



République Algérienne Démocratique et
Populaire



Ministère de l'enseignement supérieur et de
la recherche scientifique

Université Echahid Hamma Lakhdar.El-oued

Faculté des sciences et de la Technologie

Département des sciences et de la Technologie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

*Synthèse et caractérisation des
hydroxydes double lamellaires
trimétallique : Etude de l'intercalation
des colorants*

Soutenu le 03/06/2015

Présenté par : BELAID ISLAM FOUHMA SAMIRA

DEVANT LE JURY

Président	Boughezal Abdesselam	M.A.A	Université d'El Oued
Examineur	Noureddine Rouahna	M.A.A	Université d'El Oued
Directeur de mémoire	Lami Nassima	M.A.A	Université d'El Oued

Promotion 2015

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à
la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout
au long de ce projet : sur A me frère *YOUNES*, mes sœurs:

MOUNA,FATIMA,WAFA,HANINE,NOURHANE,

mon fiancé *BELGACEM*, et bien sur tout mes amis de travail
surtout *BELGACEM S,ADILA,HAMZA, MAROUA B, HAFIDH,*

KARIMA,

MAROUA CH, sans oublié *ma grand-mère* et

mes beaux-parents que j'aime.

A toute ma famille *FOUHMA* et *BEY* surtout mon oncle:

KHALED, et mes amis,

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin

pour que ce projet soit possible,

je vous dis merci.

SAMIRA

DEDICACE

Avec l'aide d'Allah tout puissant, j'ai pu achever
ce travail que je dédie :

A mes très chers parents en reconnaissance de leurs
divers sacrifices, de leur soutien moral et de leurs
encouragements.

A mes frères : ***MOURAD, OUSSAMA, SAIF***

A mon chère sœur : ***WARDA***

A mon marie: ***BILAL***

A toute la famille surtout mon oncle: ***A.razzak***

A mes tous (tes) mes amis (es)

A ceux qui ont contribué de près ou de loin

à

l'élaboration de ce travail.

ISLAM

REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. Louanges et remerciements à **ALLAH** qui nous a permis aujourd'hui de nous rassembler pour soutenir ce modeste travail. C'est pour nous un honneur, un privilège, en même temps un devoir et une dette de reconnaissance méritée de rendre hommage à travers ce manuscrit à notre encadreur **LAMI Nassima**.*

Nous la remercions tout d'abord pour ses nombreuses lectures et relectures attentives de notre mémoire et aussi pour la patience et la méticulosité dont elle a fait preuve. Ses conseils judicieux, les innombrables corrections qu'elle a apportées à nos écrits, ses encouragements, et sa grande disponibilité et ouverture d'esprit nous ont énormément aidées à mener ce projet à bien.

Nous exprimons une grande gratitude aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Liste des abréviations

L: Langmuir.

CEC: Capacité d'échange cationique.

DRX: La diffraction par Rayons X.

IRTF: La Spectroscopie *Infrarouge* à transformée de Fourier.

AFM: La microscopie à force atomique.

UV: Ultra violet.

RC: Rouge Congo.

DRK: Dubinin-kaganer-Radushkevick.

pHi: pH initial.

pHe: pH à l'équilibre.

Qads: La quantité adsorbée (mg/g).

Ci: La concentration initiale de la solution de Rouge Congo (mg/L).

Ce: La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

V: Le volume de la solution (L).

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

λ : Longueur d'onde.

qe : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

t: temps (heures).

k_d : La constante de désorption (g /mg).

ki : La constante de la diffusion intra particulaire (mg/g.min^{0.5}).

Qads: Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g^{-1}).

Qm: Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g^{-1}) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).

Ce: Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.l^{-1}).

KL: La constante de Langmuir.

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

Kf et **1/n:** constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

: Constante reliée à l'énergie d'adsorption (mole^2/j^2).

qm: Capacité de saturation théorique (mole/g).

v: Potentiel Polanyi (kJ/mol).

Ea: énergie d'activation.

T: température en kelvin (K).

R: constante des gaz parfaits (J/mol.K).

K: constante de vitesse de la cinétique d'adsorption.

d: La distance interréticulaire entre les plans diffractants.

l: Longueur d'onde du rayonnement en Å ($1 = 1.5406$).

Lhkl: Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en Å .

ω : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian.

: Angle de Bragg.

Liste des figures

- Figure (I.1):** représentation schématique de la classification des argiles (page3)
- Figure (I.2):** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2:1 (page4)
- Figure (I.3):** présentation général des HDLs(page5)
- Figure (I.4):** Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL(page8)
- Figure (I.5):** représentation schématique de l'application des argiles(page9)
- Figure (I.6):** structure de Azobenzène (page11)
- Figure (I.7):** structure de anthraquinoniques (page12)
- Figure (I.8):** pigment synthétique (page12)
- Figure (I.9):** Indigo (page13)
- Figure (I.10):** Ortho nitro phénol (page13)
- Figure (I.11):** xanthène(page13)
- Figure (I.12):** vert Basique (page14)
- Figure (I.13)** Comportement du colorant direct en présence des fibres (page15)
- Figure (I.14):** Comportement du colorant à mordant présence des textile (page15)
- Figure (I.15):** pigment synthétique (page16)
- Figure (I.16):** pigment synthétique (page16)
- Figure (I.17):** pigment synthétique (page17)
- Figure (I.18):** Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interaction dans une structure poreuse (page21)
- Figure (I.19):** classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll (page 23)
- Figure (II.1):** Principe de la diffraction des rayons X (page30)
- Figure(II.2):** Isotherme d'adsorption: modèle de Freundlich (page35)
- Figure (II.3):** Isotherme d'adsorption: modèle de Langmuir(page36)
- Figure (III.1):**spectre infrarouge de la phase Ni-Mg-Al-CO₃(a)avant calcination (page39)
- Figure (III.2):**diagramme de diffraction des rayon X de phase MgNiAl-CO₃(page41)
- Figure(III.3):** Images en 2D de l'analyse AFM des phases (page41)
- Figure (III.4):** Images en 3D de l'analyse AFM des phases (page42)
- Figure (III.5):** Isothermes d'adsorption- désorption de Mg-Ni-Al-CO₃ avant et après calcination (page 44)

Figure (III.6): méthode BJH des phases Mg-Ni-Al-CO₃ avant et après calcination (page 45)

Figure (III.7): Détermination le point isoélectrique de HDLs (page47)

Figure (III.8):l'influence du pHi sur l'adsorption de RC sur L'HDLs(page48)

Figure (III.9): Isothermes d'adsorption de RC sur l'HDL(page 49)

Figure (III.10): Modélisation de l'isotherme d'adsorption de RC sur l'HDL(page 49)

Figure (III.11): Modélisation de l'isotherme d'adsorption de RC sur l'HDLs(page50)

Liste des tableaux

Tableau (I.1): composition, paramètres cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques (page 6)

Tableau (I.2): Principaux groupes chromophores et auxochromes (page 11)

Tableau (I.3): Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (page 19)

Tableau (II.1): Caractéristiques physico-chimiques du *Rouge Congo* (page 32)

Tableau (III.1): Paramètres de maille de phase Mg-Ni-Al-CO₃ non calcinées (Page 42)

Tableau (III.2): Distance interlamellaire d_{hkl} de phase Mg-Ni-Al-CO₃ non calcinées (Page 42)

Tableau (III.3): Constantes des différentes modélisations de l'isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur l'HDL. (Page 50-51)

Sommaire

Dédicace

Remerciements

Abréviation

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction générale01

Chapitre I: Étude bibliographique

I.1. Les argiles03

I.1.1. Généralités.....03

I.1.2. Définition des argiles.....03

I.1.2.1. Les argiles « cationiques ».....04

I.1.2.2. Les argiles « anioniques ».....04

I.1.2.2.1. Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires.....05

➤ Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III} 05

➤ L'espace interfeuillet.....06

I.1.2.2.2. Propriétés des HDL.....07

➤ Capacité d'échange anionique (CEA).....07

➤ Porosité et surface spécifique.....07

I.1.2.2.3. Préparation des Hydroxydes Doubles Lamellaires.....07

➤ Coprécipitation directe.....08

➤ Echange anionique (sel-oxyde).....08

➤ Reconstruction.....09

I.1.2.2.4. Application des HDLs.....09

I.2. Les colorants.....10

I.2.1. Introduction.....10

I.2.2. Définition.....10

I.2.3. Classification des colorants.....11

I.2.3.1. Classification chimique.....11

➤ Les colorants azoïques.....11

➤ Les colorants anthraquinoniques.....12

➤ Les phtalocyanines.....	12
➤ <i>Les colorants indigoïdes</i>	12
➤ <i>Les colorants nitrés et nitrosés</i>	13
➤ Les colorants xanthènes.....	13
➤ Les colorants triphénylméthanes.....	13
I.2.3.2. Classification tinctoriale.....	14
➤ Les colorants acides ou anioniques.....	14
➤ Les colorants basiques ou cationiques.....	14
➤ Les colorants directs.....	15
➤ Les colorants à mordants.....	15
➤ Les colorants réactifs.....	15
➤ Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	16
➤ Les colorants dispersés.....	16
➤ Les colorants de cuve.....	16
I.2.4.Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile.....	17
I.2.4.1.Les dangers évidents.....	17
➤ La couleur, turbidité, odeur.....	17
➤ Eutrophisation.....	17
➤ La sous-oxygénation.....	18
➤ La persistance.....	18
➤ Bio-accumulation.....	18
➤ Cancer.....	18
➤ Sous produits de chloration (SPC).....	18
I.2.5.Actions curatives: traitements des colorants.....	19
I.2.5.1.Traitement Physique.....	19
I.2.5.2.Traitement Chimique.....	19
I.2.5.3.Biologique.....	20
I.2.6.Application des colorants.....	20
I.3. Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	21
I.3.1. Introduction.....	21
I.3.2. Définition.....	21
I.3.3. Les types d'adsorption	22
I.3.3.1. L'adsorption physique.....	22
I.3.3.2.L'adsorption chimique.....	22
I.3.5.Isothermes d'adsorption.....	22
I.3.6.Classification des isothermes d'adsorption	23
I.3.6.1.Classe S.....	23
I.3.6.2.Classe L.....	23
I.3.6.3.Classe H.....	24
I.3.6.4.Classe C.....	24
I.3.7.Modélisation de l'adsorption.....	24
I.3.7.1.Isotherme de Langmuir.....	24
I.3.7.2.Modèle de Freundlich.....	24

I.3.8.Paramètres affectant l'adsorption.....	25
I.3.8.1.Surface spécifique.....	25
I.3.8.2.Porosité.....	25
I.3.8.3.La Nature de l'adsorbat.....	25
I.3.8.4.Polarité.....	25
I.3.8.5.Ph.....	25
I.3.8.6.Température.....	26
I.3.9.Différents types d'adsorbants.....	26
I.3.10.Application.....	26

<i>Conclusion et but de travail.....</i>	<i>27</i>
--	-----------

chapitre II. Méthodes et Matériels

II.1. Synthèse de Mg-Ni-Al-CO₃.....	29
II.2. Méthodes caractérisation.....	29
II.2.1. Diffraction des rayons x (DRX).....	30
II.2.2.Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	31
II.2.3. Caractérisation de la surface par l'AFM.....	31
II.2.4. Mesure de la surface spécifique (BET).....	31
II.3. Application d'adsorption.....	32
II.3.1. Choix du colorant.....	32
II.3.2. Préparation des solutions.....	32
II.3.3. Méthodes de dosage par spectroscopie <i>UV-Visible</i>	33
II.3.4. Etalonnage des solutions.....	33
II.3.5. Protocoles expérimentaux.....	33
II.3.5.1. Influence du pH.....	33
II.3.5.2. Isothermes d'adsorption.....	34
II.3.5.3. Modélisation des isothermes.....	34
II.3.5.3.A. Modèle de Freundlich.....	34
II.3.5.3.B. Modèle de Langmuir.....	35
II.3.5.3.C. Modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick).....	36
II.3.5.3.d. Modèle de Tempkin.....	37

chapitre III. Résultats et discussion

III.1.Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF).....	39
III.2.Caractérisation par la Diffraction des rayons X(DRX).....	40
III.3. Microscopie à force atomique (AFM).....	42
III.4. Etudes texturales (BET).....	43
III.4.1. Méthode BET.....	44
III.4.2. Méthode BJH.....	45

III.5. Détermination du point isoélectrique de HDLs.....	46
III.6. Etude de l'effet du <i>pH</i> sur l'adsorption de Rouge Congo.....	47
III.7. L'isotherme d'adsorption.....	48
III.8. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	49
Références bibliographique.....	51
Conclusion générale.....	55

Annex I

Annex II

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau [1].

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Les sources de pollution sont nombreux et le nombre de contaminants, organiques ou inorganiques, répertoriés ne cesse d'augmenter. On peut citer les espèces minérales telles que les nitrates et phosphates, les métaux lourds tels que le cadmium, le zinc et le plomb, les molécules organiques et les radionucléides. D'autres sources de contamination incluent notamment les fertilisants, les pesticides, les retombées acides, les retombées radioactives.

Ces différents types de polluants et leurs sources associées se retrouvent logiquement dans les sols et les eaux du milieu naturel. [2]

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.[3].

Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Cependant les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides [3]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage [4].

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Par conséquent, leur traitement ne dépend pas seulement de la

dégradation biologique . Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés ; la coagulation-floculation ,l'adsorption sur charbon actif et tout dernièrement l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts. Plusieurs travaux ont montré le rôle anti-polluant des argiles [3].

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle décisif dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique. L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement, avec des retombées importantes tant sur le plan fondamental qu'appliqué en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau [4].

Pour cela, notre objectif de travail est focalisé sur l'intercalation des colorants dans les argiles anioniques par la méthode d'échange d'ions afin de déterminer les principaux points suivants:

- Déterminer l'influence de quelques paramètres tels que: le pH, la masse d'adsorbant, la, la concentration de colorant .
- Etablir et modéliser les isothermes d'adsorption du colorant afin de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

A cette fin, notre mémoire est présenté selon le plan suivant :

Après l'introduction dans le chapitre (I), nous présenterons une mise au point bibliographique sur les substances colorantes synthétiques et les argiles.

Le chapitre (II) porte sur les aspects expérimentaux du traitement des argiles anionique, l'intercalation du colorant et les techniques expérimentales et de caractérisations utilisées dans ce travail et traite les résultats de caractérisation physico-chimiques des argiles traitées.

Le chapitre (III) expose les résultats et discussions concernant l'encapsulation du colorant par la méthode d'échange ionique avec les argiles et nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I:
Étude bibliographique

I.1. Les argiles

I.1.1. Généralités:

Le terme d' "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des ions interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi ions compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [5].

I.1.2. Définition des argiles:

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux. Ils sont organisés en couches planes, constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface [6].

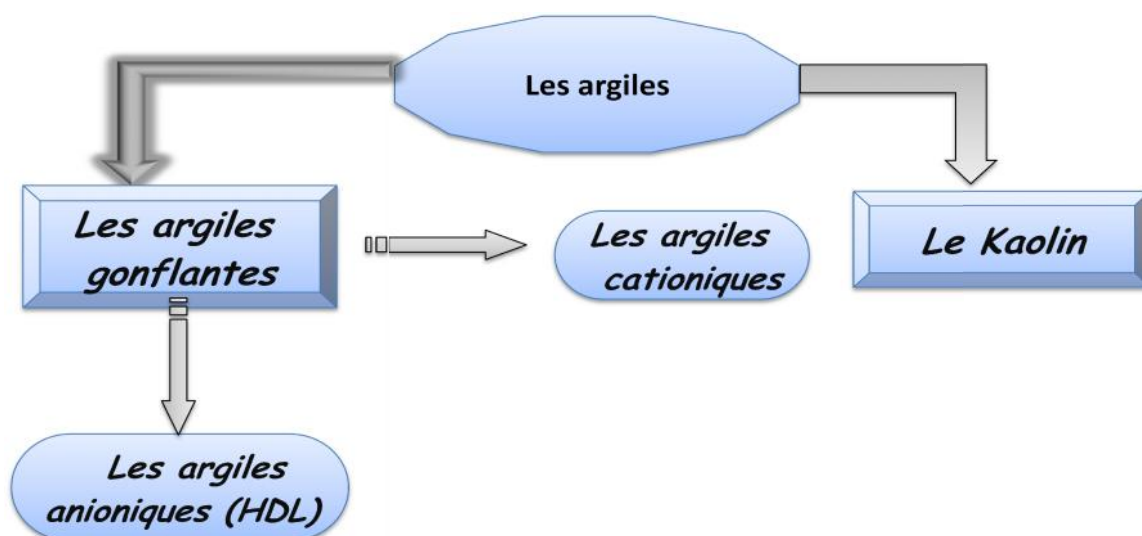


Figure (I.1): représentation schématique de la classification des argiles

I.1.2.1. Les argiles « cationiques » :

Ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ ou $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ et tétraédriques $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électro neutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire [1].

