

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université D^r. Tahar Moulay SAIDA

Faculté de science et Technologie

Département de génie des procédés



جامعة د الطاهر مولاي سعيدة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم : هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme Master

Génie des Procédés

Option: Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

BUDKHIL Abdelhamid & YAGOUBI Oussama allaa Eddine

***Contribution à l'adsorption d'un colorant azoïque par un matériau
magnétique d'hydroxyde double lamellaire***

(Fe₃O₄ /HDL)

Soutenu le 21/06//2026

Devant le jury :

Mr N.GHALI

Professeur

Université de Saida

Président

Mme A.R. GUERROUDJ

Maître de Conférences B

Université de Saida

Examinatrice

Mr B. GUEZZEN

Professeur

Université de Saida

Rapporteur

Année Universitaire : 2025-2026

REMERCIEMENT

Au terme de ce travail, nous tenons avant tout à remercier Allah, le Tout-Puissant, de nous avoir accordé la force, le courage, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce mémoire. Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadreur, **Mr B. Guezzen**, pour son encadrement rigoureux, sa disponibilité, ses orientations pertinentes, ses précieux conseils ainsi que pour la confiance qu'il nous a accordée tout au long de la réalisation de ce travail. Ses remarques constructives et son soutien constant ont largement contribué à l'aboutissement de cette étude. Nous adressons également nos sincères remerciements aux honorables membres du jury, **Mr. N.GHALI et Mme A.R GUERROUDJ**, qui ont accepté d'examiner et d'évaluer ce mémoire. Nous leur sommes reconnaissants pour l'intérêt qu'ils portent à notre travail ainsi que pour leurs observations et suggestions, qui contribueront à son amélioration. Nous tenons aussi à remercier l'ensemble des enseignants du Département de Génie des Procédés de **l'Université Dr Moulay Tahar de Saïda**, pour la qualité de la formation qu'ils nous ont dispensée ainsi que pour les connaissances scientifiques et humaines qu'ils nous ont transmises tout au long de notre cursus universitaire. Nos remerciements s'adressent également à toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire, notamment au personnel administratif et technique pour leur aide et leur disponibilité.

Enfin, nous exprimons notre profonde reconnaissance à nos chers parents pour leurs sacrifices, leur soutien indéfectible, leurs encouragements permanents et leur confiance. Nous remercions également nos familles et nos amis pour leur présence, leur compréhension et leur appui moral tout au long de notre parcours.

À toutes celles et à tous ceux qui ont participé à l'aboutissement de ce travail, nous adressons nos plus sincères remerciements.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail :

- ❖ À mes très chers parents, pour leur amour inconditionnel, leurs prières, leurs sacrifices et leur soutien infaillible tout au long de mon parcours universitaire. Que ce travail soit le fruit de leurs encouragements.
- ❖ À mes frères et sœurs, pour leur présence, leur affection et leur soutien moral.
- ❖ À toute ma grande famille, pour sa bienveillance et ses encouragements constants.
- ❖ À mes chers amis, ALLOU LAKHEDAR et ALLOU ABDENNOUR, en souvenir de nos moments partagés, de notre solidarité et de leur soutien précieux.
- ❖ À tous mes enseignants, qui m'ont guidé sur le chemin du savoir.
- ❖ À tous ceux qui me sont chers.

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Étude bibliographique	
I-1 Les argiles	6
I-1-1 Argiles cationiques	7
I-1-1-1 Structure et composition	7
I-1-1-2 Charges électriques de surface	9
I-1-1-3 La charge Permanente	9
I-1-1-4 La charge variable	9
I-1-1-5 Propriétés des minéraux argileux	10
I-1-2 Argiles anioniques	11
I-1-2-1 Structure et composition	11
I-1-2-2 Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)	13
I-1-2-3 Méthodes de synthèse des (HDLs)	14
a Co-précipitation à pH constant	14
c Echange anionique	14
b Reconstruction	15
I-1-2-4 Applications des HDLs	15
a Les HDLs dans la catalyse	16
b Electrodes / Conducteurs ioniques	16
c Applications environnementales (Les HDLs comme absorbants de polluants)	16
I-2 Généralité sur les colorants	17
I-2-3 Classification des colorants	17
I-2-3-1 Classification selon la constitution chimique	17
I.2.1.2 Classification selon le domaine d'application (classification tinctoriale)	18

I.2.2	Propriétés physico-chimiques des colorants	20
I-2-5	Les colorants et leurs impacts	20
I-2-5-1	Environnementaux	20
I-2-1	Le rouge Congo (RC)	20
I-2-1-1	Effets toxiques de la RC sur l'être humain	21
I-2-1-2	Les effets toxiques de la RC sur les plantes	22
I.2.5	les Méthodes utilisé pour éliminer les colorants	22
a	Méthodes chimique	22
b	Méthodes physiques	23
I-3	Généralités sur l'adsorption	24
I-3-1	Historique	24
I-3-2	Le phénomène d'adsorption	25
I-3-2-1	L'adsorption physique (physisorption)	25
I-3-2-2	l'adsorption chimique (chimisorption)	25
I-3-3	Utilisations industrielles de l'adsorption	26
I-3-4	Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	27
I-3-5	Modélisation de la cinétique d'adsorption	27
I-3-5-1	Modèle cinétique du pseudo premier ordre	27
I-3-5-2	Le modèle cinétique de second ordre apparent	28
I-3-5-3	Modèle cinétique de diffusion intra particulaire	29
I-3-6	Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	32
I-3-7	Modélisation des isothermes d'adsorption	34
I-3-7-1	Isotherme de Langmuir	34
I-3-7-2	Isotherme de Freundlich	36
	Référence bibliographique	38

CHAPITRE II : Etude expérimentale

II.1	Réactifs et appareils utilises	41
II.1.1	Réactifs utilisés	41
II.1.2	Appareils et instruments utilisés	41
II.2	Préparation des échantillons	42
II.2.1	Synthèse de ZnFe-HDL	42
II.2.2	Synthèse des particules magnétiques (Fe_3O_4)	43

II.2.3	Synthèse du composite Fe ₃ O ₄ @ZnFe-HDL	44
II.3	Caractérisations	46
II.3.1	Spectroscopie infrarouge (IR)	46
II.4	Etude d'adsorption du rouge Congo par les matériaux HDL	46
II.4.1	Expérience d'adsorption	46
II.4.2	Procédures de dosage	47
II.4.2.1	Spectroscopie UV-visible	47
II.4.2.2	Détermination de $\lambda_{\max}$	48
II.4.2.3	Etablissement de la courbe d'étalonnage	49
II.4.3	Etude paramétrique d'adsorption	49
II.5	Evaluation	50
II.5.1	Efficacité d'adsorption	50
II.5.2	Analyse de la fonction d'erreur	51
	Référence bibliographique	

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Introduction	55
III.2	Caractérisations des échantillons argileux par infra rouge	55
III.3	Etude de la sorption du colorant RC	56
III.3.1	Détermination de $\lambda_{\max}$ du RC et établissement de la courbe d'étalonnage	56
III.3.1.1	Détermination de $\lambda_{\max}$	56
III.3.2	Cinétique d'adsorption	58
III.3.2.1	Effet du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption	58
III.3.2.2	Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC	60
III.3.3	Effet du pH initial de la solution aqueuse	65
III.3.4	Effet de la masse d'adsorbant	66
III.3.5	Effet de la concentration initiale du colorant	67
III.3.6	Etude de l'isotherme d'adsorption	69
III.3.7	Effet de la température	71
III.4	Conclusion	75
	Référence bibliographique	

Liste des figures

CHAPITRE I : Étude bibliographique

Figure I.1	Représentatio schématique de la structure d'une montmorillonite	8
Figure I.2	Structure d'une phase HDL	12
Figure I.3	Représentation schématique de trois méthodes de synthèse des HDLs	14
Figure I.4	Structure moléculaire du RC. Adapté de la littérature	21
Figure I.5	Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Gilles et al	33

CHAPITRE II : Etude experimentale

Figure II-1	Figures illustrant la préparation des ZnFe-HDL	43
Figure II-2	Dispositif expérimental pour la synthèse des Fe_3O_4	44
Figure II-3	Une image illustrant le montage de synthèse $Fe_3O_4@ZnFe-HDL$	45
Figure II-4	Illustration schématique simplifié de la voie de synthèse de ZnFe-HDL, Fe_3O_4 et $Fe_3O_4@ZnFe-HDL$	45
Figure II-5	Représentation du fonctionnement du spectromètre et Domaine spectral du visible	47

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III-1	Spectre FT-IR des différents matériaux	55
Figure III-2	Détermination de λ_{max} du colorant	56
Figure III-3	Courbe d'étalonnage	57
Figure III-4	Effet du temps de contact sur les rendements d'adsorption du RC par ZnFe-HDL et $Fe_3O_4@ZnFe-HDL$	58
Figure III-5	Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du RC par ZnFe-HDL et $Fe_3O_4@ZnFe-HDL$	59
Figure III-6	Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du RC par ZnFe-HDL et $Fe_3O_4@ZnFe-HDL$	60
Figure III-7	Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du RC par ZnFe-HDL et $Fe_3O_4@ZnFe-HDL$	61

Figure III-8	Régression non-linéaire des modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) de l'adsorption du RC par <i>ZnFe-HDL</i>	63
Figure III-9	Régression non-linéaire des modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) de l'adsorption du RC par <i>Fe₃O₄@ZnFe-HDL</i>	64
Figure III-10	Effet du pH initial sur l'efficacité d'adsorption de CR par les matériaux <i>ZnFe-HDL</i> et <i>Fe₃O₄@ZnFe-HDL</i>	65
Figure III-11	Effet de la masse des adsorbans sur l'efficacité d'adsorption du RC	66
Figure III-12	Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et la capacité d'adsorption du RC par <i>ZnFe-HDL</i>	67
Figure III-13	Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et la capacité d'adsorption du RC par <i>Fe₃O₄@ZnFe-HDL</i>	68
Figure III-14	Régression non-linéaire des modèles d'isotherme (Freundlich et Langmuir) de l'adsorption du RC par <i>ZnFe-HDL</i>	69
Figure III-15	Régression non-linéaire des modèles d'isotherme (Freundlich et Langmuir) de l'adsorption du RC par <i>Fe₃O₄@ZnFe-HDL</i>	70
Figure III 16	Effet de la température sur l'efficacité d'élimination du colorant par <i>ZnFe-HDL</i>	71

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Étude bibliographique

Tableau I.1	Combinaisons possibles entre cations divalents et trivalents pour les feuillets HDL	12
Tableau I.2	pH de formation de certaines phases HDLs par co-précipitation	15

CHAPITRE II : Etude expérimentale

Tableau II-1	Récapitulatif des réactifs utilisés	41
---------------------	-------------------------------------	----

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III-1	Etalonnage du Rouge Congo	57
Tableau III-2	Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques linéaires pour l'adsorption de RC par <i>ZnFe-HDL</i> et <i>Fe₃O₄@ZnFe-HDL</i>	62
Tableau III-3	:Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques non linéaires pour l'adsorption de RC par <i>ZnFe-HDL</i> et <i>Fe₃O₄@ZnFe-HDL</i>	64
Tableau III-4	Comparaison entre régressions linéaire et non linéaire	65
Tableau III-5	Paramètres d'adsorption des isothermes utilisant la regression non linéaire	70
Tableau III-6	Paramètres thermodynamiques	72
Tableau III-7	Comparaison de la capacité d'adsorption de quelques matériaux adsorbant	73

ABREVIATION

HDL : Hydroxyde Double Lamellaire

ZnFe-HDL : Hydroxyde Double Lamellaire Zinc-Fer

Fe₃O₄ : Magnétite

Fe₃O₄@ZnFe-HDL : Composite magnétique cœur-coquille Fe₃O₄ recouvert de ZnFe-HDL

CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium (Cetyltrimethylammonium Bromide)

PVP : Polyvinylpyrrolidone

RC : Rouge Congo

IR : Spectroscopie Infrarouge

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

UV-Vis : Spectroscopie Ultraviolet-Visible

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

C₀ : Concentration initiale du colorant

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre

C_t : Concentration du colorant à l'instant t

pH_i : pH initial de la solution

m/v : Rapport masse/volume

T : Température

K_d : Coefficient de distribution

ΔG° : Énergie libre standard de Gibbs

ΔH° : Enthalpie standard d'adsorption

ΔS° : Entropie standard d'adsorption

R^2 : Coefficient de détermination

χ^2 : Test du Chi carré

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 (g.min/mg)

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

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

k_L : constante de Langmuir (mg/L)

k_F : constante d'équilibre, elle représente l'affinité pour le composé.

A : l'absorbance

ϵ : le coefficient d'extinction molaire en L.mol⁻¹.cm⁻¹

l : la largeur de la cuve en centimètre et c la concentration de l'élément concerné en mol L⁻¹.

A horizontal blue scroll with a gradient from light blue to dark blue. It has a vertical strip on the left side and small circular details at the top and bottom corners, giving it the appearance of a rolled-up document.

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau, essentielle à la vie, représente également un moyen puissant de transport et de diffusion de la pollution, car elle est impliquée dans chaque activité quotidienne, en particulier agricole, urbaine ou industrielle (textile, papier, cuir, agroalimentaire...), ce qui en fait un élément récepteur soumis à l'ensemble des types de contaminations. Ce phénomène a suscité de nombreuses préoccupations environnementales, car les ressources en eau potable sont perturbées et les quantités de déchets produites par divers secteurs d'activité sont devenues de plus en plus significatives [1, 2].

De nombreux secteurs industriels du papier, du cuir et du textile emploient des colorants. La présence de ces éléments dans les rejets représente un danger important pour l'environnement lorsqu'ils sont relâchés dans la biosphère sans procédure de traitement préalable. C'est la raison pour laquelle il est essentiel de faire attention avec une attention minutieuse et une surveillance continue à la qualité et à la salubrité de l'eau [1, 3].

De nombreuses techniques ont été développées pour le traitement des eaux usées, dont la plupart s'appuient sur des méthodes de séparation physiques en utilisant des substances adsorbantes comme les zéolithes, le charbon actif, les argiles...etc., des procédés membranaires (inversion osmotique), ou encore des procédés chimiques (oxydation avancée, ozonation, échange d'ions...) et la biodégradation [4,5]. Parmi ces méthodes de traitement des eaux usées, l'adsorption est perçue comme la méthode de sélection la plus avantageuse pour la dépigmentation des eaux usées, elle demeure une technique assez couramment employée en raison de sa simplicité d'application. Le matériau le plus utilisé pour cette méthode est le charbon actif ; grâce à sa vaste capacité d'adsorption, sa grande surface spécifique et sa structure microporeuse. Cependant, des difficultés se posent quant à son utilisation, son coût élevé entraîne une étude pour de nouveaux adsorbants [4].

Dans la mise au point de nouvelles méthodes de dépollution, les études se concentrent sur la conception de nouveaux matériaux possédant des propriétés efficaces et sélectives d'adsorption ou de détérioration de contaminants. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) forment un groupe de matériaux ayant de grandes capacités d'application en remédiation environnementale; grâce à leurs résultats mais également à leur synthèse simple et moins onéreuse [6].

Face aux limitations des adsorbants conventionnels, notamment les difficultés de séparation et de récupération après utilisation, l'intégration de propriétés magnétiques aux matériaux adsorbants a suscité un intérêt croissant. Les matériaux magnétiques, tels que les nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4), permettent en effet une séparation rapide et efficace du milieu traité sous l'effet d'un champ magnétique externe, évitant ainsi le recours à des étapes de filtration ou de centrifugation souvent coûteuses et énergivores [7]. Cette approche offre non seulement une simplification opérationnelle, mais également une possibilité de réutilisation de l'adsorbant, ce qui s'inscrit dans une démarche de chimie verte et d'économie circulaire. L'association de ces propriétés magnétiques avec des matériaux à haute capacité d'adsorption, comme les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), ouvre ainsi la voie à l'élaboration de nouveaux composites performants et facilement récupérables pour le traitement des eaux usées [8].

Dans ce contexte, l'objectif principal de ce travail est de contribuer à l'étude de l'adsorption d'un colorant azoïque, le rouge Congo, par un matériau magnétique à base d'hydroxyde double lamellaire. Pour ce faire, nous avons synthétisé un composite magnétique noté $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$, associant des nanoparticules de magnétite à une matrice HDL à base de zinc et de fer. Ce matériau a ensuite été utilisé comme adsorbant pour éliminer le rouge Congo en solution aqueuse. Afin d'évaluer l'apport des propriétés magnétiques sur les performances d'adsorption, le matériau HDL brut, sans magnétite (ZnFe-HDL), a également été synthétisé et testé dans les mêmes conditions expérimentales. La comparaison des efficacités respectives des deux matériaux (ZnFe-HDL et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$) permettra de déterminer l'influence de l'intégration magnétique sur la capacité d'adsorption, la cinétique et la séparabilité de l'adsorbant, en vue d'une application potentielle à plus grande échelle.

Ce manuscrit se structure de la manière suivante :

Le premier chapitre est présente une synthèse des travaux scientifiques relatifs aux matériaux argileux et aux hydroxydes doubles lamellaires (HDLs). Il décrit leur structure, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leurs différentes classifications. Une attention particulière est portée aux mécanismes d'échange ionique et aux caractéristiques de surface responsables de leurs performances d'adsorption. Le chapitre aborde également les colorants, leur classification, leur toxicité ainsi que les différentes méthodes de traitement des eaux contaminées. Enfin, il expose les modèles cinétiques et isothermes utilisés pour décrire les phénomènes d'adsorption

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale du travail. Il décrit en détail la synthèse des matériaux ZnFe-HDL, Fe_3O_4 et du composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ par coprécipitation. Il présente également la technique de caractérisation utilisée la spectroscopie infrarouge. Ensuite, il expose le protocole expérimental d'adsorption du rouge Congo ainsi que les conditions opératoires optimales. Enfin, il détaille les méthodes de traitement et d'analyse des résultats obtenus.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et à la discussion des analyses réalisées. Il présente et interprète les performances des matériaux synthétisés dans le processus d'adsorption du colorant étudié.

Pour conclure, nous présentons les résultats de l'étude et les perspectives.

Références :

- [1] JEAN- NOEL, Salamon. La pollution des sols et des eaux. In : *DANGER POLLUTION !* Pessac : presses universitaires de Bordeaux, 2003, 172, 37-61. A la croisée des sciences, 9782867813078.
- [2] BIRECH, Abir. HAFFAR, Hadjar. *Adsorption dynamique de bleu de méthylène sur charbon actif commercial*. Mémoire de master : génie chimique. Ouargla : KASDI Merbah, 2016, 54.
- [3] LEMLIKCHI, Wahiba. *Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation*. Thèse de doctorat: chimie. Tiziouzou : MOULOUD MAMMERI, 2012, 177.
- [4] Syafalni S., Umar G., Abustan I., Dahlan I., Modern Applied Science, 6 (2012) 37-51.
- [5] Nigam P., Armour G., Singh D., Marchant R., Bio resource Technology, 72 (2000) 219.
- [6] BELDJILALI, H. *Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice d'hydroxydes doubles lamellaires sur l'adsorption : application sur un colorant textile*. Mémoire de magister : chimie industrielle. Oran : Mohamed Boudiaf, 2010, 100.
- [7] Shan, R. R., Yan, L. G., Yang, K., Yu, S. J., Hao, Y. F., Yu, H. Q., & Du, B. (2014). Magnetic Fe₃O₄/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 252, 38-46.
- [8] Jung, I. K., Jo, Y., Han, S. C., & Yun, J. I. (2020). Efficient removal of iodide anion from aqueous solution with recyclable core-shell magnetic Fe₃O₄@ Mg/Al layered double hydroxide (LDH). *Science of the Total Environment*, 705, 135814.



CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

La pollution des eaux par les colorants issus des activités industrielles, notamment textiles, constitue une problématique environnementale majeure en raison de leur toxicité et de leur persistance dans le milieu naturel. Face à cette situation, l'adsorption apparaît comme l'une des techniques les plus efficaces et économiques pour l'élimination de ces contaminants. Les matériaux argileux et les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) suscitent un intérêt croissant grâce à leurs propriétés structurales et adsorbantes remarquables. Cette partie bibliographique présente les principales caractéristiques des argiles et des HDLs, les généralités sur les colorants avec un intérêt particulier pour le Rouge Congo, ainsi que les principes fondamentaux de l'adsorption et les différents modèles utilisés pour décrire ce phénomène.

I.1 Les argiles

Le terme « argile » est couramment utilisé dans le domaine scientifique pour désigner les composés naturels constitués de particules minérales dont la taille est inférieure à 1 mm [1]. Il s'agit de poudres qui présentent la propriété d'agglomérer pour former des agrégats polycristallins. Ces dernières font référence à des minéraux microporeux naturels composés de particules de texture très fine à différentes échelles. À l'échelle macroscopique, ces particules sont fréquemment associées à des minéraux tels que le quartz et le feldspath, entre autres. À l'échelle microscopique, elles correspondent à des matériaux de structure en feuillet bidimensionnel [2].

La taille réduite de ces particules et la forme aplatie de ces minéraux constitutifs confèrent à l'argile une surface spécifique considérable.

L'argile, de par sa nature, appartient à la famille des aluminosilicates phylliteux, communément désignés sous le terme de « phyllosilicates ». Elle se forme principalement suite à la désintégration physique et mécanique, ainsi qu'à une transformation chimique des roches magmatiques et métamorphiques [3].

Les argiles se caractérisent par la diversité de leurs propriétés physiques et chimiques, notamment leur dilatation, leur absorption, leur capacité d'échange d'ions, leurs propriétés catalytiques, l'acidité de leur surface et leur faible perméabilité. Comme l'ont démontré de nombreuses études, ces matériaux sont extrêmement polyvalents. Elles peuvent être utilisées comme liants, agents céramiques, agents de blanchiment ou de traitement des polluants (dans le cadre du traitement de l'eau), agents de stockage des déchets radioactifs, agents cosmétiques ou médicaux, ou même comme catalyseurs hétérogènes.

