



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar .El Oued
Faculté de Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par:

**KEBSA MESSAOUDA
KHEZEZNA CHAHLA**

Thème

*Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux
organiques-inorganiques pour l'étude de l'intercalation
des colorants synthétiques*

Soutenue le: 25/5/2016

Devant le jury:

M^r MOUSSA BOUDIAF

Président

Université d'EL Oued.

M^r OMAR BEN MYA

Examineur

Université d'EL Oued.

M^{me} NASSIMA LAMI

Encadreur

Université d'EL Oued.

2015/2016

REMERCIEMENTS

Au terme de ce mémoire, nous tenons à remercier notre (الله), qui nous avons donné le courage mener à bien et jusqu'au bout ce modeste travail. Pour arriver au bout de nos études.

*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**.*

*Ensuite, nous tenons à remercier tous nos amis :en groupe de master 2GC **promotion 2016**. Merci pour tous ce que vous avez fait pour nous.*

*Merci à tous qui nous ont aidé d'avancer pour compléter l'étape pratique de ce travail et particulièrement le Groupe de laboratoire (**Tilba Ali, Belloul Karima, Hafidha Tereza**).*

*Notre profonde gratitude aux membres du jury qui vont juger ce travail **Mr M. BOUDIAF et Mr.O.BEN MYA**.*

Enfin, nous remercions nos parents ,notre sœurs et frères pour leurs soutien, leurs aide, leurs confiance et leurs encouragement..

Abréviations

SPD: Sous-produits de chloration.

CEA: Capacité d'échange anionique.

HDL: Hydroxydes Doubles Lamellaires.

DRX: La diffraction par Rayons X.

IRTF: La Spectroscopie Infrarouge à transformer de Fourier.

UV: Ultra violet.

RC: Rouge Congo.

R: Rapport molaire.

S: Sigmoïde.

L: Langmuir.

H: Haute affinité.

C: partition Constante.

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).

Q_{max}: Quantité maximale de l'adsorbat adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

K₁: constante de vitesse d'adsorption de *pseudo-premier ordre* (temps⁻¹).

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

qt: quantité adsorbée au temps *t* (mg/g).

K₂: constante de vitesse d'adsorption de *pseudo-second ordre* (g/mg.min).

t: temps (heures).

vi: la vitesse initiale.

α: La vitesse initiale adsorbée (mg/g.min).

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

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

K_L: La constante de *Langmuir*.

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

n: intensité d'adsorption (n supérieur à 1 implique que l'adsorption est favorable).

ε: Potentiel Polanyi (kJ/mol).

T: température en *kelvin* (K).

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

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

nf: Le nombre de feuillets.

d_{hkl}: La distance interarticulaire entre les plans diffractant.

θ: Angle de *Bragg*.

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

L: dimension de l'objet diffractant.

Liste des figures

- Figure (I-1):** Quelques structures de colorants (page 9)
- Figure (I-2):** Comportement du colorant direct en présence des fibres (page 10)
- Figure (I-3):** Dangers des rejets textiles (page 12)
- Figure (I-4):** Représentation schématiques du tétraèdre et d'octaèdre (page 15)
- Figure (I-5):** Représentation schématiques de l'empilement des feuillets. (page 15)
- Figure (I-6):** Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotaalcites (page 17)
- Figure (I-7):** Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs (page 19)
- Figure (I-8):** Principe de la méthode d'échange anionique (page 20)
- Figure (I-9):** Les différentes applications des HDLs (page 22)
- Figure (I-10):** Rôle des argiles dans l'environnement (page 23)
- Figure (II-1):** Protocole de synthèse des phases (HDLs) (page 29)
- Figure (II-2):** Isotherme d'adsorption: modèle de *Langmuir* (page 36)
- Figure (II-3):** Isotherme d'adsorption: modèle de *Freundlich* (page 37)
- Figure (III-1):** Diagramme de diffraction des rayons X des phase $Mg-Ni-Al-CO_3$ pour les rapports 2,3,4 avant et après la calcination (page 43)
- Figure (III-2):** Diagramme de diffraction de des rayons X de phase $Mg-Ni-Al-CO_3$ pour les 3 rapports non calcinés (page 43)
- Figure (III-3):** Spectre infrarouge des trois phases de $Mg-Ni-Al-CO_3$ non calcinés (page 48)
- Figure (III-4):** Spectre infrarouge de la phase $Mg-Ni-Al-CO_3$ pour le : (a): R=2 , (b): R=3, (c): R =4 (page 49)
- Figure (III-5):** Détermination du point isoélectrique de la phase $Mg-Ni-Al-CO_3$ (page 51)
- Figure (III-6):** L'effet de pH pour les 3 rapports de la phase $Mg-Ni-Al-CO_3$ (page 52)
- Figure (III-7):** Cinétique d'adsorption de RC sur les phases HDLs à $T=20^{\circ}C$, $m=20mg$, $V=50 ml$, $C=150mg/L$, $pH=4$ (page 54)
- Figure (III-8):** Isothermes d'adsorption de RC sur les phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ à $t=120min$, $T=25^{\circ}C$, $m=20mg$, $V=50 ml$, $pH=4$ (page 55)
- Figure (III-9):** Cinétiques d'adsorption de RC sur les phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ à différentes température à $V = 50ml$, $m = 20mg$, $C_i = 150 mg/L$, $pH=4$: (a) :pour le rapport= 2,(b) :pour le rapport=3 ,(c) :pour le rapport=4 (page 56)

Figure (III-10): Modélisations de la cinétique d'adsorption de RC :(a): modèle de *pseudo premier ordre*, (b): modèle de *pseudo second ordre*,(c): modèle d'*Elovitch*, (d): modèle de la *diffusion intraparticulaire* (page 59)

Figure (III-11): Modélisations de l'isotherme d'adsorption de RC pour les phases *Mg-Al-Ni-CO₃* (a): modèle de *Langmuir*, (b): modèle de *Freundlich*,(c): modèle de *DRK* ,(d): modèle de *Tempkin* (page61)

Figure (III-12): Evolution de $\ln(k_2)$ en fonction de $1/T$.(page 62)

Liste des tableaux

Tableau (I-1): Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité (page 6)

Tableau (I-2): Colorants chimiques et leurs structures chimiques (page 8)

Tableau (II-1) : Caractéristiques physico-chimiques du rouge Congo (page 31)

Tableau (III-1): Paramètres de maille des phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ de différents rapports (page 44)

Tableau (III-2): Distances interlamellaires d_{hkl} de phase $Mg-Ni-Al-CO_3$ pour le rapport trois rapport non calciné (page 45)

Tableau (III-3): Valeurs attribuées aux différentes hydrotalcites étudiées (page 46)

Tableau (III-4): Distances interlamellaires d_{hkl} des phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ calcinées (page 46)

Tableau (III-5): Point isoélectriques des trois $HDLs$ (page 51)

Tableau (III-6): Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de Rouge Congo sur les phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ (page 58)

Tableau (III-7): Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de Rouge Congo sur les phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ (page 60)

Tableau (III-8): Les paramètres thermodynamiques des processus d'adsorption de RC par les trois rapports (page 62)

Sommaire

Sommaire

Abréviation

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Étude bibliographique

I-1-pollution de l'eau	3
I-1-1-Introduction	3
I-1-2-Origines de pollution des eaux	3
I-1-3-Effluents aqueux industriels	3
I-1-3-1-problèmes environnementaux issus des effluents de l'industrie textile.....	4
I-2-Les Colorants.....	4
I-2-1-Définition d'un colorant.....	4
I-2-2-Classification des colorants.....	5
I-2-2-1-Classification technologique ou (appellation usuelle).....	6
I-2-2-2-Classification technique.....	6
I-2-2-3-Classification chimique des colorants.....	7
I-2-2-4-Classification tinctoriale.....	9
I-2-3-La Toxicité des colorants.....	11
I-2-4-Phénomènes induits par les eaux colorées.....	11
I-2-5-Traitements des colorants.....	13
I-3-Les argiles.....	14
I-3-1-Définition	14
I-3-2-Les argiles cationiques	15
I-3-3-Les argiles anioniques (hydroxydes doubles lamellaires <i>HDLs</i>).....	15
I-3-4-Formule chimique et structure des (<i>HDLs</i>).....	16
I-3-4-1-Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III}).....	18
I-3-4-2-Nature des anions interlamellaires.....	18
I-3-5-Propriétés des <i>HDLs</i>.....	19
I-3-6-Méthodes de synthèse.....	19
I-3-6-1-Coprécipitation à forte sursaturation.....	20
I-3-6-2-La méthode d'échange anionique.....	20

I-3-7-Reconstruction	21
I-3-8-Les différentes applications des HDLs	22
I-3-9-Argiles et l'environnement	23
Conclusion et but de travail	23
Références bibliographiques du chapitre I.....	24

Chapitre II: Méthodes et matériels Expérimentale

II-1-Synthèse d'argile anionique (Mg-Ni-Al-CO₃)	28
II-2-Techniques d'analyses des (HDLs)	30
II-2-1-Diffraction des rayons X (DRX).....	30
II-2-2-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	31
II-3-Application à l'adsorption	31
II-3-1-Le choix de colorant.....	31
II-3-2-Préparation des solutions.....	31
II-3-3-Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible.....	32
II-3-4-Etalonnage des solutions.....	32
II-3-5-Protocoles expérimentaux.....	32
II-3-5-1-Influence du <i>pH</i>	33
II-3-5-2-Cinétique d'adsorption (<i>temps de contact</i>).....	33
II-3-5-3-Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	33
(a) <i>Modèle de pseudo-premier ordre</i>	33
(b) <i>Modèle de pseudo-second ordre</i>	34
(c) <i>Modèle d'Elovich</i>	34
(d) <i>Modèle de la diffusion intraparticulaire</i>	34
II-3-5-4-Isothermes d'adsorption.....	35
II-3-5-5-Modélisation des isothermes.....	35
(a) <i>Modèle de Langmuir</i>	35
(b) <i>Modèle de Freundlich</i>	37
(c) <i>Modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick)</i>	37
(d) <i>Modèle de Tempkin</i>	38
II-3-5-6-Thermodynamique d'adsorption	39
Références bibliographiques du chapitre II.....	40

Chapitre III: Résultats et discussions

Partie A: Caractérisations physico-chimiques des (*Mg-Ni-Al-CO₃*)

III-1-Introduction	42
III-2-Diffraction des rayons X (DRX)	42
III-3-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	47

Partie B: Résultats d'adsorption du Rouge Congo

III-4-Détermination du point isoélectrique des <i>Mg-Ni-Al-CO₃</i>	50
III-5-Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de <i>Rouge Congo</i>	52
III-6-Cinétique d'adsorption (<i>Temps de contact</i>)	53
III-7-L'isotherme d'adsorption	54
III-8-L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption de <i>RC</i>	56
III-9-Modélisation des résultats	57
III-9-1-Modélisation de la cinétique	57
III-9-2-Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	60
III-10-Détermination les paramètres thermodynamique	62
Références bibliographiques du chapitre (<i>III</i>).....	64
Conclusion générale	67
Annexe I	i
Annexe II	vi
Annexe III	xii

Introduction

générale

Introduction générale

L'eau est la substance minérale la plus répandue sur la Terre, elle couvre les trois quarts de sa surface. C'est l'élément indispensable à toute forme de vie [1], c'est l'élément le plus utilisable dans les multiples activités humaines et industrielles telles que l'industrie de textile, papeterie, plastique, agroalimentaire ...etc.

Actuellement, les rejets d'eaux industrielles contenant des quantités relativement importantes de substances colorantes, constituent un problème de plus en plus préoccupant. Leur présence dans les effluents est une menace pour tout organisme biologique. En effet, le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution. [1]

Une gamme des techniques conventionnelles de traitement pour l'élimination des colorants réactifs sont étudiées, comme : les membranes, la boue activée, la coagulation chimique, l'adsorption et les procédés de photo dégradation.[2]

L'adsorption est l'un des deux traitements, avec la biodégradation, les plus répandus dans la dépollution des eaux [3],notamment l'adsorption de polluants sur argiles qui est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, d'autres matériaux solides (charbon actif commercial, zéolites, alumines activées, tourbe, biomasses, biopolymères, résidus agricoles, sous-produits industriels...) pouvant être utilisés dans des procédés de dépollution des eaux.

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux argileux et d'autres matériaux adsorbants comme les matériaux phosphatés qui peuvent être une bonne alternative pour la résorption des colorants et des adjuvants organiques.[4]

Parmi les différents adsorbants généralement étudiés les hydroxydes doubles lamellaires (notées *HDLs*) ou encore les argiles anioniques, font l'objet d'un vif intérêt durant ces dernières années pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse en raison de leur surface importante (20 à 120 m^2/g) [5]. Les *HDLs* possèdent une grande capacité d'échange, elle peut atteindre jusqu'à 5 $mmol/g$ [5,6], valeur à peu près 4 fois supérieure à celle rencontrée pour les argiles cationiques.

Notre travail a pour centre d'intérêt la synthèse d'un matériau pour son utilisation dans la dépollution des eaux. Dans ce contexte notre laboratoire, dans nous avons synthétisé, à partir des sels métallique, différents types d'argiles destinées essentiellement à la purification des eaux polluées par les composés organiques hydrosolubles comme les colorants. Les tests d'adsorption ont été faits sur le *Rouge Congo*. Il est admis aujourd'hui, du point de vue économique, que ces différents matériaux reviennent moins chers que les charbons actifs et les résultats des travaux antérieurs publiés dans la littérature ont montré le fort potentiel de cette nouvelle génération d'adsorbants.

Dans un premier temps dans le premier chapitre nous présentons une synthèse bibliographique sur les argiles et les minéraux argileux d'une manière générale puis sur les différents types de colorants.

Le deuxième chapitre qui décrit la partie expérimentale est consacré aux méthodes de travail concernant :

- ▲ la synthèse d'argile de différents rapports molaires.
- ▲ les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation et l'étude de l'adsorption du colorant tel que (*DRX, FTIR* et *UV-vis*)

Dans le troisième chapitre nous présentons tous les résultats obtenus en deux partie :

Partie A : la caractérisation de l'argile anionique préparée.

Partie B : la discussion des résultats de L'élimination du colorants par cet argile anionique.

Et enfin, on conclut les résultats trouvés dans la conclusion générale.

Chapitre I:
Étude
bibliographique

Chapitre I: Partie bibliographique

I-1-pollution de l'eau

I-1-1-Introduction

Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel. Celle-ci se définit comme une dégradation de la qualité des eaux [7] causée par les rejets issus de toute la surface du territoire et transmise au milieu aquatique de façon indirecte.[8]

La pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou non: colorants, métaux lourds et d'autres substances toxiques est un problème mondial et un réel danger pour toutes les êtres vivants et cause de sérieux problèmes à l'humanité.

L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.[9]

I-1-2-Origines de pollution des eaux

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique ou de traitements du textiles et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures, les colorants ...

I-1-3-Effluents aqueux industriels

Les effluents aqueux industriels sont définis comme étant des « rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation » .

Le traitement de ces rejets présente plusieurs difficultés. La première provient de la diversité des polluants présents dans ces effluents (métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, colorants ...) et de leur composition différente selon les industries polluantes.

En particulier, s'il existe des techniques performantes pour éliminer les polluants organiques d'une part et les polluants salins d'autre part, la coexistence des deux en quantité significative au sein du même effluent pose problème. Par ailleurs, la toxicité plus fréquente de ces rejets par rapport à des rejets urbains peut impliquer de ce fait des traitements spécifiques.

Une dernière difficulté provient de la variabilité de la charge et des débits à traiter en sortie d'usine qui nécessite une technique suffisamment flexible. Une validation à l'échelle pilote sur un effluent modèle ou moyenné dans le temps peut donc se révéler insuffisante. [10]

I-1-3-1-problèmes environnementaux issus des effluents 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 significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis long temps 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 flux 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 mises en œuvres et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement. [11]

I-2-Les Colorants

I-2-1-Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très long temps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux [12]. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les

encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm) [13]. Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorant sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration est principalement due à la présence de groupements organiques insaturés appelés chromophores.

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Les radicaux chimiques (les auxochrome) fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupements NH_2 , OH , $COOH$, SO_3H .

L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur. Pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores. [14]

I-2-2-Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou (des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, ...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées. [15]

D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc) Tableau (I-1). [11]

Tableau (I-1): Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité

<i>Groupements chromophores</i>	<i>Groupements auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I-2-2-1-Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application.
- La couleur.
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index ".

I-2-2-2-Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

❖ *Les colorants naturels*

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [1].

❖ Les colorants synthétiques

Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels. Actuellement, le fabricant de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green ; B = bleu ; 2B = more bleu, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800 millions tonnes/an. [1]

I-2-2-3-Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon les groupes chimiques présents dans leurs molécules. [16]

❖ Les colorants au soufre

Beaucoup de colorants contiennent du soufre dans leur molécule. Ils seront appelés colorants au soufre ; ils sont insoluble dans l'eau. Leur application en teinture passe par une réduction alcaline pour aboutir à un composé soluble, appelé leuco dérivé, qui de surcroit présente de l'affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite ré oxydé en sa forme insoluble, qui reste emprisonnée dans la fibre. Employés pour la teinture du coton et des fibres cellulosiques, leurs procédés de fabrication étant peu couteux, ils sont principalement utilisés pour réaliser des coloris foncés dans les tons noirs, bleus, bruns et vert. Les colorants au soufre sont des composés à poids moléculaires élevé dans lequel la nature des cycles et leur mode d'enchaînement ne sont pas établis avec certitude. [12]

❖ Les colorants d'alambic

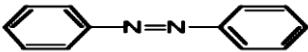
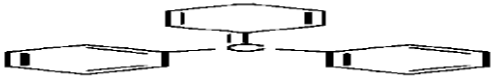
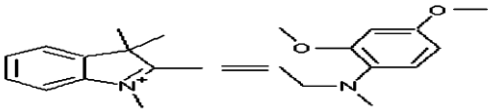
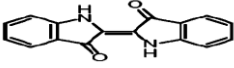
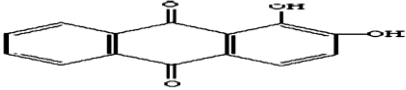
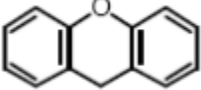
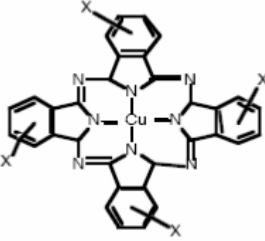
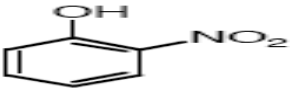
Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable. [17]

❖ *Les colorants quinoléiques*

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués den-quilonéine et n-quilondiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [17]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

Les autres colorants chimiques et leurs structures sont indiqués dans le Tableau (I-2).

Tableau (I-2): Colorants chimiques et leurs structures chimiques

<i>Colorants</i>	<i>Structures chimiques</i>
<i>Les colorants azoïques [9]</i>	
<i>Les colorants triphénylméthanés [18]</i>	
<i>Les colorants polyméthiniques [19]</i>	
<i>Les colorants indigoïdes [20]</i>	
<i>Les colorants anthraquinoniques [20]</i>	
<i>Les colorants xanthène [9]</i>	
<i>Les phtalocyanines [9]</i>	 Avec X= Cu, Ni, Co, Pt, etc.)
<i>Les colorants nitrés et nitrosés [20]</i>	

I-2-2-4-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, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochrome. [12]

❖ Les colorants réactifs

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. 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. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyimides.[11]

❖ Les colorants pigmentaires

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. A la différence des produits précédents, ils ne sont plus absorbés sur les fibres, mais en quelques sortes appliquées sur leur surface. La liaison pigment-fibre est réalisée au moyen d'un liant approprié, par exemple: une résine synthétique. Ces pigments peuvent également être dispersés au sein de la masse filable (par exemple un collodion d'acétate). La coloration qui est en somme intégrée dans la fibre, est particulièrement solide. [21]

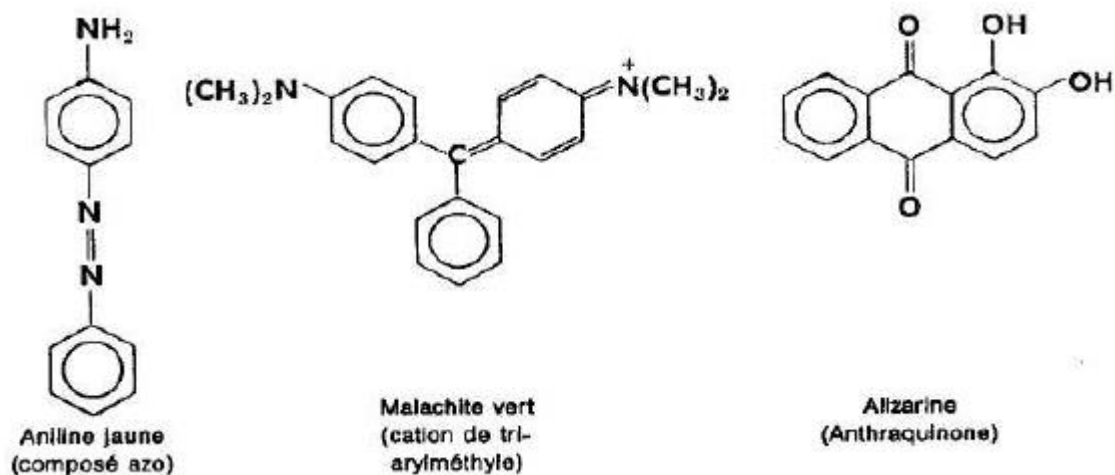


Figure (I-1): Quelques structures de colorants

❖ Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau.

Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [22]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière. [23]

❖ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés 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. [12]

❖ Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres (figure I-2). Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. [1]

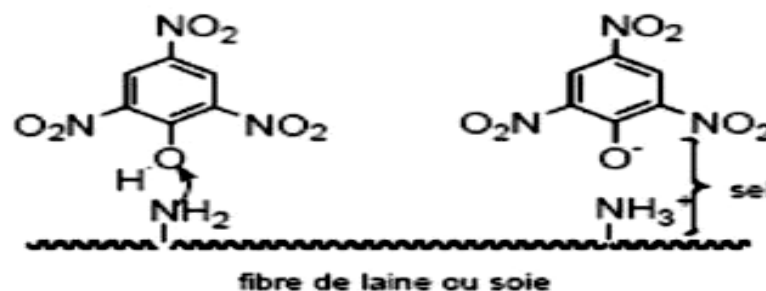


Figure (I-2): Comportement du colorant direct en présence des fibres.

❖ Les colorants à mordants

Les colorants à mordants 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. [1]

I-2-3-La Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études [24,25] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer ! [26]

Miller [27] s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko[28] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

I-2-4-Phénomènes induits par les eaux colorées

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement. [11]

❖ 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.

❖ 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. [11]

❖ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [29]. Ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g.l⁻¹. 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 Figure (I-3).