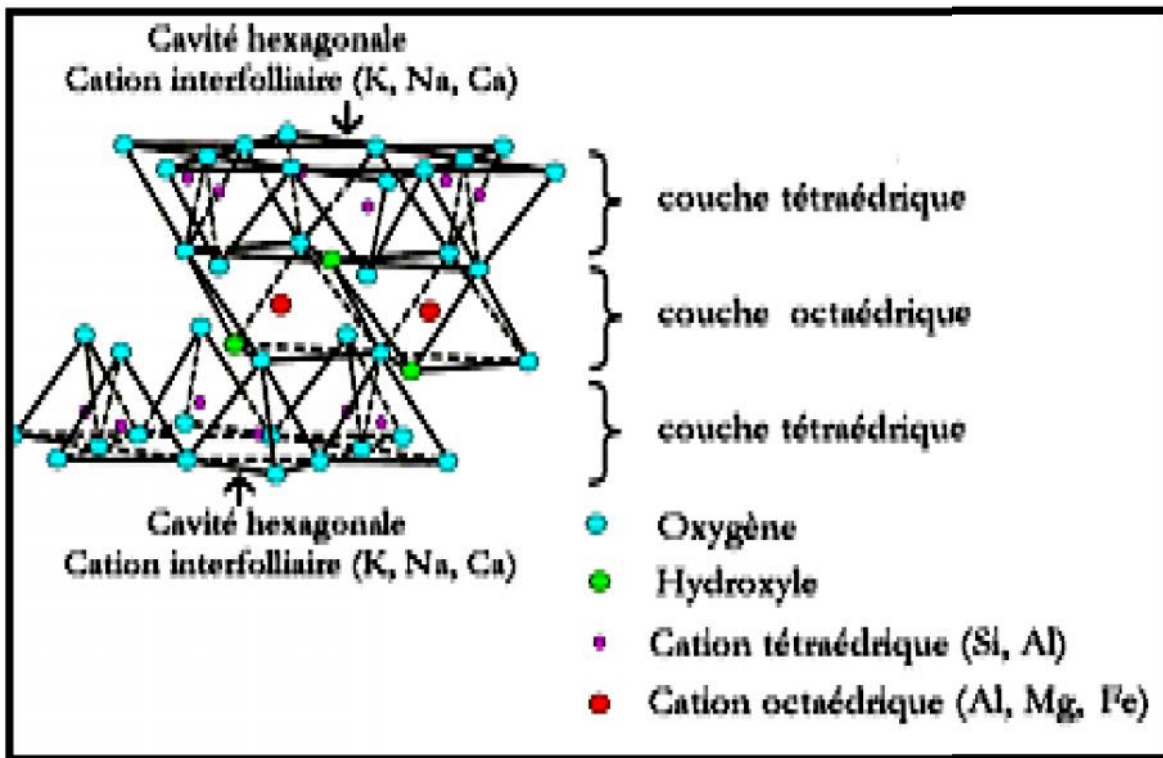
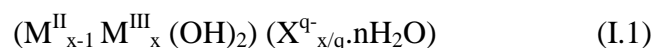


Figure (I.2): Représentation schématique d'un feuillet de *phyllosilicates* [7]

I.1.2.2. Les argiles « anioniques » :

Le terme HDL désigne les hydroxydes doubles lamellaires, synthétiques ou naturels, qui contiennent deux sortes de cations métalliques (divalents et trivalents) dans les feuillets et des anions dans les interfeuillets. Ces matériaux ont été largement étudiés ces dernières années, en raison de leurs propriétés électrochimiques ou d'échange anionique par exemple. La structure des HDLs (Figure I. 1) se construit à partir d'unités octaédriques formées de feuillets de type brucite. La formule générale peut s'écrire [8] :



- M^{II} et M^{III} : cations du feuillet
- X^{q-} : anion inter foliaire de valence q
- x : taux de métal trivalent

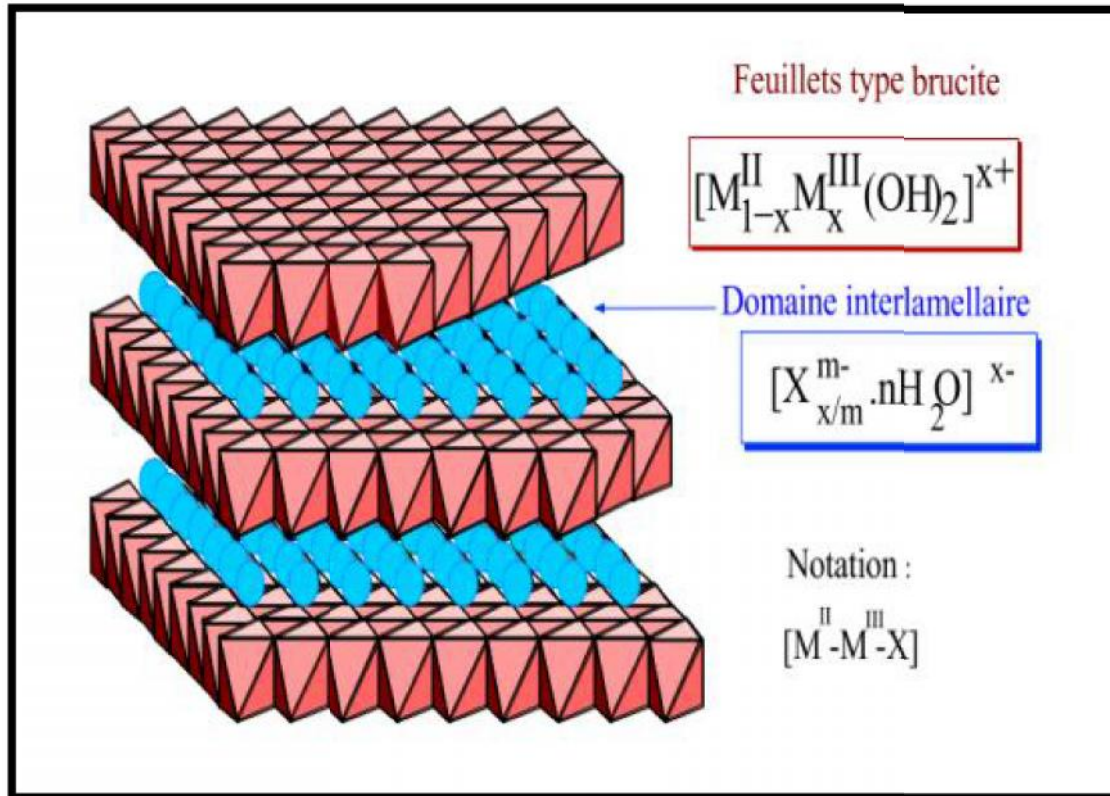


Figure (I.3) : Présentation générale des HDL [8]

I.1.2.2.1. Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires:

Les LDHs sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux di et trivalent. La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition $Mg(OH)_2$ analogue à ceux de la brucite, ou une fraction des cations divalents est remplacée par des cations trivalents donnant lieu à l'apparition d'une charge positive. L'électroneutralité est assurée par des espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuille [4].

➤ Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III} :

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs.

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotaalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés :

Métaux divalents: Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Ca^{+2} ,

Métaux trivalents : Cr^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Mn^{+3} , V^{+3} , Ga^{+3} ,

Le tableau (I-1) représente une classification des principaux groupes de minéraux argileux basée sur : la composition chimique des feuillets, leurs paramètres cristallographiques et leurs symétries [9].

Tableau (I.1) : composition, paramètres cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques [9]

Mineral	Composition chimique	a(nm)	c (nm)	Symétrie
Hydrotalcite	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ,4H ₂ O	0.3054	0.310	0.3109
Manasseite	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ,4H ₂ O	0.3113	0.310	0.310
Pyroaurite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ,4H ₂ O	0.3025	0.3081	0.3046
Sjogrenite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ,4H ₂ O	0.312	2.281	1.56
Stichtite	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ,4H ₂ O	2.341	1.561	2.34
Barbertonite	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ,4H ₂ O	1.56	2.259	2.305
Takovite	Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ,4H ₂ O	2.292	3.75	3R
Reevesite	Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ,4H ₂ O	2H	3R	2H
Meixnerite	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ,4H ₂ O	3R	2H	3R
Coalingite	Mg ₁₀ Fe ₂ (OH) ₂₄ CO ₃ ,4H ₂	3R	3R	3R

➤ **L'espace interfeuillelet:**

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillelet. 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 interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis

L'espace interfeuillelet 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 interfeuillelet

- anions simples: CO₃⁻, OH⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻...
- halocomplexes: (NiCl₄)⁻, (COClO₄)⁻ (IrCl₆)²⁻...
- cyanocomplexes: [Fe(CN)₆]⁴⁻, [CO(CN)₆]⁴⁻...
- oxocomplexes: [MoO₂(O₂CC(S)Ph₂)₂]²⁻, [MoO₂(O₂)C₄H₂O₆]⁴⁻...
- ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines...

- *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, sulfonateacrylate et polyacrylate, sulfonate...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuille ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuille est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [9].

I.1.2.2.2. Propriétés des HDL :

Pour définir un *HDL* de façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles :

- **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 exprimée en (*m eq / 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 mmol / g . Elle varie en fonction de la valeur du rapport molaire X [9].

- **Porosité et surface spécifique:**

La porosité et la surface spécifique des (*HDLs*) sont des paramètres très importants, les (*HDLs*) possèdent une surface spécifique très importante qui varie entre 50 – 80 m² / g pour les (*HDLs*) non calcinés, alors qu'elles dépassent 200 m² /g pour les phases calcinées [9].

I.1.2.2.3. Préparation des Hydroxydes Doubles Lamellaires:

Contrairement aux argiles cationiques qui doivent être extraites des sols puis purifiées, les *HDLs* sont facilement préparées au laboratoire par des méthodes de synthèses dites de « chimie douce ». Le contrôle très précis des paramètres de synthèse favorise l'obtention de composés aux propriétés physico-chimique bien déterminées. Nous décrivons les méthodes de synthèse les plus utilisées, elles sont au nombre de trois, et sont résumées sur la (figure I.3) . Les méthodes les plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique, celle de reconstruction est moins courante [10].

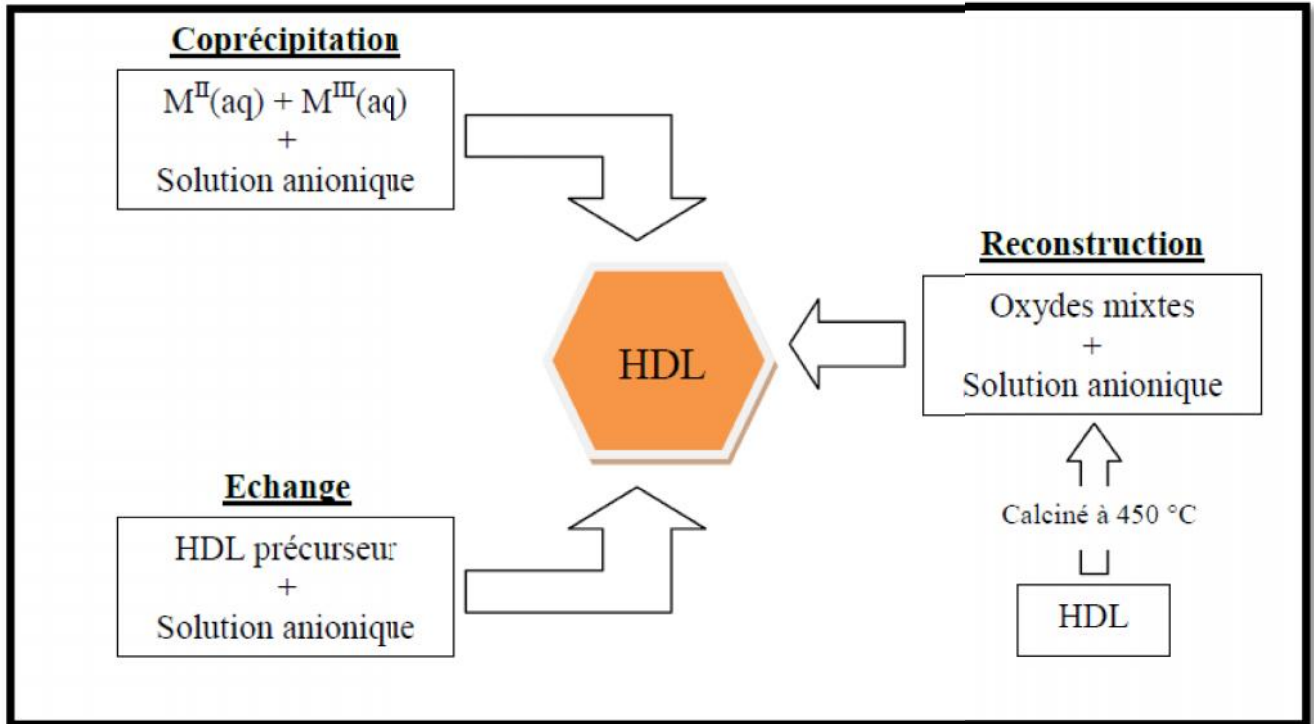
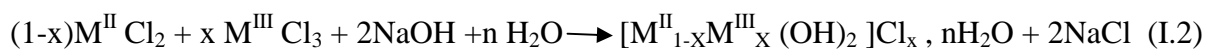


Figure (I.4) : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL [11]

➤ Coprécipitation directe

Elle consiste à réaliser la précipitation sous la forme d'hydroxyde d'une solution contenant les sels des deux cations en proportion désirés par une base (NaOH, Na₂CO₃, NH₃OH). En l'absence de tout autre anion en solution, le contre-ion des sels s'intercale entre les feuillets hydroxylés. Le pH est maintenu constant par l'addition simultanée des solutions de sels métalliques et de base. Un domaine de pH bien défini correspondant à la coprécipitation totale des métaux existe pour chaque système :



Cette méthode permet le contrôle de la concentration des sels, du pH de synthèse, de la vitesse d'addition des réactifs, du solvant, et de la température. Elle conduit à une gamme d'HDL de composition et de morphologie variable[10].

➤ Echange anionique (sel-oxyde)

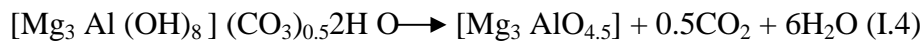
Une solution aqueuse acide de cation trivalent MX₃(aq) est ajoutée lentement à une suspension d'oxyde de métal divalent amphotère ou basique.



Le composé HDL est obtenu par dissolution de M^{II}O et coprécipitation de [M^{II}-M^{III}-X] au pH de la suspension, tamponné par l'oxyde. La croissance cristalline de l'HDL dépend de la vitesse d'hydrolyse de l'oxyde [10].

➤ Reconstruction

Cette méthode fait appel à une propriété importante des HDL notamment si l'on envisage l'application de ces matériaux en catalyse. En effet, ces composés ont la faculté de se reconstruire après calcination et remise en suspension dans une solution aqueuse. Cette méthode de préparation n'est possible que dans le cas où l'anion est volatil pour des températures de calcination n'excédant pas la température de formation irréversible des oxydes stoechiométriques ($M^{II}O + M^{II}M^{III}_2O_4$), soit 500°C pour l'hydrotalcite. Dans ce cas, la calcination vers 450°C conduit à la formation d'oxyde mixtes (M^{II}, M^{III}) O, métastable, très réactifs appelés dans la littérature oxydes double lamellaires ODL. La structure de l'argile anionique se reconstruit lors d'une remise en solution aqueuse en présence de l'anion à intercaler. La réversibilité du processus de décomposition /réhydratation de la phase hydrotalcite conduit à l'équilibre :



Cette reconstruction se fait à température ambiante, à reflux ou encore en conditions hydrothermales. Elle permet, contrairement à l'échange anionique, d'utiliser un précurseur carbonaté. Cette technique est principalement employée pour l'intercalation de molécules aromatiques volumineuses, difficile à intercaler par les autres méthodes [10].