I.1.1 Argiles cationiques

I.1.1.1 Structure et composition

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques (T) de $(\text{SiO}_4)_2$ qui entourent une couche octaédrique (O) composée d'oxygènes et de groupements hydroxyles, dont les centres sont occupés par des atomes d'aluminium ou de magnésium (Figure I.1). Cette organisation structurale forme un feuillet de type TOT, également appelé feuillet 2/1. Comme l'illustre la figure I.1, l'intervalle séparant deux feuillets parallèles est désigné sous le nom d'« espace interfoliaire ».

Dans le cadre de l'étude des propriétés des sites octaédriques, il est établi que les phyllosilicates peuvent être classés en deux catégories en fonction de l'occupation de ces sites. La première catégorie, désignée comme « dioctaédrique », se caractérise par l'occupation de deux cavités sur trois de la couche octaédrique par des ions Al ou par un autre ion métallique trivalent. La deuxième catégorie, qualifiée de « trioctaédrique », se distingue par l'occupation complète des cavités octaédriques par des ions métalliques divalents [4,5].

Les tétraèdres sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Il a ainsi été observé que ces éléments forment un réseau planaire d'hexagones d'atomes d'oxygène. Les octaèdres sont reliés par un côté.

L'agencement des couches est à l'origine de la distinction de trois principaux types de minéraux :

- Type 1 :1 ou T-O (une couche octaédrique et une couche tétraédrique) équidistance voisine de 7 Å.

Dans le cadre de l'étude des structures cristallines:

- Le type 2 :1, également désigné par la notation T-O-T, se caractérise par la présence d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques. L'équidistance de cette structure, variable entre 9 et 15 Å, est déterminée par le degré de remplissage de l'espace interfoliaire.

Dans le cadre de l'étude menée sur les structures moléculaires :

- Le type 2 :1 :1, également désigné par la notation T-O-T-O, présente des similitudes avec le type précédent. Cependant, une différence notable réside dans l'espace

interfoliaire, qui est occupé par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est, dans ce cas, d'environ 14 Å.

Une analyse chimique approfondie des tétraèdres révèle leur composition par quatre atomes d'oxygène, dont trois atomes planaires et un atome apical. En outre, ces tétraèdres sont fréquemment observés comme encadrant un atome de silicium (Si^{4+}) ou d'aluminium (Al^{3+}).

Il est à noter que, dans certains cas, des atomes de fer (Fe) et de chrome (Cr) peuvent également être présents, bien que de manière moins systématique. Selon la définition communément admise, une demi-maille élémentaire est caractérisée par la présence de trois octaèdres. Dans tous les cas, l'électroneutralité de la maille est atteinte grâce à six charges positives obtenues par le remplissage cationique de deux ou trois cavités [6].

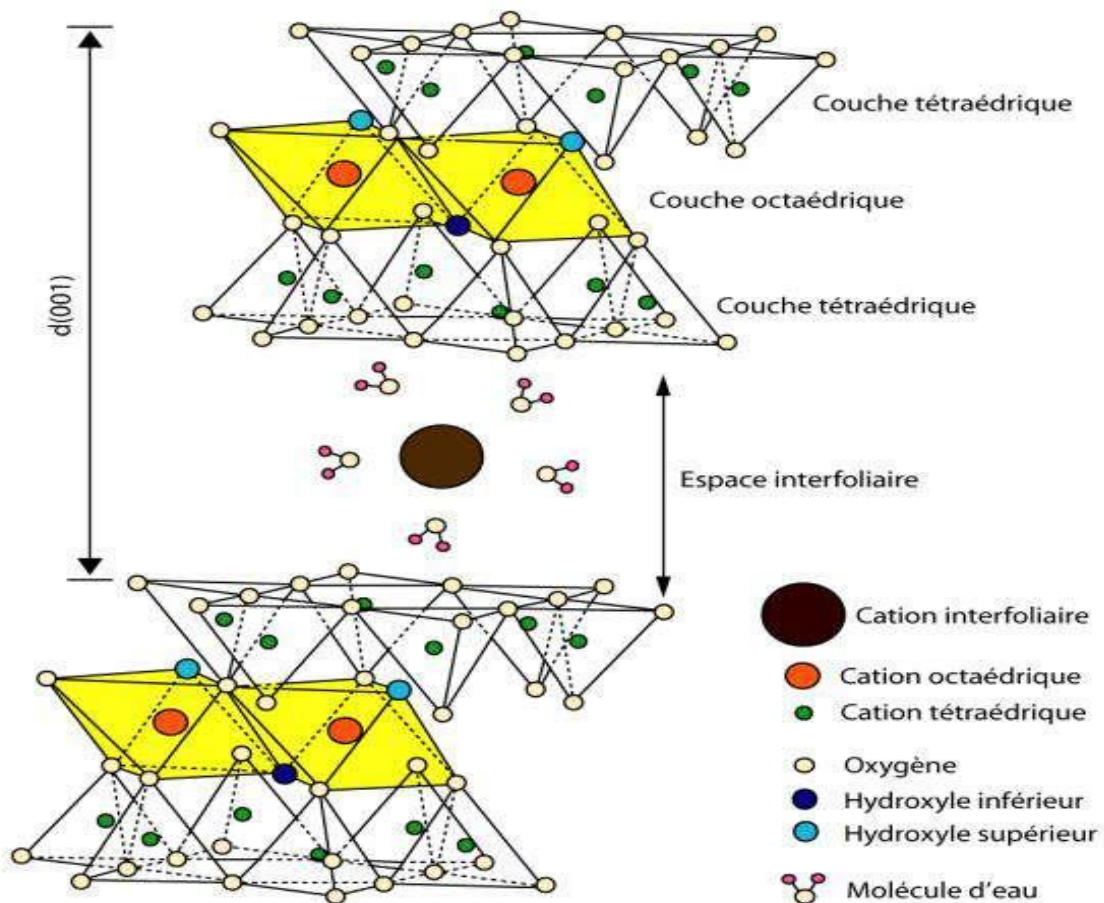


Figure I.1: Représentation schématisée de la structure d'une montmorillonite [7].

I.1.1.2 Charges électriques de surface

Dans le cadre de l'étude des phénomènes de rétention d'ions, il est essentiel de considérer les charges électriques de surface comme un aspect crucial de la dynamique des systèmes. Ces charges, qui sont responsables de la rétention d'ions, peuvent être attribuées à trois sources principales. En premier lieu, les substitutions isomorphiques et les lacunes à l'intérieur du réseau jouent un rôle déterminant dans la charge permanente du feuillet.

En deuxième lieu, les phénomènes de bordure de feuillet sont à l'origine de la création de sites réactionnels dont la charge dépend du pH. Dans le cadre de cette étude, il est important de noter que les minéraux argileux se caractérisent par deux types de charge, à savoir [8].

I.1.1.3 La charge permanente

Dans le cadre de cette étude, il est essentiel d'examiner l'origine de la charge structurelle, ou charge permanente, négative et répartie sur les surfaces basales. Cette charge provient d'un déficit en charges positives engendré par des substitutions isomorphiques au sein de la structure cristalline. La substitution isomorphique correspond au remplacement d'un cation de la structure argileuse, situé dans un site tétraédrique ou octaédrique, par un cation de valence plus faible. Ce processus entraîne une réduction de la charge positive du réseau, laquelle est ensuite compensée par des cations présents dans l'espace interfoliaire.

I.1.1.4 La charge variable

Dans le cadre de l'étude des propriétés électroniques des matériaux, il a été observé que, aux marges d'une feuille, les valences du silicium et de l'oxygène en structure tétraédrique, d'une part, et de l'aluminium et de l'oxygène en structure octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Afin de pallier ces valences, des molécules d'eau subissent une hydrolyse, donnant ainsi naissance à des groupes silanols (Si-OH) ou aluminol (Al-OH). Selon le pH du milieu, ces groupes peuvent capter ou libérer des protons. Ainsi, il apparaît que cette réaction est fonction du pH de la solution. L'argile, à faible valeur de pH, se caractérise par une capacité d'échange anionique. En effet, il a été observé que la charge positive s'y développe. Lorsque le pH est élevé, il a été observé que la capacité d'échange cationique se développe. Ce phénomène est attribuable à l'apparition d'une charge négative. Il convient de noter qu'à l'équilibre ou au point de charge nul, la capacité d'échange est nulle [9].

Les charges électriques portées par la surface des particules argileuses entraînent l'attraction d'ions de signe opposé présents dans le milieu environnant, afin d'assurer la neutralité électrique de l'ensemble.

I.1.1.5 Propriétés des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physiques et chimiques. Parmi les plus notables figurent la surface spécifique, la capacité d'échange cat ionique (CEC), et la capacité de gonflement dans l'eau.

La capacité d'échange de cations (CEC) est une mesure de la capacité d'un sol à retenir les cations en raison de sa charge négative.

Dans le cadre de la traduction des mesures de concentration de substances chimiques, la norme internationale de référence est le système international de parts des milliéquivalents par 100 g (MEQ). Cette méthode a été historiquement employée sur plusieurs décennies. Dans le cadre de l'étude des interactions ioniques, il est essentiel de comprendre les mécanismes d'échange des cations. En effet, l'échange des cations est conditionné par leur liaison aux surfaces, tant externes qu'internes, des cristaux. Les cations compensateurs, situés dans l'espace interfoliaire, peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système. Cette dynamique d'échange permet de déterminer une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. La capacité d'échange cationique, dont la mesure est généralement effectuée à pH neutre, est une propriété physico-chimique des solutions qui dépend du potentiel Hydrogène (pH) de celles-ci [5,10].

La CEC, ou capacité d'échange cationique, est une mesure de la capacité d'un sol à retenir des charges en fonction de leur charge électrique. Elle est communément exprimée en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d'argile. Par exemple, si l'on considère un échantillon d'argile avec une concentration de charges de 100 moles/100 g, la CEC s'exprime alors en meq/100g d'argile, où mEq représente le milliéquivalent. Comme l'indique la littérature scientifique, les valeurs de référence pour les montmorillonites s'échelonnent entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 g d'argile [11].

Dans le cadre de la désignation des argiles gonflantes, il est établi que des molécules d'eau hydratent les cations et s'intercalent dans l'espace interfoliaire des smectites [4]. Ce phénomène est la conséquence directe de deux éléments : d'une part, la granulométrie fine des

particules, et d'autre part, la présence de charges à la surface des feuillets. Ces deux facteurs vont contribuer aux interactions entre la montmorillonite et l'eau.

La faible densité des argiles est à l'origine d'une augmentation de la surface par rapport au volume des particules. Il a été observé que l'augmentation du rapport surface/volume est proportionnelle à la diminution du diamètre des particules. La surface totale de l'argile correspond à la somme des surfaces externe et interne, où la surface externe représente l'espace entre les particules d'argile et la surface interne correspond à l'espace interfoliaire [5,12].

I.1.2 Argiles anioniques

Les hydroxydes doubles lamellaires, également désignés sous le terme d'« argiles anioniques », sont des matériaux qui se caractérisent par leur faible abondance dans la nature. Cependant, leur synthèse en laboratoire s'avère être un processus relativement aisé. Ces composés chimiques suscitent un intérêt considérable de la part de la communauté scientifique en raison de leurs propriétés d'échange anionique, de leur capacité d'adsorption, de leur rôle en catalyse hétérogène et de leurs applications dans le domaine pharmaceutique [13].

Le premier solide HDL, une poudre semblable au talc, a été décrite pour la première fois en 1842 par des chercheurs suédois. Une analyse approfondie a permis d'établir avec certitude la composition de l'élément en question. Il s'agit d'un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium, comme l'ont révélé les dernières études. La première formule exacte de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a été communiquée en 1915. Cependant, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des HDL a fait l'objet de descriptions scientifiques rigoureuses [14].

I.1.2.1 Structure et composition

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), également désignés sous le terme d'« argiles anioniques » en raison de leur similitude avec les argiles cationiques, ont suscité un intérêt croissant ces dernières années. Cette situation est principalement attribuable au fait que ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques spécifiques qui les rendent applicables dans des secteurs diversifiés, tels que l'environnement, la catalyse et la médecine. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont une famille de composés qui se caractérisent par une structure empilée de feuillets de type brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dans cette structure, une

fraction de l'élément métallique divalent est substituée isomorphiquement par un métal trivalent, ce qui conduit à la création d'un excédent de charge positive. Dans le cadre de cette étude, il a été observé que l'excédent de charge était compensé par l'intermédiaire d'anions hydratés. Ces derniers se logeaient entre les feuillets, comme l'illustre la Figure 1.2. Comme l'ont démontré de nombreuses études, ces composés sont caractérisés par la formule générale suivante [15] : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{m-}_{x/m} \cdot n H_2O]^{x-}$.

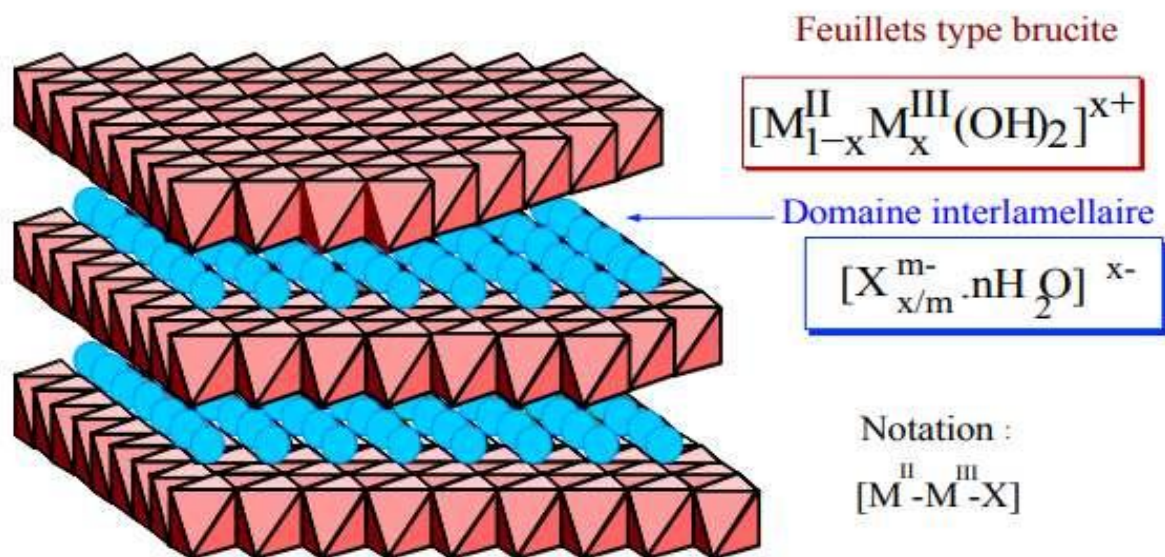


Figure I.2 : Structure d'une phase HDL [16]

M^{II} , M^{III} : Dans le cadre de cette étude, nous allons aborder la question des cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques. Comme indiqué dans le tableau I.1, différentes combinaisons de cations divalents et trivalents sont à considérer. Ainsi, il est possible de jouer sur la nature des cations métalliques, ainsi que sur le taux de substitution. Pour cela, il convient de fixer le rapport molaire $R = M^{II} / M^{III}$.

M^{II} : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ...

M^{III} : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} ...

A^{m-} : représente, l'anion de compensat de l'ion intercalé

m : valence de l'anion

n : nombre de molécules d'eau

x : Taux de substitution du cation divalent par le cation trivalent.

Tableau I. 1 : Combinaisons cationiques possibles au sein des feuillets HDL. [17].

Cations	Trivalents								
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*
Mg	Hydrotalcite	Pyroaurite	Woodallite		Desautelsite				
Ni	Takovite	Reevesite		Comblainite		Jamborite			
Zn	Zincagnaitite								
Cu	Woodwardite								
Co									
Mn	Charmarite								
Fe	Caresite	Fougerite							
Ca	Hydrocalumite								
Li**									

■ Phase présente à l'état naturel

■ Phase synthétique obtenue par co-précipitation

■ Phase synthétique obtenue par d'autres voies de synthèse

* Tétravalent

** Monovalent

I.1.2.2 Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

Parmi les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires qui ont retenu notre attention, nous pouvons citer leur capacité d'échanges anioniques, qui s'avère particulièrement remarquable. En outre, il convient de noter que ces matériaux présentent d'excellentes propriétés d'échange anionique. Ces dernières permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques, parmi lesquels on peut citer les anions carbonate, nitrate, chlorure, anions organiques, complexes anioniques, oxo-anions, et biomolécules.

La surface spécifique des HDLs est un paramètre essentiel dont la valeur est comprise entre 50 et 80 m²/g pour les hydrotalcites non calcinés [18, 19].

Le processus de calcination des hydrotalcites induit une déshydratation, suivie d'une déshydroxylation et d'une décarboxylation. Ces réactions chimiques sont associées à une décomposition de la structure lamellaire. Il convient de noter qu'elle peut également conduire à la formation d'oxydes mixtes lorsque la température est suffisamment élevée [20].

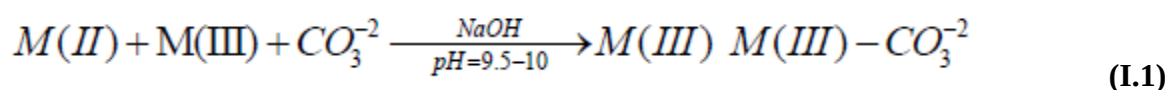
I.1.2.3 Méthodes de synthèse des (HDLs)

Voici les méthodes les plus fréquemment citées pour préparer les HDLs :

a) Co-précipitation à pH constant

Il s'agit de la méthode la plus usitée pour la synthèse des (HDLs) avec une grande diversité de cations et d'anions dans les feuillets et les espaces interfoliaires. La précipitation des ions métalliques est induite par l'ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants, en proportions adéquates. Ce processus est communément appelé précipitation simultanée. Le Tableau I.2 ci-après présente une synthèse des valeurs de pH de

certaines HDL. La préparation est effectuée dans un environnement isolé de l'oxygène, communément appelé « atmosphère d'azote ». Cette approche méthodologique présente l'avantage de permettre le contrôle de plusieurs paramètres durant la synthèse. Ces paramètres incluent le rapport molaire des cations métalliques divalents et trivalents, la concentration des sels métalliques, le pH de la réaction et les espèces anioniques engagées [21,22]. Cette méthode consiste à l'addition lente d'une solution de cations métalliques (bivalents et trivalents) dans un réacteur contenant l'anion à intercaler (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} ...) avec l'augmentation du pH par addition d'une base ou d'une hydrolyse de l'urée jusqu'à la précipitation des HDLs.



b) Echange anionique

L'échange d'anions existant à l'origine dans l'espace interlamellaire des HDLs préparés habituellement par coprécipitation. Les anions de carbonates, de chlorures ou de nitrates sont les plus préférés comme anions car l'échange est plus facile par rapport aux anions multichargés. La réaction est habituellement effectuée en émergeant les solutions contenant les précurseurs des HDLs dans une solution contenant un excès d'anions à intercaler; l'application des ultrasons accélère le processus d'échange [23].

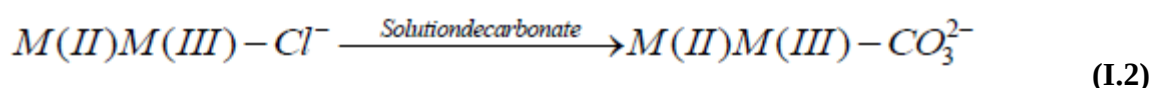


Tableau I. 2 : pH de formation de certaines phases HDLs par co-précipitation [24].

HDL	pH
Zn-Cr-Cl	6.5
Cu-Cr-Cl	5.5
Zn-Al-Cl	7 _ 9
Mg-Al-Cl	8 _ 10
Ni-Cr-Cl	10 _ 13

c) Reconstruction

La méthode de reconstruction s'appuie sur l'« effet mémoire » des HDL. Au cours du traitement thermique à 450 °C, l'eau interfoliaire, l'anion et les groupes hydroxyles sont retirés de la matrice, qui se transforme ensuite en oxydes composites. Dans le contexte de cette recherche, l'anion introduit dans l'intervalle initial doit satisfaire à divers critères. Il est crucial que cet anion soit instable et qu'il connaisse une dégradation totale. Cette détérioration ne doit pas entraîner la création de composés associés aux cations de la matrice [25,26].

