Étude de l'adsorption du rouge de chlorophénol sur une hydrotalcite calcinée

Adsorption study of chlorophenol red on calcined hydrotalcite

Naima Sayah, Abdellah Bakhti et Nathalie Fagel

Volume 30, numéro 2, 2017

Reçu le 19 octobre 2016, accepté le 16 novembre 2016

URI : <https://id.erudit.org/iderudit/1042921ar>

DOI : <https://doi.org/10.7202/1042921ar>

[Aller au sommaire du numéro](#)

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

1718-8598 (numérique)

[Découvrir la revue](#)

Citer cet article

Sayah, N., Bakhti, A. & Fagel, N. (2017). Étude de l'adsorption du rouge de chlorophénol sur une hydrotalcite calcinée. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 30(2), 103–112. <https://doi.org/10.7202/1042921ar>

Résumé de l'article

L'élimination de la couleur de solutions aqueuses du rouge de chlorophénol a été étudiée par adsorption sur une hydrotalcite de synthèse calcinée. Le solide $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ a été préparé par coprécipitation à pH constant et selon un rapport molaire $\text{Mg/Al} = 2$. Les études par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont montré que le matériau obtenu correspond aux composés de type hydrotalcite avec une bonne cristallinité. L'interaction de ce matériau avec le colorant montre que la cinétique d'adsorption est rapide et suit une expression de vitesse d'adsorption du second ordre. Les influences du pH, de la concentration de l'adsorbant, de la concentration en rouge de chlorophénol de la solution et d'ions compétiteurs tels que chlorure et carbonate ont été étudiées afin d'optimiser l'adsorption. Le traitement de solutions contenant de 0,015 à 1,5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de rouge de chlorophénol a donné des résultats prometteurs. La capacité d'adsorption de l'hydrotalcite calcinée est d'environ 1,7 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Les hydrotalcites calcinées pourraient constituer d'intéressants supports pour le piégeage du rouge de chlorophénol.

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU ROUGE DE CHLOROPHÉNOL SUR UNE HYDROTALCITE CALCINÉE

Adsorption study of chlorophenol red on calcined hydrotalcite

NAIMA SAYAH¹, ABDELLAH BAKHTI^{1*}, NATHALIE FAGEL²

¹Université de Mostaganem, Laboratoire de Biodiversité et Conservation des Eaux et des Sols, BP 992 RP, 27000 Mostaganem, Algérie

²Université de Liège, Département de Géologie - Argiles, Géochimie et Environnements sédimentaires, B-4000 Liège, Belgique

Reçu le 19 octobre 2016, accepté le 16 novembre 2016

RÉSUMÉ

L'élimination de la couleur de solutions aqueuses du rouge de chlorophénol a été étudiée par adsorption sur une hydrotalcite de synthèse calcinée. Le solide [Mg-Al-CO₃] a été préparé par coprécipitation à pH constant et selon un rapport molaire Mg/Al = 2. Les études par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont montré que le matériau obtenu correspond aux composés de type hydrotalcite avec une bonne cristallinité. L'interaction de ce matériau avec le colorant montre que la cinétique d'adsorption est rapide et suit une expression de vitesse d'adsorption du second ordre. Les influences du pH, de la concentration de l'adsorbant, de la concentration en rouge de chlorophénol de la solution et d'ions compétiteurs tels que chlorure et carbonate ont été étudiées afin d'optimiser l'adsorption. Le traitement de solutions contenant de 0,015 à 1,5 mmol · L⁻¹ de rouge de chlorophénol a donné des résultats prometteurs. La capacité d'adsorption de l'hydrotalcite calcinée est d'environ 1,7 mmol · g⁻¹. Les hydrotalcites calcinées pourraient constituer d'intéressants supports pour le piégeage du rouge de chlorophénol.

Mots-clés : *Hydrotalcite calcinée, rouge de chlorophénol, adsorption.*

ABSTRACT

The color removal from aqueous solutions of chlorophenol red by adsorption on a calcined synthetic hydrotalcite was investigated. The solid [Mg-Al-CO₃] was prepared by coprecipitation at constant pH and with an Mg/Al molar ratio of 2. The studies by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) have shown that the material obtained corresponds to the hydrotalcite-like compounds with good crystallinity. The interaction dye-hydrotalcite shows that the kinetic of adsorption is fast and follows the second order model. The effects of the pH, adsorbent concentration, chlorophenol red concentration and competitive ions such as chloride and carbonate on the adsorption were studied. Solutions containing from 0.015 to 1.5 mmol · L⁻¹ of chlorophenol red were successfully treated. The adsorption capacity of the calcined hydrotalcite is close to 1.7 mmol · g⁻¹. This suggests that the calcined hydrotalcites could constitute interesting supports for the trapping of chlorophenol red.