I.1.2.2.4. Application des HDLs:

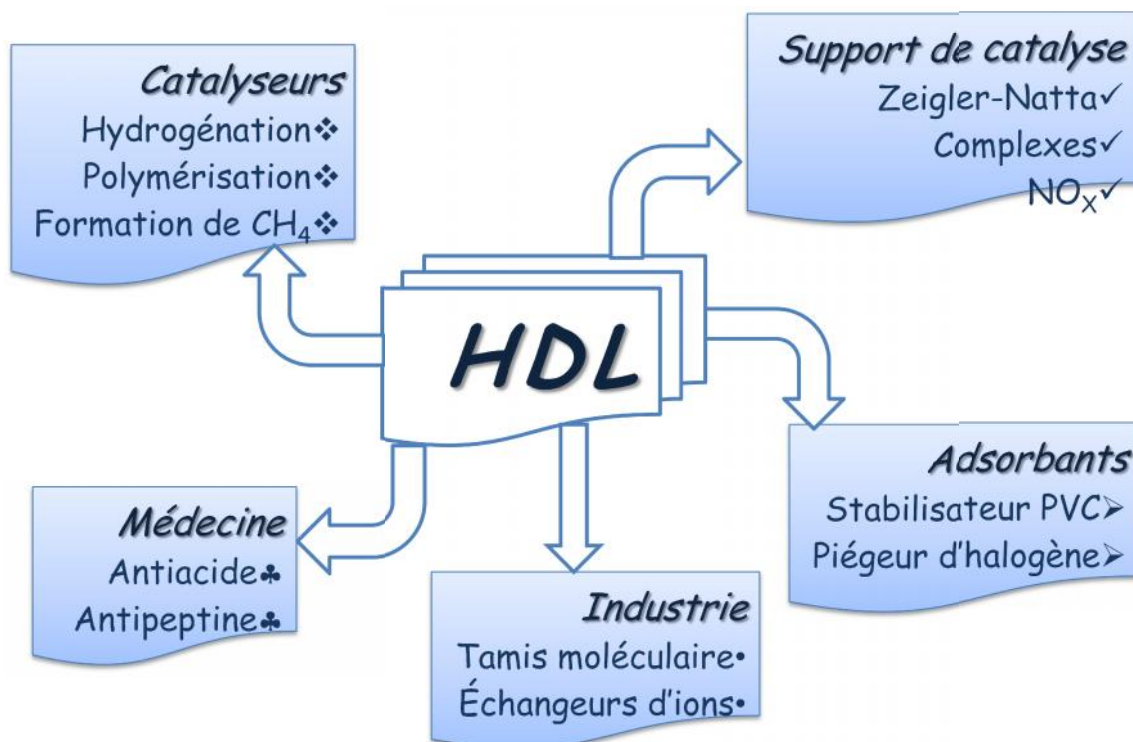


Figure (I.5) : représentation schématique de l'application des argiles

I.2. Les colorants

I.2.1. Introduction:

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques.

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène.

Certains des composés colorés que l'on rencontre chez les végétaux et parfois chez les animaux, ont servi pendant fort longtemps à teindre les étoffes. Les secrets de leurs fabrications étaient jalousement gardés et quelques uns d'entre eux étaient si rares que leur usage était réservé aux hauts personnages, comme la pourpre antique, dont le nom finit par figurer dans les titres des familles impériales de Byzance. En effet, les membres de ces familles étaient appelés porphyrogénètes, c'est-à-dire dans la pourpre.

Le nombre des composés colorés naturels qui peuvent effectivement servir de matières colorantes est plus faible, en teignant des étoffes de façon prolongée. L'ingéniosité des chimistes a pu de très bonne heure élargir de façon fantastique le nombre de matières colorantes dont peut disposer le teinturier et la production industrielle de ces composés peut être considérée comme le début de la deuxième révolution industrielle, la révolution chimique [10].

I.2.2. Définition:

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée. Le tableau 3 représente les groupes chromophores et auxochromes [12].

Tableau (I.2) : Principaux groupes chromophores et auxochromes [12]

Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants anthraquinoniques Les colorants indigoïdes Les colorants xanthènes Les phtalocyanines Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants acides ou anioniques Les colorants basiques ou cationiques Les colorants de cuve Les colorants directs Les colorants à mordants Les colorants réactifs Les colorants azoïques insolubles Les colorants dispersés

I.2.3. Classification des colorants:

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects :

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.

La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome [12].

I.2.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [12], on peut citer les colorants suivants :

➤ **Les colorants azoïques:**

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec de samines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants [13].

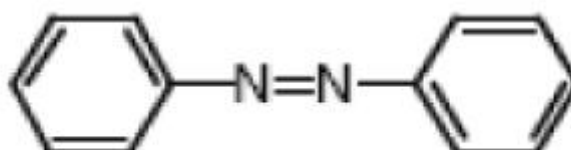


Figure (I.6) :structure de Azobenzène [12]

➤ **Les colorants anthraquinoniques**

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines[12].

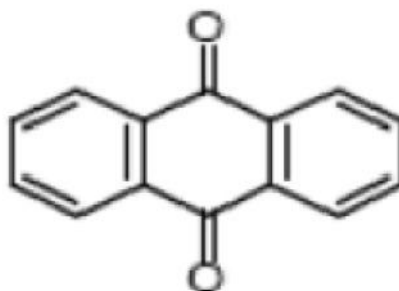
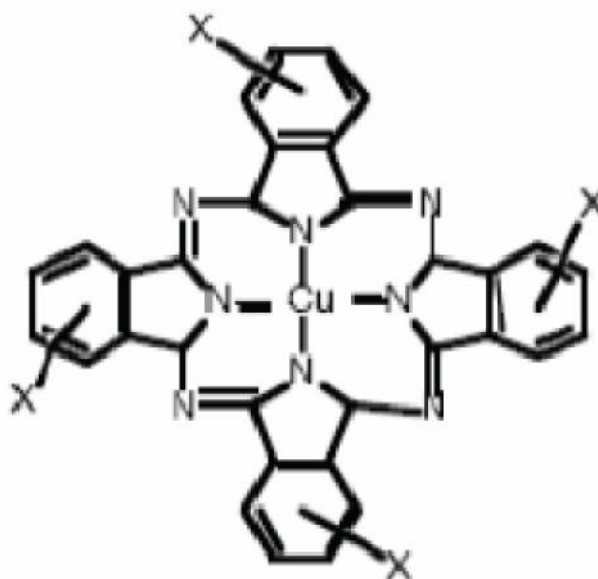


Figure (I.7) :structure de anthraquinoniques [12]

➤ **Les phtalocyanines**

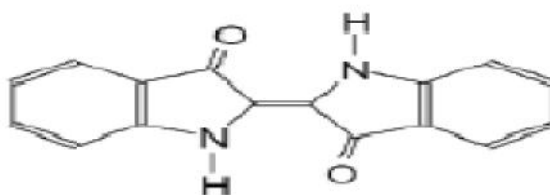
Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...)[12].



Figure(I.8) : pigment synthétique [12]

➤ **Les colorants indigoïdes:**

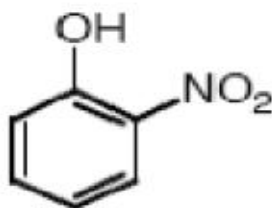
Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [12].



Figure(1.9): Indigo [12]

➤ **Les colorants nitrés et nitrosés:**

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré et de la simplicité de leur structure moléculaire qui est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés)[12].



Figure(1.10): Ortho nitro phénol [12]

➤ **Les colorants xanthènes:**

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines[12].

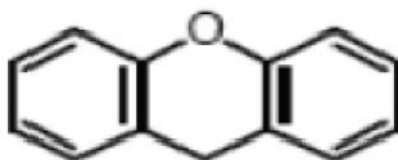
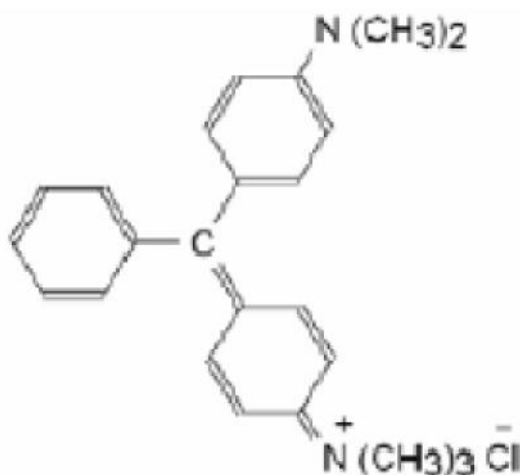


Figure (1.11): xanthène [12]

➤ **Les colorants triphénylméthanes:**

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérive toute une série de matières colorantes[12].



Figure(I.12) : vert Basique [12]

I.2.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [3]:

➤ **Les colorants acides ou anioniques:**

Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [3].

➤ **Les colorants basiques ou cationiques:**

Ils sont des sels d'amines organiques, donc ayant une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et très résistantes [3].

➤ **Les colorants directs:**

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule[3].

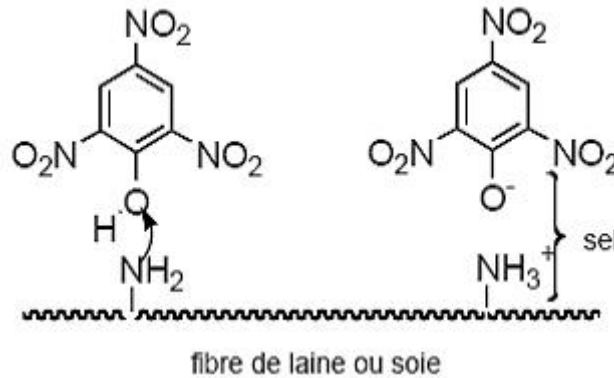


Figure (I.13): Comportement du colorant direct en présence des fibres [3]

➤ **Les colorants à mordants:**

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile[3].

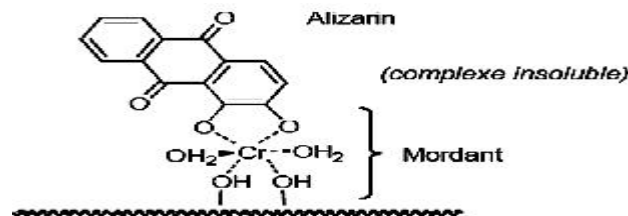
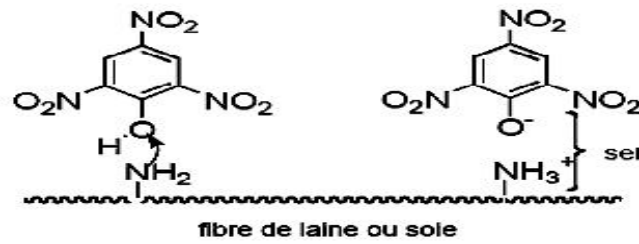


Figure (I.14): Comportement du colorant à mordant présence des textile [3]

➤ **Les colorants réactifs:**

Ces colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont solubles dans l'eau et entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [3].



Figure(I.15): pigment synthétique [3]

➤ **Les colorants développés ou azoïques insolubles:**

Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [3].

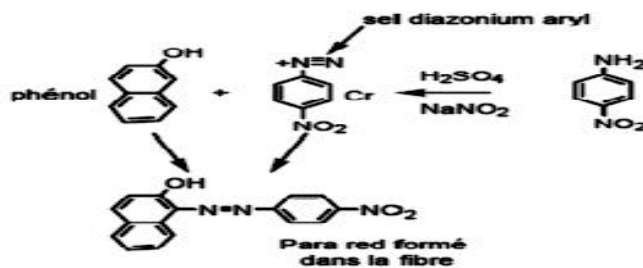


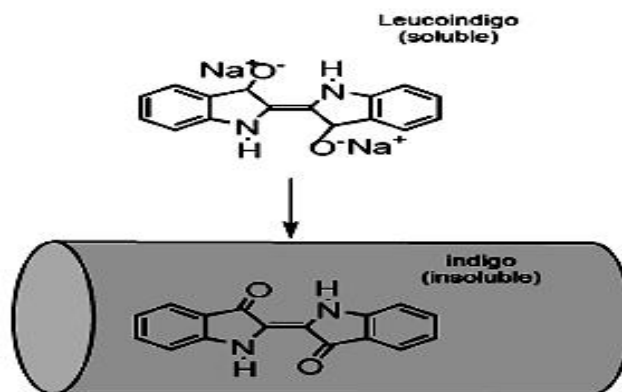
Figure (I.16): pigment synthétique [4]

➤ **Les colorants dispersés:**

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [3].

➤ **Les colorants de cuve:**

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation, in situ, du colorant sous sa forme insoluble initiale. De plus, réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou denim [4].



Figure(I.17): pigment synthétique [3]

I.2.4.Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile:

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatifs dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays, on dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique, mais ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mise en œuvre, les produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement [3].

I.2.4.1.Les dangers évidents:

➤ La couleur, turbidité, odeur:

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et colorations anormales sachant qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [4].

➤ Eutrophisation:

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux, introduits en quantité trop importante, peuvent devenir

toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [4].

➤ **La sous-oxygénation:**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique, par des micro-organismes, suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [4].

I.2.4.2. Les dangers à long terme:

➤ **La persistance:**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Ainsi :

- ✓ Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- ✓ Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- ✓ La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- ✓ Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles [4].

➤ **Bio-accumulation:**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [4].

➤ **Cancer:**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [4].

➤ **Sous produits de chloration (SPC):**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables des développements du cancer du foie, des poumons, des reins et de la

peau chez l'homme [4].

I.2.5.Actions curatives: traitements des colorants:

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau I.3). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau (I.3) : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [3].

<i>Classe de colorant</i>	<i>Fixation (%)</i>	<i>Fibres utilisées</i>
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) 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 catégories [3]:

I.2.5.1.Traitement Physique: qui comprend:

- Les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- L'adsorption ;
- L'osmose inverse, filtration ;
- L'incinération ;

I.2.5.2.Traitement Chimique: et qui incluse l'utilisation de:

- L'oxydation classique (*oxygène, ozone, oxydants tels que NaClO, H₂O₂*);

- La réduction par ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$);
- La méthode compleximétrique;
- Résine échangeuse d'ions;

I.2.5.3. Biologique: et qui compte:

- Le traitement aérobie;
- Le traitement anaérobie;

I.2.6. Application des colorants :

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont on peut citer :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture;[10]

I.3. Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.3.1. 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 [14].

I.3.2. Définition:

L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide [12]. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

Etape 1 : Transfert de la particule → Très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide → Rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration → Lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore → Très rapide.

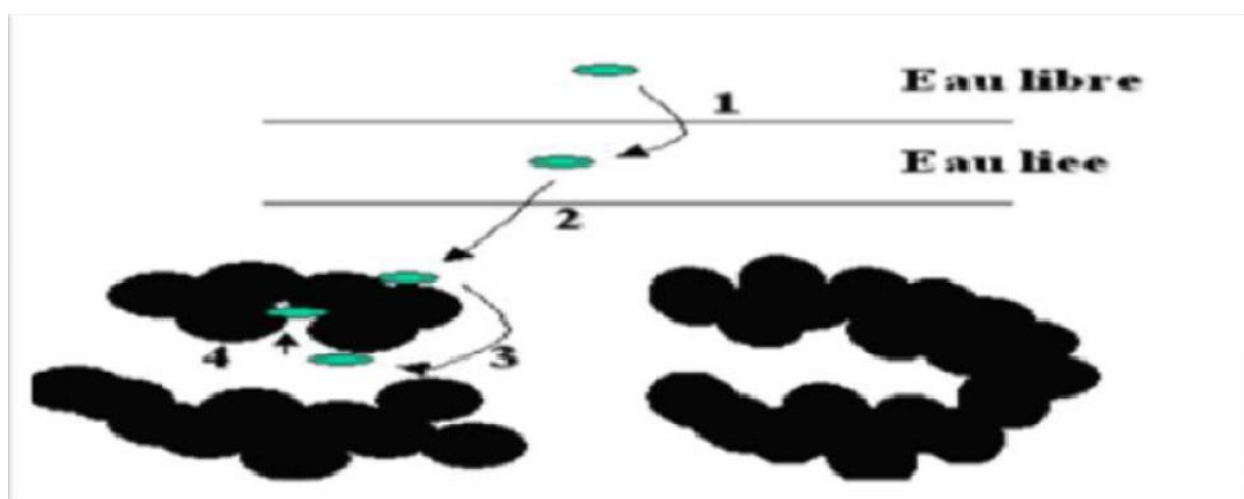


Figure I.18: Etapes décrivant le phénomène d'adsorption [14]

I.3.3. Les types d'adsorption:

Selon les types et la nature des interactions adsorbant-adsorbé ou les forces qui maintiennent les adsorbés sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.3.3.1. L'adsorption physique:

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de " Van der Waals ", il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [12].

I.3.3.2. L'adsorption chimique :

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbé. Celle-ci peut être covalente ou ionique.

La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbé, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques.

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche monomoléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares ; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente. Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées [12].

I.3.5. Isothermes d'adsorption:

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [14].

I.3.6. Classification des isothermes d'adsorption:

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure (I.17) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

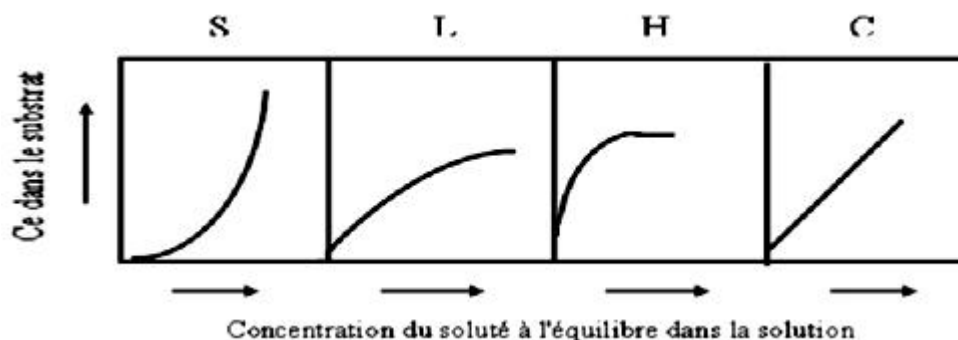


Figure (I.19): classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll [9].

I.3.6.1. Classe S :

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant[15].