❖ **Persistance:**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique:

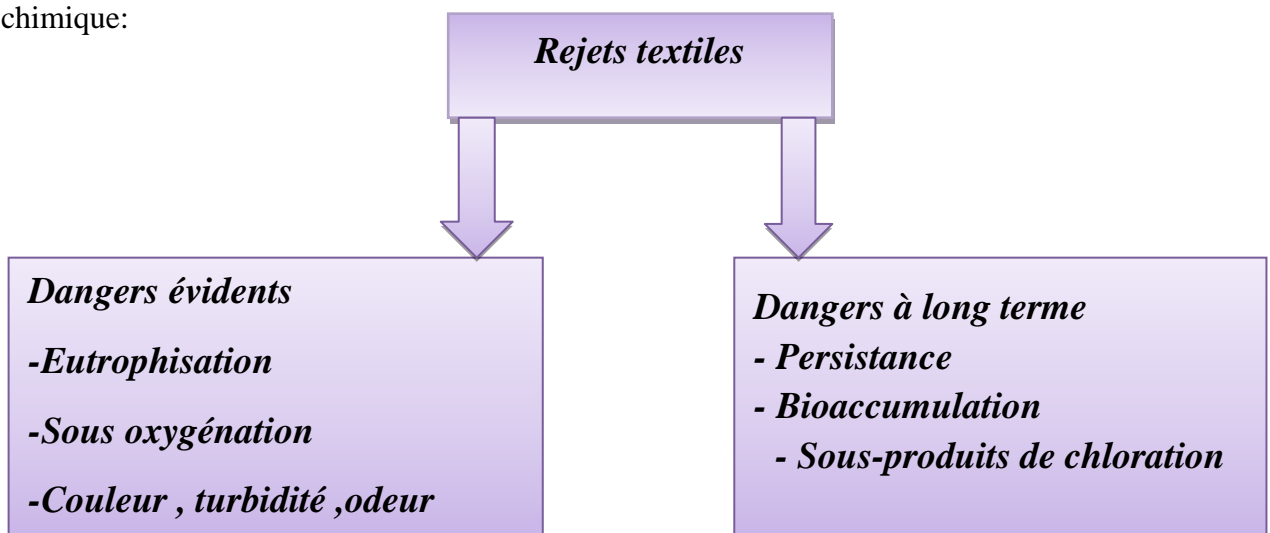


Figure (I-3): Dangers des rejets textiles [11]

❖ **Bioaccumulation**

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.

❖ Sous-produits de chloration (SPD)

Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhane pouvant atteindre plusieurs centaines de mg .l⁻¹. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

I-2-5-Traitements des colorants

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...) 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 d'après Koprivanac et se divisent en trois types [11]:

***Physique :**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Adsorption (sur charbon actif).
- Osmose inverse, filtration.
- Incinération.

***Chimique**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
- Réduction (Na₂SO₄).
- Méthode compleximétrique.
- Résine échangeuse d'ions.

***Biologique**

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Il est par conséquent indispensable de suivre l'abattement de la DCO de l'eau à traiter et de vérifier que cette dernière s'annule après le processus. Dans ce sens, la majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et certains ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. [30]

Pour cela plusieurs types de traitement des eaux polluées, basé sur le phénomène d'adsorption, ont été appliqués pour l'élimination des colorants qui a été testée et étudiée d'une manière très exhaustif ces dernières années sur plusieurs adsorbants tels que l'argile qui fait l'objet de notre travail.

I-3-Les argiles

À l'œil nu, l'argile se présente sous la forme d'une poudre très fine dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement $< 4\mu\text{m}$) [31]. L'argile est une matière naturelle provenant d'une roche sédimentaire. Le terme « argile » recouvre en effet plusieurs notions différentes en fonction de la discipline concernée.

De nos jours, les argiles sont connues comme des minéraux appartenant à la famille des phyllosilicates. Ceci signifie que leurs cristaux sont constitués par un empilement de feuillets, composés majoritairement de silice, d'aluminium et d'oxygène, auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium).

I-3-1-Définition

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 [32]. Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [33]. L'Association Internationale Pour l'étude des Argiles a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [34]. En général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates.

Toutefois une définition plus minéralogique et consistante à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllosilicates existe également: dans cette définition, certains composés que nous considérons comme des argiles (comme le talc par exemple) ne sont pas forcément considérées par tous les minéralogistes comme des argiles.

La connaissance des propriétés physiques et chimiques des argiles a permis le développement de nouvelles applications ou l'optimisation de celles déjà existantes. Ainsi, Ces dernières années, l'argile a fait son entrée dans le domaine de l'environnement. Ceci s'est traduit par l'intérêt de nombreux laboratoires de différents horizons à concentrer leurs recherches sur l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de traitement des effluents. [35]

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes: le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en: [36]

I-3-2-Les argiles cationiques

L'argile, la plus répandue dans la nature, est une matière première, composée d'un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillet élémentaires. Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O , OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique. Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. D'un autre côté l'octaèdre est formé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+}) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles dispersés aux sommets de l'édifice (Figure I-4). L'espace entre deux feuillet parallèles s'appelle l'espace interfoliaire. (Figure I-5) [37]

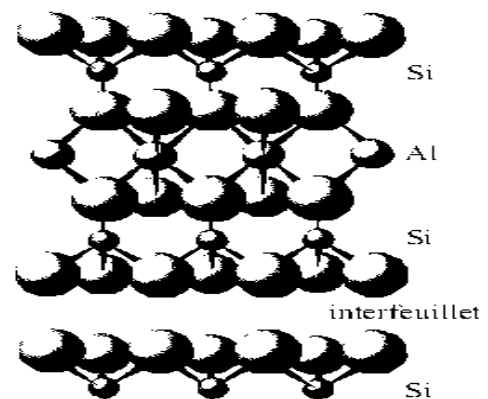
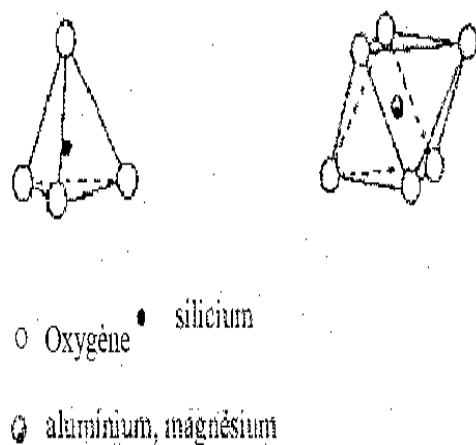


Figure (I-4): Représentation schématisques du tétraèdre et d'octaèdre

Figure (I-5): Représentation schématisques de l'empilement des feuillet [37]

I-3-3-Les argiles anioniques (hydroxydes doubles lamellaires HDLs)

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), plus rares dans la nature mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser, font l'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications [38]. Ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables

en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés « hydroxydes doubles lamellaires ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau. [39]

Dans cette partie nous allons présenter la structure, les principales propriétés physicochimiques des (HDLs) ainsi que les différentes méthodes de synthèse. [40]

I-3-4-Formule chimique et structure des (HDLs)

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), rappelons les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$) dont elle dérive. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles.

Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions Mg^{2+} de la brucite est remplacée par des cations trivalents (ex: Al^{3+} dans le cas des hydrotalcites et Fe^{3+} pour les pyroaurites) générant ainsi une charge positive. Cette charge positive est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaires, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau (Figure I-6). [40]

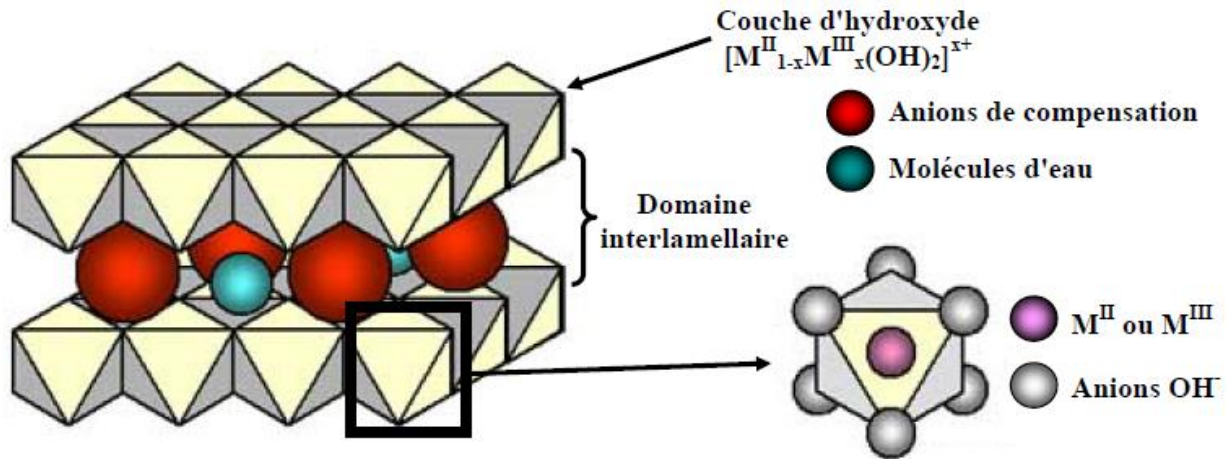


Figure (I-6): Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite [41]

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine interlamellaires après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillet de brucite sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux anions de compensation par des liaisons hydrogène.[42]

En ce qui concerne la structure cristalline des hydrotalcites, les paramètres de la cellule unité a et c dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc de leur rayon ionique). Communément le paramètre c est considéré comme étant trois fois l'épaisseur (c') d'une couche type brucite et d'une intercouche.

HDL de type hydrotalcite définis par la formule suivante:



* M^{II} un métal divalent tel $Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} \dots$

* M^{III} un métal trivalent comme $Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} \dots$

* A^{n-} étant l'anion de compensation ($CO_3^{2-}, Cl^-, NO_3^-, \dots$).

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur x soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x restreintes entre 0,20 et 0,33. En effet, pour des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases) [43,44]. Lorsque l'ion trivalent est Al^{3+} et l'ion divalent est Mg^{2+} , des valeurs élevées de x

entraînent la formation de phases $Al(OH)_3$ et inversement, des valeurs faibles de x entraîne la formation de domaines $Mg(OH)_2$.

I-3-4-1-Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III})

L'intérêt certain pour du *HDL* principale par réside dans la possibilité de modifier la nature du feuillet, et par conséquent, de conférer des propriétés physicochimiques particulières au matériau. Ainsi, de nombreuses études portent sur les possibles couples de cations pouvant être incorporés dans la structure et sur leurs proportions. Certains groupes se sont également intéressés à la synthèse des *HDLs* ternaires voire même quaternaires. Ainsi, les possibilités sont nombreuses. [45]

Les cations des métaux divalents et trivalents des *HDLs* appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments :

- ❖ cations divalent : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...
- ❖ cations trivalent : Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga....[18]

I-3-4-2-Nature des anions interlamellaires

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet. 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 interlamellaires 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. [38]

L'espace interfeuillet 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 interfeuillet:

- ❖ Anions simples: CO_2^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , CrO_4^-
- ❖ Halocomplexes: $(NiCl_4)^-$, $(CoCl_4)^-$, $(IrCl_6)^{2-}$
- ❖ Cyanocomplexes : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$...
- ❖ Oxocomplexes: $[MoO_2(O_2CC(S)Ph)_2]^{2-}$, $[MoO_2(O_2)C_4H_2O_6]^{4-}$...
- ❖ Ligands macrocycliques: métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- ❖ Oxométallates: chromate, vanadate, molybdate...
- ❖ Hétéropolyoxometalates: $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$...

❖ Anions organiques ou polymères: acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate acrylate 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 \AA , 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 [38].

I-3-5-Propriétés des HDLs

❖ Capacité d'échange anionique (CEA)

On caractérise alors chaque HDL par sa ((capacité d'échange anionique(CEA)Total, définie comme étant le nombre total d'anions échangeable monovalent (Equivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 gammes d'argiles, elle s'exprime généralement ,en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g). les HDLs possèdent une grande capacité d'échange, elle est généralement entre 2 et 5 mmol/g [46], elle varie en fonction de la valeur de x et peut atteindre jusqu'à 5 mmol/g d'argile anioniques (valeur à peu près 4 fois supérieure à celle rencontrée pour les argiles cationiques , pour le montmorillonite =1.2 mmol/g). [47]

❖ La surface spécifique et porosité d'HDL

La porosité et la surface spécifique des (HDLs) sont des paramètres très importants, les (HDLs) possèdent une surface spécifique très importante qui varie entre $50 - 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ pour les (HDLs) non calcinés, alors qu'elles dépassent $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ pour les phases calcinés. [48]

I-3-6-Méthodes de synthèse

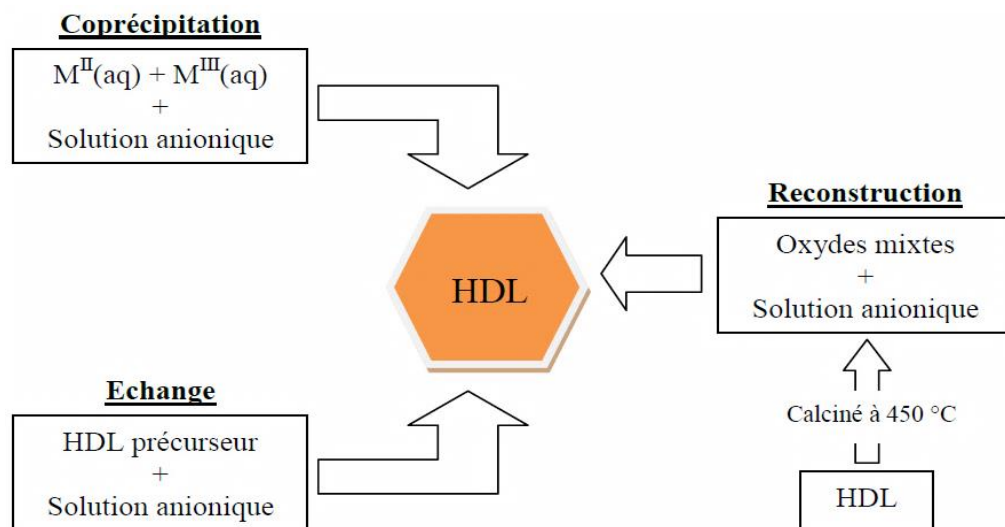


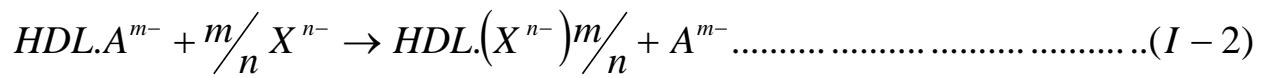
Figure (I-7): Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs

I-3-6-1-Coprécipitation à forte sursaturation

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petite tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le *pH* de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.[39]

I-3-6-2-La méthode d'échange anionique

La méthode d'échange anionique est la seule voie de synthèse possible lorsque l'hydroxyde double lamellaire ne peut pas être formé directement. C'est le cas par exemple lorsqu'il y a réaction entre un des cations métalliques et l'anion à intercaler. Cette méthode consiste à former dans une première étape un hydroxyde double lamellaire avec les cations métalliques du composé final et un anion présentant une faible affinité pour l'intercalation (A^{m-}). La seconde étape correspond à l'échange anionique entre A^{m-} et X^{n-} l'anion intercalé dans le composé final :



Lorsque l'anion X^{n-} présente des propriétés acido-basiques, une réaction de neutralisation peut accompagner l'échange anionique :



D'un point de vue thermodynamique, l'échange anionique dépend principalement de la différence d'interactions électrostatiques entre les feuillettes chargés positivement et les anions A^{m-} et X^{n-} et dans une moindre mesure, de l'énergie libre impliquée dans les changements d'hydratation. [48]

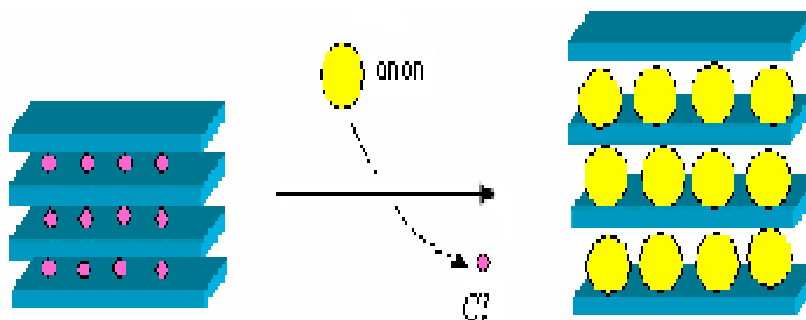


Figure (I-8): Principe de la méthode d'échange anionique [39]

Les facteurs ayant une influence sur l'échange anionique sont les suivants :

❖ **L'affinité pour l'anion entrant**

Plus l'anion est chargé et plus son rayon ionique est petit, plus la capacité d'échange est grande. [39]

❖ **Le milieu d'échange**

En choisissant un solvant adéquat, il est possible d'expanser l'espace interfoliaire, et par conséquent, de faciliter les échanges. [51,50]

❖ **Le pH**

Dans le cas où une base est initialement intercalée dans la phase précurseur, une diminution du *pH* conduit à une diminution des interactions entre l'anion et la matrice hôte, et ainsi, favorise l'insertion d'un autre anion. Par exemple, dans le cas de phases *HDLs* carbonatées, la baisse du *pH* favorise la formation de l'acide carbonique, dont l'expulsion de l'espace interfoliaire est favorisée par un bullage et la présence d'un anion compensateur. Cependant, le domaine de stabilité des *HDLs* est tel que la réaction ne peut avoir lieu à des *pH* inférieurs à 4.

❖ **La composition chimique des feuillets**

La nature cationique du feuillet peut influencer la densité de charge du feuillet ainsi que l'état d'hydratation de l'interfeuillet, modulant ainsi la capacité d'échange de l'*HDL* correspondant [39]. et la température est un facteur influence sur l'échange anionique .

I-3-7-Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des *HDLs* dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase *HDL* (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice.

Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire. Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé. [39]

Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante. [47]

I-3-8-Les différentes applications des HDLs

Depuis quelques années les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches et d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échanges anioniques, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leur utilisation en catalyse hétérogène (Ziegler Natta, complexe), absorbants, catalyseurs (hydrogénation, polymérisation, formation de CH₄), à l'échelle industrielle (tamis moléculaires, échangeurs d'ions), et leurs applications pharmaceutiques (antiacide, antipeptine). [38]

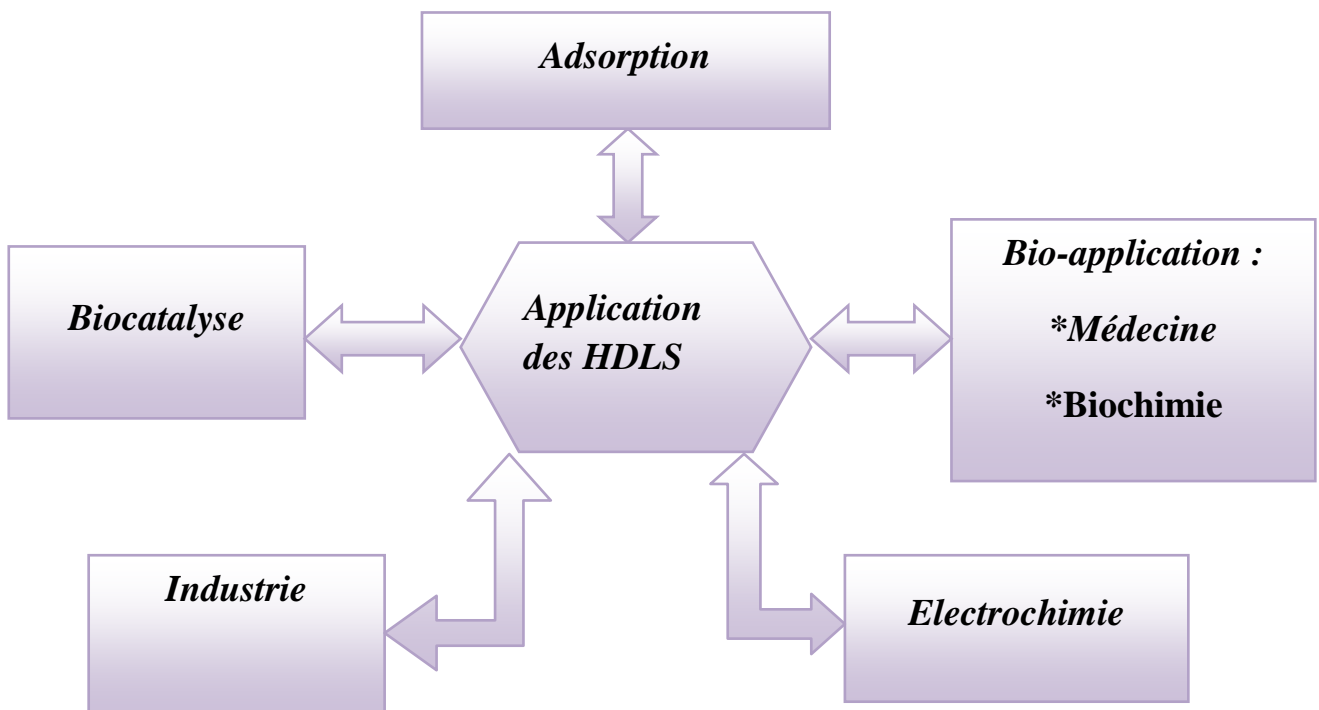


Figure (I-9): Les différentes applications des HDLs

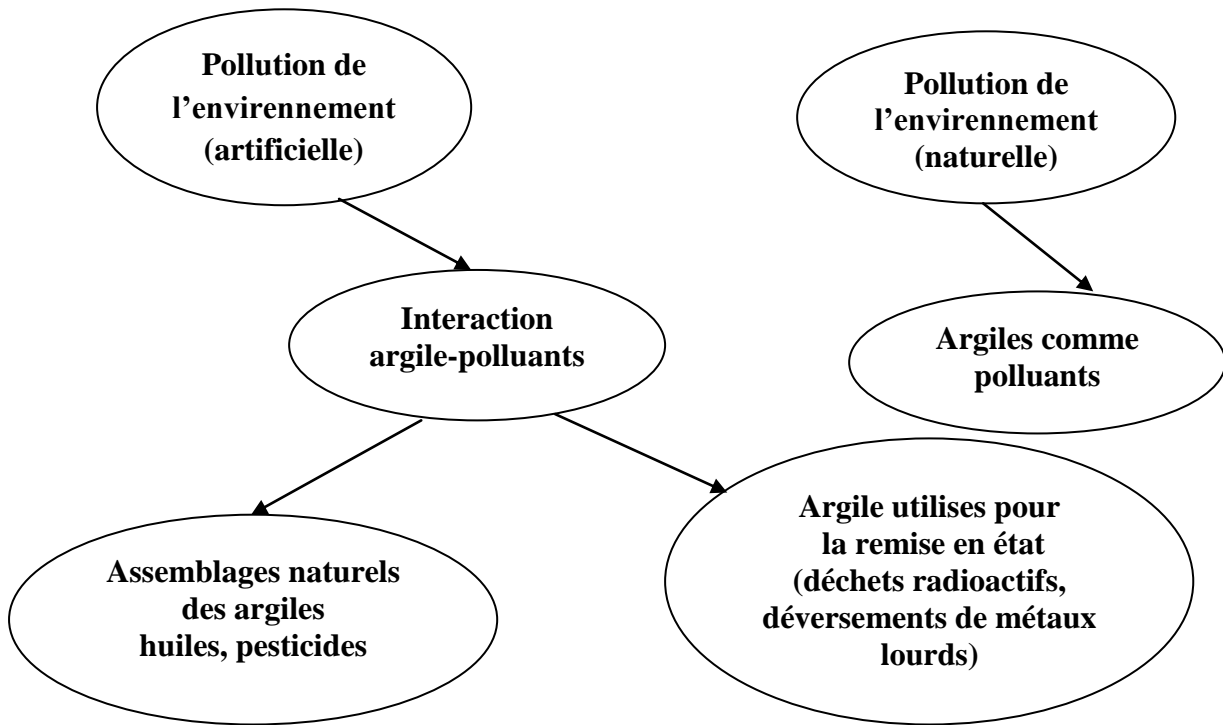
I-3-9-Argiles et l'environnement

Figure (I-10): Rôle des argiles dans l'environnement [52]

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 peu de travaux ont vu l'utilisation des argiles mais des études récentes s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux en vue de leurs utilisations comme adsorbant des polluants organiques.