Key Words: *Calcined hydrotalcite, chlorophenol red, adsorption.*

1. INTRODUCTION

Les industries textiles utilisent de larges quantités d'eau et de produits chimiques dont les colorants synthétiques. Ces derniers ont été élaborés pour être résistants aux conditions environnementales telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants, rendent les traitements biologiques difficilement applicables et leur élimination des eaux résiduaires, basée sur la floculation par le sulfate ferreux et la chaux, n'est pas toujours efficace (EXTREMERA *et al.*, 2012; GUO *et al.*, 2013). Les eaux usées sont ainsi souvent fortement chargées en colorants (NI *et al.*, 2007; DOS SANTOS *et al.*, 2013). Cela pose problème en particulier dans les pays qui, ayant des ressources hydriques limitées, utilisent les eaux usées pour l'irrigation (BEGUM *et al.*, 2011; GUMEL *et al.*, 2015). Les colorants atteignent les sols et s'y accumulent. La toxicité pour les végétaux et la microflore du sol ainsi que le transfert dans la chaîne alimentaire après mobilisation par la plante sont, à moyen et long terme, des risques écologiques majeurs (BASCIALLA et REGAZZONI, 2008; MITTAL *et al.*, 2009; BEN MANSOUR *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2013).

Dans cette étude le colorant considéré est le rouge de chlorophénol, un composé de la famille des phénolsulfonephtaléines substituées. Les sulfonephtaléines ont pour structure chimique de base celle du triphénylméthane (KHAN et NAZIR, 2015). La plupart d'entre elles possèdent la particularité d'être colorées, voire de changer de couleur en fonction du pH. Ces caractéristiques leur permettent d'être utilisées à la fois comme indicateur de pH, comme colorant dans l'industrie, ou comme colorant cytoplasmique (YOU *et al.*, 2006; MITTAL *et al.*, 2009). Ils sont solubles dans l'eau suite à la présence des groupements sulfonates (BEN MANSOUR *et al.*, 2011). Leur toxicité est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique, notamment des groupes hydroxyles et halogènes, particulièrement le chlore (BEN MANSOUR *et al.*, 2011; GAO *et al.*, 2013). Ces substances persistent dans l'environnement et sont hautement toxiques pour la biosphère (BAYLOR et HOLLINGWORTH, 1990; MITTAL *et al.*, 2009; KHAN et NAZIR, 2015).

La décoloration des effluents de l'industrie textile peut être assurée par les procédés : traitement biologique pour les biodégradables, coagulation, adsorption sur charbon actif, par méthode électrochimique et par procédés membranaires (GUILLARD *et al.*, 2003; YANG *et al.*, 2015) qui se sont révélés efficaces mais, dans la plupart des cas, ils se sont avérés onéreux (YANG *et al.*, 2015). Ce constat a permis aux chercheurs de s'orienter vers des procédés de traitement de faible coût utilisant comme matériaux les argiles, les zéolites, la tourbe et le bois (HO et MCKAY, 1998; GUO *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2015).

Plusieurs travaux ont montré que les hydroxydes doubles lamellaires (notés LDH) peuvent être utilisés pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques, en raison de leur forte capacité d'échange anionique (LAZARIDIS *et al.*, 2003; DOS SANTOS *et al.*, 2013). Les LDH s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle de formule $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ dans laquelle des cations magnésium sont remplacés par des cations aluminium. La substitution partielle des cations trivalents aux cations divalents génère un excès de charge positive sur les feuillets. Afin d'assurer la neutralité électrique globale, des espèces anioniques sont alors intercalées dans l'espace interfeuillelet, conjointement à des molécules d'eau. Les anions les plus fréquents dans l'espace interfoliaire des LDH sont les ions carbonate. Ces derniers, en raison de leur faible taille par rapport à leur charge (DE ROY *et al.*, 1992), présentent une grande affinité pour ces matrices et sont, par conséquent, difficilement échangeables. L'emploi des LDH calcinés permet, par ailleurs, de s'affranchir des ions carbonate. Il semble en effet que de tels matériaux puissent se régénérer après calcination et former des oxydes mixtes (BASCIALLA et REGAZZONI, 2008; DOS SANTOS *et al.*, 2013). Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des LDH, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, se réhydratent pour former une nouvelle phase LDH. Ainsi, plusieurs auteurs ont testé, en utilisant cette propriété des LDH à se régénérer par réhydratation après calcination, l'action décolorante de ces matrices et ont révélé une grande efficacité de décoloration des eaux (NI *et al.*, 2007; AUXILIO *et al.*, 2009; DOS SANTOS *et al.*, 2013; DARMOGRAI *et al.*, 2015).

