



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ ECHAHID HAMMA LAKHDAR –EL-OUED

FACULTE DE TECHNOLOGIE

Mémoire de Fin d'Etude

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de:

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par:

BENNACEUR INES & BOUAMRA SAFA

HADJADJ LOUBNA

THEME

**Synthèse d'un composite à base d'argile
anionique alginate : étude et application**

Devant le Jury:

Mr Barani Djamel	Président	Université d'El Oued.
Md Ben seghir Bachir	Examineur	Université d'El Oued.
Mr Rouahna Nour Eddine	Rapporteur	Université d'El Oued

2019/2020



« REMERCIEMENTS »

En préambule à ce mémoire

*Nous remerciant ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces
langues années d'étude.*

*Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont
apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire*

Ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

*Nous tenant à remercier sincèrement Mr-**NOUR EDINE ROUAHNA** .en tant que Encadreur,
qui à toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire,*

Nous remercions également les membres du comité de discussion

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous
ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire*

INES & SAFA & LOUBNA

TABLE DE MATIERE

	Page
Dédicace	
Remerciement	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles et acronymes	
Introduction général.....	a-b
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I INTRODUCTION	4
I.1 Généralités sur le polluant	4
I.1.1 Introduction	4
I.1.2 Définition de La pollution	4
I.1.2.1 Les sources de la pollution	4
I.1.2.2 Les trois sources de pollution	4
I.2 ORIGINE DE LA COLORATION D'UNE SUBSTANCE	5
I.2.1 Définition	6
I.2.2 CLASSIFICATION DES COLORANTS TEXTILLES	6
I.2.2.1 Classification chimique	6
I.2.2.2 Classification tinctoriale	8
I.3 Utilisation et application des colorants	10
I.4. Elimination des colorants	10
I.4.1 Méthodes biologiques	11
I.4.2 Méthodes chimiques	12

I.4.3	Méthodes physiques	12
I.5.	LE BLEU DE METHYLENE ET SA TOXICITE	13
I.6.	L'adsorption	15
I.6.1	Définition	15
I.6.2	Types d'adsorption	15
I.6.2.1	L'adsorption physique ou physisorption	15
I.6.2.2	L'adsorption chimique	15
I.7	CINETIQUE D'ADSORPTION	16
I.7.1	MODELES CINETIQUE D'ADSORPTION	17
I.7.1.1	Modèle de pseudo-premier ordre	17
I.7.1.2	Modèle de pseudo-second ordre	17
I.7.1.3	Modèle de Diffusion intra-particulaire	18
I.7.2	Les modèles d'adsorption	18
I.7.2.1	Isotherme d'adsorption de LANGMUIR	18
I.7.2.2	Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH	19
I.7.2.3	Isotherme d'adsorption de B.E.T. (BRUNAUER- EMMETT - TELLER)	20
I.8	UTILISATION DE L'ADSORPTION	21
I.8.1	Domaines d'application de l'adsorption	22
Chapitre II : Etude Bibliographié		
II	Généralités sur les argiles et phénomène d'Adsorption	27
II.1	Définitions des argiles	27
II.1.2	Structure des matériaux argiles	28
II.1.2.1	La couche tétraédrique	28
II.1.2.2	La couche octaédrique	29
II.3	Utilisation des argiles	29
I.3.1	Propriétés chimiques des argiles les cationiques	30

I.3.1.1	Structure du kaolin (1/1, $d=7\text{\AA}$):	30
I.3.2	Les argiles gonflent	31
I.3.2.1	Les argiles gonflent cationiques	31
I.3.3	Classification des argiles cationique	31
I.3.3.1	Classification chimique	33
I.4	Les argiles anioniques ou les Hydroxydes Doubles Lamellaires	33
I.4.1	Structure et propriétés des Hydroxydes Doubles Lamellaires	35
I.4.1.1	Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires	35
I.4.1.2	Les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires	39
I.4.2	Méthodes de synthèse usuelles	40
I.4.2.1	Domaine d'application des HDL	41
I.4.2.1	Les propriétés physico – chimiques des argiles	41
I.4.2.2		41
II.5	Structure des argiles organophiles	42
II.6	Définition	42
II.7	Classification des tensioactifs	42
II.7.1	Les tensioactifs anioniques	43
II.7.2	Les tensioactifs non ioniques	43
II.7.3	Les tensioactifs cationiques	43
II.7.4	Les tensioactifs amphotères	43
II.8	Interaction Argile - Tensioactif	43
Conclusion générale		51
Résumé		

LISTE DES FIGURES

	Page
CHAPITRE 1	
Figure I.1	7
<i>Structure d'une molécule de groupement azoïque</i>	
Figure I.2	7
<i>Synthèse d'un colorant anthraquinoniques</i>	
Figure I.3	7
<i>La formule de rouge alizarine.</i>	
Figure I.4	8
<i>Formule du phtalocyanine de cuivre</i>	
Figure I.5	8
<i>Structures d'un Colorants réactifs</i>	
Figure I.6	14
<i>Structure chimique du bleu de méthylène</i>	
Figure I.7	16
<i>Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité</i>	
Figure I.8	19
<i>Allure de la courbe d'isotherme</i>	
Figure I.9	19
<i>Evaluation graphique des constantes</i>	
Figure I.10	20
<i>Evaluation graphique des constantes</i>	
Figure I.11	20
<i>Allure de la courbe d'isotherme d'adsorption modèle de Freundlich ($1/n \leq 1$).</i>	
Figure I.12	20
<i>Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich ($1/n > 1$).</i>	
Figure I.13	21
<i>Evaluation graphique des constantes</i>	
Figure I.14	21
<i>D'isotherme de modèle B.E.T d'adsorption</i>	
CHAPITRE 2	
Figure II.1.	28
<i>Structure générale des phyllosilicates (White, 1999)</i>	
Figure II.2.	29
<i>Eléments structuraux : les tétraèdres.</i>	
Figure II.3.	30
<i>Eléments structuraux : les octaèdres</i>	
Figure II.4.	30
<i>Structure de la kaolinite</i>	
Figure II.5.	32
<i>Représentation cristallographique des minéraux argileux T:O (exemple de la kaolinite)</i>	
Figure II.6.	33
<i>Représentation de la structure du feuillet d'argile T/O/T</i>	
Figure II.7.	34
<i>Représentation de la structure du feuillet de chlorite</i>	
Figure II.8.	34
<i>Nombre de publications intitulées de mot-clé « layered double hydroxides » relevées par Scopus en décembre 2013</i>	
Figure II.9.	36
<i>Représentation Schématique de la structure de HDL</i>	
Figure II.10.	42
<i>Schéma simplifié d'un tensioactif</i>	
Figure II.11.	44
<i>Structure idéalisée de tensioactif intercalés entre les feuillets d'un LDH d'après : (a) par une monocouche et (b) une bicouche</i>	

LISTE DES TABLEAUX

	Page
CHAPITRE I	
Tableaux I-1 <i>Principaux groupements chromophores et auxochromes, classes par intensité croissante</i>	6
Tableaux II-1 <i>Principales argiles anioniques naturelles</i>	37
Tableaux II-2 <i>Combinaisons possibles entre cations divalents et trivalents pour les feuillets de type HDL.</i>	38

LISTE D'ABRÉVIATION

S :Sigmoide

L: Langmuir

H: Haute affinité.