Le présent travail a pour centre d'intérêt la préparation d'une argile pour son utilisation dans la dépollution des eaux contaminées par les matières organiques et inorganiques. Dans ce contexte, nous avons synthétisé une argile (argile anionique) à base de sels métalliques appelée hydrotalcite avec différents rapports molaires destinées essentiellement à la purification des eaux polluées par les composés organiques hydrosolubles comme les colorants.

Dans le chapitre suivant nous présenterons la méthode de préparation des argiles anioniques, et les techniques de caractérisations correspondantes.

Références de chapitre I

- [1]-**B.ASMA et B.S.SOUMIA**, Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles, thèse de Master, Université Mohamed Boudiaf d'Oran, 2013/2014.
- [2]-**Henze, M, 2001**, Wastewater treatment-Biological and chemical processes, ed, Springer.
- [3]-**R. ABDELBAKI**, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [4]-**Pokhrel, D, Viraraghavan, T., 2004**, Treatment of pulp and paper mill wastewater, Sci, Total, Environ, 333 (1-3), 37-58.
- [5]-**S. Miyata**, Anionic-exchange properties of hydrotalcite-like compound. Clays Clay Miner. 31 (1983) 305-311.
- [6]-**N. Calace, E. Nardi, B.M. Petronio, M. Pietroletti**, Adsorption of phenols by papermill sludges. Environ Pollut 118 (2002)315-319.
- [7]-**Eckenfelder. WW. 1982** « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris ».
- [8]-**Bonnet M. 2007** « Evaluation des actions de lutte contre les pollutions diffuses agricoles (curatif/préventif) dans le cadre de la démarche AAC, EHESP (Ecole des hautes Etudes en Santé Public), 62p ».
- [9]-**S. Hammami**, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 12 Décembre 2008.
- [10]-«**Le cahier des chroniques scientifiques** », Veolia Environnement, Recherche et Développement ; numéro 10/Effluents industriels/mai 2007).
- [11]-**E. Errais**, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg, (2011).
- [12]-**L. Wahiba**, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Coprécipitation, thèse de doctorat, Université mouloud Mammeri Tizi Ouzou, le 31 / 10 / 2012.
- [13]-**C. Marjorie**, Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [14]-**W. Karl**, Chimie organique. Edition Eyrolles, (1981).
- [15]-**H. Zollinger**, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991.

- [16]-**J. Shore**, Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3), in *Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties*. Vol.1: Colorants, Shore J., Ed., Society of Dyers and Colourists: Bradford (1990).
- [17]-**C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol.** 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [18]-**BENOSMAN et BENGRIANE Asma**, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, thèse de magistère, Université ABOU BEKR BELKAID- TLEMCEN, 2011.
- [19]-**O. NOURA**, décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, mémoire de magister, Université mouloud Mammeri Tizi Ouzou le15 / 11 / 2011
- [20]-**D. Mohamed**, Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium- Applications à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Télon), thèse de master, Université ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN 2012.
- [21]-**F.MOHAMED et B.TAHARABDELHAK**, Etude des interactions colorant-tensioactif : application à la dépollution, thèse de master, Université MOHAMED BOUDIAF D'ORAN, 2013-2014.
- [22]-**R. Perrin, J.P. Scharef**. Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.
- [23]-**T.R. Wallace**. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds . Thèse master de génie des sciences de l'environnement, Juin (2001).
- [24]-**A. Anliker**. Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, vol 3, pp 59-74. 1979.
- [25]-**K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew**. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol 42, pp 641-648. 1981
- [26]-**H. Zollinger**. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y(1991).
- [27]-**L'industrie au Regard de l'environnement**. Site électronique <http://www.nord-pas-de-calais.drire.gouv.fr/environnement/ire2005/Introduction.pdf>.
- [28]-**EPA**, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, 1998
- [29]-**WILLMOTT S. ALAN BUNDY, JOHN LEVINE et JULIAN RICHARDSON** Adversarial Planning in Complex Domains cite seer X beta, 1998. pp158-169..
- [30]-**N. Barka**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de Doctorat, université Ibn Zohr - Agadir, (2008).

- [31]-**S. Cailleres, S. Henin, M. Rautureau**, "Minéralogie des argiles : classification et nomenclature" Tom 1, 189, Edition Masson et INRA, Paris.1982.
- [32]-**G. Agricola.**, De Natura Fossilium, (1546) .
- [33]-**S. Guggenheim, R.T.Martin**, Clays.clay.Miner, 43 (1995) 255 .
- [34]-**S. W.Bailey**, Clays.clay.Miner, 28 (1980) 73.
- [35]-**L. FATMA**, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, Mémoire de Magister, Université ES-SENIA D'ORAN, le 10 juin 2008.
- [36]-**A. Vaccari**, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, Catalysis Today 41 (1998) 53-71.
- [37]-**F. GOMRI**, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, thèse de magister, université FA Sétif, (2010).
- [38]-**CH. TIAR**, Etude de l' élimination du 2,4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles , thèse de magister , Université Ferhat Abbas Sétif(Algérie 2010) .
- [39]-**B. GREGOIRE**, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, Thèse de doctorat, l'Université de Lorraine, 25 Octobre 2012.
- [40]-**LAURENT DUSSAULT**, Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone, thèse de Doctorat ,L'Université de PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR le 13 décembre 2005.
- [41]-**A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Ocelli, H. E. Robson Editions**, Expanded Clays and Other Microporous Solids, Vol.2, Reinhold, New York, (1992).
- [42]-**R. Allmann**, *Chimia*, 24 (1970) 99.
- [43]-**M.C. Gastuche, G.Brown and M.Mortland**, *Clay Minerals*, 7 (1967) 177.
- [44]-**G. Mascalco and O. Marino**, *Miner. Mag.*, 43 (1980) 619.
- [45]-**O. KIR et A. F. LECHELAH**, Caractérisation des eaux usées urbaines de la ville d'El - Oued et élimination de leur pollution à l'aide de matériaux à base d'argile, thèse de master académique, Université Kasdi Merbah Ouargla,2012-2013.
- [46]-**S. WILLMOTT ALAN BUNDY, J. LEVINE et JULIAN RICHARDSON**, Adversarial Planning in Complex Domains cite seer X beta, 1998. pp158-169.
- [47]-**Z. HASSI et S. LECHELAH**, Synthèse des hydrotalcites et leurs applications dans le traitement des eaux, thèse de master académique, Université d'El Oued, le 23/06/2014.
- [48]-**W.T.Reichle**, Catalytic reactions by thermal activated, Synthetic, anionic clay minerals'. *J. Catal.* 94 (1985) 547-557.

[49]-**X. Duan, D.G. Evans, D. M. P. Mingos, editor**, Layered Double Hydroxides: structure and bonding, Springer Berlin Heidelberg, New York, (2005).

[50]-**Hayashi, A. and H. Nakayama**, Intercalation reaction of carbonate Mg-Al-layered double hydroxide using alcohol as solvent. Chemistry Letters, 2011. 40: p. 276-278.

[51]-**Hansen, H.C.B. and R.M. Taylor**, The use of glycerol intercalates in the exchange of CO_3^{2-} with SO_4^{2-} , NO_3^- or Cl^- in pyroaurite-type compounds. Clay Minerals, 1991. 26: p. 311-327.

[52]-**W.T. Reichle**, Catalytic reactions by thermal activated, Synthetic, anionic clay minerals'. J. Catal. 94 (1985) 547–557.

*Chapitre II:
Matériels et
méthodes
expérimentales*

Chapitre II: Méthodes et matériels expérimentales

La synthèse de l'hydrotalcite à différents rapports molaires $(Mg+Ni)/Al=2, 3 \text{ et } 4$ a été réalisée à partir des sels métalliques à base de chlorures. Ces oxydes mixtes ont été caractérisés par différentes techniques (*DRX, IRTF*).

Dans ce chapitre nous présentons : les différentes étapes de synthèse, les techniques de caractérisation d'argile étudiée, les propriétés du colorant utilisé *Rouge Congo (RC)*, ainsi que l'étude de l'adsorption du *RC* en fonction de divers paramètres.

II-1-Synthèse d'argile anionique (*Mg-Ni-Al-CO₃*)

Les *HDLs* 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 synthétisée par la coprécipitation des trois sels de Mg^{2+} , Ni^{2+} et Al^{3+} et d'une solution basique de *NaOH* et de Na_2CO_3 selon la méthode décrite dans la littérature.[1]

La synthèse de l'hydrotalcite (*HT*) a été réalisée par la coprécipitation d'une solution de sels de Mg^{+2} et d' Al^{+3} et d'une solution basique de *NaOH* et de Na_2CO_3 selon la méthode *REICHLE* [2].

A 240 ml d'une solution de $Mg(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ et de $Al(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ avec $N_2Ni(O)_6 \cdot 6H_2O$ est ajoutée à 240ml d'une solution de *NaOH* (2M) et de Na_2CO_3 (1M).

L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante. Pour faciliter la cristallisation du précipité, le contenu du flacon (précipité amorphe vert) a été chauffé à $65 \pm 1C^\circ$ dans un bain marie durant 24 heures. Ensuite, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée. Le surnageant est testé au nitrate d'argent jusqu'à disparition complète du précipité blanc de chlorure d'argent, séché à $85 C^\circ$ pendant 18 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre verte homogène. Les trois échantillons ont été préparés de la même manière en respectant les rapports molaires.

Afin d'améliorer les propriétés structurales, texturales et les propriétés d'échanges anioniques des hydrotalcites préparées, ces dernières ont été calcinées à $500 C^\circ$ avec la même vitesse de chauffe pendant 4 heures.

La figure (*II-1*) représente l'organigramme du protocole de synthèse des différentes phases.

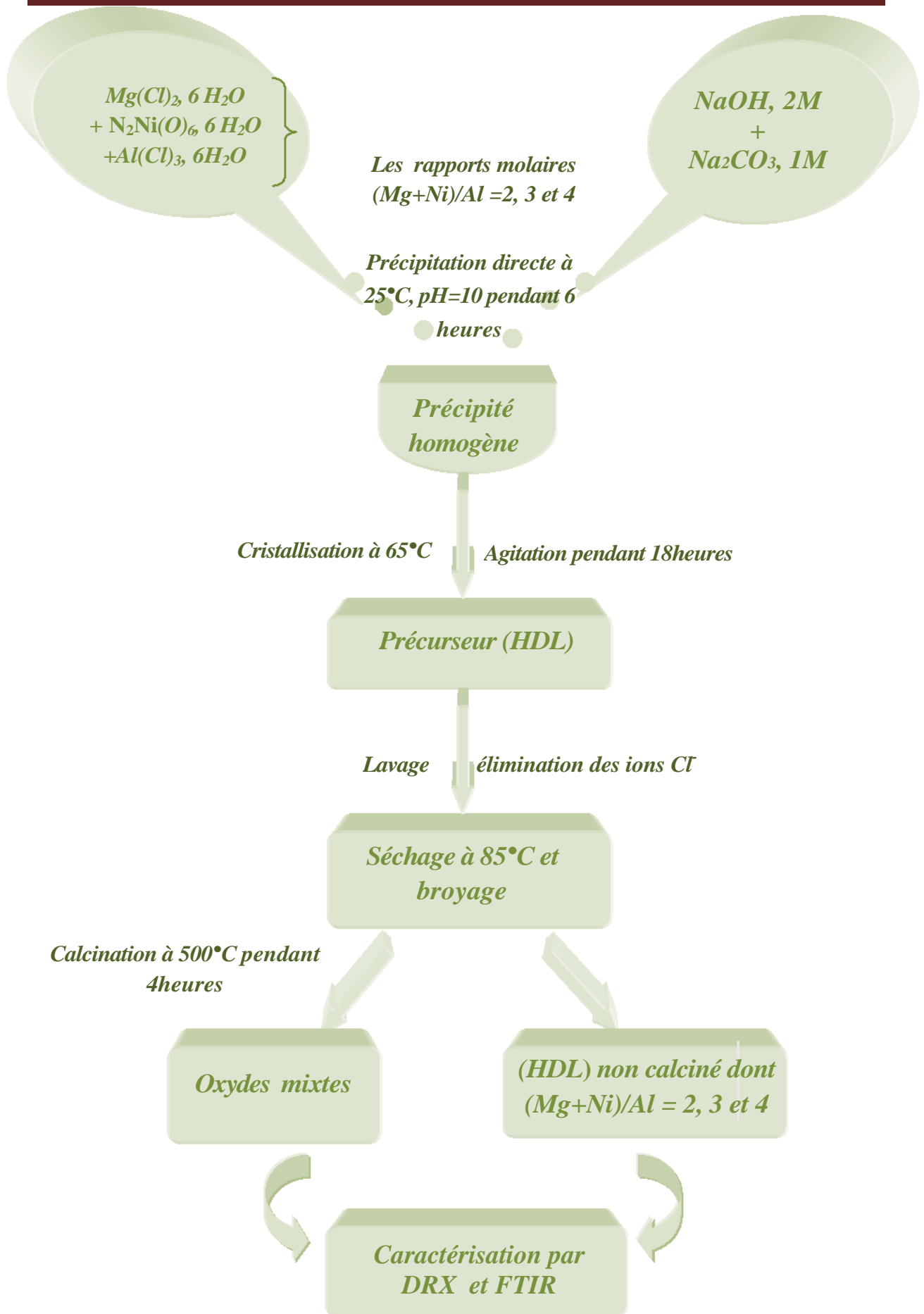


Figure (II-1): Protocole de synthèse des phases (HDLs).

II-2-Techniques d'analyses des (HDLs)

Les propriétés texturales et structurales des matériaux peuvent nous renseigner sur les feuillets et/ou sur l'espace interlamellaires. Pour cela, diverses techniques ont été combinées pour la caractérisation.

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont:

- ❖ La diffraction par rayons X (**DRX**) .
- ❖ La Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (**IRTF**).

II-2-1-Diffraction des rayons X (**DRX**)

La *DRX* constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Cette méthode permet d'avoir des renseignements sur la pureté des échantillons et aussi sur l'espace interfeuillelet.

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 α*) avec un monochromateur arrière en graphite (tension *40 kV*, courant *40 mA*).

Tout corps cristallisé peut être analysé par *DRX* ; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de *Bragg*:

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

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source ($\lambda = 1.5406$), d est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin, θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans. Le domaine observé de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80° , l'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X.

Les diagrammes ont été enregistrés avec une durée d'acquisition de *1s* par pas de 0.04° (2θ). Tous les solides sous forme cristalline donnent des spectres de diffraction X qui leur sont propres. [3,4]

II-2-2-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion compensateur dans le domaine interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300 piloté par un micro-ordinateur ; les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} . Elle est utilisée pour identifier et caractériser des produits inconnus. Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et le KBr dont la proportion du mélange est de $1:100$. [5]

II-3-Application à l'adsorption

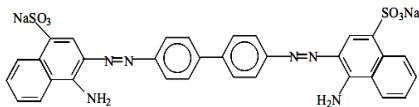
II-3-1-Le choix de colorant

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure différente : cationique pour le bleu de méthylène et diazoïque.
- Rouge Congo neutre. [6]

L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau (II-1).

Tableau (II-1): Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo

Nom Usuel	Rouge Congo
Structure	
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 des colorants utilisés Rouge de Congo avec des concentrations massique en (mg/L) sont préparées en tenant compte de leurs solubilités. Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une

solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même *pH*.

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

Les courbes d'étalonnages qui sont représentées par la suite dans la partie annexe (*I*) ont été obtenues en mesurant par spectrophotométrie *UV-visible* les densités optiques (*DO*) en fonction des concentrations des solutions aqueuses de *Rouge Congo*. Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de *5* à *40 mg/L*.

Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation proches de *0,999*. Ces courbes serviront à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de *Beer-Lambert*.

II-3-5-Protocoles expérimentaux

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*).

Les *pH* des solutions ont été ajustés avec du *NaOH (1M, 99%, Rectapur)* et de *HCl (1M, 36%, Organics)*. Toutes les mesures d'adsorption ont été suivies par spectroscopie *UV-visible*.[\[7\]](#)

II-3-5-1-Influence du pH

Le pH joue un rôle important dans l'adsorption des polluants. 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 les trois rapports molaires d'argiles et le Rouge Congo. Le pH de la solution a été ajusté avec NaOH (0.1M) et HCl (0.1M).

II-3-5-2-Cinétique d'adsorption (temps de contact)

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Dans cette étude, on détermine les quantités fixées de l'adsorbat (*Rouge Congo*) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps d'équilibre, sous agitation et à température ambiante. Les échantillons ont été prélevés à intervalle de temps bien définis. Ensuite, la concentration de *Rouge Congo* a été déterminée par spectroscopie d'adsorption *UV-visible*. La longueur d'onde pour le *Rouge Congo* est de $\lambda = 498 \text{ nm}$ et les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads}=f(t)$.

II-3-5-3-Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption:

- ❖ le modèle de *pseudo-premier ordre*.
- ❖ le modèle de *pseudo-second ordre*.
- ❖ le modèle d'*Elovitch*.
- ❖ le modèle de la *diffusion intraparticulaire*.

(a) Modèle de pseudo-premier ordre

La constante de la vitesse d'ordre un est calculée par l'équation de Lagergren donnée par:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (II-3)$$

La linéarisation de cette équation est exprimée par l'équation suivante:[8,9]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \dots \dots \dots (II-4)$$

Avec:

k_1 : constante de vitesse d'adsorption de *pseudo-premier ordre* (temps^{-1}).

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

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

(b) Modèle de pseudo-second ordre

L'équation est donnée par:[8,10]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(II-5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots(II-6)$$

Avec:

K₂: constante de vitesse d'adsorption de *pseudo-second ordre* (g/mg.min).

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

q_t: quantité adsorbée au temps t (mg/g).

t: temps (heures).

Les constantes de vitesse de *pseudo-second ordre* sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante:

$$v_i = k_2 \cdot q_e^2 \dots\dots\dots(II-7)$$

(c) Modèle d'Elovich

Largement utilisé pour la modélisation de l'adsorption des gaz sur les adsorbants solides. Elle peut être exprimée par:[11]

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \dots\dots\dots(II-8)$$

Où:

α: La vitesse initiale adsorbée (mg/g.min).

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

Pour simplifier l'équation d'Elovitch, il est supposé que $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$ et que $q_t=0$ à $t=0$, donc on obtient:

$$q_t = \beta \ln(\alpha \beta) + \beta \ln(t) \dots\dots\dots(II-9)$$

(d) Modèle de la diffusion intraparticulaire

L'équation est donnée par:

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} \dots\dots\dots(II-10)$$

Où:

k_i: La constante de la *diffusion intraparticulaire* (mg/g.min^{0.5}).[11,12]

II-3-5-4-Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat.

Dans une série d'erlenmeyers de 50 ml, on met une masse $m=20$ mg de chaque échantillon dans 50 ml de solution de *Rouge Congo*. Les essais ont été effectués à la température ambiante de 25°C et pH égal à 4, sous une vitesse d'agitation fixe (500tr/min), la concentration initiale varie de 100 à 400 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 ($\lambda=498$ nm). Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads}=f(C_e)$.

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

II-3-5-5-Modélisation des isothermes

Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées. Il existe plusieurs modèles d'adsorption, 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.

(a) Modèle de Langmuir

Ce modèle est largement utilisé pour l'adsorption d'un polluant d'une solution liquide et basé sur les hypothèses suivantes:

- + L'adsorption a lieu sur des sites homogènes de l'adsorbat.
- + Une fois une molécule occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu à ce site.

Il peut être représenté par l'équation suivante:

$$Q_{ads} = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \dots\dots\dots (II-11)$$

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 l'équation (II.11) est donnée sous forme:

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \left[\left(\frac{1}{Q_m * K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \left(\frac{1}{Q_m} \right) \right] \dots \dots \dots (II-12)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{Q_m * K_L}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation: Q_m et K . [12,13,14]

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de *Langmuir* (figure II.1). 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 (b) 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).

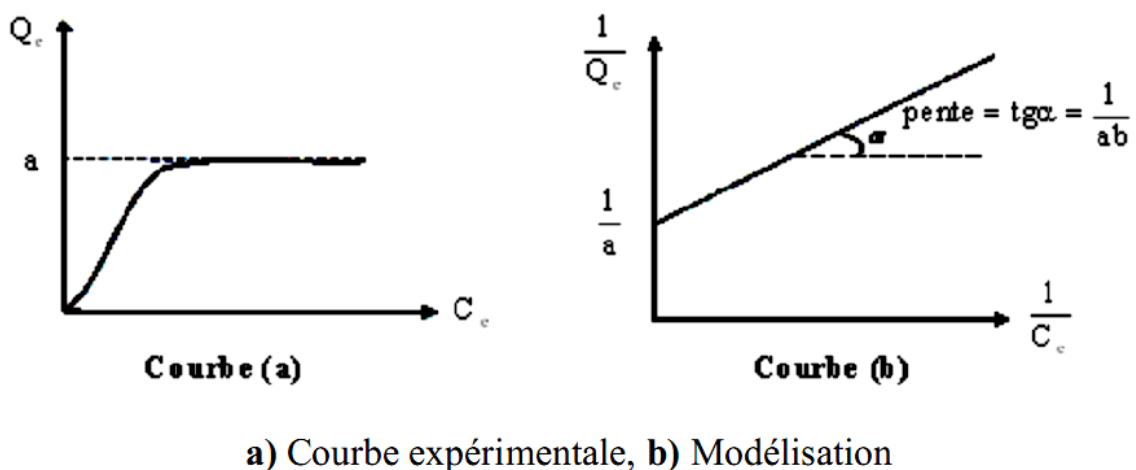


Figure (II-2): Isotherme d'adsorption: modèle de *Langmuir*. [15]

(b) Modèle de Freundlich

Ce modèle repose sur les deux hypothèses suivantes :

- * 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:[16]

$$Q = K_F * C_e^{1/n} \dots\dots\dots (II-13)$$

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide .

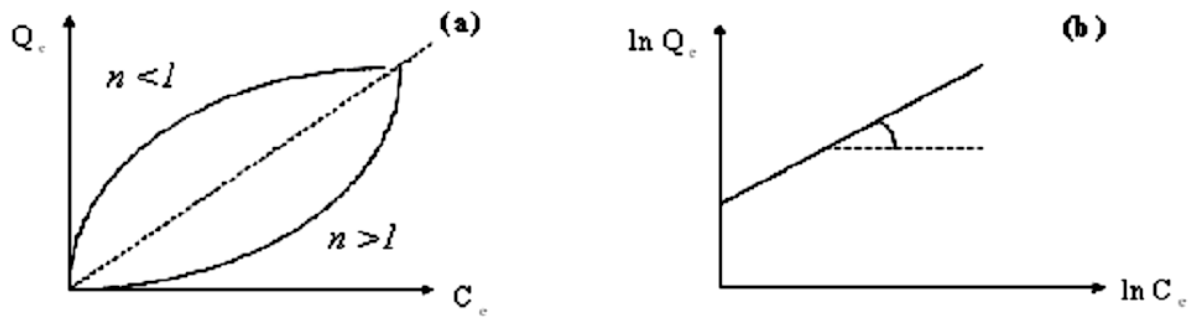
C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption .

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

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique. [17]

$$\ln(Q) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln(C_e) \dots\dots\dots (II-14)$$

En traçant *Ln Q* en fonction de *Ln C_e*, on obtient une droite de pente *1/n* et d'ordonnée à l'origine *Ln K_f*.



a) Courbe expérimentale b) modélisation

Figure (II-3): Isotherme d'adsorption: modèle de *Freundlich*. [15]

(c) Modèle de DRK (Dubinin-kaganer-Radushkevick)

Ce modèle est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant selon l'équation suivante:[18,19]

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \dots\dots\dots (II-15)$$

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*).

$$\text{Où: } \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \dots \dots \dots (II-16)$$

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

T : Température absolue (*K*).

Alors l'énergie de l'adsorption est décrite sous l'équation:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \dots \dots \dots (II-17)$$

(d) Modèle de Temkin :

En dehors du paramètre Q qui peut être relié à la variation de l'énergie d'adsorption, une seule équation permet d'accéder à cette variation d'énergie (ΔQ); c'est l'équation de *Temkin* formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposé à la phase liquide, et exprimé par l'équation suivante: [20,21]

$$q_e = (RT / b_T) * \ln K_T C_e \dots \dots \dots (II-18)$$

La linéarisation de cette équation donne la relation $Q_e = f(\ln C_e)$ suivante:

$$q_e = (RT / b_T) * \ln K_T + (RT / b_T) * \ln C_e \dots \dots \dots (II-19)$$

Où:

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre dans la solution (*mg* ou *mmol./l*).

Q_e : Concentration du soluté à l'équilibre dans l'adsorbant (*mg* ou *mmol./g*).

R : Constante des gaz parfait (*8.314 J/mol.K*).

T : Température absolue (*K*).

K_T (en *l/g* ou *l/mmol.*)

Et b_T (en *j g/mole²*): Constantes de l'isotherme de Temkin, (b_T est liée à la chaleur d'adsorption).

Ces interactions latérales (intermoléculaires) sont évaluées à travers le paramètre K_T comme suit:

- ❖ $K_T > 0$ Interactions répulsives.
- ❖ $K_T < 0$ Interactions attractives.

II-3-5-6-Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours suivi par un processus thermique [22], qui peut-être exothermique ou endothermique ; dont la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption sont calculés à partir des résultats obtenus à différentes températures selon l'équation: [23]

$$\text{Log}K_d = \frac{\Delta_{ads}S}{2.303.R} - \frac{\Delta_{ads}H}{2.303..RT} \dots\dots\dots(II - 22)$$

$$\Delta G = \Delta_{ads}H - T.\Delta_{ads}S \dots\dots\dots(II - 23)$$

Avec:

K_d : coefficient de distribution pour l'adsorption $K_d = C_{ad} / C_e$

$\Delta_{ads}S$ et $\Delta_{ads}H$: entropie et enthalpie d'adsorption.

ΔG : enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue de l'isotherme.

C_{ad} et C_e : concentrations adsorbée et résiduelle du *Rouge Congo*.

Donc, la linéarisation ci $\text{Log}(K_d)$ en fonction de $1/T$.

Dans le chapitre suivant nous présenterons les résultats et discussions des méthodes de caractérisation des trois types d'argiles préparées et leurs applications dans l'élimination du colorant.

Références de chapitre II

- [1]-**CH.TIAR**, Etude de l' élimination du 2,4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles , thèse de magister , Université Ferhat Abbas Sétif (Algerie 2010) .
- [2]-**W.T. Reichle**, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides hydrotalcite), Solid State Ionics 22 (1986) 135–141.
- [3]-**Karfa Traore**, Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso: transformations thermiques et réorganisations structurales. Thèse de doctorat, Université de Limoges et de Ouagadougou (2003).
- [4]-**Marie-Josée Binette, Nouveaux** matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates lamellaires. Thèse de doctorat, Université d'Ottawa (1999).
- [5]-**M. Chavam, A. Jullien, G. J. Beaudorl & E. Mamano**, Chimie organique expérimentale. 2 édition (1991) 350-370.
- [6]-**Mme S-Bouacherine**, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, thèse de magister, Université Mohamed Chérif Messaadia -Souk-Ahras, 2012-2013.
- [7]-**R. Cavet**, Le sol-Propriétés et fonction ; Tome 1 : Edition France Agricole, (2003).
- [8]-**S. Azizian**, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, J. Colloid and Interface Sci 276 (2004) 47–52.
- [9]-**I. A.W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed**, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, J. Hazardous Materials 154 (2008) 337-346.
- [10]-**Z. Yaneva, B. Koumanova**, Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. J. Colloid Interface Sci. 293 (2006), 303–311.
- [11]-**L. Lva et al**, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, Water Research 40 (2006) 735-743.
- [12]-**B. H. Hameed**, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 307 (2007) 45–52.
- [13]-**J. P. Wang, H. M. Feng, H. Q. Yu**, Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber. J. Hazardous materials 144(2007) 200-207.

- [14]-**QiuHong Hu et al**, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Coll and Interface Sci*308 (2007) 191-199.
- [15]-**N. Bouziane**, L'élimination du 2MercaptoBenzoThiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, thèse de Magister, université Mentouri, Constantine, (2007).
- [16]-**S. E. Chitour**, Chimie des surfaces: Introduction à la catalyse. Office des publications Universitaires. Alger. Edition N° 581-10/80 (1981).
- [17]-**N. Barka**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de Doctorat, université Ibn Zohr - Agadir, (2008).
- [18]-**A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat**, The removal of uranium (VI) from aqueous solution onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. *J. Coll and Interface Sci* 296 (2006) 434-441.
- [19]-**R. S. Juang, S. H. Lin, K. H. Tsao**, Mechanism of sorption of phenol from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite. *J. Coll and Interface Sci* 254 (2002) 234-241.
- [20]-**Chitour C. E**, Physico -chimie des surfaces: l'adsorption gaz-solide et liquide-solide Tome 1, 2^{ème} édition, OPU, Alger, (1981)..
- [21]-**A. Mellah, S. Chegrouche, M. Barkat**, The removal of uranium (VI) from aqueous solution onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. *J. Coll and Interface Sci* 296 (2006) 434-441.
- [22]-**O.A Kayode, E.I. Unuabonah, B.I.Olu-Owolabi**, Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. *Chemical Eng. Journal*136, 99–107 (2008).
- [23]- **F. Gessner, C.S. Carla, M.G. Neumann, (1994)**- *Langmuir*, 10, 3749.

Chapitre III :
Résultats et
discussion

Chapitre III:

Partie A

*Caractérisations
physico-chimiques
des Mg-Ni-Al-CO₃*

Partie A: Caractérisations physico-chimiques des (Mg-Ni-Al-CO₃)

III-1-Introduction

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenue par des différentes techniques de caractérisations. L'étude et les résultats sont pour les trois échantillons synthésés. Les techniques utilisées pour la caractérisation sont les suivantes:

- ❖ Diffraction par rayons X (*DRX*).
- ❖ Spectroscopie IR à transformée de Fourier (*IRTF*).

III-2-Diffraction des rayons X (*DRX*)

Cette technique est utilisée pour déterminer les distances interlamellaires de notre échantillons avant la calcination. Elle a été réalisée sur un diffractomètre sur une longueur d'onde: $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ pour une gamme de 2θ comprise entre 2 et 80°. Les figures (*III-1, III-2*) montre les diffractogrammes obtenus pour les échantillons de différents rapport molaires ($R=2,3$ et 4) respectivement.

La figure (*III-1*), montrent les diffractogrammes obtenus pour les phases (*HDLs*) dont les rapports molaires variant de 2 jusqu'à 4, avant et après traitement thermique à 500 C° pendant 4 heures.

Les spectres *DRX* des phases non calcinées présentent des structures lamellaires bien définit, avec un degré de cristallinité élevé. Les spectres des phases calcinées montrent que la calcination modifie la structure cristalline des (*HDLs*), par déshydratation et décarbonisation.

Cette calcination que nous le verrons par la suite améliorera les propriétés d'échange anionique.

La figure (*III-2*) regroupe les trois spectres de *Mg-Ni-Al-CO₃* de différents rapports avant le traitement thermique.

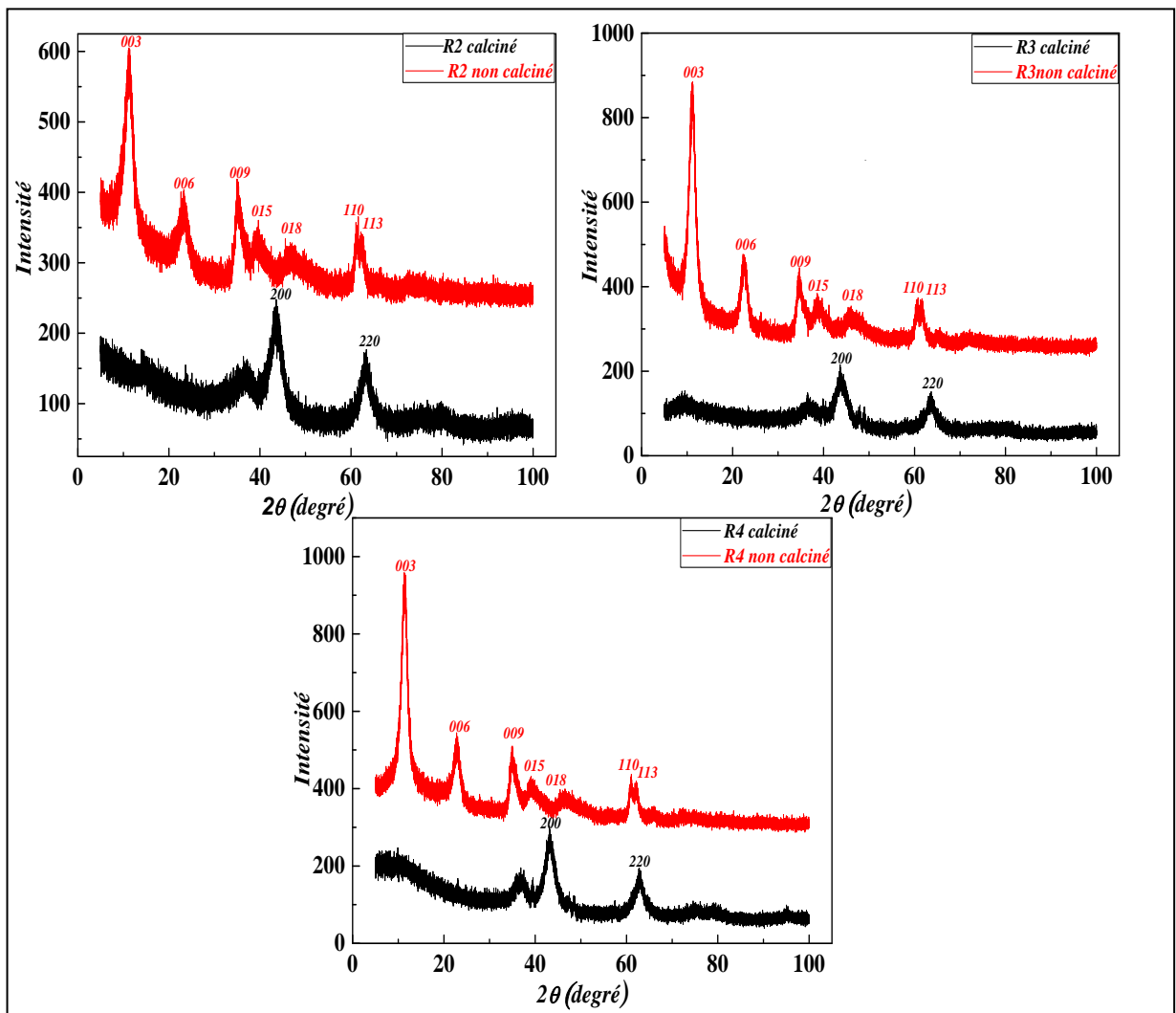


Figure (III-1): Diagramme de diffraction des rayons X des phase $Mg-Ni-Al-CO_3$ pour les rapports 2,3,4 avant et après la calcination.

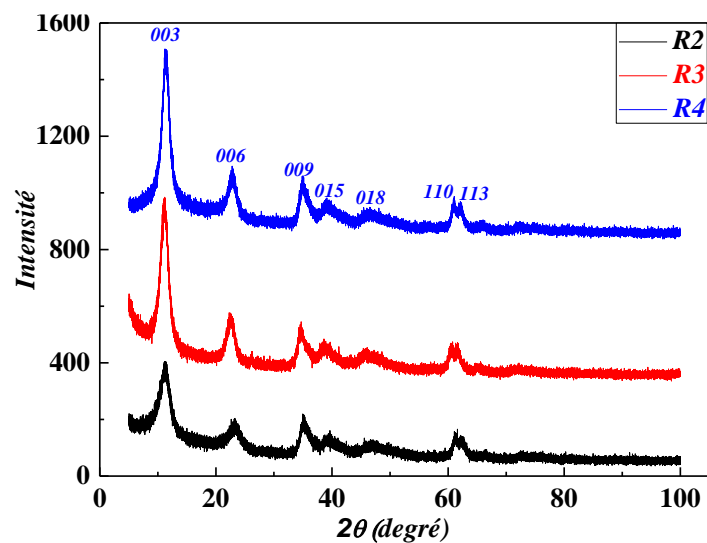


Figure (III-2): Diagramme de diffraction des rayons X de phase $Mg-Ni-Al-CO_3$ pour les 3 rapports non calcinés.

Nous avons consigné dans les tableaux (III-2) les différents paramètres de la diffraction des rayons X des échantillons *Mg-Ni-Al-CO₃* de différents rapports molaires.

Ces tableaux regroupent l'angle de diffraction 2θ , les plans réticulaires (*hkl*) de Miller et le pourcentage de l'intensité *I*. Ces valeurs ont été établies par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(III - 1)$$

Comme l'hydrotalcite cristallise dans une maille hexagonale [1,2,3]: L'indexation de la maille a été faite à partir de la relation (III-2) donnant la distance *dhkl* et les paramètres de la maille hexagonale.

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

Les paramètres de la maille *c* et *a* ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$a = 2d_{110} \dots\dots\dots(III - 3)$$

$$c = d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009} \dots\dots\dots(III - 4)$$

Ces paramètres sont regroupés dans le tableau (III-1)

Tableau (III-1): Paramètres de maille des phases *Mg-Ni-Al-CO₃* de différents rapports

R	<i>d</i> ₁₁₀	<i>a</i> =2 <i>d</i> ₁₁₀	<i>d</i> ₀₀₃	<i>d</i> ₀₀₆	<i>d</i> ₀₀₉	<i>c</i> = <i>d</i> ₀₀₃ +2 <i>d</i> ₀₀₆ +3 <i>d</i> ₀₀₉
2	1.51	3.02	7.76	3.81	2.56	23.06
3	1.53	3.06	7.9	3.94	2.6	23.58
4	1.52	3.04	7.95	3.9	2.56	23.43

Nous remarquons que les paramètres de la maille (*a,c*) varient avec l'augmentation du rapport molaire.

Tableau (III-2): Distances interlamellaires d_{hkl} de phase $Mg-Ni-Al-CO_3$ pour les trois rapports molaires non calciné

<i>Hkl</i>	2θ			$d_{hkl}(A^\circ)$ calculé			<i>I</i> (%)			$d_{hkl} (A^\circ)$ <i>biblio</i> [2,4].
	<i>R2</i>	<i>R3</i>	<i>R4</i>	<i>R2</i>	<i>R3</i>	<i>R4</i>	<i>R2</i>	<i>R3</i>	<i>R4</i>	
003	11.40	11.18	11.12	7.76	7.9	7.95	610.54	899.18	970.75	7.5-7.94
006	23.29	22.57	22.79	3.81	3.94	3.9	413.37	488.62	559.11	3.9-3.97
009	35.05	34.55	35.05	2.56	2.6	2.56	426.34	460.82	527.91	2.56-2.6
015	39.59	38.50	39.22	2.27	2.34	2.3	370.57	397.64	436.78	2.29-2.3
018	46.66	46.07	46.37	1.95	1.97	1.96	338.39	369.27	416.39	1.9-1.95
110	61.47	60.68	61.12	1.51	1.53	1.52	375.63	387.81	453.77	1.53-1.54
113	62.15	61.49	61.93	1.49	1.51	1.5	353.05	381.91	434.31	1.5-1.51

Nous constatons aussi sur les diffractogrammes que l'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance inter réticulaire est très forte et augmente avec l'accroissement du rapport molaire[5](Figure III-2).

Les distances interfoliaire (d_{003}) obtenues pour les phases $Mg-Ni-Al-CO_3$, avant calcination sont respectivement 7.76, 7.9 et 7.95Å°. En accord avec celles trouvées dans la bibliographie et qui sont de l'ordre 7.7Å°. [2,3,4]

Nous remarquons que les distances interlamellaires (d_{003}) des trois échantillons se classent selon l'ordre suivant : $d_{003} (R=4) \geq d_{003} (R=3) \geq d_{003} (R=2)$

Pour compléter notre connaissance de la structure de ces argiles on utilise la loi de Scherrer :

$$L = \frac{0.9 \times \lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \dots\dots\dots(III - 5)$$

Cette loi permet de relier directement les bandes d'absorption à la taille moyenne des cristaux du solide. En effet, on peut calculer le nombre de feuillet :

$$n_f = \frac{L}{d} \dots\dots\dots(III - 6)$$

Avec :

n_f : Le nombre de feuillets.

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractants.

L : dimension de l'objet diffractant .

λ : longueur d'onde utilisée.

θ : angle du pic principale de diffraction .

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

Et à partir de de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction d_{003} , il est possible d'évaluer la taille de l'objet diffractant, qui est dans notre cas l'argile préparée, et donc de remonter au nombre de feuillet par particule en utilisant la distance interfoliaire.

Les distances interfoliaires et les nombres de feuillets des différentes hydrotalcites sont présentées dans le tableau (III-3).

Tableau (III-3): Valeurs attribuées aux différentes hydrotalcites étudiées

$Mg-Ni-Al-CO_3$	d_{003}	$\Delta(2\theta)$	L	n_f
2	7.76	1.71391	48.086	6
3	7.9	1.32474	60.331	8
4	7.95	1.1769	67.90	9

à partir de ce tableau nous observons que la taille des particules ainsi que le nombre de feuillet augmente lorsque le rapport molaire variant de 2 à 4.

Les spectres de différents échantillons calcinés qui sont montrés dans la figure (III-1) indique la même allure correspondant aux oxydes NiO et MgO. Ces derniers formés après calcination sont faiblement cristallisés, qui traduisent sur les diagrammes DRX un élargissement des raies en bande comme mentionnée en littérature.[1,6]

Tableau (III-4): Distances interlamellaires d_{hkl} des phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ calcinées

$Mg-Ni-Al-CO_3$	d_{200}			d_{220}		
	$2\theta (^\circ)$	$I (%)$	$d_{hkl} (A^\circ)$	$2\theta (^\circ)$	$I (%)$	$d_{hkl} (A^\circ)$
2	43.68	257.18	2.07	63.31	187.08	1.46
3	43.68	229.16	2.07	63.68	166.47	1.46
4	43.17	320.02	2.09	62.81	208.50	1.47

III-3-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'allure générale des spectres infrarouges des phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ avant calcination, montre des bandes caractéristiques d'*HDL* avec des anions carbonates intercalés dans l'espace interlamellaire, similaires à celles décrites dans la littérature. Les spectres IR ont été établis dans le domaine des nombres d'ondes de $500-4000\text{ cm}^{-1}$ à température ambiante. L'interprétation des spectres se fait comme suit :

Domaine de $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ (espace interlamellaires) :

Les spectres des phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ de différents rapports (Figure III-3) montrent des bandes d'absorption autour de 3488 , 3499 et 3524 cm^{-1} pour les rapports 2,3 et 4 respectivement. Ces larges bandes correspondent aux modes de vibration de valence symétrique des groupements $\overset{\cdot}{O}H$ ($\nu(OH)$, stretching) liés avec les anions.

De larges bandes (des épaulements) attribuées à 2973 , 2925 et 2928 cm^{-1} respectivement pour les rapports molaires 2, 3, et 4 correspondent aux interactions des molécules d'eau avec les anions carbonates par des liaisons hydrogène. Cette largeur devient moins intense pour des rapports élevés.

Après la calcination, on voit une large bande restante dans le domaine $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la bande d'absorption des groupements (OH) avec des intensités plus ou moins faibles.

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

Dans ce domaine nous observons deux pics principaux entre 1630 et 1639 cm^{-1} et entre 1358 et 1389 cm^{-1} , ces pics correspondent aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eau intercalées dans l'espace interlamellaires et aux modes de vibration des anions carbonates respectivement[4,5,7]. L'intensité de ces pics diminue en fonction du traitement thermique traduisant le départ de l'eau et des anions CO_3^{2-} . [4,5,8]

Nous remarquons un pic à 1645 pour les trois phases $Mg-Ni-Al$ indique l'existence des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet même après calcination.

Une réduction bien nette des pics caractérisant l'existence des anions carbonates observés à 1421 cm^{-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 500-1200 cm^{-1} (feuillelet) :

Dans ce domaine, les bandes de vibration de déformation sont attribuées à $M-O-M$ et les bandes de vibration des couches de la brucite ($M-O-H$), ($M = \text{Mg, Ni}$ et/ou Al).

Pour les phases calcinées, nous constatons que les intensités des pics sont réduites mais tous les modes de vibration sont maintenus.

