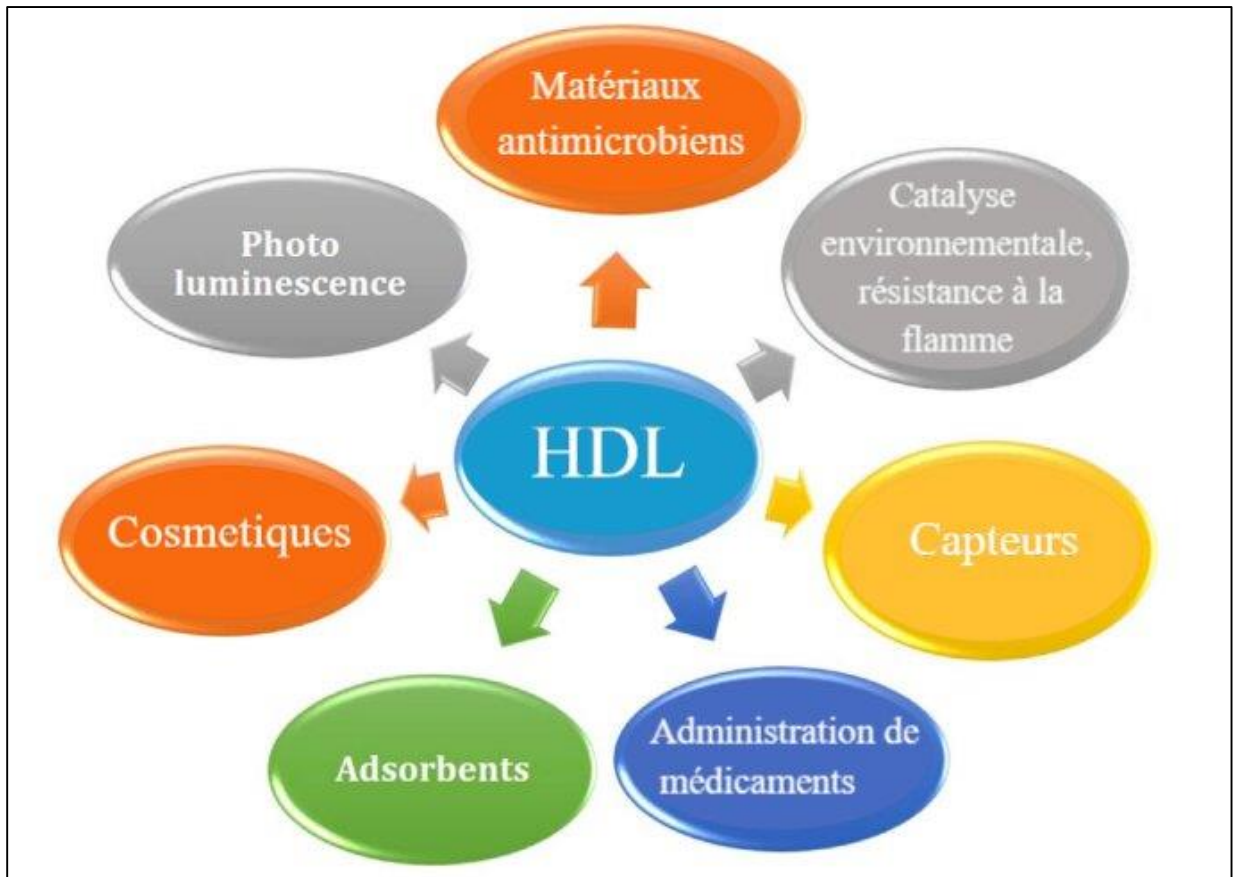


Figure 2: Différents applications des HDLs [23]

# *Les colorants*

## ***I. Introduction***

Depuis l'Antiquité, l'homme a utilisé les substances colorées. Ces composés étaient généralement naturels issus des minéraux, des plantes et même des insectes. Aujourd'hui, les colorants sont produits à partir des composés pétrochimiques, cela pour répondre à la demande croissante et aux coûts élevés liés à l'extraction des colorants naturels [25]. Ces produits synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

## ***II. Définition***

Les colorants sont des substances colorées qui contiennent un chromophore et des groupes chimiques qui peuvent interagir soit avec la fibre (groupes "réactifs") soit avec leur milieu solvant (groupes solubilisants ou dispersants) [26]. Ainsi, les colorants peuvent être soit solubles, soit dispersibles dans un liquide (habituellement de l'eau) [27].

## ***III. Classification des colorants***

Les colorants peuvent être produits à partir de sources naturelles ou synthétiques comme indiqué ci-dessous :

### ***III.1 Les colorants naturels***

Les colorants naturels sont des composés organiques dérivés de sources naturelles, utilisés sans aucun traitement chimique [28]. Ils occupent une grande variété de produits, et peuvent être classés comme ceci :

- Les plantes comme l'indigo et le safran.
- Les insectes tels les cochenilles et les cochenilles du lac.
- Les animaux comme les mollusques ou les crustacés.
- Les minéraux tels le sulfate de fer, l'ocre et l'argile.

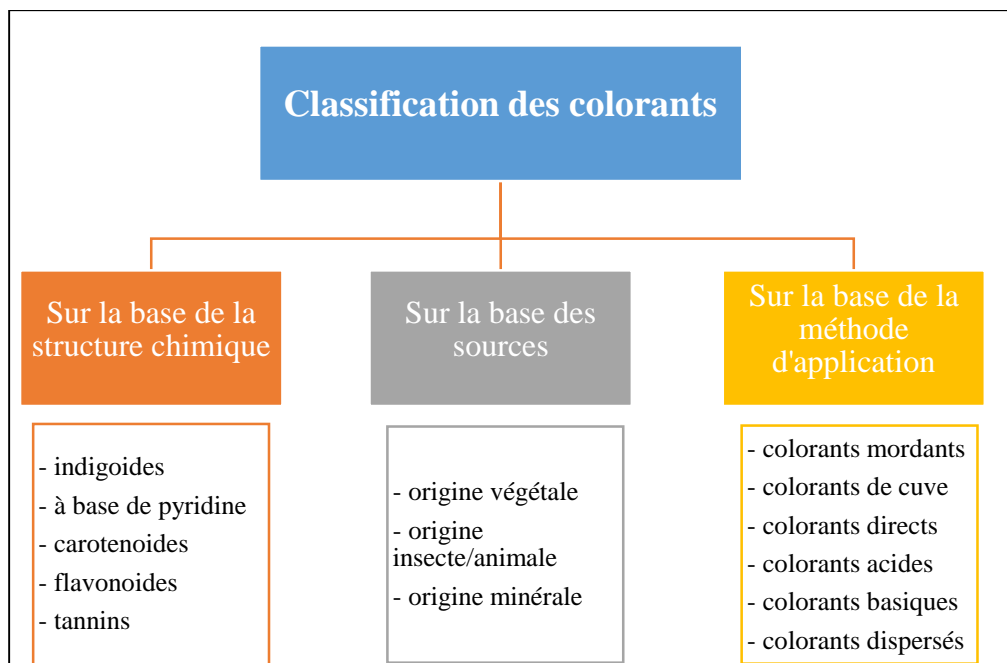
### ***III.2 Les colorants synthétiques***

Les colorants synthétiques sont fabriqués en laboratoire. Proposant une palette de couleurs variée et très étendue, ils sont généralement moins chers à obtenir que les colorants naturels. Et sont largement utilisées dans un grand nombre d'industries, dont les industries textiles sont les principaux consommateurs [28].

Le principe de classification des colorants synthétiques le plus couramment utilisé en industrie textile, se base sur deux points principaux :

**Le premier point :** se base sur les structures chimiques des colorants synthétiques, prenant en compte le groupement chromophore responsable de la coloration.

**Le second point :** se base sur la classification tinctoriale et les méthodes d'application aux différents substrats [28] [27].



*Figure 3: Diagramme de classification des colorants [29]*

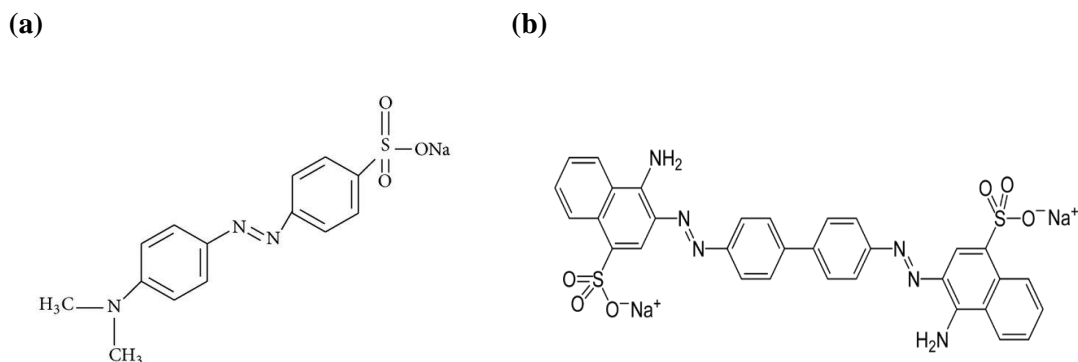
#### *IV. Colorants azoïques*

Avec une grande multiplicité de structure, les colorants azoïques sont le plus important groupe de colorants et les plus utilisés. Représentant 70 % de tous les colorants organiques produits dans le monde [30], ces composés sont présents dans plusieurs applications industrielles.

Les colorants azoïques contiennent au moins une double liaison azote-azote ( $N=N$ ), le groupe azoïque est attaché généralement à deux groupes aromatiques identiques ou non [31].

La présence de groupes « azo » entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome).

Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. Ainsi, l'introduction de groupes amine ou phénol donne un effet bathochrome, et peut obtenir presque toutes les nuances du spectre. En général, plus le système  $\pi$  de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande [27].



**Figure 4:** Divers exemples de colorants azoïques. (a) méthyle orange, (b) rouge congo [30] [31].

## V. Applications des colorants

Les colorants jouent un rôle important dans les industries alimentaires, médicales, textiles et autres, qui rendent la vie humaine plus colorée. Selon leur source, les colorants sont classés en colorants naturels et synthétiques [8].

Au cours de la révolution industrielle, les colorants synthétiques ont progressivement remplacé les colorants naturels. Grâce aux avancées technologiques et aux structures chimiques bien définies, les colorants synthétiques offrent de nombreux avantages en termes de manipulation, de représentation des couleurs et de reproductibilité par rapport aux colorants naturels [32].

Cependant, de nombreux colorants synthétiques sont nocifs pour l'environnement et pour les humains. La communauté scientifique a été biaisée vers les colorants naturels en raison des effets négatifs des colorants synthétiques. Avec l'augmentation de la demande de colorants naturels dans les secteurs alimentaire, cosmétique et autres, le développement de ces colorants est crucial, surtout dans le secteur alimentaire [5].

Les colorants naturels peuvent être trouvés sur terre et dans la mer et peuvent être extraits de minéraux, de micro-organismes, de plantes, d'animaux et d'autres matériaux. De nouveaux colorants naturels ont récemment été découverts, ainsi que de nouvelles activités, mécanismes et applications [8]. La plupart des études ont confirmé que les avantages des colorants naturels résident dans leurs couleurs subtiles, douces et élégantes, ainsi que dans leur absence de toxicité et d'avantages pour la santé, de biodégradabilité, de compatibilité avec l'environnement et même de valeurs médicales [32].

Par exemple, les bienfaits pour la santé des caroténoïdes, des anthocyanes, de la curcumine et des bêtaïnes ont été principalement discutés ces dernières années, y compris l'activité antioxydante, anti-inflammatoire, anticancéreuse, anti-cardiovasculaire, anti-obésité, antidiabétique, antimicrobienne, antivirale et neuroprotectrice [8].

### ***VI. Toxicité des colorants azoïques***

Certains éléments des colorants azoïques, comme la benzidine, ont été liés à des cas de cancer de la vessie chez l'homme. De plus, les travailleurs de l'industrie textile exposés à ces colorants présentent un risque plus élevé de développer un cancer de la vessie. Ainsi, ces substances sont associées à des effets létaux, une génotoxicité, une mutagénicité et une cancérogénicité chez les humains et les animaux. La libération incontrôlée de ces colorants dans l'environnement, notamment par l'industrie textile, représente une menace sérieuse pour la santé humaine et l'écosystème [33].