I.3.6.2. Classe L :

Les isothermes de cette classe 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. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales[15].

I.3.6.3. Classe H:

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [14].

I.3.6.4. 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[14].

I.3.7. Modélisation de l'adsorption:

I.3.7.1. Isotherme de Langmuir:

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes:

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- L'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a un équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité;

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée[15].

I.3.7.2. Modèle de Freundlich:

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés [15].

I.3.8. Paramètres affectant l'adsorption:

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après:

I.3.8.1. Surface spécifique:

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [3].

I.3.8.2. Porosité:

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [3].

I.3.8.3. La Nature de l'adsorbé:

L'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues [3].

I.3.8.4. Polarité:

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [3].

I.3.8.5. pH:

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. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [3].

I.3.8.6.Température:

L'adsorption est un phénomène exothermique ou endothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées[3].

I.3.9.Différents types d'adsorbants:

On distingue cinq grands types d'adsorbants: Les charbons actifs, les zéolites, les alumines, les gels de silice et les argiles. Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques:

- Porosité interne ;
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac ;
- Masse volumique de la particule ;
- Masse volumique réelle ;
- Surface spécifique des pores ;
- Rayon moyen des pores ;

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les zéolites et les argiles sont de bons adsorbants naturels. Dans le reste de ce chapitre nous concentrons notre étude théorique sur les propriétés des argiles [4].

I.3.10.Application:

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange ;

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse ;[14]

Conclusion et but de travail

Beaucoup de travaux scientifiques concernant la dépollution des eaux ont été focalisés sur l'utilisation des adsorbants tels que le charbon actifs, mais peu de travaux ont vu l'utilisation des argiles.

Dans ce contexte, notre but du travail s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux en vue de leurs utilisations comme adsorbant des micropolluants. Notre choix a été porté sur les argiles anioniques Mg, Ni , Al qui sont des minéraux argileux appartenant à la famille des HDL. Les micropolluants traités par ces matériaux sont des colorants synthétiques.

Dans le chapitre suivant nous présenterons les méthodes de purifications des argiles cationiques, et les techniques de caractérisations correspondantes.

Chapitre II:
Matériels et méthodes
expérimentale

II. Méthodes et Matériels

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés physico-chimiques du colorant étudié, Rouge Congo, et la préparation des argiles anioniques (Mg-Ni-Al), ainsi que les techniques de caractérisation de type d'argile considérée.

II.1. Synthèse de Mg-Ni-Al-CO₃:

Les LDHs peuvent être considérés comme une classe de matériaux qui sont simples à synthétiser dans le laboratoire. En général, il y a plusieurs approches pour les préparer. L'hydrotalcite a été synthétisé par la coprécipitation d'une solution acide des sels des métaux Mg²⁺, Al³⁺ et Ni²⁺ par une solution basique de NaOH et de Na₂CO₃ selon la méthode décrite dans la littérature.

Dans la plupart des études, la synthèse de ces composés a été réalisée à pH constant égale à 10. Généralement, cette méthode nous donne une phase bien cristallisée mais elle ne permet pas de comprendre le mécanisme de formation de ces composés. 200 ml d'une solution de Mg(Cl)₂ · 6H₂O, Al(Cl)₃ · 6H₂O et de Ni(Cl)₂ · 6H₂O le total des métaux (1M) est ajouté à 240ml d'une solution basique contenant NaOH (2M) et Na₂CO₂ (2M). L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante.

Afin de faciliter la cristallisation du précipité, la solution a été maintenue à une température de 65°C pendant 18 heures. Par la suite, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure et le contenu en sodium.

Après purification, l'échantillon a été séché à 65°C pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

La poudre obtenue a été calcinée à 500°C pendant 4h pour améliorer les propriétés structurales, les propriétés d'échanges anioniques, l'augmentation de l'aire spécifique et du volume poreux.

II.2. Méthodes caractérisation:

Les techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont:

- La diffraction par Rayons X (*DRX*);
- La Spectroscopie *Infrarouge* à transformée de Fourier (*IRTF*);
- La microscopie à force atomique (*AFM*);
- Mesure texturales (*BET*).

II.2.1. Diffraction des rayons x (DRX):

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 advance (Brukeraxs). L'anticathode est en cuivre (raie CuK) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA).

Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(II.1)$$

Avec :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406$).

d: La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80° .

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en 2θ est un spectre de diffraction des rayons X. [16]

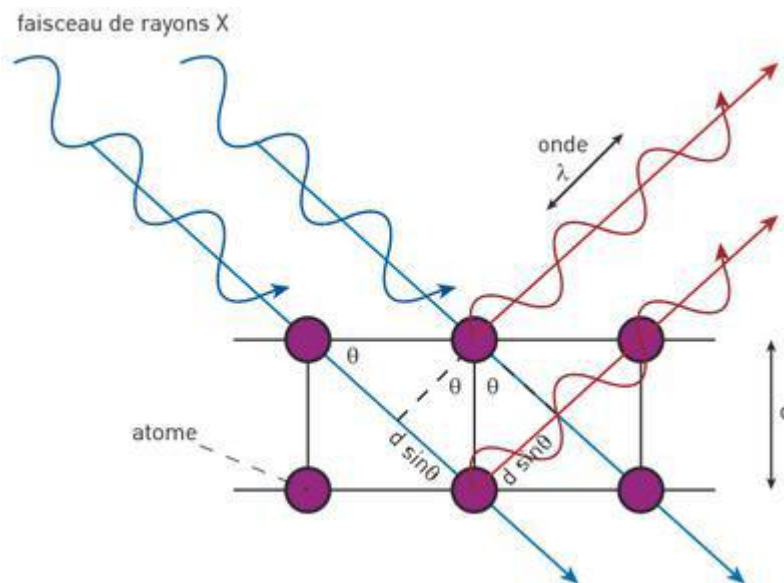


Figure (II.1): Principe de la diffraction des rayons X [1]

II.2.2. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

La spectroscopie infrarouge (*IRTF*) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes.

Les radiations infrarouges (*IRTF*) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprises entre la région visible et celle des micro-ondes. On obtient ainsi un spectre en pourcentage d'énergie absorbée en fonction des longueurs d'onde.

Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analysé.

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu *I.30* sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} . [17].

II.2.3. Caractérisation de la surface par l'AFM :

Cette activité a pour objectif l'étude morphologique par microscopie à force atomique (AFM) de matériaux à faible module d'élasticité : couches organiques, biologiques, films...etc.

La microscopie à force atomique constitue une technique bien adaptée pour étudier de façon locale et à l'échelle moléculaire l'état de surface et la qualité du greffage des différents groupements fonctionnels en surface. L'originalité de cette technique réside dans la possibilité d'observer les surfaces directement à l'air mais aussi en solution.

Le fonctionnement de l'AFM est fondé sur les forces inter atomiques (entre 10^{-6} et 10^{-9} N) entre sonde et surface analysée.

En effet, dans un AFM la pointe de la sonde est placée sur un levier très mince et très flexible. Lorsque la sonde balaie la surface de l'échantillon, elle est plus ou moins repoussée par les atomes qui constituent cette surface donnant lieu à de faibles flexions de levier.

L'AFM détecte ces flexions (de l'ordre nanomètre) et reproduit " le relief" de l'échantillon, même si celui-ci est isolant. Cette détection peut aussi se faire par voie optique mais seul un petit nombre d'appareils a été mis au point à ce jour [4].

II.2.4. Mesure de la surface spécifique (BET):

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température.

A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules

d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés.

L'appareil utilisé est de type Micromeritics Flow Sorb II 2300. Il est utile d'indiquer que par cette méthode, seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbât est prise en compte.[18]

II.3. Application d'adsorption:

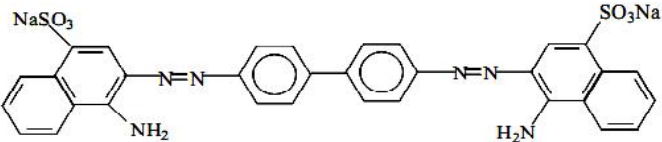
II.3.1. Choix du colorant

Le choix du colorant répond aux critères suivants: [4,19]

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Tension de vapeur faible voire nulle ;
- Analyse par spectrophotomètre UV-visible ;
- Stabilité permanente ;

L'ensemble des propriétés de Rouge Congo est récapitulé dans le tableau (II.1).

Tableau (II.1): Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo[4]

Nom Usuel	Rouge Congo
Structures	
Masse Molaire	696 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilité	Textile
Tension de Vapeur	Faible

II.3.2. Préparation des solutions

Les solutions mères de Rouge Congo (1g/l) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

II.3.3. Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV 1800 (SHIMADZO) piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

II.3.4. Etalonnage des solutions

Dans cette partie, nous allons présenter les études d'adsorption de RC sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) calcinés de type [(Mg+Ni)/Al] de rapport 2. En faisant le paramètre de concentration initiale.

Avant l'étude de ce paramètre, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnage des densités optiques en fonction de la concentration à différentes valeurs de pH variant de 2 jusqu'à 12 (voir l'annexe I).

Ces courbes sont représentées sur les figures (I.1-I.11), les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 1 à 7.5 mg/l.

Les courbes obtenues sont des droites avec des coefficients de corrélation de 0.999. Ces courbes nous ont permis de calculer la concentration d'équilibre après l'adsorption par l'application de la loi de Beer Lambert.

II.3.5. Protocoles expérimentaux

II.3.5.1. Influence du pH

Le pH joue un rôle important dans l'adsorption. Pour déterminer le meilleur pH nous faisons varier le pH de 2 jusqu'à 12. La masse, la concentration et le volume de la solution sont invariables pour l'argile et le Rouge Congo.

La quantité adsorbée du soluté est déterminée par:

$$Q_{ads} = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) * V \dots\dots\dots (II.2)$$

Où:

Q_{ads} : La quantité adsorbée (mg/g).

C_i : La concentration initiale de la solution de Rouge Congo (mg/L).

C_e : La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

V : Le volume de la solution (L).

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

Le pH de la solution a été ajusté avec NaOH (0.1M) et HCl (0.1M). Toutes les mesures d'adsorption ont été suivies par spectroscopie UV-visible.

II.3.5.2. Isothermes d'adsorption

Dans une série d'erlenmeyers de 50 ml, on met une masse $m=25\text{mg}$ d'échantillon dans 25ml de solution de Rouge Congo. Les essais ont été effectués à la température ambiante de 25°C et pH égal à 4, sous une agitation fixe, la concentration initiale varie de 175 à 450 mg/l.

Le temps de contact a été pris égal à 120 minutes, au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est atteint. Les mélanges ont été filtrés ensuite analysés par UV-visible à une longueur d'onde ($\lambda=498\text{ nm}$). Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{\text{ads}}=f(C_e)$.

Les modèles utilisés pour décrire le processus d'adsorption sont le plus fréquemment les modèles de Freundlich, Langmuir, DRK et de Tempkin.

II.3.5.3. Modélisation des isothermes

Dans cette étude, trois isothermes sont utilisés pour décrire les résultats expérimentaux, les plus fréquemment rencontrés sont : l'isotherme de Freundlich, Langmuir, DRK et de Tempkin. Aussi la description des isothermes peut être basée sur des modèles avec trois paramètres ou plus.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon le cas avec une quantité satisfaisante et les coefficients de corrélation étant en générale supérieure à 0.99. [2]

II.3.5.3.A. Modèle de Freundlich

Ce modèle repose sur les deux hypothèses suivantes : [2]

- la quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée;
- les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente;

Il se présente sous la forme: [19]

$$Q = K_F * C_e^{1/n} \dots\dots\dots (II.3)$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich.

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique.

$$\text{Ln}(Q) = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}(C_e) \dots\dots\dots (II. 4)$$

En traçant $\text{Ln } Q$ en fonction de $\text{Ln } C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } K_f$ [4].

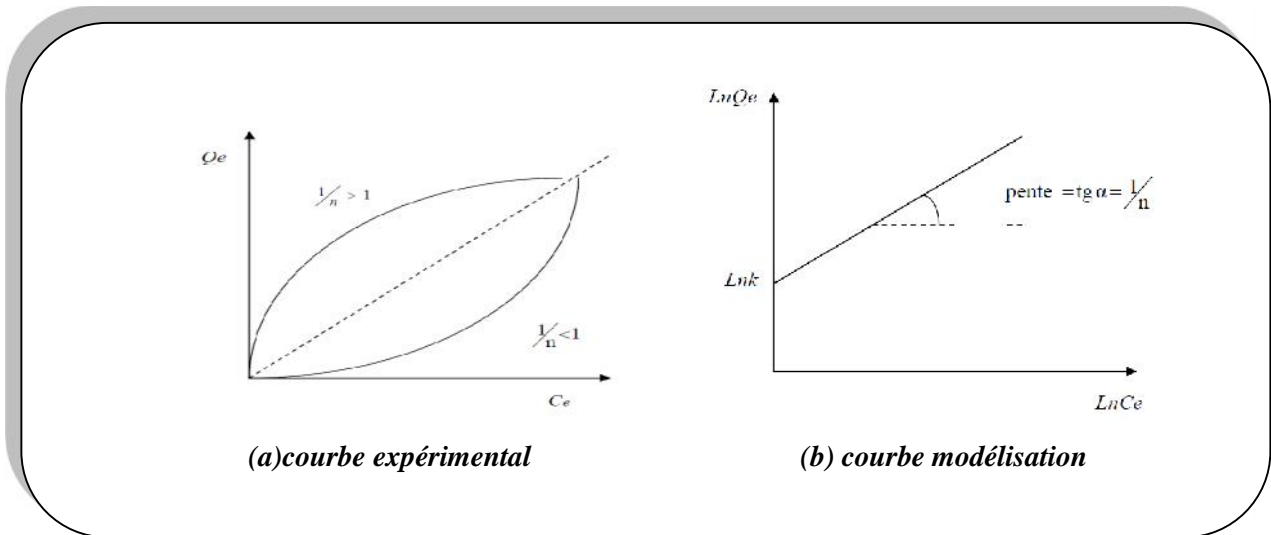


Figure (II.2): Isotherme d'adsorption: modèle de Freundlich [19]

II.3.5.3.B. Modèle de Langmuir

Ce modèle est simple et largement utilisé .IL est basé sur les hypothèses suivantes:

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surfaces homogènes et pas d'interaction entre espèces adsorbées).

Ce modèle est appliqué à l'adsorption mono moléculaire du soluté à la surface du solide et la quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante : [1]

$$Q_{ads} = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \dots\dots\dots (II.5)$$

Avec:

Q_{ads}: Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g⁻¹);

Q_m: Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g⁻¹) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

C_e: Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.l⁻¹);

K_L: La constante de Langmuir.

La linéarisation de cette équation est donnée sous forme :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \left[\left(\frac{1}{Q_m * K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \left(\frac{1}{Q_m} \right) \right] \dots\dots\dots (II.6)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/Q_m \cdot K_L$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : Q_m et K_L . [15]

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure II.3). Les valeurs des constantes Q_m et K_L peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (a) de cette figure.

La valeur de Q_m peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $Q = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b). [20]

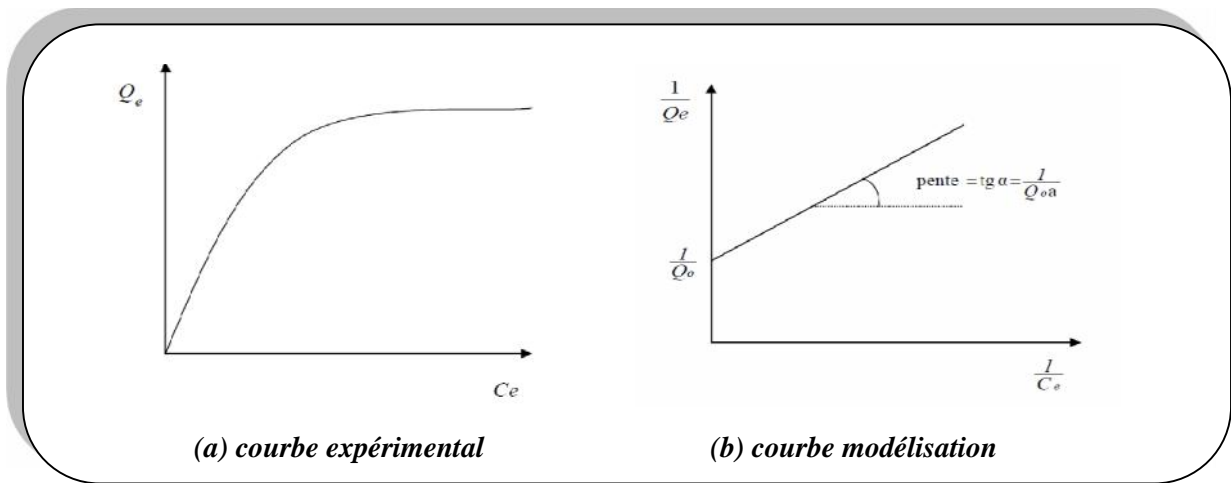


Figure (II.3): Isotherme d'adsorption: modèle de Langmuir [19]

II.3.5.3.C. Modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick)

L'isotherme de DRK est plus générale que L'isotherme de Langmuir. L'équation de DRK est [2]:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \epsilon^2) \dots\dots\dots (II.7)$$

Dont:

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mole/g).

