



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt



Institut de Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : **Industries pétrochimiques**

Spécialité : **Génie de Raffinage**

Présenté par : **HADDADI Mabrouk**

FRIKECHE Elhadja

Thème

***Synthèse, caractérisation et propriétés d'une argile
anionique type HDL***

Soutenu le, ...

Devant le Jury :

| | | | |
|----------------------|-----------|--------|---------------|
| Mr. CHELLALI Rachide | Président | M.C.B. | CU-Tissemsilt |
| Mr. AISSAT Miloud | Encadreur | M.A.A. | CU-Tissemsilt |
| Mr. HAID Slimane | Examineur | M.C.B | CU-Tissemsilt |
| Mr. LADEG Sofiane | Examineur | M.C.B | CU-Tissemsilt |

Année universitaire : 2019-2020

Remerciement

Merci à « ALLAH », et nul remerciement ne Lui sera suffisant, pour nous avoir éclairé le droit chemin, et pour tous ses bienfaits apparents et cachés.

Je remercie Mr M. AISSAT pour son encadrement, ses conseils et ses directives qui m'ont permis de mener à bien mon travail.

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner et juger ce travail.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé, je cite spécialement ma famille, mes amis A. M'hammedi w. Hermouche pour l'encouragement durant la période d'étude.

Que soient remerciés tous mes enseignants durant toutes mes années d'étude.

La liste serait encore longue et devant l'évidence d'un oubli, je remercie tous ceux qui ont contribué techniquement ou moralement à l'avancement de ce travail.

Merci

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus difficiles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci infiniment mes parents.

À mes frère Abdallah et Abderrahmane...etc.

À tout la famille HADDADI.

À celui qui a partagé ce travail avec moi mon amie et Binôme Elhadja.

À mes meilleurs amis et toute la promotion de Génie de raffinage 2020.

Merci à tous

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus difficiles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et m'a soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci infiniment mes parents.

A mon frère et ma soeur.

A toute la famille FRIKECHE.

A celle qui a partagé ce travail avec moi mon ami et Binôme Mabrouk.

A mes meilleurs amis et toute la promotion de Génie de raffinage 2020.

Merci à tous

Elhadja

Sommaire

Remerciement

Dédicaces

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 02

Chapitre I Les argiles

I - Introduction 04

I.1- Histoire 04

I.2 - Définition 05

I.3 - La structure des argiles 06

 I.3.1 -Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III} 07

 I.3.2 -L'espace inter feuillet 07

I.4 - Différentes méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires .. 08

 I.4.1 - Les voies directe 08

 I.4.1.1 - Coprecipitation directe 08

 I.4.1.1.1 - Construction de la charpente hydroxylée 09

 I.4.1.1.2 –Cristallisation 09

 I.4.2- Les voies indirectes 09

 I.4.2.1- Echange anionique 09

 I.4.2.2 - Calcination – Reconstruction 10

I.5- Les propriétés 10

 I.5.1 - Capacité d'échange anionique (CEA) 10

 I.5.2 - Surface spécifique (sap) 11

I.6 - Méthodes usuelles de caractérisation des HDLs 11

 I.6.1- Diffraction des rayons RX 11

 I.6.2.- Spectroscopie Infrarouge 11

I.7 - Les différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires 11

Chapitre II Les phénomènes d'adsorption

| | |
|---|----|
| II - INTRODUCTION | 13 |
| II.1 - Historique | 13 |
| II .2 - Définition de l'adsorption | 13 |
| II.3 - Différents types d'adsorption | 14 |
| II.3.1 - L'adsorption physique (physisorption) | 14 |
| II.3.2 - L'adsorption chimique (chimisorption) | 14 |
| II.4 - Aperçu sur le mécanisme d'adsorption | 15 |
| II.5- Equilibre d'adsorption | 15 |
| II.6- Classification des isothermes d'adsorption | 16 |
| II.7- Les modèles d'adsorption | 17 |
| II.7.1 - Isotherme d'adsorption de LANGMUIR | 17 |
| II.7.2 - Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH | 18 |
| II.8 - Capacité d'adsorption..... | 20 |
| II.9 - Facteurs influençant le processus d'adsorption | 20 |
| II.9.1- Surface spécifique | 20 |
| II.9.2- Nature de l'adsorbant | 20 |
| II.9.3- La nature de l'adsorbat | 20 |
| II.9.4- PH | 21 |
| II.9.5- Influence de la température | 21 |
| II. 10 - Cinétique d'adsorption | 21 |
| II.10.1- La gergren Pseudo premier ordre(modèle) | 21 |
| II.10.2- Pseudo-second ordre | 21 |
| II .11- Etude thermodynamique | 22 |

Chapitre III Les colorants

| | |
|---|----|
| III-1. Introduction..... | 25 |
| III-2. Nature des colorants..... | 25 |
| III-2-1. Définition..... | 25 |
| III-2-1-1. Les colorants naturels | 26 |
| III-2-1-2. Les colorants synthétiques | 26 |
| III-3. Classification des colorants | 26 |

| | |
|---|----|
| III-3-1. Classification chimique | 26 |
| III-3-2. Classifications selon leurs applications | 27 |
| III-3-2-1. Les colorants solubles dans l'eau | 27 |
| III-3-2-2. Les colorants insolubles dans l'eau | 31 |
| III-4. Les colorants et l'environnement | 32 |
| III-5. Elimination des colorants | 33 |

Chapitre IV Synthèse d'HDL

| | |
|---|----|
| IV - Introduction | 36 |
| IV.1 - Mode opératoire | 36 |
| IV. 2- Dispositif expérimental | 36 |
| IV.3 - calcination | 37 |
| IV .4 - Caractérisation des HDL synthétisés | 38 |
| IV.4.1 - Caractérisation par diffraction des rayons X « DRX » | 38 |
| IV.4.1.1- Caractérisation des produits carbonatés | 38 |
| IV.4.1.1.1- Echantillons calcinés | 39 |
| IV.4.1.1.2- Spectroscopie IR | 40 |
| IV.4.1.2- Caractérisations des phases [Cu-Al-CO ₃], et [(Cu-Al-c) | 40 |
| IV.4.2.1.1- Le carmin d'indigo | 42 |
| IV.4.2.1.2- Préparation de solution | 42 |
| IV.4.2.1.3- Préparation de la solution mère du colorant | 42 |
| IV.4.2.1.4- Technique d'analyse :..... | 42 |
| IV.4.2.1.5- Principe de la spectrophotométrie UV/visible | 42 |
| IV.4.2.1.6- Traçage des courbes d'étalonnage | 43 |
| IV.4.2.1.7- L'étude cinétique | 43 |
| IV.4.2.1.8- Test d'adsorption avec le colorant CI..... | 43 |
| IV.4.2.1.9- Influence du pH sur la fixation du colorant | 44 |
| IV.5- Etude cinétique de l'adsorption du CI | 45 |
| IV.5.1- Concentrations résiduelles (C _e) et quantités adsorbées (q _e =X/m) | 45 |
| IV.5.2- Les modèles cinétiques (ordre des réactions) | 48 |
| IV.5.2.1- Réaction du 1 ^{er} ordre | 48 |
| IV.5.2.2- Réaction du 2 ^{ème} ordre | 49 |

| | |
|---|-----------|
| IV.5.3- Discussions des résultats | 51 |
| IV.5.4- Les Isothermes d'adsorption | 51 |
| IV.5.5- Modèles d'adsorption | 52 |
| IV.5.5.1- Modèle de Langmuir | 52 |
| IV.5.5.2- Modèle de Freundlich | 53 |
| Conclusion générale | 56 |
| Référence bibliographique | 59 |

Liste des figures

| | | |
|--------------------------|---|----|
| Figure I.1 | Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite d'après A. de Roy et coll. | 06 |
| Figure I.2 | Répartition des ions dans les feuillets de HDL. | 07 |
| Figure I.3 | Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes | 09 |
| Figure. II. 1 | Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux | 15 |
| Figure. II. 2 | Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al | 16 |
| Fig. II.3 | Evaluation graphique des constantes de modèle de Langmuir | 18 |
| Fig. II.4 | Allure de la courbe d'adsorption d'isotherme de Langmuir | 18 |
| Fig.II.5 | Evaluation graphique des constantes D'adsorption modèle de Freundlich. | 19 |
| Fig.II.6 | Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich ($1/n < 1$) | 19 |
| Fig.II.7 | Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich ($1/n > 1$). | 19 |
| FigureIII-1 | Structure développée du Benz purpurine 4,3 | 28 |
| Figure III-2 | Formule développée de l'alizarine avec mordantage. | 29 |
| Figure III-3 | Processus d'application d'un colorant réactif | 30 |
| Figure.III.4- (a) | Structure de colorant a complexe métallifère 1 /1. | 30 |
| Figure. III.4-(b) | Structure de colorant a complexe métallifère 1 /2. | 30 |
| Figure.III.5 | Structure de colorant de cuve 'Indigo' | 31 |
| Figure. IV .1 | dispositif expérimental de synthèse | 37 |
| Fig. IV.1 | Diffractogramme RX des solides non calcinés ; CuAl-CO ₃ , phase Hydrotalcite | 39 |
| Figure IV.2 | Diffractogrammes de RX des solides calcinés ; Cu Al *phase hydrotalcite, et Cu Al-C | 40 |
| Figure IV.3 | Spectres Infra-rouge de l'échantillon non calcinés ; Cu Al, | 41 |
| Figure IV.4 | Spectres Infra-rouge de l'échantillons calciné Cu Al | 41 |
| Figure IV-5 | Rendements en fonction de la masse de [Cu-Al-CO ₃], sur la fixation du « CI ». | 43 |
| Figure IV-6 | Influence de la masse de [Cu-Al-c], sur la fixation du « CI ». | 44 |
| Figure IV.7 | Effet du pH initial sur la fixation du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-C]. | 45 |
| Figure IV-8 | Taux d'élimination du Carmin Indigo avec le matériau [Cu-Al-CO ₃]. | 46 |
| Figure IV-9 | Taux d'élimination du Carmin Indigo avec le matériau [Cu-Al-c] | 47 |
| Figure :IV.10 | Réaction de 1er ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-CO ₃]. | 49 |
| Figure.IV.11 | Réaction de 1er ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-c]. | 49 |
| Figure.IV.12 | Réaction de 2 ^{ème} ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Cu-Al-500]. | 50 |
| Figure.IV.13 | Réaction de 2 ^{ème} ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Cu-Al-c]. | 50 |
| Figure.IV.14 | Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-c]. | 52 |
| Figure.IV.15 | Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-CO ₃] | 52 |
| Figure.IV.16 | Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-CO ₃]. | 53 |
| Figure.IV.17 | Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-c]. | 53 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----------------------|--|----|
| Tableau II.1: | Principales différences entre la physisorption et la chimisorption | 14 |
| Tableau III-1. | Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles. | 33 |
| Tableau IV-1. | Temps optimaux de fixation du CI sur [Cu-Al-CO ₃], et [Cu-Al-c]. | 47 |
| Tableau IV.2 | Constantes de vitesse d'adsorption du colorant CI sur [Cu-Al-CO ₃] et [Cu-Al-c]. | 51 |
| Tableau IV.3 | Constantes de Langmuir et de Freundlich pour le colorant CI adsorbé sur : [Cu-Al-CO ₃] et [Cu-Al-c]. | 54 |

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

L'eau est l'élément essentiel pour l'équilibre du milieu naturel pour la terre, pour les êtres humains ; les animaux ; les plantes ...etc. c'est pour cette raison qu'il faut le protéger.

La pollution des eaux est un grand problème pour l'environnement ; comme définition la pollution des eaux est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée généralement par l'homme et ses activités.

Il y a plusieurs types de polluants telle que les produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénol, colorants ...) ou agricole (pesticides, engrais ...).

Dans notre travail on a choisi un colorant synthétique organique comme polluant ; il est un composé dans de nombreux secteurs industriels ; les rejets de l'industrie sont chargés en colorants ; donc le problème qui se pose c'est comment éliminer ce polluant.

à partir d'un matériau type hydroxyde double lamellaire on va essayer d'éliminer ce polluant ; les HDL_S sont des argiles anioniques synthétisées au laboratoire.

Dans ce travail les HDL_S ont été synthétisé par la méthode de coprecipitation. D'autre paramètre ont été étudiés tels que les caractéristiques, modes de préparation et les applications.

L'élimination du polluant a été faite par adsorption.

La structure en feuillets des HDL_S offre une grande surface spécifique pour l'adsorption du colorant sur les HDL_S synthétisés.

l'adsorption met en jeu d'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide) , dans ce travail nous allons donner quelques généralités sur ce phénomène pour mieux définir l'importance de ce processus , on aussi voir les deux types plus répondu d'adsorption ,les facteurs influençant l'adsorption , la modélisation de l'adsorption (isotherme de Langmuir et modèle de Freundlich) et on va expliquer la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption .

De ce qui suit il apparait que l'objectif principale de ce travail est l'élimination d'un colorant par une argile anionique synthétique par adsorption de déterminer les principaux points suivants :

- Déterminer l'influence de quelques paramètres tels que : le PH, la concentration initiale en colorant, la température et le temps de contact.
- Etablir et modéliser les isothermes (modèle pseudo 1^{er} et 2^{ème} ordre, modèle de Langmuir et modèle de Freundlich) d'adsorption du colorant.
- A la fin déterminer l'étude cinétique et les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

Chapitre I

Les argiles

I - Introduction :

Les argiles sont des matériaux les plus anciens utilisés par l'être humain. Riche en minéraux et très abondants dans la nature. Selon la structure d'argile on distingue deux types ; les argiles cationiques sont plus répandues dans l'environnement et les argiles anioniques sont les hydrotalcites synthétisés à partir des différents modes de préparation.

Aussi appelés les argiles anioniques ou bien les hydroxydes doubles lamellaires ; ces matériaux plus facile pour la synthèse, synthétisé la première fois par Feitkneht dans les années 1930, et développée parés par Miyata et Reichle, ils ont simplifié le travail sur ces matériaux, aujourd'hui les agiles sont applicable dans plusieurs domaines à l'industrie chimique pour leurs propriétés d'échange anionique et leur surface spécifique élevée. L'argile sous trouve sous différentes formes : déformable, transformable, adhérente, coulante, glissante, fixant et possédé ainsi de nombreuses capacités parmi lesquelles le transport, la capture, la libération de substances liquides, gazeuses, mais également solides, vivantes, et mortes.

Actuellement, les hydroxydes doubles lamellaires sont des matériaux très important pour l'industrie pour leur pouvoir d'adsorption élevée et ainsi une bonne élimination de polluants avec une efficacité élevée et à moindre cout.

I.1- Histoire :

Les matériaux type-hydrotalcites (ou hydroxydes doubles lamellaires, HDL) appartiennent à une classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Découverts en Suède au milieu du XIXème siècle, ils doivent leur nom au fait qu'une fois broyés ils ressemblent à du talc.

En 1915, E. Manassé (professeur de minéralogie à l'Université de Florence) proposa la première formule pour le composé hydrotalcites naturel. Cette formule $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure [1].

S'appuyant sur une étude réalisée en 1930 sur la base d'expérimentations de diffraction des rayons X, Amin off et Broomè, montrèrent l'existence de deux poly types d'hydrotalcite [2], le premier de Symétrie rhomboédrique (3R) appelé "Hydrotalcites", le second de symétrie hexagonale (2H) appelé "manasseite" en l'honneur de E. Manasse.

La synthèse de composés de type hydrotalcite fut réalisée, pour la première fois, en 1942 par Feitkneht [3].

Un temps assez long est écoulé entre la découverte des composés Hydrotalcites et la publication de leur structure. Ceci est dû à leur caractère non stœchiométrique et à la difficulté de former un monocristal adapté à des analyses de diffractions des rayons X. En effet, les derniers travaux publiés par Allman et Taylor travaux sur les Hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques. En 1975, Bröcker et Kaempfer [4], puis Miyata [5] en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation. Étaient essentiellement consacrés à la structure pyrolusite (pour laquelle des monocristaux étaient disponibles). Les Hydrotalcites ont été, quant à elles, étudiées bien plus tard.

Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés Hydrotalcites. En 1971, Miyata et coll. [6] publièrent les premiers travaux sur les Hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques. En 1975, Bröcker et Kaempfer [7], puis Miyata [8] en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation.

Maintenant, Les hydrotalcites sont applicables dans nombreux domaines.

I.2 - Définition :

Les hydroxydes doubles lamellaires sont appelés argiles anioniques ou hydrotalcites. Se sont des adsorbants efficaces dans élimination de variétés polluants anioniques. Elles présentent des propriétés d'échange anioniques, magnétiques et électrochimiques et physico-chimiques très importantes à cause de nombreuses recherches qui font ces dernières années l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs multiples applications [9]. Les HDLS ont une structure formée d'un empilement de feuillets analogues à la bruite. La charge positive induite par la présence simultanée de deux états d'oxydation bivalents (M^{+2}) comme Mg^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , etc. et trivalents (M^{+3}) comme Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} etc. est contrebalancée par des anions situés dans la partie inter lamellaire [10]. Dans cette partie nous allons présenter la structure, les principales propriétés physicochimiques des (HDLs) .

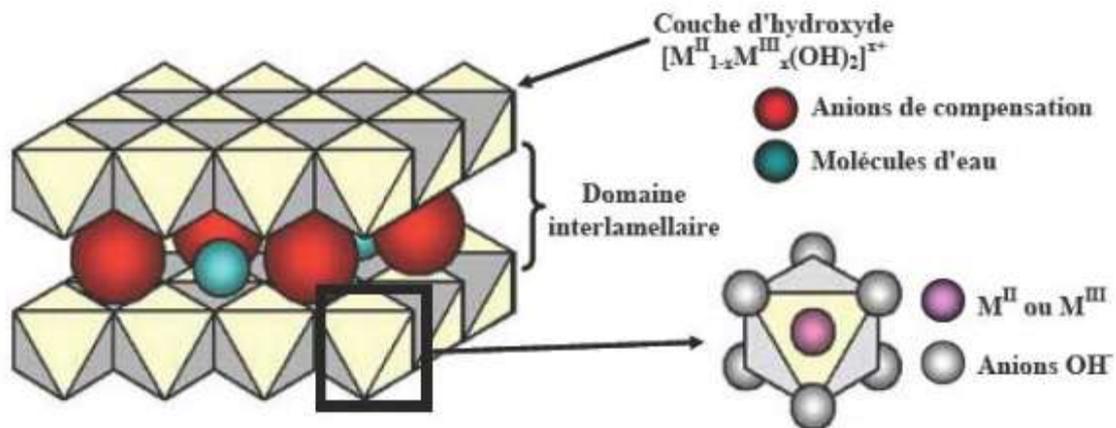


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite d'après A. de Roy et coll. (de

Parmi elles on distingue 2 types :

1. les argiles cationiques : les argiles qui sont trouvées dans l'environnement
2. les argiles anioniques : les argiles qui sont synthétisées dans laboratoire, elles représentent des caractéristiques et des applications tell que notre argile anionique Cu Al et Br-Al qui nous avons préparée

I.3 - La structure des agiles :

Pour la structure, l'hydrotalcite est un empilement feuilletes qui contient deux domaines ; le domaine lamellaire est la couche hydroxyde ; cette couche constituée à des ions chargés positivement on à appeler les cations métalliques divalents et des cations trivalents avec des ions OH, pour l'espace inter lamellaire est entre les couches du domaine lamellaire, il est constitué des molécules d'eau et anions de compensation comme le carbonate (CO_3^{-2}).

La formule générale des hydroxydes doubles lamellaires est $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{X}^{m-}]_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^x$ où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations divalents et trivalents et X est l'anion assurant la neutralité de l'édifice. Dans la figure I.12 nous donnons un schéma de la structure des HDL.

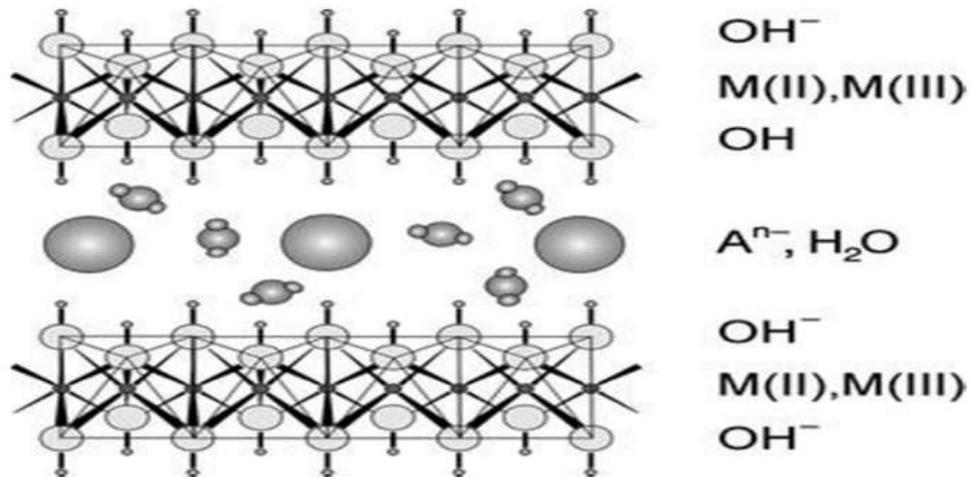


Figure I.2: répartition des ions dans les feuillets de HDL. [12]

I.3.1 -Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III} :

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDL. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle [13]. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés [14,15].

Métaux divalents : Zn⁺², Ni⁺², Cu⁺², Co⁺², Fe⁺², Ca⁺², ...

Métaux trivalents : Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Mn³⁺, V³⁺, Ga³⁺, Al³⁺

La composition chimique des feuillets, leurs paramètres cristallographiques et leurs symétries [16].

I.3.2 -L'espace inter feuillet :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que, généralement, l'espace inter lamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonatés ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [17,18]. L'espace inter feuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

-ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.

-qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace inter feuillet [19] :

-anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , [19]

-halocomplexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{-2}$

-cyanocomplexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...

-oxocomplexes: $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{C}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...

-ligands macrocycliques : metaloporphyrines, métal ophtalocyanines...

-oxométallates : chromate, vanadate, molybdate...

-hétéropolyoxometalates : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...

-anions organiques ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et

-polyacrylate, sulfonate acrylate et polyacrylate, sulfonates...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace inter feuillet ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace inter feuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [19].

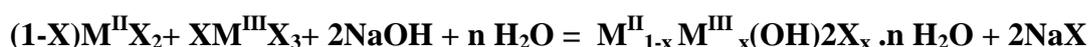
I.4 - Différentes méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires :

La synthèse des hydroxydes doubles lamellaires sont basée à trois méthodes : la coprecipitation, l'échange anionique et reconstruction mais Les deux méthodes les plus utilisées sont la coprecipitation directe et l'échange anionique.

I.4.1 - Les voies directe :

I.4.1.1 - Coprecipitation directe :

La coprecipitation est la méthode la plus utilisée et la plus facile pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires. Elle se produit par addition des cations métalliques divalents et trivalents à solution basique bien sur la valeur de PH est constant pour une bonne précipitation, à partir un agitateur on mélange la solution des cations métalliques avec la solution basique ; à la fin de cette agitation on va voir deux phases ; la précipité et phase d'eau, le précipité est le produit nécessaire du résultat de cette méthode. La synthèse est réalisée selon la réaction suivante :



I.4.1.1.1 - Construction de la charpente hydroxylée :

Ce processus est basé sur la précipitation contrôlée de solutions ou de suspensions aqueuses contenant à la fois les cations métalliques destinés à prendre place dans la charpente hydroxylée et les anions destinés à occuper les domaines inter lamellaires.

Dans ces conditions il y a simultanément construction des domaines inter lamellaires constituées d'anions et de molécules d'eau et du feuillet. Les conditions de préparation affectent énormément la cristallinité et la morphologie des HDL (contrôle de pH, Température, vitesse d'ajout des réactifs.....) [20]. Le choix du pH de précipitation est primordial, il doit être supérieur ou égal au pH pour lequel l'hydroxyde le plus soluble précipite.

I.4.1.1.2 –Cristallisation :

Parfois cette méthode est limitée et certains hydroxydes doubles lamellaires ne peuvent pas être obtenus par coprecipitation ; cela est dû notamment à la complexation des métaux présents dans la solution [21]. La préparation se fait alors par d'autres voies indirectes telles que celle de l'échange anionique.

I.4.2- Les voies indirectes :

I.4.2.1- Echange anionique :

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des hydroxydes doubles lamellaires, la réaction d'échange qui est une réaction topo tactique [22], C'est-à-dire que la structure ion-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont rompues (Voir Figure. I.8). Pour réaliser l'échange, il faut mettre une quantité d'argile anionique contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant. Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ [23, 24].

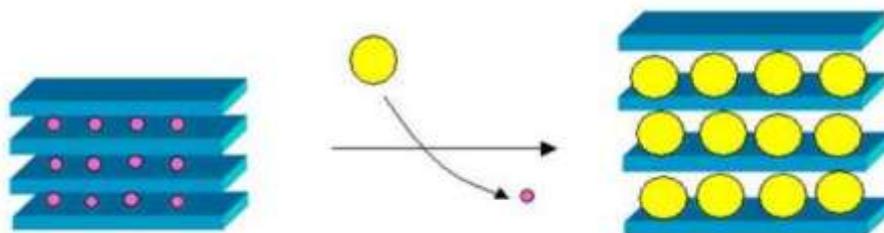
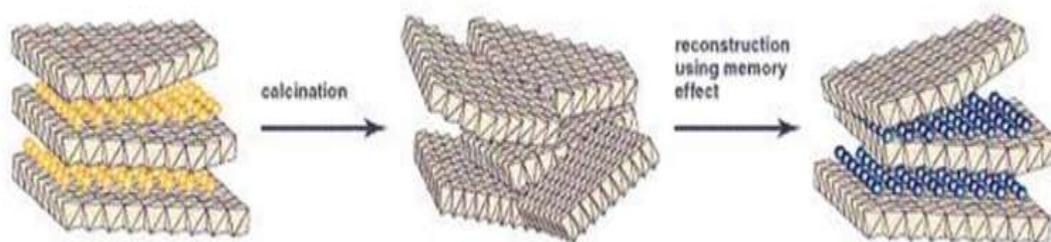


Figure I.3 : Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes

I.4.2.2 - Calcination – Reconstruction :

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires [25, 26].

Pour cela, il faut que l'espèce anionique présentée initialement dans le domaine inter lamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de composition stable avec les métaux présents. La phase hydroxyde double lamellaire précurseur le plus adapté est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler. Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante [27].



I.5- Les propriétés :

I.5.1 - Capacité d'échange anionique (CEA) :

Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles [29] exprimée en (mec/ 100g) Chaque (HDL) est caractérisé par sa « capacité d'échange anionique » (CEA), elle possède une grande capacité d'échange comprise généralement entre 2 et 5 m mol / g [30]. Elle varie en fonction de la valeur du rapport molaire x [31].

I.5.2 - Surface spécifique (sap) :

La surface spécifique d'un HDL est une caractéristique essentielle parce que elle est dépendue de la nature du minéral argileux, pour les phases calcinées dépassent $200 \text{ m}^2/\text{g}$ et pour les HDL non calcinés sont varié entre $50\text{-}80 \text{ m}^2/\text{g}$, En général, dans le cas des petits anions inorganiques (carbonates, nitrates, chlorures, etc.).

I.6 - Méthodes usuelles de caractérisation des HDLs :

Les hydroxydes doubles lamellaires sont caractérisés à plusieurs techniques mais dans ce travaille Parmi les plus importantes on peut citer :

I.6.1- Diffraction des rayons RX :

L'analyse RX des hydrotalcites naturelles ou synthétique est effectuée essentiellement par la méthode des poudres, une technique facile à réaliser, rapide et non destructive avec laquelle on peut avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace inter feuillet, et on peut identifier le matériau par l'intermédiaire des distances inter réticulaire d_{hkl} et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes.

Pour ce type de matériau, les diagrammes de poudre se présentent sous formes de pics étroits et tenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ , et moins intenses, plus larges et généralement asymétriques pour les valeurs de 2θ plus élevées. Cela est dû à leur structure bidimensionnelle sous forme de feuillet faiblement cristallisés [32].

I.6.2.- Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une analyse complémentaire de la diffraction des rayons X. Cette technique est très convaincante essentiellement lors de l'échange anionique dans les hydroxydes doubles lamellaires car elle permet de confirmer la nature de l'anion intercaler [33, 34]. Elle est également utilisée pour une estimation quantitative du rapport de l'anion entrant sur l'anion sortant pour suivre l'échange anionique [35].

Selon Seran et al, 1982 l'analyse infrarouge des hydroxydes doubles lamellaires consiste à étudier indépendamment les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions inter lamellaires et des groupements hydroxyles OH d'une part et les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques d'autre part [36, 37] De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique aux alentours de 1360 cm^{-1} [38].

I.7 - Les différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires :

Dans notre travail on va utiliser l'HDL synthétisée pour la dépollution des eaux, alors à ce cas l'HDL est éliminée les polluants (colorants) c'est-à-dire il utilise comme adsorbant.

Chapitre II

Les phénomènes d'adsorption

II - INTRODUCTION

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.1 - Historique :

Depuis très longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensables. En 1777, FONTANA avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz [39]. Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir [39].

Alors, tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption » [40].

Face au nombre toujours croissant de micropolluants dans les eaux brutes, on devrait sans doute recourir de plus en plus aux procédés d'adsorption pour affiner les eaux de distribution [41].

II.2 - Définition de l'adsorption :

C'est une opération a pour but de transformer la matière dans un cadre industriel, donc l'adsorption est un phénomène physicochimique résultant des interactions électrostatiques exercer entre particules située dans les phases solide fluide. Cette dernière est une caractéristique essentielle pour l'HDL d'éliminer les polluants trouvés dans l'environnement. On distingue deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

II.3 - Différents types d'adsorption :

II.3.1 - L'adsorption physique (physisorption) :

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbât et les atomes de la surface de l'adsorbant

La physisorption est caractérisée par :

- La rapidité de l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- La réversibilité est relativement facile [42].

II.3.2 - L'adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption de type chimique appelée aussi adsorption activée ou chimisorption se distingue nettement de l'adsorption physique. Elle met en jeu la formation des liaisons chimiques de forte énergie (25 à 400 kcal/mole) entre des composés ionisables et les groupements fonctionnels présents en bordure des adsorbants [43]. A ce type de liaison correspond une chaleur d'adsorption environ dix fois plus élevée que dans le cas de la physisorption. En outre le processus est sélectif comme l'est une réaction chimique et généralement irréversible.

La désorption est plus difficile [44] et le résultat en est fréquemment une combinaison chimique de l'adsorbât et l'adsorbant.

Tableau. II.1: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [45,46,47].

| Propriétés | Physisorption | Chimisorption |
|--|---|---|
| Température du processus | Relativement basse | Plus élevée |
| Liaison entre liquide et solide | Physique, type Van Der Waal | Chimique, type covalent plus caractère ionique |
| Effet à distance | Adsorption en plusieurs couches possible | Adsorption en monocouche |
| Énergie | Faible | Plus élevée |
| Désorption | Facile | Difficile |
| Cinétique | Très rapide | Très lente |

II.4 - Aperçu sur le mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. Ci-dessous, sont schématisés les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques en processus d'adsorption :

- Diffusion de l'adsorbât, de la phase liquide externe, vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

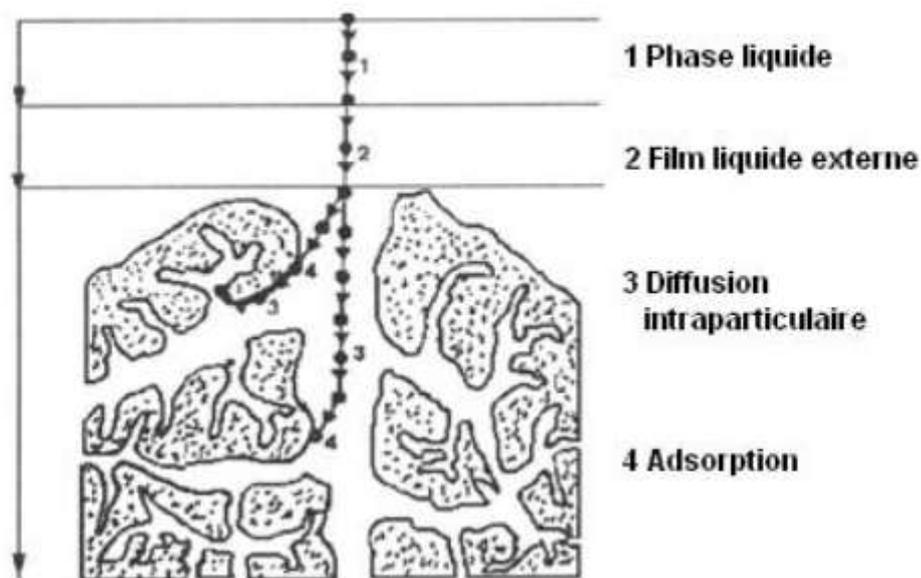


Figure. II. 1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [48].