### ***VII. Nécessité de traiter les effluents textiles colorés***

Les effluents de colorants provenant de diverses industries utilisant des colorants sont néfastes pour l'environnement et les êtres vivants. C'est pourquoi la présence de ces rejets colorants dans les milieux aquatiques est devenue une préoccupation majeure pour les écologistes et les citoyens. Il est impératif de mettre en place une méthode de traitement durable et efficace à long terme pour résoudre ce problème. Ainsi, les eaux usées contenant des colorants doivent être traitées avant d'être déversées pour réduire au maximum leur impact négatif sur l'environnement et la biodiversité [34].

*Isothermes d'adsorption et  
modèles cinétiques*



## I. Introduction

L'adsorption peut être considérée comme une méthode facile, durable, économique et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées et des effluents colorés [35].

## II. Phénomène d'adsorption

### II.1 Définition

L'adsorption est le phénomène par lequel une molécule ou un ion, appelé « adsorbat », présent dans un gaz ou un liquide, se fixe à la surface d'un solide, appelé « adsorbant ». Il s'agit d'un processus de surface, ce qui signifie que l'adsorbat ne se diffuse pas à l'intérieur de la structure de l'adsorbant. La désorption, quant à elle, correspond à la libération d'une molécule à partir d'une surface solide [36]. Ce processus se produit naturellement dans l'environnement et trouve également de nombreuses applications industrielles, telles que la séparation des composants d'un mélange gazeux ou liquide ou encore la purification des émissions de gaz.

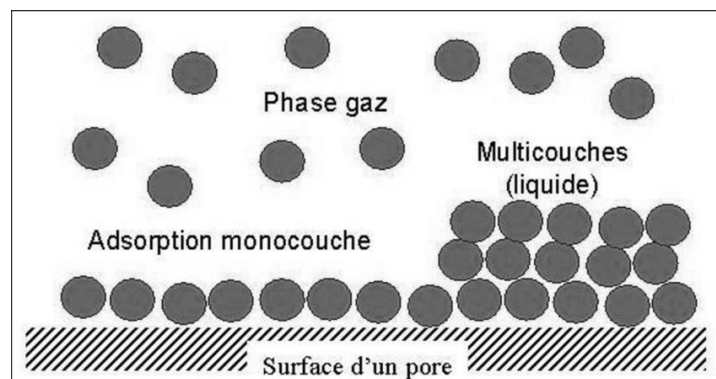


Figure 5: Schéma illustratif du phénomène d'adsorption [37]

## III. Les types d'adsorption

### III.1 Adsorption physique

Les molécules de gaz sont attirées vers la surface solide par des forces faibles de van der Waals, qui sont du même type que celles qui maintiennent les molécules ensemble lorsque le gaz est à l'état liquide : ces dernières favorisent une adsorption physique ou physisorption [38]. Ce phénomène se produit particulièrement à des températures basses et modérément basses. Il n'est donc pas surprenant que les gaz les plus facilement adsorbés soient également les plus facilement liquéfiés [36].

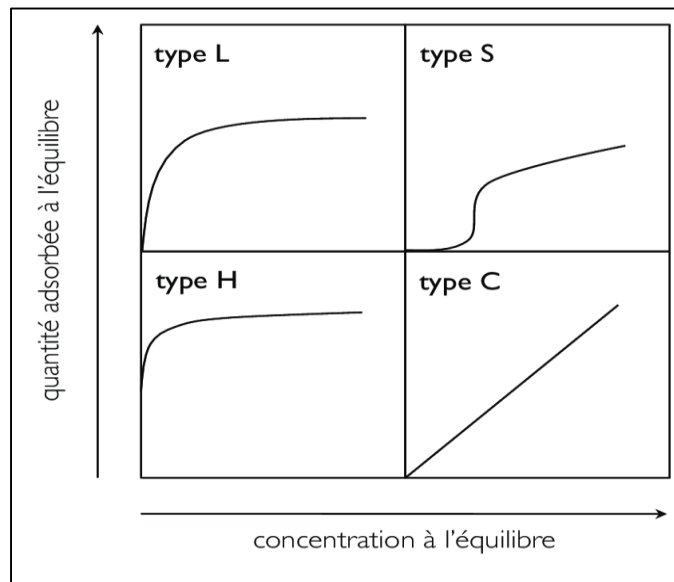
**III.2 Adsorption chimique**

Une autre forme d'adsorption repose sur les forces d'attraction chimique entre la surface et les gaz environnants ou les molécules de soluté dans un liquide environnant. On l'appelle la chimisorption. La nature de cette liaison est une liaison ionique ou une liaison covalente [38]. La chimisorption est moins fréquente que l'adsorption physique, lorsque cela se produit ; la chaleur d'adsorption peut être dix fois supérieure et pour la reverser, une augmentation significative de la température est nécessaire [39].

**IV. Les isothermes d'adsorption**

En règle générale, une isotherme d'adsorption est une courbe précieuse qui décrit le phénomène qui régit la rétention (ou la libération) ou la mobilité d'une substance des milieux poreux aqueux ou des milieux aquatiques vers une phase solide à température et pH constants [39].

Il existe quatre groupes principaux dans la classification des isothermes d'adsorption : **L** (type Langmuir), **H** (haute affinité), **S** (coopérative) et **C** (partition constante) (Figure 11). La classification est basée sur la partie inférieure de la courbe lorsque la solution d'adsorbat est très diluée [38].



*Figure 6: Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption [37]*

**IV.1 Isotherme de type S**

Met en évidence une adsorption coopérative qui se produit lorsque l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que l'interaction adsorbat-adsorbant. Ainsi, le regroupement des molécules d'adsorbat est favorisé à la surface, car elles interagissent plus fortement entre elles qu'avec la surface [40].

**IV.2 Isotherme de type L**

Montre une forte affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant, suggérant ainsi une chimisorption. Ce type d'isothermes se manifeste lorsque l'interaction adsorbat-solution est plus faible que l'interaction adsorbat-adsorbant [40].

**IV.3 Isotherme de type H**

C'est une extension de type L, indiquant une affinité extrêmement élevée de l'adsorbat pour l'adsorbant. Ainsi, en solution diluée, l'adsorbat est pratiquement entièrement adsorbé [40].

**IV.4 Isotherme de type C**

Met en évidence une affinité constante et proportionnelle des molécules d'adsorbat pour l'adsorbant, et n'est observée qu'à une faible plage de concentration d'adsorbat [40].

**V. Modélisation des isothermes d'adsorption**

La relation entre la quantité d'adsorbat adsorbé sur l'adsorbant et la concentration d'équilibre du soluté à température constante est décrite par l'isotherme d'adsorption. Le modèle qui représente cette relation est connu sous le nom de modèle isotherme d'adsorption. La plupart de ces modèles reposent sur des hypothèses spécifiques [41].

**V.1 Isotherme de Langmuir :**

Le modèle isotherme de Langmuir postule que l'adsorption se produit sur une surface adsorbante homogène spécifique. Lorsqu'une molécule adsorbée occupe un site, il n'y a plus d'adsorption. Atteignant ainsi un équilibre, la courbe de saturation monocouche peut être exprimée par l'équation suivante, qui était efficace pour l'adsorption monocouche. La structure linéaire du modèle de Langmuir est la suivante : [41]

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

Où  $c_e$  représente la concentration à l'équilibre (mg/l),  $q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), et  $q_m$  et  $b$  sont respectivement la capacité maximale d'adsorption et la constante de Langmuir.

**V.2 Isotherme de Freundlich :**

Le modèle isotherme de Freundlich décrit l'adsorption comme des phénomènes qui se produisent à travers une surface hétérogène avec un mécanisme d'adsorption multicouche. La forme linéaire du modèle de Freundlich est exprimée par l'équation suivante : [41]

$$\log q_e = \log K_F + \log C_e \quad (2)$$

Où  $q_e$  représente la quantité d'adsorbat adsorbé à l'équilibre (mg/g),  $C_e$  est la concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre (mg/l),  $K_F$  et  $n$  sont des constantes qui intègrent tous les facteurs affectant la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption, respectivement.

## VI. Modèle cinétique :

Les cinétiques d'adsorption choisis dans ce travail sont les suivants :

### VI.1 Modèle de pseudo-premier ordre :

L'équation du pseudo-premier ordre (PPO) a été formulée par Lagergren en 1898 [42]. Elle se présente sous la forme différentielle suivante : [43]

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Où  $q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),  $q_t$  étant la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g),  $t$  est le temps (min), et  $k_1$  étant la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

Après intégration avec les conditions initiales  $q = 0$  lorsque  $t = 0$ , l'équation (1) conduit à :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - (k_1 / 2.303) t \quad (4)$$

La représentation graphique de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  montre une droite avec une pente  $k_1$  pour les systèmes qui suivent ce modèle.

### VI.2 Modèle de pseudo-second ordre :

Ce modèle suppose que le taux d'adsorption est du second ordre par rapport aux sites de surface disponibles [43].

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (PSO). D'autres symboles ont les mêmes significations que dans le modèle PPO. L'intégration de l'équation (4) avec des conditions initiales de  $q_t = 0$  lorsque  $t = 0$  et un réarrangement ultérieur donne la forme linéarisée :

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

Le traçage de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à l'équilibre.

### VI.3 Diffusion intra particulaire :

La diffusion intra particulaire est originaire de la deuxième loi de Fick. Webber et Morris ont confirmés que si la quantité fixée varie en fonction de la racine carrée du temps, ceci veut dire que la diffusion intra particulaire est l'étape limitante dans l'adsorption [44]. Ho et McKay ont démontré que la courbe  $q_t$  en fonction de la racine carrée du temps doit passer par l'origine, si la

diffusion intra particulaire est la seule étape limitante l'adsorption. Quand la courbe ne passe pas par l'origine, ceci peut indiquer le contrôle de la couche limite de la diffusion sur l'adsorption et peut indiquer aussi que la diffusion intra particulaire n'est pas l'étape limitant et que l'adsorption est contrôlée par d'autres phénomènes opérants simultanément [45].

La cinétique de diffusion intraparticulaire est exprimée par la relation suivante : [45]

$$q_t = k_{diff} t^{1/2} \quad (7)$$

Avec :

$q_t$  étant la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) au temps t.

$k_{diff}$  est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire (mg/g.min).

Le coefficient de diffusion intraparticulaire de la courbe  $k_{diff}$  est obtenu en déterminant la pente de la partie linéaire [46].

***Chapitre 2 :***  
***Matériels et Méthodes***

## I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode de synthèse et les techniques utilisées pour la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires. Nous présenterons aussi le mode opératoire utilisé pour l'étude de l'adsorption du colorant méthyle orange sur ces matériaux.

## II. Préparation des matériaux hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires de type  $Zn_3Al/HDLs$  et  $Cu_3Al/HDLs$  ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation à pH constant avec un rapport molaire de 3 selon la méthode de Miyata [47]. Pour cela, une solution de  $Na_2CO_3$  (0.5M) est préparée et mise dans un ballon et gardée sous agitation à température ambiante, cette dernière étant l'anion intercalé. Ensuite, une solution des deux sels métalliques (2M) est préparée dans un volume de 100 ml et mise dans une burette, puis ajoutée goutte à goutte avec un débit de 0,5 ml/min sur la solution de l'anion à intercaler.

Le pH du mélange réactionnel est maintenu constant par l'ajout de HCl (1M) et/ou NaOH (1M). Après la fin de la synthèse, la suspension est laissée pour l'étape de murissement à 70°C pendant 48 heures. Le précipité obtenu sera ensuite centrifugé pour éliminer les ions nitrates et l'excès des carbonates, puis séché à 70°C, et enfin broyé pour obtenir une poudre fine de  $Cu_3Al/HDLs$  et  $Zn_3Al/HDLs$ .