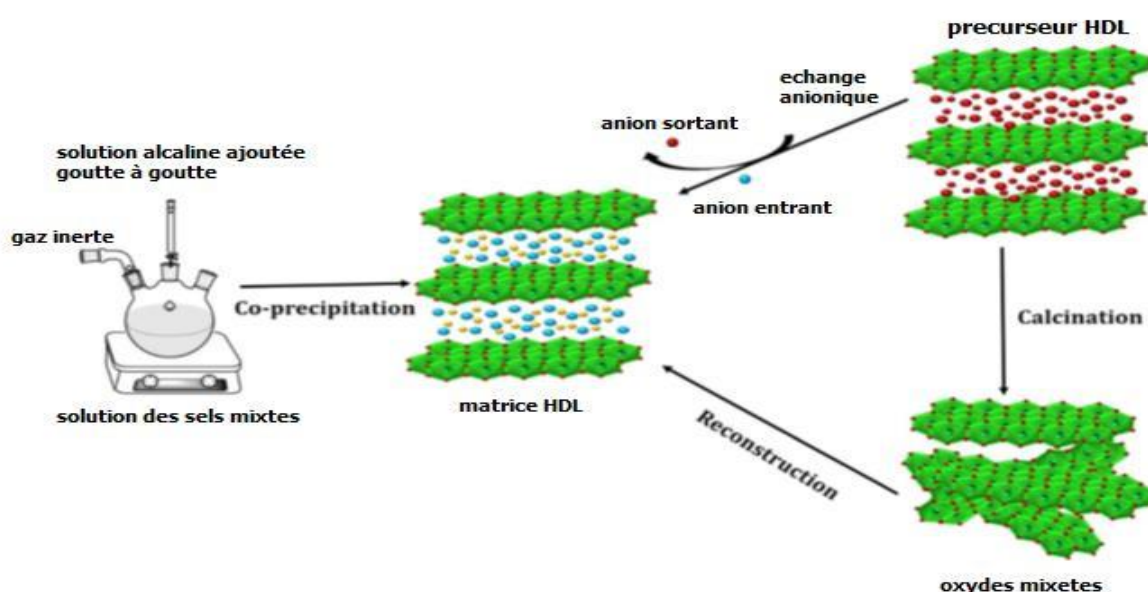


Figure I.3: Représentation schématique de trois méthodes de synthèse des HDLs

I.1.2.4 Applications des HDLs

Les HDLs sont caractérisés par des propriétés chimiques et physicochimiques distinctives, incluant une composition variée, une synthèse facile, une faible toxicité, une faible coût et une surface spécifique élevée [19,27]. Ces propriétés leur confèrent un potentiel d'application large et diversifié dans divers domaines scientifiques. Parmi lesquels on peut citer :

a) Les HDLs dans la catalyse

Les propriétés des HDLs expliquent pourquoi ils sont utilisés dans plein de domaines. Au début, les HDLs étaient utilisés dans l'industrie chimique pour catalyser des réactions chimiques [28]. Les HDLs sont très utilisés dans différentes réactions chimiques, sous forme de lamelles ou d'oxydes mélangés de magnésium, d'aluminium et d'oxygène, créés par la chaleur. Ils servent par exemple à accélérer des réactions chimiques comme la polymérisation,

le reformage du méthane ou la condensation aldolique [29]. Par exemple, on peut citer les mélanges NiO et NiAlO. Ils sont obtenus après la décomposition thermique des hydroxydes doubles lamellaires de Ni-Al-CO₃. Ils possèdent des surfaces spécifiques allant jusqu'à 300 m²/g et une bonne stabilité thermique.

b) Electrodes / Conducteurs ioniques

Dans le cadre de cette étude, nous nous penchons sur les électrodes et les conducteurs ioniques. Nous avons ainsi pu mettre en lumière l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques, grâce à leur conduction protonique élevée. Ces bonnes performances de conduction sont dues aux échanges entre les molécules d'eau et les anions. On a pu faire un capteur d'humidité avec ces phases. Les phases d'HDL sont aussi un bon support pour les électrodes modifiées. Les électrodes modifiées par des films d'HDL sont un matériau alternatif pour les capteurs, les biocapteurs, les supercondensateurs et les batteries alcalines [30].

c) Applications environnementales des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) comme adsorbants de polluants

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont largement utilisés dans le domaine environnemental pour l'élimination des polluants présents dans les eaux usées. Grâce à leur structure lamellaire et à leur capacité d'échange ionique, ils adsorbent efficacement les colorants, les métaux lourds et divers composés organiques. Leur grande surface spécifique et la présence de sites actifs favorisent l'interaction avec les contaminants. Les HDL peuvent également être modifiés afin d'améliorer leur sélectivité et leur capacité d'adsorption. Plusieurs études ont démontré leur efficacité dans le traitement des effluents industriels, notamment ceux issus des industries textile et chimique. Leur stabilité, leur faible coût et leur possibilité de régénération en font des matériaux prometteurs pour la dépollution des eaux. Ainsi, les HDL représentent une solution durable et écologique pour la protection des ressources hydriques [31,32].

I-2 Généralité sur les colorants

Depuis le début de civilisation, les colorants ont été utilisés dans presque tous les domaines de notre vie quotidienne pour peindre et teindre le papier, le cuir, les vêtements, etc. Jusqu'au milieu du 19^e siècle, les colorants utilisés étaient d'origine naturelle. Des colorants inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient également utilisés.

D'autre part, les colorants organiques naturels étaient utilisés en particulier dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques dérivés principalement de plantes, comme l'alizarine et le nil. La fabrication des colorants synthétiques a vu le jour en 1856 lorsque le chimiste anglais W. H. Perkin, dans le but de fabriquer du quinquina synthétique pour traiter le paludisme, a créé le premier colorant synthétique, appelé « violet » (aniline, colorant de base), en 1865. En résultat, au début du vingtième siècle, les colorants synthétiques ont presque entièrement remplacé les colorants naturels [33].

Il y a environ 8000 colorants synthétiques différents sur le plan chimique, classés dans l'index des couleurs [34] sous 40 000 noms commerciaux. Chaque colorant est classé sous un nom symbolique qui fait référence à sa catégorie, sa nuance et son numéro de série (par exemple : CI Acid Orange 7).

I.2.1 Classification des colorants

I.2.1.1 Classification selon la constitution chimique [35,36]

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [37].

- a) **Les colorants azoïques** Constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo ($-N=N-$). Le groupe azo peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour obtenir les diazoïques, tris azoïques, etc.
- b) **Les colorants anthraquinoniques** Ce sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques conduisent à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbre est la garance, qui, après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone).
- c) **Les colorants indigoïdes** Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Par la suite, des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes. Ainsi, les homologues sélénés,

soufré et oxygéné du bleu de l'indigoprovoquent d'importants effets hypsochromes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne.

- d) Les colorants polyméthiniques** Les colorants polyethniques englobent une large gamme de structures, toutes caractérisées par la présence de groupements hétérocycliques, qui agissent comme donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique. Parmi eux, les cyanines se distinguent par leur faible résistance à la lumière, ce qui limite leur utilisation pour la teinture des fibres. Cependant, elles présentent un intérêt considérable en tant que sensibilisateurs photographiques.
- e) Les colorants nitrés et nitrosés** Les colorants nitrés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne, Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire. Cette structure se caractérise par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

I.2.1.2 Classification selon le domaine d'application (classification tinctoriale)

Dans cette classification, on peut trouver des informations concernant le domaine d'application des colorants, en effet, il est possible de connaître la solubilité des colorants dans le bain de teinture, l'affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation:

- a) Colorants réactifs** Ils incarnent le summum de la progression sur le marché des colorants. Ces colorants contiennent des groupes chromophores dérivés principalement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur dénomination est associée à la présence d'une fonction chimique réactive, comme le type triazinique ou vinylsulfone, qui assure la création d'une liaison covalente robuste avec les fibres. Comme ils sont solubles dans l'eau, on les utilise fréquemment pour colorer le coton, et éventuellement la laine et les polyamides.
- b) Colorants directs** Ces colorants sont de nature anionique ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) ; ils sont solubles dans l'eau et employés sous forme de solution aqueuse. La présence de sels

neutres de métaux alcalins (comme le sulfate de sodium, le chlorure de sodium, etc.) diminue leur solubilité dans l'eau. On utilise souvent des colorants moins résistants à la lumière pour teindre des tissus de doublure, des fils en laine, des tapis et divers produits économiques.

- c) **Les colorants de cuve** Sont généralement insolubles dans l'eau. Toutefois, en présence d'un réducteur alcalin, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), un colorant de cuve, subit une réaction de réduction qui donne naissance à son dérivé leuco, un produit incolore ou blanc qui se dissout dans l'eau. Ce composé leuco a une affinité pour des fibres textiles spécifiques comme le coton, le lin, la laine et la soie. Lorsque le colorant initial, qui n'est pas soluble dans l'eau, est exposé à l'air ou à un agent oxydant, il se régénère à l'intérieur de la fibre
- d) **Les Colorants dispersés** Étant donné leur faible solubilité dans l'eau, les colorants dispersés ont été spécialement conçus pour la coloration de fibres hydrophobes comme le polyester. Le processus de coloration (en milieu aqueux) consiste en une dispersion minutieuse de ces colorants dans l'eau, suivie d'une infiltration entre les chaînes du polymère (jusqu'au centre de la fibre). Cela nécessite un système de diffusion à haute pression et température. La plupart de ces colorants appartiennent à la classe azoïque, toutefois on trouve des anthraquinones et quelques exemples moins courants de colorants nitro, méthine, naphthamide et quinophtalone [38].

I.2.2 Propriétés physico-chimiques des colorants

- Origine de la couleur
- Solubilité
- Stabilité chimique et thermique
- Solidité à la lumière
- Affinité et fixation avec le support

I.2.3 Les colorants et leurs impacts

I.2.3.1 Environnementaux

Des colorants sont visibles dans l'eau même à des concentrations très faibles (moins de 1 mg/L). Ils constituent donc un problème de pollution lié à la production d'une grande quantité d'eaux usées contenant des colorants résiduels [39]. Le rejet de ces eaux usées dans l'écosystème est une source importante de pollution, de sédimentation et de perturbation esthétique de la vie aquatique, et constitue donc un risque potentiel de bioaccumulation pouvant affecter l'homme par transfert à travers la chaîne alimentaire.

I-2-4 Le rouge Congo (RC)

Le rouge Congo (RC) est un colorant azoïque dont la formule moléculaire est $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ et la masse molaire de $696,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il a été découvert par Paul Böttiger en 1884 en tant que premier colorant direct [40]. Ce composé est un colorant diazoïque anionique (contenant deux groupes $-N=N-$) formé à partir du sel de sodium du benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-acide sulfonique. Il est également désigné sous plusieurs noms usuels tels que CR 4B, C.I. 22120, Cotton Red B, Cotton Red C, Direct Red 28, Cosmos Red, Direct Red Y et Direct Red R [41,42].

Le RC possède deux chromophores azo ($-N=N-$) ainsi que des auxochromes acides ($-SO_3H$) liés aux cycles benzéniques [42, 43]. Il est aussi connu comme un colorant diazoïque acide. Sa structure moléculaire est linéaire et symétrique, avec un noyau hydrophobe constitué de deux cycles phényles reliés par une liaison diazo [44]. Ces cycles phényles sont attachés à deux groupements terminaux de naphthalène chargés, comportant des fonctions sulfoniques et amines [45].

La structure chimique du CR est illustrée à la Figure 1. Il est synthétisé par la combinaison de deux molécules d'acide naphthalénique avec de la benzidine tétrazotée [46]. Initialement, un colorant bleu est formé, puis il est transformé en sel disodique rouge après ajout de chlorure de sodium.

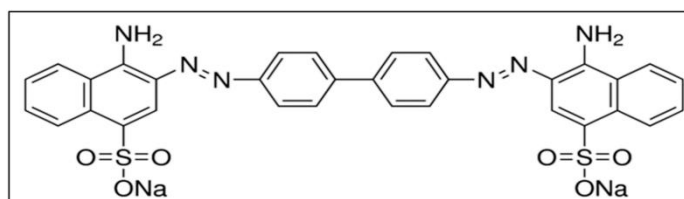


Figure I.4: Structure moléculaire du RC. Adapté de la littérature [46].

I.4.1 Effets toxiques de la RC sur l'être humain

Le rouge Congo (CR) peut avoir des effets néfastes sur l'organisme humain, surtout à des concentrations élevées, pouvant entraîner des maladies graves voire mortelles. Sa toxicité se manifeste par des effets cytotoxiques (généotoxiques, hémotoxiques et neurotoxiques), ainsi que par des propriétés cancérigènes et mutagènes [47]. Il affecte plusieurs organes et systèmes, notamment les yeux, la peau, ainsi que les systèmes respiratoire et reproducteur.

La benzidine, qui constitue son principal métabolite toxique, est responsable de réactions allergiques et est reconnue comme substance cancérigène. Elle est particulièrement associée au cancer de la vessie et peut se lier de manière covalente aux macromolécules cellulaires, entraînant une inhibition de leur activité.

Des études expérimentales sur les animaux ont montré que les colorants à base de benzidine peuvent induire des pathologies telles que le carcinome hépatique, le sarcome splénique, ainsi que des anomalies nucléaires et des aberrations chromosomiques dans les cellules de mammifères [48].

Par ailleurs, le CR peut provoquer une agrégation des plaquettes, une thrombocytopénie ainsi que des micro-embolies disséminées, en raison de la diminution de la teneur en protéines sanguines [45].

I.4.2 Les effets toxiques de la RC sur les plantes

La toxicité des colorants azoïques, notamment leurs effets génotoxiques et cytotoxiques, ne se limite pas aux organismes humains, mais touche également les plantes aquatiques. En présence dans l'eau, ces colorants diminuent la pénétration de la lumière, ce qui perturbe le processus de photosynthèse et entraîne ainsi un impact négatif sur l'écosystème aquatique [49].

De plus, leur rejet dans les milieux aquatiques provoque une augmentation du pH, de la demande biologique en oxygène (DBO) et de la demande chimique en oxygène (DCO). Ces modifications altèrent l'équilibre chimique entre les composés organiques et inorganiques de l'environnement. Par conséquent, la composition biotique de l'eau est affectée par les concentrations de ces substances chimiques présentes dans le milieu [50].

I.2.5 les Méthodes utilisé pour éliminer les colorants

Dans les pays développés, les eaux usées provenant des usines de colorants et de textiles subissent plusieurs techniques d'élimination avant d'être évacuées de l'usine. Parmi ces techniques, on peut mentionner les procédés , chimiques et physico-chimiques.

a) Méthodes chimiques

L'élimination chimique des colorants textiles est un procédé qui utilise des réactions chimiques pour décomposer, transformer ou précipiter les molécules de colorants présentes dans les eaux usées des industries textiles[51]. Ces techniques visent à réduire ou éliminer la couleur, la toxicité et l'impact environnemental des effluents[52]. Les principales méthodes incluent l'oxydation chimique (comme les procédés d'oxydation avancée), la réduction chimique, la précipitation et l'adsorption chimique[53]. Les colorants textiles, souvent complexes et résistants aux processus classiques de traitement, nécessitent des agents chimiques spécifiques tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), les réactifs de Fenton (H_2O_2 en présence de Fe^{2+}) ou encore des agents réducteurs comme le dithionite de sodium[54]. Ces procédés dégradent les colorants en produits incolores ou plus facilement biodégradables[51].

b) Méthodes physiques

- 1) **Utilisation du charbon actif** L'utilisation du dioxyde de carbone activé comme adsorbant pour la rétention des polluants organiques en milieu textile est un procédé largement répandu [55]. Cependant, son efficacité s'avère restreinte pour les colorants eau-solubles, en raison de la polarité de ces derniers, qui diffère de la nature non polaire du carbone.

Bien que l'activated carbon s'avère efficace, son coût élevé et les pertes de activation qu'il engendre incitent les chercheurs à explorer des alternatives moins onéreuses.

Les principaux résultats de cette étude sont les suivants : Dans le cadre de l'évaluation de l'efficacité de différentes méthodes de purification, l'étude a révélé que l'utilisation du malachite vert, associé à un activateur carboné, a permis d'obtenir une efficacité de 49 %. Cette performance s'est avérée supérieure à celle des autres matériaux tels que le Durian, avec un taux de 48 %, et le charbon actif, atteignant 33 %.

Dans le cadre de l'étude menée sur l'efficacité du Méthylène Blue dye, il a été observé que l'utilisation d'un activateur de carbone basé sur des noyaux de durian permet d'atteindre un taux de retrait de 29 %.

L'efficacité de l'élimination du Crystal Violet dye s'établit à 4 % avec un activateur carboné extrait des feuilles de palmier datier.

L'utilisation du charbon activé à base de fibres d'huile de palmier permet d'atteindre une efficacité de retrait de 15 % pour la Malachite Verte, comme l'indique l'étude mentionnée dans la référence [56].

2) Utilisation de la boue rouge Le Red Mud fait l'objet de recherches comme adsorbant. Une étude récente a révélé que le red mud, un résidu de l'exploitation de la bauxite lors de la fabrication d'alumine, a été rejeté dans le cadre d'un processus industriel. [57]. Selon les résultats d'un rapport publié en 2018 et disponible sur le site www.indjst.org, le rendement de la purification de l'alumine par le red mud s'élève à environ 34 %. Par ailleurs, des investigations ont été menées sur l'efficacité du red mud dans l'élimination de la Safranine-O, une substance chromatique utilisée en héraldique, avec un taux de rétention de 93,2 %. Ces recherches suggèrent que le red mud pourrait constituer un adsorbant particulièrement performant pour la capture de la Safranine-O, ouvrant des perspectives prometteuses pour son application dans divers domaines scientifiques et technologiques. [58].

I.3 Généralités sur l'adsorption

I.3.1 Historique

L'adsorption est un phénomène qui intéresse l'homme et est utilisé depuis longtemps [59].

- En 3750 AJC, les Egyptiens Utilisaient du charbon dans la réduction du zinc, cuivre..., .
- En 1550 AJC, ils utilisaient du charbon dans l'adsorption des mauvaises odeurs dans les procédés de momification.
- En 450 AJC les Phéniciens sont les premiers à utiliser du charbon dans le traitement des eaux de boisson.
- En 157, le romain Claudius Utilisait du charbon en poudre dans le traitement des plaies.
- En 1777 Galien, première expérience d'adsorption de gaz.

- En 1814 De Saussure, Etudia systématiquement l'adsorption de gaz par diverses substances poreuses.
- En 1901 Van Ostreyko Développa la fabrication industrielle du charbon actif et son l'utilisation devint systématique.

Une des premières utilisations réellement industrielle de l'adsorption est la décoloration du sucre de betterave sous le premier empire (début du 18^{ème} siècle).

Le réel essor des matériaux adsorbants s'est fait durant la première guerre mondiale où le charbon actif a été utilisé dans les masques à gaz et dans les systèmes de conditionnement d'air des premiers sous-marins.

Les premiers auteurs à avoir étudié l'adsorption et les résultats de leurs travaux sont :

- L'équation empirique connue sous le nom de Freundlich, fut en premier lieu proposée par Von Bemmeln. Mais c'est Freundlich qui la popularisa (1888)
- Découverte du phénomène de la condensation capillaire décrit par Kelvin (1911) par Freundlich Zsigmondy
- Etablissement de la théorie du potentiel d'adsorption(1914) par Eucken-Polanyi
- Mise en évidence du concept de l'adsorption en monocouche. Ces travaux qui valurent en 1932 à Langmuir un prix Nobel.
- Contribution au développement de l'adsorption en multicouches (1938) par Brunauer, Emmett, Teller (BET)
- proposition de la théorie du remplissage des micropores (theory of volume filling of micropores TVFM) (1946) par Dubinin- Radushkevitch.

I.3.2 Le phénomène d'adsorption

On peut définir l'adsorption comme une procédure essentielle de l'ingénierie chimique qui exploite la capacité de certains solides à se concentrer précisément sur leur surface pour y isoler les composants d'une solution, facilitant ainsi leur séparation.

Il s'agit d'une procédure compliquée où des molécules se lient à la surface de l'adsorbant. Les forces impliquées sont des interactions physiques ou chimiques, en fonction de la nature du système [60-63].

On nomme le matériau adsorbant et la matière qui s'adsorbe, souvent désignée comme soluté afin de prévenir toute ambiguïté avec l'adsorbant.

Ces deux formes d'adsorption se distinguent totalement en termes d'énergies impliquées et de leur nature [62,64].

I.3.2.1 L'adsorption physique (physisorption)

Appelée adsorption de Van der Waals, c'est une interaction de nature physique. Les interactions molécules-surface sont de basse énergie, allant de 0 à 40 kJ/mol. On ne connaît pas de lieux spécifiques d'adsorption, et la couche qui y est adsorbée peut être composée de plusieurs molécules. On peut mentionner certaines règles basiques qui gouvernent l'adsorption physique [65] :

- Les gaz qui se condensent aisément sont adsorbés en grande quantité (plus le point d'ébullition de l'adsorbat est élevé, plus l'adsorption est importante).
- Plus la surface spécifique de l'adsorbant est grande, plus l'adsorption s'intensifie ;
- La capacité d'adsorption augmente avec la pression et diminue avec la température.
- Les molécules polaires ont une préférence pour l'adsorption sur des adsorbants polaires.

I-3-2-2 l'adsorption chimique (chimisorption)

Se réfère à une interaction de nature chimique. Les énergies de liaison impliquée sont d'approximativement 40 kJ par mole ou plus. C'est un phénomène qui, par ses caractéristiques uniques, son énergie d'activation et sa chaleur produite, ressemble à une réaction chimique entre une molécule en dissolution et la surface du support. Des liaisons de type covalent (aussi appelées liaisons fortes) se forment entre l'adsorbat et certains points spécifiques de la surface. La couche adsorbée est idéalement d'une seule molécule d'épaisseur. Ce phénomène est moins rapide que la physisorption et requiert une énergie d'activation. Il convient de souligner que la physisorption constitue généralement la première phase de la chimisorption et que l'introduction d'une énergie d'activation (telle que l'énergie thermique) facilite la rupture de la barrière énergétique.

Le phénomène d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant peut être fragmenté en étapes successives qui, dans certaines conditions, peuvent chacune réguler le processus global.

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes:

Imaginons une particule adsorbant que nous présumons poreuse qui se trouve insérée dans le liquide [66,67].

L'adsorption du soluté sur l'adsorbant requiert :

- a) Déplacement du sein de la phase liquide vers la proximité immédiate de la surface extérieure de l'adsorbant. Ce passage est le fruit d'un processus de diffusion moléculaire.
- b) Transfert de la particule de l'extérieur vers l'intérieur des pores. Cette phase découle d'un processus de diffusion qui peut être le résultat de diverses combinaisons de phénomènes. Cette diffusion se produit durant la phase fluide, cependant elle s'effectue à l'intérieur des pores du solide.
- c) L'adsorption proprement dite, c'est-à-dire l'attachement à la surface de l'adsorbant (parois des pores). Cette étape est rapide et n'influe pas sur le processus global.
- d) Passage sur la surface elle-même, en phase adsorbée, des zones à forte concentration vers les zones à faible concentration. Il s'agit d'une migration en surface. On peut l'assimiler à un véritable organe de propagation. Par extension, nous le nommerons « diffusion interne dans la matière solide ».