II.5- Equilibre d'adsorption :

Pour étudier l'équilibre d'adsorption de l'adsorbât sur un adsorbant, l'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer l'isotherme d'adsorption.

Elle représente la quantité de l'adsorbât (q_e) en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre (C_e), et correspond au partage de l'adsorbât entre la phase liquide et la phase solide [49].

II.6- Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales. Cette dernière présente quatre classes nommées par convention S, L, H et (figure I.10).

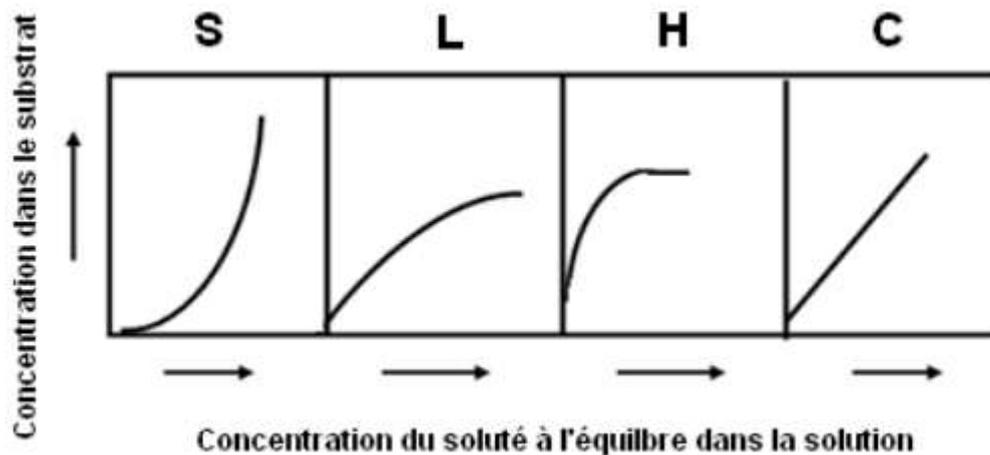


Figure. II. 2 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al (50)

Classe S :

Les isothermes de cette classe décrivent la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbât-adsorbât est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbât. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules.

Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waal, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [51,52]. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité [53,54, 55].

•Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont

adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale [52]. Ces isothermes, dites « Langmuir », sont les plus fréquentes [55].

- Classe H

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide [53].

- Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [52].

II.7- Les modèles d'adsorption :

Pour l'étude d'adsorption, il y'a des nombreux modèles mais les deux principales lois les plus répondus ; celle de LANGMUIR et FREUNDLICH à partir ces modèles en peut définir la relation entre la masse d'adsorbât à l'équilibre et la concentration en soluté dans un solvant à température donnée, en peut écrire des relations non cinétiques, que l'on nomme « isothermes ». Il s'agit d'une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par la masse d'adsorbant et la concentration d'impuretés.

II.7.1 - Isotherme d'adsorption de LANGMUIR :

C'est un modèle conceptuel : on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion αS de la surface S. La théorie de Langmuir implique en fait :

- Il n'existe qu'un seul type de site d'échange à la surface ;
- Il ne peut y avoir adsorption que d'une seule molécule par site d'adsorption ;
- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- L'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption est constante ;
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées [56, 57]. L'équation de l'isotherme de LANGMUIR est la suivante :

$$Q = X (bc / (1+bc)) \quad (\text{II.1})$$

Où :X, la concentration de l'adsorbat présente à la surface / la masse d'adsorbant.

Q, capacité maximale d'adsorption correspondante à l'occupation de tous les sites disponibles (mg/g).

b, constante relative à l'énergie d'adsorption définie comme suit :

$$b = b_0 \exp (-H_{ads} / RT)$$

b₀, constante relative à l'énergie. H_{ads}, énergie d'adsorption (Kcal/mole).

R, constante des gaz parfaits.

T, température absolue (K).

C, concentration de la solution à l'équilibre (g/l). En exprimant l'inverse de X dans l'équation (1):

$$1/X = 1/Q + 1/ bc Q \quad (\text{II.2})$$

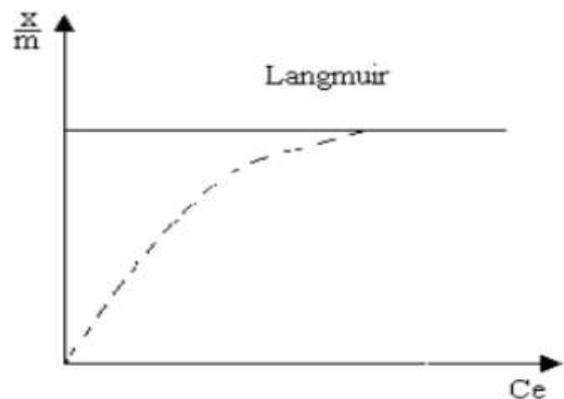
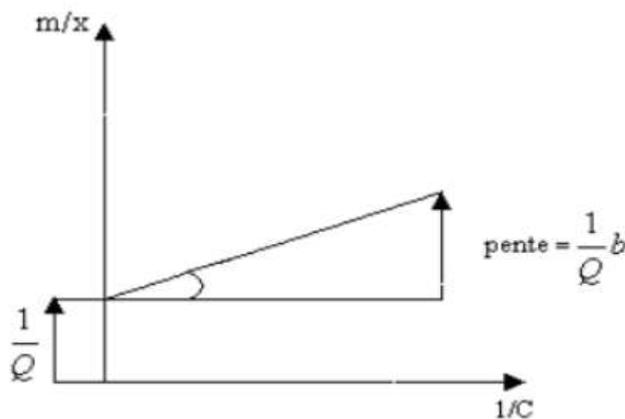


Fig. II.3: Evaluation graphique des constantes
courbe d'adsorption de modèle de Langmuir

Fig. II.4: Allure de la
d'isotherme de Langmuir

II.7.2 - Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH :

L'isotherme d'adsorption de FREUNDLICH, présentée en 1926, stipule que la quantité du soluté adsorbée par une masse d'adsorbant donnée est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre [58]. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$x / m = K \cdot C^{1/n} \quad (\text{II.3})$$

Où : k et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

Ce modèle est très variable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croît sans limite si C croît.

L'équation de Freundlich est cependant plus utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\ln(x/m) = \ln K + (1/n) \ln C \quad (\text{II.4})$$

Ainsi, si l'on porte $\ln x$ en fonction de $\ln C$, on doit obtenir une droite en pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$ [59].

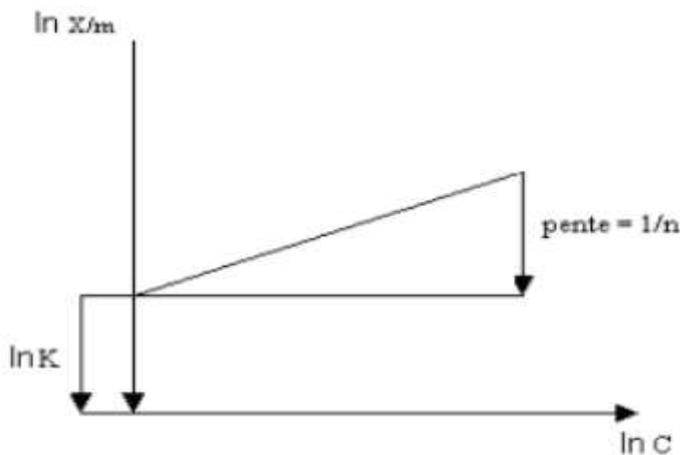


Fig.II.5: Evaluation graphique des constantes D'adsorption modèle de Freundlich.

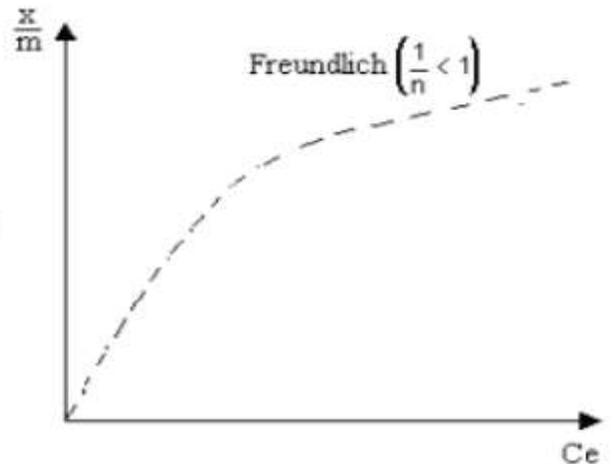


Fig.II.6:Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich ($1/n < 1$)

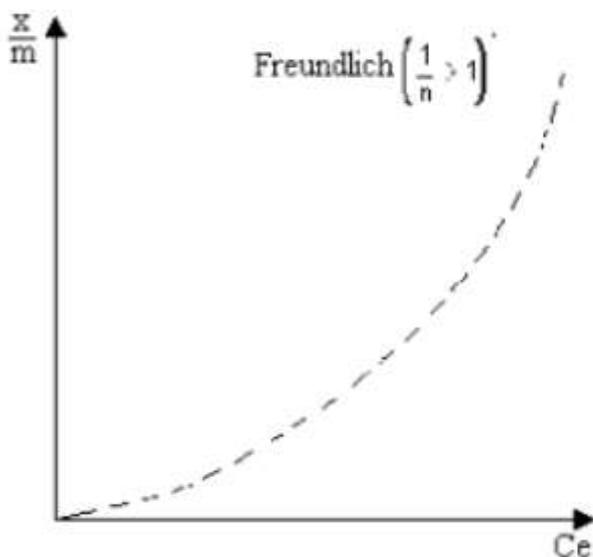


Fig.II.7:Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich($1/n > 1$).

II.8 - Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante [60].

$$Q = (C_0 - C_t) / m \cdot V \quad (\text{II.5})$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t=0.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant «t » du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [60,61].

II.9 - Facteurs influençant le processus d'adsorption :

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

II.9.1- Surface spécifique :

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m²/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [62].

II.9.2- Nature de l'adsorbant :

On peut dire que tout solide est un adsorbant potentiel ; mais la capacité d'adsorption ; elle n'est pas à même valeur d'un adsorbant à un autre parce que chaque adsorbant ayant une structure différente ; donc la nature d'adsorbant exprimée une influence à l'adsorption.

II.9.3- La nature de l'adsorbat :

D'après la règle de LUNDELIUS : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [63].

II.9.4- PH :

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée [63]. Le PH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

II.9.5- Influence de la température :

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [64].

II. 10 - Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption décrit le taux de prise de corps dissous et évidemment des commandes de ce taux le temps de séjour de la prise d'adsorbant comprenant le procédé de diffusion à interface de plein-solution. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Le mécanisme de l'adsorption dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant aussi bien que sur le procédé de transfert dimasse [65]. Par ailleurs, le temps que met une substance pour se fixer sur un adsorbant présente une importance certaine, mais son étude (la cinétique d'adsorption) ne repose pas sur les lois classiques.

II.10.1- La gergren Pseudo premier ordre(modèle) :[66]

Dans le cas d'une réaction d'ordre pseudo 1, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut donc être décrite par la formule suivante :

$$dq / dt = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II .6})$$

Où ; K_1 : est la constante de vitesse pour cinétique de pseudo 1 ordre (1/min).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant (mg/g)

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire est [67,66]:

$$(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

II.10.2- Pseudo-second ordre :

La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [68]:

$$dq_t / dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II .7})$$

Où ; K_2 : constante de vitesse d'adsorption de modèle pseudo 2 ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹)

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

La formule linéaire donnée par :

$$t / q_t = 1/K_2 q_e^2 + (1/ q_e) t$$

II .11- Etude thermodynamique :

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique [66, 69].

La variation ou la transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), cette variation dépend de l'état initial et l'état final de $\Delta G^\circ =$ l'enthalpie libre de l'état final - l'enthalpie libre de l'état initial

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpie (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface de l'adsorbant, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide sur la surface [66, 69].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II .8})$$

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH° est donnée par la relation de Vent' Hof :

$$K_c = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT$$

Avec : $K_c = C_e/C_0$; K_c : constante d'équilibre.

ΔG° : l'enthalpie libre (KJ. Mole⁻¹).

ΔH° : variation de l'enthalpie (cal/mole).

ΔS° : variation de l'entropie (J. mole⁻¹ K⁻¹).

C_e : concentration initial de l'adsorbat.

C_0 : concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

T : température (K).

CONCLUSION :

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différentes isothermes d'adsorption et exposé les différents paramètres qui peuvent influencer le procédé d'adsorption. Enfin, nous avons cité

quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répandus, on trouve les charbons actifs, les bentonites et les alumines activées.

Chapitre III

Les colorants

III-1. Introduction

L'histoire des colorants naturels et artificiels est très vaste. L'industrie des colorants synthétiques était née [70], lorsqu'en 1856, William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique qu'il désigna par le terme "mauve", c'est l'aniline oxydée, un colorant basique. Aujourd'hui, une très vaste panoplie de colorants synthétiques existe et a donné naissance à une industrie mettant en jeu énormément d'argent. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance et sont bon marché [71,72]. On estime que plus du cinquième de la production totale des colorants dans le monde est perdue au cours des étapes d'applications dans les divers secteurs industriels et son évacuation dans la nature est souvent réalisée sans traitement préalable [73,74]. La plupart des colorants synthétiques sont reconnus comme étant toxiques pour les organismes vivants, et la mise en évidence de risques cancérigènes a nécessité une réglementation stricte, en particulier pour les colorants utilisés dans les produits de consommation [75]. On rencontre plusieurs familles chimiques de colorants et plusieurs techniques de dépollution des rejets de colorants que nous aborderons dans ce chapitre.

III-2. Nature des colorants**III-2-1. Définition**

Un colorant est capable de teindre une substance d'une manière durable et la couleur est fonction de sa structure. Elle est liée au phénomène d'absorption du rayonnement lumineux dans le spectre visible et les colorations sont des transitions entre des niveaux d'énergie propres à chaque molécule et qui ont lieu après absorption de ce rayonnement lumineux [76]. Une molécule colorée possède des groupements d'atomes insaturés c'est-à-dire qu'elle possède une ou plusieurs doubles liaisons [77]. Ces groupements d'atomes sont responsables de la couleur des colorants ; on les appelle les groupements chromophores (carbonyle C=O, vinyle -C=C-, azo N=N, nitro NO₂...etc.).

Les molécules qui ne possèdent que de groupes chromophores ne sont pas des colorants et sont appelées chromogènes. Pour le devenir, elles doivent posséder des groupements salifiables, appelés groupements auxochromes (amino -NH₂, hydroxyle -OH,

alkoxyde -OR, ...etc.) [78]. En général, les colorants sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, ...etc.) [79].

III-2-1-1. Les colorants naturels :

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits...etc.) et même dans les micro-organismes et les corps d'animaux. Ils sont de moindre importance sur le plan économique que ceux obtenus de manière synthétique. Ils restent, cependant utilisés dans quelques produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques [80].

III-2-1-2. Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques se sont répandus au début du 20^{ème} siècle [81] et constituent un secteur important de la chimie moderne. Après la découverte de la teinte "mauve", l'alizarine qui produisait le rouge vif extrait de la garance est synthétisée à partir de 1868, suivie de la synthèse de l'indigo à partir des années 1880. En 1862, sont apparus les premiers colorants azoïques, de formule générale $RN=NR'$, et qui constituent le groupe le plus important des colorants de synthèse. Aujourd'hui, la quasi-totalité des colorants est d'origine synthétique [75].