Figure 7: Montage de synthèse des matériaux HDLs par coprécipitation

Tableau 1: Conditions expérimentales de la synthèse des HDLs

Matériaux	Conditions de synthèse
<i>Cu<sub>3</sub>Al/HDLs</i>	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3 H <sub>2</sub> O (2M) et Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9 H <sub>2</sub> O R =3 , pH de précipitation = 9,5 Débit =0,5ml/min - T=ambiante (25°C) Murissement à 70°C 48h Séchage : 70°C pendant 48h
<i>Zn<sub>3</sub>Al/HDLs</i>	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O (2M) et Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9 H <sub>2</sub> O R =3 , pH de précipitation = 8 Débit =0,5ml/min - T=ambiante (25°C) Murissement à 70°C 48h Séchage : 70°C pendant 48h

### III. Caractérisation des HDLs

Les techniques physicochimiques et spectroscopiques d'analyses ont été utilisées pour identifier et caractériser les matériaux synthétisés telles que : la diffraction des rayons X (DRX) ; infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'adsorption-désorption de l'azote (BET).

#### III.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est un outil non destructif puissant pour caractériser les matériaux cristallins. Elle permet d'obtenir des informations sur les structures, les phases, les orientations cristallines et d'autres paramètres structuraux [48]. Les analyses ont été réalisées au niveau du département de chimie faculté des sciences Tlemcen sur un appareil Rigaku, Mini Flex 600 dans les conditions de  $2\theta = 2-80^\circ$ , avec une vitesse de  $0,02^\circ/\text{min}$ .

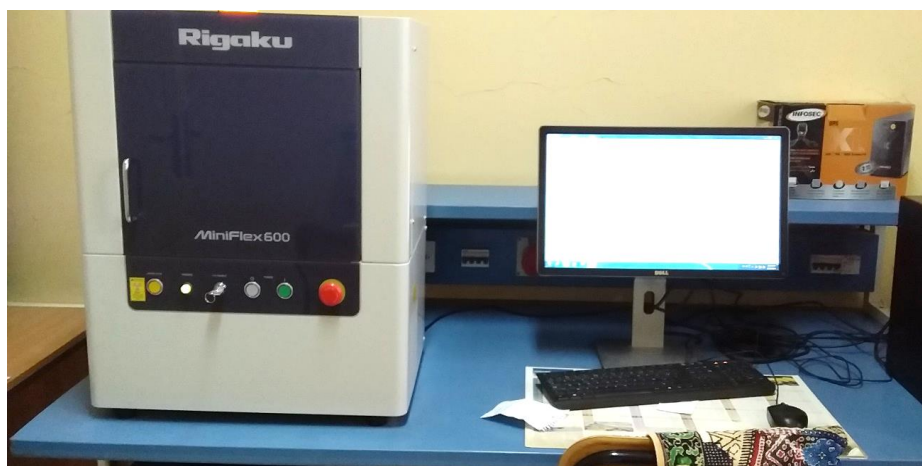


Figure 8: Appareil de diffraction des rayons X Rigaku MiniFlex 600



### III.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode analytique qui permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les composés organiques et inorganiques en mesurant leur absorption du rayonnement infrarouge sur une plage de longueurs d'onde [49]. Les spectres infrarouges ont été effectués dans un domaine vibrationnel de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ , sur un appareil Agilent Technologies Cary 600 séries FTIR spectromètre type ATR, au niveau du LCSCO.



Figure 9: Spectrophotomètre infrarouge Agilent Technologies Cary 600 series

### III.3 Adsorption/ désorption d'azote (BET)

La méthode adsorption-désorption de l'azote est une technique couramment employée et parfaitement maîtrisée afin de déterminer les surfaces effectives des matériaux [50]. Les analyses ont été réalisées au niveau du LCSCO sur un appareil Micromeritics Smart VacPrep dans les conditions suivantes : Un dégazage des HDLs à  $200\text{ °C}$  pendant 8 heures.

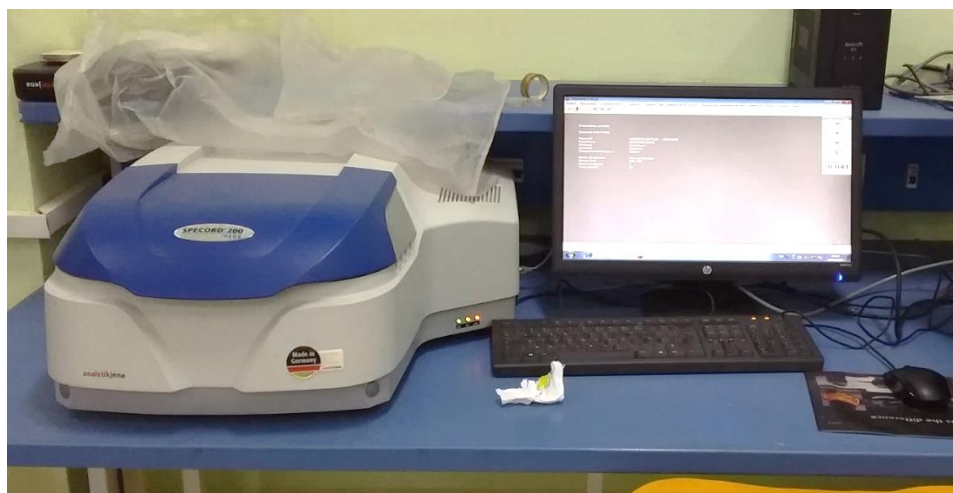


Figure 10: Appareil d'adsorption/ désorption d'azote  $N_2$

***III.4 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible (liquide)***

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet-Visible (UV-Vis) est une méthode d'analyse polyvalente et puissante [51], elle est utilisée pour suivre la variation de la concentration du colorant méthyl orange via la loi de Beer-Lamber [51].

Les analyses ont été effectuées au niveau du département de chimie sur un appareil UV-Visible Specord 200 dans un domaine de longueur d'onde de 200 à 800 nm.



*Figure 11: Appareil UV-Visible Specord 200 (Phase liquide)*

***Chapitre 3 :***  
***Résultats et Discussions***

## I. Introduction

Dans le but d'essayer de comprendre les interactions et les mécanismes qui se produisent durant les phénomènes d'adsorption. Les matériaux HDLs ont été sélectionnés pour l'étude de transport et d'immobilisation d'un polluant organique.

Pour cela, nous nous sommes intéressés à la préparation des hydroxydes doubles lamellaires de types  $M^{II}_3Al/HDLs$  à un rapport molaire  $R=3$  par coprécipitation à pH constant. Ces HDLs ainsi obtenus seront caractérisés par différentes méthodes d'analyses : DRX, IR et BET, pour être ensuite testés pour l'adsorption du colorant « méthyle orange ».

Ce chapitre sera donc consacré aux différents résultats obtenus.

## II. Caractérisation des phases HDLs

### II.1 Caractérisation par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a permis d'étudier la structure cristalline des HDLs, comme le montrent les figures 12 et 13.

Les diffractogrammes des matériaux  $Cu_3Al/HDLs$ ,  $Zn_3Al/HDLs$  présentent des allures typiques des hydroxydes doubles lamellaires bien structurés [9]. Nous remarquons des pics fins et intenses aux faibles valeurs de  $2\theta$ , pour diminuer d'intensité aux valeurs de  $2\theta$  plus élevées. Les raies sont indexées dans le groupe d'espace  $R3m$  dans un réseau hexagonal avec une symétrie rhomboédrique [52, 53].

La phase  $Cu_3Al/HDLs$  (figure 12) présente des réflexions à  $11.79^\circ$ ,  $23.65^\circ$ ,  $35.70^\circ$ ,  $40.37^\circ$ ,  $48.09^\circ$ ,  $58.02^\circ$ ,  $59.04^\circ$  correspondant aux diffractions des plans (003), (006), (009), (015), (018), (110) et (113) respectivement, et confirment la formation d'une structure hydrotalcite bien cristallisée [52, 53]. Ces résultats indiquent une nature hautement cristalline et une grande pureté [54]. Des résultats similaires ont été obtenus par Neza Rahayu Palapa et al, Normah et al pour la préparation des hydrotalcites à base de cuivre [55, 56].

La phase  $Zn_3Al/HDLs$  (figure 13) présente des pics de diffraction à  $11.77^\circ$ ,  $23.65^\circ$ ,  $34.79^\circ$ ,  $39.47^\circ$ ,  $47.01^\circ$ ,  $60.32^\circ$ , et  $61.75^\circ$  dans le  $2\theta$ , correspondant aux plans (003), (006), (012), (015), (018), (110) et (113) respectivement [57]. La diffraction à des angles de  $2\theta$  de  $10-11^\circ$  et de  $60-62^\circ$  est une caractéristique typique de la diffraction des matériaux à base des HDLs, révélant la présence d'une structure en couches et de cations métalliques dispersés dans le matériau [58]. Néanmoins, nous constatons la présence de quelques pics à  $2\theta$  de  $26^\circ$ ,  $37^\circ$  et  $55^\circ$  correspondant à la phase  $Al(OH)_3$  qui s'est formée durant la synthèse [59][60].

Plusieurs raisons peuvent expliquer l'apparition des pics d'impuretés. Il peut s'agir de la présence de phases secondaires qui n'ont pas été entièrement transformées en HDLs [61]. Les auteurs Guanghua Xia et al, Jiangfu Zheng et al ont obtenu des résultats similaires [61, 62].

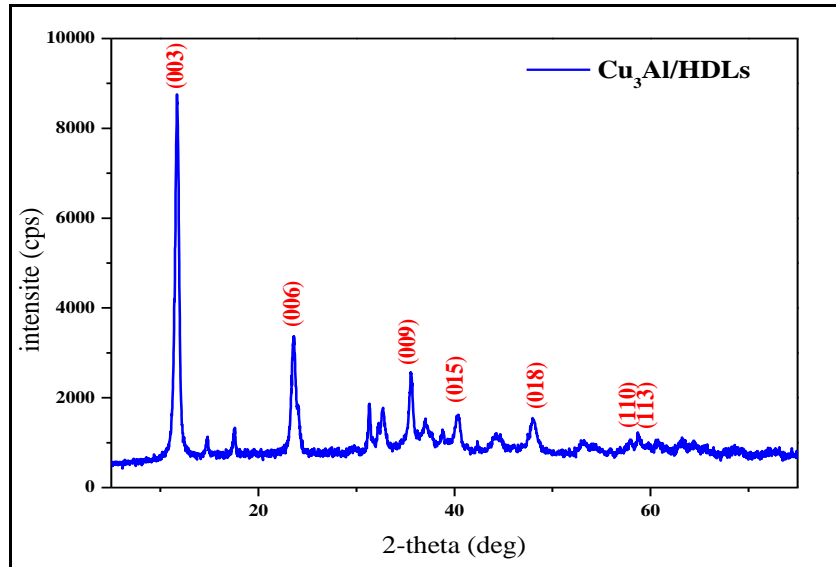


Figure 12: Diffractogrammes des rayons X du matériaux  $Cu_3Al/HDLs$

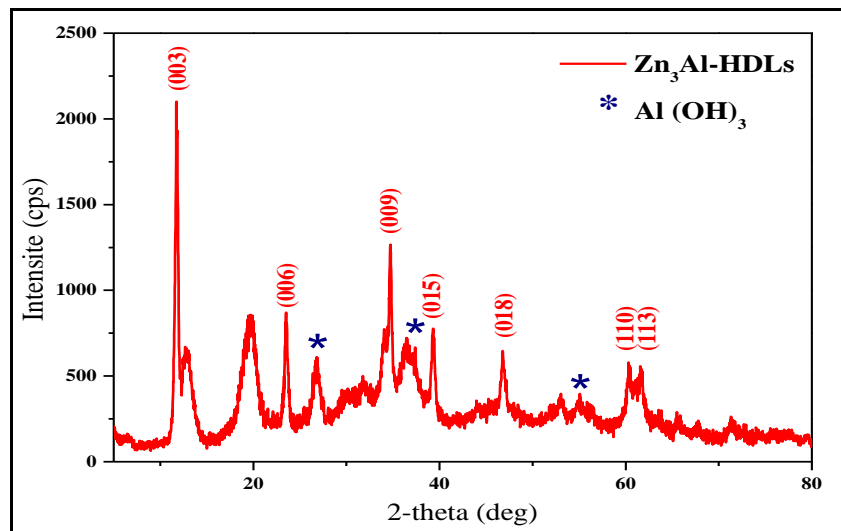


Figure 13: Diffractogrammes des rayons X du matériau  $Zn_3Al/HDLs$

Les paramètres de mailles des deux phases HDLs préparées sont regroupés dans le tableau 2. La distance inter-réticulaire  $d_{003}$  est reliée à la distance interfeuille, elle est calculée par la loi de Bragg : [48]

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\lambda = 1,54059 \text{ \AA}, n=1) \quad (8)$$

Au plan 003 , le paramètre C de la maille hexagonale est relié à l'écartement des feuillets ; il peut être calculé à partir de  $C = 3d_{003}$  [63]. Alors que le plan 110 observé vers  $60^\circ$  en 2 theta permet de calculer le paramètre a par la relation  $a = 2d_{110}$  [57] , et qui représente la distance interatomique.