β : Constante reliée à l'énergie d'adsorption (mole²/j²).

q_m : Capacité de saturation théorique (mole/g).

ϵ : Potentiel Polanyi (kJ/mol).

$$v = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \dots\dots\dots (II.8)$$

R: Constante des gaz (8.314 j/mol.K).

T: Température absolue (K).

La forme linéaire est :

$$\ln q_e = \ln q_m - SV^2 \dots\dots\dots(\text{II.9})$$

L'énergie libre pourrait être obtenue comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2S}} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

II.3.5.3.d. Modèle de Tempkin

L'équation de l'isotherme de Tempkin contient un facteur qui prend en compte les interactions adsorbat- adsorbant. Il suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche adsorbée décroît linéairement avec le taux de recouvrement de l'adsorbant à cause des répulsions adsorbat-adsorbat et que l'adsorption consiste en une distribution uniforme de l'énergie de liaison maximale .

En outre, il suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme le laisse entendre l'équation de Freundlich. Le modèle de Tempkin est souvent représenté par la relation suivante:

$$q_e = B \ln(A) + B \ln(Ce) \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

$$B_T = \frac{R \times T}{b_T}$$

La constante BT est reliée à l'énergie de l'adsorption, R : constante des gaz parfaits, T : température en °K ; AT : représente la constante de liaison à l'équilibre (L/g) correspondant à l'énergie de liaison maximale . Le tracé de qe en fonction de ln (Ce) permet la détermination des constantes de Tempkin [10].

Chapitre III:
Résultat et discussion

III. Résultats et discussion

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisation. Ces résultats vont permettre de mieux interpréter les échantillons synthétisés.

III.1. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels.

Dans cette étude, les analyses infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre a transformé de Fourier (FTIR) de remarque PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300 pilote par un micro-ordinateur; les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} .

L'étude se fait sur un échantillon broyé , puis mélangé au bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille .les spectres infrarouge des HDLs avant , après calcination et après adsorption sont représentés sur les figures (III.1):

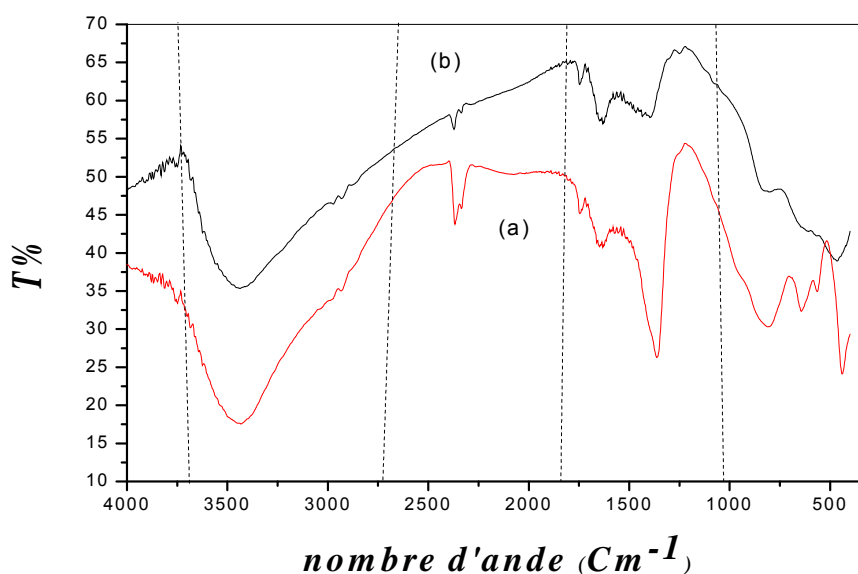


Figure (III.1):spectre infrarouge de la phase Ni-Mg-Al-CO_3 (a)avant calcination (b) après calcination

Domaine de 3000-4000 cm^{-1} :

a. Avant calcination:

Le spectre de la phase Mg-Ni-Al- avant la calcination (Figure III.1.a) montrent des bandes d'absorption autour de 3447cm^{-1} respectivement attribuées aux vibrations de valence des

groupements OH^- (OH), stretching) existant dans la couche brucite(hydroxydes métalliques) et les molécules d'eau dans l'espace interfeuillelet .

b. Après calcination:

On observe une large bande dans le domaine $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la bande d'absorption des groupements (OH) avec des intensités plus faibles pour le phase [16,19] $Mg-Ni-Al$ qui absorbent dans les nombres d'ondes suivants : 3456cm^{-1} respectivement.

Domaine de $1200-2000\text{ cm}^{-1}$:

a. Avant calcination:

Dans ce domaine, nous observons deux pics principaux à ($1633, 1352\text{ cm}^{-1}$), respectivement pour les phases $Mg-Ni-Al$ ces pics correspondent respectivement aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eaux intercalées dans l'espace interlamellaire et aux modes de vibration des anions carbonates .

b. Après calcination:

Nous remarquons un pic à 1645cm^{-1} respectivement pour les deux phases $Mg-Ni-Al$ indique l'existence des molécules d'eaux dans l'espace interfeuillelet même après calcination.

Une réduction bien nette des pics caractérisant l'existence des anions carbonates observés à 1415cm^{-1} pour la phase calcinée, montrant la perte des anions carbonates sous forme de gaz de dioxyde de carbone durant la décarbonations des $HDLs$.

Domaine de $1200-500\text{ cm}^{-1}$:

a. Avant et après calcination:

Dans ce domaine apparaissent les modes de vibration de CO_3 et les vibrations de squelette O-M-O. Nous pouvons noter que les spectres IR des phases originales et reconstruites après réhydratation sont semblables. Pour les phases calcinées, nous constatons que les intensités des pics sont réduites mais tous les modes de vibration sont maintenus .Cependant la calcination détruit complètement la structure cristalline des LDHs qui sera confirmé par DRX mais n'induit pas une disparition complète des ions carbonates et d'eaux.

III.2.Caractérisation par la Diffraction des rayons X(DRX):

La figure (III.1) représente le diffractogramme RX d'échantillon $Mg-Ni-Al-CO_3$ calcinée et non calcinée dont le rapport 2.

Le spectre DRX de phase non calcinée présente une structure lamellaire bien ordonnée tandis que les spectres des phases calcinées montrent que la calcination modifie la structure cristalline des HDLs par déshydratations et décarbonations .

Nous avons consigné dans le tableau (III -1) les différents paramètres de diffraction des rayons X d'échantillon $Mg-Ni-Al-CO_3$, l'angle de diffraction 2θ , les plans réticulaires (hkl) de

Miler, les distances inter lamellaire dhkl calculées à partir la loi de Bragg. La distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale se fait à partir de la relation (1):

$$d_{hkl} = \frac{a}{\left[\frac{4}{3} * h^2+k^2+hk + \frac{l^2}{c^2}\right]^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (III.1)$$

Les paramètres de maille et a ont été calculés à partir des formules:

$$a = 2d_{110} \dots\dots\dots (III.2)$$

$$c = d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009} \dots\dots\dots (III.3)$$

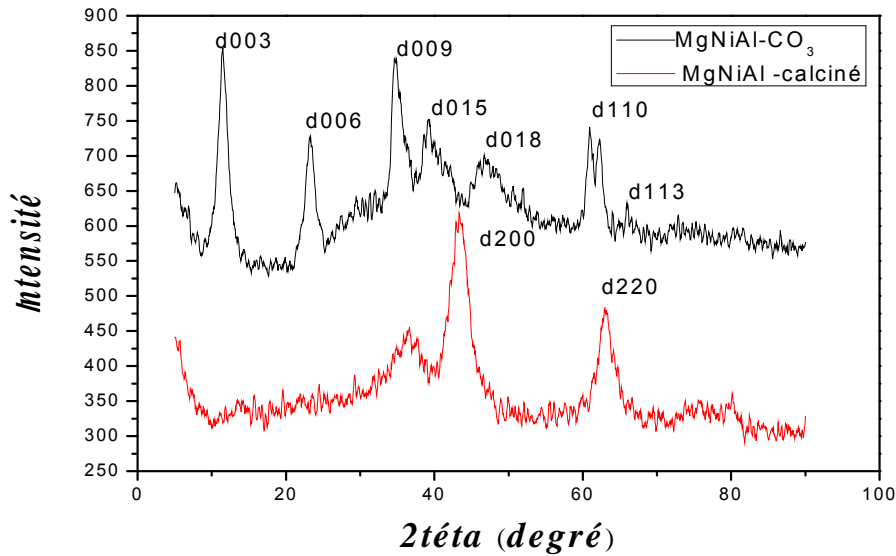


Figure (III.2):diagramme de diffraction des rayons X de phase MgNiAl-CO₃

Nous observons que tous les spectres des phases calcinées, montrent des raies symétriques selon les plans hkl suivants: (003), (006), (009), (110). Nous constatons aussi sur le diffractogramme que l'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance interréticulaire est très forte.

Après traitement thermique, le spectre d'échantillon montre la même allure correspondant aux oxydes. Ces oxydes formés après calcination sont faiblement cristallisés, qui traduisent sur les diagrammes DRX un élargissement des raies en bandes.

Tableau (III.1): Paramètres de maille de phase Mg-Ni-Al-CO₃ non calcinées

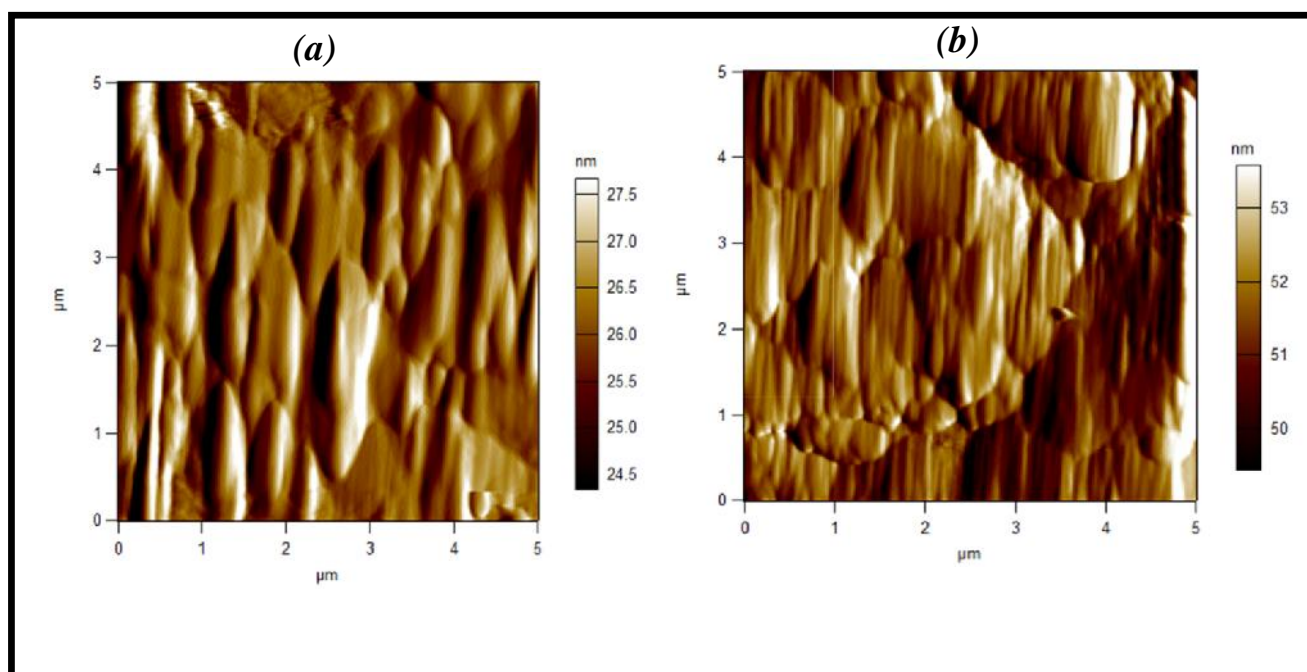
Phase	d_{110}	a	d_{003}	d_{006}	d_{009}	C
MgNiAl	1.51	3.03	7.66	3.80	2.56	22.94

Tableau (III.2): Distance interlamellaire d_{hkl} de phase Mg-Ni-Al-CO₃ non calcinées

2θ	hkl	d_{hkl} (Å) calculées
11.54	003	7.66
23.33	006	3.80
34.94	009	2.56
39.40	015	2.62
46.73	018	2.61
61.08	110	1.51
62.27	113	1.51

III.3. Microscopie à force atomique (AFM):

Les images du microscope à force atomique des échantillons de Mg-Ni-Al-CO₃ calcinée et non calcinée sont présentées sur les figures (III.3), (III.4)

**Figure (III.3): Images en 2D de l'analyse AFM des phases: (a) MgNiAl-CO₃, (b) MgNiAl-cal**

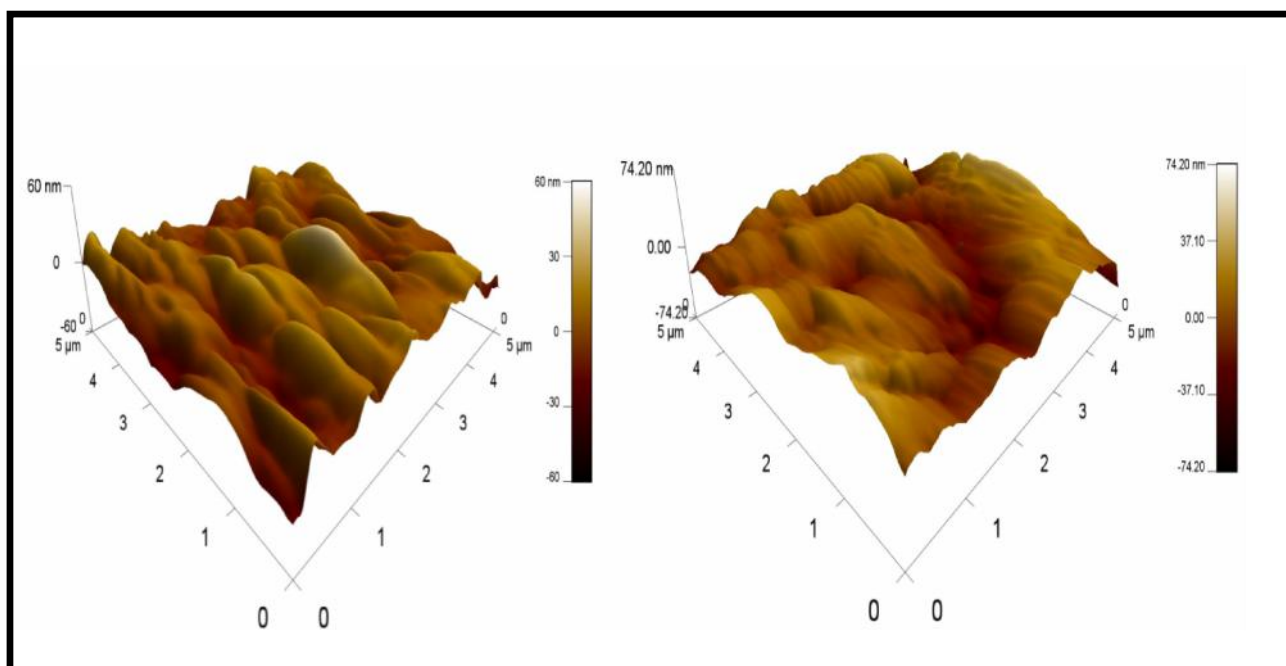


Figure (III.4): Images en 3D de l'analyse AFM des phases:

(a) *MgNiAl-CO₃*, (b) *MgNiAl-cal*

La figure montre la morphologie des différents échantillons (Mg-Ni-Al-CO₃ et Mg-Ni-Al-calcinée). D'après cette caractérisation nous trouvons que:

- ❖ La rugosité de Mg-Ni-Al-CO₃ est 13.513 nm
- ❖ La rugosité de Mg-Ni-Al-calcinée est 9.516 nm

Nous remarquons que le traitement thermique diminué légèrement la rugosité de surface d'argile cela est dû à la perte des anions carbonates sous forme de gaz de dioxyde de carbone durant la décarbonations des *HDLs* et détruit complètement la structure cristalline de ces derniers ce qui est confirmé par DRX au paravant.