C: partition Constante

T: Tétraèdre

O: Octaèdre

CEC: Capacité d'échange cationique

CEA: Capacité d'échange anionique

HDL. hydroxyde double lamellaire

DRX :La diffraction par Rayons X

IRTF :La Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier

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

d: La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

d_{Bragg}: La distance inter réticulaire entre les plans diffractant du loi Bragg.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

UV-Vis: spectrophotomètre UV-visible

DRK :Dubinin-kaganer-Radushkevick

pH_i :pH initial

pH_e :pH à l'équilibre

Q_{ads}: La quantité adsorbée (mg/g)

C_i :La concentration initiale de la solution de methyle orange (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)

λ : Longueur d'onde

k_i :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)

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

t :temps (min)

T :Température

β :La constante de désorption (g /mg)

Q_m: Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une Monocouche

K_L: La constante de Langmuir

Q :Quantité adsorbée par gramme du solide

K_f :constantes de Freundlich

n :Efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné

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

q_m: Capacité de saturation théorique (mole/g)

ε :Potentiel Polanyi (kJ/mol)

E_a: énergie d'activation

T :température en kelvin (K)

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

d :La distance interreticulaire entre les plans diffractants

A : Absorbance

ε : coefficient d'extinction molaire

b: longueur du trajet

C: Concentration

I :intensité du faisceau émergent

I₀: intensité du faisceau incident

ε :coefficient d'extinction moléculaire de la substance absorbante

l :épaisseur de la cuve

t :proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbé à l'équilibre

k₁: est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse d'une fréquence T

k₂ :la constante cinétique du deuxième ordre (mg/g.min)

α :le taux d'adsorption initiale en(mg/g min)

β :constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg)

« capacité **C_e** : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L)

K_L: constante d'équilibre de Langmuir (L.g⁻¹)

q_e :Quantité de substance adsorbée à la maximum par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g)

q_m :Isotherme capacité théorique de saturation (mg /g)

E :énergie libre moyenne par molécule d'adsorbat(kJ/mol)

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément vital, indispensable, sans elle il n'y aurait aucune vie possible sur terre. Elle a toujours guidée le déplacement des populations à proximité des ressources en eau, elle est le berceau des civilisations. On la retrouve en effet dans toutes les activités qui rythment notre quotidien. Mais, nos besoins en eau ne s'arrête pas là, en effet la majorité des activités industrielles utilisent de grandes quantités d'eau et déversent dans l'écosystème des quantités importantes d'eaux usées. L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut [1]. La présence de colorants dans les eaux usées est une préoccupation majeure pour des raisons toxicologiques et esthétiques. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t.an⁻¹[2]. Les industries telles que le textile, le cuir, le papier, les plastiques utilisent et consomment d'importantes quantités d'eau pour colorer leurs produits. Cela a généré d'importantes quantités d'eaux usées et colorés. La présence même de très petites quantités de certains colorants dans l'eau est visible et indésirable. Dans l'eau beaucoup de colorants sont stables et difficilement biodégradables [3,4]. En conséquence, le traitement des effluents contenant ce colorant s'impose. Au cours de ces trois dernières décennies, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques ont été rapportées pour la décoloration des eaux usées; quelques-uns, cependant, ont été acceptés par certaines industries.

Il existe plusieurs techniques conventionnelles de traitement des eaux comme : les membranes, la boue activée, la coagulation chimique, l'adsorption sur (charbon actif commercial, zéolites, alumines activées) et les procédés de photo dégradation. [5]

L'adsorption est l'un des techniques les plus répandus dans la dépollution des eaux [6], notamment l'adsorption des 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.

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 organophiles qui peuvent être une bonne alternative pour la résorption des métaux lourds et des adjuvants organiques.

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 m²/g) [4]. Les HDLs possèdent une grande capacité d'échange, elle peut atteindre jusqu'à 5 mmol/g [4,5], valeur à peu près 4 fois supérieure à celle rencontrée pour les argiles cationiques.

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de l'adsorption du colorant (bleu méthyle) contenue dans la solution aqueuse par l'hydrotalcite de type Mg/Al.

Dans le premier chapitre, nous avons donné une étude bibliographique sur le polluant (bleu méthyle) et l'adsorbant (l'argile).

Dans le douzième chapitre nous avons étudié l'argile anionique modifiée et tensioactive.

Chapitre I

Synthèse

bibliographique

I- INTRODUCTION

Les rejets de l'industrie du textile sont connus par leur coloration intense, la présence des colorants est un problème inévitable, dû au taux d'épuisement des bains de teinture qui ne sont jamais à 100%. Un certain pourcentage reste toujours dans l'effluent, et puisque la moindre quantité présente dans l'effluent est automatiquement perçue par l'œil humain, une décoloration totale de ces effluents avant de les rejeter dans le milieu naturel est nécessaire. Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophore et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation [7].

I.1. Généralités sur le polluant :

I.1.1. Introduction :

Depuis de nombreuses années avec le développement de la technologie et diverses indicatrices qui affectent l'équilibre naturel de la planète, qui se reflète l'environnement et de l'eau en particulier. Pour les humains, il a commencé à montrer certains des activités

I.1.2. Définition de La pollution :

La pollution c'est des changements dans l'environnement et la balance des revenus, ce qui conduit à la dégradation et affecte négativement ses composants et la cause principale est due à l'activité de l'homme mais pas toujours.

L'eau est une substance unique, parce qu'elle peut renouveler et nettoyer elle-même naturellement, en permettant à des polluants de se précipiter (par le procès de sédimentation) ou décomposer, ou par la dilution des polluants au point où ils ne sont pas présents dans les concentrations dangereuses. Mais, ce processus naturel prend du temps, et c'est difficile quand des quantités excessives de contaminants dangereux sont ajoutées à l'eau. les humains sont en train d'utiliser plus et encore plus de matériels qui polluent les sources d'eau des lesquels nous[8].

I.1.2.1. Les sources de la pollution :

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les états: solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux [9].