A partir des valeurs regroupées dans le tableau 2, nous remarquons que la distance interfeuillelet augmente pour la phase Zn<sub>3</sub>Al/HDLs. Cela peut être dû à la composition du matériau. Les paramètres calculés sont proches en valeurs de ceux trouvés dans la littérature [59].

Tableau 2: Les paramètres de la maille des matériaux Cu<sub>3</sub>Al/HDLs et Zn<sub>3</sub>Al/HDLs

Matériaux	$d_{003}$ (Å)	$C$ (Å)	$d_{110}$ (Å)	$a$ (Å)	$d_{003}$ (Å) [64]	$d_{110}$ (Å) [64]
Cu <sub>3</sub> Al/HDLs	7,50	22,5	1,81	3,63	~7,8	~1,53
Zn <sub>3</sub> Al/HDLs	7,55	22,65	1,77	3,54	~7,8	~1,53

## II.2 Caractérisation par FTIR

Le spectre FTIR des matériaux synthétisés, représenté dans la Figure 14, indique trois domaines caractéristiques des HDLs :

Dans la région 3500 cm<sup>-1</sup> : une bande d'adsorption large et intense à 3429 cm<sup>-1</sup> est remarquée, elle est attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles OH<sup>-</sup> dans les couches brucites [65].

Dans la région 1300-1700 cm<sup>-1</sup>: la bande de déformation de l'eau interstitielle est visible vers 1636 cm<sup>-1</sup> [65].

Aussi, la bande de vibration des anions carbonates CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> est remarquée vers 1433 cm<sup>-1</sup>, elle confirme l'intercalation de l'anion dans l'espace interfeuillelet [57].

Dans la région <1000 cm<sup>-1</sup> : Les bandes d'adsorption sont attribuées au réseau [61], les bandes à 767 cm<sup>-1</sup> résultent de la vibration des espèces oxygène-métal, et métal-oxygène-métal [52], alors que les bandes vers 454 cm<sup>-1</sup> correspondent à la vibration oxygène-métal-oxygène [52]. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Setegn Geta Aragaw et al pour la synthèse de CuAl/HDLs [66], et par Dandan Jin et al [67] pour la synthèse des phases ZnAl/HDLs, par coprécipitation.

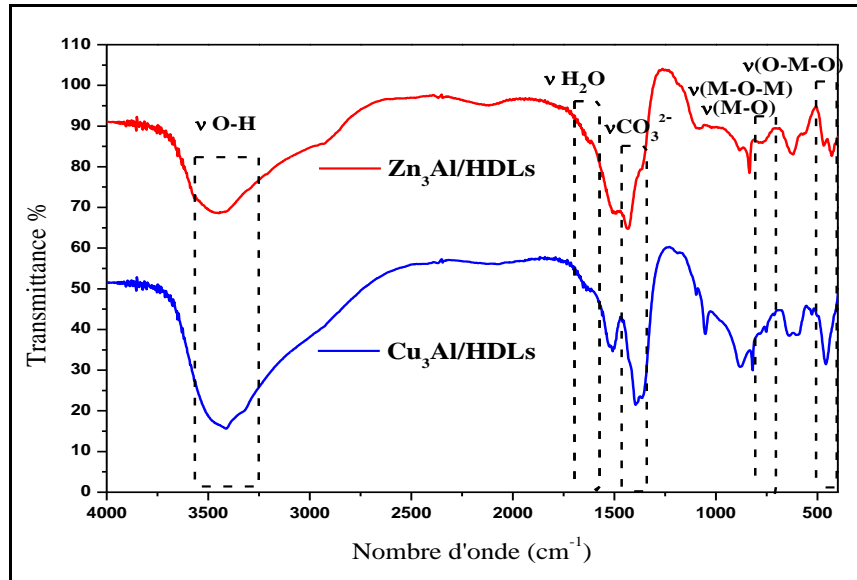


Figure 14: Spectres infrarouge des différents matériaux type HDLs

### II.3 Caractérisation par BET

La surface spécifique, la taille des pores et la distribution volumique ont été étudiées par la méthode BET et BJH dans un environnement d'adsorption et de désorption d'azote. Les isothermes d'adsorption des matériaux  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  et  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  sont représentées dans les figures 15 et 16. Les isothermes d'adsorption sont de type IV selon l'IUPAC [68], mettant en évidence la présence d'une structure mésoporeuse. La courbe d'hystérésis de ces matériaux présente des similitudes avec le type H3 pour la phase  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ , confirmant la présence de pores en forme de fente formés par des granulats de particules en forme de plaque [55] et justifiant la structure lamellaire caractéristique des hydroxydes double lamellaires [69][70][71].

Alors qu'elle est de type H1 pour la phase  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ , indiquant des agglomérats d'une distribution étroite [60].

Les valeurs des surfaces spécifiques, la taille des pores et la répartition volumique des deux matériaux préparés sont indiquées dans le tableau 3.

Tableau 3: propriétés texturales des matériaux HDLs

Matériaux	Surface BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$	48	43,53	0,25
$\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$	94	28,51	0,82

La phase  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  présente une surface spécifique plus grande en comparaison avec la phase  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ . Ces résultats varient notablement en fonction du cation divalent présent dans la couche brucite. Les valeurs des diamètres des pores correspondent et confirment la présence des mésopores pour les deux phases.

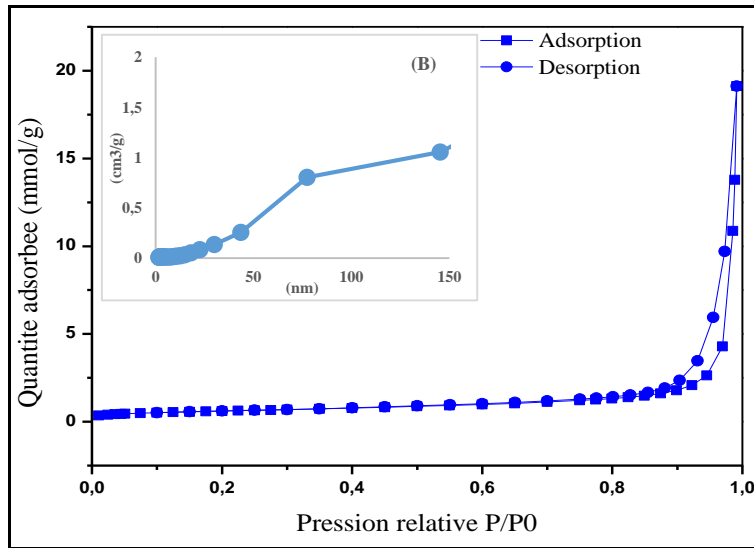


Figure 15: Isotherme d'adsorption- désorption, (B) distribution des pores du matériau  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$

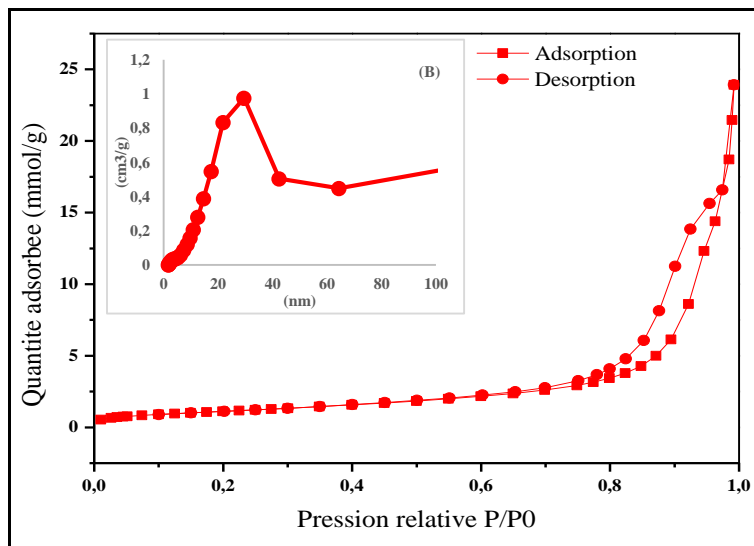


Figure 16: Isotherme d'adsorption- désorption, (B) distribution des pores du matériau  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$



### III. Adsorption du colorant sur les phases HDLs

Afin d'étudier le phénomène d'adsorption du méthyle orange sur les matériaux  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ ,  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  et  $\text{Mg}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ , un balayage et un étalonnage du colorant méthyle orange sont nécessaires.

#### III.1 Balayage du méthyle orange

Pour déterminer la longueur d'onde du colorant Méthyle Orange, nous avons fait un balayage en UV-Vis dans la gamme de 200-800 nm, la longueur d'onde fixée étant la bande maximum obtenue : 465 nm.

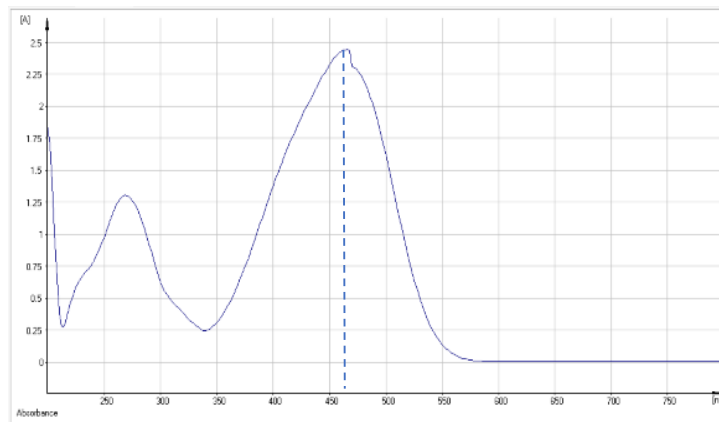


Figure 17: Spectre UV-Visible du colorant méthyle orange

#### III.1.1 Courbe d'étalonnage du méthyle orange

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert ( $A = \epsilon.l.C$ ), nous avons tracé une courbe d'étalonnage de concentration en fonction de l'absorbance.

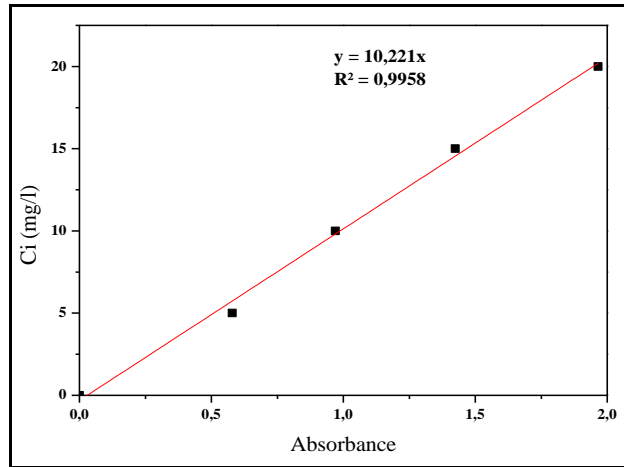


Figure 18: Courbe d'étalonnage du colorant méthyle orange

La courbe est sous forme d'une droite qui passe par l'origine, donc la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée. A partir de l'équation de cette droite qui est sous forme de :  $y = a \cdot x$ , on peut tirer la tangente (a). On peut calculer les concentrations à partir de cette loi :

$$C = A \times 10.221 \text{ mg/L}, A : \text{Absorbance UV} \quad (9)$$

### III.2 Isothermes d'adsorption du colorant méthyle orange sur les phases HDLs

#### III.2.1 Mode opératoire

D'une solution mère du colorant méthyle orange 700 mg/l, des solutions filles ont été préparées à des concentrations allant de 5 à 700 mg/l dans un volume de 20 ml, puis on a ajouté une masse de 20 mg des matériaux HDLs ( $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ ,  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ ) dans chacune et on a les mis sous agitation pendant 24h à température ambiante. Après la fin de l'adsorption, les solutions ont été centrifugées puis analysées par spectroscopie UV-Vis à 465 nm.

La capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  (mg/g) peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (\text{mg/g}) \quad (10)$$

Où  $C_0$  représente la concentration initiale d'adsorbant (mg/l),  $C_e$  est la concentration d'adsorbant à l'équilibre (mg/l),  $V$  est le volume de la solution (ml) et  $m$  est la masse d'adsorbant (g).

Les isothermes d'adsorption du méthyle orange sur les différents matériaux sont présentées sur la figure 19.

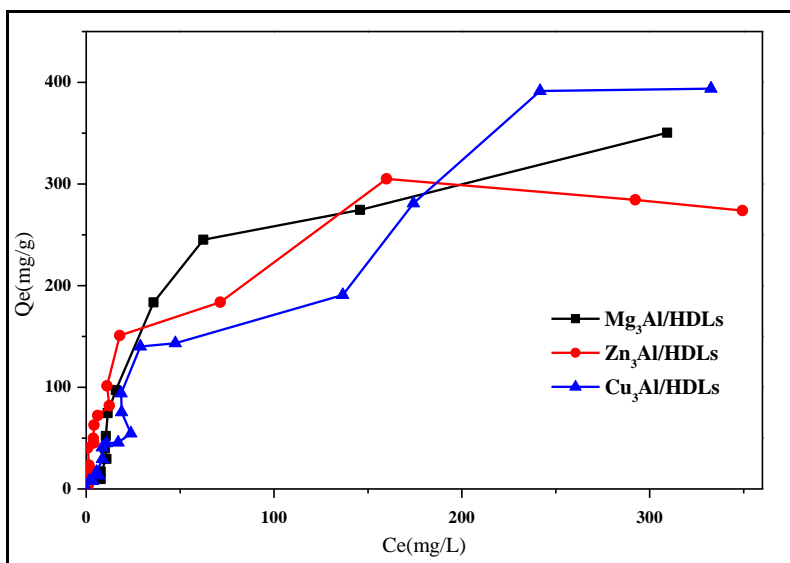


Figure 19: Isothermes d'adsorption du méthyle orange sur les matériaux HDLs.

D'après la classification de C. H. GILES [40], l'isotherme est de type **L**, mettant en évidence une grande affinité adsorbant-adsorbé. La quantité de MO adsorbée augmentait rapidement à mesure que la concentration de colorant augmentait, puis stabilisée pour atteindre un plateau correspondant à la saturation des sites d'adsorption.

Le matériau Cu<sub>3</sub>Al/HDLs fixe plus de colorant que les autres matériaux. En effet, la fixation suit la séquence suivante : Cu<sub>3</sub>Al/HDLs > Mg<sub>3</sub>Al/HDLs > Zn<sub>3</sub>Al/HDLs. Les quantités fixées sont respectivement 393, 350 et 287 mg/g, ces résultats peuvent être expliqués par la composition du matériau HDLs.

Les modèles de Langmuir et Freundlich [41] ont été utilisés pour éclaircir la relation entre la quantité adsorbée et la concentration de MO à l'équilibre.

Tableau 4: Les constantes des modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich des HDLs

Matériaux HDLs	Modèle de Langmuir				Modèle de Freundlich			
	q <sub>max</sub> calculée (mg/g)	b (l/mg)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> exp (mg/g)	n (g/l)	K <sub>f</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> exp (mg/g)
Cu <sub>3</sub> Al/HDLs	588	0.005	0.71	392	1.26	5.29	0.92	392
Zn <sub>3</sub> Al/HDLs	303	0.035	0.95	287	1.70	15.48	0.78	287
Mg <sub>3</sub> Al/HDLs	434	0.013	0.90	350	1.21	5.39	0.76	350

La modélisation selon Freundlich (Tableau 4) donne des coefficients de corrélation, et les valeurs de constante K<sub>f</sub> du modèle de Freundlich correspondent à la quantité fixée par les matériaux à l'équilibre.

Ces résultats ne correspondent pas aux quantités fixées expérimentalement, et bien que les coefficients  $R^2$  soient proches de l'unité, le modèle de Freundlich ne traduit pas les résultats expérimentaux.

La modélisation des isothermes d'adsorption suivant le modèle de Langmuir donne des coefficients de corrélation proches de l'unité. Aussi, contrairement au modèle de Freundlich, les quantités fixées calculées sont très proches des quantités expérimentales.

De plus, les valeurs de la constante  $b$  de Langmuir évoluent dans le sens suivant  $b_{ZnAl/HDLs} > b_{MgAl/HDLs} > b_{CuAl/HDLs}$  ce qui correspond relativement à l'allure des isothermes et justifie la validité du modèle. En effet, l'adsorption du colorant MO se produit par des interactions entre les sites libres d'adsorption de la surface de l'hydrotalcite et les molécules du colorant [72].

#### IV. Caractérisation des phases HDLs après adsorption du méthyle orange

##### IV.1 Caractérisation DRX

Les diffractogrammes des phases  $Cu_3Al/HDLs$  et  $Zn_3Al/HDLs$  préparés avec ceux obtenus après adsorption du colorant méthyle orange sont représentés dans les figures 20 et 21 respectivement. Nous remarquons que les DRX restent inchangés. Les paramètres de maille calculés présentés dans le tableau 5 diminuent pour le  $Cu_3Al/HDLs$  et varient très peu pour le  $Zn_3Al/HDLs$ .

Ces résultats mettent en évidence le fait que le colorant est adsorbé sur la surface externe du matériau sans aucun changement structural de la matrice HDLs.

Tableau 5: Paramètres de la maille des matériaux HDLs après adsorption du colorant

Matériaux	$d_{003}$ (Å)	$C$ (Å)	$d_{110}$ (Å)	$a$ (Å)
<i>Cu<sub>3</sub>Al/HDLs ads</i>	7,46	22,39	1,81	3,62
<i>Cu<sub>3</sub>Al/HDLs</i>	<u>7,50</u>	<u>22,5</u>	<u>1,81</u>	<u>3,63</u>
<i>Zn<sub>3</sub>Al/HDLs ads</i>	7,66	22,98	1,77	3,54
<i>Zn<sub>3</sub>Al/HDLs</i>	<u>7,55</u>	<u>22,65</u>	<u>1,77</u>	<u>3,54</u>

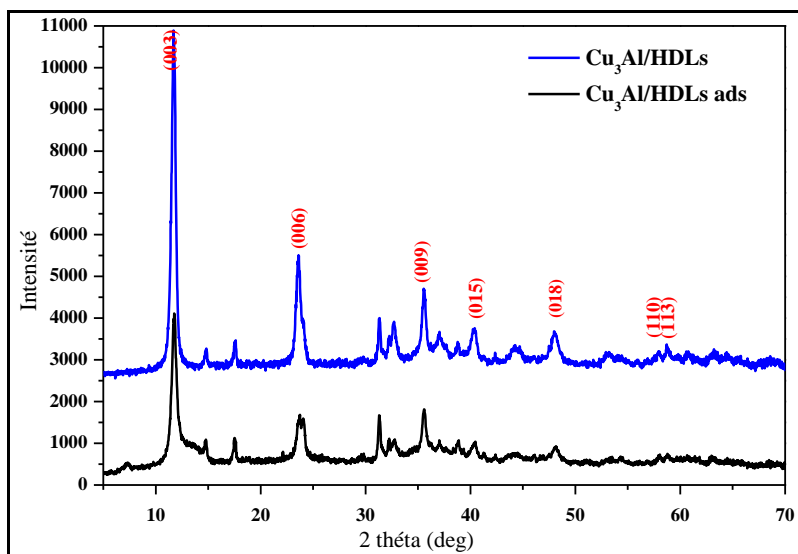


Figure 20: Diffractogrammes DRX de  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  après adsorption du colorant

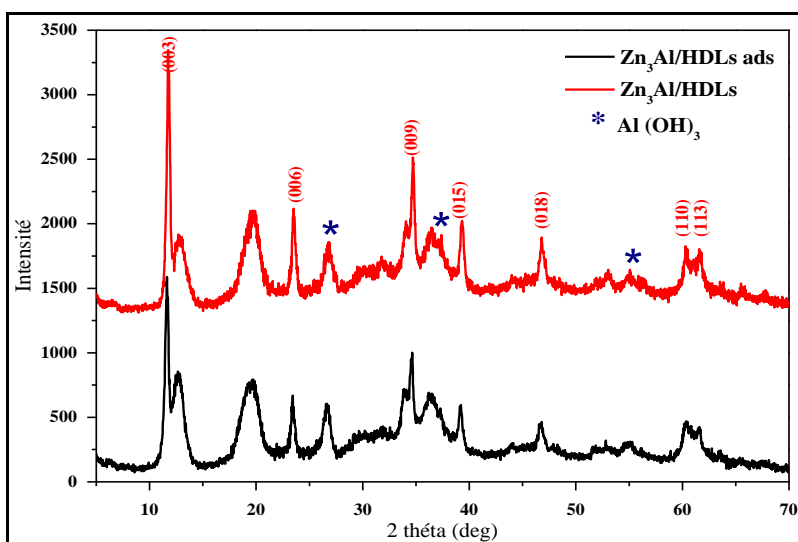


Figure 21: Diffractogrammes DRX de  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  après adsorption du colorant

#### IV.2 Caractérisation FTIR

Les spectres FTIR des HDLs après l'adsorption du colorant ont été réalisés et comparés à ceux des HDLs initiaux (figure 22-23). Les bandes d'adsorption observées dans les spectres des matériaux initiaux sont toujours présentes après l'adsorption du méthyle orange.

En revanche, de nouvelles bandes d'absorption sont observées vers  $1054$  et  $1113\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ , et vers  $1069$  et  $1113\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ , sont attribuées aux groupes  $-\text{S}=\text{O}$  de  $\text{SO}_3^{2-}$  et  $\text{CH}_3$  du colorant MO respectivement [73]. Ce changement est expliqué par Géraud et al par une éventuelle fixation du colorant sur les couches des feuillets, par la formation d'une liaison électrostatique entre le feuillet et  $\text{S}=\text{O}$  [74].