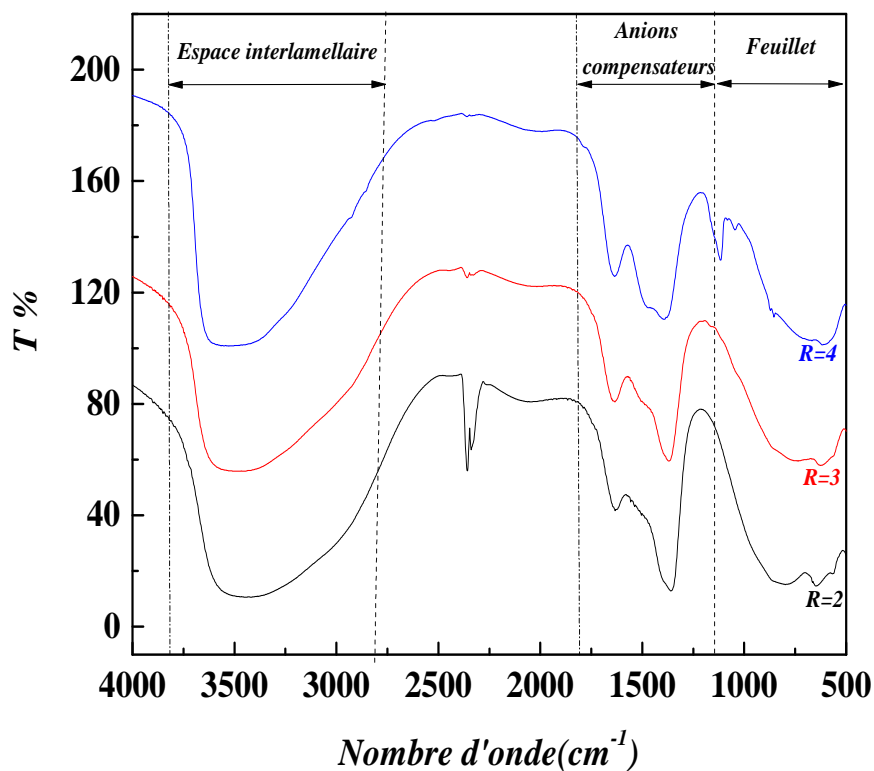


Figure (III-3): Spectre infrarouge des trois phases de Mg-Ni-Al-CO_3 non calcinés

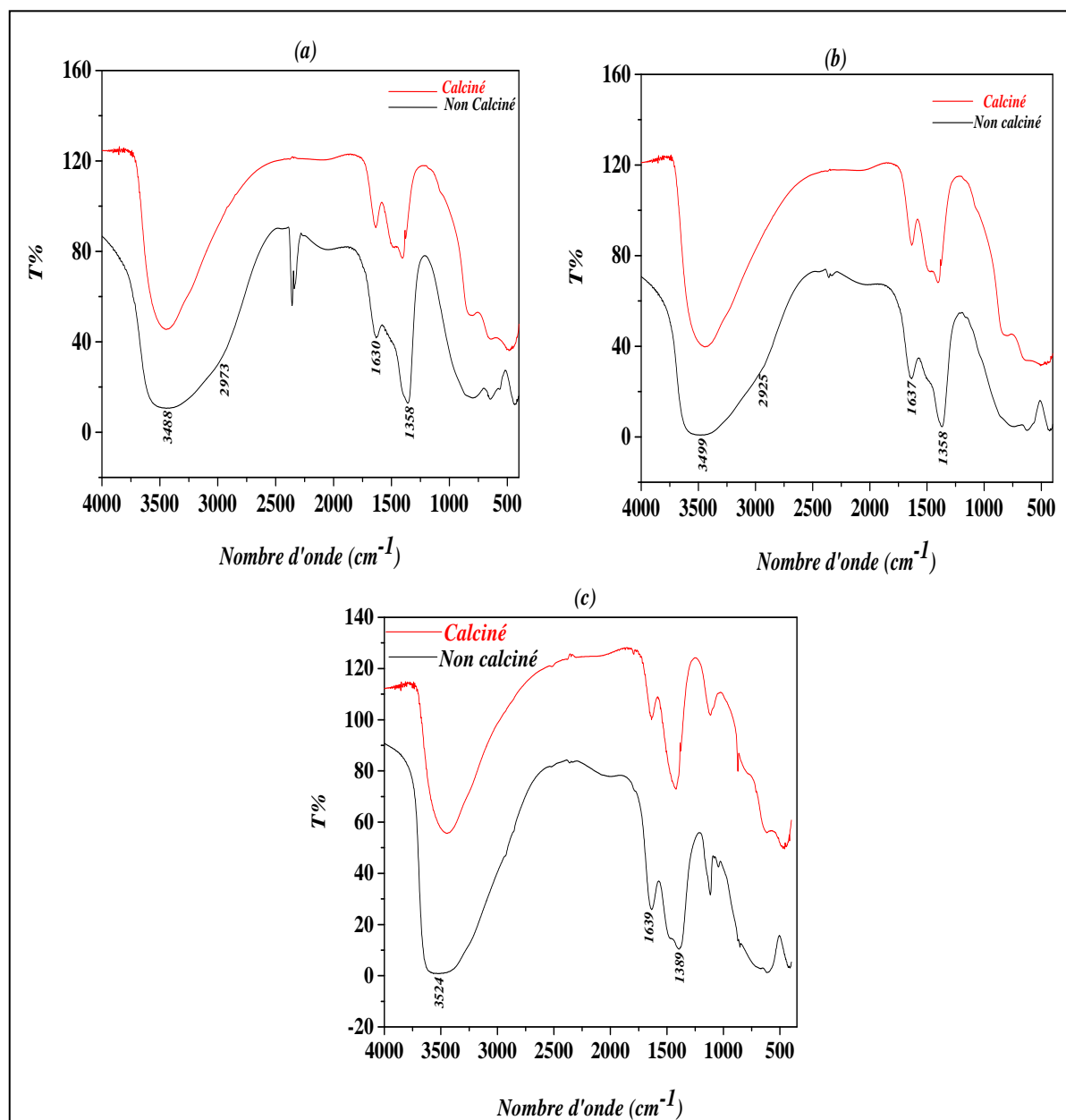


Figure (III-4): Spectre infrarouge de la phase Mg-Ni-Al-CO_3 pour le : (a) : R =2, (b) : R =3, (c) : R =4

Chapitre III :

Partie B

Etude de

l'adsorption de

Rouge Congo sur les

Mg-Ni-Al-CO₃

Partie B: Résultats d'adsorption du Rouge Congo

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de mesure d'adsorption sur les hydroxydes doubles lamellaires $Mg-Ni-Al-CO_3$ dont les rapports molaires variant de 2 à 4. Nous avons étudiés les paramètres suivants: l'effet du pH , temps de contact, l'isotherme d'adsorption et l'effet de température.

Mais avant toute mesure d'adsorption, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnages des densités optiques en fonction de la concentration à différentes valeurs de pH variant de 2 jusqu'à 12. Les différentes courbes d'étalonnages sont présentées dans l'annexe (I) (figure (I-1) jusqu'au (I-13)) et Les différents données sont consignés dans les tableaux (I-1,I-3).

III-4-Détermination du point isoélectrique des $Mg-Ni-Al-CO_3$

Le pH_{iz} (point de charge nulle) est le pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{iz} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès d'ions H^+ et le support devient un échangeur anionique. Si le pH de la solution est supérieur au pH_{iz} , les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution et le support devient échangeur cationique. Son principe repose sur les étapes suivantes :

- ❖ Préparation des solutions de NaCl (0.01 M) et à différents pH initiaux allant de 2 à 12, le pH a été ajusté par addition de HCl (0.1 M) et ou NaOH (0.1 M).
- ❖ Mise en contact des masses de (HDL) de 25mg avec 25ml les solutions précédentes sous agitation pendant 48 heures, après centrifugation des solutions, le pH final de chaque solution a été mesuré.

Les résultats obtenus de $pH_e=f(pH_i)$ et $(pH_e-pH_i)=f(pH_i)$ pour la phase $Mg-Ni-Al-CO_3$ sont représentés sur la figure (III-5), avec des données sont trouvées dans les tableaux (II-1,II-2 et II-3) en annexe (II):

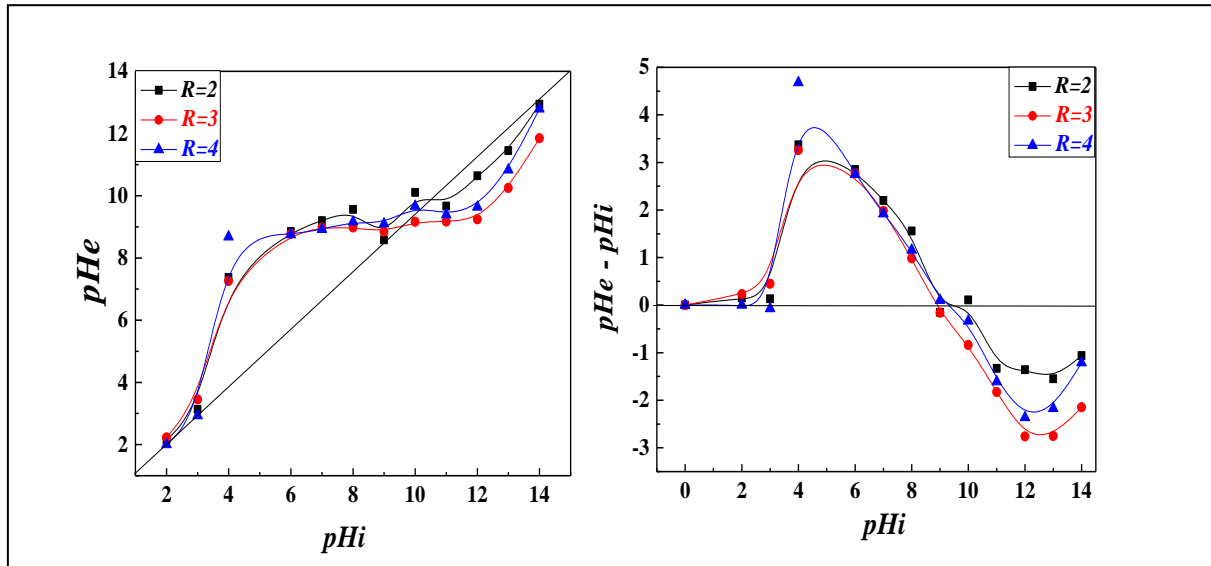


Figure (III-5): Détermination du point isoélectrique de la phase $Mg-Ni-Al-CO_3$

D'après cette figure, nous pouvons faire les remarques suivantes :

❖ **Domaine $pH_i < 4$** : Dans cet intervalle, le pHe augmente avec le pH initial. Ceci est dû à l'accroissement des ions OH^- du milieu qui devient basique et à cause de la consommation des protons lors de la reconstruction de la structure en feuillets de (HDL). Dans ce milieu acide, notre échantillon devient un échangeur anionique.

❖ **Domaine $4 < pH_i < 9$** : Dans ce domaine, nous observons que le pHe demeure constant avec l'augmentation de pH initial, ce résultat traduit l'équilibre entre les charges positives et les charges négatives, c'est-à-dire les proportions en $X-OH^{2+}$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). à partir de la figure (III-5) nous constatons que les HDLs préparé sont un pH_{iz} qui est proche de 8.75.(tableau III-5).

Tableau (III-5): Point isoélectrique des trois HDLs

$Mg-Ni-Al-CO_3$	R=2	R=3	R=4	Bibliographie[9]
pH_{iz}	9.03	8.84	8.95	8.7

❖ **Domaine $pH_i > 9$** : nous observons que le $pHe < pHi$, cette diminution de pHe peut être expliquée par un excès des charges négatives qui sont dues probablement à la libération des protons, notre (HDL) devient un échangeur cationique.[10]

III-5-Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de Rouge Congo

Le pH initial du Rouge Congo en solution est un paramètre important qui contrôle le processus d'adsorption, particulièrement la capacité d'adsorption. Le changement du pH de la solution peut être du à : (1) la charge de la surface de l'adsorbant, (2) le degré d'ionisation de la molécule adsorbée et (3) le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs des adsorbants.

L'adsorption du RC sur les HDLs a été étudiée dans le domaine de pH qui varie de 2 jusqu'à 12 où les paramètres d'adsorption sont ($C=150\text{mg/L}$, $V=50\text{ml}$, $m=20\text{mg}$, $v_{agi}=500\text{tr/min}$ et $T=25^\circ\text{C}$). Les résultats d'adsorption de RC sur les HDLs $Q_{ads}(\text{g/mg}) = f(\text{pH})$ sont montrés dans les tableaux (II-4, II-5 et II-6) en annexe (II) et les courbes sont présentées dans la figure (III-6).

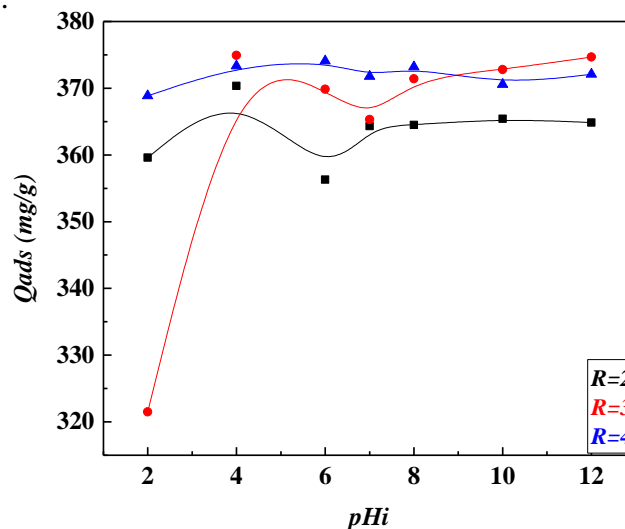


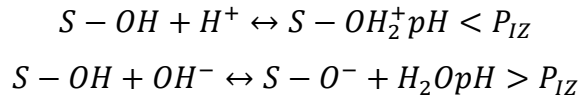
Figure (III-6): L'effet de pH pour les 3 rapports de la phase $Mg-Ni-Al-CO_3$.

Nous observons d'après les figures que les quantités adsorbées sont plus grandes en milieu faiblement acide qu'en milieu basique, ces observations peuvent être expliquées par l'existence des protons en milieu acide qui augmentent la force d'attraction électrostatique entre les molécules de l'adsorbant (RC) et les sites positifs vacants à la surface de l'adsorbant après le départ des ions OH^- . [11]

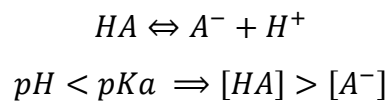
En milieu basique, nous observons que les quantités adsorbées diminuent pour les 3 rapports après elles stabilisent avec l'augmentation de pHi à cause de l'existence des forces répulsives entre les charges des ions OH^- de l'adsorbant et les ions OH^- de la surface de l'adsorbant.

Selon le pH , la nature et le mécanisme d'interaction entre le RC et l'adsorbant (HDL) changent. Pour l'adsorbant, nous avons trouvés que le point isoélectrique (P_{IZ}) des $HDLs$ est proche 8.75 selon le rapport molaire.[12]

Lorsque $pH < P_{IZ}$, le support est chargé positivement et lorsque $pH > P_{IZ}$ le support est chargé négativement selon le mécanisme suivant :



Selon le pH du milieu, l'adsorbat RC peut prendre deux formes: une forme moléculaire non chargé et une forme ionique chargée. En effet pour un acide faible, la dissociation de ce dernier peut être schématisée comme suit:



Pour le ($pH < pKa$), nous constatons que la quantité adsorbée augmente donc la forme moléculaire est dominante. Donc l'adsorption se fait par attraction de charges entre les molécules du RC et le support acide.

Pour le ($pH > pKa$), nous constatons que la quantité adsorbée diminue donc les espèces à caractère acide prennent alors leur forme anionique: les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes. Les effets de répulsion ont tendance à diminuer la capacité d'adsorption.[13]

Donc, Tous les autres effets seront effectués à $pH=4$ parce que la meilleure adsorption est celle qui prend lieu dans les domaines faiblement acides.

III-6-Cinétique d'adsorption (*Temps de contact*)

Les cinétiques d'élimination décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption de RC sur les phases $Mg-Ni-Al-CO_3$.

C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption de RC , pour une concentration de 150 mg/L , avec 20 mg des argiles préparées ($R=2$, $R=3$, $R=4$), Les différents résultats obtenus sont consignés dans les tableaux (*II-7, II-8 et II-9*), annexe (*II*) et représentés sur la figure (*III-7*).

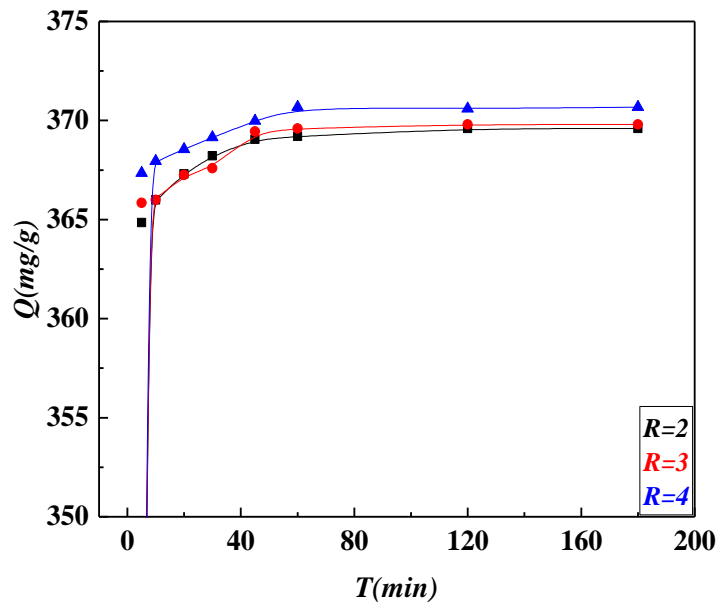


Figure (III-7): Cinétique d'adsorption de RC sur les phases HDLs à $T=20^{\circ}\text{C}$, $m=20\text{mg}$, $V=50\text{ ml}$, $C=150\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$

D'après la figure nous remarquons que l'équilibre est atteint au bout de 1 heure environ. Nous observons aussi que l'allure des trois courbes est similaire, et que la cinétique d'intercalation de la phase Mg-Ni-Al-CO_3 dont les rapports sont 2, 3 et 4 sont bien représentées et elles sont composées de deux périodes qui peuvent être expliquées par:

• **1^{ère} étape 5 à 60min :** Où l'intercalation est rapide dans les premières heures car l'HDL calciné subi un phénomène de reconstruction dû à l'absence des anions OH^- et CO_3^{2-} compétiteurs comme anions interlamellaires.

• **2^{ème} étape 60 à 180min:** La vitesse d'adsorption devient faible pour les trois adsorbants (2, 3 et 4) et l'équilibre est atteint au bout de 60 min dont la quantité adsorbée pour la phase Mg-Ni-Al-CO_3 augmente avec le rapport molaire. Notant que l'effet du rapport sur le processus d'adsorption du RC est moindre.

III-7-L'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption, il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison (adsorbat-adsorbant) et sur la capacité d'adsorption. Afin d'optimiser le design du système d'adsorption en élimination du RC, il est important d'établir des corrélations plus appropriées

des données d'équilibres de chaque système. Les équations de l'isotherme d'équilibre sont utilisées pour décrire les données de sorption expérimentales. Les paramètres obtenus à partir des différents modèles fournissent les informations importantes sur les mécanismes de sorption, les propriétés de surface et les affinités de l'adsorbant. Les résultats de notre étude sont consignés dans les tableaux (II-10, II-11 et II-12), annexe (II) et représentés sur la figure (III-8). [14]

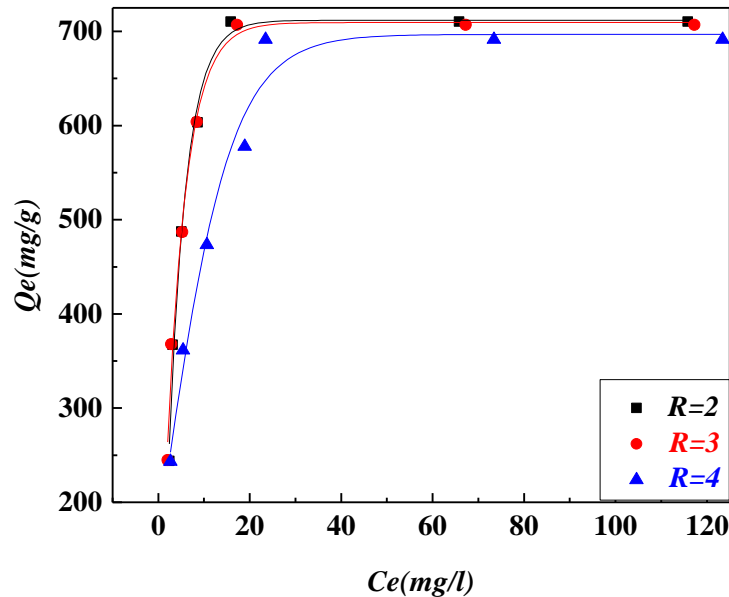


Figure (III-8): Isothermes d'adsorption de RC sur les phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ à $t=120min$, $T=25^\circ C$, $m=20mg$, $V=50 ml$, $pH=4$

Selon la classification de Giles et al, nous observons que les isothermes des phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ sont de type *L*, qui montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant. Dans ce cas l'adsorption est de type monomoléculaire et le solide étant saturé lors du remplissage de la monocouche, ce type d'isotherme est caractérisé par une forte attraction entre l'adsorbant et l'adsorbant à travers des interactions d'échange ionique.

Tous les isothermes montrent des paliers de saturation dont les concentrations d'équilibre sont supérieures à $150mg/L$, avec des capacités d'adsorption maximales de $712, 710$ et $698 mg/g$ pour les phases $Mg-Ni-Al-cal$ ayant les rapports 2, 3 et 4 respectivement. [15, 16, 17, 18]

La quantité maximale décroît avec l'augmentation du rapport molaire des phases étudiées. Cette diminution de la quantité adsorbée est due à la diminution de la capacité d'échange anionique qui diminue en fonction du taux de substitution de *Mg* et *Ni* par *Al*[10].

III-8-L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption de RC

La température joue un rôle très important dans les processus d'adsorption. La température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Ce dernier est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

On rappelle que l'élévation de la température augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat, elle augmente aussi sa solubilité et donc joue un rôle important sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

L'étude a été menée aux températures 30, 35, 40, 45 et 50°C. Les résultats sont portés dans les tableaux (II-13 jusqu'au II-18), annexe (II) et sont consignés sur la figure (III-9).