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination de la couleur des solutions aqueuses de rouge de chlorophénol par adsorption sur une hydrotalcite Mg-Al-CO₃ et par son produit de calcination. Au cours de cette étude, nous avons mené des essais d'adsorption afin de déterminer les conditions optimales de rétention du rouge de chlorophénol sur ces solides : les influences du pH, de la concentration de l'adsorbant, de la concentration en rouge de chlorophénol de la solution et d'ions compétiteurs tels que chlorure et carbonate.

2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

2.1 Synthèse des matériaux

Les produits chimiques utilisés sont des réactifs Sigma-Aldrich de qualité RP ($Mg(NO_3)_2$, 6H₂O, 99 %; $Al(NO_3)_3$, 9H₂O, 98,5 %; Na_2CO_3 , 10H₂O, 99,5 % et NaOH, 98 %). La préparation de l'hydrotalcite [Mg-Al-CO₃] a été réalisée selon la méthode de co-précipitation à pH constant (REICHLE,

1986). Une solution de 0,2 mole de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$ et 0,1 mole de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $9\text{H}_2\text{O}$ dans 140 mL d'eau distillée est ajoutée goutte à goutte et sous forte agitation à 200 mL de solution aqueuse contenant 0,7 mole de NaOH et 0,18 mole de Na_2CO_3 , $10\text{H}_2\text{O}$. La suspension obtenue, dont le pH est ajusté à la valeur de 10 par addition de HNO_3 (30 %), est laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Après 20 h de mûrissement à 65 °C, la suspension est filtrée et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Le matériau obtenu, noté HT, est séché à 105 °C pendant 18 h, ensuite broyé et tamisé à 0,1 mm.

Le matériau HT a été calciné à 550 °C avec une montée de température de 60 °C·h⁻¹, suivie d'un plateau de 2 h à cette température. Le solide obtenu est noté HTC. Cette calcination lente permet d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée (CARLINO, 1997).

2.2 Techniques de caractérisation

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8- Advance (raie K_α du cuivre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 20 mA) dans le laboratoire AGEs (Université de Liège, Belgique). Les spectres IR ont été enregistrés dans le domaine 4 000-400 cm⁻¹ sur un spectromètre Jasco FT/IR-4200 type A à résolution 4 cm⁻¹. Les solides sont dispersés dans de la poudre de KBr avant analyse.

2.3 Adsorption du rouge de chlorophénol sur les matériaux HT et HTC

Le colorant testé est connu sous le nom commercial rouge de chlorophénol (Chlorophenol red, sodium salt [3',3"-dichlorophenolsulfonephthalein, sodium salt $\approx \text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{SNa}$]). Il se présente sous forme de cristaux rougeâtres. Le réactif, de masse moléculaire 445,26 g·mol⁻¹ et de pureté 70 %, nous a été fourni par le groupe Sigma-Aldrich (EC N° 123333-64-2). L'étude de son spectre visible à des longueurs d'onde comprises entre 500 et 700 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible type JENWAY 6305 muni d'une cuve de 1 cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{max}), elle est de l'ordre de 571 nm. L'effet de la variation du pH sur la valeur de λ_{max} et sur les variations du coefficient d'extinction moléculaire du réactif a été examiné à des valeurs de pH (7 < pH < 10). Les résultats montrent que le pH n'a pas d'influence sur l'absorbance du colorant. Dans un domaine compris entre 0 et 5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en colorant, en accord avec la Loi de BEER-LAMBERT, la densité optique mesurée est linéairement proportionnelle à la concentration du colorant.

L'équation de la courbe d'étalonnage est la suivante, avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$ (Équation 1) :

$$\text{DO} = (697C + 26)10^{-4} \quad (1)$$

où C représente la concentration en colorant.

Toutes les expériences d'adsorption ont été effectuées à la température ambiante (15-20 °C) et à pH en début d'expérience ajusté à 7 avec une solution décimale de soude. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois dans des conditions identiques. La détermination de la cinétique d'adsorption du colorant sur les matériaux HT et HTC a été réalisée sur une série de suspensions de 30 mg de matériau dans 50 mL de solution aqueuse du colorant à concentration initiale 0,015, 0,15 et 0,3 mmol·L⁻¹, pour des temps de contact allant de 10 à 180 min. Les deux premières concentrations sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans les rejets industriels (LAZARIDIS *et al.*, 2003). L'agitation, à la température ambiante (18-20 °C), est assurée par un agitateur rotatif. A la fin du temps imparti, chaque suspension est centrifugée. La concentration résiduelle en colorant a été déterminée par spectrophotométrie moléculaire. La quantité de rouge chlorophénol adsorbée sur les substrats (Q , en mmol·g⁻¹) s'obtient à partir de la différence entre les concentrations initiales et les concentrations aux temps t .