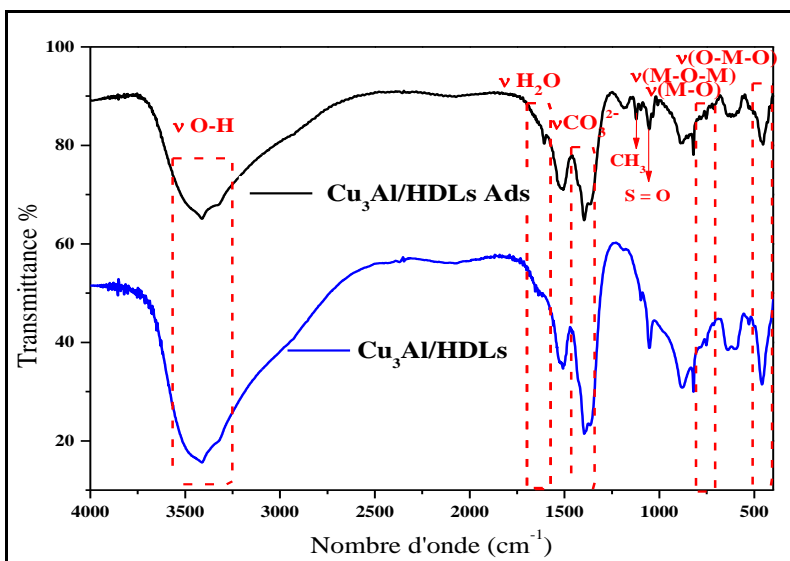


Figure 22: Spectres FTIR du  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  après adsorption du méthyle orange

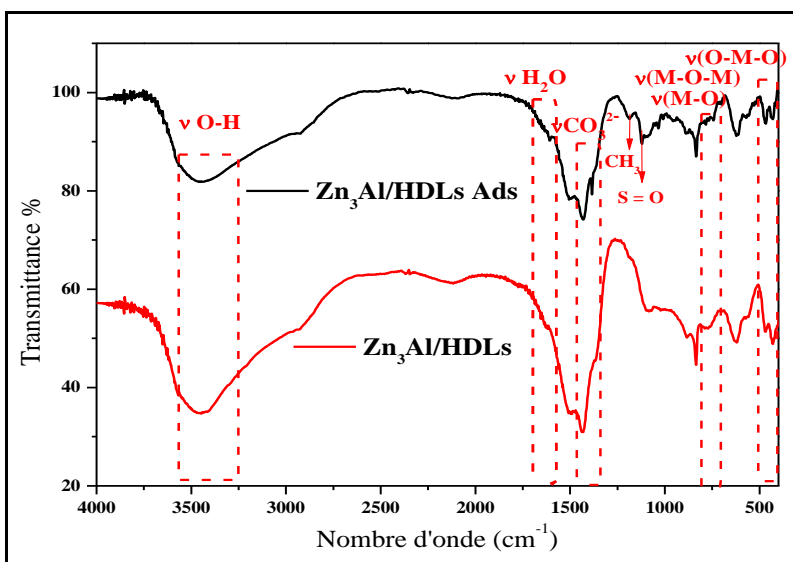


Figure 23: Spectres FTIR du  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  après adsorption du méthyle orange

## V. Cinétique d'adsorption du colorant méthyle orange sur les phases HDLs

### V.1 Mode opératoire

La réalisation des cinétiques permet d'obtenir la vitesse d'adsorption du colorant sur les matériaux préparés. L'expérience a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes : 20 mg du matériau

sont mis en suspension dans 20 mL d'une solution de colorant de concentration égale à 50 mg /L à 25°C, pour des temps de contact variables allant jusqu'à 24 heures.

Le suivi des quantités de colorant fixées sur les matériaux en fonction du temps est reporté dans la figure 24.

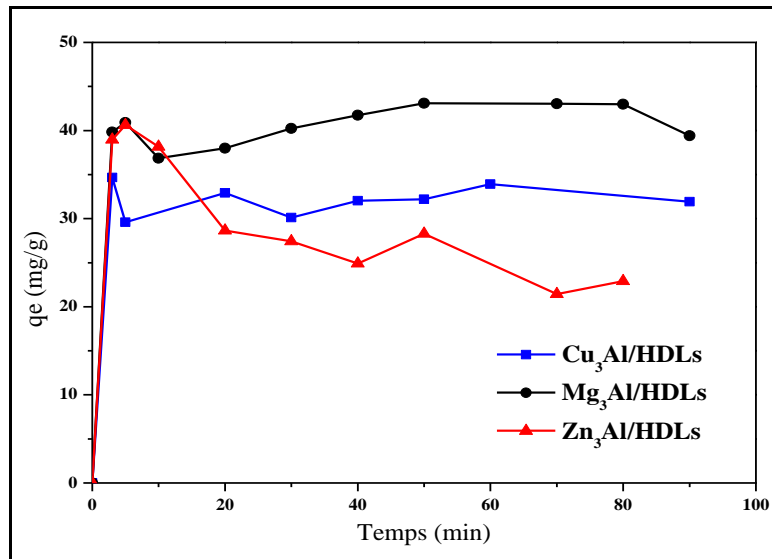


Figure 24: Cinétique d'adsorption du méthyle orange sur les matériaux HDLs

La Figure 24 illustre l'évolution de la quantité du méthyle orange adsorbé par Cu<sub>3</sub>Al/HDLs, Zn<sub>3</sub>Al/HDLs et Mg<sub>3</sub>Al/HDLs en fonction du temps de contact, les cinétiques montrent une augmentation de la quantité fixée avec le temps de contact.

Les matériaux Cu<sub>3</sub>Al/HDLs et Mg<sub>3</sub>Al/HDLs montrent des cinétiques très rapides, l'équilibre est atteint dès 20 minutes, avec un maximum de 35mg/g et 43mg/g respectivement.

Par contre, le matériau Zn<sub>3</sub>Al/HDLs fixe un maximum de 40mg/g dès les premières minutes d'adsorption pour ensuite diminuer et atteindre l'équilibre de 20mg/g à 20 minutes. Ce phénomène peut être expliqué par la diminution des sites actifs disponibles pour l'adsorption du MO [75].

## VI. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption occupe une place primordiale dans de nombreux secteurs industriels en favorisant une conception plus performante des procédés d'adsorption, une compréhension accrue des mécanismes et une optimisation des résultats obtenus.

La conformité entre les résultats expérimentaux et le modèle appliqué est exprimée en fonction du facteur de corrélation empirique R<sup>2</sup>. Un facteur de corrélation relativement élevé indique que le modèle décrit bien les résultats empiriques.

VI.1 Model pseudo premier ordre et pseudo second ordre

Les figures 25, 26 et 27 donnent les formes linéaires du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre de l'adsorption du méthyle orange sur les matériaux HDLs. Les constantes cinétiques relatives aux deux modèles sont présentées dans le tableau 6.

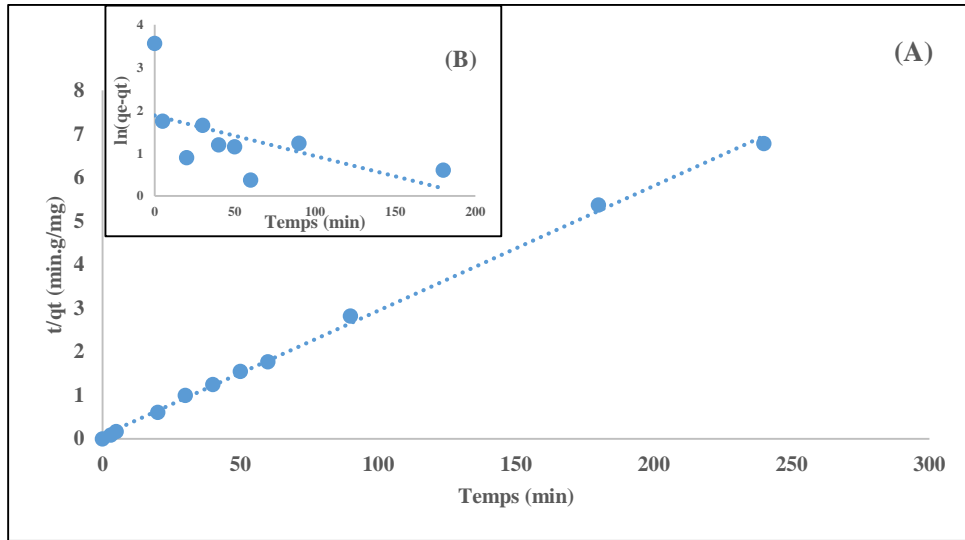


Figure 25: Modélisation de la cinétique d'adsorption selon : (B) pseudo premier, (A) second ordre pour Cu<sub>3</sub>Al/HDLs

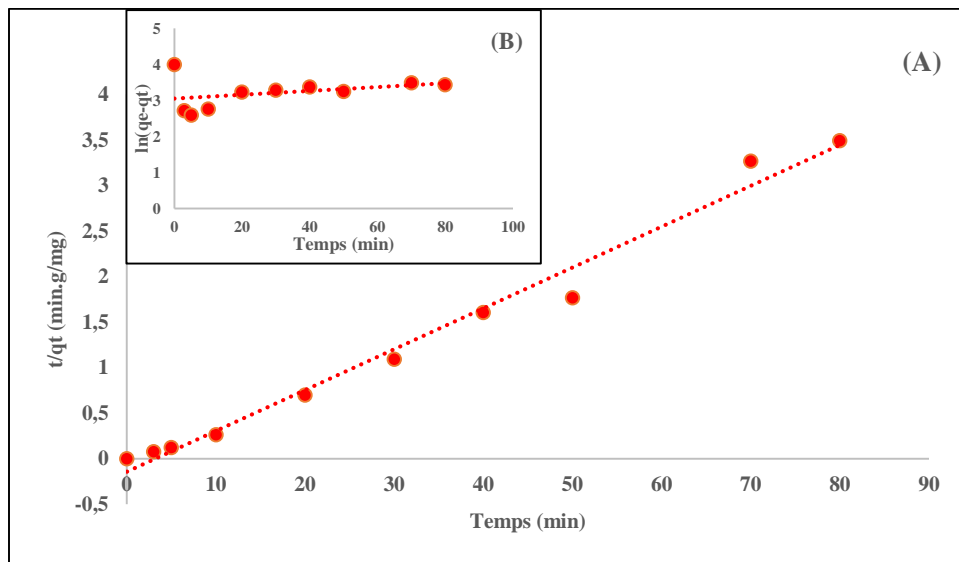


Figure 26: Modélisation de la cinétique d'adsorption selon : (B) pseudo premier, (A) second ordre pour Zn<sub>3</sub>Al/HDLs



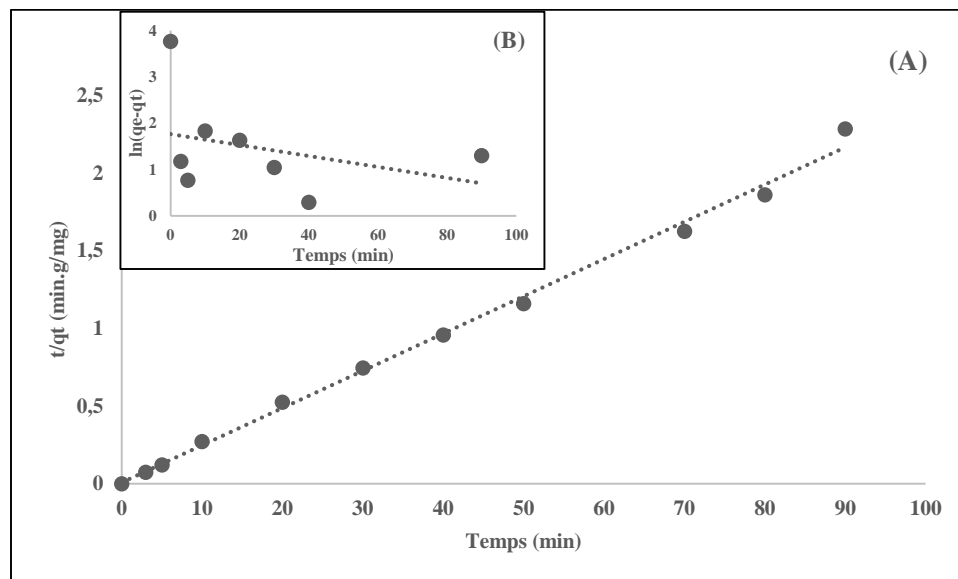


Figure 27: Modélisation de la cinétique d'adsorption selon : (B) pseudo premier, (A) second ordre pour Mg<sub>3</sub>Al/HDLs

Tableau 6: Les constantes des modèles de cinétique d'adsorption : pseudo premier ordre et pseudo second ordre

Matériaux	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			q <sub>e</sub> exp (mg/g)
	q <sub>e</sub> calculée (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> calculée (mg/g)	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	
Cu <sub>3</sub> Al/HDLs	4,399	0,0131	0,1	34,84	0,0108	0,99	35,30
Zn <sub>3</sub> Al/HDLs	0,75	-0,049	0,73	22,32	-0,0141	0,98	27,31
Mg <sub>3</sub> Al/HDLs	7,56	0,096	0,44	40,69	0,0681	0,99	43,06

La comparaison entre les coefficients de corrélation empirique R<sup>2</sup> relatifs aux deux modèles, montre que les résultats cinétiques obéissent au modèle pseudo second ordre. Aussi, la capacité d'adsorption calculée par ce modèle concorde avec la capacité d'adsorption trouvée expérimentalement. Des résultats similaires ont été avancés par Nova Yuliasari et al et Xingzhong Guo et al [76][77].