III.4. Etudes texturales (BET):

Les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ à 77K sur l'HDL calciné et non calciné sont représentés sur la figure (III-5). Les isothermes d'adsorption sont de type IV de la classification BDET (Brunauer, Deming, Emmet et Teller), et montrent aussi des hystérésis de type H3 selon la classification de Singe et al.[21]

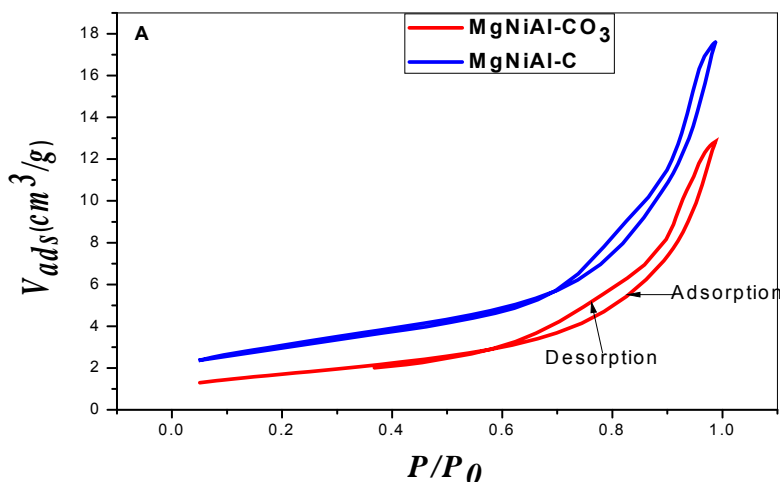


Figure (III.5): Isothermes d'adsorption- désorption de Mg-Ni-Al-CO3 avant et après calcination

De cette étude texturale, nous avons déterminé les paramètres suivants (surface spécifique, surface externe, le volume et la taille des pores). Les méthodes utilisées sont : la B.E.T, la t plot et la B.J.H.

III.4.1. Méthode BET:

L'équation BET s'écrit traditionnellement sous la forme:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{c-1}{V_m c} \times \frac{P}{P_0} \dots \dots \dots (III.4)$$

Avec :

$V (cm^3/g)$: représente le volume adsorbé à la pression relative P/P_0 ;

$V_m (cm^3/g)$: le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche mono moléculaire ;

C : la constante BET qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, donnée (approximativement) par l'équation suivante:

$$C \approx \frac{\exp E_1 - E_l}{R \times T} \dots \dots \dots (III.5)$$

Les surfaces BET ont été calculées en traçant l'évolution de la fonction BET en fonction de la pression relative dans le domaine de 0.05 P/P_0 0.35. A partir de la pente « p » et l'ordonnée à l'origine « » de la droite BET on peut alors calculer C et V_m par les relations :

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_m} \dots \dots \dots (III.6)$$

La surface *BET* est calculée à partir de V_m par l'équation

Où :

S_{BET} : la surface spécifique (m^2/g) ;

N_A : Constante (nombre d'Avogadro) ;

a_m : la surface occupée par N_2 ($0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$) ;

m : la masse de l'échantillon (g) ;

V_m : le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

D'après ces courbes nous observons des droites linéaires dans le domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,3 domaine de validité de l'équation *BET*. À partir des pentes et des ordonnées à l'origine, nous avons calculé les valeurs V_m des monocouches et les constantes C de l'équation *BET* des échantillons calcinés et non calcinés.

III.4.2. Méthode BJH:

Le diamètre de pores des hydroxydes doubles lamellaires a été obtenu en appliquant la théorie *BJH*. La figure (III-6), représente les courbes de distribution des volumes poreux en fonction des diamètres des pores.

À partir de ces courbes nous avons déterminé les diamètres des pores moyens correspondant aux volumes les plus importants pour chaque phase [21].

Les diamètres des pores obtenus sont:

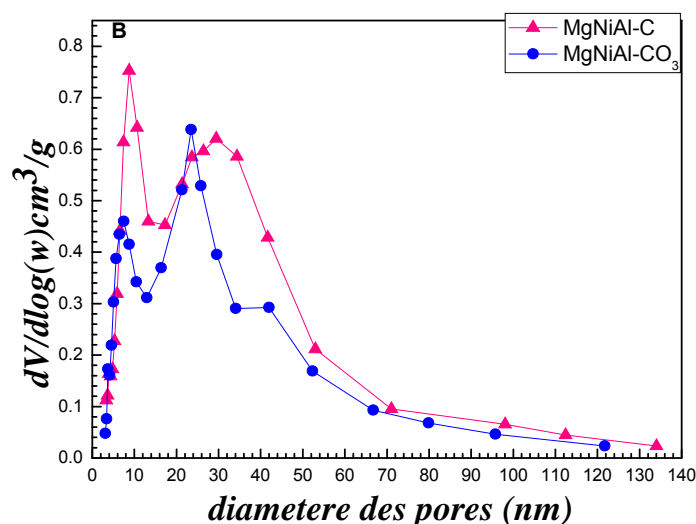


Figure (III.6): méthode BJH des phases Mg-Ni-Al-CO₃ avant et après calcination

Nous observons que les surfaces *BET* des échantillons calcinés sont plus grandes que les surfaces *BET* des échantillons avant calcination ceci est attribué au traitement thermique des échantillons à 500°C. Ces résultats sont en accord avec les études bibliographiques [22].

En effet, les surfaces spécifiques sont de l'ordre de $137.4 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'échantillon non calciné et $246.5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'échantillon calciné ainsi que le volume des pores augmente de 0.451 à $0.590 \text{ cm}^3/\text{g}$ [23].

D'après ces résultats, nous remarquons que le traitement thermique à 500°C favorise l'augmentation des aires spécifiques ceci nous pouvons l'attribuer probablement à la déshydroxylation et à la décarbonation de (HDL) calciné [24].

Concernant la porosité des matériaux solides en fonction de leur taille, les pores se classent en:

- I) macropores : diamètres supérieurs à 50 nm ;
- II) mésopores : diamètres compris entre 50 nm et 2 nm ;
- III) micropores : diamètres inférieurs à 2 nm .

Nous remarquons que les diamètres moyens des pores correspondants à la partie mésopores des HDL qui sont:

- petits mésopores $d= 7$ et 9 nm pour les Mg-Ni-Al non calciné et calciné ;
- Grandes mésopores avec $d= 23$ et 30 nm pour les Mg-Ni-Al non calciné et calciné ;

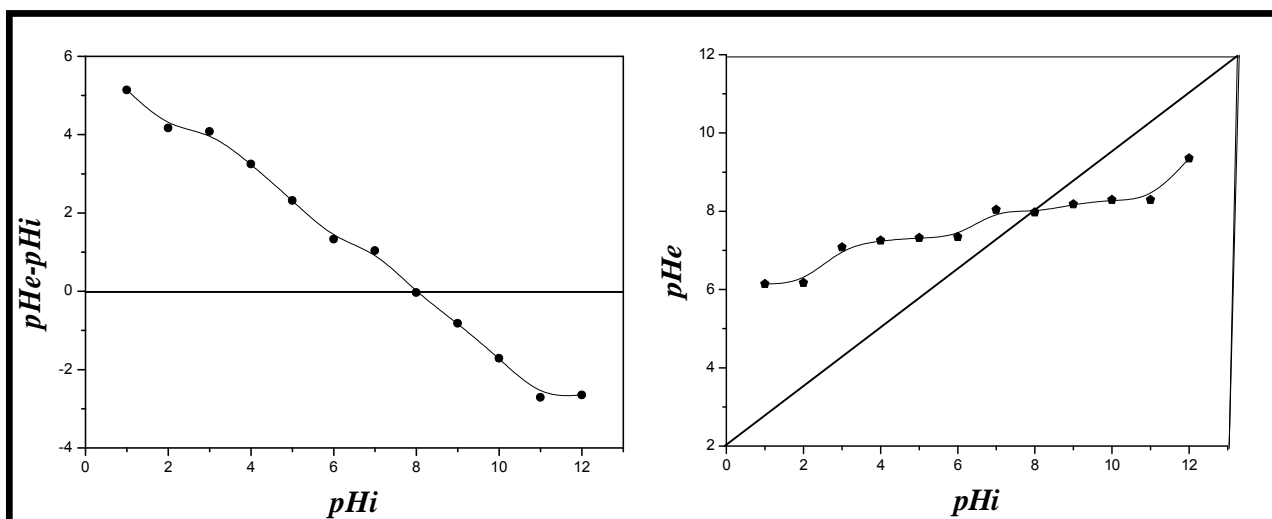
III.5. Détermination du point isoélectrique de HDLs:

Peu de travaux ont été focalisés sur les points isoélectriques et la capacité tampon des HDLs la connaissance de ces paramètres est très importante dans la connaissance du mécanisme solutés.

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de nos argiles anioniques, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égale aux charges négatives. Sa détermination repose sur les étapes suivantes:

- Préparation des solutions de NaCl à 0.01 M et à différents pH initiaux allant de 2 à 12
- Le pH a été ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M .
- Mise en contact des masses de 25mg avec 25ml des solutions précédentes sous agitation pendant 24h .

La figure (III.7) représente les résultats obtenus de pH_e en fonction de pH_i et pH_e-pH_i en fonction de pH_i pour l'HDLs synthétisé.



Figure(III.7):Détermination le point isoélectrique de HDLs

A partir de la figure (III.7) nous pouvons analyser et obtenir des informations sur le comportement de l'HDL dans différentes domaine du pH :

➤ **pHi<8:**

pHe augmente avec l'augmentation du pHi, ceci est due à la dissolution de l'HDL avec libération des ions OH^- . donc l'HDL se comporte comme un échange anionique

➤ **8<pHi<11:**

pHe reste constant avec l'augmentation de pHi due au pouvoir tampon d'HDL

➤ **pHi>11:**

pHe augmente par rapport pHi, ceci peut être expliqué par un excès des charges négatives qui sont dues probablement à la libération des protons. Alors HDL devient un échangeur cationique. A partir la courbe le point isoélectrique est 8.

III.6. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de Rouge Congo :

Le pH est un facteur très important dans les mécanismes de rétention des espèces métalliques et non métalliques. Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption de RC sur HDLs, on a effectué des mesures d'adsorption à différentes valeurs de pH, variant de 2 jusqu'à 12.

Les résultats de l'adsorption de RC sur HDLs en fonction du pH sont montrés dans le tableau (II.2) en annexe (II) et la courbe est présentée dans la figure (III.8).

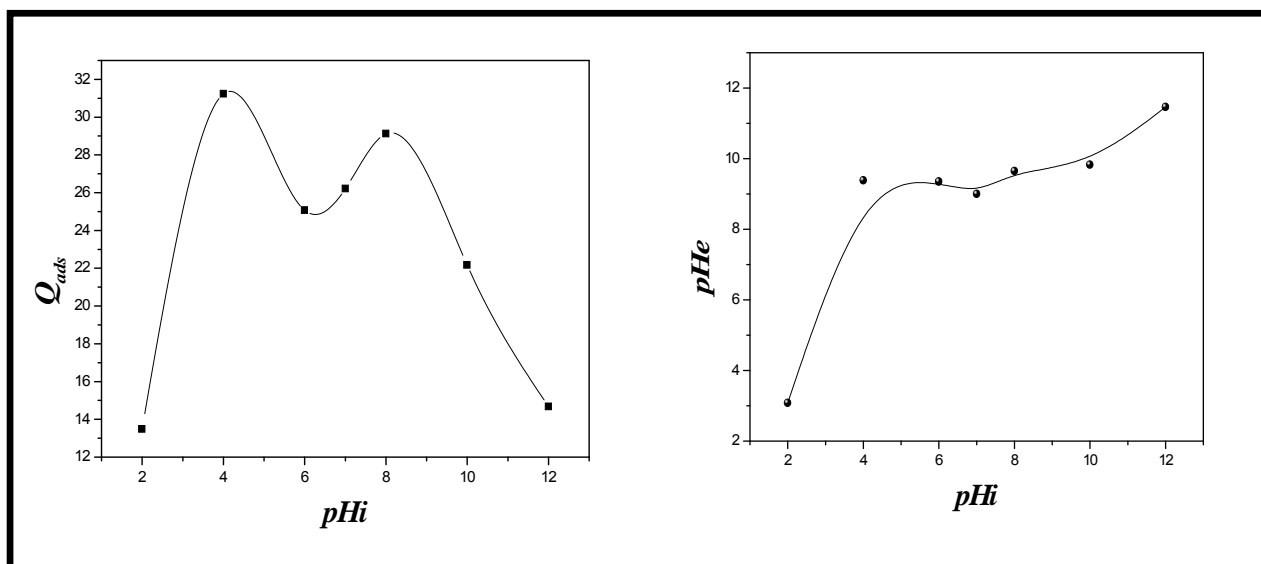


Figure (III.8): l'influence du pH sur l'adsorption de RC sur L'HDLs

$$m=25\text{mg}; T=25\text{C}^{\circ}; C_i=40\text{mg/ml}; t=24\text{h}$$

La figure (III.8) montre que le meilleur $\text{pH}=4$ ou 8 mais dans notre travail on utilise $\text{pH}=4$ parce que dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Aux pH basiques, l'adsorption est défavorisée. Ceci est expliqué par la libération des protons par les sites superficiels X-OH , en donnant une charge négative pour les feuillettes.

III.7. L'isotherme d'adsorption:

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide (C_i) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant (C_e).

Dans cette étude, nous avons suivi le même protocole expérimental adapté précédemment (Chap. II) en faisant varier la concentration de 150mg/l jusqu'à 350mg/l . Le temps de contact a été fixé à 2h , au bout duquel l'équilibre est atteint. Les différents résultats obtenus sont consignés dans les tableaux (II.3), annexe (II) et la figure (III.9) représente les isothermes d'adsorption de RC sur le HDL.

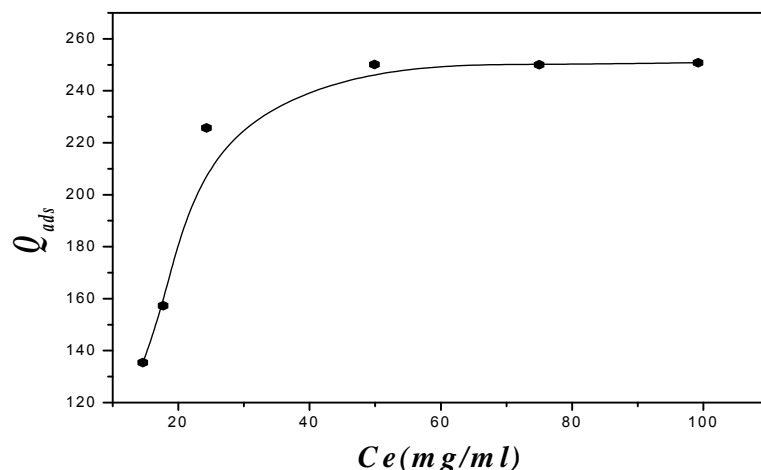


Figure (III.9): Isothermes d'adsorption de RC sur l'HDLs

à $t=2h$, $T=25^{\circ}C$, $m=25mg$, $V=25 ml$, $pH=4$

III.8. Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Les modèles qui sont utilisés sont: le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick) et le modèle de tomptkin dont les équations définissant ces modèles ainsi que leurs transformées linéaires sont représentés précédemment dans le chapitre II.

Les résultats de la modélisation sont regroupés dans le tableau (III.3) et représentés sur la figure (III.10) et figure (III.11).