Il est évident que les phases b et d évoluent simultanément. L'écart primordial est dû à leur réalisation dans des sections distinctes de l'adsorbant. De plus, les trois dernières phases se déroulent au sein de la particule [68, 69].

I.3.3 Utilisations industrielles de l'adsorption

Toute méthode permettant d'entrer en contact un fluide avec un solide peut être employée dans le processus d'adsorption.

Les opérations centrales comprennent : la déshumidification de l'air, des essences ; ou autres gaz ; l'élimination des odeurs ou des impuretés présentes dans les gaz, la récupération des solvants, la séparation des hydrocarbures, la dépigmentation des produits pétroliers, la division des mélanges d'hydrocarbures, et l'élimination des polluants organiques [70].

I.3.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat est influencé par de multiples facteurs, parmi lesquels les plus déterminants sont :

- **Nature de l'adsorbant** : En général, les solides de nature polaire comme l'alumine et le silicate ont une tendance à adsorber des composés également polaires, alors que les solides de nature non polaire, tel que le charbon, ont une préférence pour les substances non polaires.

- **Type d'adsorbant** : qui se définit par une quantité totale de pores ; une répartition de la taille des pores ; une surface étendue du matériau.

- **Nature de l'adsorbat:** Par définition Un soluté polaire aura une plus grande affinité pour le solvant ou l'adsorbant, en fonction de celui qui est le plus polaire. Ceci est aussi caractérisé par : son poids et sa dimension moléculaire.

I.3.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'utilisation des divers transferts de masse a conduit à l'élaboration d'un vaste nom du modèle pour illustrer les phases de la cinétique. En général, la cinétique d'adsorption est fréquemment analysée à l'aide des modèles suivants [71].

I-3-5-1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est donné par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I.3)$$

Avec :

q_e et q_t sont respectivement les capacités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t exprimées en (mg/g).

k_1 représente la constante de vitesse exprimée en (min^{-1}).

En intégrant l'équation (I.3), on obtient:

$$\ln \frac{q_e}{q_t} = \ln q_e - k_1 t \quad (I.4)$$

I-3-5-2 Le modèle cinétique de second ordre apparent En 1995, Ho a étudié la cinétique d'adsorption des cations Cu^{2+} sur la biomasse, où l'interaction. Les réactions chimiques entre les cations bivalents et les groupes fonctionnels sont à l'origine de la capacité d'échange cationique. La structure de ce modèle est représentée par la relation suivante :

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

k_2 représente la constante de vitesse du modèle pseudo seconde ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (I.5) donne la forme suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.6})$$

Ce modèle cinétique a été largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux, des colorant, des huiles et des matières organiques à partir des solutions aqueuses [72, 73].

I-3-5-3 Modèle cinétique de diffusion intra particulaire

Webber et Morris ont découvert que la quantité adsorbée est liée à $t^{1/2}$ plutôt qu'à temps de contact t , le modèle est décrit par l'équation suivante :

$$q_t = k_{wm} t^{\frac{1}{2}} + I \quad (\text{I.7})$$

Avec :

k_{wm} représente la constante de vitesse de diffusion intra particulaire et I l'épaisseur de la couche limite.

Si la diffusion à l'intérieur des particules est l'unique phase qui contrôle l'adsorption, alors le graphique de q_t en fonction de $t^{1/2}$ présentera une ligne droite qui traverse l'origine.

Cependant, si le processus est également régulé par la propagation à travers le film liquide, la droite ne traverse pas l'origine [74].

I.3.6 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

En 1974, Coll a suggéré des modèles d'adsorption en phase liquide dont quatre catégories spécifiques sont actuellement utilisées en tant que principales formes d'isothermes. La classification a été réalisée en fonction de :

- 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

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :
S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

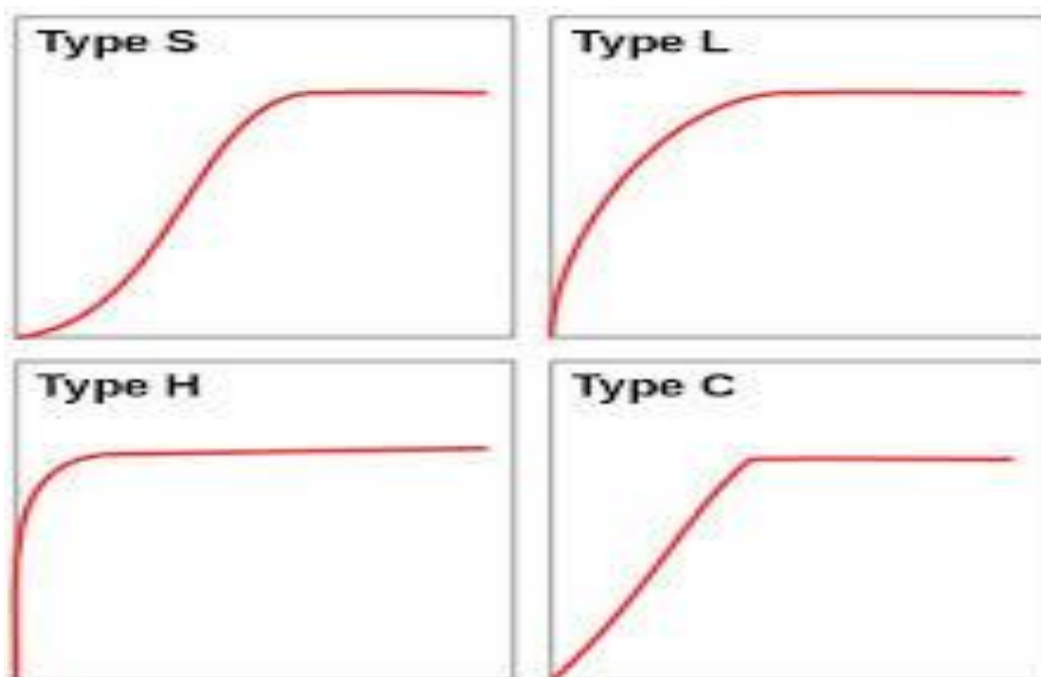


Figure I.5 : Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Gilles et al [75]

I.3.7 Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreuses lois ont été suggérées pour expliquer le lien entre la masse d'adsorbat retenue et la concentration à laquelle cela s'est produit [76].

On identifie parmi les modèles les plus courants :

I.3.7.1 Isotherme de Langmuir

Selon Langmuir, sur la surface d'un solide, tous les atomes sont susceptibles de réagir chimiquement et de manière autonome avec les molécules adsorbées. Il est supposé que l'adsorption se produit sur des sites énergétiquement homogènes, ces derniers ne pouvant former de complexes. Uniquement une molécule du soluté est impliquée dans l'adsorption monocouche, sans effets d'interactions latérales ni de contraintes stériques entre les Molécules adsorbées

On suppose que la surface de l'adsorbant est uniforme et qu'il n'y a pas de déplacement du soluté sur la surface du solide.

Le modèle de Langmuir est donné par la relation suivante [77] :

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.8})$$

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g),

k_L : constante de Langmuir (mg/L),

I.3.7.2 Isotherme de Freundlich

Il s'agit d'une équation semi-empirique fréquemment employée. Elle offre une meilleure adaptation, notamment pour l'adsorption des liquides [78].

On suppose que l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes, avec une répartition non uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface. La distribution de l'énergie d'adsorption se fait selon une loi exponentielle, en relation avec la chaleur d'adsorption. La densité des sites diminue selon le facteur $1/n$ [79]. Les molécules à la surface ne sont pas mobiles et il n'y a pas d'interaction entre les adsorbats.

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{I.9})$$

Avec :

- k_F : constante d'équilibre, elle représente l'affinité pour le composé.

La linéarisation de l'équation (I.9) donne la formule suivante [80]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.10})$$

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

$n = 2-10$: bonne adsorption.

$n = 1-2$: adsorption modérée à difficile.

$n < 1$: mauvaise adsorption [81, 82].

Références

- [1] Benadda, A., Katrib, A., Sobczak, J. W., & Barama, A. (2004). Hydroisomerization of n-heptane and dehydration of 2-propanol on bulk and supported WO₂ (Hx) ac on TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, 260(2), 175-183.
- [2] Grim, R. E. (1978). Bentonites-geology, mineralogy, properties, and uses. The history of the development of clay mineralogy. *Clays Clay Minerals*, 36, 97-101.
- [3] Sabu, K. R., Sukumar, R., & Lalithambika, M. (1993). Acidic properties and catalytic activity of natural kaolinitic clays for Friedel–Crafts alkylation. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 66(12), 3535-3541.
- [4] Célini, N. (2004). Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat Ph. D soutenu en à l'Université du Maine Faculté des Sciences UMR CNRS 6120 Polymères, Colloïdes, Interfaces).
- [5] Ennajih, H. (2014). Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits.
- [06] Ben Messaoud, I., Hamdi, N., & Srasra, E. (2018). Physicochemical characterization of geopolymer binders and foams made from Tunisian clay. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018(1), 9392743.
- [07] Gautier, M. (2008). *Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes* (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
- [08] Bentahar, Y. (2016). *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse* (Doctoral dissertation, COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019); Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc)).

- [09]Brigatti, M. F., Galan, E., & Theng, B. K. G. (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. *Developments in clay science*, 1, 19-86.
- [10]Delavernhe, L., Pilavtepe, M., & Emmerich, K. (2018). Cation exchange capacity of natural and synthetic hectorite. *Applied Clay Science*, 151, 175-180.
- [11]DJOUHRI, A., & DEBBOUNE, S. *Etude de l'efficacité d'élimination de l'acide 2, 4-dichlorophénoxyacétiqueprésents dans un milieu aqueux sur un lit fixe (sable de dune et Charbon actif commercial)* (Doctoral dissertation).
- [12]Debih, H. (2018). *Mouillabilité des argiles et leurs propriétés de surface au contact des asphaltènes* (Doctoral dissertation).
- [13]HYDROTALCITE, D. A. A. D. T. *LE DIPLÔME DE DOCTORAT EN-SCIENCES* (Doctoral dissertation, UNIVERSITÉ Abdelhamid Ibn Badis MOSTAGANEM).
- [14]Cavani, F., Trifiro, F., & Vaccari, A. J. C. T. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301.
- [15]Choy, J. H., Kwak, S. Y., Jeong, Y. J., & Park, J. S. (2000). Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. *Angewandte Chemie International Edition*, 39(22), 4041-4045.
- [16]Grégoire, B. (2012). *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [17]HIRI, A., LITIM, K., & RADJI, G. (2019). *Elaboration, caractérisation et application des hydroxydes doubles lamellaires dans la dégradation du phénol* (Doctoral dissertation, Doctoral dissertation, Université Ahmed Draïa-Adrar).
- [18]Mourid, E. H., Lakraimi, M., Benaziz, L., Elkhatabi, E. H., & Legrouri, A. (2019). Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 168, 87-95.
- [19]Cai, J., Zhang, Y., Qian, Y., Shan, C., & Pan, B. (2018). Enhanced defluoridation using novel millisphere nanocomposite of La-doped Li-Al layered double hydroxides supported by polymeric anion exchanger. *Scientific Reports*, 8(1), 11741.

- [20]Yahyaoui, R., Jimenez, P. E. S., Maqueda, L. A. P., Nahdi, K., & Luque, J. M. C. (2018). Synthesis, characterization and combined kinetic analysis of thermal decomposition of hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). *Thermochimica Acta*, 667, 177-184.
- [21]Radwan, I. T., Khater, H. F., Mohammed, S. H., Khalil, A., Farghali, M. A., Mahmoud, M. G., ... & Baz, M. M. (2024). Synthesis of eco-friendly layered double hydroxide and nanoemulsion for jasmine and peppermint oils and their larvicidal activities against *Culex pipiens* Linnaeus. *Scientific Reports*, 14(1), 6884.
- [22]Daud, M., Hai, A., Banat, F., Wazir, M. B., Habib, M., Bharath, G., & Al-Harthi, M. A. (2019). A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)–Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. *Journal of Molecular Liquids*, 288, 110989.
- [23]Rives, V., Del Arco, M., Martín, C., Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: a review. *Appl. Clay Sci.* 88–89(2014) 239–269.
- [24]Djebbi, M. A., Braiek, M., Namour, P., Amara, A. B. H., & Jaffrezic-Renault, N. (2016). Layered double hydroxide materials coated carbon electrode: New challenge to future electrochemical power devices. *Applied Surface Science*, 386, 352-363.
- [25]ROCHA J., ARCO M. DEL, RIVES V., ULIBARRI M. A. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ^{27}Al MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, Volume 9, Issue 10, 2499-2503.
- [26]PEREZ-RAMIREZ J., ABELLAS S., VAN DER PERS N.M. Memory Effect of Activated Mg– Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and GasPhase Reconstruction. *Chemistry - A European Journal*, 2007, Volume 13, Issue 3, 870-878.
- [27]Aoudjit, F., Cherifi, O., & Halliche, D. (2019). Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of sodium dodecyl sulfate surfactant by one-pot synthesized TiO_2 /layered double hydroxide materials. *Separation Science and Technology*, 54(7), 1095-1105.
- [28]Trikeriotis, M., & Ghanotakis, D. F. (2007). Intercalation of hydrophilic and hydrophobic antibiotics in layered double hydroxides. *International journal of pharmaceutics*, 332(1-2), 176-184.

- [29]Bouhent, M. M., Derriche, Z., Denoyel, R., Prevot, V., & Forano, C. (2011). Thermodynamical and structural insights of orange II adsorption by MgRAINO₃ layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(5), 1016-1024.
- [30]Gomri, F. (2018). Etude des interfaces solide-liquide: Application à l'adsorption des micropolluants (Doctoral dissertation).
- [31]Cavani, F., Trifiro, F., & Vaccari, A. J. C. T. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301.
- [32]Mishra, G., Dash, B., & Pandey, S. (2018). Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*, 153, 172-186.
- [33] Welham, A. (2000). The theory of dyeing(and the secret of life). *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116(5), 140-3.
- [34] Index, C. (1971). The society of dyers and colourists. *Bradford, UK*, 3, 4198.
- [35]Universalis, E. (2016). *Teintures précieuses de la Méditerranée (Carcassonne-2000): Les Fiches Exposition d'Universalis*. Encyclopaedia Universalis.
- [36] A. ALI MOHRI, Effet de l'activation d'une argile par différentes solutions aqueuses sur la capacité d'adsorption des polluants organiques, Mémoire de master : Génie chimique, UNIVERSITE AHMED DRAÏA- ADRAR,2023
- [37]A. HAMDOUN, A. SALHI, Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant, mémoire de master : Génie des Procédés de l'Environnement, Université KASDI-MERBAH Ouargla,2020
- [38]K. BENAÏSSA, S. BOUDIAF, Etude de l'élimination d'un colorant contenu dans les rejets d'industrie de textile par un procédé hybride (Biologique/POA), Mémoire de master : Microbiologie appliquée, UNIVERSITE FRERES MENTOURI -CONSTANTINE 1,2024
- [39]Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.

- [40]Yates, E.; Yates, A. Johann Peter Griess FRS (1829-88): Victorian brewer and synthetic dye chemist. *Notes Rec. R. Soc. Lond.* 2016, 70, 65–81. [Google Scholar] [CrossRef]
- [41] Lekshmi, G. S., Ramasamy, T., Bazaka, O., Levchenko, I., Bazaka, K., Govindan, R., & Mandhakini, M. (2022). Antioxidant, anti-bacterial, and Congo Red dye degradation activity of AgxO-decorated mustard oil-derived rGO nanocomposites. *Molecules*, 27(18), 5950.
- [42]Tara, N., Siddiqui, S. I., Rathi, G., Chaudhry, S. A., Inamuddin, & Asiri, A. M. (2020). Nano-engineered adsorbent for the removal of dyes from water: A review. *Current Analytical Chemistry*, 16(1), 14-40.
- [43]Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(15), 14810-14853.
- [44]Siddiqui, S. I., Allehyani, E. S., Al-Harbi, S. A., Hasan, Z., Abomuti, M. A., Rajor, H. K., & Oh, S. (2023). *Investigation of Congo Red Toxicity towards Different Living Organisms: A Review. Processes*. 2023; 11: 807.
- [45]D'Souza, E., Fulke, A. B., Mulani, N., Ram, A., Asodekar, M., Narkhede, N., & Gajbhiye, S. N. (2017). Decolorization of Congo red mediated by marine *Alcaligenes* species isolated from Indian West coast sediments. *Environmental Earth Sciences*, 76(20), 721.
- [46]Clavijo, C., & Osma, J. F. (2019). Functionalized leather: A novel and effective hazardous solid waste adsorbent for the removal of the diazo dye congo red from aqueous solution. *Water*, 11(9), 1906
- [47]Naseem, K., Farooqi, Z. H., Begum, R., & Irfan, A. (2018). Removal of Congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using sodium borohydride in the presence of various inorganic nano-catalysts: a review. *Journal of cleaner production*, 187, 296-307.
- [48]IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, & International Agency for Research on Cancer. (1988). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* (Vol. 99). IARC.
- [49]Imran, M., Shaharoona, B., Crowley, D. E., Khalid, A., Hussain, S., & Arshad, M. (2015). The stability of textile azo dyes in soil and their impact on microbial phospholipid fatty acid profiles. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120, 163-168.

- [50]Sarkar, S., Banerjee, A., Halder, U., Biswas, R., & Bandopadhyay, R. (2017). Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes. *Water Conservation Science and Engineering*, 2(4), 121-131.
- [51] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review". *Environment International*, 30(7), 953-971.
- [52] T.Robinson,G.McMullan, R.Marchant,et al ,(2001),Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77(3), 247-255.
- [53] S.Parsons, (2004), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing.
- [54] N. Sriram, d. Reetha, D. (2016), Chemical degradation methods for synthetic dye removal from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 182, 90-98.
- [55]Lofrano G. *Emerging compounds removal from wastewater*. Springer, Netherlands; 2012. p. 15–37.
- [56]Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. McGraw Hill; 2003. p. 1–1819
- [57]Namasivayam C, Arasi D. Removal of congo red from waste water by adsorption onto waste red mud. *Chemosphaere*. 1997 Jan; 34(2):401–17
- [58] Sahu MK, Patel RK. Removal of Safranin-O dye from aqueous solution using modified red mud: Kinetics and equilibrium studies. *RSV Advances*. 2015; 96.
- [59] Namane, A. (2006). Adsorption-biodégradation du phénol par *Pseudomonas Aeruginosa* immobilisé sur du charbon actif en grains (Doctoral dissertation, Alger, Ecole Nationale Polytechnique).
- [60] Elgaroui, H. (2017). SYNTHÈSE D'UN CHARBON ACTIF À PARTIR DES NOYAUX DE DATTES (GHARS) ET SON APPLICATION DANS LE TRAITEMENT EAUX USEES (L'ABATTOIR) DE LA RÉGION DE METLILI (Doctoral dissertation, université ghardaia).

- [61] EDELINE, E. (1984). L'épuration physico-chimique des eaux théorie et technologie. IV. Tribune du CEBEDEAU, 37(491), 422-427.
- [62] JELLY, M. (1977). LE CHARBON ACTIF EN GRAIN DANS LE TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES ET DES EAUX POTABLES ET SA REGENERATION.
- [63] Robel, L. (1989). Opération unitaire (Adsorption). Technique d'ingénieur J, 2, J2730.
- [64] Boudries, N. (1997). Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne (Doctoral dissertation, Alger, Ecole Nationale Polytechnique).
- [65] Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press.
- [66] Bembnowska, A., Pelech, R., Milchert, E., 2003, Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons, Colloid and Interface Science, 265: 276-282.
- [67] Boyd, G. E., Adamson, A. W. and Myers, Jr., L. S., 1947, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics, Journal American Chemical Society, 69: 2836-2848.
- [68] Hazourli, S. (1991). Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains (Doctoral dissertation, Pau).
- [69] Grévilot, G. (2004). Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux. Culture-Sciences Chimie.
- [70] Julien, F., Baudu, M., & Mazet, M. (1998). Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. Water research, 32(11), 3414-3424.
- [71] MARDINI F. AL. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat : chimie et microbiologie de l'eau. France: Université de Poitiers, 2006.
- [72] EL-KHAIARY M.I., MALASH G.F., HO Y. On the use of linearized pseudo-second order kinetic equations for modeling adsorption system, Desalination, 2010, Volume 257, 93-101.
- [73] WU F., TSENG R., HUANG S., JUANG R., Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid phase adsorption: A mini review, Chemical Engineering Journal, 2009, Volume 151, 1-9.

- [74] GURSES A., DOGAR C., YALCIN M., ACIKYILDIZ M. A., BAYRAK R., KARACA S., The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, Journal of Hazardous Materials, 2006, Volume 131, 217-228.
- [75] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, Alger : Office des publications universitaires, 2004.
- [76] BOUKHAMKHEM, A. Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène. Thèse de Doctorat : Génie des Matériaux. Algérie : Université Mohammed Seddik Benyahia (Jijel), 2018, 186.
- [77] EL HAMIDI A. Etude de l'interaction du cuivre 2 avec phosphate de calcium dihydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Application à la dépollution des eaux. Thèse de Doctorat : Matériaux et Environnement, Université Mohammed 6, 2013.
- [78] OUBAGARANADIN John U. K., MURTHY Z. V. P., RAO P. S. Applicability of Three-parameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon. Indian Chemical Engineer, 2007, Volume 49, 196-204.
- [79] FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solutions, Journal of Physical Chemistry A, 1906, Volume 57, 385-470.
- [80] KAYRANLI B., Adsorption of textile dyes into iron based waterworks sludge from aqueous solution, Isotherm, kinetic and thermodynamic study. Chemical Engineering Journal, 2011, Volume 173, 782-791.
- [81] GAO Z., LI X., WU H., ZHAO H., DELIGEER W., ASUHA S. Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue. Applied Clay Science, 2016, Volume 126, 98-106.
- [82] WANG G., WANG X., CHAI X., LIU J., DENG N., Adsorption of uranium (6) from aqueous solution on calcined and acid activated kaolin. Applied Clay Science, 2010, Volume 47, 448-451.