III-3. Classification des colorants :

III-3-1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique [77], permet de répartir les colorants selon la nature du groupe chromophore : • Les azoïques : ils constituent la famille la plus importante des colorants synthétiques [82] et sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques.

- Les thiazoliques : ils résultent de l'action du soufre sur des amines aromatiques et sont de teinte allant du jaune au rouge [83].

- Les nitrés et nitrosés : ils possèdent un groupement nitro ($-NO_2$), en position ortho d'un groupement électro-donneur (exemple d'un hydroxyle ou d'un groupe aminé) [84].

- Les thiaziniques : s'obtiennent par oxydation des diamines aromatiques en présence de H_2S et ont des teintes allant du rouge au bleu. Certains ont des propriétés bactéricides comme le bleu de méthylène [85].

- Les triphényl-méthanique : caractérisés par leur éclat caractéristique, ils s'obtiennent par oxydation simultanée de trois amines aromatiques et se fixent facilement sur la laine.
- Les anthraquinoniques et leurs dérivés hydroxylés (alizarine, purpurine ...) : ils ont des nuances variées dépendant du composé métallique utilisé [86]. La molécule de base de ce groupe est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle sur un noyau benzénique qui est le chromogène, les colorants anthraquinoniques sont obtenus par substitution des atomes d'hydrogène par des groupement hydroxyles (- OH) et/ou amines (-NH₂) [87].
- Les indigoïdes : comme leur nom indique, ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorations, dans ce cas, peuvent varier de l'orange au turquoise [87].
- Les xanthéniques : ils ont un grand pouvoir colorant, Certains sont utilisés comme indicateurs de pH (phénolphtaleine) d'autres présentent des propriétés antiseptiques (éosine)...ETC. Les colorations varient du rouge au violet [88,89].
- Les indophénoliques : Ils résultent de l'oxydation des para-diamines ou des paraaminophénols et d'une amine primaire. Ils ont une structure quinoïde, et possèdent des colorations très intenses [90].
- Les acridiniques : ils dérivent de l'acridine et certains sont utilisés en médecine de thérapie (des bactéricides, des anti-malariques...etc.). Leurs colorations sont le jaune, l'orangé ou la couleur brune.
- Les stilbéniques : ils sont également jaunes ou orangés et dérivent du 1,2- diphenyléthylène.
- Les phtalocyaniques : ils ont une structure ayant un atome métallique central et sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ...etc.).

III-3-2. Classifications selon leurs applications :

La classification chimique des colorants présente un intérêt pour les fabricants et le classement selon leurs applications est préférée des teinturiers. On rencontre deux types de colorants: ceux qui sont solubles dans l'eau, et ceux qui ne le sont pas.

III-3-2-1. Les colorants solubles dans l'eau :

III-3-2-1-a. les colorants acides appelés aussi : anioniques :

Ils sont constitués d'un groupement chromophore responsable de l'effet de la coloration et une ou plusieurs fonctions acides peuvent être citées : **-COOH, -SO₃H, -SO₃Na,...**etc.,

permettant leur solubilisation dans le solvant.

III-3-2-1-b. Les colorants basiques appelés aussi: cationiques :

Sont des sels d'amines organiques. Ils sont caractérisés par une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [91] ; ils ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [92].

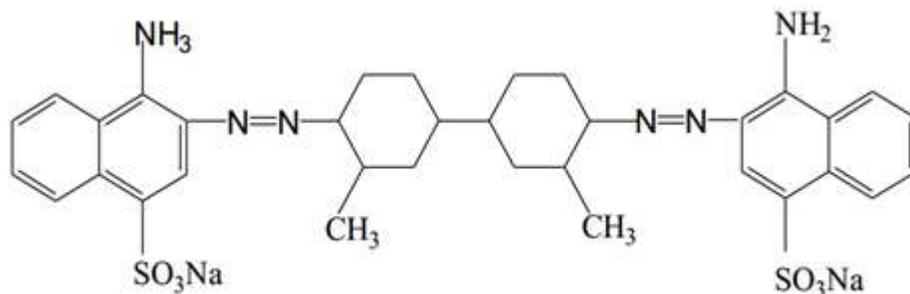
III-3-2-1-c. Les colorants directs ou substantifs : [93]

Ce sont des colorants anioniques possédant des groupements sulfonés qui agissent comme solubilisant pour le colorant. Autrement dit, plus un colorant direct possède des groupements (SO₃⁻), plus il est soluble dans l'eau et plus il aura tendance à se répartir dans le bain après teinture. Il faudra ensuite ajouter des sels (cations) pour fixer le colorant sur la fibre textile.

Ce sont également des composés azoïques, c'est à dire possédant des doubles liaisons N=N. La formule générale de ces colorants est : R1-N=N-X-N=N-R2, avec R1 et R2 : des dérivés benzéniques ou naphténiques et X : des dérivés de naphthalène, de benzidine, de diphenylamine.

Le colorant substantif doit satisfaire aux exigences suivantes :

- possèdent une longue chaîne de doubles liaisons conjuguée, jusqu'à 8 entre auxochromes voisins,
- la molécule de colorant doit être coplanaire, comme l'exemple de la molécule de Benz purpurine 4,3, (figure III-1).



FigureIII-1. Structure développée du Benz purpurine 4 ,3

III-3-2-1-d. les colorants mordants : [94]

Ce sont des colorants acides, peu solubles dans l'eau. Chimiquement, ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupements hydroxyles, souvent en position voisine de groupes cétoniques, permettant ainsi de former des complexes insolubles avec des sels métalliques d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le procédé de teinture consiste en un traitement préalable de la fibre avec le sel métallique, c'est-à-dire le mordant, suivi d'un passage dans le bain de teinture contenant le colorant. Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, et conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie. La plupart des colorants végétaux nécessitent un mordantage parmi lesquels on peut citer l'alizarine.

Dans l'exemple ci-dessous (**figure III-2**), un ion chromate (CrO_4^-) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine (colorant jaune)

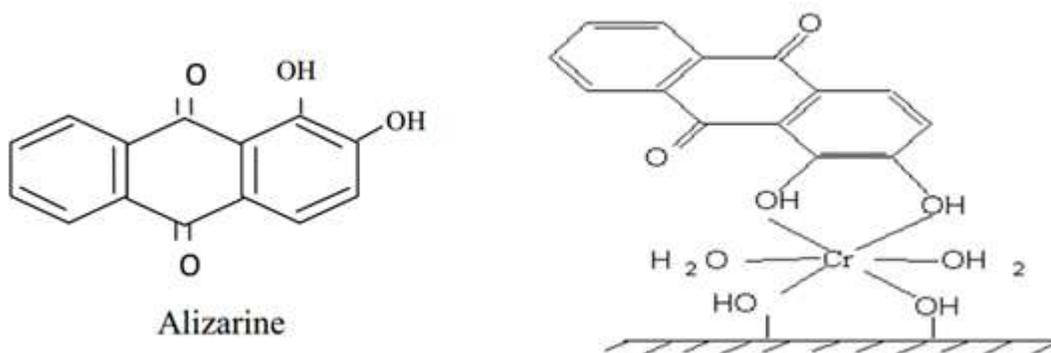


Figure III-2. Formule développée de l'alizarine avec mordantage.

III-3-2-1-e. Les colorants réactifs : [95]

Ils possèdent un ou plusieurs groupements réactifs capables de former une liaison covalente entre le colorant et la cellulose. Les systèmes réactifs les plus importants sont les vinyles sulfonés, les halotriazines et les halopyrimidines. Par exemple, les groupements insaturés vinyles sulfonés, réagissent avec la cellulose par addition à la liaison double (**Schéma III-3-a**), tandis que les colorants possédant un substituant halogéné activé (**Schéma III-3-b**) impliquent une substitution nucléophile. La formation du lien covalent avec la cellulose est l'étape la plus importante à contrôler (les conditions de bain de teinture), afin

d'éviter la formation de liens avec les groupements hydroxyles de l'eau et la perte de coloration.

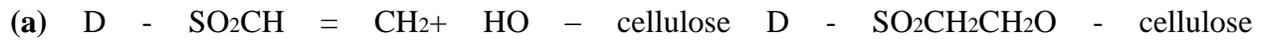


Figure III-3. Processus d'application d'un colorant réactif [95].

Remarque :

Toute classe chimique pourrait théoriquement être utilisée pour fabriquer des colorants réactifs, mais en pratique, la classe azo représente plus de 80 % des colorants réactifs, parfois sous forme de complexe métallique. Les colorants réactifs sont particulièrement bien adaptés à la teinture de fibres cellulosiques. Bien qu'ils soient plus coûteux, leur utilisation se justifie par une meilleure solidité au lavage et au séchage.

II-3-2-1-f. Les colorants métallifères : [93,94]

Par rapport aux colorants acides, les colorants à mordant présentent de meilleurs niveaux de solidité, du fait de la formation de complexes avec un ion métallique. Pour faciliter le travail du teinturier et lui éviter l'opération de mordantage, l'idée serait d'incorporer le métal au colorant lui-même en formant, au préalable, le complexe métallifère au lieu de le précipiter dans la fibre (Figure III-4). Ainsi, les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co ? etc.). L'atome métallique peut être associé :

- à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) :
- à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) :

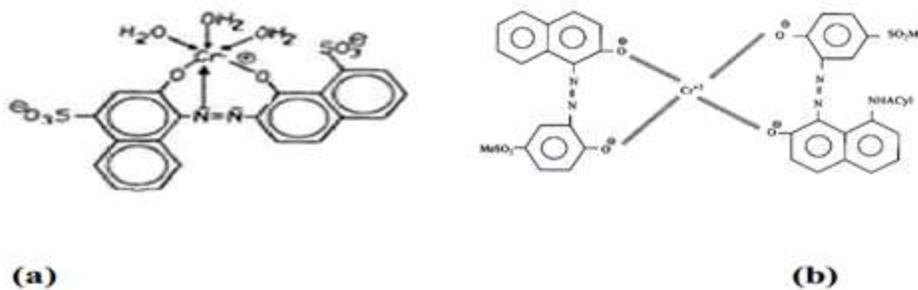


Figure. III .4- (a) : Structure de colorant a complexe métallifère 1 /1.

Figure. III.4-(b) : Structure de colorant a complexe métallifère 1 /2.

III-3-2-2. Les colorants insolubles dans l'eau :

Ils ont été créés, suite à des difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de celluloses. On cite :

III-3-2-2-a. Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [96]. En revanche, l'indigo (**figure-III-5**) et la pourpre sont des colorants de cuve. Insolubles dans l'eau, il faut tout d'abord les dissoudre en réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline : la cuve. On plonge alors le tissu dans cette cuve avant de l'exposer à l'air, de sorte que par oxydation le colorant initial est régénéré à l'intérieur de la fibre [94].

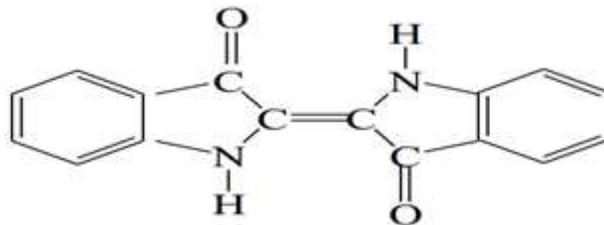


Figure.III.5. Structure de colorant de cuve'Indigo'

III-3-2-2-b. Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés donnent des couleurs stables à la lumière, aux actions thermiques, aux acides, au formaldéhyde...etc. Ils sont non-ioniques et sont utilisés dans la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (**Figure III-6**).

Leur utilisation est courante dans la teinture des fibres dont les groupements fonctionnels ne sont pas hydrolysables.

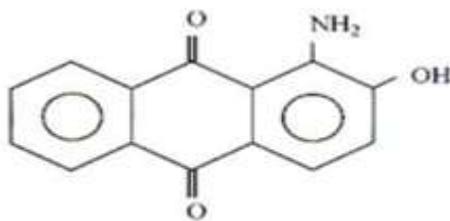


Figure-III.6. Structure de colorant disperse (1-amino,2-hydroxy anthraquinone).

III-3-2-2-c. Les colorants pigmentaires :

Ils sont d'origines très diverses ; les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent donc être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture. Certains de ces colorants sont des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. Ils sont, pour la plupart, des azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert).

III-3-2-2-d. Les colorants solubles dans les solvants organiques :

Ils sont utilisés pour les vernis, les graisses et les cires. Ils sont solubles dans certains alcools, esters, cétones ou hydrocarbures et appartiennent essentiellement aux familles azoïques pré-métallisés ou non, aux anthraquinoniques, ...etc. [75].

III-4. Les colorants et l'environnement :

Les colorants présentent, pour la plupart des cas, des dangers pour l'organisme humain en cas de dosage excessif ; en conséquence, ils sont soumis à des contrôles toxicologiques rigoureux [97-98].

Leur présence dans l'eau, même à de basses concentrations peut être à l'origine d'une importante pollution visuelle et présente un danger certain à la vie aquatique et humaine [99-100]. La couleur est le premier paramètre contaminant que l'on observe, ce qui pousse certains pays à établir une réglementation environnementale accordant la priorité à la décoloration [101].

La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à plusieurs centaines de

milliers de tonnes par année et dont une partie importante, est rejetée lors des étapes de fabrication et des étapes de coloration. Les industries textiles, particulièrement les phases de teinture, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'Algérie, à l'instar de beaucoup de pays européen, dispose d'une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans les milieux hydriques (tableau III-1) [102].

Tableau III-1. Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles.

| Paramètre | Valeurs limites | Tolérance aux valeurs limites anciennes installations |
|--------------------------------------|------------------------|--|
| Température (°C) | 30 | 35 |
| pH | 6.5 - 8.5 | 6 – 9 |
| DBO₅ (mg/l) | 150 | 200 |
| DCO (mg/l) | 250 | 300 |
| Matières décantables (mg/l) | 0.4 | 0.5 |
| Matières non dissoutes (mg/l) | 30 | 40 |
| Oxydabilité (mg/l) | 100 | 120 |
| Permanganate (mg/l) | 20 | 25 |

III-5. Elimination des colorants :

Les questions qu'on se pose, au niveau des industries, sont liées la consommation d'énergie, aux émissions dans l'atmosphère, aux déchets solides et aux odeurs qui représentent des nuisances significatives dans certains traitements ; mais le problème "environnemental" principal qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Compte tenu de leur hétérogénéité de composition, les traitements des rejets textiles, conduisent souvent à la conception d'une chaîne de traitements assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape

dans les industries textiles se divisent en trois types (physique, chimique et biologique) [103,104].

Parmi les techniques physico-chimiques, on citera la coagulation/ floculation combinée aux sels de fer ou d'aluminium [105], l'électroflotation, la filtration sur membranes (ultrafiltration, osmose inverse) [106-107], la précipitation, l'adsorption, l'échange ionique, la minéralisation ultrasonique, l'électrolyse, l'oxydation (l'ozonation [108], chloration, oxydation photo catalytique) et la réduction chimique. Des techniques biologiques sont aussi employées incluant la bio-sorption et biodégradation des bactéries dans des processus de traitements aérobiques, anaérobiques et des traitements combinés aerobiques/anaérobiques. Le procédé économique le plus efficace pour éliminer les colorants textiles dans l'eau est celui de l'adsorption [109] en particulier l'adsorption physique car elle est réversible [110]. Les adsorbant utilisés sont nombreux et variés, comme le charbon actif qui est l'adsorbant le plus utilisé pour la réduction de la couleur [109, 111, 112], mais il reste très couteux et nécessite en plus une régénération. D'autres matériaux de faible coût peuvent être utilisés, en particulier, les hydroxydes doubles lamellaires [113,114]. Ces derniers on fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années ; en raison de leurs propriétés physiques et leur capacité d'échange anionique élevée.

Chapitre IV

Synthèse d'HDL

IV - Introduction :

Dans ce chapitre on va présenter la préparation d'un matériau type HDL ; les outils employés, ainsi que les diverses techniques utilisées pour caractériser ces matériaux.