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme des valeurs de 7 à 10 sur des suspensions de 30 mg de solide dans 50 mL de solution de rouge de chlorophénol à 0,015 et 0,3 mmol·L⁻¹. Le pH des solutions du colorant est ajusté à la valeur désirée avec une solution décimale de soude et les suspensions obtenues sont agitées durant 1 h. Les solides sont séparés par centrifugation et les concentrations en colorant dans le surnageant sont mesurées.

L'effet du rapport solide/solution (R) a été examiné sur une série de solutions aqueuses de 50 mL de colorant à 0,3 mmol·L⁻¹ avec une masse d'hydrotalcite calcinée (HTC) qui varie de 10 à 50 mg.

Les isothermes d'adsorption, en présence ou non des ions carbonate ou chlorure, ont été établies en utilisant des suspensions de 10 mg de solide dans 50 mL de solutions à teneurs croissantes en rouge de chlorophénol (0,015 à 1,5 mmol·L⁻¹). La compétition des ions carbonate ou chlorure, ions fréquemment rencontrés dans les eaux usées de l'industrie textile (RANGANATHAN *et al.*, 2007; ELLOUZE *et al.*, 2012), avec le colorant a été estimée sur HTC pour une concentration en carbonate ou en chlorure de sodium de 20 mmol·L⁻¹. Les suspensions sont agitées durant 1 h puis centrifugées. Dans le surnageant on note la concentration totale d'équilibre (C) en colorant.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractérisation structurale

Le diffractogramme de RX du matériau HT (Figure 1a), semble bien résolu : l'ensemble des raies (00l) caractéristiques de l'hydrotalcite sont observées. La phase LDH(CO₃) synthétisée se caractérise par un bon état de cristallinité. Le matériau HT obtenu correspond aux composés de type hydrotalcite en accord avec les données de la littérature (DE ROY *et al.*, 1992; DOS SANTOS *et al.*, 2013).

Le diffractogramme de RX de l'échantillon calciné (Figure 1b) montre la disparition des raies de diffraction de la phase lamellaire, et seule une raie (200) appartenant à la phase MgO est observée. À cette température de calcination, les oxydes d'aluminium sont à l'état amorphe et non détectables (DE ROY *et al.*, 1992).

Le spectre infrarouge du matériau HT (Figure 2a) est comparable à ceux présentés dans la littérature (DE ROY *et al.*, 1992; EXTREMERA *et al.*, 2012; GUO *et al.*, 2013). On y observe :

- deux bandes d'absorption (3 461 et à 1 633 cm⁻¹) attribuées respectivement, aux vibrations de valence et de déformation des molécules d'eau intercalées et adsorbées;
- deux bandes d'absorption (1 361 et 669 cm⁻¹) attribuables aux ions carbonate interfoliaires;
- trois bandes (783, 549 et 427 cm⁻¹) correspondant à des vibrations caractéristiques des liaisons Mg-O et Al-O.

Le spectre infrarouge du matériau calciné HTC (Figure 2b) montre la diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques des molécules d'eau. En outre, on observe que la bande située à 1 361 cm⁻¹ est encore détectable. Néanmoins, la faible intensité de cette bande, comparée à celle observée pour le matériau de départ, suggère que des ions carbonate sont adsorbés à la surface des grains du matériau calciné. La présence de ces derniers serait due à une contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique. Des observations analogues ont été rapportées par d'autres auteurs (DOS SANTOS *et al.*, 2013; GUO *et al.*, 2013).

3.2 Adsorption du rouge de chlorophénol

3.2.1 Cinétique

Les tracés des quantités de rouge de chlorophénol adsorbées sur les matériaux HT et HTC en fonction du temps de contact sont présentés sur la figure 3. Nous notons tout d'abord que la capacité de rétention du matériau HTC est supérieure à celle du matériau HT. En effet, les rendements enregistrés en matière

d'élimination du rouge de chlorophénol par adsorption sur HTC, pour des concentrations 0,015, 0,15 et 0,3 mmol·L⁻¹, sont de 100 %, 99 % et 98 % respectivement. En ce qui concerne ceux obtenus sur HT, ils sont respectivement de l'ordre de 29 %, 48 % et 54 %. Ceci peut s'expliquer d'une part par le déplacement des anions carbonate des LDH qui est connu pour être très difficile, notamment en raison de la faible taille de l'anion carbonate par rapport à sa charge (DE ROY *et al.*, 1992), et d'autre part, par la présence dans la solution des espèces alcalines provenant essentiellement de la dissolution du CO₂ atmosphérique, ce qui défavorise la réaction d'échange des anions carbonate intercalés par des anions du colorant. Ce résultat va dans le même sens que ceux des travaux effectués par d'autres auteurs (ZHU *et al.*, 2005; GUO *et al.*, 2013) lesquels ont rapporté l'échange non fructueux des anions carbonate de l'espace interfeuille des LDH par des anions du colorant bleu brillant R et du colorant acide marron 14.