CHAPITRE I I

ETUDE EXPERIMENTALE

Ce chapitre se focalise sur la description des expériences menées et des méthodes d'analyse employées.

Dans un premier temps, un hydroxyde double lamillaire ZnFe-HDL a été synthétisé par la méthode de co-précipitation. Dans une seconde étape, un autre matériau composite cœur-coquille $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ a été préparé. Pour ce la, nous avons hybridé le matériau HDL avec des nanoparticules de Fe_3O_4 pré-synthétisées.

Les deux matériau (ZnFe-HDL & $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$) ont été caractérisés et appliqués à l'adsorption du colorant azoïque, le rouge Congo.

II.1 REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

II.1.1 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	BiOCHEM	99.8
Hydroxyde de sodium	NaOH	BiOCHEM	97
Chlorure d'hydrogene	HCl	BiOCHEM	97
Nitrat d'argent	AgNO_3	BiOCHEM	99
bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	BiOCHEM	
chlorure ferrique hexahydraté	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac	99
chlorure ferreux tétrahydraté	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	BiOCHEM	99
Polyvinil pyrrolidon K-30	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	BiOCHEM	98
chlorure de zinc hexahydraté	$\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	BiOCHEM	99
Rouge congo	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	Prolabo VWR	99

II.1.2 Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle Shimadzu a transformé de fourier (FTIR-8036).
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE (Heating Magnetique stirrer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- pH-mètre Type CONSORT C3030
- Centrifugeuse type Hettich Zentrifugen EBA20.

II.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

II.2.1 Synthèse de ZnFe-HDL

La méthode de coprécipitation à pH constant, décrite par Reichle (1986) [1], est la voie de synthèse la plus courante et la plus simple pour préparer des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) au laboratoire. Ce procédé repose sur la précipitation simultanée, en milieu aqueux, d'au moins deux éléments métalliques dans des proportions définies : un cation divalent (M^{2+}) et un cation trivalent (M^{3+}). L'ajout goutte à goutte d'une solution basique permet de contrôler la réaction. Les systèmes ainsi obtenus peuvent être binaires, ternaires ou contenir un plus grand nombre de cations. Dans le cadre de ce travail, les cations Zn^{2+} (divalent) et Fe^{3+} (trivalent) ont été sélectionnés. Ce choix est motivé par leur stabilité, leur faible coût (notamment par rapport à des cations comme Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ou Cr^{3+}) et leur innocuité pour l'environnement.

Le matériau HDL de type ZnFe-HDL a été préparé par la méthode de co-précipitation à pH compris entre 9 et 11. Les solutions suivantes ont été mélangées dans un ballon tricol: **(1)** une solution de 100 mL qui contient Zn^{2+} ($[Zn^{2+}] = 0,666 \text{ M}$) et une solution de Fe^{3+} ($[Fe^{3+}] = 0,333 \text{ M}$) avec un rapport molaire de M^{2+}/M^{3+} égale à 2. **(2)** une solution basique de NaOH (2M, 100 mL) et **(3)** une solution de Na_2CO_3 (0,5 M, 100 mL). L'addition se fait goutte à goutte sous une agitation vigoureuse pendant 30 min à température ambiante (20°C). Le mélange est ensuite maintenu sous une agitation douce à 80°C durant 2 heures sous reflux. Enfin, le matériau est soumis à un traitement hydrothermal à 80°C pendant 24h. Après la phase du mûrissement (cristallisation), le produit est récupéré après plusieurs cycles de lavage/centrifugation avec de l'eau distillée pour éliminer les ions chlorures. La pâte de couleur marron est séchée à l'étuve à 65°C pendant une nuit. Finalement le produit obtenu est broyé jusqu'à l'obtention de poudres fines.



Figure II-1: Figures illustrant la préparation des ZnFe-HDL

II.2.2 Synthèse des particules magnétiques (Fe_3O_4)

Les nanoparticules magnétiques de Fe_3O_4 ont été préparées par la méthode de coprécipitation classique décrite précédemment, avec quelques modifications mineures [2,3]. Dans cette méthode, 0,2 g de bromure de cetyltriméthylammonium ont été dissous dans 50 mL d'eau distillée à 80 °C (solution 1). Pour préparer la solution 2, 10 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 5 mmol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 50 ml d'eau distillée. La solution 2 a ensuite été ajoutée à la solution 1 sous agitation constante. Puis, 15 mL d'une solution de NaOH 4 M ont été ajoutés goutte à goutte à la solution précédente. Après agitation du mélange pendant 2 h à température ambiante. La suspension obtenue est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour neutraliser son pH (le dernier lavage se fait avec une solution éthanol/eau), puis la pâte noire obtenue est séchée dans l'étuve (65 °C pendant 48 h) et broyée.



Figure II-2: Dispositif expérimental pour la synthèse des Fe_3O_4

II.2.3 Synthèse du composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$

La méthode de synthèse consiste à faire croître directement l'HDL de ZnFe à la surface des particules de Fe_3O_4 préalablement synthétisées. Les particules de Fe_3O_4 servent de support et de germes de cristallisation. En présence d'ions Zn^{2+} et Fe^{3+} en solution alcaline, l'HDL précipite et se dépose à la surface des particules magnétiques, formant une structure cœur-coquille [$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$].

Le composite magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ a été préparé par coprécipitation. 2,0 g de PVP et 1,0 g de Fe_3O_4 ont été dispersés dans 25 mL d'eau distillée, dans un bécher de 100 mL, pendant 30 min afin d'obtenir une suspension homogène. La suspension a ensuite été placée dans un bain-marie sous reflux à 80 °C avec forte agitation. Une solution saline contenant $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (rapport molaire de $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ égale à 2, rapport massique $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL} = 0,5$) a été ajoutée goutte à goutte à la suspension. Une solution alcaline contenant 0.9 g de NaOH et 0.58 g de Na_2CO_3 a été ajoutée simultanément pour maintenir le pH à environ 10. Les cations métalliques présentent dans la solution mixte s'adsorbent à la surface du Fe_3O_4 modifié par le PVP grâce à l'effet d'attraction électrostatique [4]. Après l'ajout complet des solutions, le mélange a été laissé sous reflux pendant 2 h. Enfin, le

matériau est soumis à un traitement hydrothermal à 80°C pendant 24h. Après la phase du mûrissement (cristallisation), le produit est récupéré après plusieurs cycles de lavage/centrifugation avec de l'eau distillée. L'opération a été répétée plusieurs fois jusqu'à neutralité de la solution d'effluent, puis lavé à l'eau distillée/éthanol et séparé à l'aide d'un aimant. Enfin, le composite a été séché à 65 °C pendant une nuit. Le composite brun-noir obtenus a été nommé $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$.



Figure II-3 : Une image illustrant le montage de synthèse $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$

La figure II.4 présente les schémas simplifiés de la voie de synthèse de ZnFe-HDL, Fe_3O_4 et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$

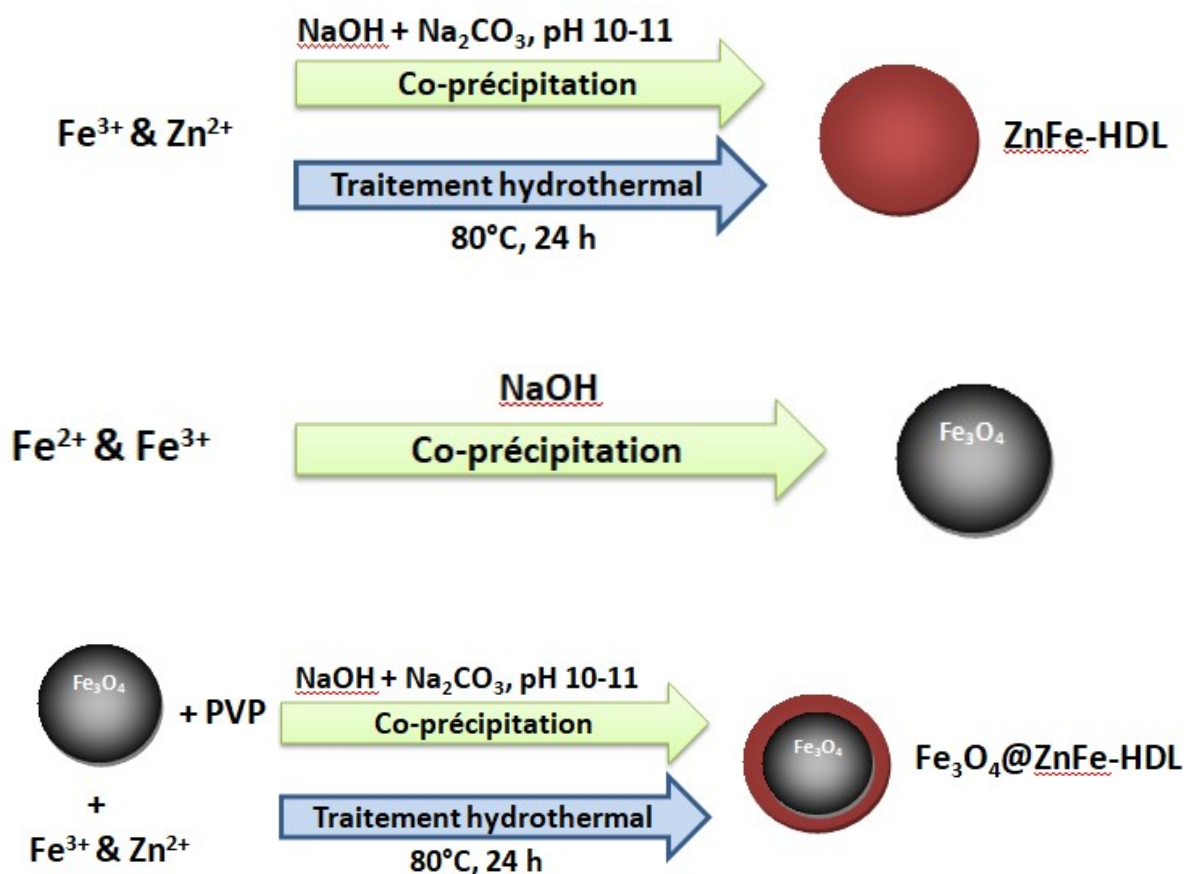


Figure II-4 : Illustration schématique simplifié de la voie de synthèse de ZnFe-HDL, Fe_3O_4 et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$

II.3 CARACTERISATIONS

II.3.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie Infra-Rouge est considérée comme une moyenne d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme une moyenne d'identification des minéraux argileux. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. Les échantillons argileux (Fe_3O_4 , ZnFe-HDL et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$) ont été analysé à l'état solide sous forme de pastille fine.

II.4 ETUDE D'ADSORPTION DU ROUGE CONGO PAR LES MATERIAUX HDLs

Dans cette étude, des expériences ont été effectuées pour étudier l'adsorption du rouge Congo en utilisant les hydroxydes double lamellaires synthétisés (Brute & Magnétisé).

II.4.1 Expérience d'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 25 mL de la solution aqueuse du colorant RC et une masse bien déterminé 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 se fait par centrifugation pendant 10 min à 3000 tr/min. Le pH initial des solutions (pH_i) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre UV/visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon.

II.4.2 Procédures de dosage

II.4.2.1 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible nous a permis d'avoir des informations sur la concentration des différents composants dans une solution donnée. L'applicabilité de cette technique est conditionnée par le fait que la longueur d'onde des composants à quantifier doit se situer dans le domaine spectral en question.

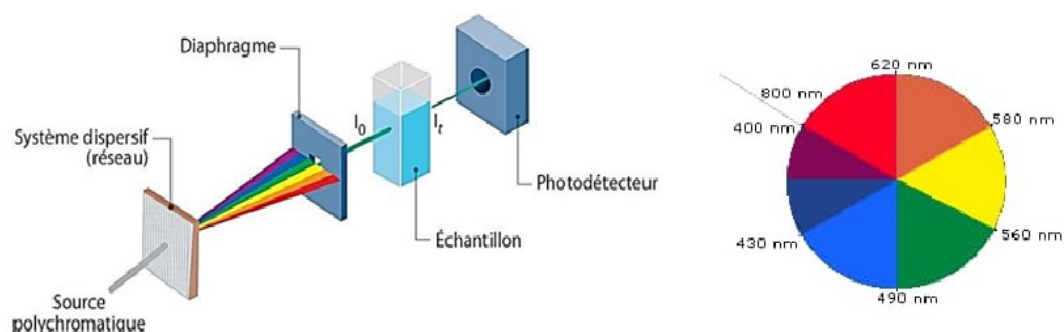


Figure II-5 : Représentation du fonctionnement du spectromètre et Domaine spectral du visible [5]

Une source de lumière blanche émet un rayon lumineux qui passe dans un monochromateur puis se subdivise en deux faisceaux: le premier traverse l'échantillon contenu dans une cuve de largeur l et le second traverse la cuve de référence contenant le solvant qui est généralement de l'eau distillée. Une partie de ce rayonnement est absorbée et l'autre est transmise. L'absorbance est calculée grâce à l'équation :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.1})$$

Nous déduisons la concentration de l'élément à doser à partir de la loi de Beer-Lambert de l'équation :

$$A = \epsilon l c \quad (\text{II.2})$$

Avec :

A : l'absorbance

ϵ : le coefficient d'extinction molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

l : la largeur de la cuve en centimètre et c la concentration de l'élément concerné en mol L^{-1} .

II.4.2.2 Détermination de λ_{max}

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

Une concentration de 50 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.

II.4.2.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons établi une courbe d'étalonnage pour le colorant afin de déterminer le domaine de concentration où la loi de Beer-Lambert est valide (obtention d'une relation linéaire). Les mesures ont été réalisées sur des solutions diluées (de 2 à 50 mg/L) préparées à partir d'une solution mère de colorant à 1 g/L.

II.4.3 Etude paramétrique d'adsorption

Nous avons examiné différents paramètres pour déterminer les conditions optimales de sorption du colorant par les matériaux synthétisés (ZnFe-HDL et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$).

Ces paramètres incluent le temps d'agitation (t), le rapport entre la quantité de matériau solide et la solution (m/v), le pH initial (pH_i), la concentration initiale du colorant RC (C_0) et la température (T).

a) Effet du temps de contact (Cinétique d'adsorption)

Les cinétiques des réactions sont suivies à température 20°C. Une masse constante de 0.05g des matériaux et des solutions de colorant à une concentration de 50 mg/L ont été mise en contact. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

b) Effet du rapport solide/solution (m/v)

Les expériences des réactions sont suivies à 20°C pour une concentration initiale constante du colorant ($C_0 = 50$ mg/L, $pH_i = 6,8$) et pour des rapports (m/v) variables des matériaux compris entre 0,5 et 2 g/L. Le temps d'agitation a été fixé à 2h (temps d'équilibre).

c) Effet de pH initial de la solution

Les expériences des réactions sont suivies à température 20°C. Une masse de 0,025g d'adsorbant et d'une concentration initial constante du colorant ($C_0 = 50$ mg/L) à des pH_i variables compris entre 2 et 10, sous agitation pendant 2 heures. Le pH initial de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M).

d) Effet de la concentration initiale du colorant

L'influence de la concentration initiale en RC sur l'efficacité d'adsorption est un facteur très important. Pour démontrer l'effet de la concentration d'adsorbat sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations. Une masse égale à 0,025g d'adsorbant est mise en contact avec 25 mL d'une solution de colorant ($m/v = 1$ g/L, $T = 20^\circ\text{C}$) de concentration variant de 10 à 800 mg/L. L'agitation est maintenue pendant 2 heures.

e) Effet de la temperature

La température joue un rôle essentiel dans la détermination des chaleurs d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants. Nous avons réalisé des expériences d'adsorption à différentes températures pour déterminer l'énergie libre, l'entropie et la chaleur d'adsorption. Les expériences ont été faites à des températures de 20, 40 et 60°C, en utilisant 0,025 g de chaque adsorbant, mis en contact avec 25 mL d'une

solution de concentration déterminée de RC. L'agitation est maintenue pendant 2 heures.

Les paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant l'équation de Van't Hoff. Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs ΔG° , de l'entropie ΔS° et de l'enthalpie ΔH° de l'adsorption du RC sur les différents adsorbants ont été déterminées en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5)$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (6)$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution pour l'adsorption

T: Température absolue (K),

C_0 : Concentration initiale, C_e : Concentration à l'équilibre.

R : Constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

II.5 EVALUATION

II.5.1 Efficacité d'adsorption

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant RC est déterminée par l'évaluation de la quantité d'adsorption q_t (mg/g) et le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100 \quad (7)$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (8)$$

Où

q_t : La quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant, C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

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

II.5.2 Analyse de la fonction d'erreur

Afin d'évaluer la pertinence d'une équation modèle aux résultats expérimentaux, une évaluation de la fonction d'erreur est généralement requise. Les fonctions d'erreur sont des équations statistiques utilisées pour mesurer l'écart entre les données prévues théoriquement et les valeurs des données expérimentales réelles. Les modèles de sorption cinétique et d'isotherme d'équilibre ont été validées à l'aide de deux fonctions d'erreur statistique différentes, à savoir le coefficient de détermination (R^2) et le test de chi carré (χ^2). Le meilleur modèle est celui dont la valeur χ^2 est la plus faible et dans laquelle la valeur de R^2 est la plus proche de l'unité.

- **Coefficient de détermination (R^2)**

Le coefficient de détermination (R^2) représente le pourcentage de variabilité de la variable dépendante (la variance sur la moyenne). Il est utilisé pour analyser le degré d'adéquation de modèles isothermes et cinétiques avec les valeurs expérimentales [6].

Il fournit la meilleure adéquation quand sa valeur est la plus proche de l'unité. Son expression mathématique est donnée par la relation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{m,exp})^2} \quad (9)$$

Où

- $q_{e,exp}$ (mg/g) est la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre obtenue à partir de l'équation
- $q_{e,cal}$ (mg/g) est la quantité de colorant adsorbée obtenue à partir du modèle après l'utilisation de Origin Pro 8.5.
- $q_{e,m,exp}$ (mg/g) est la moyenne des valeurs de $q_{e,exp}$.

- Test du Chi carré (χ^2)

La statistique du test du Chi carré (χ^2) est la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et les données obtenues par calcul à partir de modèles, avec chaque différence au carré divisée par les données correspondantes calculées à partir des modèles. Le test du Chi carré est donné par la relation suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (10)$$

Si le q_e , des valeurs expérimentales sont similaires aux valeurs du modèle, χ^2 est proche à zéro. Une valeur élevée pour χ^2 indique un écart important entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du modèle.

Références

- [1]Reichle, W. T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22(1), 135-141.
- [2]Sun, D., Li, C., Lu, S., Yang, Q., & He, C. (2021). Magnetic Fe₃O₄@ CoFe-LDH nanocomposite heterogeneously activated peroxymonosulfate for degradation of azo-dye AO7. *RSC advances*, 11(33), 20258-20267.
- [3]Munonde, T. S., Maxakato, N. W., & Nomngongo, P. N. (2017). Preconcentration and speciation of chromium species using ICP-OES after ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction with an amino-modified magnetic nanocomposite prepared from Fe₃O₄, MnO₂ and Al₂O₃. *Microchimica Acta*, 184(4), 1223-1232.
- [4]Sun, D., Li, C., Lu, S., Yang, Q., & He, C. (2021). Magnetic Fe₃O₄@ CoFe-LDH nanocomposite heterogeneously activated peroxymonosulfate for degradation of azo-dye AO7. *RSC advances*, 11(33), 20258-20267.
- [5] I. Chebhi, A. Batli, Elimination du Rouge Congo par le procédé photo Fenton, mémoire de master : Chimie des matériaux, UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ,2023
- [6]Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2006). Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method. *Journal of hazardous materials*, 129(1-3), 147-150.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Cette étude est consacrée à la caractérisation des échantillons argileux préparés dans le laboratoire et leurs applications à l'élimination du Rouge Congo en milieux aqueux. L'étude a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination en faisant varier différents paramètres physico-chimiques: le temps d'agitation, la température, concentration du colorant, le pH et masse d'absorbant. Dans ce chapitre sera présentée Les principaux résultats de l'étude d'absorption puis discutée.

III.2 Caractérisations des échantillons argileux par infra rouge

Dans cette étude, la caractérisation par FT-IR a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans les trois matériaux ZnFe-HDL, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ et Fe_3O_4 , ainsi que pour vérifier l'incorporation des nanoparticules de Fe_3O_4 dans le matériau HDL.

Les spectres FT-IR des trois matériaux sont présentés dans la **Figure III-1**.