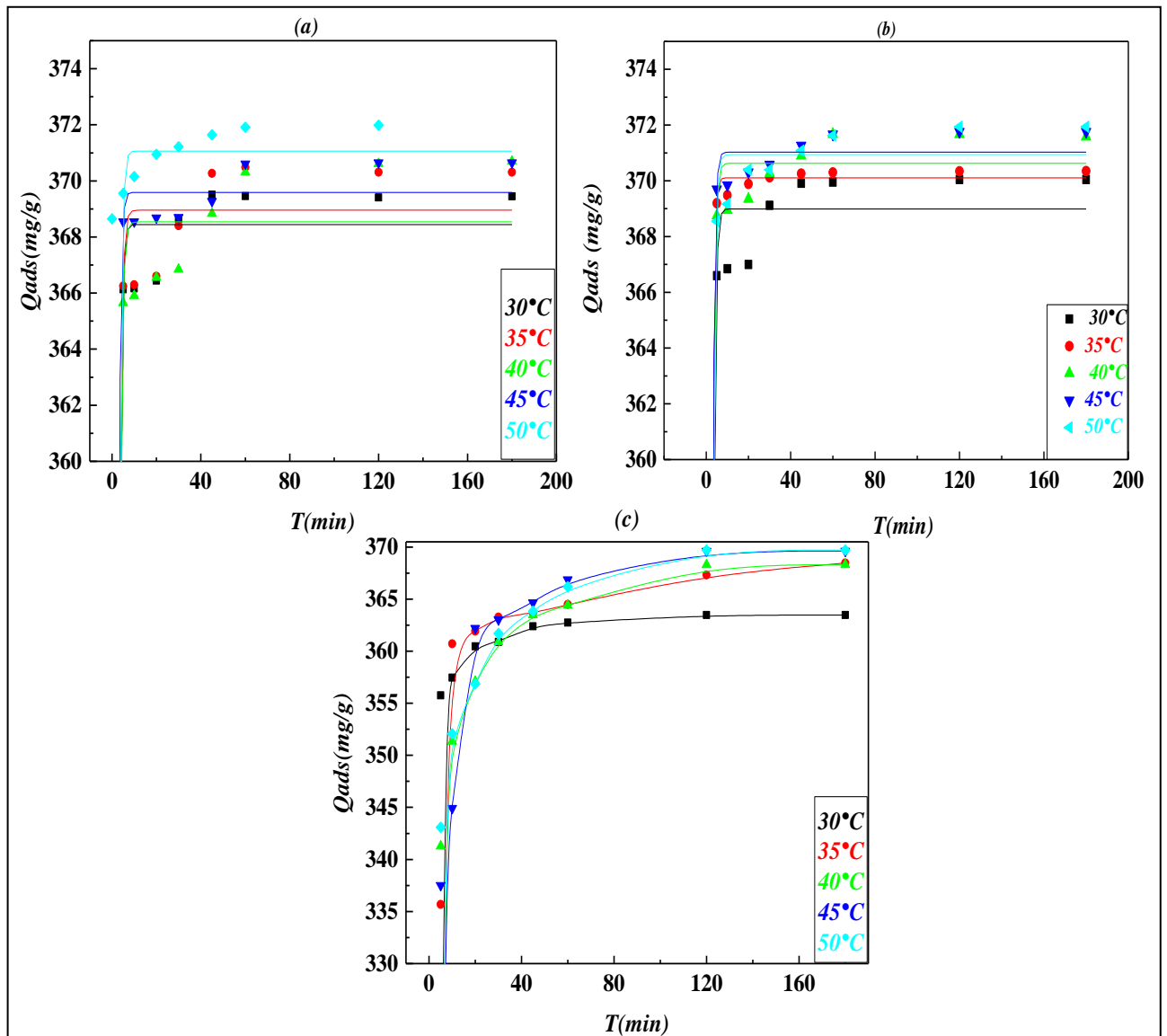


Figure (III-9): Cinétiques d'adsorption de RC sur les phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ à différentes températures à $V = 50ml$, $m = 20 mg$, $C_i = 150 mg/L$ $pH=4$: (a) : $R= 2$, (b) : $R=3$, (c) : $R=4$

D'après la figure (III-9), nous observons qu'il y a une relation proportionnelle entre la température et la quantité adsorbée de *Rouge Congo*. L'augmentation de la température provoque l'élévation de la capacité d'adsorption des adsorbats sur les argiles à l'équilibre ensuite une stabilisation d'une manière régulière de la capacité d'adsorption.

Donc nous concluons que l'augmentation de la température influe légèrement sur le processus d'adsorption.

Les courbes sont presque superposées et on constate qu'il n'y a pas une grande différence entre les quantités maximales adsorbées à différentes températures, ceci montre que l'augmentation de la température influe légèrement sur le processus d'adsorption.[16,19,20]

III-9-Modélisation des résultats

III-9-1-Modélisation de la cinétique

Nous utilisons la modélisation de la cinétique pour bien décrire le processus d'adsorption de *RC* et pour objectif principal d'étudier. Les modèles qui utilisables sont les suivantes :

- ✓ Le modèle de *pseudo-premier ordre*.
- ✓ Le modèle de *pseudo-second ordre*.
- ✓ Le modèle d'*Elovich*.
- ✓ Le modèle de la *diffusion intraparticulaire*.

Nous avons calculées des différentes constantes des modèles et les résultats sont résumées dans le tableau (III-6). Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.[21,22,23]

Tableau (III-6): Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de Rouge Congo sur les phases Mg-Ni-Al-CO₃.

20°C	HDL	R=2	R=3	R=4
Le modèle du pseudo-premier ordre	K_1 (min ⁻¹)	0.05953	0.04801	0.03281
	r^2	0.98	0.91	0.99
Le modèle du pseudo-second ordre	K_2 (g/mg.min)	0.02312	0.02415	0.03023
	q_e (mg/g)	370.37	370.3703	370.37037
	V_i	3172.59	3313	4147.15
	r^2	0.99999	0.99999	0.99999
Le modèle d'Elovich	α	17.5504	20.463	34.3777
	β (mg/g)	0.6855	0.7521	0.9547
	r^2	0.93	0.87	0.91
Le modèle de la diffusion intra-particulaire	K_i (mg/g.min ^{0.5})	0.41577	0.38954	0.30578
	r^2	0.73	0.73	0.76

A partir de tableau (III-6), on remarque que le meilleur modèle de la cinétique d'adsorption de RC par les trois rapports est le modèle de *pseudo seconde ordre* parce que le coefficient de corrélation est égale 0.99999.

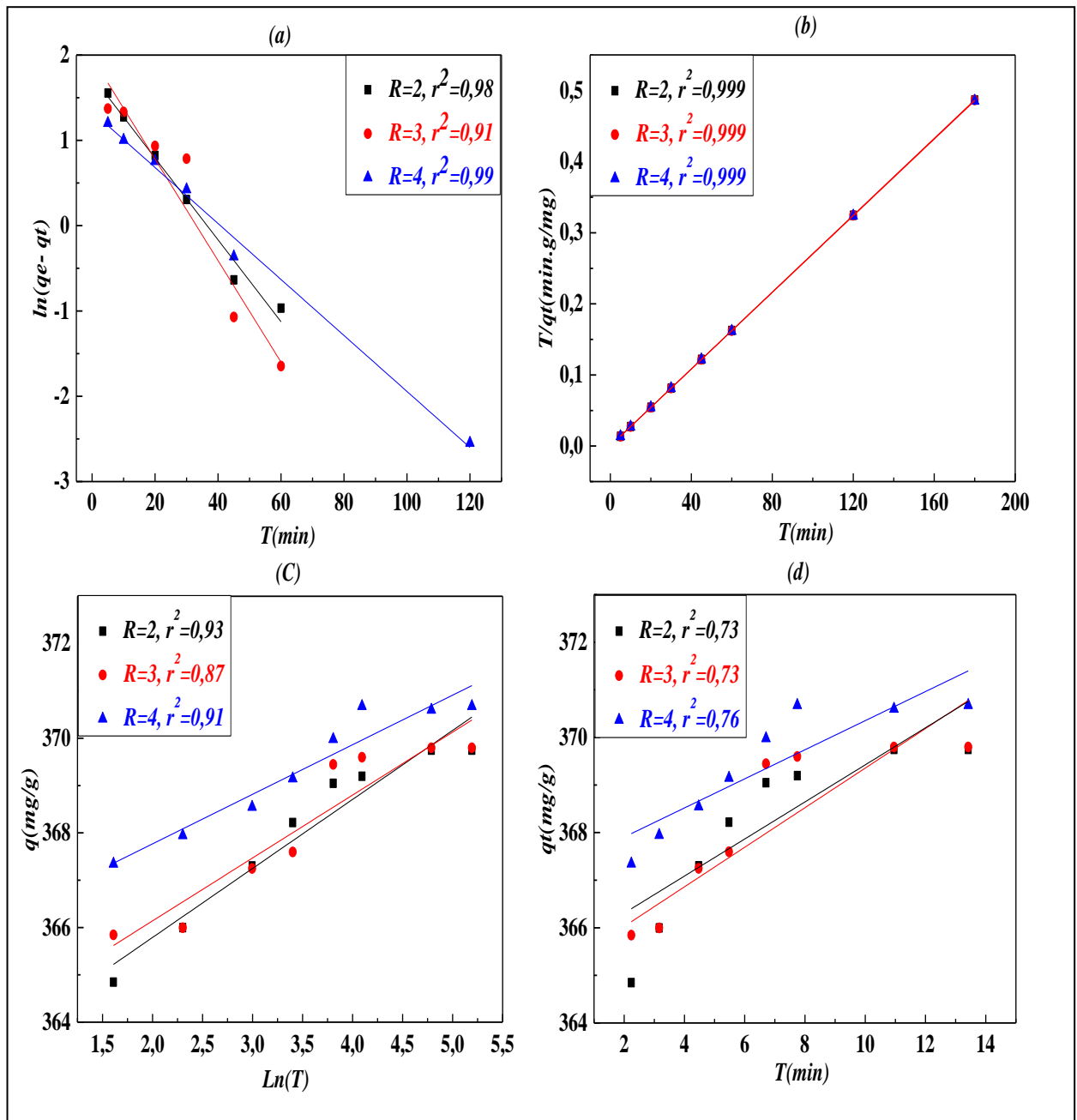


Figure (III-10): Modélisations de la cinétique d'adsorption de RC : (a): modèle de pseudo premier ordre, (b): modèle de pseudo second ordre, (c): modèle d'Elovitch, (d): modèle de la diffusion intraparticulaire.

III-9-2-Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Pour décrire l'isotherme d'adsorption de colorant étudié RC, quatre modèles les plus fréquemment utilisés sont appliqués à savoir les modèles de *Langmuir*, *Freundlich*, *DRK* et *Tempkin*.

Tableau (III-7): Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption de Rouge Congo sur les phases Mg-Ni-Al-CO₃.

	Mg-Ni-Al-CO ₃	R=2	R=3	R=4
Le modèle de Langmuir	K_L (L/mg)	0.3959	0.438	0.2273
	q_{max} (mg/g)	729.927	724.6376	724.6376
	r^2	0.99882	0.99919	0.99834
Le modèle de Freundlich	K_f (mg/g)	152.5694	175.3177	164.6364
	$1/n_F$	0.67024	0.60106	0.43794
	n_F	1.492	1.6637	2.2834
	r^2	0.88403	0.91497	0.98245
Le modèle de DRK	q_m (mg/g)	698.6291	680.072	613.3894
	β (mol ² /J ²)	$-2.02337 \cdot 10^{-4}$	$-1.08754 \cdot 10^{-6}$	$-1.59855 \cdot 10^{-6}$
	E (J/mol)	49.7104	678.051	559.2704
	r^2	0.98713	0.96913	0.81426
Le modèle de Tempkin	b_T	0.0439	0.0428	0.049
	K_T	12.4925	14.3681	4.3247
	r^2	0.70167	0.7358	0.83174

Le modèle le plus fiable des quatre modèles est le modèle de *Langmuir* de fait de son facteur de corrélation est égale 0.99882, 0.99919 et 0.99834 respectivement pour les rapports molaires 2, 3 et 4.

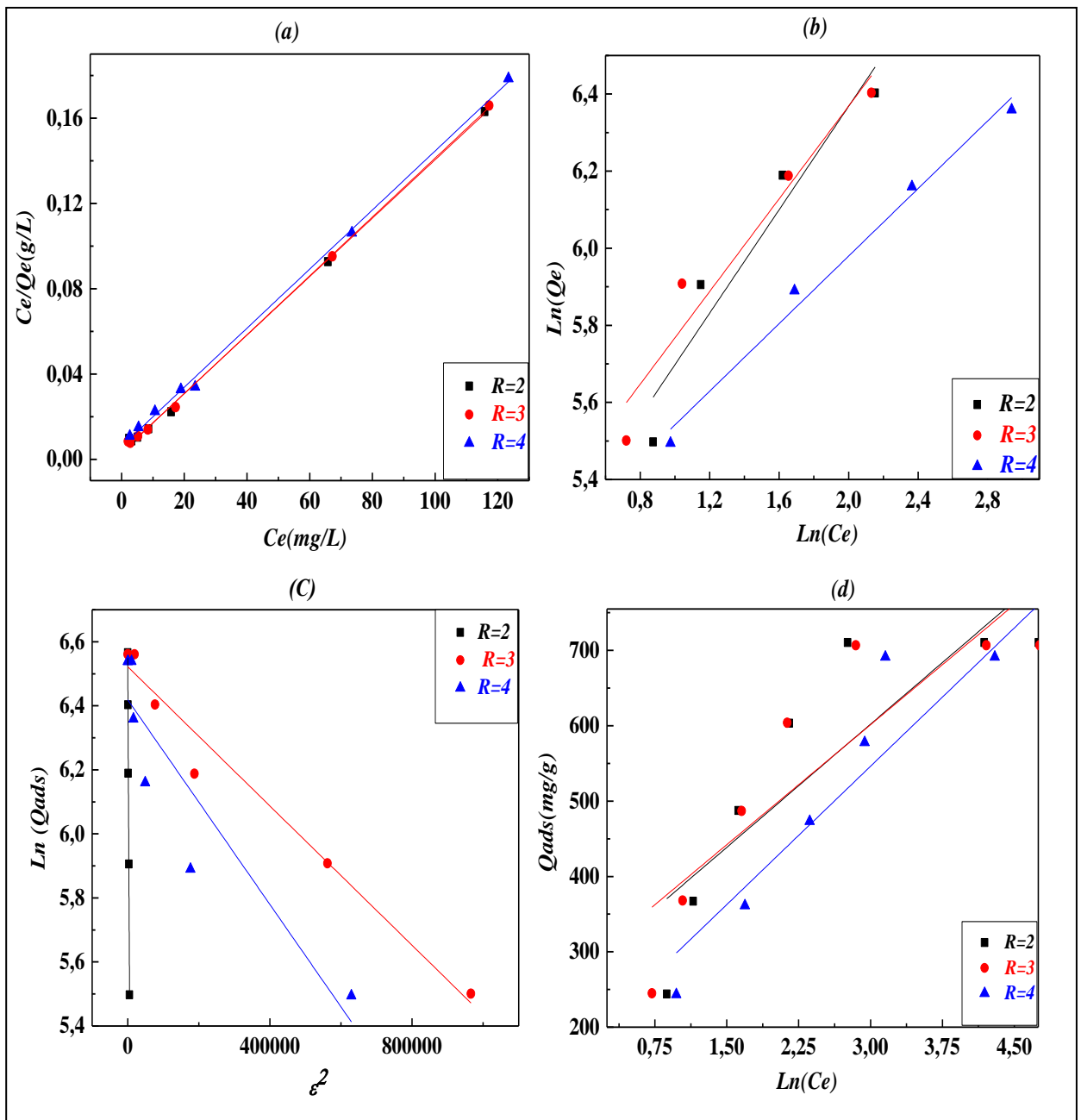


Figure (III-11): Modélisations de l'isotherme d'adsorption de RC pour les phases Mg-Al-Ni-CO₃ (a): modèle de Langmuir, (b): modèle de Freundlich, (c): modèle de DRK, (d): modèle de Temkin.

III-10-Détermination les paramètres thermodynamique

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui [24] peut être soit endothermique $\Delta H > 0$ ou exothermique $\Delta H < 0$. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Pour cela nous pouvons calculées quelques paramètre thermodynamique $\Delta H, \Delta S$ et ΔG .

Les résultats sont indiqués dans le tableau (III-8) :

Tableau (III-8): Les paramètres thermodynamiques des processus d'adsorption de RC pour les trois rapports molaires

	$\Delta H(\text{Kj/mol})$	$\Delta S(\text{j/mol.K})$	$\Delta G(\text{Kj/mol})\text{pour}$ $T=25^\circ\text{C}$	K_2				
				303	308	313	318	323
R=2	14.5257	91.7	-12.8009	164.0	198.3	212.7	212.7	298.8
R=3	14.8137	93.5852	-13.074	183.0	198.3	275.8	287.1	295.8
R=4	27.3323	126.2127	-10.279	77.4	85.6	114.4	120.3	151.4

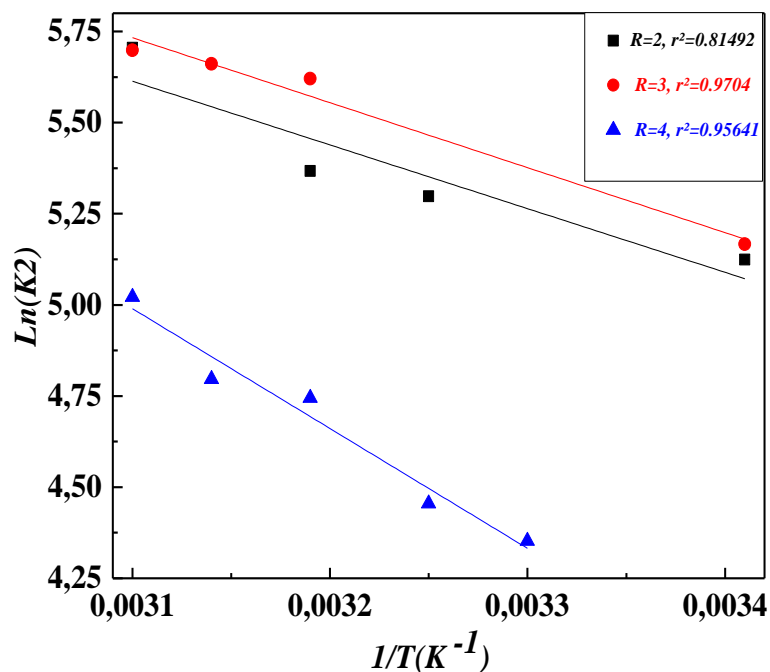


Figure (III-12): Evolution de $\ln(k_2)$ en fonction de $1/T$.

A travers des résultats obtenus, la chaleur d'adsorption (ΔH°) est inférieure à 40 Kj/mol traduisant une adsorption de type physique pour les trois rapports de phase *Mg-Ni-Al-CO₃*.

Les valeurs positives de l'entropie (ΔS°) montrent que ce phénomène d'adsorption est accompagné par un désordre du milieu tandis que les valeurs négatives de l'enthalpie libre dévoilent un processus d'adsorption spontané favorisé à basse température [25,26]. Les valeurs de ΔG° comprise entre -20 et 0 Kj/mol confirment encore qu'il s'agit d'une physisorption.[27]

Références de chapitre III

- [1]-**B. F. Sels, D. E. DeVos, P. A. Jacobs**, Catal, Rev. Sci. Eng43 (2001)443-488.
- [2]-**Y.W. You, H.T. Zhao, G. F. Vance**, Removal of arsenic from aqueous solutions by anionic clays. Env. Tech.22 (2001) 1447-1457.
- [3]-**Y.W.You, G. F. Vance, H.T. Zhao**, Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides. Appl. Clay Sci. 20 (2001) 13–25.
- [4]-**Y.W.You, H.T.Zhao, G. F. Vance**, Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. Appl. Clay Sci. 21 (2002) 217–226.
- [5]-**M. M. Rao, B. R. Reddy, M. Jayalakshmi, V. S. Jaya, B. Sridhar**, Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. J. Mater Research Bulletin 40 (2005) 347–359.
- [6]-**Y. You, H. Zhao, G. F. Vance**, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. Coll and Surf A: Physicochemical & Engineering Aspects 205 (2002) 161–172.
- [7]-**J.C. Dupin, H. Martinez, G. Guimon, E. Dumitriu, L. Fechete**, Intercalation compounds of Mg-Al layered double hydroxides with dichlophenac : Different methods of preparation and physico-chemical characterisation . Appl. Clay Sci.27 (2004) 95-106.
- [8]-**F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit**, Microporous Mesoporous Mater. 39(2000) 229.
- [9]-**N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji**, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption, Journal of Hazardous Materials 146(2007) 237-242.
- [10]-**F.GOMRI**, Synthèses et caractérisations d’argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, Thèse de magister, université FA Sétif, (2010).
- [11]-**A. SafaÖzcan, B. Erdem, A. Özcan**, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite, Journal of Colloid and Interface Science 280 (2004) 44–54.
- [12]-**N.YEDDOU MEZENNER, Z.BENSAADI, H. LAGHA ,A. BENMAILI, N. YEDDOU MEZENNER, Z. BENSAADI, H. LAGHA, A. BENMAILI**, Etude de

l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, Novembre 2012, pp. 7-16.

[13]-**A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak**, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.

[14]-**D. Garmia**, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, thèse de magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1- 2014.

[15]-**H. Nakayama, N. Wada, M. Tshako**, Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method. *Inter. J. Pharm.* 296 (2004) 469-478.

[16]-**S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, E. Narita**, Intercalation behavior of amino acids into Zn–Al layered double hydroxide by calcination-rehydration reaction. *J. Solid State Chem.* 17(2004) 3987–3994.

[17]-**F. Silverio, M. J. D. Reis, J. Tronto, J. B. Valim**, Removal of aliphatic amino acids by hybrid organic-inorganic layered compounds. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5756-5761.

[18]-**Y.W.You, H.T.Zhao, G. F. Vance**, Hybrid organic–inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecyl benzene sulfonate: Preparation and adsorption characteristics. *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 907–912.

[19]-**L. Lv, J. Hea, M. Weia, D. G. Evansa, X. Duan**, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research* 40 (2006) 735 – 743.

[20]-**L. C. Hsu, S. L. Wang, Y. M. Tzou, C. F. Lin, J. H. Chen**, The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH). *J. Hazardous materials* (2006).

[21]-**V. Vimonses et al**, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 354–364.

[22]-**B. H. Hameed**, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 307 (2007) 45–52.

[23]-**J. P. Wang, H. M. Feng, H. Q. Yu**, Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber. *J. Hazardous materials* 144 (2007) 200-207.

[24]-**Rytwo G and Ruiz Hitzky E.(2003)**, Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, 71, 751-759.

[25]-**C.Chen et al** : Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Industrial Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 9144 - 9149.

[26]-**K.A.Krishnan et al** : Kinetic and equilibrium modelling of cobalt (II) adsorption onto bagasse pith based sulphurised activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 137 (2008) 257 - 264.

[27]-**I. Kula et al**, Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technology* 99 (2008) 429 - 501.