Il ressort également de la figure 3 que l'adsorption sur les matériaux étudiés est relativement rapide. En effet, l'équilibre est atteint en moins de 60 min de contact. Ce résultat a été confirmé par de nombreuses expériences (ZHU *et al.*, 2005; EXTREMERA *et al.*, 2012; GUO *et al.*, 2013). Dans notre cas, le fait que les expériences sont effectuées au contact de l'air soulève la question d'un possible déplacement du colorant retenu par les ions carbonate (la présence de ces derniers serait due à une contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique). C'est pourquoi nous avons prolongé les expériences pendant 180 min bien que le temps d'équilibre soit inférieur à 60 min. L'équilibre se manifestait par une constance de la concentration résiduelle en rouge de chlorophénol.

Enfin, on note que l'adsorption est plus rapide à son début qu'à sa fin; phénomène dû probablement à la résistance au transfert de matière à l'intérieur des grains de solide. Le temps d'équilibre varie également avec la concentration initiale en colorant.

L'application du modèle du pseudo second ordre (Équation 2) (LAZARIDIS *et al.*, 2003) à l'ensemble des points expérimentaux indique que les cinétiques d'adsorption sont correctement décrites par ce modèle, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 (Figure 4).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2)$$

où Q_e et Q_t (mmol·g⁻¹) représentent les quantités adsorbées du colorant par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t ; k_2 (g·mmol⁻¹·min⁻¹), la constante de vitesse apparente du second ordre et t (min), le temps de contact.

Figure 1. Diffractogrammes de rayons X des hydrotalcites de a) synthèse HT, b) calcinée HTC. *X-ray diffractograms of the a) synthetic hydrotalcites HT, b) calcined HTC.*

Figure 2. Spectres IR de a) HT, b) HTC, c) HTC après adsorption du rouge de chlorophénol, d) rouge de chlorophénol. *Infrared spectra of a) HT, b) HTC, c) HTC after adsorption of chlorophenol red, d) chlorophenol red.*

Figure 3. Cinétique de fixation du rouge de chlorophénol sur les matériaux HT et HTC. *Fixation kinetics of chlorophenol red on HT and HTC materials.*

Figure 4. Courbes pour les constantes de vitesse de l'adsorption du colorant sur HTC. *Curves for the rate constants for adsorption of the dye on HTC.*

Ces résultats corroborent plusieurs études (ZHU *et al.*, 2005; EXTREMERA *et al.*, 2012), qui ont trouvé que les cinétiques d'adsorption du bleu brillant R et de l'orange acide 10 sur des hydrotalcites calcinées obéissent au pseudo-second ordre. Ces résultats ont permis aussi de déduire les constantes de vitesse apparente k_2 du matériau HTC pour les concentrations initiales choisies. Les constantes de vitesse déduites sont égales à 330,94, 5,25 et 1,63 g·mmol⁻¹·min⁻¹ pour le matériau calciné pour les concentrations 0,015, 0,15 et 0,3 mmol·L⁻¹ respectivement.

3.2.2 Influence du pH

La figure 5 montre l'effet du pH initial de la solution sur l'adsorption des ions provenant du rouge chlorophénol. Nous remarquons que le pH dans la gamme pH 7 à pH 10 n'a pas d'effet significatif sur les quantités adsorbées du colorant. Notons aussi que les pH des solutions d'équilibre sont toujours supérieurs aux pH des solutions initiales et que ces valeurs varient entre 10 et 11 (Figure 5). De tels effets ont été rapportés par d'autres auteurs (DOS SANTOS *et al.*, 2013; GUO *et al.*, 2013), et pourraient être justifiés par le fait que les matériaux HTC, au cours du processus de réhydratation, libèrent des ions OH⁻ (KAMEDA *et al.*, 2003). Il en résulte une augmentation du pH de la solution.