I.1.2.2. Les trois sources de pollution :

a) Les rejets urbains :

Résultant de la collecte et du traitement des eaux usées des ménages, des activités domestiques, artisanales et tertiaires ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines.

b) Les rejets agricoles :

Résultant de la percolation des eaux de pluie dans les sols et de son ruissellement, de l'épandage de produits chimiques sur les sols, des activités maraîchères et des élevages.

c) Les rejets industriels :

En Bretagne, la part relative des différents secteurs est évaluée à 50% pour l'agriculture, 35% les rejets urbains et 15% pour l'industrie.

Ces proportions varient selon les types de pollutions, la part d'origine industrielle étant par exemple plus élevée pour certains polluants toxiques [10].

I.2.ORIGINE DE LA COLORATION D'UNE SUBSTANCE

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [8].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes [9]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans (tableau I-1). Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [10].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classes par intensité croissante [11].

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

I.2.1. Définition

Un colorant textile est un composé organique coloré qui absorbe fortement la lumière dans la région du visible (400 à 800 nm) [11] et peut fermement s'attacher à la fibre par une ou plusieurs forces physiques comprenant la liaison hydrogène, de van der WAALAS, ou les forces ioniques ainsi que dans certains cas chimiquement liés par des liaisons covalentes [12].

I.2.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS TEXTILES

I.2.2.1. Classification chimique [12].

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1). Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines

✓ Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes ^[10,11]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non- ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans préalable dans les effluents ^[11]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [7].

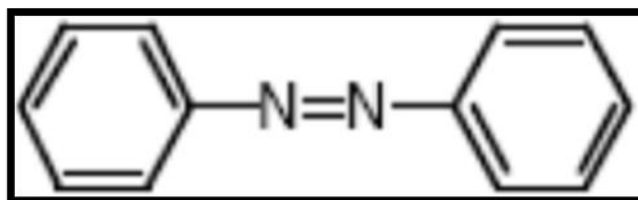


Figure I.1 : Structure d'une molécule de groupement azoïque [7].

✓ Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques ou la famille des dérivés de la garance représente 23% colorants de synthèse. La racine broyée de la garance sert de teinture rouge depuis l'antiquité égyptienne jusqu'à la première guerre mondiale. L'alizarine de synthèse obtenue dès la fin du XIXème siècle est chimiquement identique à la matière colorante tirée de garance. Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau porteur de 2 fonctions cétones. L'anthraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction de substituants qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleus.

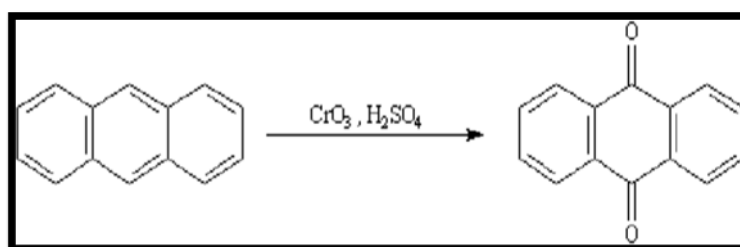


Figure I.2: Synthèse d'un colorant anthraquinoniques.

Ils sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et aminos (-NH₂). On obtient des composés de toutes les teintes.

Exemple : le rouge alizarines 'obtient par substitution de 2 hydrogènes par 2 groupements OH :

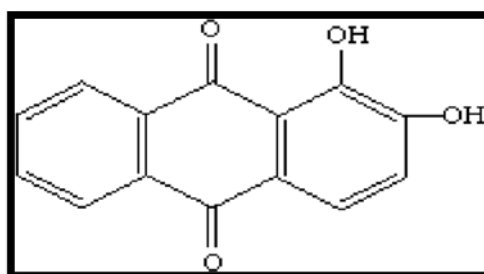


Figure I.3 : La formule de rouge alizarine.

✓ Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [7, 8,9].

On donne ci-dessous la formule du phtalocyanine de cuivre :

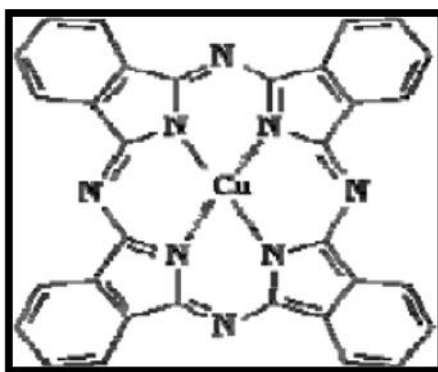


Figure I.4 : Formule du phtalocyanine de cuivre.

I.2.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

✓ Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement. Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [9]. Ces colorants ont les structures suivantes :

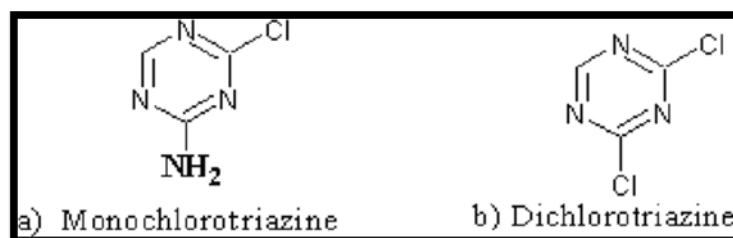


Figure I.5: Structures d'un Colorants réactifs [10].

✓ Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc [11]).

✓ Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et 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 [13].

✓ Colorants acides ou anioniques

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

✓ Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

✓ Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

✓ **Colorants décuve**

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 [10]. 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 [10].

I.3. Utilisation et application des colorants :

A nos jours, l'utilisation des colorants s'est largement étalée et touche les grands domaines, à savoir [11] :

- ✓ L'industrie textile,
- ✓ L'industrie de matières plastiques,
- ✓ L'industrie du bâtiment : peintures,
- ✓ L'industrie pharmaceutique,
- ✓ L'industrie des cosmétiques,
- ✓ L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- ✓ Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.4.Élimination des colorants

Des volumes très importants d'effluents aqueux colorés sont déchargés dans la nature par plusieurs secteurs industriels, tels que : textile, cuire, lessive, papier, caoutchouc, plastique et peintures, etc. Le versement de ces eaux colorées directement dans la nature sans traitement cause des dégâts sévères sur la vie aquatique ainsi que sur les humains car les colorants sont dans leurs majorités toxiques et ils libèrent des amines aromatiques cancérigènes. Donc pour le traitement des effluents, 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 Barclay et Buckley et Kurbus et al. se divisent en trois types :

I.4.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes :

Traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ;

Dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

A. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [10]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [11].

La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

B. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [13,12].

Venceslau et al. [14] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient

d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

I.4.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- (i) le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations.
- (ii) en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.
- (iii) le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.
- (iv) en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [15].

I.4.3. Méthodes physiques

A. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [16,15].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [17], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en oeuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [17] à cause en grande partie du prix des matériaux Utilisés.