Pour caractériser ce matériau on utilise des différentes techniques : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR).

Ensuite, on passera à la synthèse des hydrotalcites adsorbants, on va présenter le mode de préparation de la phase : Cu-Al-CO₃ par la coprecipitation.

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la cinétique et les isothermes d'adsorptions d'un colorant textile sur les deux matériaux adsorbants.

IV.1 - Mode opératoire :

Nous avons préparé l'HDL avec un rapport entre cations divalents et trivalent égal à 2.

La synthèse de HDL a été réalisée par la méthode de coprecipitation avec une solution de sel de Cu et Al et de NaCO₃ selon les proportions suivantes : 100ml de solution de CuSO₄, 5H₂O (2M) et de Al₂O₁₂S₃, 16 H₂O (1M) et on ajoute le NaOH (1M) et le Na₂CO₃ (1M) dissous dans 100ml l'eau distillée.

L'addition des sels se fait à des gouttes, avec une agitation vigoureuse et sous une valeur de PH variée entre 9 et 10 pour favoriser la précipitation des sels. Le NaOH est utilisé pour maintenir le PH constant. Le gel obtenu est ensuite transvasé dans un flacon hermétique en verre pyrex et placé dans une étuve en vue de son traitement hydrothermal. Le produit de synthèse est ensuite séparé par centrifugation.

Est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour les sels formés lors de la réaction de synthèse.

Enfin le produit final est séché à l'étuve sous air pendant 24 heures à une température de 84°C.

On va faire la synthèse des hydrotalcites Cu-Al-CO₃.

IV. 2- Dispositif expérimental :

La synthèse des hydroxydes doubles lamellaires par la méthode de coprecipitation à pH constant égale à 10 nécessite un montage de dosage simple avec un matériel peu coûteux et disponible dans le laboratoire ; le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la (Figure)



Figure. IV .1 : dispositif expérimental de synthèse

- 1- Burette contenant la solution molaire de sulfate de M^{II} et M^{III} .
- 2- Becher contenant la solution basique de carbonate sodium.
- 3- Agitateur magnétique.
- 4- PH – mètre.
- 5- Electrode du pH- mètre.

IV.3 - calcination :

Etant donné que les phases hydrotalcites sont des composés isomorphes, pour qu'ils soient actifs et utilisés comme des systèmes catalytiques pour certaines réactions, une étape d'un traitement thermique s'impose. La calcination est une opération qui se fait dans un four de calcination. Chaque échantillon est calciné à 450°C sous air, pendant 6h selon une vitesse de chauffe de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

IV .4 - Caractérisation des HDL synthétisés :**IV.4.1 - Caractérisation par diffraction des rayons X « DRX » :**

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide cristallin. Dans notre cas, cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace inter-feuillet du matériau.

IV.4.1.1- Caractérisation des produits carbonatés :

Nous présentons les résultats et les diffractogrammes de poudres des différentes phases synthétisées. Les diffractogrammes sont enregistrés dans une gamme de 2θ compris entre 5° et 70° .

La structure des HDL carbonatés, $[\text{Cu-AL-CO}_3]$, a été confirmée par la diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes de RX montrent des pics de diffraction caractéristiques de l'hydrotalcite avec notamment les raies (003) et (006) rencontrées dans les composés à structure lamellaire [116]. En effet, Cette caractéristique est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées. Ceci s'explique par une bonne cristallinité [117,118] et leur positions angulaires (2θ) donnent directement accès aux des distances inter-lamellaires $d(hkl)$ tels que $[d(hkl)=d(003)=2d(006)]$, et par conséquent au paramètres de la maille hexagonale $c(\text{Å})=3.d(003)$.

Dans la série des raies de type $(hk0)$, la raie (110) est la seule facilement observable sur le diffractogramme et sa position angulaire permet de voir l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets bauxitiques, et permet le calcul du paramètre de maille $a(\text{Å})=2d(110)$ qui représente la distance cation–cation.

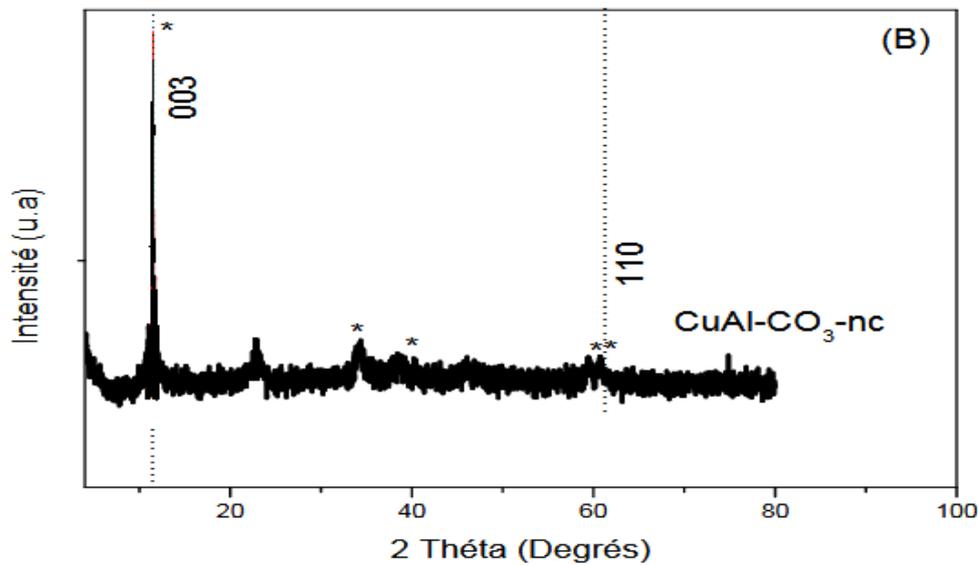


Fig. IV.1 : Diffractogramme RX des solides non calcinés ; CuAl-CO₃, phase Hydrotalcite

IV.4.1.1.1- Echantillons calcinés :

Les spectres de diffraction de rayons-X des composés calcinés sont présentés sur la Figure IV .2.

La calcination de l'hydrotalcite conduit à une déshydratation puis à une dés hydroxylation suivie d'une décarboxylation. Cette dernière opération s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire suivie de la diminution de la distance inter-lamellaire. La calcination de l'hydrotalcite conduit donc à l'effondrement de la structure lamellaire et à son remplacement, selon le solide, par différentes phases oxydes (Figure IV.2). La phase CUO détectées constitue un mélange mixte qui peut être attribué à la solution solide [119].

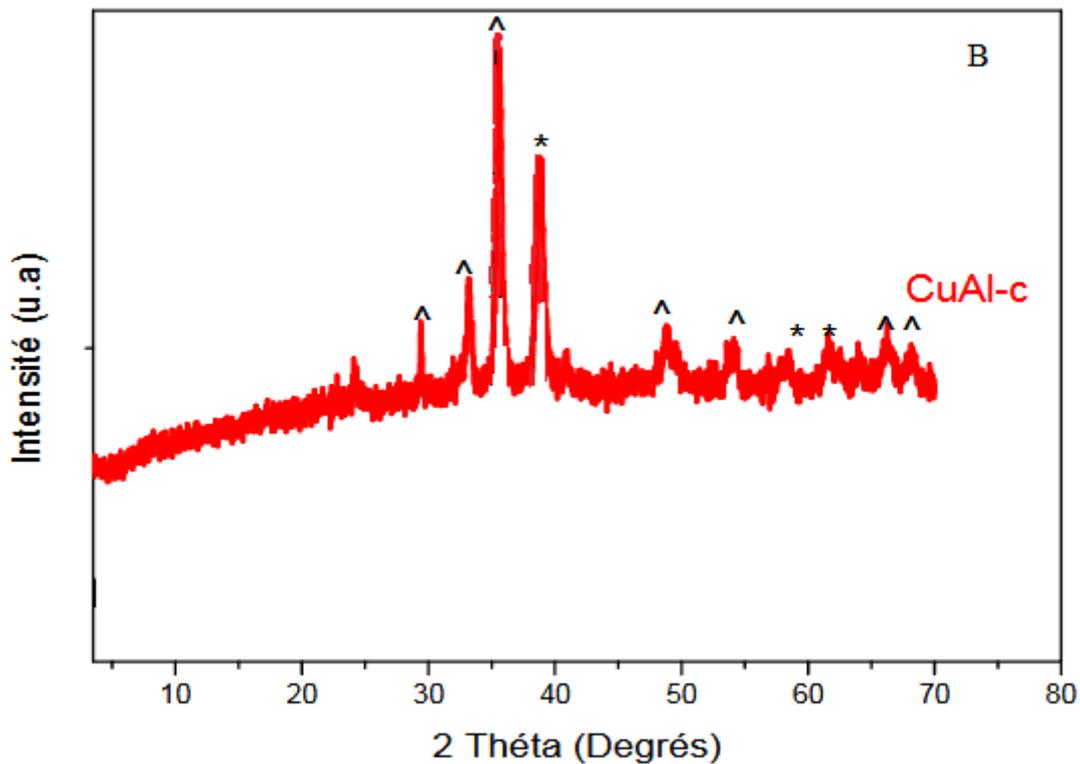


Figure IV.2: Diffractogrammes de RX des solides calcinés ; Cu Al *phase hydrotalcite, et Cu Al-C

IV.4.1.1.2- Spectroscopie IR :

La spectroscopie infra rouge est considérée comme un autre moyen d'étude des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux [120-121].

IV.4.1.2- Caractérisations des phases [Cu-Al-CO₃], et [(Cu-Al-c) :

Les spectres IR des phases [Cu-Al-CO₃], et [(Cu-Al-c) avec ($R=M^{II}/M^{III}=2$), représentés par la figure IV-11, sont typiques à ceux des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) contenant des anions carbonates intercalés et sont ainsi conformes aux résultats rapportés dans la littérature qui traite des hydrotalcites [122,123, 124]. Nous constatons que l'ensemble des spectres obtenus laissent apparaître les mêmes types de bandes de vibration caractéristiques des HDL.

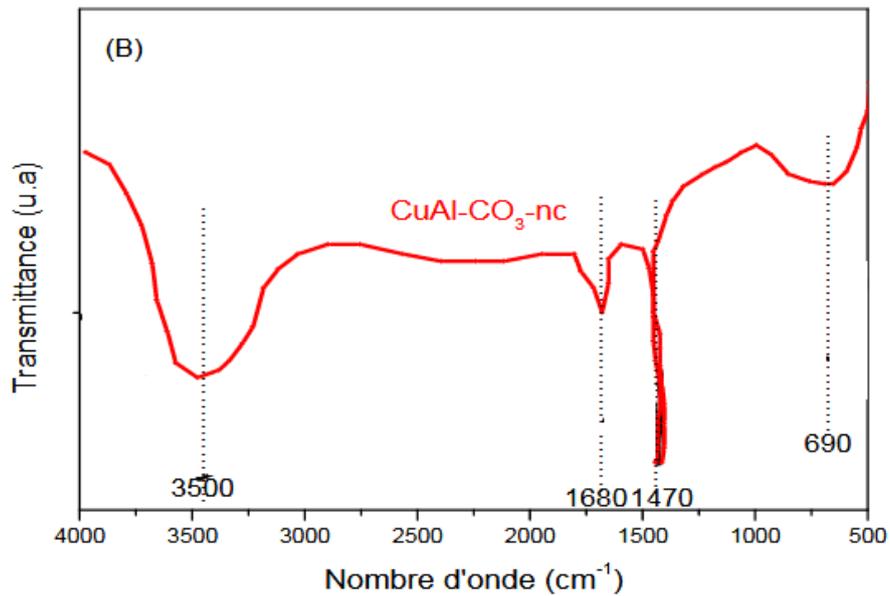


Figure IV.3: Spectres Infra-rouge de l'échantillon non calcinés ; Cu Al,

Après calcination à 450°C, les spectres montrent essentiellement une diminution de l'intensité des bandes observées précédemment au voisinage de 3500 cm⁻¹ et 1350 cm⁻¹, ainsi que la disparition des pics aux environs de 1628 cm⁻¹ liée probablement à la déshydratation puisqu'une très grande partie de l'eau et des hydroxyles est éliminée par calcination. L'ensemble de ces résultats rejoint ceux de la littérature [125sw]. Le traitement thermique de nos matériaux a conduit la modification partielle de la structure de l'hydrotalcite comme l'a montré l'analyse DRX des échantillons calcinés.

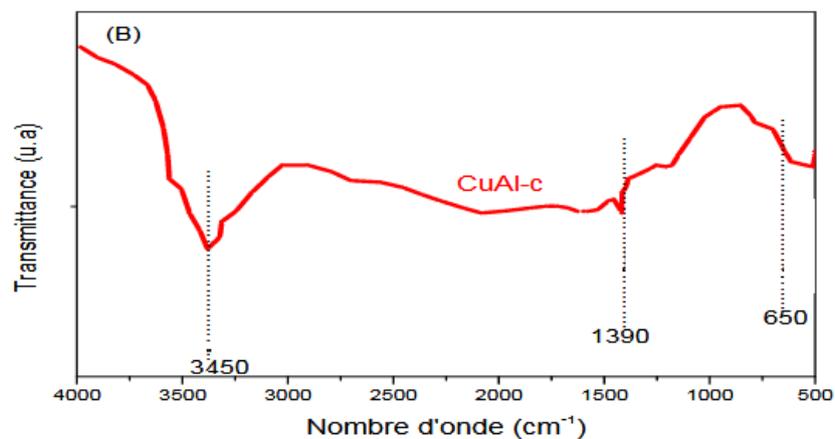


Figure IV.4: Spectres Infra-rouge de l'échantillons calciné Cu Al

IV.4.2.1.1- Le carmin d'indigo :

Le carmin d'indigo est un colorant bleu naturel. C'est un indicateur de pH dont la couleur change pour des pH élevés. Le Carmin indigo qui est un colorant anionique est utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de vêtements, Les effluents contenant le Carmin Indigo sont générés à partir de l'industrie de textiles, impression et peinture, papier, produits cosmétiques, les industries plastiques, etc.

| | | | | | |
|------------------------|--------|-----------|-----|------|--|
| Carmin d'indigo | 466,36 | Anionique | 610 | 7.82 | |
|------------------------|--------|-----------|-----|------|--|

IV.4.2.1.2- Préparation de solution :

La solution mère de notre colorant de volume (1L) et une concentration (1g /L) est été préparée par dissolution respectives de ce polluant dans l'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

IV.4.2.1.3- Préparation de la solution mère du colorant :

Pour réaliser les différentes expériences de sorption, une solution mère du Colorant à tester d'un volume de **1L** à une concentration **Ci= 1000 mg/L** est préparé. Pour ce faire, on a à dissoudre **1g** de colorant dans **1L** d'eau distillée. Le mélange obtenu est homogénéisé par agitation.

IV.4.2.1.4- Technique d'analyse :

Le suivi de la décoloration des solutions aqueuses du colorant par nos matériaux a été effectué par spectrophotométrie d'absorption UV/visible.

Le spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques (l'absorbance).

IV.4.2.1.5- Principe de la spectrophotométrie UV/visible [126] :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncé par la loi de B er-Lambert.

IV.4.2.1.6- Traçage des courbes d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage est présentée dans les études d'adsorption de colorant sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) calcinés de type (Cu-Al-Co₃) de rapport 2.

A partir d'une solution mère (1g/1L) est préparée des solutions de différentes concentrations ; les valeurs de l'absorbance en fonction des solutions à différentes concentrations préparées par dilution pour ces colorants donnent des droites avec des coefficients de corrélation de 0.999, ces courbes nous ont permis de calculer la concentration d'équilibre après l'adsorption.

IV.4.2.1.7- L'étude cinétique :

La cinétique de sorption nous permettra de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du colorant.

IV.4.2.1.8- Test d'adsorption avec le colorant CI :

Les figures (IV-5) représentent l'influence de la masse du matériau sur la fixation du colorant.