3.2.3 L'effet du rapport solide/solution

D'après les résultats obtenus (Figure 6), nous constatons que l'adsorption du colorant sur le matériau HTC est affectée par

une variation du rapport solide/solution (R). En effet, pour une diminution de R de 1 à 0,2 g·L⁻¹, l'adsorption est multipliée par un facteur 3,44. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par d'autres auteurs (LAZARIDIS *et al.*, 2003; ZHU *et al.*, 2005), et communément interprétés par le fait que lorsque la masse de l'adsorbant augmente, les cristallites tendent à s'agglomérer, ce qui engendre une diminution de la surface de contact.

3.2.4 Isotherme d'adsorption du rouge de chlorophénol

Les données d'adsorption sont traitées suivant l'équation linéarisée de Langmuir (Équation 3) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_o} + \frac{1}{Q_o b} \quad (3)$$

où C_e (mmol·L⁻¹), représente la concentration en colorant à l'équilibre dans la solution, Q_e (mmol·g⁻¹), la quantité de rouge chlorophénol adsorbée sur HTC à l'équilibre, Q_o (mmol·g⁻¹), la capacité maximum d'adsorption et b , une constante fonction de l'énergie d'adsorption.

Les courbes C_e/Q_e en fonction de C_e (Figure 7), en présence ou non des ions chlorure et carbonate, sont des droites avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Les isothermes d'adsorption du rouge chlorophénol par le matériau étudié sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. L'exploitation des équations des droites de Langmuir permet de calculer les paramètres Q_o et b (Tableau 1). Le matériau HTC,

Figure 5. Influence du pH (initial) sur l'adsorption du rouge de chlorophénol par HTC.
Influence of pH (initial) on the adsorption of chlorophenol red by HTC.

Figure 6. Effet du rapport solide/solution (R) sur l'adsorption du rouge de chlorophénol.
Effect of ratio solid/solution (R) on chlorophenol red adsorption.

Figure 7. Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du colorant.
Langmuir isotherm linear transformations for the adsorption of dye.

Tableau 1. Constantes de Langmuir pour le matériau HTC.
Table 1. Langmuir constants for the HTC material.

Paramètres de Langmuir ($0,015 \leq C_o \leq 1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$)								
Colorant seul			En présence de NaCl			En présence de Na_2CO_3		
Q_o (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	r	Q_o (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	r	Q_o (mmol.g ⁻¹)	b (L.mmol ⁻¹)	r
1,70	35,13	0,99	1,63	16,11	0,99	0,98	4,77	0,99

en absence d'anions compétiteurs, a une capacité de rétention Q_o de 1,70 mmol.g⁻¹, valeur inférieure à la capacité d'échange anionique moyenne d'une hydrotalcite (3,5 mmol.g⁻¹) (HOURI *et al.*, 1999). Ceci indique pour nos conditions expérimentales que les phénomènes d'échange entre les feuillets sont peu ou pas responsables de la rétention du colorant. Ceci pourrait être attribué à l'effet compétitif des ions carbonate, étant donné que l'opération est effectuée à l'air libre. Ceci suggère que les anions du colorant se fixent principalement par adsorption électrostatique sur des sites provenant des groupements situés sur les bords des feuillets (MgOH, AlOH). Ce résultat rejoint l'observation faite précédemment par NI *et al.* (2007) pour l'adsorption du méthyle orange sur une hydrotalcite calcinée.

Il apparaît également, à travers les résultats du tableau 1, qu'il n'y a que peu d'influence des chlorures sur l'adsorption du rouge de chlorophénol par le matériau HTC (Tableau 1), leur présence entraînant une légère diminution de l'adsorption du colorant. En revanche, le rendement d'élimination du colorant

est affecté par la présence d'ions carbonate, qui perturbent le traitement en occupant directement les sites d'adsorption. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la compétition entre les anions présents dans la solution et le colorant vis-à-vis des sites actifs de l'adsorbant. Dans le domaine des pH basiques, la concentration des ions carbonate augmente aux dépens des ions bicarbonate. Ces ions étant de valence plus élevée, leur effet compétitif vis-à-vis des sites d'adsorption est plus prononcé.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus après réhydratation du matériau HTC (Figures 8a et 8b), en présence des ions carbonate ou du rouge de chlorophénol respectivement, sont similaires : la raie de diffraction qui correspond à la distance interfoliaire de l'ordre de 7,7 Å, n'évolue pas. Ce résultat a été confirmé par de nombreux travaux (EXTREMERA *et al.*, 2012; DOS SANTOS *et al.*, 2013; GUO *et al.*, 2013). Par contre, la présence ou l'absence des molécules du colorant dans l'espace interfoliaire est difficilement vérifiable. D'après EXTREMERA *et al.* (2013), l'absence de modifications majeures n'exclut pas

Figure 8. Diffraction des rayons X des hydrotalcites calcinées HTC après a) traitement par les ions carbonate, b) adsorption du rouge de chlorophénol.