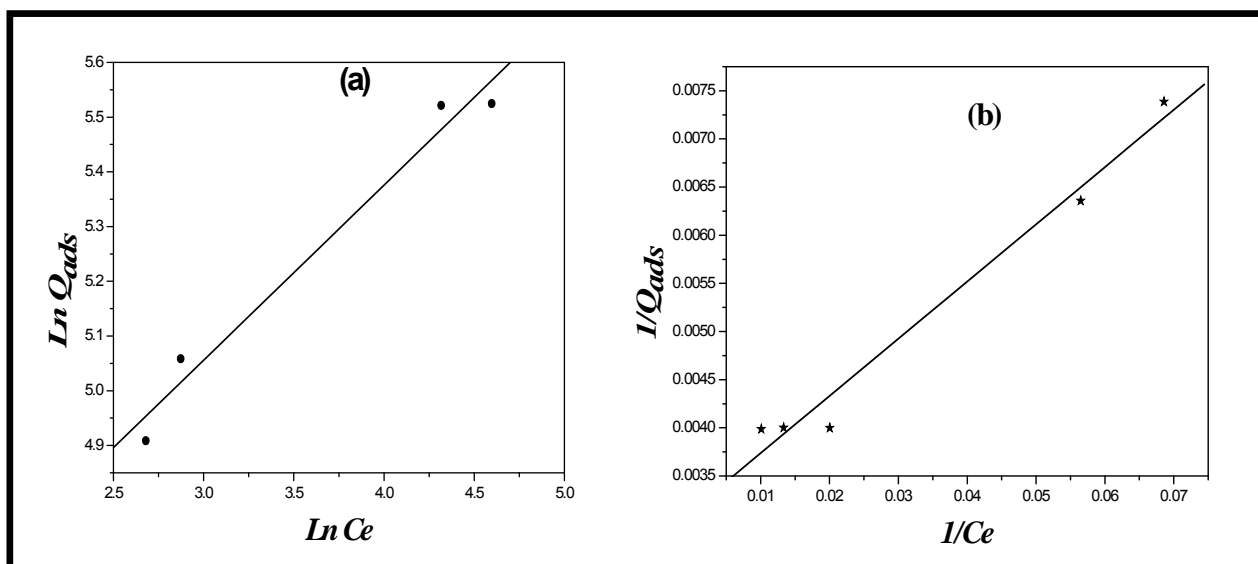


Figure (III.10): Modélisation de l'isotherme d'adsorption de RC sur l'HD

(a) Modèle de Freundlich, (b) modèle de Langmuir

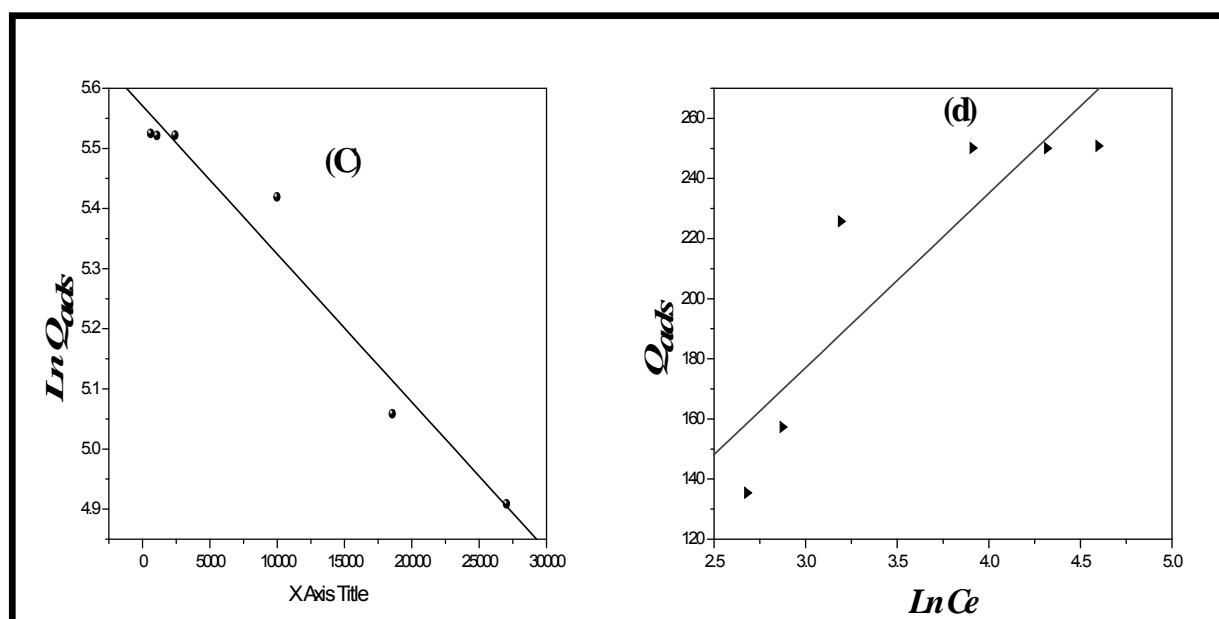


Figure (III.11): Modélisation de l'isotherme d'adsorption de RC sur l'HDL

(c) modèle de DRK, (d) modèle de Tempkin

Tableau (III.3): Constantes des différentes modélisations de l'isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur l'HDL.

	HDL	Mg-Ni-Al
	q_{mexp} (mg/g)	250.71
Le modèle de Langmuir	K_l (L/mg)	0.0528
	q_{max} (mg/g)	318.47
	r^2	0.98
Le modèle de Freundlich	K_f (mg/g)	59.73
	$1/n_F$	0.31993
	n_F	3.12
	r^2	0.98

Le modèle de DRK	q_m (mg/g)	314.19
	(mol^2/j^2)	$-2.463 \cdot 10^{-5}$
	E (j/mol)	142.47
	r^2	0.94
Le modèle de Tempkin	B_T	57.95
	A_T	1.057
	r^2	0.89

À partir des résultats obtenus, après la modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, DRK et Tempkin), on observe que le coefficient de corrélation de Langmuir est le meilleur pour l'isotherme d'adsorption de l'HDL.

L'isotherme est bien représentée par l'équation de Langmuir où les valeurs de q_{max} exprimé en (mg/g) est proches à celle trouvée expérimentalement par l'isotherme d'adsorption pour l'adsorbant.

La valeur de l'énergie d'adsorption calculée par le modèle de DRK est de l'ordre de 142.47 J/mole pour l'HDL Cette valeur représente l'énergie d'interaction lors de l'intercalation du RC. En outre, la quantité d'adsorption q_m est: 314.19 (mg/g), elle est inférieure à celle obtenue par le modèle de Langmuir.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Z. Hassi ,S. Lechelah , Synthèse des hydrotalcites et leurs applications dans le traitement des eaux , Master , Université d'El Oued , (2014)
- [2] F. Gomri , Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols , Magister , Université Ferhat Abbas , Sétif (2010)
- [3] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg, (2011).
- [4] M. Bouhamed , O. Dia , Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par adsorption sur des matériaux argileux naturels, Master , université d'el oued,(2012)
- [5] O.Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, thèse de Doctorat, université de Louis Limoges, (2003).
- [6] N. El yakoubi , Potentialités d'utilisation des argiles marocaines dans l'industrie céramique : cas des gisements de Jbel Kharrou et de Benhmed (Meseta marocaine occidentale), thèse de Doctorat, Université Mohammed v-agdal ,(2006).
- [7] S . Sahnoun , synthèse, caractérisation et applications organophiles, Magister , Université ferhat abbas- Sétif (2011)
- [8] A. Ait Ichou1 , M. Abali1 et all . Sinan1 , Élaboration et caractérisation d'argiles synthétiques de type HDL et leur application pour l'adsorption des ions Cu²⁺ (Development and characterization of synthetic clay LDH type and their application on the adsorption of Cu²⁺ ions) (2014) (2444-2448).
- [9] C .TIAR , Etude de l'élimination du 2, 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles , Magister , Université ferhat abbas- Sétif (2010).
- [10] M.fentui , A.Belhadj tahar , etude des interactions colorant-tensioactif : application a la de pollution, Master, université des sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf , (2014)
- [11] B. Gregoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire , université de lorraine, Docteur de l'Université de Lorraine , (2012) .
- [12] F.Bouazza , Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Magister, université abou bekr belkaid - tlemcen, (2012) .

- [13] A.Reffas , Étude De l'adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylène) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café ,, En vue de l'obtention, universite mentouri-constatine, ,(2010)
- [14] N. Sedira , Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras,(2013)
- [15] S. Mouaziz , Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bisimidazolium –Application à l'adsorption du bleu Telon, master , universite abou bekr belkaid-tlemcen,(2012).
- [16] M.Marrah,N.Amari , synthèse et caractérisation d'argile anionique de type $Mg_2-Al-CO_3$ et leur application à l'élimination de 2,4-dichlorophléniol, master , Université d'El Oued , (2012)
- [17] K .Bouarouri , Synthèse et Caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructurés. Application dans le domaine des nanocomposites, magister , Universite ferhat abbas- Sétif.
- [18] KL.konan , interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium , thèse pour obtenir le grade de docteur, université de limoges , (2006)
- [19] O.Baghriche , Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, magister , université mentouri constantine faculte des sciences exactes, 2005
- [20] N. Bouziane, L'élimination du 2MercaptoBenzoThiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Magister, université Mentouri, Constantine, (2007).
- [21] K.S.W. Sing, D.H. Everett,et all . Siemieniewska, Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984), Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603–619.
- [22] O.W. Perez et all , Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane, Appl. Catal. A 303 (2006) 234–244.
- [23] Jiabin Zhou, et all , Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water, J. Hazard. Mater. 192 (2011) 1114–1121.
- [24] Z. Yu, D. Chen, et all , Largescale synthesis of carbon nanofibers on Ni–Fe–Al hydrotalcite derived catalysts. I. Preparation and characterization of the Ni–Fe–Al hydrotalcites and their derived catalysts, Appl. Catal. A 338 (2008) 136–146.

Conclusion

générale

Conclusion générale

Notre présente étude a pour objectif principal l'application des argiles synthétiques dans l'adsorption de certains micropolluants présents dans les eaux résiduaires de l'industrie particulièrement l'industrie des textiles.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés adsorbantes des argiles qui pourraient être utilisées dans le traitement des eaux de pollution de rouge . L'utilisation de l'argile dans un nouveau processus de traitement s'inscrirait dans un cadre de développement durable, par l'aspect environnemental et sociétal; mais il faut aussi tenir compte de l'aspect économique et de ce fait, chercher à utiliser une argile locale à proximité de l'industrie afin de réduire les coûts de transport. Elle nous a permis, d'une part, de dégager quelques conclusions quant à l'importance dans l'adsorption de colorant, de la nature des argiles adsorbantes.

Par spectroscopie infrarouge, on a observé d'une part la diminution du taux des ions CO_3^{2-} et H_2O après calcination

Par diffraction des rayons X , nous avons montré que la synthèse a été bien menée du fait que toutes les raies caractérisant les *HDLs* sont observées. La distance interlamellaire de la phase *Mg-Ni-Al-CO₃* est de l'ordre de 7.66°A

Les études texturales ont porté sur la détermination des surfaces spécifiques BET. Les analyses des isothermes d'adsorption et de désorption montrent des surfaces BET pour l'échantillon (Mg-Ni-Al) avant et après calcination respectivement de l'ordre de (137.4, 246.5) m^2/g .

L'analyse par *AFM* des deux échantillons HDL a montré l'effet Du traitement thermique sur la rugosité de surface.

L'étude de l'adsorption de Rouge Congo sur l'HDL préparé a été suivie en fonction des différents paramètres physico-chimiques tels que: le pH et la concentration. Différents modèles mathématiques tels que (Langmuir, Freundlich, DRK, Tempkin) ont été réalisés. Les principaux résultats de cette étude montrent que:

- Le point isoélectrique de l'HDL qui exprime l'électroneutralité est proche de 8.
- Le pH le plus favorable pour les mesures d'adsorption avoisine la valeur de 4.

La modélisation de l'isotherme a montré que le modèle de Langmuir est le modèle le plus favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption de Mg-Ni-Al-calcinée. La quantité adsorbée théorique est très proches de celle trouvée expérimentalement et la constante d'équilibre K_L traduisant l'affinité adsorbat-adsorbant est élevée.

Enfin il est à noter que par manque de moyen et manque de temps, qui est toujours insuffisant dans notre formation, cette étude reste incomplète et doit être suivie et approfondie par d'autres études expérimentales tels que : la cinétique d'adsorption, l'effet de températures, la détermination des paramètres thermodynamiques etc... pour l'élimination du rouge congo et voir d'autres types d'argiles trimitalliques différentes de Mg-Ni-Al- CO_3 .