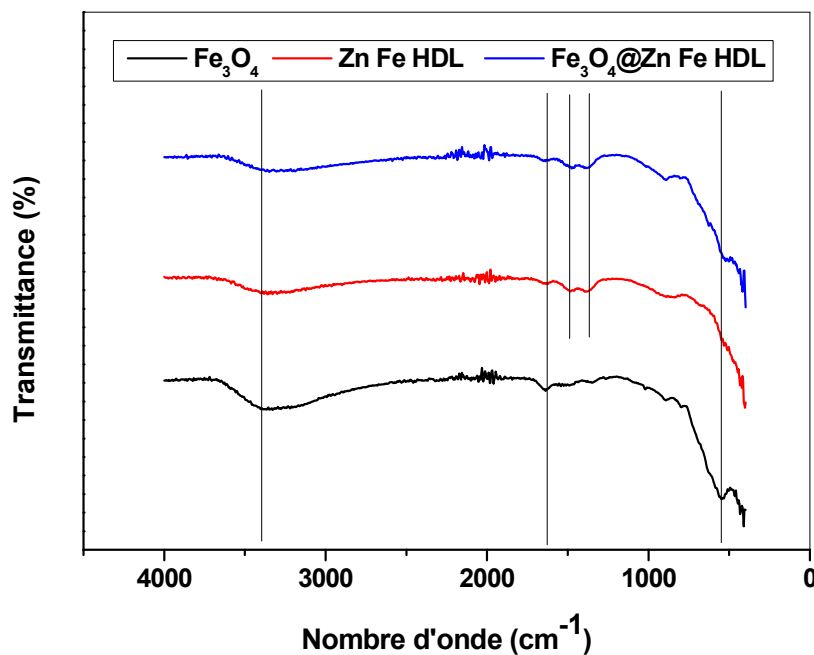


Figure III-1 Spectre FT-IR des différents matériaux

Les spectres FT-IR de Fe_3O_4 , ZnFe-HDL et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ sont présentés sur la **Figure III-1**. On observe clairement que différents échantillons présentent les deux mêmes pics. Les bandes à 3405 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} ont été attribuées respectivement à la vibration

d'élongation O–H et à la vibration de flexion du mode de déformation hydroxyle [1], ce qui pourrait être attribué aux molécules d'H₂O adsorbées à la surface des composites et à l'eau interfoliaire du HDL. Il convient de noter que les deux matériaux HDL présentent un doublet caractéristique à 1367 cm⁻¹ et 1489 cm⁻¹ qui disparaissent dans le Fe₃O₄, attribué à l'absorption vibrationnelle des anions interfoliaires CO₃²⁻ intercalés dans l'espace interfoliaire [2,3]. Le pic à 551 cm⁻¹ est attribué au mode d'élongation Fe-O de Fe₃O₄ [4]. De plus, l'intensité du pic Fe₃O₄@ZnFe-HDL autour de 551 cm⁻¹ est nettement inférieure à celle du Fe₃O₄ nu, en raison de l'encapsulation des nanoparticules de Fe₃O₄ par le HDL. La persistance de cette bande dans le composite confirme l'intégrité du cœur de Fe₃O₄ après recouvrement par le HDL.

III.3 Etude de la sorption du colorant RC

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption du RC sur les deux matériaux préparés (ZnFe-HDL et Fe₃O₄@ZnFe-HDL). Pour ce faire, nous avons déterminé successivement :

- Détermination de $\lambda_{\max}$ du RC et établissement de la courbe d'étalonnage.
- Etude cinétique et modélisation à température ambiante (20°C) pour ZnFe-HDL et le matériau magnétique Fe₃O₄@ZnFe-HDL.
- Effet des paramètres physico-chimiques tel que le pH initial, le rapport solide/solution, la température du milieu et la concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'élimination du RC par les adsorbants.
- Etude de l'isotherme d'adsorption à température ambiante (20°C).
- Etude thermodynamique du procédé d'adsorption.

III.3.1 Détermination de $\lambda_{\max}$ du RC et établissement de la courbe d'étalonnage

III.3.1.1 Détermination de $\lambda_{\max}$

Une concentration de 10 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max}$) du colorant.

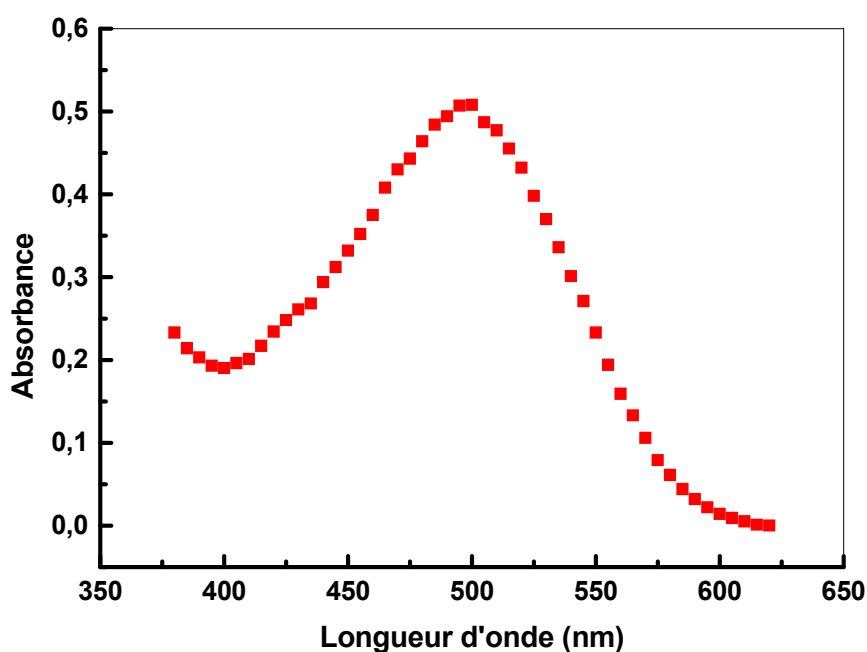


Figure III-2 : Détermination de $\lambda_{\max}$ du colorant

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à **498 nm**, cette dernière est celui de $\lambda_{\max}$ pour laquelle l'absorbance est maximale.

- *Courbe d'étalonnage*

Pour effectuer l'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissante à partir d'une solution mère de concentration 1 g/L.

Tableau III-1: Etalonnage du Rouge Congo

Concentration (mg/L)	0	2	4	10	20	50
Absorbance	0	0,1	0,205	0,547	1,031	2,596

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 50 mg/L, la courbe d'étalonnage du Rouge Congo est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation: $Y = 0,0519 X$.

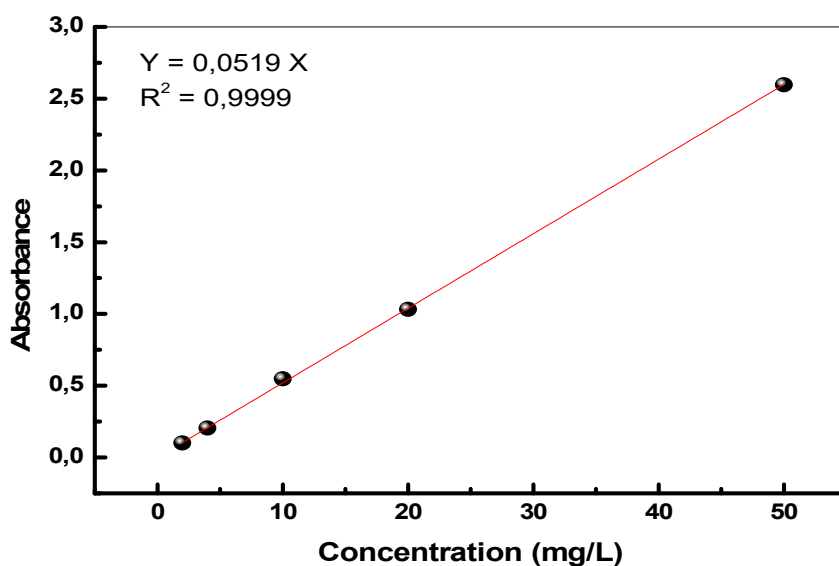


Figure III-3: Courbe d'étalonnage

III.3.2 Cinétique d'adsorption

III.3.2.1 Effet du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption

Le temps de contact adsorbant-adsorbat a un effet significatif sur l'efficacité d'élimination du colorant. Dans cette partie de travail le temps de contact a été étudié de 0 à 240 min, tandis que les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants.

L'effet de la variation du temps de contact sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination ont été étudiés. Les résultats sont présentés sur les **Figures III-4 et III-5**.

On observe que le rendement d'adsorption des colorants par les adsorbants augmente rapidement avec le temps de contact pendant les 40 premières minutes, puis ralentissent jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Dès la première minute 8,66% et 11,41% du colorant ont été éliminé par ZnFe-HDL et Fe₃O₄@ZnFe-HDL, respectivement. Le temps d'équilibre est d'environ 120 minutes. Les rendements d'élimination à l'équilibre des deux adsorbants sont 87,49 % (21,87mg/g) et 91,71 % (24,17mg/g).

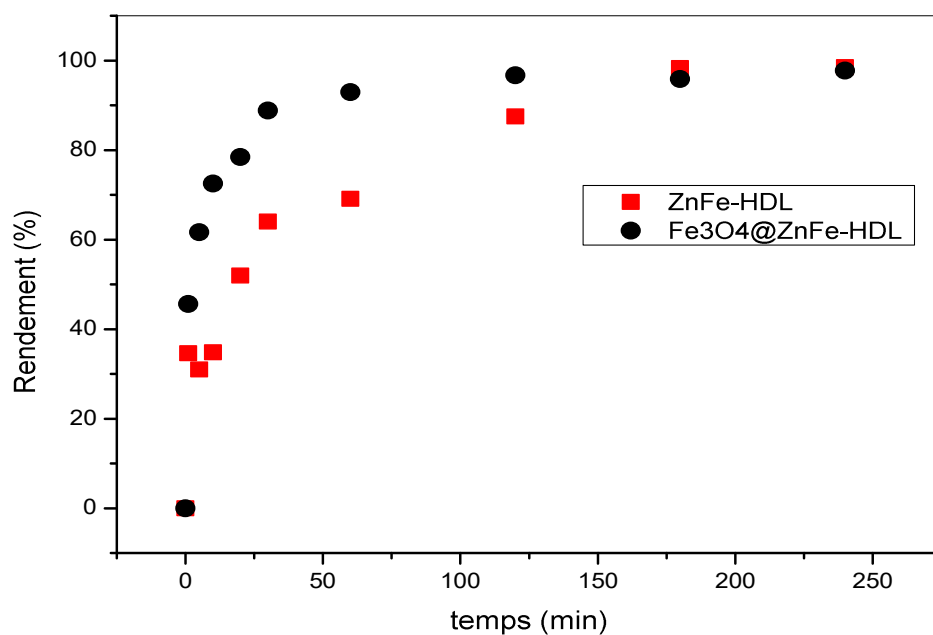


Figure III-4 Effet du temps de contact sur les rendements d'adsorption du RC par ZnFe-HDL et Fe₃O₄@ZnFe-HDL

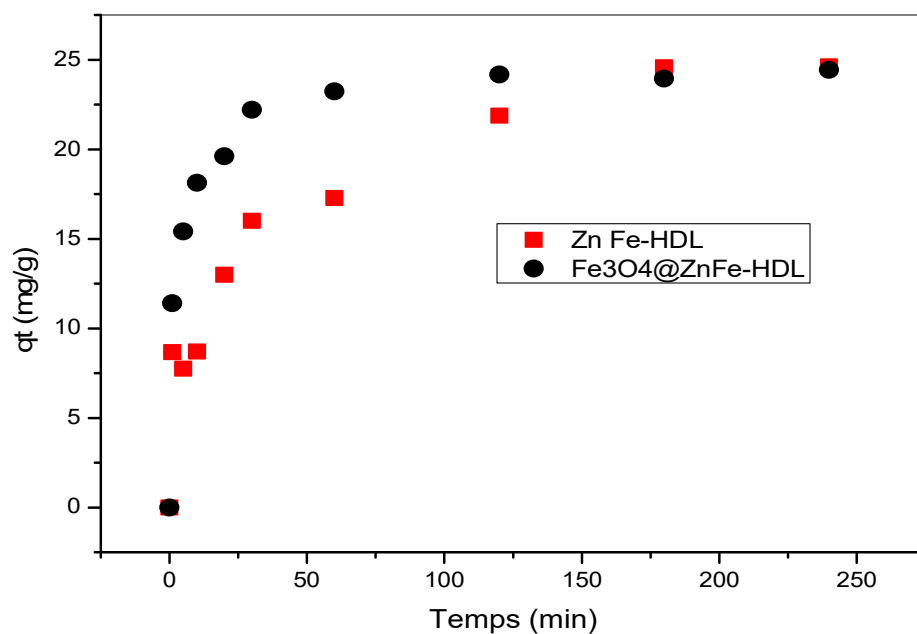


Figure III-5 Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du RC par ZnFe-HDL et Fe₃O₄@ZnFe-HDL

III.3.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC

Afin de comprendre le mécanisme du processus d'adsorption du polluant RC par les adsorbants *ZnFe-HDL* et *Fe₃O₄@ZnFe-HDL*, la cinétique d'adsorption doit être étudiée sous divers paramètres du processus physicochimique. Les modèles de cinétique de pseudo-premier ordre (PPO) et de pseudo second-ordre (PSO) ont été établis suivant les données expérimentales pour déterminer leur adéquation. Pour tous ces modèles, nous avons utilisé les régressions linéaires et non-linéaires. Le coefficient de corrélation (R^2) et le test du Chi carré (χ^2) ont été calculés pour valider ces modèles.

❖ Régression linéaire

Les **Figures III-6** et **III-7** représentent les tracés linéaires des deux modèles cinétiques testés. Le **Tableau III.2** regroupe les différents paramètres cinétiques obtenus pour chaque modèle pour la régression linéaire.

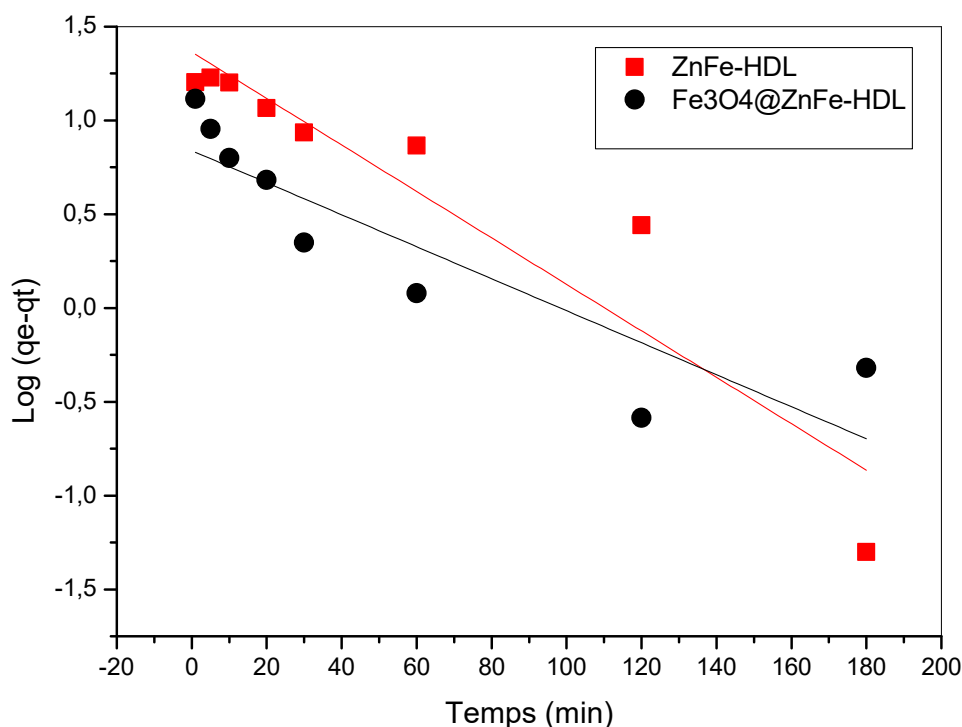


Figure III-6 Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du RC par ZnFe-HDL et Fe₃O₄@ZnFe-HDL

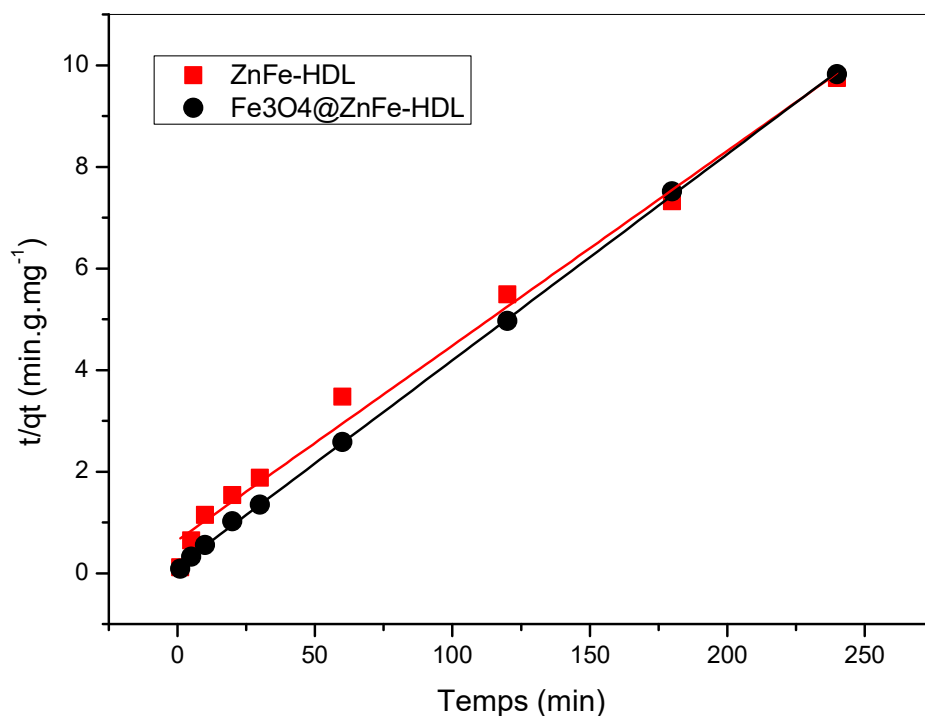


Figure III-7 Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du RC par ZnFe-HDL et Fe₃O₄@ZnFe-HDL

Comme nous pouvons le constater, les coefficients de corrélation R^2 pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre sont plus faibles que ceux du second ordre. Ces résultats montrent que l'adsorption de RC par *ZnFe-HDL* et *Fe₃O₄@ZnFe-HDL* ne suit pas le modèle cinétique du premier ordre. Par contre, elle est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. En effet, les valeurs calculées de la capacité d'adsorption à l'équilibre, pour ce modèle, sont très proches de celles expérimentales.

Tableau III.2 Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques linéaires pour l'adsorption de RC par ZnFe-HDL et Fe₃O₄@ZnFe-HDL

Adsorbant	ZnFe-HDL	Fe ₃ O ₄ @ZnFe-HDL
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	24,63	24,43
Pseudo-premier ordre		
k_1 (min ⁻¹)	0,0285	0,0195
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	23,1542	6,8976
χ^2	0,1003	0,0880
R^2	0,8813	0,8007
Pseudo-second ordre		
k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0023	0,0124
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	26,0892	24,6913
χ^2	0,1132	0,0033
R^2	0,9911	0,9998

❖ Régression non-linéaire

Les résultats de traitement des données cinétiques en utilisant la régression non-linéaire sont représentés sur la **Figure III-8**, Le **Tableau III.3** regroupe les différents paramètres cinétiques obtenus pour chaque modèle.

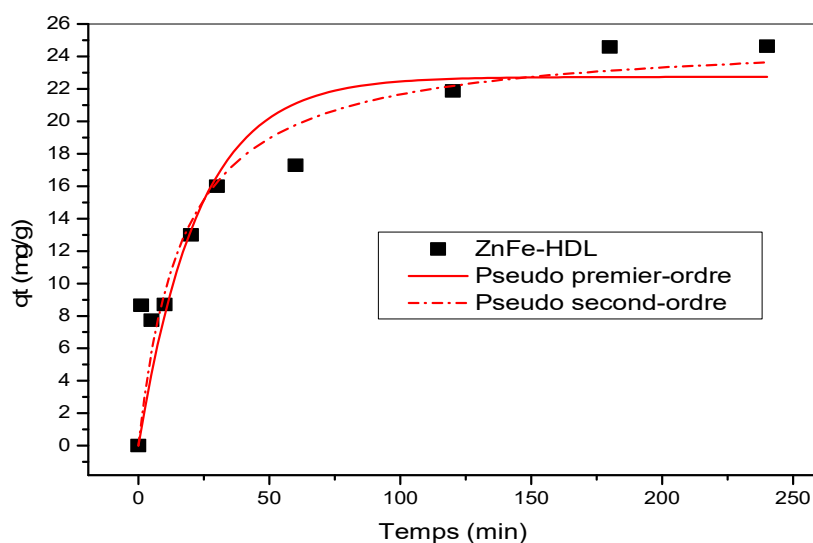


Figure III-8 Régression non-linéaire des modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) de l'adsorption du RC par ZnFe-HDL

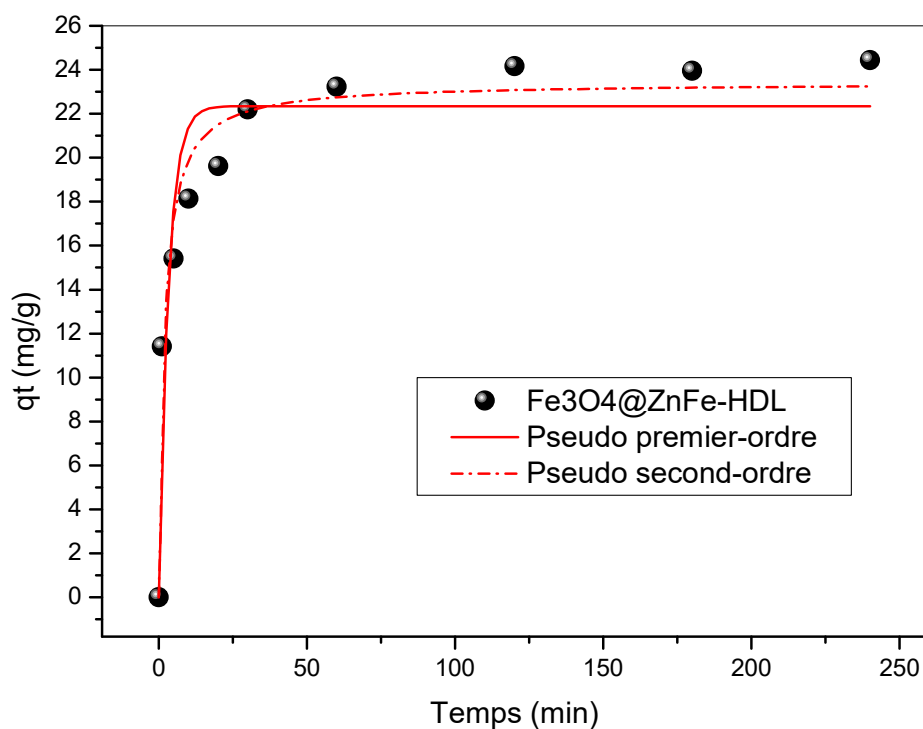


Figure III-9 Régression non-linéaire des modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) de l'adsorption du RC par $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$

Tableau III.3 Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques non linéaires pour l'adsorption de RC par ZnFe-HDL et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$

Adsorbant	ZnFe-HDL	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$
$q_{e,\text{exp}} (\text{mg g}^{-1})$	24,63	24,43
Pseudo-premier ordre		
$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,0439	0,3173
$q_{e,\text{cal}} (\text{mg g}^{-1})$	22,7359	22,3444
χ^2	11,5938	7,8897
R^2	0,8438	0,8822
Pseudo-second ordre		
$k_2 (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,0024	0,0241
$q_{e,\text{cal}} (\text{mg g}^{-1})$	25,2575	23,4138
χ^2	8,3306	2,8062
R^2	0,8877	0,9581

D'après le **tableaux III-3**, le modèle de pseudo-second ordre est le plus approprié pour les deux adsorbants, (R^2 très proche de 1, faibles χ^2 , $q_{e,cal}$ proche de $q_{e,exp}$). Cela suggère que l'étape limitante est chimique [5] :

- Échange ou partage d'électrons entre le polluant RC et les sites actifs des adsorbants.
- Possibilité de liaisons de coordination ou de complexes de surface.