X-ray diffraction of HTC after a) treatment with carbonate ions, b) adsorption of chlorophenol red.

l'éventuelle présence de molécules du colorant dans l'espace interfoliaire et suggère que les molécules du colorant étudiées se placent parallèlement au feuillet.

Le spectre IR du matériau HTC après traitement par le rouge du chlorophénol (Figure 2c), présente une bande de vibration aux alentours de $1\,380\text{ cm}^{-1}$, attribuée à des ions carbonate intercalés. L'espace interfoliaire est occupé majoritairement par les ions carbonate et les molécules d'eau. Ce résultat est en accord avec celui révélé précédemment par diffraction des rayons X.

Entre $1\,600$ et 400 cm^{-1} , 7 bandes sont observées :

- une bande à $1\,590\text{ cm}^{-1}$, liée à la présence des liaisons (C=C) dans le cycle aromatique (SAEHR *et al.*, 1978; KUMAR *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2012);
- trois bandes ($1\,040$, $1\,228$ et $1\,180\text{ cm}^{-1}$) attribuées à la vibration d'élongation du groupement sulfonate (YANG *et al.*, 2015);
- une bande à $1\,125\text{ cm}^{-1}$, caractérisant les liaisons (C-H) dans le cycle aromatique (KUMAR *et al.*, 2010);
- deux bandes (840 et 690 cm^{-1}) attribuées à des vibrations d'élongation de la liaison (C-Cl) dans le cycle aromatique (KUMAR *et al.*, 2010).

La présence de ces bandes confirme que certains anions du colorant sont adsorbés à la surface des particules du solide HTC.

4. CONCLUSION

Le matériau Mg-Al-CO_3 a été élaboré par une méthode de coprécipitation à pH constant et selon un rapport $\text{Mg/Al} = 2$. Les études par diffraction des rayons X et spectroscopie FTIR ont permis de montrer que (1) le matériau obtenu correspond aux composés de type hydrotalcite avec une bonne cristallinité; (2) le mécanisme de rétention du rouge chlorophénol sur l'hydrotalcite calcinée s'effectue par un processus d'adsorption électrostatique sur des sites provenant des groupements situés sur les bords des feuillets.

L'étude des phénomènes physico-chimiques qui régissent les interactions entre une phase Mg-Al-CO_3 calcinée vis-à-vis du rouge de chlorophénol révèle que l'hydrotalcite calcinée pourrait être un bon candidat pour le piégeage de ce colorant. La capacité d'adsorption de l'hydrotalcite calcinée est d'environ $1,7\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ pour des solutions de $0,015$ à $1,5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de rouge de chlorophénol.

Des tests de désorption du colorant considéré en présence d'anions carbonate permettraient de valoriser davantage les propriétés des hydrotalcites calcinées dans le traitement des eaux polluées. Le recyclage par restitution et calcination-reconstruction devrait favoriser l'accumulation des composés toxiques.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AUXILIO A.R., P.C. ANDREWS, P.C. JUNK et L. SPICCIA (2009). The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg-Al layered double hydroxides. *Dyes Pigments*, 81, 103-112.
- BASCIALLA G. et A.E. REGAZZONI (2008). Immobilization of anionic dyes by intercalation into hydrotalcite. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 328, 34-39.
- BAYLOR S.M. et S. HOLLINGWORTH (1990). Absorbance signals from resting frog skeletal muscle fibers injected with the pH indicator dye, phenol red. *J. Gen. Physiol.*, 96, 449-71.
- BEGUM R.A., M.W. ZAMAN, A.T.M.A.I. MONDOL, M.S. ISLAM et K.M.F. HOSSAIN (2011). Effects of textile industrial waste water and uptake of nutrients on the yield of rice. *Bangladesh J. Agril. Res.*, 36, 319-331.