Conclusion

générale

Conclusion générale

L'utilisation de l'argile dans les processus industriels et particulièrement dans le traitement des eaux industrielles s'inscrit 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 avec de meilleures propriétés adsorbantes avec un coût réduit.

Notre présente étude a pour objectif principal l'application des hydrotalcites (*HDLs*) dans le but d'éliminer les colorants synthétiques présents dans les eaux résiduaires de l'industrie notamment l'industrie des textiles. Cette étude nous a permis de dégager quelques conclusions concernant la nature des argiles adsorbantes, et leur importance dans l'adsorption de colorant,

Les matériaux hôtes (*HDLs*) ont été préparés par coprécipitation directe à partir des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé. Les (*HDLs*) synthétisés sont de type *Mg-Ni-Al-CO₃* dont les rapports molaires varient de 2 à 4. L'intercalation des (*HDLs*) par le colorant a été suivie par adsorption par la méthode de reconstruction.

Les (*HDLs*) obtenus ont été caractérisés par différentes techniques (*DRX, IRTF*) et les résultats montrent que les matériaux synthétisés appartiennent à la famille des hydrotalcites. Les principaux résultats acquis au cours de ce travail se résument comme suit:

Les résultats de caractérisation obtenus en diffraction des rayons *X* ont montré que la synthèse chimique de l'hydrotalcite *Mg-Ni-Al-CO₃* a été bien menée du fait que toutes les raies sont observées sur le spectre, Les distances interlamellaires d_{003} obtenues sont de l'ordre de 7.76 à 7.95 Å respectivement pour les trois rapports molaires, notons que les distances d_{003} augmentent avec le rapport molaire. Après la calcination, on obtient un spectre pauvre en raies des *HDLs* avec deux nouvelles raies caractérisant des oxydes de métaux (*MgO, NiO*), ce qui veut dire que l'*HDL* a perdu son réseau cristallin.

Les spectres *IR* ont aussi montré que les matériaux que nous avons synthétisés sont bien des structures dioctaédriques, et nous avons mis en évidence les bandes de vibration caractérisant l'espace interlamellaires, les anions compensateurs et les feuillets de la brucite. Après calcination, nous avons observé aussi la diminution du taux des ions CO_3^{2-} et H_2O .

L'intercalation de *Rouge Congo* par la méthode de reconstruction a été suivie pour les 3 échantillons en fonction de différents facteurs physico-chimiques tels que: le temps de contact, la concentration initiale C_0 , le *pH* et la température. Des études cinétiques et

thermodynamiques ont été réalisées afin de suivre le processus d'intercalation de *RC*. Les principaux résultats de cette étude montrent que :

- ❖ Le point isoélectrique de l'*HDL* qui exprime l'électroneutralité est proche de 8.75.
- ❖ Le *pH* le plus favorable pour les mesures d'adsorption avoisine la valeur de 4.
- ❖ L'adsorption du *RC* est très dépendante du *pH* du milieu. Le degré d'ionisation du *RC* est fonction du *pH*. Le meilleur *pH* pour l'adsorption qui a été trouvé est le *pH* acide, ce résultat confirme la valeur du point isoélectrique.
- ❖ Le temps d'équilibre a été estimé à 60 min dont la capacité d'adsorption augmente légèrement avec le rapport molaire.
- ❖ L'effet de la température a montré que l'adsorption du *RC* sur les *HDLs* est contrôlée par un processus endothermique. En effet, une augmentation dans la température mène à une baisse dans la vitesse initiale d'adsorption.

Différents modèles mathématiques tels que (*pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, Elovitch, la diffusion intra particule, Langmuir, Freundlich, DRK et Tempkin*) ont été réalisés. Les principaux résultats de cette étude montrent que :

- ❖ La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle du *pseudo second-ordre* est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'intercalation du *RC* dans les (*HDLs*). Dans ce modèle les coefficients de corrélation sont proches de 0.999. Pour le rapport 2 les paramètres cinétiques (q_{max} , K_2 et V_i) sont respectivement 370.37 mmol/g, 0.02312 g/mmol.min et 3.17259 mol/g.min.
- ❖ La modélisation de l'isotherme a montré que le modèle de Langmuir est 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.
- ❖ L'étude de la cinétique d'intercalation du *RC* sur les (*HDLs*) à différentes températures montre que l'enthalpie est inférieure à 40 KJ/mol traduisant une adsorption de type *physique* et que le phénomène d'adsorption est toujours spontané avec un $\Delta G^\circ < 0$.

Enfin il est à noter que ce modeste travail doit être suivie et approfondie par d'autres études expérimentales tels que : la modification d'*HDL* étudié par plusieurs méthode comme l'organophylisation, l'activation etc... pour les appliquer en tant que support solide pour l'étude de l'élimination du *Rouge Congo*.

Annexe I

(A): Courbes d'étalonnages

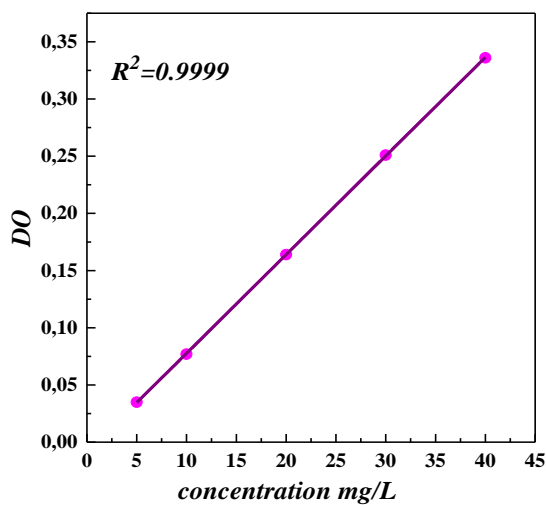


Figure.I.1: Courbe d'étalonnage pour pH=2

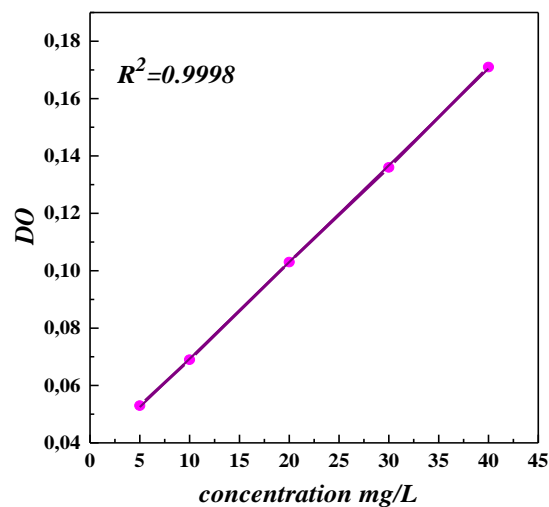


Figure.I.2: Courbe d'étalonnage pour pH=3

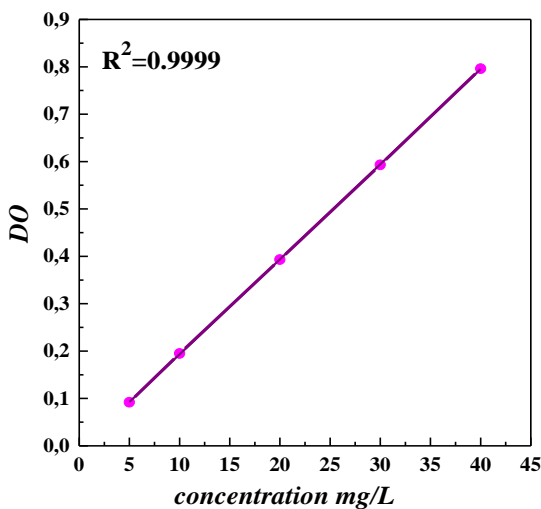


Figure.I.3: Courbe d'étalonnage pour pH=4

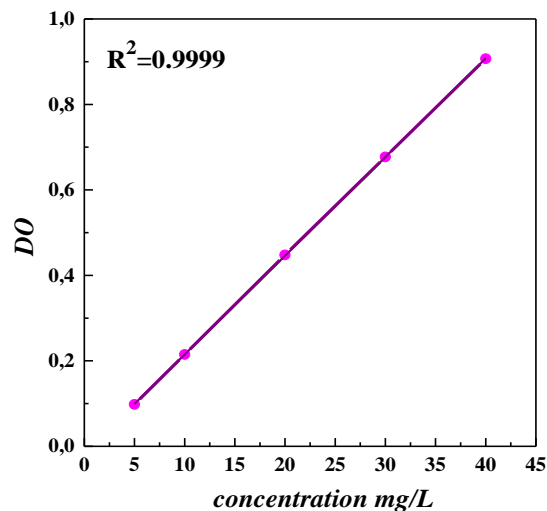


Figure.I.4: Courbe d'étalonnage pour pH=5

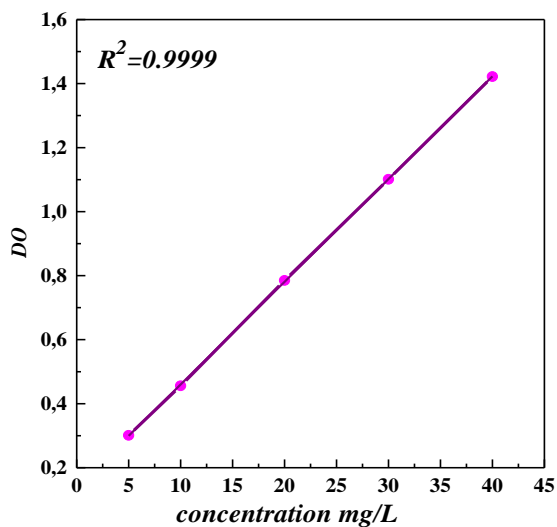


Figure.I.5: Courbe d'étalonnage pour pH=6

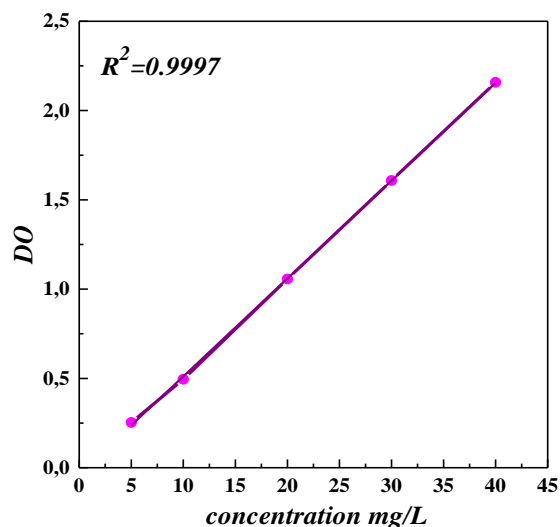


Figure.I.6: Courbe d'étalonnage pour pH=7

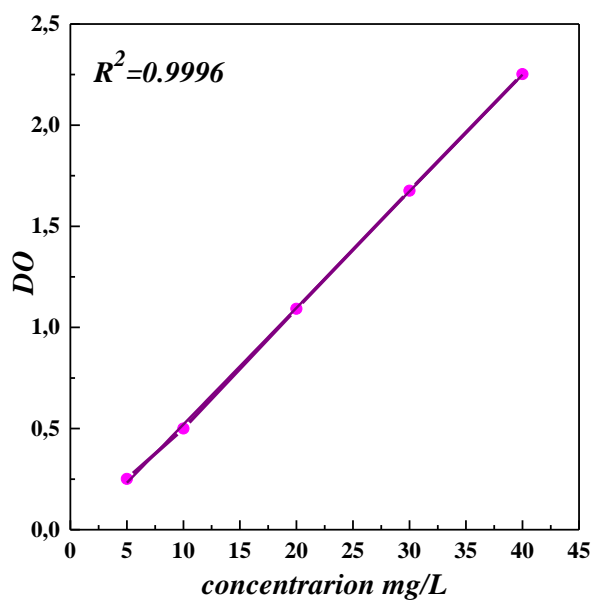


Figure.I.7: Courbe d'étalonnage pour pH=8

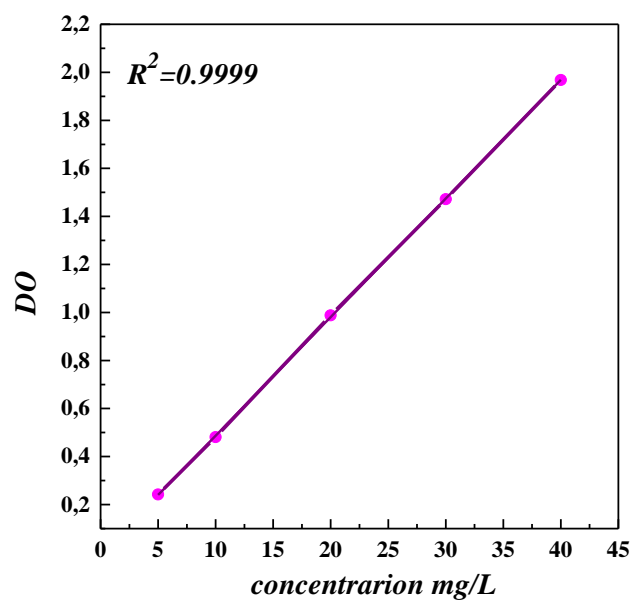


Figure.I.8: Courbe d'étalonnage pour pH=8.5

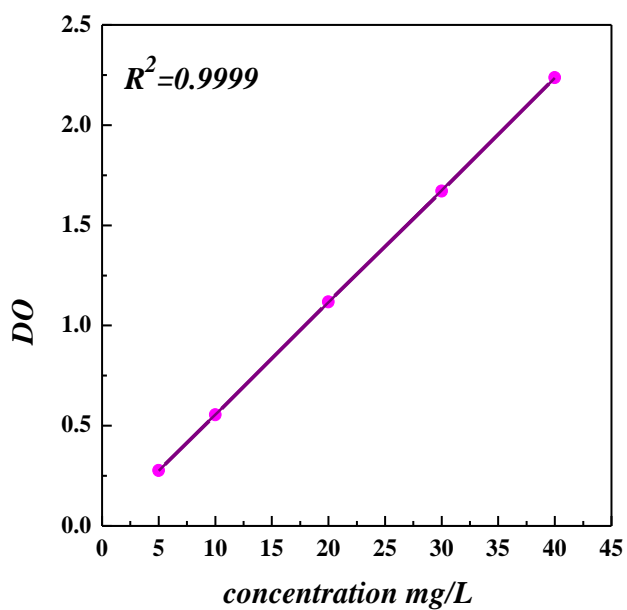


Figure.I.9: Courbe d'étalonnage pour pH=9

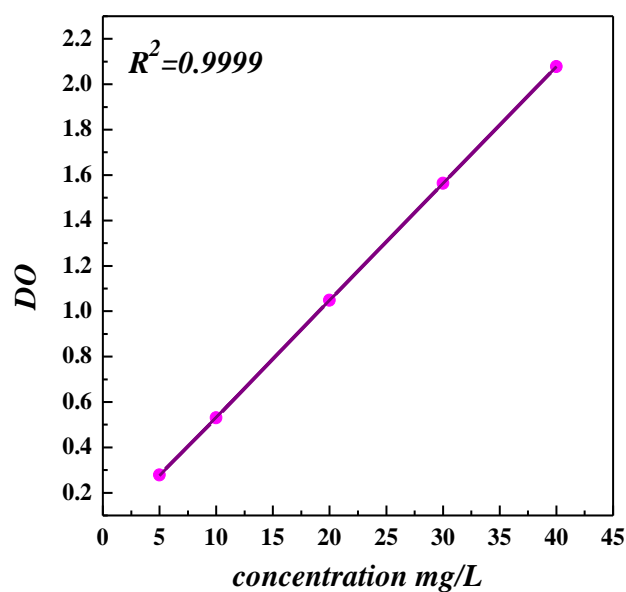


Figure.I.10: Courbe d'étalonnage pour pH=9.5

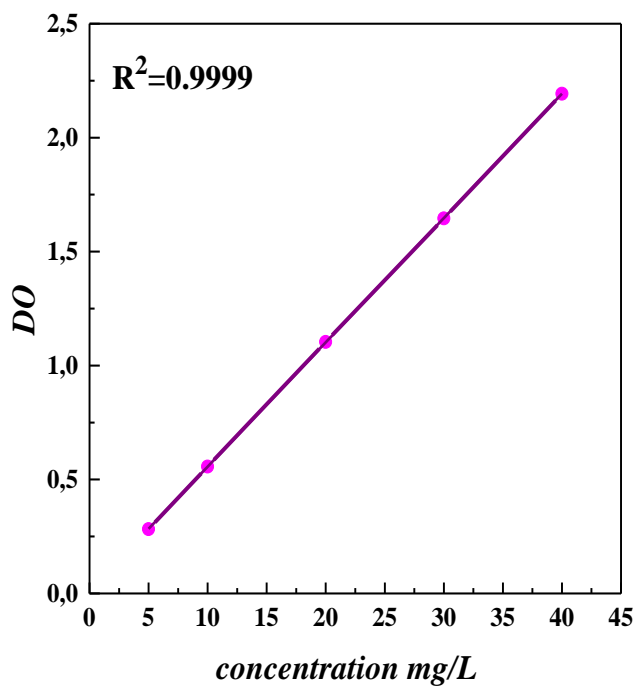


Figure.I.11: Courbe d'étalonnage pour pH=10

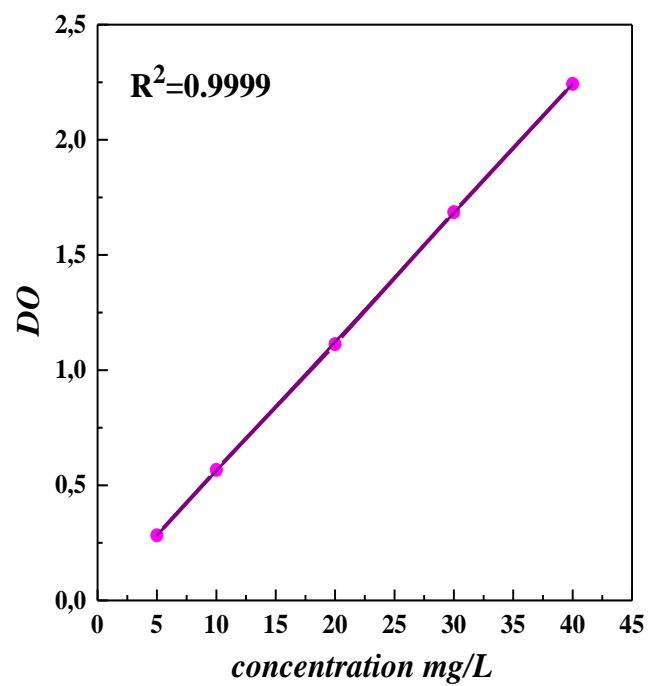


Figure.I.12: Courbe d'étalonnage pour pH=11

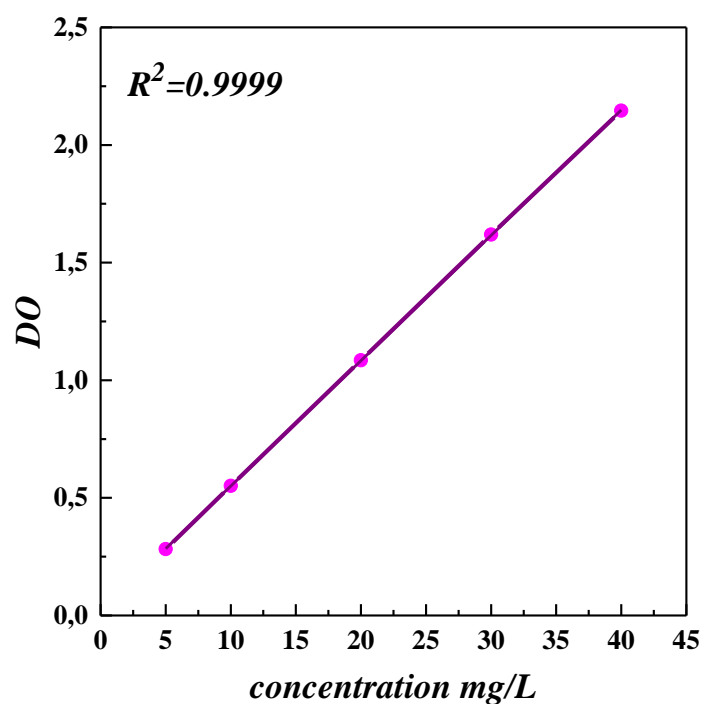


Figure.I.13: Courbe d'étalonnage pour pH=12

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

<i>Concentration</i> (mg/L)	<i>Densité optique</i>				
	<i>pH=2</i>	<i>pH=3</i>	<i>pH=4</i>	<i>pH=5</i>	<i>pH=6</i>
<i>5</i>	0,035	0,053	0,092	0,098	0,301
<i>10</i>	0,077	0,069	0,195	0,215	0,456
<i>20</i>	0,164	0,103	0,393	0,448	0,785
<i>30</i>	0,251	0,136	0,593	0,677	1,101
<i>40</i>	0,336	0,17	0,796	0,907	1,422

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

<i>Concentration</i> (mg/L)	<i>Densité optique</i>				
	<i>pH=7</i>	<i>pH=8</i>	<i>pH=8.5</i>	<i>pH=9</i>	<i>pH=9.5</i>
<i>5</i>	0,253	0,251	0,242	0,276	0,278
<i>10</i>	0,495	0,5	0,481	0,554	0,53
<i>20</i>	1,0565	1,092	0,988	1,118	1,048
<i>30</i>	1,608	1,676	1,472	1,671	1,564
<i>40</i>	2,158	2,252	1,968	2,237	2,078

Tableau (I-3): Suite des courbes d'étalonnage de Rouge Congo pour différentes valeurs de *pH*

<i>Concentration</i> (mg/L)	<i>Densité optique</i>		
	<i>pH=10</i>	<i>pH=11</i>	<i>pH=12</i>
<i>5</i>	0,282	0,283	0,282
<i>10</i>	0,557	0,567	0,551
<i>20</i>	1,104	1,113	1,085
<i>30</i>	1,646	1,686	1,619
<i>40</i>	2,193	2,243	2,146

(B): Spectres infrarouge de Rouge Congo et les trois rapports molaires après l'adsorption

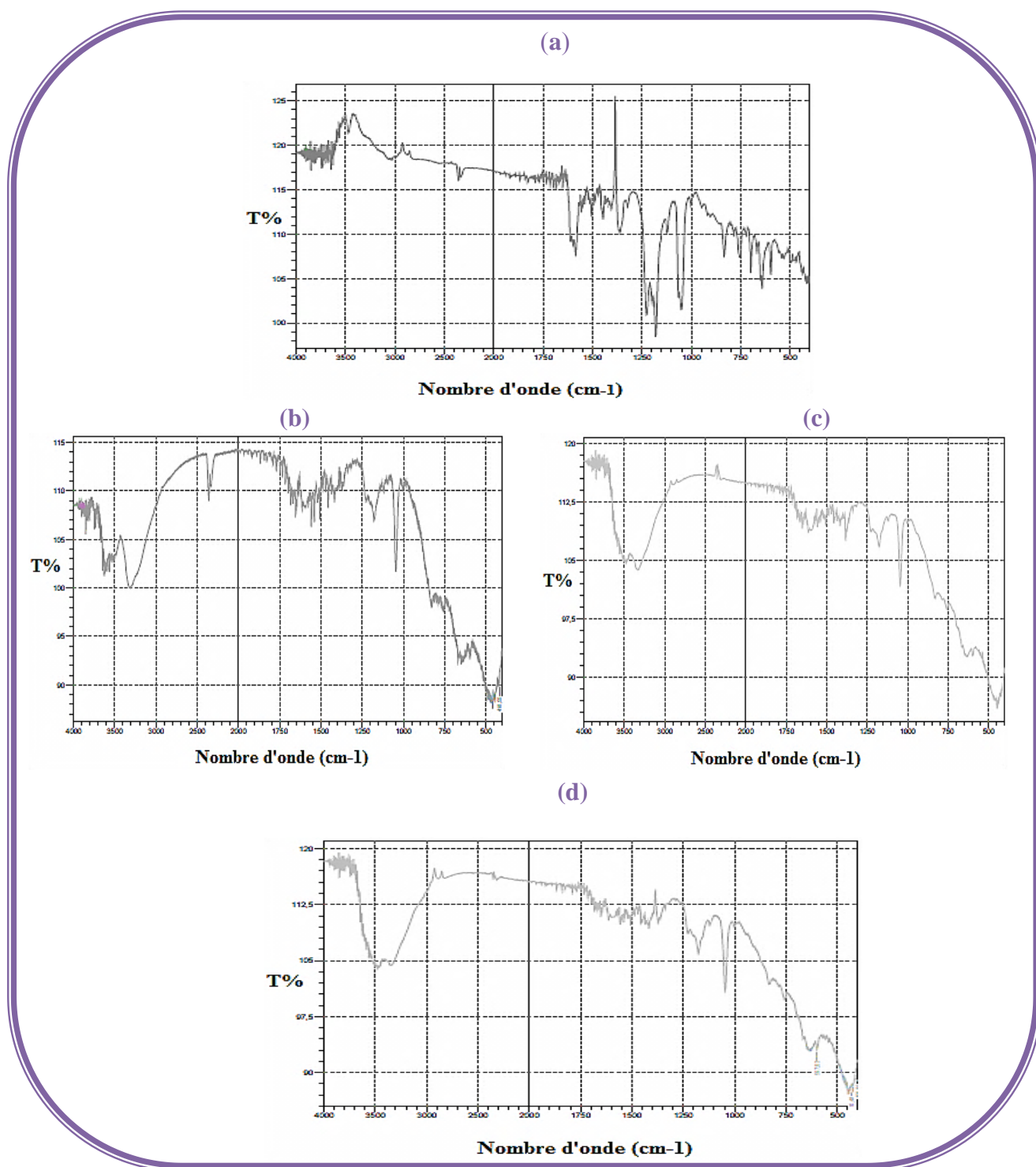


Figure (I-14): Spectres infrarouge des phases $Mg-Ni-Al-CO_3$ après l'intercalation de Rouge Congo (a): Rouge Congo, (b): R=2, (c): R=2, (d):R=4.