Le $Fe_3O_4@ZnFe$ -HDL montre des performances cinétiques légèrement supérieures (k_2 plus élevé en non linéaire : 0,0241 vs 0,0024 pour ZnFe-HDL), indiquant une vitesse d'adsorption plus rapide, probablement due à une meilleure dispersion des sites actifs et à un effet magnétique facilitant l'accès au polluant.

Tableau III-4 : Comparaison entre régressions linéaire et non linéaire

Adsorbant	Modèle	Linéaire (R^2)	Non linéaire (R^2)	Meilleur ajustement
ZnFe-HDL	PPO	0,8813	0,8438	Linéaire
ZnFe-HDL	PSO	0,9911	0,8877	Linéaire (excellent)
$Fe_3O_4@ZnFe$ -HDL	PPO	0,8007	0,8822	Non linéaire
$Fe_3O_4@ZnFe$ -HDL	PSO	0,9998	0,9581	Linéaire (excellent)

On récapitule les résultats précédents des deux tableaux :

- La **régression linéaire** donne de meilleurs résultats pour le PSO, surtout pour le nanocomposite.
- La **régression non linéaire** peut être plus réaliste mathématiquement, mais ici elle est moins performante pour le PSO.

III.3.3 Effet du pH initial de la solution aqueuse

Le pH initial de la phase aqueuse joue un rôle très important dans le système d'adsorption. Le domaine du pH initial étudié est de 2 à 10.

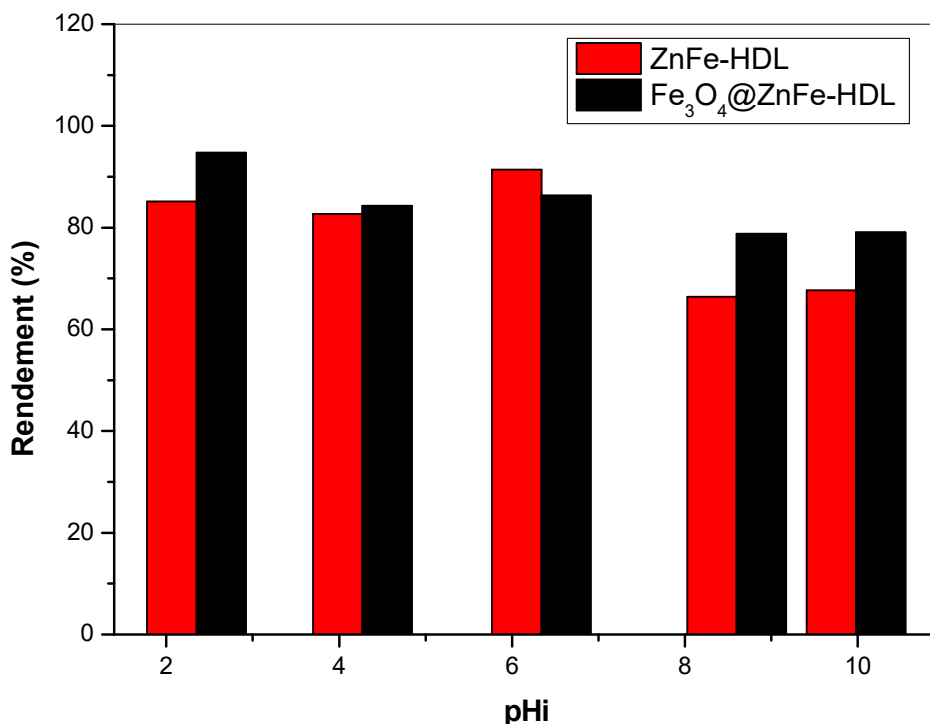


Figure III-10: Effet du pH initial sur l'efficacité d'adsorption de CR par les matériaux ZnFe-HDL et Fe₃O₄@ZnFe-HDL

D'après la **Figure III-10**, on observe que le rendement d'adsorption est fortement dépendant du pH. En milieu acide, les deux adsorbants présentent une efficacité élevée. Cela s'explique par la protonation des groupements de surface des matériaux ($-\text{OH} \rightarrow -\text{OH}_2^+$), ce qui favorise une interaction électrostatique attractive avec les molécules anioniques du Congo Red.

À pH faible, la surface des adsorbants devient donc fortement chargée positivement, ce qui améliore l'adsorption. Les meilleurs rendements ont été obtenus à pH 6,3 (91,3%) et 2,3 (94,7%) pour les matériaux ZnFe-HDL et Fe₃O₄@ZnFe-HDL, respectivement.

En revanche, lorsque le pH augmente (milieu basique), le rendement diminue nettement. Cela est dû à :

- la déprotonation des sites actifs de surface,
- l'apparition d'une charge négative sur l'adsorbant,
- et une répulsion électrostatique entre le colorant anionique et la surface.

On note également que le composite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ présente généralement de meilleures performances que ZnFe-HDL seul, ce qui peut être attribué à :

- une possibilité d'augmentation de la surface spécifique effective,
- une meilleure dispersion des sites actifs,
- et des effets synergiques entre Fe_3O_4 et la phase HDL.

III.3.4 Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant a été examiné dans l'intervalle qui varie entre 0,01 et 0,05 g. La figure III-11 nous montre que le rendement d'adsorption s'accroît avec la masse d'adsorbant jusqu'à atteindre un maximum. Avec de faibles masses, le nombre de sites actifs accessibles est restreint, ce qui conduit à une capacité d'élimination du colorant plutôt faible. De plus, a une faible masse d'adsorbant ($m=0,01\text{g}$), ZnFe-HDL présente une efficacité important par rapport au matériau $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$.

Quand la masse s'élève: le nombre de sites actifs accessibles croît, la probabilité de collision entre les molécules de RC et la surface adsorbante augmente, ce qui augmente le rendement d'adsorption. Cependant, au-delà d'un certain seuil (0,025g), le système atteint une saturation visible, où l'accroissement de la masse ne conduit plus à une amélioration significative. Cela peut être attribué à : l'agrégation des particules en forte concentration, la réduction de la surface spécifique disponible. De plus, le matériau $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ présente un rendement supérieur, validant son efficacité accrue par rapport au ZnFe-HDL pur.

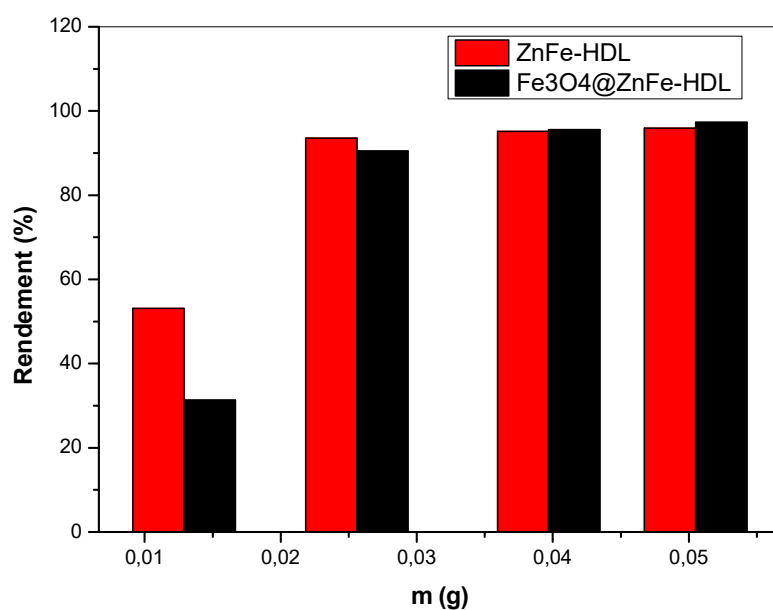


Figure III-11 : Effet de la masse des adsorbans sur l'efficacité d'adsorption du RC

III.3.5 Effet de la concentration initiale du colorant

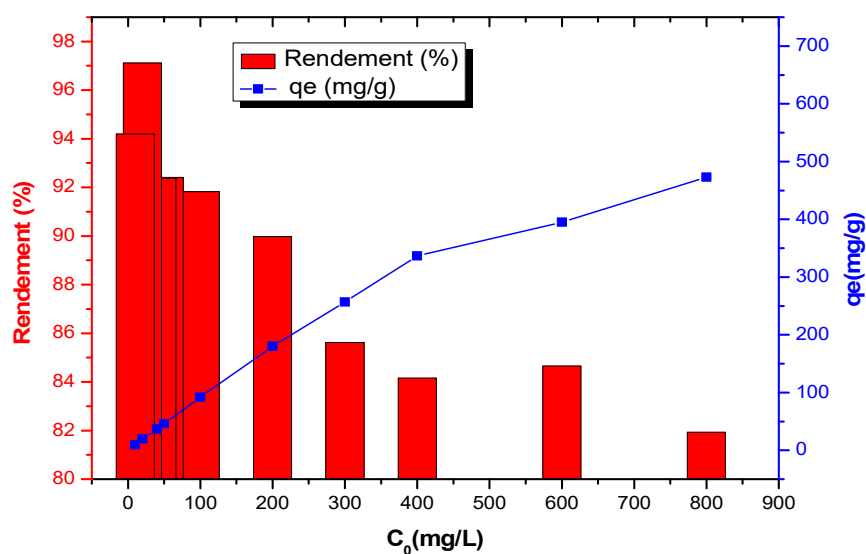


Figure III-12 Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et la capacité d'adsorption du RC par ZnFe-HDL

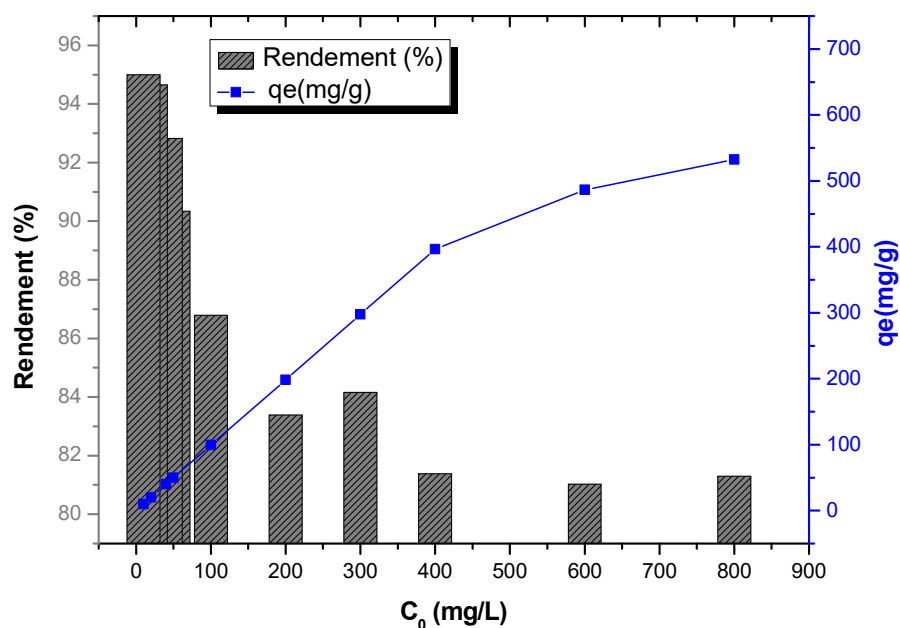


Figure III-13 Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et la capacité d'adsorption du RC par $Fe_3O_4@ZnFe-HDL$

La **Figure III-12** représente l'effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et la capacité d'adsorption du RC par $ZnFe-HDL$. Les histogrammes nous montrent que toute augmentation de la concentration initiale de soluté de 10 à 800 mg/L entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption de 94,19 à 81,93 %, respectivement. En revanche, on observe que l'augmentation de la concentration initiale du RC augmente la capacité de l'adsorption pour atteindre un maximum de 473,0 mg/g à 800 mg/L.

La **Figure III-13** représente l'effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et la capacité d'adsorption du RC par $Fe_3O_4@ZnFe-HDL$. Les histogrammes nous montrent que toute augmentation de la concentration initiale de soluté de 10 à 800 mg/L entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption de 95,0 à 81,3 %, respectivement. En revanche, on observe que l'augmentation de la concentration initiale du RC augmente la capacité de l'adsorption pour atteindre un maximum de 532,35 mg/g à 800 mg/L.

Toutefois, le matériau $Fe_3O_4@ZnFe-HDL$ a une efficacité importante par rapport au matériau $ZnFe-HDL$.

III.3.6 Etude de l'isotherme d'adsorption

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption du colorant par les matériaux ZnFe-HDL et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ à 20 °C, les données d'équilibre d'adsorption ont été comparées avec deux modèles d'isothermes qui tiennent compte des relations spécifiques entre l'adsorbant et la molécule adsorbée, à savoir les modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich. Bien que la régression linéaire soit une méthode largement utilisée pour déterminer les paramètres des isothermes, plusieurs chercheurs suggèrent ces dernières années que la méthode non linéaire est la meilleure pour déterminer les isothermes d'adsorption, en raison de sa minimisation de l'erreur entre les résultats expérimentaux et calculés [6].

Les données expérimentales sur l'effet d'une concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'élimination ont été adaptés aux modèles d'isothermes en utilisant ORIGIN 8.5 et les représentations graphiques de ces modèles sont présentés sur les **figures III-13 e III-14**.

Toutes les constantes sont présentées dans le **Tableau III.5**. Puisque la valeur de R^2 plus proche de 1 indique que l'équation respective correspond mieux aux données expérimentales.

Les représentations des données expérimentales par les équations de modèles aboutissent à une courbe non linéaire avec des valeurs R^2 d'au moins 0,98, comme indiqué dans le **tableau III.5**. Les données expérimentales ont donné d'excellents ajustements pour l'isotherme Langmuir, sur la base de ses valeurs R^2 et χ^2 .

Le modèle de Langmuir, qui est un modèle empirique, indique une adsorption du colorant sur une surface homogène, et suggère que l'adsorption est un processus monocouche. Selon les résultats donnés par l'isotherme de Langmuir, les capacités maximales d'adsorption sont de 651,09 et 913,11 mg/g pour les matériaux ZnFe-HDL et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$, respectivement.

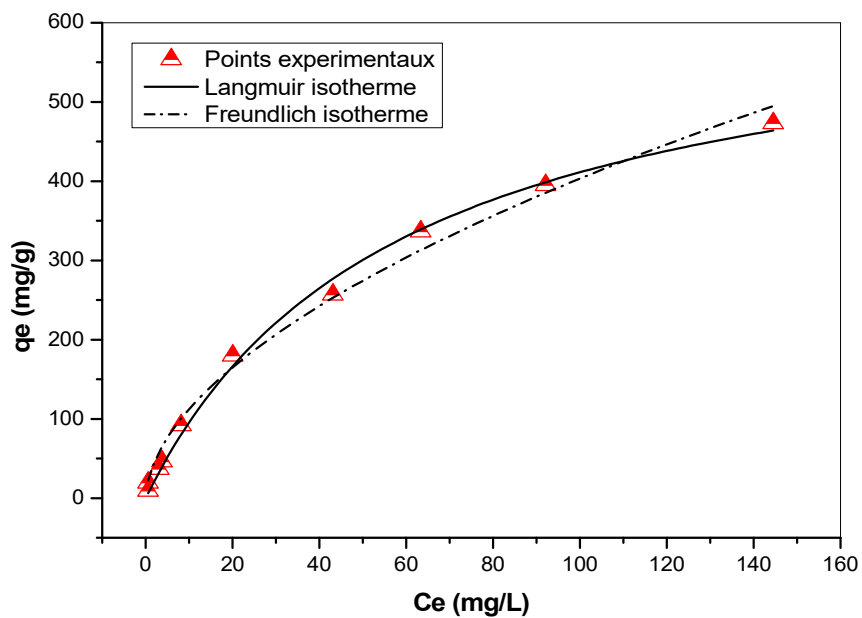


Figure III-14 Régression non-linéaire des modèles d'isotherme (Freundlich et Langmuir) de l'adsorption du RC par ZnFe-HDL

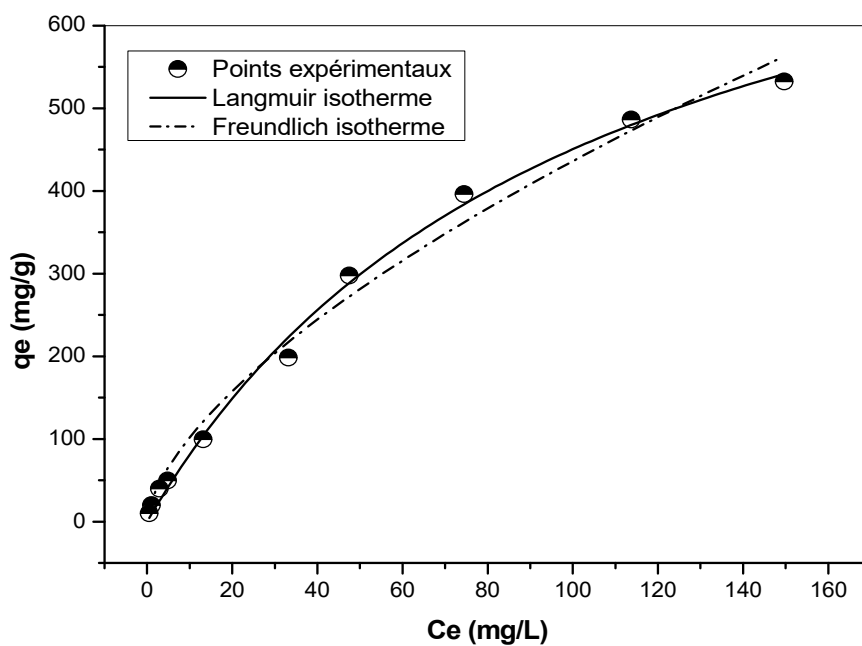


Figure III-15 Régression non-linéaire des modèles d'isotherme (Freundlich et Langmuir) de l'adsorption du RC par $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$

Tableau III.5 Paramètres d'adsorption des isothermes utilisant la regression nonlinéaire.

Adsorbant	ZnFe-HDL	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$
Isotherme de Langmuir		
$K_L (\text{L.g}^{-1})$	0,0172	0,0097
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	651,09	913,11
χ^2	132,574	179,563
R^2	0,9960	0,9961
Isotherme de Freundlich		
$K_F (\text{L.g}^{-1})$	31,204	23,731
n	1,779	1,581
χ^2	304,449	504,280
R^2	0,9908	0,9889

III.3.7 Effet de la température

L'effet de la température sur le procédé d'adsorption a été examiné entre 20°C à 60°C. D'après les figures III-16 et III-17, on observe que l'augmentation de la température favorise l'efficacité d'adsorption du RC par les deux matériaux étudiés.