B. Méthode physico-chimique : coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que

l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [18]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

C. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite.

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [19].

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

Cependant, ces méthodes sont très onéreuses et présentent certains inconvénients comme le coût élevé des opérations [20]. L'évaluation du potentiel d'utilisation des matériaux largement disponibles et non couteux comme les argiles vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement couteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants.

I.5.LE BLEU DE METHYLENE ET SA TOXICITE

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure, de formule brute: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (Figure I.6). Sa masse molaire est de 319,852 g/mol. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °).

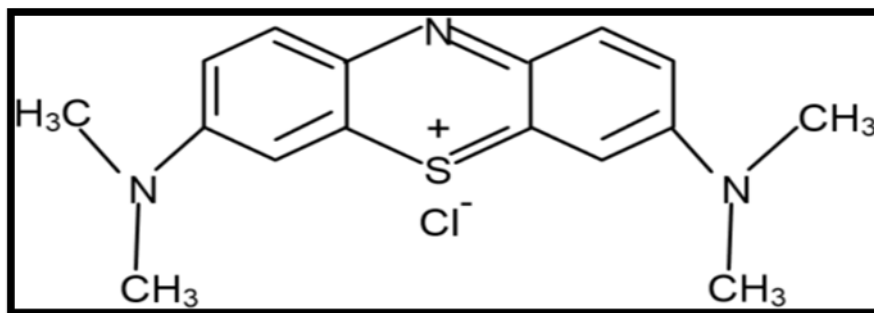


Figure I.6 : Structure chimique du bleu de méthylène [21].

Il est utilisé dans divers domaines :

- ✓ Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore,
- ✓ Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique),
- ✓ Comme antiseptique en aquariophilie,
- ✓ Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine. Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau [22].
- ✓ **Toxicité du bleu de méthylène**

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [23], dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [24].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [25]. L'exposition aiguë à ce produit causera :

Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux [26];

-Par l'inhalation: respiration rapide ou difficile [26] et augmentation de la fréquence cardiaque [26] ;

-Par l'ingestion: irritation de l'appareil gastro-intestinal [26], nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [27].

I.6-L'adsorption

I.6.1-Définition

L'adsorption est le phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbant, il y a absorption [28].

I.6.2-Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, on distingue deux types d'adsorption :

- La physisorption qui est due principalement à des forces physiques ;
- La chimisorption qui est due surtout à des forces chimiques.

I.6.2.1 L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption du type physique est rendue possible par des forces d'attraction physique de type VAN der WAALS. L'énergie mise en jeu par ces forces est faible de l'ordre de 1 à 10 kcal/mole. C'est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide et ne peut avoir lieu qu'à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbat.

I.6.2.2 L'adsorption chimique

L'adsorption de type chimique appelée aussi adsorption activée ou chimisorption se distingue nettement de l'adsorption physique. Elle met en jeu la formation des liaisons chimiques de forte énergie (25 à 400 kcal/mole) entre des composés ionisables et les groupements fonctionnels présents en bordure des adsorbants [29]. A ce type de liaison correspond une chaleur d'adsorption environ dix fois plus élevée que dans le cas de la physisorption. En outre le processus est sélectif comme l'est une réaction chimique et généralement irréversible.

La désorption est plus difficile [30] et le résultat en est fréquemment une combinaison chimique de l'adsorbât et l'adsorbant.

I.7. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où plus courants sont comme suit [31]:

- A. Transfert de matière externe (résistance de surface):** les molécules doivent traverser les couches limites (film) autour des grains de l'adsorbant pour arriver à la surface de ces derniers;
- B. Transfert de matière internes macroporeux :** les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macroporeux formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide;
- C. Transferts de matière internes microporeux :** les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé ;
- D. Cinétique d'adsorption intrinsèque :** les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie [32].

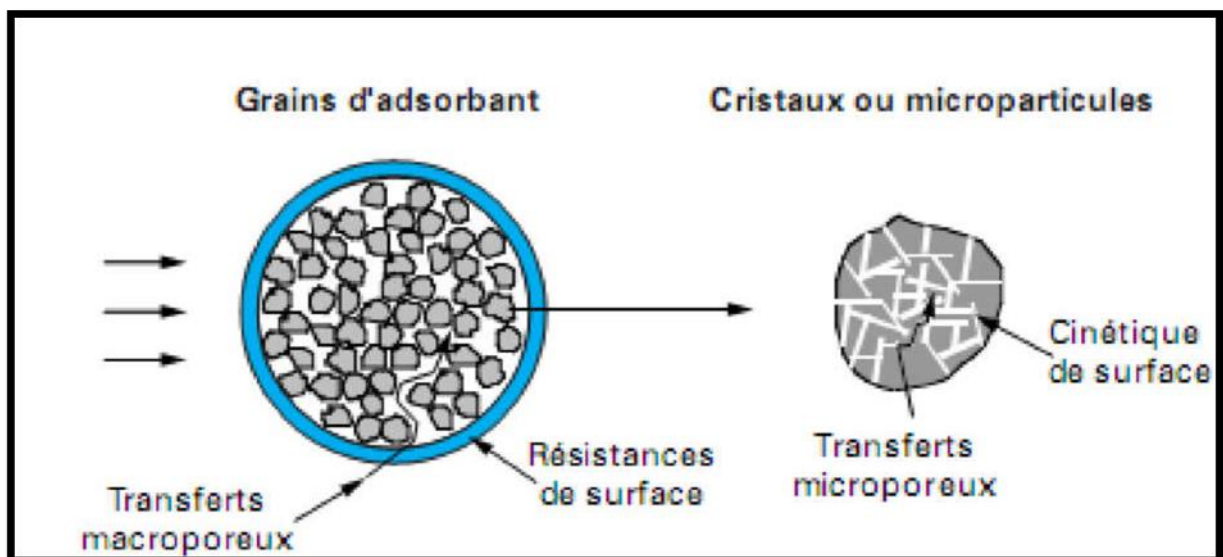


Figure I.7: Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité [32].

I.7.1. MODELES CINETIQUE D'ADSORPTION

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales [33].

Les trois modèles de cinétique couramment utilisés sont: le modèle de pseudo-premier ordre (PPO), le modèle de pseudo-second ordre (PSO), et la diffusion intra particule.

I.7.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.1})$$

Avec k_1 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}],

t le temps de contact (min),

q_t et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t (mg d'adsorbat / g d'adsorbant) et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation (I.1) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.2})$$

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln (q_e - q_t) = f(t)$.