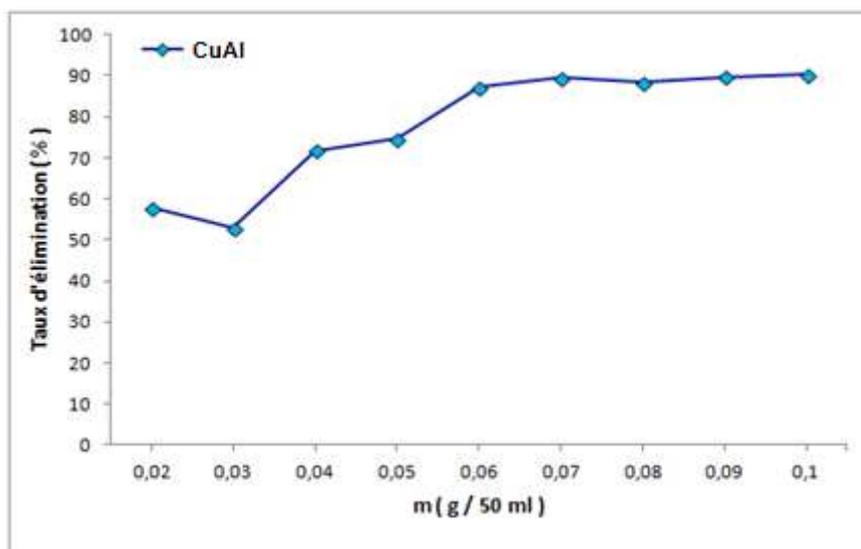


Figure IV-5. Rendements en fonction de la masse de [Cu-Al-CO₃], sur la fixation du « CI ».

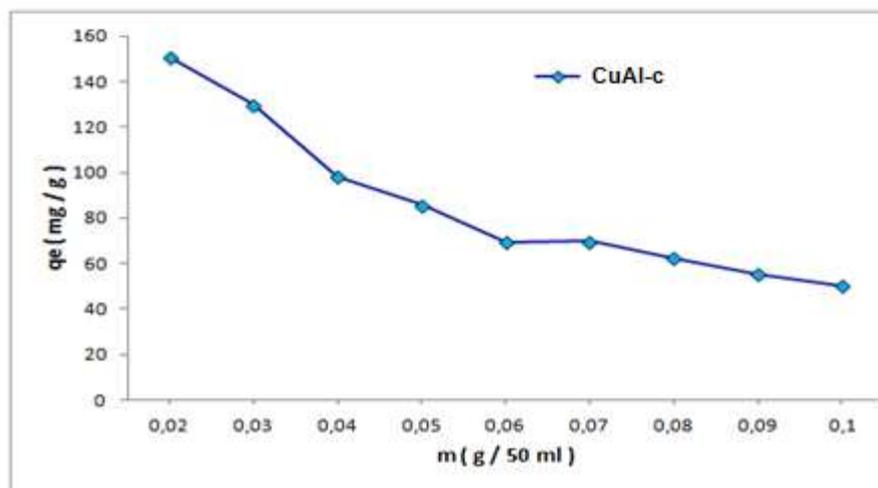


Figure IV-6. Influence de la masse de [Cu-Al-c], sur la fixation du « CI ».

| | Matériaux | Masse optimale (mg / 50 ml) | Quantité Adsorbée (mg/g) | Rendement (%) |
|---------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------|---------------|
| Carmin Indigo | Cu-Al-CO ₃ | 0.06 | 72.79 | 87.35 |
| Carmin Indigo | Cu-Al-c | 0.07 | 69.74 | 97.63 |

La capacité d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant x/m (mg/g) suit la même allure de telle façon qu'elle décroît lorsque la masse de celui-ci augmente jusqu'à une valeur limite pour notre matériau. Le matériau calciné reste le meilleur adsorbant à cause de l'augmentation de la surface d'adsorption. Avec le colorant CI les résultats sont de 87.35% pour le produit carbonaté, une amélioration très significative a été obtenue avec le produit calciné atteignant la valeur de 97.63%.

IV.4.2.1.9- Influence du pH sur la fixation du colorant :

Le pH est l'un des facteurs importants qui a été bien contrôlé pendant toute notre étude d'adsorption. La méthode de traitement des différents colorants dépendra fortement de la valeur du pH. Pour cela et durant toute notre étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est très indispensable. Cette étude nous a permis de préciser le domaine de pH pour lequel l'adsorption par les HDL est effective et optimale. Des

suspensions de masses optimales de la phase [Cu-Al-CO₃] est mélangée dans des solutions de concentrations fixes de Cl.

La valeur du pH est ajustée en ajoutant de l'acide chlorhydrique (0,1N) ou de la soude (0,1N). Le pH d'équilibre est mesuré et les concentrations résiduelles en colorant sont déterminées. Les courbes obtenues sont représentées sur les figures (-----).

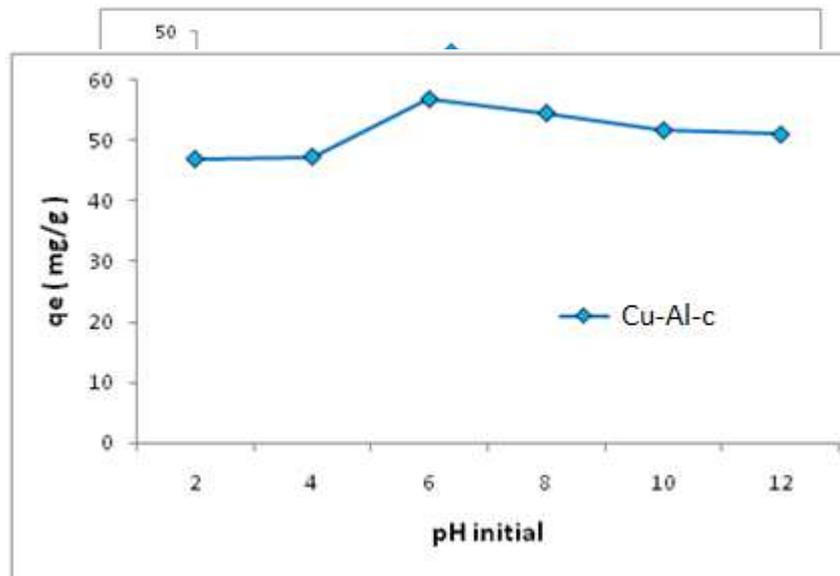


Figure IV.7. : Effet du pH initial sur la fixation du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-C].

D'après les courbes obtenues nous constatons que la capacité d'adsorption observée pour les pH acides est considérable pour le colorant testé. Ceci peut être expliquée par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives de l'anion du colorant.

IV.5- Etude cinétique de l'adsorption du CI :

IV.5.1- Concentrations résiduelles (Ce) et quantités adsorbées (qe=X/m) :

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre atteint lors de la fixation du colorant sur le matériau synthétisé. Les concentrations optimales obtenus ont été est mise en suspension avec 50ml d'une solution de colorant à 200 mg/l pour des temps de contact variables. La concentration résiduelle de la solution (mg/l), est obtenue a partir de la

courbe d'étalonnage. La quantité adsorbée est exprimée en milligramme de soluté par gramme de solide adsorbant, et est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m}$$

Avec,

q_e : Quantité de polluant par unité de masse d'HDL (**mg/g**).

C_i : la concentration initiale de l'adsorbat en mg /L

C_e : la concentration résiduelle (concentration à l'équilibre) de l'adsorbat en mg/L

V : le volume de la solution en ml

m : la masse de l'adsorbant en gramme

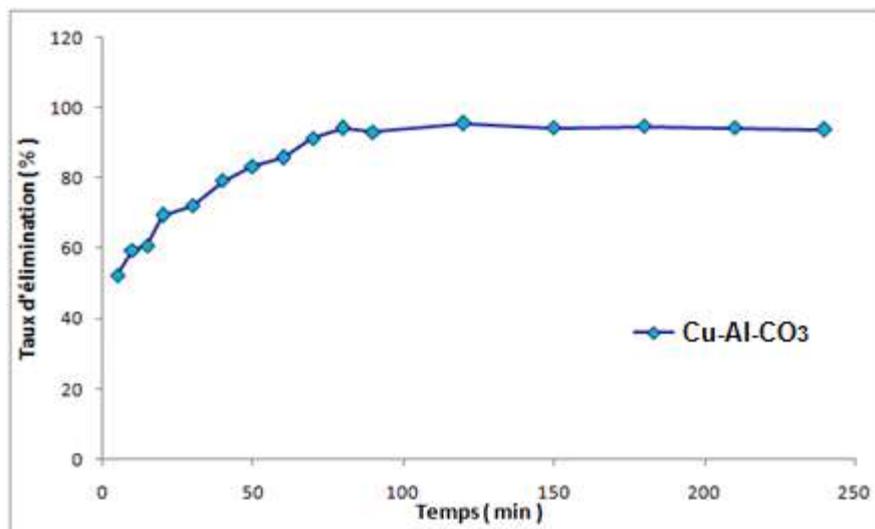


Figure IV-8. Taux d'élimination du Carmin Indigo avec le matériau [Cu-Al-CO₃].

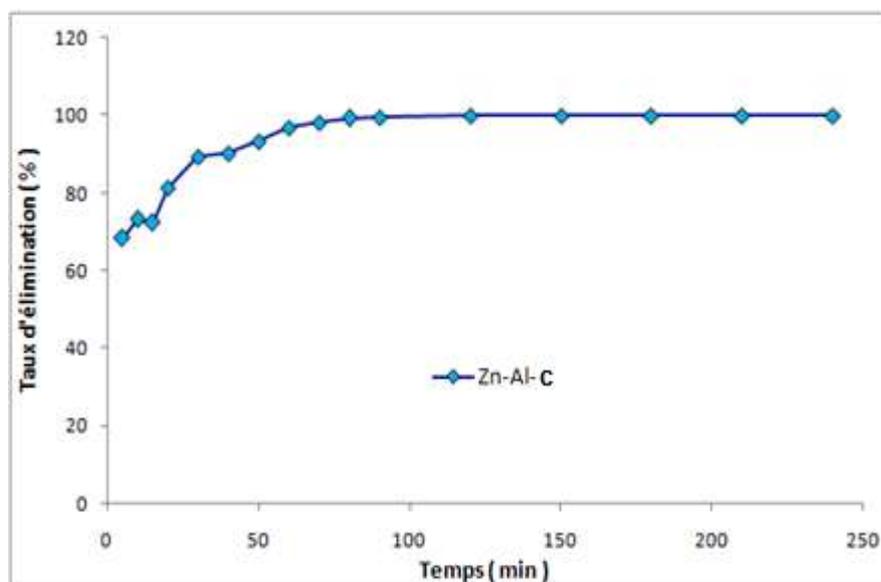


Figure IV-9. Taux d'élimination du Carmin Indigo avec le matériau [Cu-Al-c]

Les résultats obtenus montrent que les cinétiques de fixation du colorant sont variables en fonction du temps.

La cinétique la plus rapide est observée pour le matériau calciné.

Tableau IV-1. Temps optimaux de fixation du CI sur [Cu-Al-CO₃], et [Cu-Al-c].

| | matériaux | Temps optimal (min) | Quantité Adsorbée (mg/g) | Rendement (%) |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------|
| Carmin Indigo | Cu-Al-CO₃ | 60 | 142.83 | 85.70 |
| Carmin Indigo | Cu-Al-c | 60 | 138.49 | 96.95 |

Ce travail a permis la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du colorant. Les courbes cinétiques ainsi présentées sur les figures (IV.9) montrent que le temps d'agitation pour atteindre un état d'équilibre a varié entre 50 et 80 min.

Les rendements maximaux sont enregistrés pour le produit calciné à cause de l'augmentation de la surface d'adsorption. Les résultats sont cités dans le tableau ci-dessus.

Un taux de rendement obtenus a atteint les 96.95%, avec le Cu-Al-c. Au-delà de la masse optimale du matériau, la quantité fixée est généralement constante ;

Il est donc important et nécessaire de laisser l'agitation du mélange jusqu'à atteindre au moins ce temps optimal.

IV.5.2- Les modèles cinétiques (ordre des réactions) :

Le mécanisme d'adsorption de colorant sur les phases [CuAl-CO₃], est contrôlé en appliquant les deux modèles les plus connus : le pseudo-premier ordre de La gergren et le pseudo-second ordre de Ho et McKay [127,128].

IV.5.2.1- Réaction du 1^{er} ordre :

En appliquant l'équation de La gergren [129] (Eq.II.6) pour décrire la réaction, le tracé de $(1/Q_t)$ en fonction de l'inverse du temps $(1/t)$ donne une droite de pente (k_1/Q_m) et d'ordonnée à l'origine $(1/Q_m)$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_1 et la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre Q_m . Le modèle de La gergren est vérifié si les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0.9 ($R^2 \geq 0.9$) et que les valeurs des capacités maximales de sorption, à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs mesurées expérimentalement [130,131].

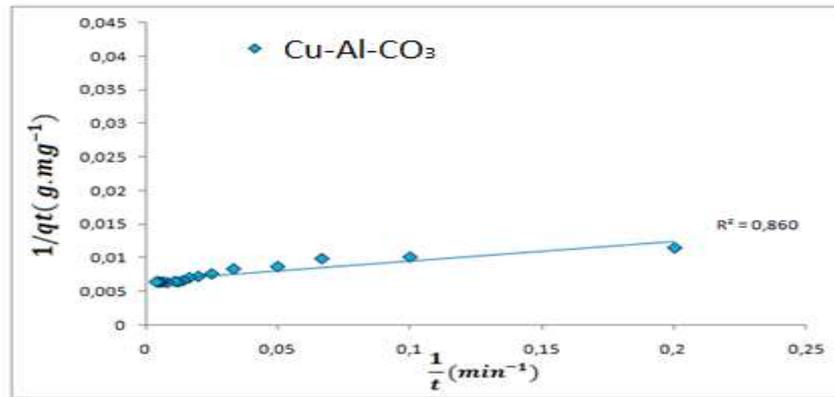


Figure :IV.10 : Réaction de 1er ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-CO₃].

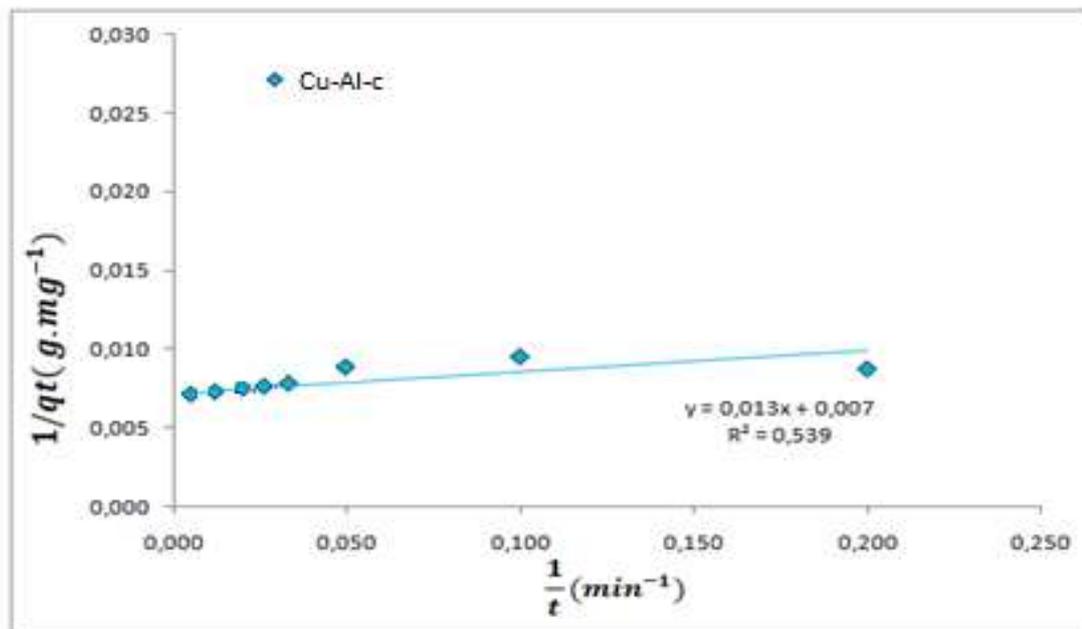


Figure.IV.11 : Réaction de 1er ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-c].