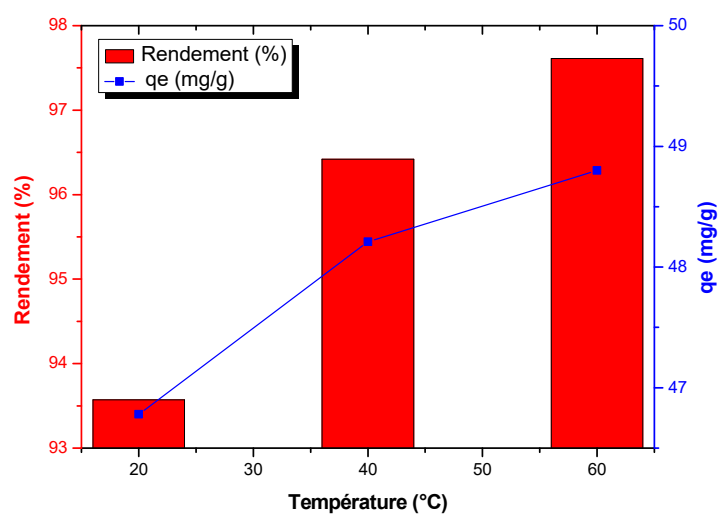


Figure III-16 : Effet de la température sur l'efficacité d'élimination du colorant par ZnFe-HDL

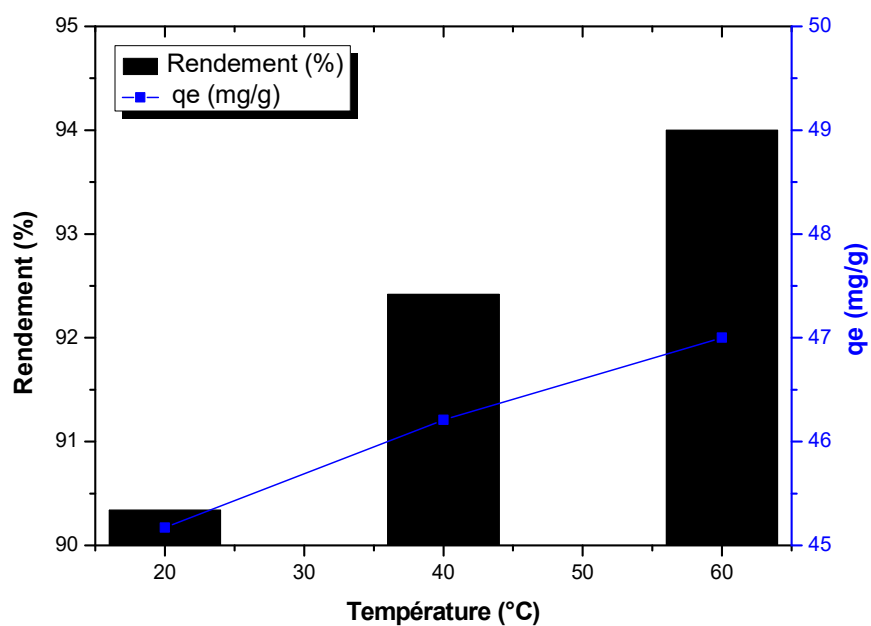


Figure III-17 : Effet de la température sur l'efficacité d'élimination du colorant par $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$

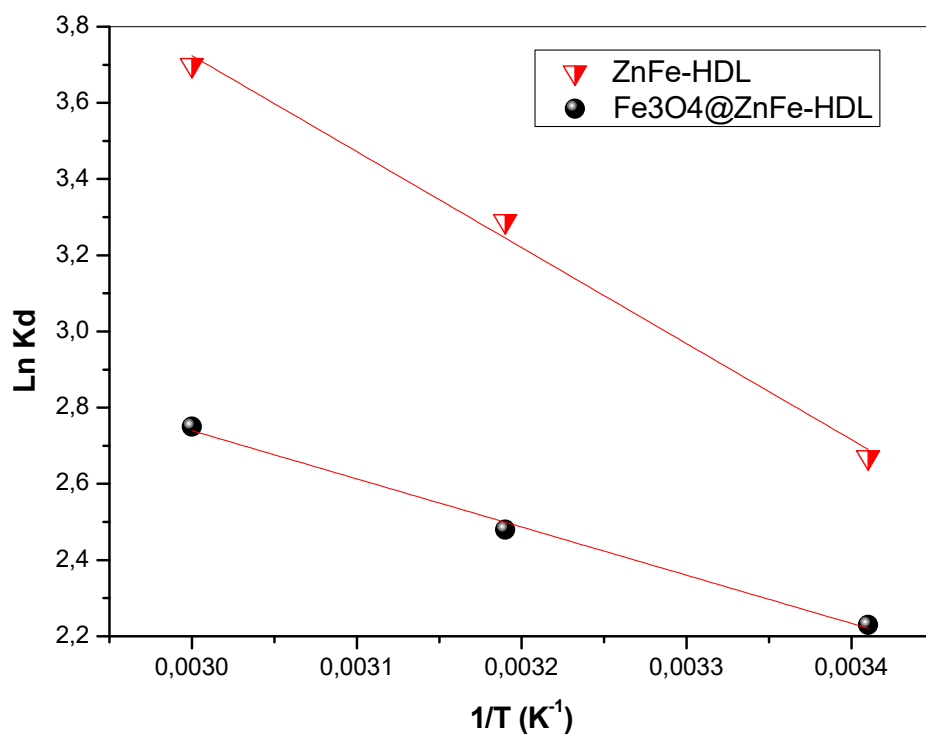


Figure III-18: Évolution de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$

D'après le tableau ci-dessous, les valeurs positives de ΔH° confirme que la réaction d'élimination du RC par les deux matériaux (ZnFe-HDL & $Fe_3O_4@ZnFe-HDL$) suit un processus endothermique. La valeur de ΔS° ($\Delta S^\circ > 0$) indique une augmentation du désordre. L'enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus d'adsorption est spontané. La diminution de ΔG° , indique que le processus d'adsorption du colorant par les matériaux est favorisé par le chauffage.

Tableau III-6: Paramètres thermodynamiques

Adsorbant	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol. K)	ΔG° (KJ/mol)			R^2	χ^2
			293°K	313°K	333°K		
ZnFe-HDL	20,433	91,476	-6,369	-8,198	-10,028	0,994	0,0030
$Fe_3O_4@ZnFe-HDL$	10,515	54,324	-5,409	-6,495	-7,581	0,998	0,0005

III.3.8 Comparaisons avec d'autres adsorbants

Afin de situer les performances de nos matériaux par rapport à l'état de l'art, le **tableau III-7** regroupe les capacités d'adsorption du rouge Congo par le charbon actif et différents adsorbants de type HDL rapportés dans la littérature.

Tableau III-7 Comparaison de la capacité d'adsorption de quelques matériaux adsorbant

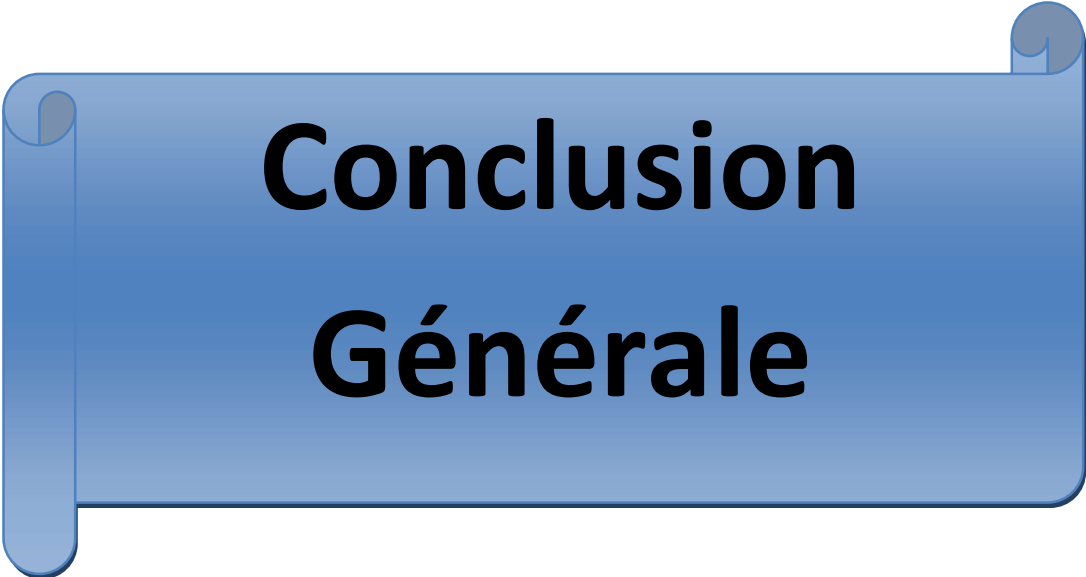
Matériaux adsorbants	q_m (mg/g)	Références
Charbon actif	64,80	[7]
3D hydrangea-like ZnFe-LDHs	867	[8]
$Fe_3O_4@MgAl-LDH$ microspheres	813	[9]
$Fe_3O_4@LDHs/PCA$	493,45	[10]
$Fe_3O_4/MgAl-LDH$ composite	253	[11]
ZnAl-HDL	571,43	[12]
MgAl-HDL	111,11	[13]
ZnFe-HDL	651,09	Notre étude
$Fe_3O_4@ZnFe-HDL$	913,11	Notre étude

Les données rassemblées dans le tableau ci-dessus mettent en évidence les performances remarquables de nos matériaux par rapport à la littérature. En effet, le composite magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ présente une capacité maximale d'adsorption de 913,11 mg/g, ce qui le classe parmi les adsorbants à base de HDL les plus performants pour l'élimination du rouge Congo. Cette valeur dépasse celle de nombreux composites magnétiques récents tels que $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgAl-LDH}$ microspheres (813 mg/g), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDHs/PCA}$ (493,45 mg/g) et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgAl-LDH}$ (253 mg/g), démontrant ainsi l'intérêt de l'association ZnFe-HDL avec la magnétite. Par ailleurs, notre matériau brut ZnFe-HDL (651,09 mg/g) surpasse largement la plupart des HDLs simples cités dans la littérature, ce qui témoigne de la qualité et de l'optimisation de notre protocole de synthèse. L'écart significatif entre les capacités du ZnFe-HDL et du $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ (soit une amélioration d'environ 40 %) confirme l'effet bénéfique de l'incorporation des nanoparticules de magnétite, qui non seulement confère des propriétés magnétiques au composite, mais semble également favoriser une meilleure dispersion des sites actifs et une accessibilité accrue du polluant.

Références

- [1] Saleh, T. A. (2015). Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Hg (II) adsorption from aqueous solution by silica-multiwall carbon nanotubes. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(21), 16721-16731.
- [2] Guo, R., Zhu, Y., Cheng, X., Li, J., & Crittenden, J. C. (2020). Efficient degradation of lomefloxacin by Co-Cu-LDH activating peroxymonosulfate process: optimization, dynamics, degradation pathway and mechanism. *Journal of hazardous materials*, 399, 122966.
- [3] Parida, K. M., & Mohapatra, L. (2012). Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: a novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. *Chemical engineering journal*, 179, 131-139.
- [4] Biata, N. R., Jakavula, S., Mashile, G. P., Nqombolo, A., Moutloali, R. M., & Nomngongo, P. N. (2020). Recovery of gold (III) and iridium (IV) using magnetic layered double hydroxide (Fe₃O₄/Mg-Al-LDH) nanocomposite: Equilibrium studies and application to real samples. *Hydrometallurgy*, 197, 105447.
- [5] Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [6] Kumar, K.V., Porkodi, K., Rocha, F. Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 150, 158-65.
- [7] Pal, J., & Deb, M. K. (2014). Efficient adsorption of congo red dye from aqueous solution using green synthesized coinage nanoparticles coated activated carbon beads. *Applied Nanoscience*, 4(8), 967-978.
- [8] Tang, L., Chen, W., Li, F., Xu, J., Shi, Y., & Jiang, H. (2024). The formation and adsorption mechanism studies of 3D hydrangea-like ZnFe-LDHs/FeOOH for the highly efficient removal of phosphate. *Chemical Engineering Journal*, 482, 148410.
- [9] Lu, L., Li, J., Ng, D. H., Yang, P., Song, P., & Zuo, M. (2017). Synthesis of novel hierarchically porous Fe₃O₄@ MgAl-LDH magnetic microspheres and its superb adsorption properties of dye from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46, 315-323.
- [10] Li, K., Luo, H., Wu, J., Ouyang, D., & Tang, J. (2025). Preparation of novel magnetic hydrotalcite-based adsorbents and their synergistic adsorption of dye molecules and heavy metal ions: Response surface methodology analysis and adsorption mechanisms investigation. *Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138519.

- [11] Shan, R. R., Yan, L. G., Yang, K., Yu, S. J., Hao, Y. F., Yu, H. Q., & Du, B. (2014). Magnetic Fe₃O₄/MgAl-LDH composite for effective removal of three red dyes from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 252, 38-46.
- [12] Chilukoti, S., & Thangavel, T. (2019). Enhanced adsorption of Congo red on microwave synthesized layered Zn-Al double hydroxides and its adsorption behaviour using mixture of dyes from aqueous solution. *Inorganic Chemistry Communications*, 100, 107-117.
- [13] Lafi, R., Charradi, K., Djebbi, M. A., Amara, A. B. H., & Hafiane, A. (2016). Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg-Al-layered double hydroxide. *Advanced Powder Technology*, 27(1), 232-237.

A blue scroll graphic with a gradient from light blue to dark blue. It has a vertical strip on the left side and a small circular tab on the right side. The text is centered on the scroll.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

L'utilisation de matériaux magnétiques comme adsorbants permet un traitement de l'eau économique et respectueux de l'environnement. Ainsi, nous avons synthétisé deux matériaux adsorbants: un hydroxyde double lamellaire ZnFe-HDL ainsi que son analogue magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$, ce dernier étant obtenu par incorporation de nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 dans la matrice HDL.

L'analyse FT-IR confirme l'appartenance de ces matériaux synthétisés à la famille HDLs, bien que la bande autour de 551 cm^{-1} confirme l'intégrité du cœur de Fe_3O_4 après recouvrement par le HDL.

L'adsorption du colorant RC par les adsorbants (ZnFe-HDL & $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$) dépendait du temps de contact, du pH initial, de la dose d'adsorbant, de la concentration initiale et de la température.

L'étude de la cinétique d'adsorption du RC sur le matériau magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ et ZnFe-HDL a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 2 heures. La modélisation de la cinétique d'adsorption par régression linéaire et non-linéaire indique que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ a une vitesse d'adsorption plus rapide que ZnFe-HDL (k_2 plus élevé), probablement due à une meilleure dispersion des sites actifs et à un effet magnétique facilitant l'accès au polluant.

L'étude paramétrique de l'élimination du colorant par $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ et ZnFe-HDL a montré que :

- Le pH initial de la phase aqueuse a un effet déterminant sur l'élimination du RC. Les meilleurs rendements ont été obtenus en milieu acide.
- L'efficacité d'adsorption du RC augmente avec la masse d'adsorbant jusqu'à saturation.
- L'augmentation de la concentration initiale du RC entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption. En revanche, la capacité d'adsorption augmente pour atteindre un maximum (à 800 mg/L) de 473,0 mg/g et 532,35 mg/g pour ZnFe-HDL et $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$, respectivement.

Dans l'étude de l'isotherme d'adsorption, l'application des formes non-linéaire des lois de Freundlich et Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées. Les capacités maximales d'adsorption obtenues sont de 651,09 mg/g pour ZnFe-HDL et 913,11 mg/g pour $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques ($\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$, $\Delta G^\circ < 0$) confirment un processus endothermique, spontané, accompagné d'une augmentation du désordre interfacial.

L'ensemble des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire atteste de la pertinence pratique et économique des matériaux de type hydroxyde double lamellaire (HDLs) dans la décontamination des eaux polluées par des colorants anioniques. Cette performance est encore améliorée par l'utilisation du composite magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$, dont l'intérêt majeur réside non seulement dans sa capacité d'adsorption supérieure à celle du matériau brut, mais également dans sa facilité de séparation et de récupération sous champ magnétique externe, offrant ainsi une solution efficace, réutilisable et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées contaminées par des colorants azoïques.

Perspectives

Les résultats prometteurs obtenus dans ce travail ouvrent plusieurs perspectives de recherche. Sur le plan des caractérisations, il serait nécessaire de compléter l'analyse des matériaux par des techniques complémentaires telles que la diffraction des rayons X (DRX) pour confirmer la structure cristalline des HDLs et du composite, la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) pour observer la morphologie et la dispersion des nanoparticules de Fe_3O_4 dans la matrice HDL, ainsi que des analyses BET (surface spécifique).

À court terme, il serait intéressant d'étudier la régénération et la réutilisabilité du composite magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnFe-HDL}$ sur plusieurs cycles d'adsorption-désorption, afin d'évaluer sa viabilité économique à plus grande échelle. Des tests de compétitivité en milieu réel (eaux usées industrielles contenant d'autres polluants organiques ou inorganiques) sont également nécessaires pour confirmer les performances du matériau dans des conditions plus complexes.

À plus long terme, l'optimisation de la synthèse (notamment par modulation du rapport $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HDL}$ ou par dopage avec d'autres espèces métalliques) pourrait permettre d'améliorer encore la capacité d'adsorption et la sélectivité du composite vis-à-vis des colorants anioniques.

Enfin, une transposition à l'échelle pilote serait envisageable pour évaluer les aspects technico-économiques et envisager une application industrielle du procédé.

الملخص: في هذا العمل، تم تحضير مادتين ممتزتين هما: الهيدروكسيد المزدوج الطبقات من نوع ZnFe-HDL، ونظيره المغناطيسي Fe₃O₄@ZnFe-HDL، والذي تم الحصول عليه من خلال إدماج جسيمات المغنيتيت النانوية (Fe₃O₄) داخل مصفوفة الهيدروكسيد المزدوج الطبقات. وقد تم تقييم كفاءة هاتين المادتين في إزالة صبغة الكونغو الأحمر، وهي صبغة آزوية، من المحاليل المائية. شملت الدراسة تقييم تأثير عدد من العوامل التشغيلية على عملية الامتزاز، مثل زمن التلامس، والرقم الهيدروجيني (pH)، وجرعة المادة الممتزة، ودرجة الحرارة، والتركيز الابتدائي للصبغة. أظهرت نتائج الدراسة الحركية، التي أجريت باستخدام طريقتي الانحدار الخطي وغير الخطي، أن نموذج الرتبة الثانية الكاذبة (Pseudo-second-order) يصف بدقة عالية عملية الامتزاز لكلا المادتين، حيث سُجلت قيم معامل التحديد (R^2) قريبة من الواحد، مع قيم منخفضة لمعامل كاي تربيع (χ^2)، وتوافق جيد بين السعة الامتزازية المحسوبة تجريبياً والمحسوبة نظرياً. كما بينت نتائج توازن الامتزاز أن نموذج لانغمير (Langmuir) هو الأنسب لوصف سلوك الامتزاز، مما يشير إلى حدوث امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس. وقد بلغت السعات الامتزازية القصوى 651.09 ملغم/غرام بالنسبة لـ ZnFe-HDL و 913.11 ملغم/غرام بالنسبة لـ Fe₃O₄@ZnFe-HDL. وأكدت المعلمات الديناميكية الحرارية ($\Delta H^\circ > 0$)، ($\Delta S^\circ > 0$)، ($\Delta G^\circ < 0$) أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة وتلقائية الحدوث، ويرافقها ازدياد في درجة العشوائية عند الواجهة بين الطورين. كما أن انخفاض قيم ΔG° مع ارتفاع درجة الحرارة يدل على أن عملية الامتزاز تصبح أكثر ملائمة بزيادة التسخين. وأظهرت النتائج أن المادة المغناطيسية Fe₃O₄@ZnFe-HDL تتميز بإمكانية فصلها بسهولة وسرعة باستخدام مجال مغناطيسي، بالإضافة إلى امتلاكها قدرة امتزازية أعلى مقارنة بالمادة غير المغناطيسية.

الكلمات المفتاحية: الهيدروكسيد المزدوج الطبقات (HDL)، مادة مغناطيسية، الامتزاز، الكونغو الأحمر.

Résumé : Dans ce travail, nous avons synthétisé deux matériaux adsorbants: un hydroxyde double lamellaire ZnFe-HDL ainsi que son analogue magnétique Fe₃O₄@ZnFe-HDL, ce dernier étant obtenu par incorporation de nanoparticules de magnétite Fe₃O₄ dans la matrice HDL. Leur performance a été évaluée pour l'élimination du rouge Congo, un colorant azoïque, en solution aqueuse. L'étude a examiné l'influence des paramètres opératoires tels que le temps de contact, le pH, la dose d'adsorbant, la température et la concentration initiale en colorant. L'analyse cinétique, réalisée par régression linéaire et non-linéaire, montre que le modèle du pseudo-second ordre décrit parfaitement l'adsorption pour les deux matériaux (R^2 proche de 1, faibles valeurs de χ^2 , et $q_{e,cal}$ en accord avec $q_{e,exp}$). L'équilibre d'adsorption suit le modèle de Langmuir, indiquant une adsorption monocouche sur une surface homogène. Les capacités maximales d'adsorption obtenues sont de 651,09 mg/g pour ZnFe-HDL et 913,11 mg/g pour Fe₃O₄@ZnFe-HDL. Les paramètres thermodynamiques ($\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$, $\Delta G^\circ < 0$) confirment un processus endothermique, spontané, accompagné d'une augmentation du désordre interfacial ; la diminution de ΔG° avec la température montre que l'adsorption est favorisée par le chauffage. Le matériau magnétique Fe₃O₄@ZnFe-HDL présente l'avantage d'une séparation rapide et facile sous champ magnétique, en plus de sa capacité d'adsorption supérieure.

Mots- clés : Hydroxyde double lamellaire (HDL), Matériau magnétique, Adsorption, Rouge Congo.

Abstract : In this work, we synthesized two adsorbent materials: a layered double hydroxide ZnFe-LDH and its magnetic analogue Fe₃O₄@ZnFe-LDH, the latter being obtained by incorporating Fe₃O₄ magnetite nanoparticles into the LDH matrix. Their performance was evaluated for the removal of Congo red, an azo dye, from aqueous solution. The study examined the influence of operating parameters such as contact time, pH, adsorbent dose, temperature, and initial dye concentration. Kinetic analysis, performed using linear and nonlinear regression, shows that the pseudo-second-order model perfectly describes the adsorption for both materials (R^2 close to 1, low χ^2 values, and $q_{e,cal}$ in agreement with $q_{e,exp}$). The adsorption equilibrium follows the Langmuir model, indicating monolayer adsorption on a homogeneous surface. The maximum adsorption capacities obtained are 651.09 mg/g for ZnFe-LDH and 913.11 mg/g for Fe₃O₄@ZnFe-LDH. The thermodynamic parameters ($\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$, $\Delta G^\circ < 0$) confirm an endothermic, spontaneous process accompanied by an increase in interfacial disorder; the decrease in ΔG° with temperature shows that adsorption is favored by heating. The magnetic material Fe₃O₄@ZnFe-LDH offers the advantage of rapid and easy separation under a magnetic field, in addition to its superior adsorption capacity.

Keywords: Layered double hydroxide (LDH), Magnetic material, Adsorption, Congo red,