- BEN MANSOUR H., O. BOUGHZALA, D. DRIDI, D. BARILLIER, L.CHEKIR-GHEDIRA et R. MOSRATI (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *J. Water Sci.*, 24 (3), 209-238.
- CARLINO S. (1997). The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of the different methods. *Solid State Ionics*, 98, 73-84.
- DARMOGRAI G., B. PRELOT, G. LAYRAC, D. TICHIT, G. MARTIN-GASSIN, F. SALLES et J. ZAJAC (2015). Study of adsorption and intercalation of orange-type dyes into Mg-Al layered double hydroxide. *J. Phys. Chem. C*, 119 (41), 23388-23397.
- DE ROY A., C. FORANO, K. EL MALKI et J.P. BESSE (1992). Anionic clays: Trends in pillaring chemistry. Dans : *Synthesis of Microporous Materials*. OCCCELLI M.L. et H.E. ROBSON (Éditeurs), Volume 2, Van Nostrand Reinhold, New-York, Etats-Unis, Chap. 7, pp. 108-169.
- DOS SANTOS R.M.M., R.G.L. GONÇALVES, V.R.L. CONSTANTINO, L.M. DA COSTA, L.H.M. DA SILVA, J. TRONTO, et F.G. PINTO (2013). Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, 80-81, 189-195.
- ELLOUZE E., N. TAHRI et R. BEN AMAR (2012). Enhancement of textile wastewater treatment process using Nanofiltration. *Desalination*, 286, 16-23.
- EXTREMERA R., I. PAVLOVIC, M.R. PEREZ et C. BARRIGA (2012). Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. *Chem. Eng. J.*, 213, 392-400.
- GAO B., L. LIU, J. LIU et F. YANG (2013). Photocatalytic degradation of 2,4,6-tribromophenol over Fe-doped $ZnIn_2S_4$: Stable activity and enhanced debromination. *Appl. Catal. B-Environ.*, 129, 89-97.
- GUILLARD C., H. LACHHEB, A. HOUAS, M. KSIBI, E. ELALOUI et J.M. HERRMANN (2003). Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 . *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 158, 27-36.
- GUMEL S.M., M.T. USMAN et A. ADO (2015). Colouration industry wastewater treatments in Nigeria - Hazard and treatment. *Int. J. Chem. Biomol.*, 1, 27-33.
- GUO Y., Z. ZHU, Y. QIU et J. ZHAO (2013). Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chem. Eng. J.*, 219, 69-77.
- HO Y.S. et G. MCKAY (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, 70, 115-124.
- HOURI B., A. LEGROURI, A. BARROUG, C. FORANO et J.P. BESSE (1999). Removal of chromate ions from water by anionic clays. *J. Chim. Phys.*, 96, 455-463.
- KAMEDA T., F. YABUUCHI, T. YOSHIOKA, M. UCHIDA et A. OKUWAKI (2003). New method of treating dilutes mineral acids using magnesium-aluminium oxide. *Water Res.*, 37 (7), 1545-1550.
- KHAN T.A. et M. NAZIR (2015). Enhanced adsorptive removal of a model acid dye bromothymol blue from aqueous solution using magnetic chitosan-bamboo sawdust composite: Batch and column studies. *Environ. Prog Sustain. Energy*, 34, 1444-1454.
- KUMAR V., Y. PANIKAR, M.A. PALAFOX, J.K., VATS, I. KOSTOVA, K. LANG et V.K. RASTOGI (2010). Ab-initio calculations, FT-IR and FT-Raman spectra of 2-chloro-6-methyl benzonitrile. *Indian J. Pure App. Phys.*, 48, 85-94.
- LAZARIDIS N.K., T.D. KARAPANTSIOS et D. GEORGANTAS (2003). Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption. *Water Res.*, 37, 3023-3033.
- LIU Y., J. WANG, Y. ZHENG et A. WANG (2012). Adsorption of methylene blue by kapok fiber treated by sodium chlorite optimized with response surface methodology. *Chem. Eng. J.*, 184 248-255.
- MITTAL A., D. KAUR, A. MALVIYA, J. MITTAL et V.K. GUPTA (2009). Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.*, 337, 345-354.
- NI Z.M., S.J. XIA, L.G. WANG, F.F. XING et G.X. PAN (2007). Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies. *J. Colloid Interface Sci.*, 316, 284-291.

- RANGANATHAN K., K. KARUNAGARAN et D.C. SHARMA (2007). Recycling of wastewaters of textile dyeing industries using advanced treatment technology and cost analysis - Case studies. *Resour. Conserv. Recy.*, 50, 306-318.
- REICHLER W.T. (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 22, 135-142.
- SAEHR D., R. LE DRED et D. HOFFNER (1978). Contribution à l'étude des interactions vermiculite-colorants cationiques. *Clay Min.*, 13, 411-425.
- YANG S., L. WANG, X. ZHANG, W. YANG et G. SONG (2015). Enhanced adsorption of Congo red dye by functionalized carbon nanotube/mixed metal oxides nanocomposites derived from layered double hydroxide precursor. *Chem. Eng. J.*, 275, 315-321.
- YOU L., Z. WU, T. KIM et K. LEE (2006). Kinetics and thermodynamics of bromophenol blue adsorption by a mesoporous hybrid gel derived from tetraethoxysilane and bis(trimethoxysilyl) hexane. *J. Colloid Inter. Sci.*, 300, 526-535.
- ZHU, M.X., Y.P. LI, M. XIE et H.Z. XIN (2005). Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: A case study. *J. Hazard. Mater.*, B120, 163-171.