IV.5.2.2- Réaction du 2^{ème} ordre :

En appliquant l'équation de Blanchard [132] (Eq.II.7), pour décrire la réaction, le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donne une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2Q^2m$

; les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption des différents matériaux étudiés à l'équilibre Q_m . Le modèle de Blanchard est vérifié seulement si les coefficients de corrélation $R^2 \geq 0.9$ reflétant des valeurs proches des capacités maximales théoriques et expérimentales [133,134].

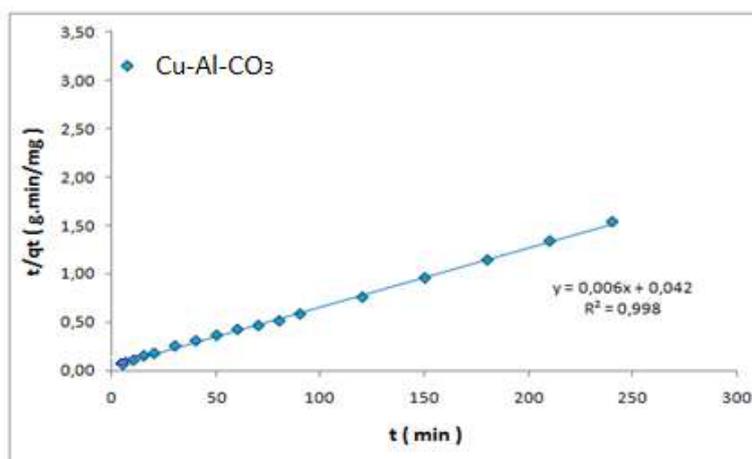


Figure.IV.12 : Réaction de 2^{ème} ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Cu-Al-500].

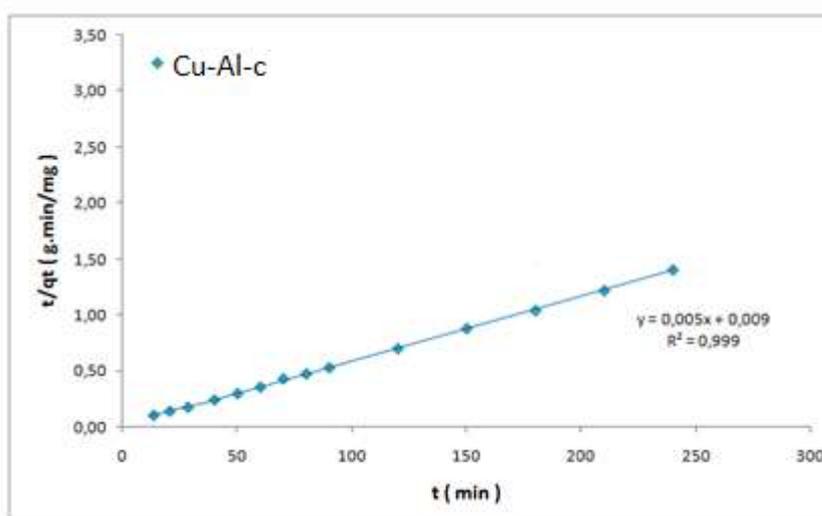


Figure.IV.13 : Réaction de 2^{ème} ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Cu-Al-c].

Tableau. IV.2 : Constantes de vitesse d'adsorption du colorant CI sur [Cu-Al-CO₃] et [Cu-Al-c].

| Premier Ordre | Second Ordre |
|--|---|
| $\frac{1}{Q_t} = \frac{k_1}{Q_e} \times \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e}$ | $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$ |
| (Lagergren, 1898) | (Ho et McKay, 1999) |

| K ₁ | Q _{m1} | R ₁ | K ₂ | Q _{m2} | R ₂ |
|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| 4,83 | 166,67 | 0,86 | 0,0009 | 166,67 | 0,99 |
| 1,86 | 142,86 | 0,53 | 0,0006 | 166,67 | 0,99 |

IV.5.3- Discussions des résultats :

Les données expérimentales de l'adsorption du CI sur les deux composés HDLs synthétisés ont été testées par les deux modèles cinétiques, 1er ordre, 2eme ordre. Du premier coup d'œil on remarque clairement que la linéarité des courbes montre que le modèle de la cinétique d'ordre 2 concorde le mieux avec les données expérimentales.

A partir du Tableau IV.2 on remarque que les coefficients de corrélation R₂ pour la réaction d'ordre 2 sont les plus proches de 1, et plus importants que ceux pour la cinétique d'ordre 1. On remarque aussi que la capacité d'adsorption Q_{m2} par le matériau calciné est supérieure à celle de Q_{m1} du matériau carbonaté. Ainsi, on peut dire que l'adsorption des colorants sur les matériaux carbonatés et calcinés suit très probablement une expression de vitesse de pseudo second ordre.

IV.5.4- Les Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorptions ont été effectuées en utilisant des suspensions optimums de chaque matériau étudié dans 20 ml de solution aqueuse de colorant à concentration initiale allant de 25 à 500 mg/l et au pH de la solution. Les suspensions sont agitées durant Les temps optimums à température ambiante, puis centrifugées et diluées. Les surnageant sont ensuite analysés par UV/visible à λ max correspondante au colorant.

Les modèles utilisés pour décrire le processus d'adoption sont le plus fréquemment les modèles de Freundlich et Langmuir.

IV.5.5- Modèles d'adsorption :

Les données de l'adsorption de l'Indigo Carmine [Cu Al-CO₃]et son produit calciné sont traitées en utilisant les équations linéarisées de Langmuir [135] et de Freundlich [136].

IV.5.5.1- Modèle de Langmuir :

En traçant $[1/Q_e]$ en fonction de $[1/C_e]$, on obtient les courbes représentées par les figures correspondant à l'expression linéarisée du modèle de Langmuir (Eq.II.2).

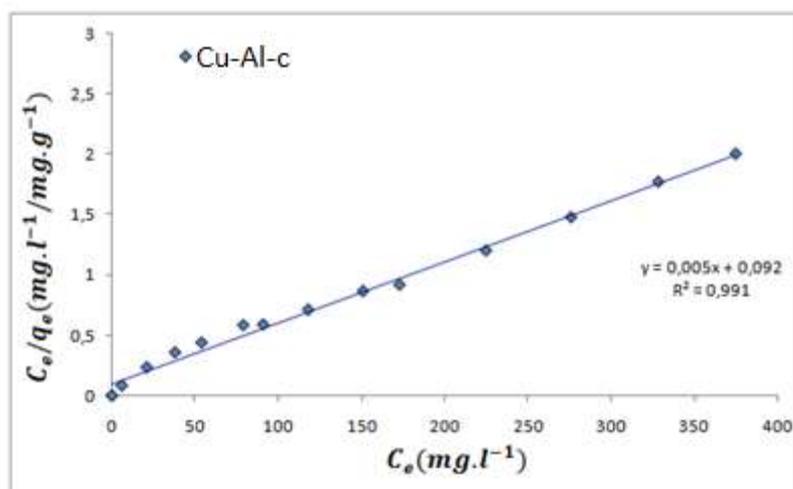


Figure.IV.14 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-c].

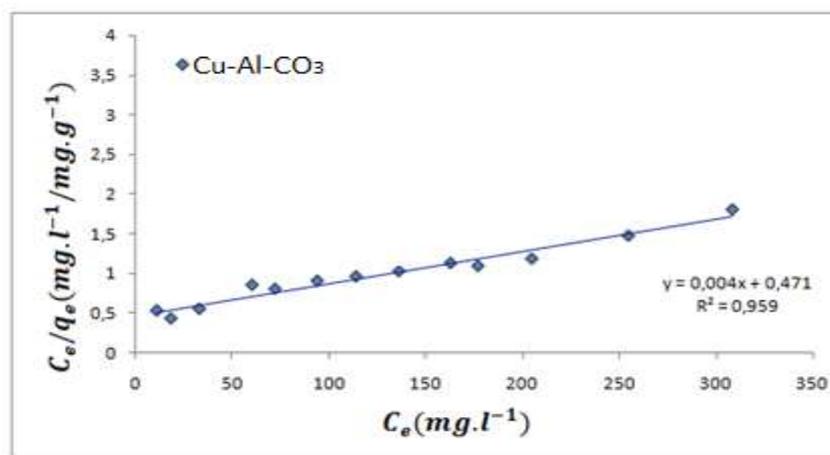


Figure.IV.15 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-CO₃]

IV.5.5.2- Modèle de Freundlich :

En traçant $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$, on obtient les courbes représentées par les figures correspondant à l'expression linéarisée du modèle de Freundlich (Eq.II.4).

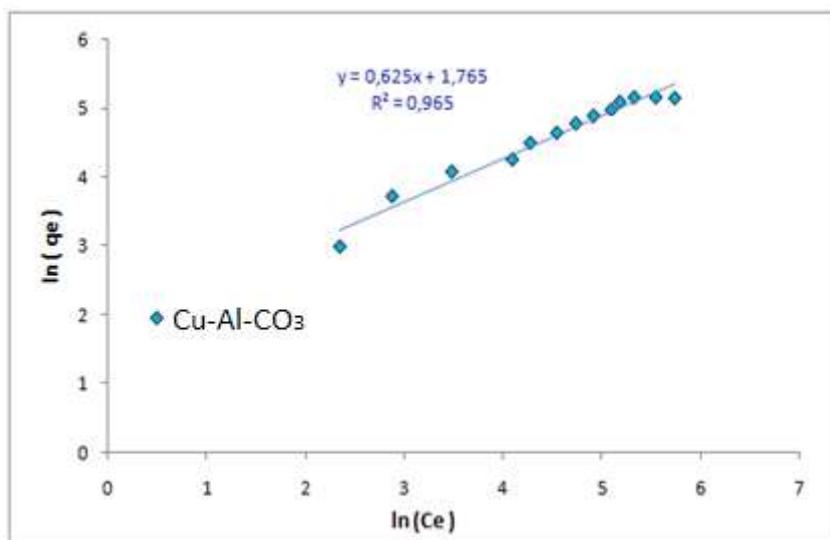


Figure.IV.16 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-CO₃].

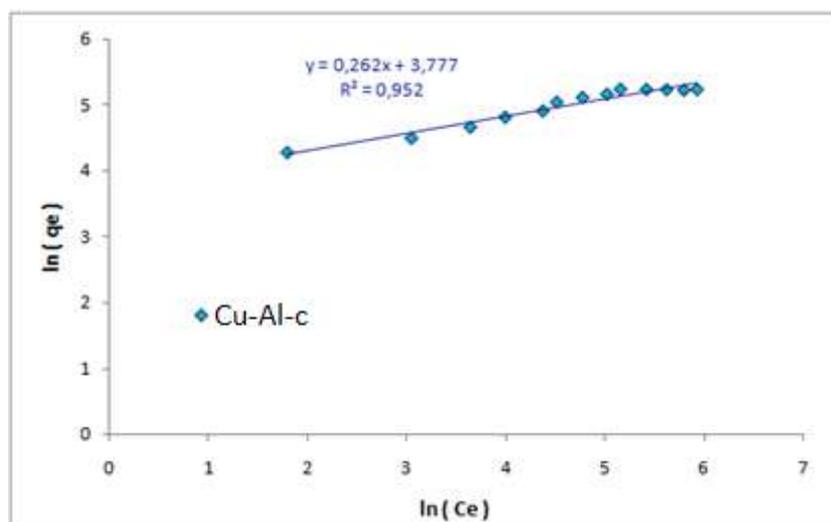


Figure.IV.17 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Carmin Indigo sur : [Cu-Al-c].

Tableau. IV.3 : Constantes de Langmuir et de Freundlich pour le colorant CI adsorbé sur : [Cu-Al-CO₃] et [Cu-Al-c].

| | | Modèle de Langmuir | | | Modèle de Freundlich | | |
|----------------------|--------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------------|----------------|----------------|
| | | Q _m | K _L | R ₁ | n | K _F | R ₂ |
| Carmin Indigo | [Cu-Al-CO ₃] | 250,00 | 0,008 | 0,95 | 1,60 | 5,84 | 0,96 |
| | [Cu-Al-c] | 200,00 | 0,054 | 0,99 | 3,82 | 43,68 | 0,95 |

Le degré de conformité des deux modèles théoriques appliqués Langmuir et Freundlich aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant surtout sur les coefficients de corrélation empiriques (R). Pour cela, les résultats obtenus seront considérés comme convenables si le coefficient R est supérieur à 95 %.

D'après les courbes des deux modèles testés Langmuir, Freundlich, et suite aux valeurs des coefficients de régression (R) très élevés et proches de 1, on note que le modèle de Langmuir, convient le mieux pour décrire le phénomène de fixation des ions de colorant sur les différents matériaux étudiés. Le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire ce processus d'adsorption malgré des coefficients de corrélation empiriques assez élevés quelques fois.

Conclusion générale

Conclusion générale

En conclusion pour cette étude sur les HDL on peut affirmer que ces matériaux synthétisés au laboratoire sont des matériaux prometteurs pour la dépollution des eaux et pour la protection de l'environnement.

Un des objectifs fixés dans le cadre de ce travail était d'élaborer des matériaux bidimensionnels, connus sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires et leur mise en œuvre dans l'élimination d'un colorant textile l'Indigo Carmine. Pour cela nous avons utilisé la technique de synthèse par coprecipitation à pH constant. Les matériaux synthétisés sont appelés carbonatés car leur espace inter feuillet est constitué par une majorité d'anions CO_3^{2-} .

Les matériaux synthétisés sont à base de nickel (Cu^{2+}), et d'aluminium(Al^{3+}) symbolisés par [Cu-Al- CO_3]. Le rapport molaire choisi $R=M_{2+}/M_{3+}$ est égale à 2. Dans une deuxième étape, ces matériaux ont été calcinés ; les études bibliographiques menées ont montré que la température adéquate de calcination est $450^\circ C$.

la caractérisation et l'identification de ces phases a été réalisées par les techniques de diffraction X (DRX), de spectroscopie infra rouge (FTIR), La caractérisation a montré une meilleure cristallinité pour le solide [CuAl- CO_3] avec le rapport molaire $R=2$ ainsi qu'un meilleur rendement d'adsorption.

Le rôle des hydroxydes double lamellaire synthétisés est utilisés dans l'élimination des colorants a été soumis à la démarche suivante : des études cinétiques et des isothermes de sorption.

L'étude de la capacité d'adsorption en variant la masse de l'adsorbant a permis de déterminer la masse optimale de notre adsorbants pour le colorant CI. La quantité (masse) utilisée dans la récupération des colorants est inférieure dans le cas des phases calcinées par rapport aux phases carbonatées.

Les analyses des données cinétiques et des isothermes de sorption des colorants sur [CuAl- CO_3], obéissent au modèle cinétique du pseudo second ordre. Les isothermes sont de type L, et le modèle de Langmuir semble convenir pour décrire l'adsorption de notre colorants. La capacité d'adsorption des colorants sur les matériaux calcinés est rapide et apparaît dès les premières minutes pour atteindre des valeurs importantes au bout de 90 et 110 minutes pour [Cu Al- c] et [CuAl- CO_3] respectivement avec le colorant Indigo Carmine.

Conclusion générale

Enfin ce travail montre que cette étude d'adsorption des colorants sur les HDL synthétisés et leurs produits calcinés soulève une particularité : celle d'une grande capacité d'adsorption sur le matériau calciné.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] Manasse E.(1915), Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.,24, 92.
- [2] Aminoff G. and Broomè B (1930), Kungl. Sven. Vetensk. Handl. 9, 3, n°.5, 23.
- [3] Feitknecht W. (1942), Helv. Chim.Acta, 25, 555–569.
- [4 ,7] Bröcker F.J. and Kaempfer K.(1975), Chem Ing. Techn., 47 513.
- [5 ,8]Miyata S.(1977), Kagaku Gijutsushi Mol, 15(10), 32–37.
- [6] Miyata S., Kumura T., Hattori H. and Tanabe K.(1971), Nippon Kagaku Zasshi, 92, 514-519.
- [9]Jiao Fei-peng, Fu Zhao-di, Shuai Li, Chen Xiao-qing, «Removal of phenylalanine from water with calcined CuZnAl₂CO₃ layered double hydroxides» Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22, 476_482, (2012).
- [10]Stéphanie Vial, « Immobilisation d'Enzymes dans des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Réalisation de Biocapteurs pour la détection de polluants organiques », thèse de doctorat en Chimie, Sciences des Matériaux université de Blaise Pascal, (2005) .
- [11]A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Occeilli, H. E. Robson Editions, Clay and Other Micro porous Solids, Reinhold, New York, 2(1992).
- [12] E. L. Crepaldi, J. B. Valim, Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application. Quimica.Nova.21(1998) 300-311.
- [13] Y.You, H. Zhao, G.F. Vance, Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxybenzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. Applied ClayScience21 (2002) 217–226.
- [14]T.Chafia, Etude de l'élimination du 2, 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles , Mémoire de magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF universiteferhatabbas –setif, 2010,P14-16.
- [15]A.M. Fogg, A. Freij, & G.M. Parkinson, Chemical structure and properties of plasma polymerized maleic anhydride films'. Chem. Mater. 14 (2002)232.
- [16]C.Vaysse, Thèse de doctorat, « Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés ». Université Bordeaux I, (2001).
- [17,28] S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, J. Phys.Chem. Solids,57 (1996) 1043.
- [18]M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse., Mat. Res. Bull. 33 (1998) 1835.
- [19]M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, Ion-exchange reactions of layered double hydroxides. Inorg. Chem. 29 (1990) 5201-5207.