I.7.1.2. Modèle de pseudo-second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [34]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

Avec k_2 la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$], q_t

et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [mg d'adsorbat / g d'adsorbant]) et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation (I.3) conduit à :

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{t}{q_e}\right) + \left[\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}\right] \quad (\text{I.4})$$

Le modèle de pseudo- second ordre est vérifié lorsque le tracé de.... en fonction de t donne

Une relation linéaire, avec une pente égale à $\left[\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}\right]$.

I.7.1.3. Modèle de Diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris (1963) [14].

$$q_t = K_i t^{0.5} + C \quad (I.5)$$

Où k_i est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire, et C le paramètre de l'équation de Weber et Morris. Le modèle de diffusion intra-particulaire est vérifié lorsque le tracé de q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une relation linéaire, avec une pente égale à K_i et une ordonnée à l'origine égale à C . Si cette droite passe par l'origine, cette étape est dite limitante [33].

I.7.2. Les modèles d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, il s'agit des relations non cinétiques, que l'on nomme « isothermes ».

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'impuretés en solution [34].

Les trois isothermes les plus connues sont ceux de [35]:

- LANGMUIR,
- FREUNDLICH,
- BRUNAUER- EMMET-TELLER (B.E.T).

Cette dernière est la plus récente, car elle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant et admet la formation de nouvelles molécules.

I.7.2.1. Isotherme d'adsorption de LANGMUIR

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

La théorie de Langmuir implique en fait :

- Il n'existe qu'un seul type de site d'échange à la surface ;
- Il ne peut y avoir adsorption que d'une seule molécule par site d'adsorption ;

- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- L'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption est constante ;
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées [36, 37].

L'équation de l'isotherme de LANGMUIR est la suivante :

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

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

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

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

b_0 , constante relative à l'énergie.

H_{ads} , énergie d'adsorption (Kcal/mole). R , constante des gaz parfait.

T , température absolue (K).

c , concentration de la solution à l'équilibre (g/l).

En exprimant l'inverse de X dans l'équation (1) :

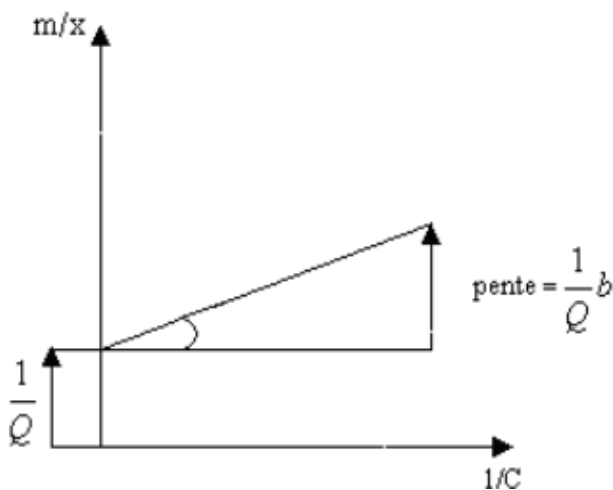


Figure I.8: Evaluation graphique des constantes D'adsorption de modèle de Langmuir de Langmuir.

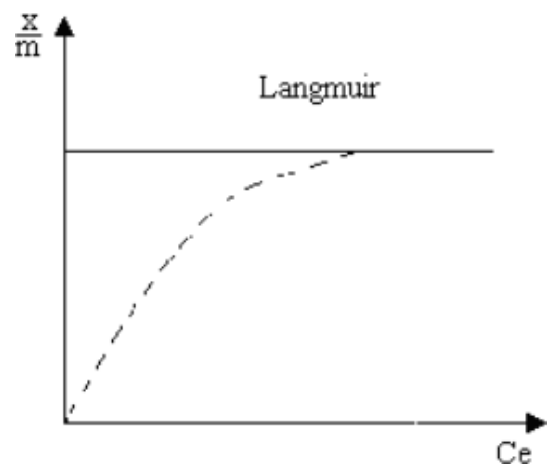


Figure I.9: Allure de la courbe d'isotherme

I.7.2.2 Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH

L'isotherme d'adsorption de FREUNDLICH, présentée en 1926, stipule que la quantité du soluté adsorbée par une masse d'adsorbant donnée est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre [36]. Il repose sur l'équation empirique suivante :

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

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

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

Ainsi, si l'on porte $\ln x$ en fonction de $\ln C$, on doit obtenir une droite en pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$ [37].

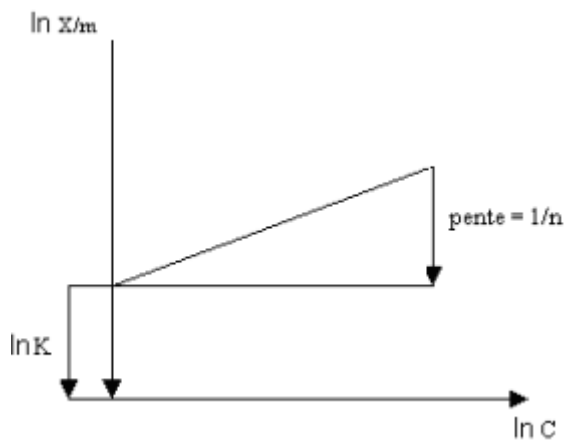


Figure I.10: Evaluation graphique des constantes

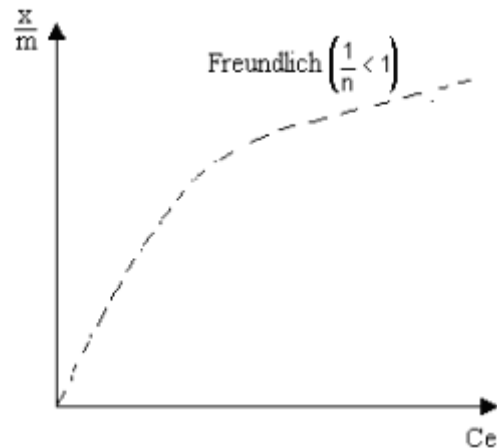


Figure I.11: Allure de la courbe d'isotherme d'adsorption modèle de Freundlich ($1/n < 1$)

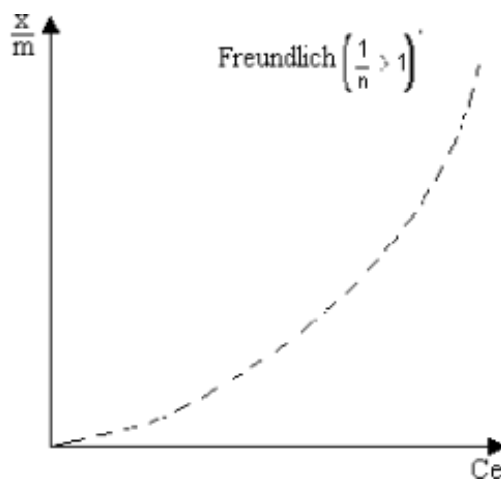


Figure I.12: Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich ($1/n > 1$).