En se basant sur ces résultats, le processus d'adsorption est probablement de nature chimique, et le mécanisme de la chimisorption est l'étape déterminante de la vitesse d'adsorption [78].

### VI.2 Diffusion intraparticulaire

Pour savoir si la diffusion intra particulaire s'implique lors de l'adsorption, le modèle Weber et Morris a été appliqué [46].

Les paramètres calculés et les coefficients de corrélation R<sup>2</sup> regroupés dans le tableau 7, contredisent la validité du modèle de diffusion intraparticulaire.

Les courbes tracées selon le modèle (figure 28), ne passent pas par l'origine, ce qui explique que la limitation de la cinétique de la réaction n'est pas seulement due à la diffusion intraparticulaire [79].

Les courbes ne sont pas linéaires sur l'ensemble des intervalles de temps [45][80], confirmant les paramètres calculés.

Néanmoins nous supposons que le colorant peut se fixer par une adsorption à la surface des matériaux, suivie par une diffusion du soluté de la surface vers les sites internes de la particule correspondant au stade final d'équilibre d'adsorption [81][82].

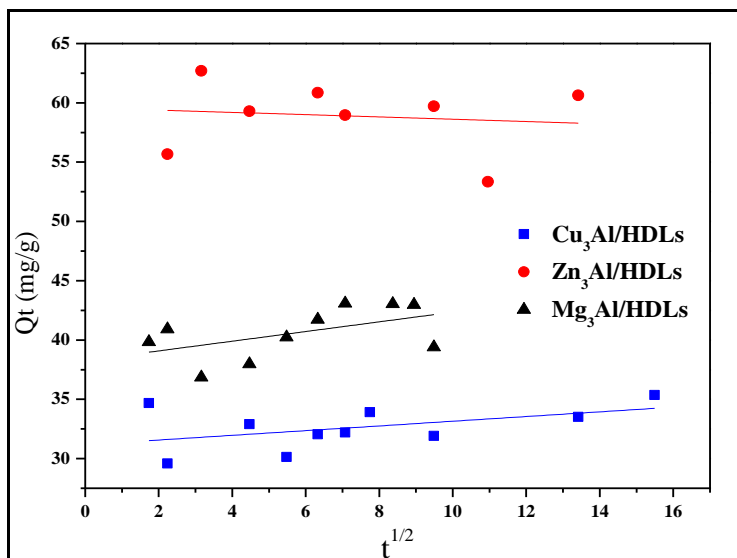


Figure 28: Modélisation de la cinétique d'adsorption selon le modèle de diffusion intra particulaires

Tableau 7: Constantes de diffusion intra particulaire pour l'adsorption de MO sur les phases HDLs

Matériaux HDLs	Diffusion intraparticulaire		
	$K$ (mg/g·min <sup>1/2</sup> )	$C$	$R^2$
$Cu_3Al/HDLs$	1,113	22,22	0,28
$Zn_3Al/HDLs$	2,38	37,21	0,27
$Mg_3Al/HDLs$	2,40	24,94	0,37

# ***Conclusion générale***

### *Conclusion générale*

L'objectif de cette étude était de synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires type  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  et  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  puis d'étudier leur capacité dans l'adsorption d'un colorant modèle « méthyle orange », afin de traiter les eaux usées.

Les matériaux HDLs ont été synthétisés par coprécipitation à pH contrôlé avec un rapport molaire de 3. Ces hydrotalcites ont été ensuite caractérisés par DRX, FTIR, BET.

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes dans ces matériaux, et de déterminer les espacements interfeuillet ainsi que les paramètres  $a$  de la maille élémentaire. Les résultats obtenus confirment que les matériaux préparés sont de type hydrotalcite sans impuretés.

L'analyse par spectroscopie infrarouge permet d'identifier les anions intercales entre les feuillets des HDLs en détectant des bandes d'adsorption des carbonates et de l'eau présents dans l'espace interfeuille et les bandes de vibration métal-oxygène qui confirment la composition des phases obtenues.

La caractérisation par BET indique la surface spécifique des matériaux, le  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  possède une surface spécifique plus grande que celle de  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ . Les isothermes d'adsorption sont de type IV confirmant la présence des mésopores des hydrotalcites.

Ces matériaux ainsi préparés ont été étudiés dans l'adsorption du colorant méthyl orange. Les résultats montrent des capacités de fixation de 400 mg/g pour la phase  $\text{Cu}_3\text{Al}/\text{HDLs}$ , suivi du  $\text{Mg}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  avec un taux de 350 mg/g et enfin par  $\text{Zn}_3\text{Al}/\text{HDLs}$  avec 287 mg/g.

La caractérisation DRX et FTIR des phases HDLs après fixation du colorant indique que l'adsorption se fait en surface et que la structure cristalline n'est pas altérée. Et suit le modèle de Langmuir.

Cette étude a révélé aussi que l'adsorption du méthyle orange sur les matériaux HDLs est un processus du pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation  $R^2$  de plus de 0,98.

### Références

- [1] Z. Kılıç, Water pollution: causes, negative effects and prevention methods, 3 (2021) 129-132.
- [2] R.-r. Shan, L.-g. Yan, Y.-m. Yang, K. Yang, S.-j. Yu, H.-q. Yu, B.-c. Zhu, B. Du, Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 561-568.
- [3] K. Abdellaoui, I. Pavlovic, C. Barriga, Nanohybrid Layered Double Hydroxides Used to Remove Several Dyes from Water, 3 (2019) 41.
- [4] A. Grover, I. Mohiuddin, A.K. Malik, J.S. Aulakh, K.-H. Kim, Zn-Al layered double hydroxides intercalated with surfactant: Synthesis and applications for efficient removal of organic dyes, *Journal of Cleaner Production*, 240 (2019) 118090.
- [5] B.M.V.d. Gama, R. Selvasembian, D.A. Giannakoudakis, K.S. Triantafyllidis, G. McKay, L. Meili, Layered double hydroxides as rising-star adsorbents for water purification: A brief discussion, *Molecules*, 27 (2022) 4900.
- [6] Y. Tang, X. Zhang, X. Li, J. Bai, C. Yang, Y. Zhang, Z. Xu, X. Jin, Y. Jiang, Facile synthesis of magnetic ZnAl layered double hydroxides and efficient adsorption of malachite green and Congo red, *Separation and Purification Technology*, 322 (2023) 124305.
- [7] V. Rives, M.a.A. Ulibarri, Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, *Coordination chemistry reviews*, 181 (1999) 61-120.
- [8] D. Chaillot, S. Bennici, J. Brendlé, Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (2021) 24375-24405.
- [9] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Research*, 42 (2008) 1343-1368.
- [10] J. Mittal, Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: A review, *Journal of Environmental Management*, 295 (2021) 113017.
- [11] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B.J.J.o.t.B.C.S. Valim, Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides, 11 (2000) 64-70.
- [12] P.S. Jijoe, S.R. Yashas, H.P. Shivaraju, Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 19 (2021) 2643-2661.
- [13] G. Mascolo, M.J.M. Mascolo, M. Materials, On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the “memory effect”, 214 (2015) 246-248.
- [14] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Applied Clay Science*, 153 (2018) 172-186.
- [15] Q. Fang, S. Ye, H. Yang, K. Yang, J. Zhou, Y. Gao, Q. Lin, X. Tan, Z.J.J.o.H.M. Yang, Application of layered double hydroxide-biochar composites in wastewater treatment: Recent trends, modification strategies, and outlook, 420 (2021) 126569.
- [16] F. Li, X.J.L.d.h. Duan, Applications of layered double hydroxides, (2006) 193-223.
- [17] A. Chatterjee, P. Bharadiya, D.J.A.C.S. Hansora, Layered double hydroxide based bionanocomposites, 177 (2019) 19-36.
- [18] C.J.A.C.S. Del Hoyo, Layered double hydroxides and human health: an overview, 36 (2007) 103-121.
- [19] C. Li, H. Jing, Z. Wu, D.J.N. Jiang, Layered double hydroxides for photo (electro) catalytic applications: A mini review, 12 (2022) 3525.
- [20] Q. Wang, D.J.C.r. O’Hare, Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets, 112 (2012) 4124-4155.
- [21] Y. Gao, J. Wu, Q. Wang, C.A. Wilkie, D. O’Hare, Flame retardant polymer/layered double hydroxide nanocomposites, 2 (2014) 10996-11016.
- [22] S. Daniel, S. Thomas, 1 - Layered double hydroxides: fundamentals to applications, in: S. Thomas, S. Daniel (Eds.) *Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*, Woodhead Publishing 2020, pp. 1-76.

## *Références bibliographiques*

---

- [23] Y. Artioli, Adsorption, in: S.E. Jørgensen, B.D. Fath (Eds.) *Encyclopedia of Ecology*, Academic Press, Oxford, 2008, pp. 60-65.
- [24] H. Du, D. Zhang, F. Peng, K.W.K. Yeung, X. Liu, Two-dimensional layered double hydroxides for biomedical applications: From nano-systems to surface- and body-systems, *Progress in Materials Science*, 142 (2024) 101220.
- [25] H.B. Slama, A. Chenari Bouket, Z. Pourhassan, F.N. Alenezi, A. Silini, H. Cherif-Silini, T. Oszako, L. Luptakova, P. Golińska, L. Belbahri, Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods, 11 (2021) 6255.
- [26] D. Florence, F. Jean-François, Colorants pour les matériaux textiles, *Techniques de l'ingénieur Caractérisation et propriétés de la matière*, base documentaire : TIP510WEB (2021).
- [27] H.B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R.J.R.d.s.d.l.e. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, 24 (2011) 209-238.
- [28] S. Benkhaya, S. M'rabet, H. Lgaz, A. El Bachiri, A. El Harfi, Dyes: Classification, Pollution, and Environmental Effects, in: S.S. Muthu, A. Khadir (Eds.) *Dye Biodegradation, Mechanisms and Techniques: Recent Advances*, Springer Singapore, Singapore, 2022, pp. 1-50.
- [29] M. Yusuf, M. Shabbir, F. Mohammad, Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects, *Natural Products and Bioprospecting*, 7 (2017) 123-145.
- [30] A. Bafana, S.S. Devi, T. Chakrabarti, Azo dyes: past, present and the future, *Environmental Reviews*, 19 (2011) 350-371.
- [31] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M.S. Gürses, Classification of Dye and Pigments, in: A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M.S. Gürses (Eds.) *Dyes and Pigments*, Springer International Publishing, Cham, 2016, pp. 31-45.
- [32] J. Che, X. Yang, A recent (2009–2021) perspective on sustainable color and textile coloration using natural plant resources, *Heliyon*, 8 (2022) e10979.
- [33] K.-T. Chung, Azo dyes and human health: A review, *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 34 (2016) 233-261.
- [34] V. Katheresan, J. Kansedo, S. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, 6 (2018) 4676-4697.
- [35] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M.J. Iqbal, M. Hussain, P. Research, A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method, 28 (2021) 9050-9066.
- [36] H.B.W. Patterson, Chapter 2 - Adsorption, in: G.R. List (Ed.) *Bleaching and Purifying Fats and Oils (Second Edition)*, AOCS Press 2009, pp. 53-67.
- [37] O. Kheliel, Les nitrates dans les eaux souterraines de la région de Biskra et possibilités de traitement, 2019.
- [38] M. Alaqarbeh, A. Chemistry, Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review, 13 (2021) 43-51.
- [39] K.Y. Foo, B. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, 156 (2010) 2-10.
- [40] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, i. science, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, 47 (1974) 755-765.
- [41] G.K. Rajahmundry, C. Garlapati, P.S. Kumar, R.S. Alwi, D.-V.N. Vo, Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection, *Chemosphere*, 276 (2021) 130176.
- [42] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, (1898).
- [43] K. Tan, B. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, 74 (2017) 25-48.
- [44] W.J. Weber Jr, J. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, 89 (1963) 31-59.
- [45] H.J.S. Yuh-Shan, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, 59 (2004) 171-177.
- [46] J. Wang, X. Guo, Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications, *Chemosphere*, 309 (2022) 136732.