Annexe II

Tableau (II-1): données expérimentales du point isoélectrique de $R=2$

<i>pHi</i>	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12
<i>pHe</i>	2.15	3.13	7.37	8.85	9.2	9.56	8.85	10.11	9.67	10.64

Tableau (II-2): données expérimentales du point isoélectrique de $R=3$

<i>pHi</i>	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12
<i>pHe</i>	2.23	3.45	7.26	8.77	8.98	8.98	8.84	9.16	9.17	9.24

Tableau (II-3): données expérimentales du point isoélectrique de $R=4$

<i>pHi</i>	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12
<i>pHe</i>	2	2.93	8.68	8.75	8.92	9.16	9.10	9.67	9.39	9.64

Tableau (II-4): données expérimentales de l'effet du *pH* sur l'adsorption de *Rouge Congo* sur le $R=2$

<i>pHi</i>	2	4	6	7	8	10	12
<i>pHe</i>	2.27	6.91	7.82	8.57	8.90	9.01	10.73
<i>Ce (mg/L)</i>	6.1627	1.8558	7.4844	4.2739	4.2054	3.8325	4.0617
<i>q_{ads} (mg/g)</i>	359.593	370.360	356.289	364.315	365.486	365.418	364.845

Tableau (II-5): données expérimentales de l'effet du *pH* sur l'adsorption de *Rouge Congo* sur le $R=3$

<i>pHi</i>	2	4	6	7	8	10	12
<i>pHe</i>	2.37	6.74	7.49	8.64	8.94	9.21	11.52
<i>Ce (mg/L)</i>	21.4095	0.02461	2.0543	3.8801	1.4405	0.8871	0.1325
<i>q_{ads} (mg/g)</i>	321.476	374.938	369.864	365.299	371.3988	372.782	374.668

Tableau (II-6): données expérimentales de l'effet du *pH* sur l'adsorption de *Rouge Congo* sur le $R=4$

<i>pHi</i>	2	4	6	7	8	10	12
<i>pHe</i>	2.17	8.87	8.96	8.98	8.91	8.24	10
<i>Ce (mg/L)</i>	2.461	0.6729	0.3695	1.2977	0.7265	1.7739	1.1605
<i>q_{ads} (mg/g)</i>	368.847	373.3178	374.076	371.755	373.183	370.565	372.098

Tableau (II-7): données expérimentales de la cinétique d'adsorption de *Rouge Congo* sur le R=2

<i>Temps (min)</i>	5	10	20	30	45	60	120	180
<i>pHe</i>	4.24	4.85	5.71	5.62	5.69	5.76	5.73	5.81
<i>Ce (mg/L)</i>	4.0618	3.6016	3.08	2.7128	2.381	2.321	2.1609	2.1609
<i>q_{ads} (mg/g)</i>	364.845	365.996	367.3	368.218	369.047	369.197	369.597	369.597

Tableau (II-8): données expérimentales de la cinétique d'adsorption de *Rouge Congo* sur le R=3

<i>Temps (min)</i>	5	10	20	30	45	60	120	180
<i>pHe</i>	4.23	4.65	5.4	5.25	5.46	5.31	5.69	5.21
<i>Ce (mg/L)</i>	4.0618	3.6016	3.08	2.7128	2.381	2.321	2.1609	2.1609
<i>q_{ads} (mg/g)</i>	365.84	365.99	367.224	367.59	369.44	369.59	369.79	369.59

Tableau (II-9): données expérimentales de la cinétique d'adsorption de *Rouge Congo* sur le R=4

<i>Temps (min)</i>	5	10	20	30	45	60	120	180
<i>pHe</i>	4.21	4.40	5.7	5.77	5.75	7.05	7.91	7.21
<i>Ce (mg/L)</i>	3.0613	2.8212	2.5811	2.341	2.008	1.7294	1.6707	1.7694
<i>q_{ads} (mg/g)</i>	367.346	367.947	368.547	369.147	369.98	370.676	370.598	370.676

Tableau (II-10): données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de *Rouge Congo* sur le $R=2$

<i>C_i</i> (mg/L)	100	150	200	250	300	350	400
<i>pHe</i>	7.20	7.46	7.77	7.56	7.14	7.45	7.36
<i>C_e</i> (mg/L)	2.3972	3.1552	5.0501	8.6054	15.8243	65.82	115.8244
<i>q_{ads}</i> (mg/g)	244.007	367.112	487.374	603.486	710.439	710.45	710.439

Tableau (II-11): données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de *Rouge Congo* sur le $R=3$

<i>C_i</i> (mg/L)	100	150	200	250	300	350	400
<i>pHe</i>	7.37	7.55	7.44	7.65	7.85	7.02	7.35
<i>C_e</i> (mg/L)	2.0543	2.8303	5.2306	8.425	17.2501	67.244	117.252
<i>q_{ads}</i> (mg/g)	244.864	367.924	486.925	603.937	706.874	706.89	706.87

Tableau (II-12): données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de *Rouge Congo* sur le $R=4$

<i>C_i</i> (mg/L)	100	150	200	250	300	350	400
<i>pHe</i>	7.02	7.18	7.09	7.32	7.15	7.54	7.39
<i>C_e</i> (mg/L)	2.649	5.411	10.644	18.892	23.437	73.44	123.436
<i>q_{ad}</i> (mg/g)	243.375	361.472	473.388	577.769	691.407	691.4	691.41

Tableau (II-13): données expérimentales de la cinétique d'adsorption de *Rouge Congo* sur la *R=2* à différentes températures

<i>Temps (min)</i>	<i>303K</i>			<i>308K</i>			<i>313K</i>		
	<i>pHe</i>	<i>Ce (mg/L)</i>	<i>q_{ads} (mg/g)</i>	<i>pHe</i>	<i>Ce (mg/L)</i>	<i>q_{ads} (mg/g)</i>	<i>pHe</i>	<i>Ce (mg/L)</i>	<i>q_{ads} (mg/g)</i>
<i>5</i>	5.49	3.548	366.128	5.29	3.981	366.246	5.82	3.741	365.646
<i>10</i>	5.5	3.533	366.168	5.6	3.501	366.296	5.9	3.638	365.904
<i>20</i>	5.86	3.421	366.446	5.77	3.481	366.596	5.9	3.381	366.546
<i>30</i>	5.85	2.541	368.647	5.91	3.361	368.397	5.95	3.261	366.846
<i>45</i>	6.73	2.198	369.503	5.96	2.641	370.265	5.71	2.467	368.831
<i>60</i>	7.5	2.216	369.457	7.95	1.893	370.479	7.6	1.876	370.308
<i>120</i>	7.45	2.236	369.409	7.8	1.808	370.308	7.64	1.756	370.608
<i>180</i>	7.82	2.219	369.452	7.93	1.876	370.308	8.05	1.722	370.693

Tableau (II-14): Suite des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de *Rouge Congo* sur la *R=2* à différentes températures

<i>Temps (min)</i>	<i>318K</i>			<i>323K</i>		
	<i>pHe</i>	<i>Ce (mg/L)</i>	<i>q_{ads} (mg/g)</i>	<i>pHe</i>	<i>Ce (mg/L)</i>	<i>q_{ads} (mg/g)</i>
<i>5</i>	5.75	2.5811	368.5473	5.74	2.5411	368.6473
<i>10</i>	5.91	2.58108	368.5473	5.93	2.1785	369.5537
<i>20</i>	5.71	2.5256	368.686	5.8	1.9385	370.1538
<i>30</i>	7.28	2.51808	368.7048	7.3	1.6211	370.9473
<i>45</i>	7.51	2.2889	369.2778	7.03	1.5129	371.2178
<i>60</i>	7.5	1.7568	370.608	7.56	1.3424	371.6439
<i>120</i>	7.76	1.7397	370.6508	7.73	1.2338	371.9153
<i>180</i>	8.04	1.7397	370.6508	7.95	1.206	371.3985

Tableau (II-15): données expérimentales de la cinétique d'adsorption de *Rouge Congo* sur la $R=3$ à différentes températures

Temps (min)	303K			308K			313K		
	pHe	Ce (mg/L)	q _{ads} (mg/g)	PHe	Ce (mg/L)	q _{ads} (mg/g)	pHe	Ce (mg/L)	q _{ads} (mg/g)
5	4.99	3.361	366.596	5.73	2.321	369.197	5.62	2.501	368.747
10	5.71	3.261	366.846	5.91	2.206	369.482	5.62	2.421	368.947
20	5.86	3.201	366.996	5.96	2.044	369.887	5.81	2.261	369.347
30	6.84	2.054	369.864	5.96	1.95	370.125	6.77	1.891	370.270
45	6.8	2.036	369.909	6.98	1.896	370.257	6.89	1.639	370.902
60	6.94	2.018	369.954	7.21	1.880	370.298	6.5	1.332	371.669
120	7.16	1.982	370.044	7.53	1.864	370.339	7.3	1.332	371.669
180	7.38	1.982	370.044	7.61	1.859	370.351	7.31	1.368	371.578

Tableau (II-16): Suite des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de *Rouge Congo* sur la $R=3$ à différentes températures.

Temps (min)	318K			323K		
	PHe	Ce (mg/L)	q _{ads} (mg/g)	pHe	Ce (mg/L)	q _{ads} (mg/g)
5	5.83	2.120	369.697	5.30	2.581	368.547
10	5.92	2.063	369.842	5.45	2.333	369.167
20	7.74	1.876	370.308	5.54	1.840	370.398
30	7.57	1.765	370.586	5.75	1.840	370.398
45	7.84	1.493	371.267	7.03	1.567	371.082
60	7.85	1.332	371.669	7.24	1.350	371.624
120	7.93	1.296	371.759	7.37	1.224	371.939
180	7.97	1.296	371.759	7.49	1.224	371.939

Tableau (II-17): données expérimentales de la cinétique d'adsorption de *Rouge Congo* sur la $R=4$ à différentes températures

<i>Temps (min)</i>	<i>303K</i>			<i>308K</i>			<i>313K</i>		
	<i>pHe</i>	<i>Ce (mg/L)</i>	<i>q_{ads} (mg/g)</i>	<i>pHe</i>	<i>Ce (mg/L)</i>	<i>q_{ads} (mg/g)</i>	<i>pHe</i>	<i>Ce (mg/L)</i>	<i>q_{ads} (mg/g)</i>
<i>5</i>	7.92	7.698	355.753	7.86	15.726	335.682	7.98	13.486	341.284
<i>10</i>	7.95	7.013	357.466	7.81	5.717	360.705	7.91	9.462	351.344
<i>20</i>	7.93	5.815	360.462	7.52	5.230	361.923	7.71	7.167	357.080
<i>30</i>	8.09	5.643	360.890	7.72	4.689	363.277	7.64	5.643	360.890
<i>45</i>	7.98	5.044	362.388	7.8	4.544	363.638	7.98	4.616	363.459
<i>60</i>	7.72	4.907	362.731	7.83	4.201	364.495	8.03	4.239	364.400
<i>120</i>	8.15	4.616	363.459	8.01	3.075	367.312	7.96	2.681	368.296
<i>180</i>	8.03	4.616	363.459	8.07	2.613	368.467	8.15	2.681	368.296

Tableau (II-18): Suite des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de *Rouge Congo* sur la $R=4$ à différentes températures.

<i>Temps (min)</i>	<i>318K</i>			<i>323K</i>		
	<i>pHe</i>	<i>Ce (mg/L)</i>	<i>q_{ads} (mg/g)</i>	<i>pHe</i>	<i>Ce (mg/L)</i>	<i>q_{ads} (mg/g)</i>
<i>5</i>	7.75	14.993	337.517	7.31	12.767	343.082
<i>10</i>	7.91	12.030	344.923	7.78	9.171	352.072
<i>20</i>	7.1	5.113	362.217	8.02	7.253	356.866
<i>30</i>	7.28	4.787	363.031	8.06	5.318	361.704
<i>45</i>	7.5	4.136	364.657	8.3	4.462	363.844
<i>60</i>	7.5	3.246	366.883	8.06	3.520	366.198
<i>120</i>	7.76	2.150	369.623	8.5	2.116	369.709
<i>180</i>	8.04	2.150	369.623	8.54	2.116	369.709

Annexe III

III-1-Spectroscopie UV-Visible

C'est une technique de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre correspondant aux rayonnements visible et ultra-violet.

Les spectres *UV-visible* apportent surtout des données structurales sur le type et l'étendue de la conjugaison dans les liaisons multiples des composés étudiés. Ainsi elle permet de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution par l'interaction des molécules du soluté avec la lumière.

L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure.

III-2-Phénomène d'adsorption

III-2-1-Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre un fluide et un solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou des solutés d'une phase liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le solide est appelé adsorbant et le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

Ou l'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) vers une phase solide. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbat et la mise en jeu de types d'interaction entre l'adsorbant et le soluté (potentiel d'adsorption). Il existe deux processus importants : la physisorption et la chimisorption.

III-2-2-Types d'adsorption

❖ Adsorption physique ou Physisorption

Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à de

basses températures et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée).

❖ *Adsorption chimique ou Chimisorption*

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible.

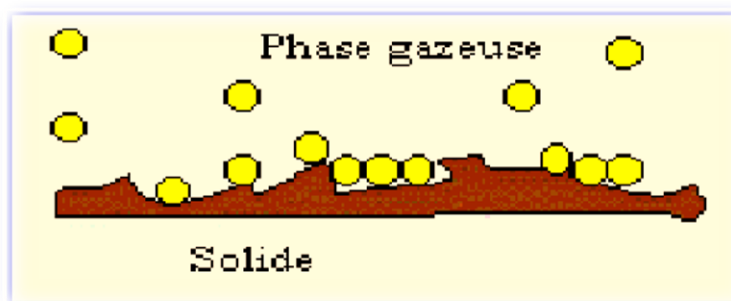


Figure (III-1): Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

III-2-3-Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure (II.2) présente cette classification.

❖ **Les isothermes de type S**

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative.

❖ **Les isothermes de type L**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

❖ **Les isothermes de type H**

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

❖ **Les isothermes de type C**

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

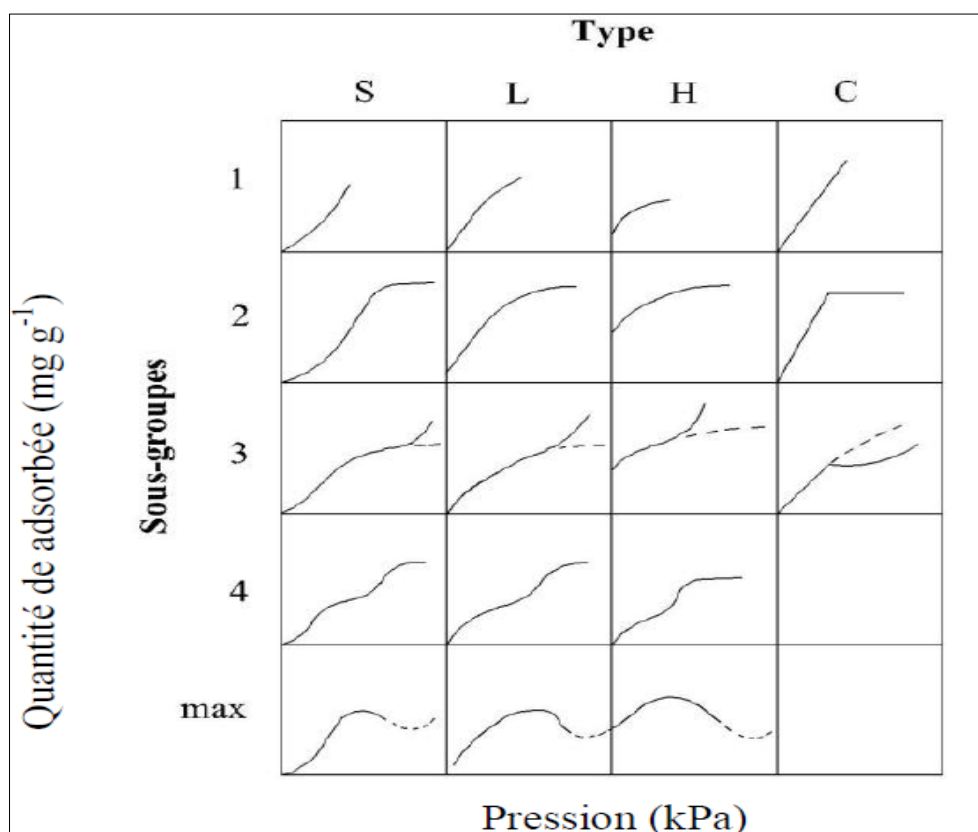


Figure (III-2): Classes des isothermes d'adsorption.

III-2-4-Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...).

III-2-5-Les applications de l'adsorption

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

- ❖ la rétention des 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, voir une toxicité.
- ❖ la sélectivité de l'adsorbant par rapport 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 (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

Résumé :

Le développement de multiples activités industrielles dans ces dernières années, a conduit à l'apparition de nombreux problèmes notamment sur l'environnement, il est devenu une source majeure de divers types de pollution, en particulier la pollution de l'eau. Les différentes méthodes et techniques ont été trouvées pour éliminer ce type de pollution, et l'adsorption par l'argile anionique synthétique est l'une d'entre eux, où il a une énorme capacité à éliminer certains colorants en suspension dans l'eau.

Ce travail repose sur la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires de type *Mg-Ni-Al-CO₃* de rapport molaire variant de 2 à 4 pour l'étude d'adsorption du colorant *Rouge Congo*. L'identification chimique de ces échantillons a été réalisée par plusieurs méthodes (*DRX, IRTF, UV*).

L'élimination du *Rouge Congo* par l'argile anionique a été suivie sous l'influence de divers facteurs tels que le *pH*, le temps de contact et la température. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que ce type d'argile présente une capacité d'adsorption élevée.

Mots clé: Adsorption, Argile anionique, *Rouge Congo*.

Abstract:

The development of multiple industrial activities in recent years has led to the emergence of many problems including the environment; it has become a major source of various types of pollution, especially water pollution. The various methods and techniques have been found to eliminate this type of pollution. Adsorption by synthetic anionic clay is one of them, where she has a huge capacity to eliminate certain dyes in suspension in water.

This work is based on the synthesis of layered double hydroxides type *Mg-Ni-Al-CO₃* molar ratio ranging from 2 to 4 for the adsorption study of *Red Congo* dye. The chemical identity of these samples was carried out by several methods (*XRD, FTIR, UV*).

Removal of *Red Congo* by anionic clay was followed under the influence of various factors such as the *pH*, contact time and temperature. The experimental results showed that this type of clay has a high adsorption capacity.

Keywords: Adsorption, anionic clay, *Red Congo*.

ملخص :

إن تطور الأنشطة الصناعية المتعددة في الآونة الأخيرة ، أدى إلى ظهور العديد من المشاكل والمخاطر البيئية، حيث أصبح يشكل مصدرا رئيسيا لشتى أنواع التلوث خاصة تلوث المياه. للقضاء على هذا النوع من التلوث ظهرت عدة تقنيات وطرق، الإدمصاص بواسطة الطين الأنوني الاصطناعي يعتبر إحداها، وذلك لقدرته الهائلة على إزالة بعض الأصباغ الضارة العالقة في الماء.

هذا العمل يعتمد على تحضير ثلاث عينات من الطين الأنوني من نوع *Mg-Ni-Al-CO₃* بنسب مختلفة 2,3,4 بهدف دراسة إدمصاص الصبغة احمر كونغو الملوثة للماء. وقد تمت متابعة التحويل الكيميائي لهذه العينات باستخدام عدة طرق (*DRX, IRTF, UV*).

تمت دراسة إزالة احمر كونغو بواسطة الطين الأنوني تحت تأثير عدة عوامل مثل: درجة الحموضة، وقت التماس، درجة الحرارة. النتائج التجريبية المتحصل عليها بينت أن هذا النوع من الطين جاذب جيد وذو فعالية إدمصاصية عالية.

الكلمات المفتاحية : الإدمصاص، الطين الأنوني، احمر كونغو.