I.7.2.3. Isotherme d'adsorption de B.E.T. (BRUNAUER- EMMETT -TELLER)

L'isotherme de B.E.T proposé en 1938, repose sur les hypothèses suivantes :

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de

condensation retient les couches successives suivantes [36].

L'isotherme B.E.T. à peu d'application en phase aqueuse, il sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux [37].

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

Où : x_0 , masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de masse d'adsorbant.

C_s , concentration de saturation.

k , coefficient déterminé empiriquement.

La forme linéaire du B.E.T.:

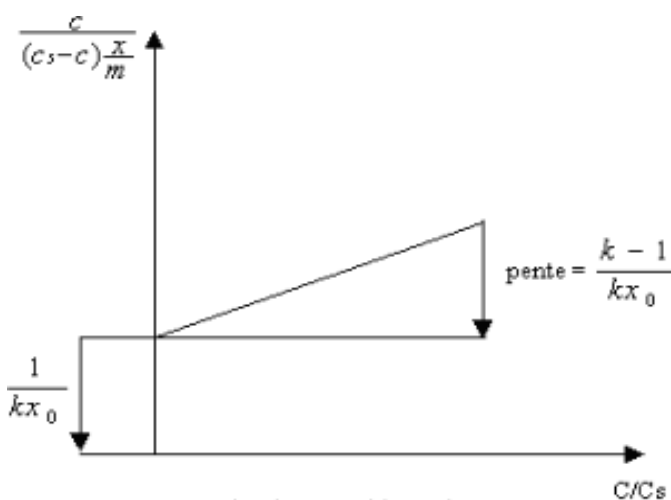


Figure I.13: Evaluation graphique des constantes d'isotherme de modèle B.E.T d'adsorption

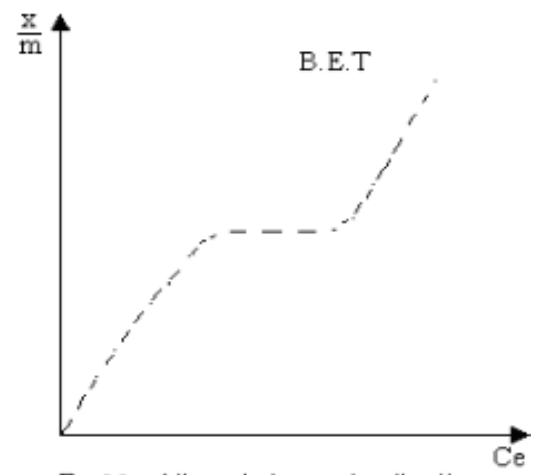


Figure I.14: allure de la courbe de B.E.T.

Les adsorbants les plus connus sont : le charbon actif et les argiles. Dans cette étude on s'intéresse aux argiles anioniques et cationiques pour l'élimination du diclofénac sodique.

I.8. APPLICATION DE L'ADSORPTION

L'adsorption a des applications pratiques nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une modification de la composition d'un mélange gazeux, d'un mélange liquide, puissent avoir des développements industriels par contre, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique.

a-Application de l'adsorption en phase gazeuse

Dans l'utilisation pratique des phénomènes d'adsorption des mélanges gazeux en vue de leur fractionnement, il ne faut pas oublier que le fonctionnement d'une colonne d'adsorption ou adsorbent est par nature intermittent et doit comporter deux phases [38].

- Une phase d'adsorption, qui doit être stoppée quand la zone de transfert de masse atteint la pureté recherchée, en sortie de la colonne : point de rupture ou point de fuite.

- Une phase consécutive de désorption ou régénération de l'adsorbant pour le rendre apte à une nouvelle phase d'adsorption et pour récupérer éventuellement l'adsorbât.

b-Application de l'adsorption en phase liquide

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines : celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques. Les applications

Industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses [39]. Les traitements les plus importants :

- La décoloration des jus sucrés ;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs, et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels.

I.8.1. Domaines d'application de l'adsorption

Les nombreuses applications de l'adsorption on cite :

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse;
- La récupération de solvants et d'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) [40].

Bibliographie chapitre II

- [1] V.K. Gupt, Suhas. « Application of low-cost adsorbents for dye removal ». Review. Journal of Environmental Management. Vol 90, 2009, P 2313–2342.
- [2] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati.
- [3] « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ». Revue des sciences de l'eau. Vol 24(3), 2011, P 209-238.
- [4] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: Review. Environ. Int. 30, 2004, P 953–971.
- [5] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee. « Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry ». Review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35 , 2005, P 219–238.
- [6] Henze, M, 2001, Wastewater treatment-Biological and chemical processes, ed,
- [7] Springer.
- [8] R. ABDELBAKI, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu
- [9] de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de
- [10] doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [11] A. Welham, «The theory of dyeing (and the secret of life) ». J. Soc. Dyers Colour, Vol 116, 2000, P140-143.
- [12] M. Flandrin- Bletty. Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès, 1976.
- [13] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [14] R. Calvet. Le sel, propriétés et chimiques: Applications agronomiques et environnementales. Edition France Agricole, 2003.
- [15] M.N Crepy. « Dermatoses professionnelles aux colorants ». DMT. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 2004.
- [16] U. Pagga, D. Brown .« The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests ». Chemosphere. Vol 15(4), 1986, P 479-491.
- [17] : H. Zollinger, « Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments ». VCH, 1987.
- [18] EPA, « Integrated Risk Information System, Azo benzene ». CASRN vol 103, 1998, P 03-33.

- [19] N. Rosenberg, X. Rousselin. « Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs ». Document pour le médecin de travail. Vol 34,1988, P 111-114.
- [20] R. Perrin, R. Scharef, J. P, Chimie Industrielle. Tome2. Edition Masson, Paris, 1995.
- [21] M. Iqbal, « Textile dyes », Ministry of science and technology (applied chemistry) (2008)
- [22] L. Hunger, Needles« Textile fibres, dyes, finiches, and processus », university of California Davis California (mars 1986).
- [23] N. Rosenberg, X. Rousselin. « Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs ». Document pour le médecin de travail. Vol 34,1988, P 111-114.
- [24] M. Hedyatullah, « Les colorants synthétiques ». 4ème trimestre, 1ère édition, 1976.
- [25] F.P. Vandese, « Anaerobic azo dye reduction ». Thèse de Doctorat. Université Wageningen, Pays-Bas, 2002.
- [26] T.R. Wallace. « Biological Treatment of Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds. Thèse de Master. Université Abderrahmane Mira, Bejaia, 2001.
- [27] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman. « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste ». Journal of Hazardous Materials 164, 2009, P 53–60.
- [28] R.K. Sani, U.C. Banerje.(1999) Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. Enzyme and microbial Tech. 24; 433-437.
- [29] U. Pagga, K. Taeger, (1994) Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge Wat. Res. 28(5) 1051-1057.
- [30] E. Weber, N.L. Wolfe. (1987) Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. Environ. Toxicol. Techn. 6 (1987) 911-920.
- [31] K. Agenson, O, Oh. J. I, Urase. T. J. Membr. « Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration /reverse osmosis to reduce pollutants ». Industrial. Wastewater. J. Membrane Science. Vol. 225, 2003, P 91-103.
- [32] A. Rais, K. Rajeev. « Adsorptive removal of Congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon ». Applied Surface Science. Vol 257, 2010, P 1628–1633.
- [33] F. Meink, H .Stoof, H. Kohschuter. « Les eaux résiduaires industrielles », Masson 2ème édition, 1977, p14-15.
- [34] N. Nait-Merzoug. « Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques ». Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2014, P 14.
- [35] S. Bouafia. « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de Doctorat .Université Paris-Est, 2010, P 75-101.