A) Courbes d'étalonnage

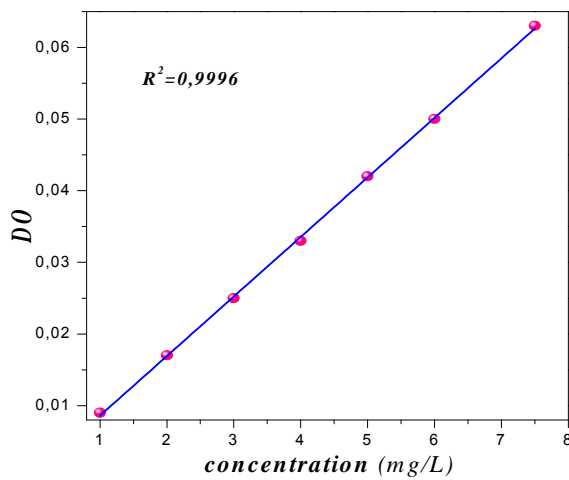


Figure.I.1: Courbe d'étalonnage pour $pH=2$

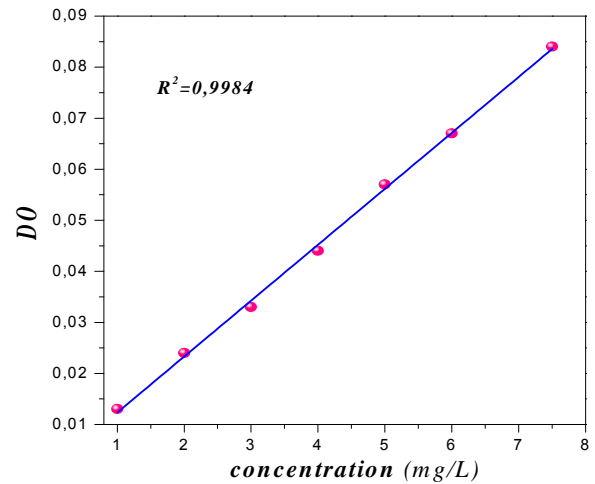


Figure.I.2: Courbe d'étalonnage pour $pH=3$

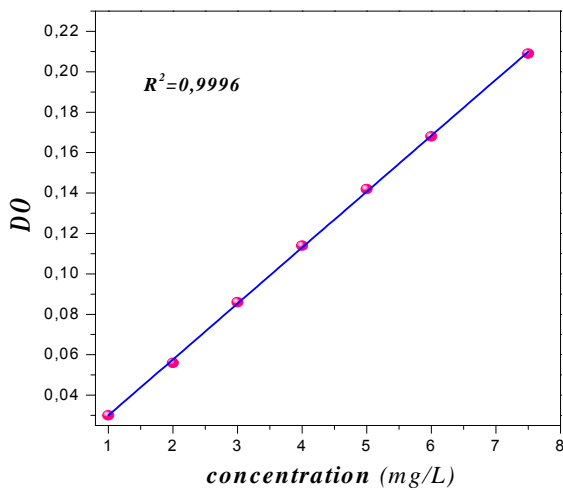


Figure.I.3: Courbe d'étalonnage pour $pH=4$

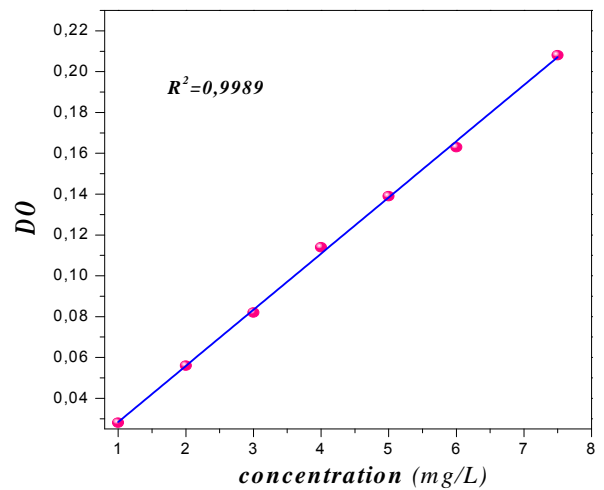


Figure.I.4: Courbe d'étalonnage pour $pH=5$

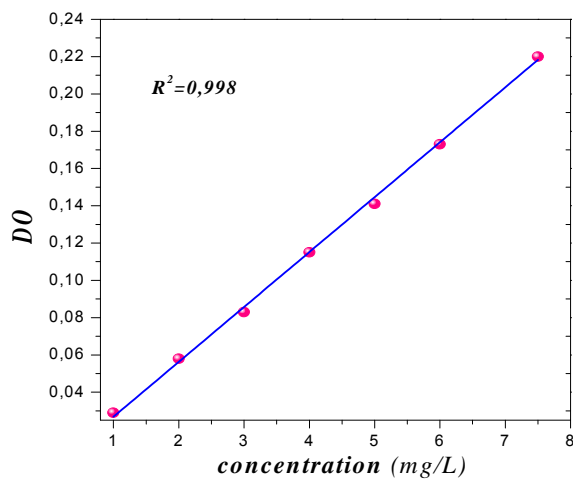


Figure.I.5: Courbe d'étalonnage pour $pH=6$

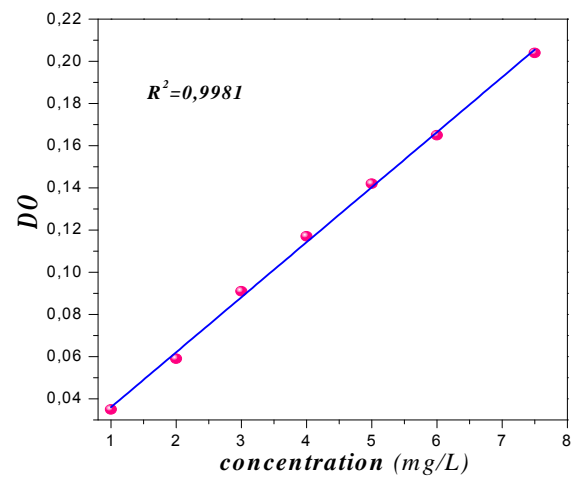


Figure.I.6: Courbe d'étalonnage pour $pH=7$

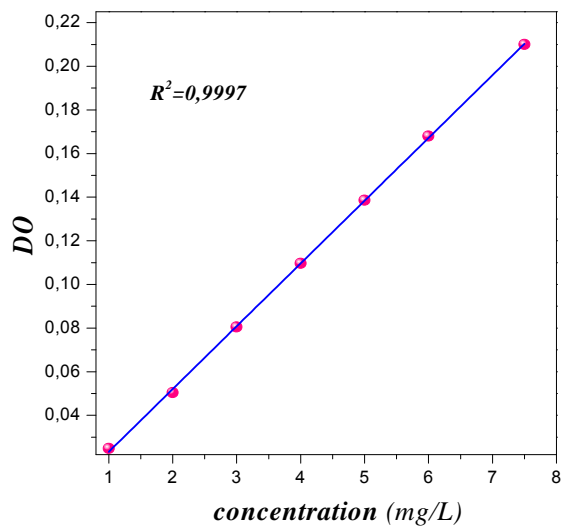


Figure.I.7: Courbe d'étalonnage pour pH=8

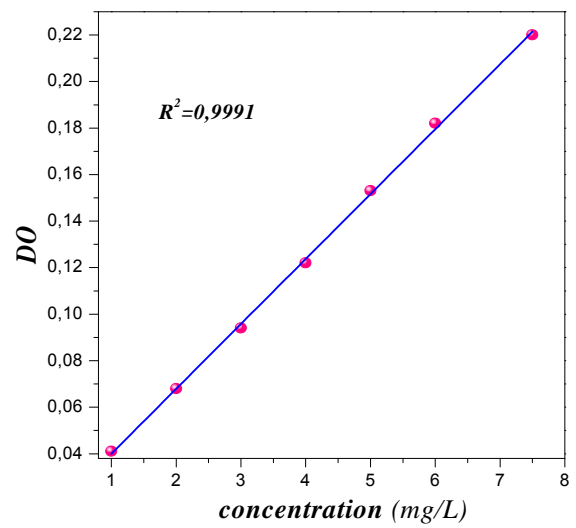


Figure.I.8: Courbe d'étalonnage pour pH=9

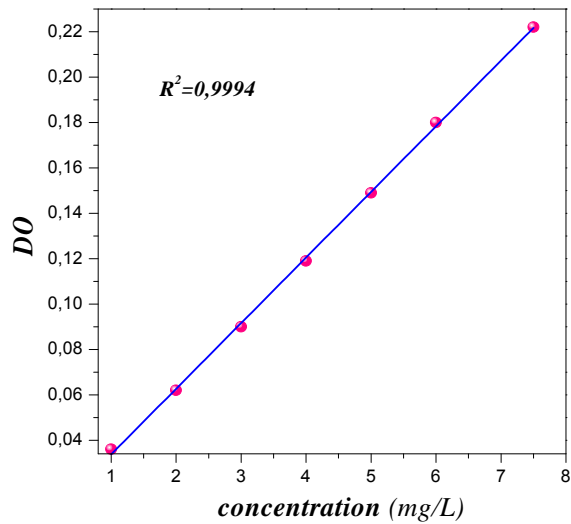


Figure.I.9: Courbe d'étalonnage pour pH=10

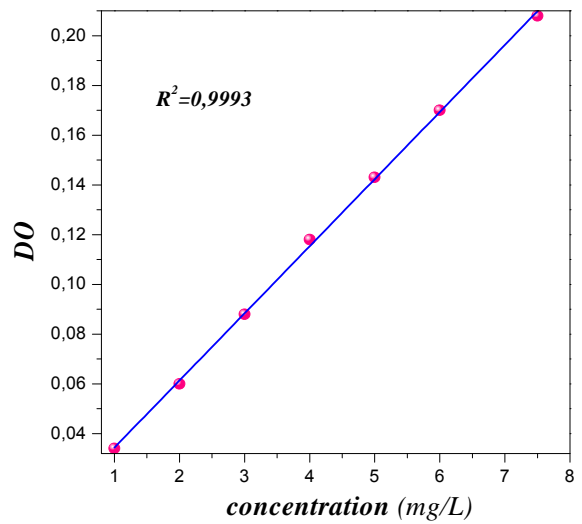


Figure.I.10: Courbe d'étalonnage pour pH=11

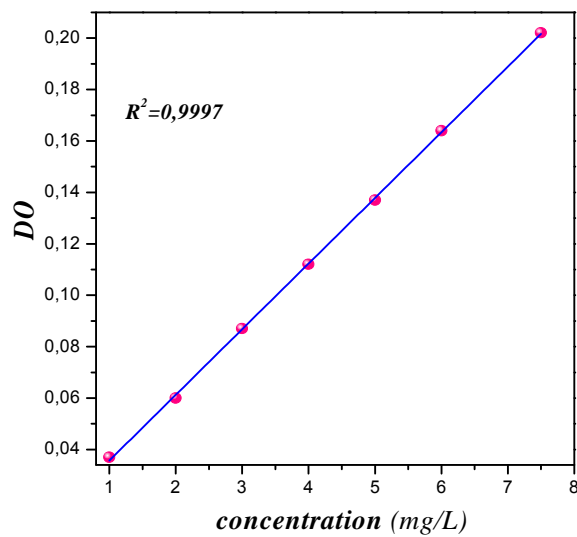


Figure.I.11: Courbe d'étalonnage pour pH=12

Tableau (I.1): Courbes d'étalonnage de Rouge Congo pour différentes valeurs de pH.

Concentration (mg/L)	Densité optique					
	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
1	0,009	0,013	0,03	0,028	0,029	0,035
2	0,017	0,024	0,056	0,058	0,058	0,059
3	0,025	0,033	0,086	0,082	0,083	0,091
4	0,033	0,044	0,114	0,114	0,115	0,117
5	0,042	0,057	0,144	0,139	0,141	0,142
6	0,05	0,067	0,168	0,161	0,173	0,165
7,5	0,063	0,084	0,218	0,208	0,222	0,204

Tableau (I.2): Suite des courbes d'étalonnage de Rouge Congo pour différentes valeurs de pH.

Concentration (mg/L)	Densité optique				
	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
1	0,0248	0,041	0,036	0,034	0,037
2	0,05	0,068	0,062	0,06	0,06
3	0,08	0,094	0,09	0,088	0,087
4	0,101	0,122	0,119	0,118	0,112
5	0,138	0,153	0,149	0,143	0,137
6	0,168	0,182	0,18	0,17	0,164
7,5	0,21	0,22	0,222	0,208	0,202

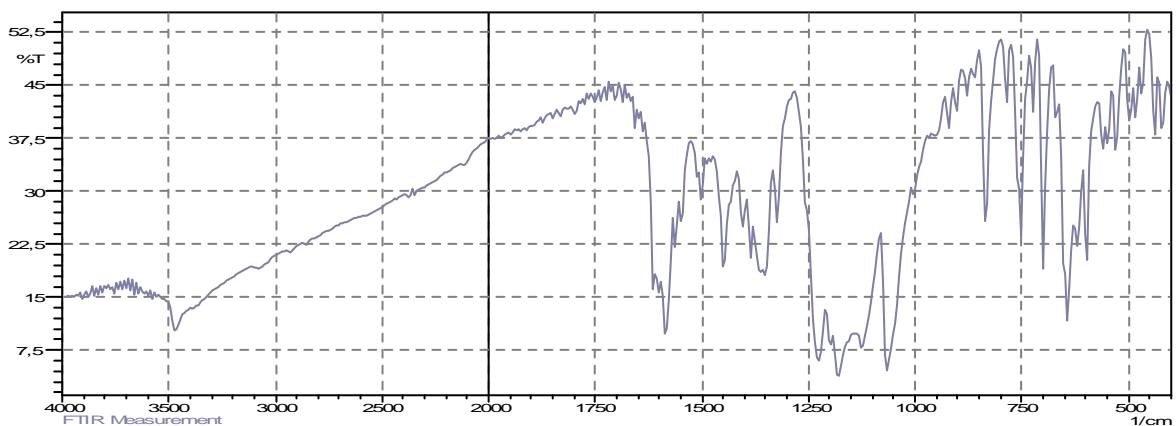
**Figure (I.12):** spectres infrarouge de phase Rouge Congo

Tableau (II.1): données expérimentales du point isoélectrique de *HDL*

<i>pHi</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>pHe</i>	6.14	6.17	7.08	7.25	7.32	7.34	8.04	7.97	8.18	8.29	8.29	9.35

Tableau (II.2): données expérimentales de l'effet du pH sur l'adsorption de *Rouge Congo* sur l'HDL

<i>pHi</i>	2	4	6	7	8	10	12
<i>pHe</i>	3.08	9.38	9.35	9	9.65	9.83	11.46
<i>Ce(mg/L)</i>	26.51	8.77	14.93	13.79	10.88	17.83	25.32
<i>q_{ads} (mg/g)</i>	13.49	31.23	25.07	26.21	29.12	22.17	14.68

Tableau (II.3): données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de *Rouge Congo* sur l'HDL

<i>C_i</i> (<i>mg/L</i>)	150	175	250	300	325	350
<i>pH_e</i>	8.05	8.06	8.20	8.05	8.16	8.01
<i>C_e</i> (<i>mg/L</i>)	14.52	17.7	24.31	49.9	74.99	99.2
<i>q_{ads}</i> (<i>mg/g</i>)	135.42	157.3	225.69	250.1	250.01	250.8

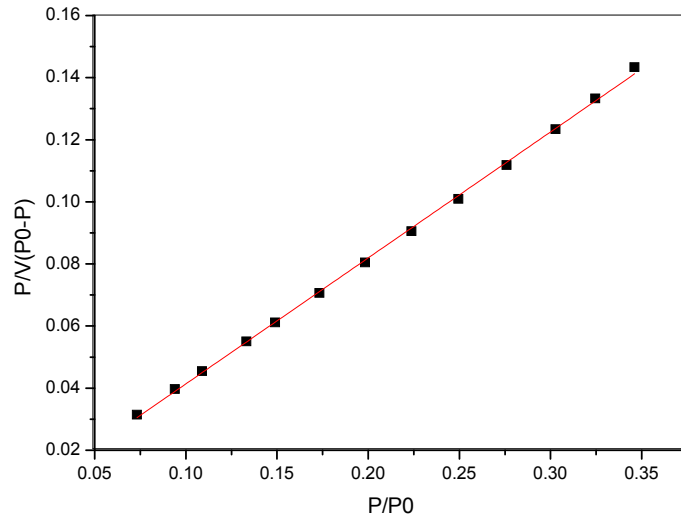


Figure (II.1): Méthode BET pour les phases Mg-Ni-Al -C

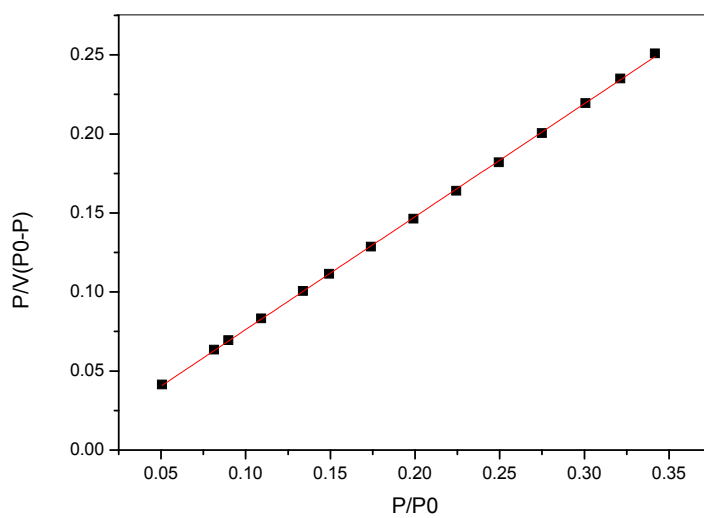


Figure (III-2): Méthode BET pour la phase Mg₂-Ni-Al-CO₃

Méthode t-plot :

Les surfaces externes $a(t)$ ont été obtenues en représentant les quantités adsorbées en (cm³/g) en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée t en (nm) selon la méthode (t-plot) de De Boer dans le domaine allant de 0.35 à 0.5. Ces courbes sont données dans les figures :

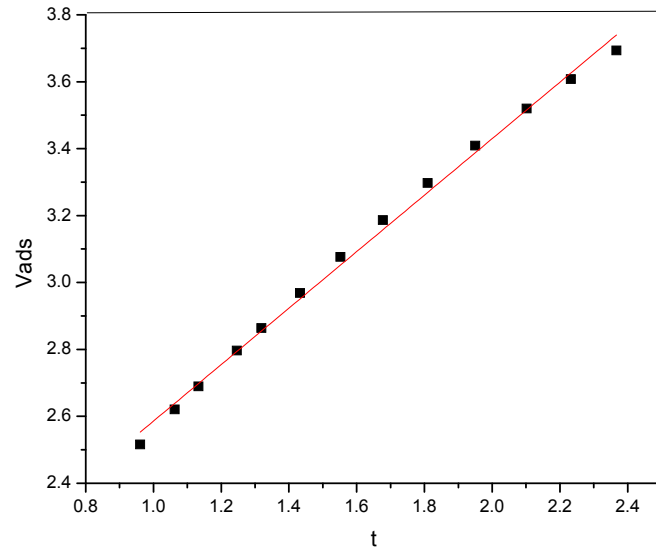


Figure (II.3): Méthode t-plot pour les phases Mg-Ni-Al-c

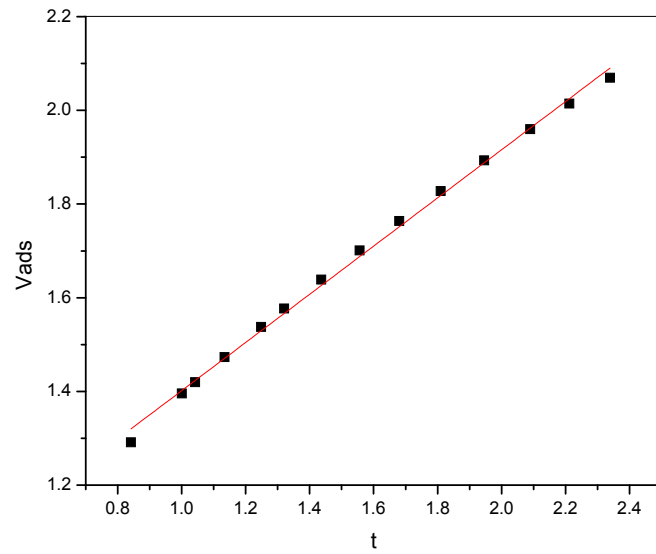


Figure (II.4): Méthode t-plot pour les phases Mg-Ni-Al-CO₃

Résumé:

La pollution des eaux, en particulier les eaux de surfaces, due au développement des industries du textile est devenue un problème majeur pour l'environnement. Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux polluées sont utilisées pour les décontaminés. Parmi ces techniques, l'adsorption sur l'argile synthétique. Cette technique a montré de grandes capacités de dépollution des eaux industrielles. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination de certains colorants.

Notre présent travail a pour objectif principal l'étude de l'adsorption de colorant *Rouge Congo* en solution aqueuse par l'hydrotalcite trimitallique. Nous avons préparé une phase de type Mg-Ni-Al- CO_3 de rapport molaire 2. Cette argile préparée a été caractérisée par différentes techniques (*DRX, IRTF, AFM et BET*). Des études cinétiques ont été réalisées pour estimer la capacité de la rétention de ce colorant et les résultats expérimentaux obtenus montrent que les argiles traitées sont de bons adsorbants qui présentent des caractéristiques d'adsorption favorables à l'élimination de ces colorants textiles de synthèse.

Mots clés: colorant de textile, *Rouge Congo*, argile anionique, hydroxyde double lamellaire, adsorption, isotherme.

Abstract:

Water pollution, particularly surface water, due to development textile industries has become a major environmental problem. Several methods and techniques of treating these polluted waters are used for decontamination. Among these techniques, adsorption on the synthetic clay. This technique has shown great industrial water pollution control capacities. It is also very simple and effective for the removal of certain dyes.

Our present work has as main objective the study of Congo Red dye adsorption in aqueous solution by layered clay. We have prepared an Mg-Ni-Al- CO_3 molar ratio of 2. The prepared clay was characterized by different techniques (XRD, IRTF, AFM and BET). Isotherm studies were carried out to estimate the capacity of the retention of the dye and the experimental results obtained show that the synthetic clays are good adsorbents which exhibit adsorption characteristics favor the elimination of these textile synthetic dyes.

Keywords: dye of textile, adsorption, anionic clay, layered double hydroxide, adsorption, Red Congo, isotherm.

تلوث المياه سيما المياه السطحية الناتج عن بعض الصناعات كصناعة الغزل والنسيج من بين المخاطر الأساسية على البيئة ، عدة طرق و تقنيات لمعالجة المياه استعملت للتخلص من الملوثات من بينها الامصاص بواسطة الطين الاصطناعي الذي له قدرة عالية على إزالة تلوث المياه المستعملة خاصة الصناعية. فهي سهلة و فعالة لإزالة بعض الأصباغ. الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة CO_3 و قمنا بمعاينة هذه المادة المنجزة باستخدام تقنيات مختلفة (*DRX , IRTF, AFM et BET*). وقد أجريت دراسات لتقدير قدرة احتباس هذه الصبغة. النتائج التجريبية المحصل عليها بينت أن الطين المصنع جاذب جيد و له خواص ادمصاصية ايجابية لنزع ملونات النسيج المصنعة.

الكلمات المفتاحية : ملون النسيج، الامصاص، الطين الاصطناعي، الطين الانبوني *Rouge Congo*.