Références bibliographiques

- [20] J. Inacio, C.Forano, C.Taviot – guého, J. P.Besse, *Microp Mater* 10(2000) 67-84 .
- [21] B. I. Intorre, A. E. Martell., *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 358.
- [22] M. Lakraimi, A. Legrouiri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 1007-1011.
- [23] W. T. Reichle. *Solid states Ionics* 22 (1986) 135 – 141].
- [24] A. Mendeboure, R. Schollhorn, *Rev. Chim. Miner* 23(1986) 819.
- [25] W. Reichele, *Chem.Tech*, 58 (1986).
- [26] T.Hibino, Y.Yamashita, K. Kosuge, A.Tsunashima, *Clays Clay Miner.* 43(4)(1995) 427.
- [27] M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8535.
- [29]Q. Taa, Y. Zhanga, X. Zhanga, P.Yuan, HongpingHe, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 708–715.
- [30]T. Kameda, Yochioka, T., Uchida, New treatment methods for waste water containing chloride ion using magnesium-aluminium oxide. *Bull. Chem.Soc.Jpn.* 75 (2002) 595.
- [31] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal.Today* 41 (1998) 53–71.
- [32] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 23 n°5 (1975) 369 .
- [33] D. L. Bish, *Bull. Mineral.* 103 (1980) 170.
- [34] A. Schutz and P. Biloen, *J. Solid State Chem.*, 68 (1987) 360.
- [35] C. Le BAIL, J. H. Thomassin and J. C. Touray, *Phys. Chem. Miner.*, 14 (1987) 377.
- [36] M. J. Hernandez-Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Rendon and C. J. Serna, *Phys. Chem. Miner.*, 12 (1985) 34.
- [37] C. J. Serna, J. L. Rendon and J. E. Iglesias, *Clays Clay Miner.*, 30 n°3, (1982) 180.
- [38] M. Kaneyoshi and W. Jones. *J. Mater. Chem*, 9 (1999) 805 – 811.
- [39].C. Cardot. (1999) *Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques (cours et problèmes)* Edition Ellipses.
- [40]. Z. Belkbir, (2007) *Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. Mémoire Magister*, Boumerdes.
- [41] J.P. Beandry. (1984) "Traitement des eaux ". Edition Copyright.
- [42] E. Koller, 2001 «Génie chimique», livre, Edition Dunon.
- [43] C. CARDOT, *Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques cours et problèmes résolus*, ellips édition (1999).

Références bibliographiques

- [44] G. EMSH WILLER, Chimie physique, Equilibre en solution, phénomènes de surface, tome 2, (1961), Paris.
- [45] : C.E. CHITOUR, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2ème Edition, Alger, (1981).
- [46] : N.SEGHAIRI, S.ACHOUR, Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur bentonite, communication séminaire national d'hydraulique, vol 3, p 306-318, Biskra, Déc. 1994.
- [47]: D.M. RUTHVEN, principles of adsorption and adsorption process, Ed. J. Wiley, New York, 1984.
- [48]. F. Perche. (2004) Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Belgique.
- [49] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki and M. Barczak, Chemosphere, 58, pp 1049, (2005).
- [50]. Tace, El Mostfa. Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S. triazines en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de H₂O₂. université de Poitiers. 1993. Thèse de doctorat.
- [51] C.H Giles et al., 1974 «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm», Journal of Colloid and Interface Science, 47, N° 3.
- [52] N.NAIT MERZOUG, 2014 «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques», thèse de magister, université de Souk-Ahras.
- [53] A.Reffas, 2010 « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café», thèse de doctorat, université de Constantine.
- [54] Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot, 2007 « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées » Presses Univ. Franche-Comté, p122.
- [55] E.GUECHI, 2013 «Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût », thèse de doctorat, université d'Annaba.
- [56] C.E.CHITOUR, Chimie de surface, Introduction à la catalyse, 2ème édition, (1981).
- [57] A.W. ADAMSON, Physical chemistry of surfaces, 3rd edition Willey, (1976), New York.
- [58] A. MELLAH, A. BOUALIA, KMENACER, T. AISSAOUI, A. SILEM, applied science, 7 (1993) 431-445.
- [59] P. SAVENKO, Chimie colloïdale, Cours pour les élèves technicien, (1974) 35-42.

Références bibliographiques

- [60]. Bellir, Karima. Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Université mentouri-Constantine. 2002. Thèse magistère.
- [61]. Slejko, E.L et Dekker, M. Adsorption Technologie ; a step by step approach solutions to process evaluation and application. New York: M. Dekker, 1985.
- [62] R.J. NEWCORNB, R.M. WRICKETT, J. MWILSON, A. ARDENARO, Manipulation de chimie physique, traduction française par S. COURBET, (1964).
- [63]. Z. Belkbir, (2007) Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives. Mémoire Magister, Boumerdes.
- [64] Errais E: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011.
- [65]. P.Senthil Kumar, R.V. Abhinaya, K. GayathriLashmi, V. arthi, R. Pavithra, V. sathyselvbala, S. Dinesh Karupha and S. sivanesan. (2011) Adsorption of méthylène bleu dye from aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, Kinetics mechanism and process design. Colloid J. 73(5); 651-661 .
- [66]. A. Hamouche. (2013) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels; thèse de Doctorat. Boumerdes.
- [67]. R. Baccar, P. Blanquez, J. Bouzid, M. Feki, H. attiya, M. Sarra. (2013) Modeling of adsorption isotherme and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from agricultural by product. Fuel process. technol. 106; 408-415.
- [68]. Y. S. HO, G. Mckay. (1998) Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. Ads. Sci. technol. 16; 943-955.
- [69]. B. Makhoukhi. (2008) Modification de la bentonite par divers sels organiques Application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles. Thèse de doctorat, Tlemcen.
- [70] R. Perrin, J. P. Scharff, «Chimie industrielle» 2 ème Edition Dunod, Paris, 661 (1999).
- [71] M. Lefustec, «Technologie des matières et industries textiles», Edition Eyrolles, Paris, (1979).
- [72] J. Lederer, «Encyclopédie moderne de l'hygiène alimentaire», Tome II, Paris, (1980)159.
- [73] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaoui, C. Guillard, J. M. Hermann, «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water», App. Catal. Environ., 31 (2001) 145-157.
- [74] D. K. Singh, B. Srivastava, «Basic dyes removal from wastewater by adsorption on rice husk carbon», Indian J. of Chem. Techn., 8 (2001) 133-139.

Références bibliographiques

- [75] F. D. S. Boukraa, «Traitement des eaux de rejets par sorption de colorant organique sur des argiles anioniques type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés», Thèse de Doctorat, USTO-MB-Oran, Algérie, (2010).
- [76] R. Defosse, «colorant et pigment », Technique de l'Ingénieur (A3233), 2-3.
- [77] J. Barrio, J. Rivail, «Spectroscopie de la molécule», Publicité Collection Supérieur, Paris, (1970).
- [78] M. Mioque, C. C. Farnoux, H. Moskowitz, «Abrégé de Chimie Organique», Tome 2, 2èmeEd. Masson, Paris, (1981) 211-222.
- [79] Z. Guivarche, «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé Electro-Fenton , Application à la minéralisation des colorants synthétiques», Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France (2004).
- [80] N. Oubagha, «Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique», Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, (2011).
- [81] A. Welham, «The theory of dyeing (and the secret of life)», J. Soc. Dyers Colour, 116 (2000) 140-143.
- [82] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, «Photo-oxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂», J. Photo. Chem. Photobiol A: Chem., 140 (2001) 87-92.
- [83] R. Perrin, J. P. Scharff, «Chimie industrielle», 2èmeEd, Dunod, Paris, 661 (1999).
- [84] F. Z. Saidi, «Elimination du bleude méthylène par des procédés d'oxydation avancé», Mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, (2013).
- [85] K. Venkataraman, «The Chemistry of Synthetic Dyes», Academic Press, New York, 2,4 (1970) 1952-1971.
- [86] D. Brown, «Effects of colorants in the aquatic environment», Ecotoxicol. Environ. Saf., 13 (1987) 139-147.
- [87] D. J. Merouani, «Traitement de colorants azoïques et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA)», Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem et Université des Sciences et Technologies de Lille, USTL (2011).
- [89] E. R. Nestmann, G. R. Douglas, T. I. Matula, C. E. Grant, D. J. Kowbel, «Mutagenic Activity of Rhodamine Dyes and Their Impurities as Detected by Mutation Induction

Références bibliographiques

- in Salmonella and DNA Damage in Chinese Hamster Ovary Cells» , Cancer Res., 39 (1979) 4412-4417.
- [90] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen, «Environmental and molecular mutagenesis», 7 (1985) 101-120.
- [91] K. Winnacker, L. Kücheler, «Chimie organique, 3è mepartie», Ed. Eyrolles, Paris, 5 (1968).
- [92] S. Chetioui, «Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse», Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [93] N. Barka, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté», Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc (2008).
- [94] M. Mana, «Modification chimique et application d'argile», Thèse de Doctorat en Sciences, Université des Sciences et de la Technologie, USTO-MB, Oran, (2008).
- [95] J. J. Donzé , «Solvants et produits», Techniques de l'Ingénieur, (K350) 118.
- [96] J. Shore, «Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3), in Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties», Society of Dyes and Colorists, Bradford, 1 (1990).
- [97] R. Perrin, J. P. Scharef, Chimie industrielle, Tome 2, Ed. Masson, Paris, (1995).
- [98] H. B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. C. Ghedira, R. Mosrati, «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement», Revue des sciences de l'eau, J. of Water Science, 24 (2011) 209-238.
- [99] S. Kacha, M. S. Ouali. S. Maleh, «Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium», Sciences de l'eau, 2 (1997) 233-248.
- [100] A. E. Clarke, R. Anliker, «Organic dyes and pigments». In: Hutzinger, O., (Ed.), Handbook of environmental chemistry, Part A- Anthropogenic compounds. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3 (1980) 181-215.
- [101] K. T. Chung, C. E. Cerniglia, «Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity Relationships», Mutat. Res., 277 (3) (1992) 201-220.
- [102] C. O'Neill, F. R. Hawkes, N. D. Lourenco, H. Pinheiro, W. Delee, «Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation», Review, J. Chem. Techn. Biotech., 74 (1999) 1009-1018

Références bibliographiques

- [103] Journal Officiel Algérien «Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile». Decret exécutif N° 06-141 du 19 avril (2006).
- [104] W. Au, S. Parhak, C. J. Collie, T. C. Hsu, «Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro», *Mutat. Res.*, 58 (1978) 269-276.
- [105] C. L. Jenkins, «Textile dyes are potential hazards», *Arch. Environ. Health*, 40 (5) (1978) 7-12.
- [106] S. Kacha, M. Ouali, S. Elmalah, «Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium», *Rev. Sci. Eau. J. Water .Sci*, 10 (1997) 233-248.
- [107] P. Cooper, «Removing color from dye house waste waters-a critical review of technology available», *J. Soc. Dyers Col.*, 109 (1993) 97-100.
- [108] O. J. Hao, H. Kim, P.C. Chang, «Decolorization of wastewater», *Crit. Rev. Env. Sci. Tec*, 30 (2000) 449-505.
- [109] P. C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, «Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies», *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72 (1998) 289-302.
- [110] Wu. J, T. Wang, «Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor», *Water. Res.*, 35 (2001) 1093-1099.
- [111] Y. Fu, T. Viraraghavan, «Fungal decolorisation of dye wastewater: a review», *Biores.Techn*, 79 (2001) 251-262.
- [112] D. M. Ruthven, «Principles of adsorption and processes adsorption », Wiley-Inter., (1984).
- [113] G. S. Gupta, S. P. Shukla, «An inexpensive adsorption technique for the treatment of carpet effluent by low cost materials », *Adsorption Science and Technology*, 13 (1) (1996) 15-26.
- [114] D. Marmier-Dussoubs, M. Mazet, J. Pronost, «Etude de l'élimination de colorants par des charbon de bois», *Environmental Technology.*, 12 (7) 625-34.
- [115] M. Z. Hussein, Z. I. Zainal, T. C. Beng, «The use of Mg/Al layered double hydroxide for colour removal of textile wastewater», *J. Environ. Sci. Health. Part A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.*, 36 (2001) 565-573.
- [116] N. K. Lazaridis, T. D. Karapantsios, D. Georgantas, «Kinetic analysis for the removal of reactive dye from aqueous solution on to hydrotalcite by adsorption», *Water Research.*, 37 (2003) 3023-3033

Références bibliographiques

- [116] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, «Trends in pillaring chemistry in Synthesis of microporous materials», In: Ocelli M. L. Robson H. E. editors), Van Nostrand Reinhold, New-York, 2 (1992) 108.
- [117] M. A. Ulibarri, Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosin, J. Cornejo, «Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity», *Appl. Clay. Sci.*, 18 (2001) 17-27.
- [118] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, «Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxybenzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide», *Appl. Clay Sci.*, 21 (2002) 27-226.
- [119] L. Chmierlarz, P. Kuśtrowski, A. Rafalska, R. Dziembaj, *Thermochimica Acta* (2003) 225.
- [120] Horn A. (1998) *Spectroscopy for surface science*. Edition John Wiley, New York.
- [121] Lecloux A. (1981) *Catalysis science and technology*. Edition Springer-Verlag, Berlin.
- [122] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, «Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications», *Catal. Today*, 11 (1991) 173-301.
- [123] F. M. Labajos, V. Rives, «Thermal Evolution of Chromium (III) Ions in Hydrotalcite-like Compounds», *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 5313-5318.
- [124] J. T. Kloprogge, L. Hickey, R. L. Frost, «The effect of varying synthesis conditions on zinc chromium hydrotalcite: a spectroscopic study», *Materials Chemistry and physics*, 89(1), 99-109 .
- [125] J.P. Ramirez, S. Abelló, N. M. Van, *J. Phys. Chem* 111 (2007) 3642.
- [126] G. W. Ewing, *Instrumental Methods of chemical Analysis*, NY:MacGraw-Hill, (1975) .
- [127] Y.S. Ho and G. McKay, «Pseudo-second order model for sorption processes», *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451 -465,
- [128] Y.S. Ho, C.C. Chiang, «Sorption studies of acid dye by mixed sorbents », *Adsorption*, 7 (2001) 139-147.
- [129] S. Lagergren, «About the theory of so-called adsorption of soluble substance», *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [130] R. Ahmad, «Sawdust: cost effective scavenger for the removal of chromium (III) ions from aqueous solutions», *Water, Air and Soil Pollut.* 163 (2005) 169-183.
- [131] A. Agrawal, K.K.Sahu, «Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue», *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 915-924.
- [132] Y.S. Ho and G. McKay, «Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents», *Process Biochemistry* 38(2003)1047-1061.

Références bibliographiques

- [134] Y.S. Ho, «Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods», *Water Res*,40 (2006) 119-125.
- [135] L.Langmuir, «The adsorption of gases on plane surfaces of glass,Mica and Platinum»,*J. Chem. Soc*,40 (1918) 1361-1403.
- [136] H. Freundlich, «Colloid and Capillary Chemistry», *Mathucn. London*,(1926) 110-134 .