- [36] A. Bouzaid. « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [37] T. Norseth. «The carcinogenicity of chromium ». Environ. Health prespect, vol 15, 1981, P 255- 270.
- [38] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, «Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, 1987, P 838-845.
- [39] E. Zawlotski Guivarch. « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de Doctorat. Université de Marne-La- Vallée, 2004.
- [40] J.C. D'Oliveira, G. Al-Sayeed, P. Pichat. Environ. Sci. Technol. Vol 24(7), 1990, P 990-996.

Chapitre II

Etude Bibliographique

II. ADSORPTION PAR LES ARGILES

II.1. Définitions des argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par dégradation physique et mécanique puis par altération chimique [1]. Elles tirent essentiellement leurs origines d'altération chimique de certains minéraux composant les minéraux parent [2].

Les argiles ont une origine géologique secondaire [1], elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques [3].

Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme argile. Le mot argile englobe deux commutations, l'une liée à la taille des grains ($<2\mu\text{m}$) et l'autre à la minéralogie [4]. Ce sont des Silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qu'on appelle phyllosilicates [3].

Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques (T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

On distingue 5 niveaux d'organisation :

- Les plans sont constitués par les atomes
- Les couches tétraédriques (T) principalement siliceuses ou octaédriques (O) principalement alumineuse, sont formées par une combinaison des plans
- Les feuillets correspondent à des combinaisons des couches
- L'espace inter foliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydraté) [5].
- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (Figure I.15) [7,6].

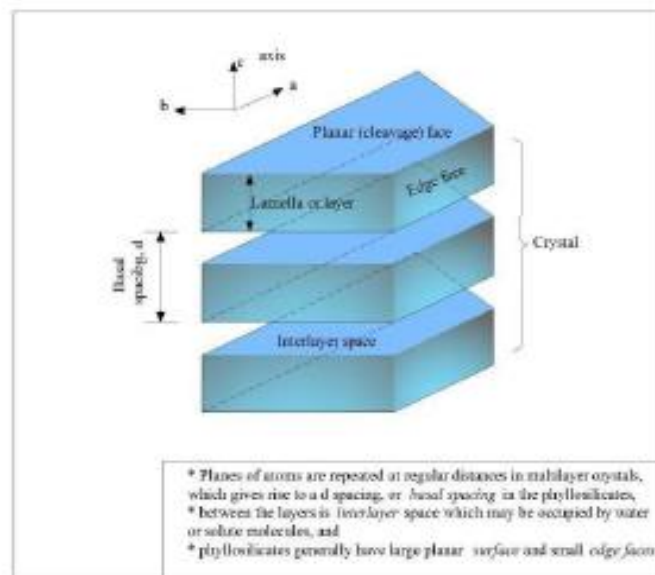


Figure II.1 : Structure générale des phyllosilicates (White, 1999)

II.1.2. Structure des matériaux argiles :

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- ✓ La couche tétraédrique.
- ✓ La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches. L'organisation structurale des phyllosilicates s'base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- .

Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (d'ions O^{2-} et OH^-). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire[8].

II.1.2.1. La couche tétraédrique :

L'élément essentiel de couche tétraédrique est la silice (Si^{4+}) entouré de quatre anions O^{2-} dans la figure (II.1), qui constituent les sommets du tétraèdre. Chaque tétraèdre partage trois atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents. Ces atomes d'oxygène partagés sont arrangés en réseau hexagonal qui forme la base de la couche. Le bilan des charges positives et négatives présentes dans cette structure n'est pas neutre. $4+3x(-2)/2 + (-2) = -1$.

L'électroneutralité de la couche est obtenue par la liaison avec une couche chargée positivement, par la présence d'ions compensateurs à la surface de la couche, ou par ajout d'un proton H^+ sur certains O^{2-} . L'épaisseur de cette couche tétraédrique est de 4,63 Å.

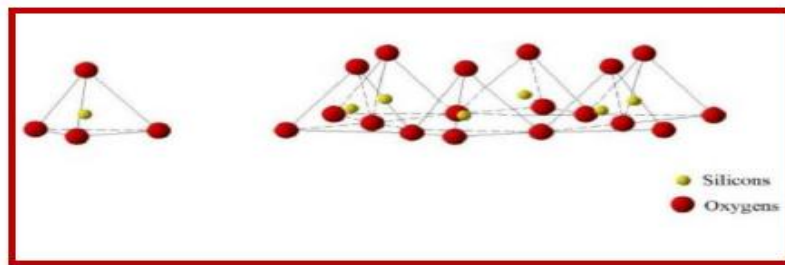


Figure II.2: Eléments structuraux : les tétraèdres.

II.1.2.2. La couche octaédrique :

La couche octaédrique dans la figure (II.2) est formée de cations Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupements hydroxyle OH^- . Ces octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs, et forment une couche plane. Le bilan des charges présentes dans le feuillet est de (+3) pour la cation Al^{3+} et (-1) pour le groupement hydroxyle, mais chaque OH^- est partagé avec trois cations, ce qui donne: $+3 + 6 \times (-1) / 3 = +1$. Pour atteindre l'électroneutralité, seulement deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un cation Al^{3+} ; on parle alors de couche di-octaédrique de gibbsite. Dans le cas du cation Mg^{2+} , lorsque tous les sites sont occupés, la couche est neutre;

c'est la structure tri-octaédrique de brucite. La couche octaédrique a une épaisseur de 5,05 Å [9].