## *Références bibliographiques*

---

- [47] S.J.C. Miyata, C. Minerals, The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties—I: the systems Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-NO<sup>3-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-ClO<sup>4-</sup>, Ni<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup> and Zn<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>, 23 (1975) 369-375.
- [48] A.A. Bunaciu, E.G. Udriștioiu, H.Y.J.C.r.i.a.c. Aboul-Enein, X-ray diffraction: instrumentation and applications, 45 (2015) 289-299.
- [49] F. Berna, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), in: A.S. Gilbert (Ed.) Encyclopedia of Geoarchaeology, Springer Netherlands, Dordrecht, 2017, pp. 285-286.
- [50] L.D. Gelb, K.E. Gubbins, Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms, and the Brunauer–Emmett–Teller Analysis Method, Langmuir, 14 (1998) 2097-2111.
- [51] C. Vogt, C.S. Wondergem, B.M. Weckhuysen, Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy, in: I.E. Wachs, M.A. Bañares (Eds.) Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization, Springer International Publishing, Cham, 2023, pp. 237-264.
- [52] J. Li, S. Zhang, Y. Chen, T. Liu, C. Liu, X. Zhang, M. Yi, Z. Chu, X.J.R.a. Han, A novel three-dimensional hierarchical CuAl layered double hydroxide with excellent catalytic activity for degradation of methyl orange, 7 (2017) 29051-29057.
- [53] F. Li, X. Liu, Z. Zhao, X. An, Y. Du, X. Wu, Fabrication of highly dispersed carbon doped Cu-based oxides as superior selective catalytic oxidation of ammonia catalysts via employing citric acid-modified carbon nanotubes doping CuAl-LDHs, Chinese Journal of Chemical Engineering, 63 (2023) 185-196.
- [54] H. Li, Y. Zhang, B. Huang, F. Yang, Q. Ma, X. Wang, Y. Liu, J. Ren, X. Pan, C. Liang, S. Wang, H. Ning, C. Qin, Y. Jiang, A. Ran, B. Xiao, Construction of dual functional CuAl-LDHs nanocomposite loaded with IGF2BP3 siRNA for enhanced therapy of gastric cancer, Chemical Engineering Journal, 485 (2024) 149961.
- [55] N.R. Palapa, T. Taher, B.R. Rahayu, R. Mohadi, A. Rachmat, A. Lesbani, Catalysis, CuAl LDH/Rice husk biochar composite for enhanced adsorptive removal of cationic dye from aqueous solution, 15 (2020) 525-537.
- [56] N. Normah, N. Juleanti, P.M.S.B.N. Siregar, A. Wijaya, N.R. Palapa, T. Taher, A.J.B.o.C.R.E. Lesbani, Catalysis, Size selectivity of anionic and cationic dyes using LDH modified adsorbent with low-cost rambutan peel to hydrochar, 16 (2021) 869-880.
- [57] L. Fereidooni, A. Pirkarami, E. Ghasemi, A. Kasaeian, Using ZnAl-LDH@SiO<sub>2</sub> as a catalyst for the electrocatalytic conversion of waste frying oil into biodiesel, Energy Conversion and Management, 296 (2023) 117646.
- [58] Rohmatullaili, N. Ahmad, D. Erviana, Zultriana, D. Savira, R. Mohadi, A. Lesbani, Enhancing the performance of modified ZnAl LDH as hybrid catalyst-adsorbent on tetracycline removal under solar light irradiation, Inorganic Chemistry Communications, 161 (2024) 112101.
- [59] Z. Li, B. Yang, S. Zhang, B. Wang, B. Xue, A novel approach to hierarchical sphere-like ZnAl-layered double hydroxides and their enhanced adsorption capability, Journal of Materials Chemistry A, 2 (2014) 10202-10210.
- [60] M. Suárez-Quezada, G. Romero-Ortiz, J.E. Samaniego-Benítez, V. Suárez, A. Mantilla, H<sub>2</sub> production by the water splitting reaction using photocatalysts derived from calcined ZnAl LDH, Fuel, 240 (2019) 262-269.
- [61] J. Zheng, C. Fan, X. Li, Q. Yang, D. Wang, A. Duan, S. Pan, F. You, Intelligent multifunctional ruthenium monoatomic/ZnAl-LDH photocatalysts for simultaneous detection and rapid degradation of antibiotics, Journal of Environmental Management, 353 (2024) 120156.
- [62] G. Xia, Y. Zheng, Z. Sun, S. Xia, Z. Ni, J.J.E.S. Yao, P. Research, Fabrication of ZnAl-LDH mixed metal-oxide composites for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, 29 (2022) 39441-39450.
- [63] J. Liu, J. Song, H. Xiao, L. Zhang, Y. Qin, D. Liu, W. Hou, N. Du, Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis, Powder Technology, 253 (2014) 41-45.
- [64] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide, Applied Clay Science, 21 (2002) 217-226.

## *Références bibliographiques*

---

- [65] S. Khataee, G. Dehghan, Z. Shaghghi, A. Khataee, M. Amini, A novel bifunctional electrochemical nanosensor for simultaneous detection of glucose and insulin based on NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CuAl LDH-MWCNT nanocomposite-modified carbon paste electrode, *Microchemical Journal*, 201 (2024) 110644.
- [66] S.G. Aragaw, G.B. Feysia, N.S. Gultom, D.-H. Kuo, H. Abdullah, X. Chen, O. Zelekew, Synthesis of CuAl-layered double hydroxide/MgO<sub>2</sub> nanocomposite catalyst for the degradation of organic dye under dark condition, 12 (2022) 140.
- [67] D. Jin, S. Khanal, S. Xu, Effects of ZnAl layered double hydroxide and benzimidazole derivative on the dechlorination of poly(vinyl chloride), *Applied Clay Science*, 208 (2021) 106114.
- [68] M.M. Rahman, M. Muttakin, A. Pal, A.Z. Shafiullah, B.B.J.E. Saha, A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms, 12 (2019) 4565.
- [69] K.S. Triantafyllidis, E.N. Peleka, V.G. Komvokis, P.P. Mavros, Iron-modified hydrotalcite-like materials as highly efficient phosphate sorbents, *Journal of colloid and interface science*, 342 (2010) 427-436.
- [70] R.N. G. Carja, T. Aida, N. Niiyama, , textural properties of layered double hydroxide :effect of magnesium substitution by copper or iron *Microp. Mesop. Mater*, 47 (2001) 275.
- [71] J.R. F. Rouquerol, K. Sing, , Academic Press., (1999).
- [72] E. Géraud, M. Bouhent, Z. Derriche, F. Leroux, V. Prévot, C. Forano, Texture effect of layered double hydroxides on chemisorption of Orange II, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007) 818-823.
- [73] F.Z. Mahjoubi, A. Khalidi, A. Elhalil, N. Barka, Characteristics and mechanisms of methyl orange sorption onto Zn/Al layered double hydroxide intercalated by dodecyl sulfate anion, *Scientific African*, 6 (2019) e00216.
- [74] H. Cheng, H. He, Z. Zhang, K. Xiao, Y. Liu, X. Kang, X. Li, Adsorption sites and electron transfer characteristics of methyl orange on three-dimensional hierarchical flower-like nanostructures of Co-Al-layered double hydroxides: Experimental and DFT investigation, *Separation and Purification Technology*, 303 (2022) 122282.
- [75] S. Toumi, Y. Snoussi, M. Abderrabba, MgAl-Layered Double Hydroxide: An Efficient Material for Adsorptive Removal of Methyl Orange from Aqueous Solutions, *Chemistry Africa*, 6 (2023) 323-333.
- [76] N. Yuliasari, A.F. Badri, A. Wijaya, P. Siregar, R. Mohadi, A.J.S. Lesbani, T. Indonesia, Modification of Mg/Al-LDH intercalated metal oxide (Mg/Al-Ni) to improve the performance of methyl orange and methyl red dyes adsorption process, 7 (2022) 275-283.
- [77] X. Guo, P. Yin, H. Yang, Superb adsorption of organic dyes from aqueous solution on hierarchically porous composites constructed by ZnAl-LDH/Al(OH)<sub>3</sub> nanosheets, *Microporous and Mesoporous Materials*, 259 (2018) 123-133.
- [78] A. Gürses, Ç. Doğar, M. Yalçın, M. Açıkıldız, R. Bayrak, S.J.J.o.H.M. Karaca, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, 131 (2006) 217-228.
- [79] T. Ngulube, J. Gumbo, V. Masindi, A.J.H. Maity, Calcined magnesite as an adsorbent for cationic and anionic dyes: characterization, adsorption parameters, isotherms and kinetics study, 4 (2018).
- [80] A.A. Jalil, S. Triwahyono, S.H. Adam, N.D. Rahim, M.A.A. Aziz, N.H.H. Hairom, N.A.M. Razali, M.A. Abidin, M.K.A.J.J.o.H.M. Mohamadiah, Adsorption of methyl orange from aqueous solution onto calcined Lapindo volcanic mud, 181 (2010) 755-762.
- [81] Z.-M. Ni, S.-J. Xia, L.-G. Wang, F.-F. Xing, G.-X. Pan, I. Science, Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: adsorption property and kinetic studies, 316 (2007) 284-291.
- [82] Y.X. Zhang, X.D. Hao, T. Wang, Y.X. Meng, X.J.D.T. Han, MnO<sub>x</sub>-modified ZnAl-LDOs as high-performance adsorbent for the removal of methyl orange, 43 (2014) 6667-6676.



## Résumé :

La pollution de l'eau par les colorants représente un problème environnemental majeur, particulièrement dans les régions industrialisées. Ces colorants peuvent causer des dommages écologiques et sanitaires. Par conséquent, il est crucial de développer des méthodes efficaces pour l'élimination des colorants des eaux usées, tels que l'adsorption par les hydroxydes doubles lamellaires.

Ce travail est basé sur la synthèse des HDLs par coprécipitation, la caractérisation de ces matériaux et d'étudier leur capacité d'adsorption du colorant méthyle orange.

Les résultats expérimentaux ont montré que les HDLs émergent comme une solution prometteuse pour l'adsorption et l'élimination de ce polluant, offrant une voie durable pour la dépollution des eaux.

**Mots clés :** HDL, adsorption, méthyle orange, colorant, caractérisation.

## Abstract:

Water pollution by dyes represents a major environmental problem, particularly in industrialized regions. These dyes can cause ecological and health damage. Therefore, it is crucial to develop effective methods for the removal of dyes from wastewater, such as adsorption by layered double hydroxides (LDHs).

This work is based on the synthesis of LDHs by coprecipitation, the characterization of these materials, and the study of their adsorption capacity for the dye methyl orange. Experimental results have shown that LDHs emerge as a promising solution for the adsorption and elimination of this pollutant, offering a sustainable pathway for water depollution.

**Keywords:** LDH, adsorption, methyl orange, dye, characterization.

## ملخص:

يمثل تلوث المياه بالأصبغ مشكلة بيئية كبيرة، خاصة في المناطق الصناعية. يمكن أن تتسبب هذه الأصبغ في أضرار بيئية وصحية. لذلك، من الضروري تطوير طرق فعالة لإزالة الأصبغ من مياه الصرف الصحي، مثل الامتصاص بواسطة الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقات (LDHs).

يعتمد هذا العمل على تخليق الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقات بواسطة الترسيب المشترك، وتوصيف هذه المواد، ودراسة قدرتها على امتصاص صبغة الميثيل البرتقالي. أظهرت النتائج التجريبية أن الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقات تظهر كحل واعد لامتصاص وإزالة هذا الملوث، مما يوفر طريقاً مستداماً لتنقية المياه.

**الكلمات المفتاحية:** الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقات، الامتصاص، الميثيل البرتقالي، الصبغة، التوصيف.