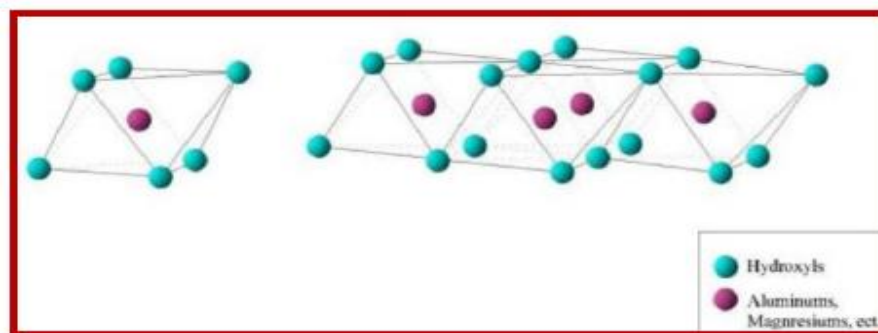


Figure II.3: Eléments structuraux : les octaèdres [59].

II.3. Utilisation des argiles

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications [10]. Outre la fabrication de matériaux de construction. Elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, le

domaine cosmétique ou la médecine. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour des déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié [11].

Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut, sont d'excellents matériaux pour les centres de stockage de déchets [12]

II.3.1. Propriétés chimiques des argiles les cationiques

- a) Surface spécifique
- b) Capacité d'échange cationique

II.3.1.1 Structure du kaolin (1/1, $d=7\text{\AA}$):

Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique (figure II.7). Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité. La kaolinite de couleur blanche neigeée, grasse au toucher, plastique.

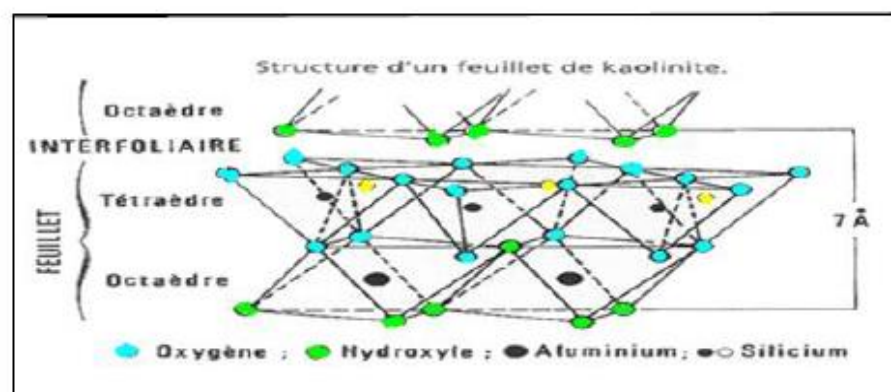


Figure II.4: Structure de la kaolinite [60]

Les applications industrielles du kaolin sont nombreuses [60], on peut citer par exemple :

- ✓ L'industrie papetière ;
- ✓ L'industrie céramique ;
- ✓ Domaine pharmaceutique ... etc.

II.3.2. Les argiles gonflent :

II.3.2.1. Les argiles gonflent cationiques :

Les argiles cationiques sont plus répandues dans la nature. D'un point de vue géologique, l'argile cationiques se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines. Comme matériaux, les argiles sont utilisées dans différents domaines industriels : dans la fabrication des matériaux de construction, dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique. La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimique et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales. Ce sont des matériaux lamellaires constitués par l'empilement de feuillets. Un feuillet est formé par l'association de couches tétraédriques (T) à base de tétraèdres SiO_4 et de couches octaédriques (AlO_6) (O). Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux :

1) Les minéraux fibreux qui des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.

2) Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(TOT- O)[13,14].

II.3.3. Classification des argiles cationique :

A. Minéraux argileux T:O ou 1:1:

Les feuillets élémentaires sont constitués d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, permis par une substitution d'atomes d'oxygène de la couche tétraédrique par des ions OH^- de la couche octaédrique. L'épaisseur du feuillet T/O est d'environ 7 Å.

Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes O^- présents sur la surface supérieure (couche de silice) et les atomes H^+ de la surface inférieure (couche d'alumine) développent entre eux une forte liaison hydrogène $\text{O}\dots\text{H}$. La structure cristallographique des minéraux argileux T/O, la kaolinite est l'élément le plus commun de cette famille est présentée par la figure (I.19)[15,16].

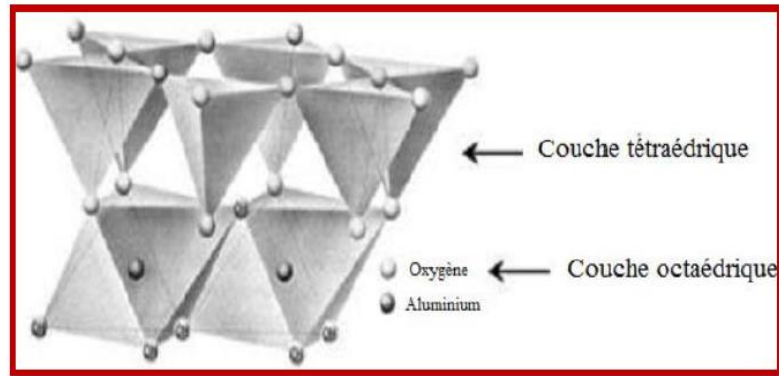


Figure II.5: Représentation cristallographique des minéraux argileux T:O (exemple de la kaolinite)[64].

B. Minéraux argileux T:O:T ou 2:1:

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite. L'illite se présente sous forme de feuillets de 10 Å à trois couches.

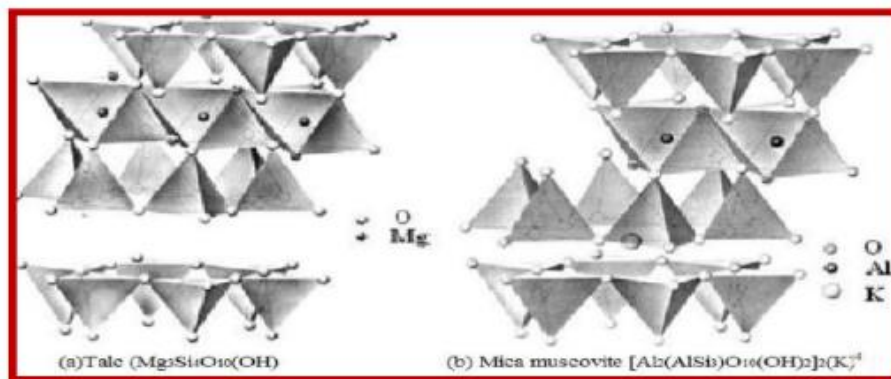


Figure II.6: Représentation de la structure du feuillet d'argile T/O/T [15].

C. Minéraux argileux T:O:T:O ou 2:1:1:

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensé par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium [17]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å, à ce type correspond le groupe de la chlorite [16].

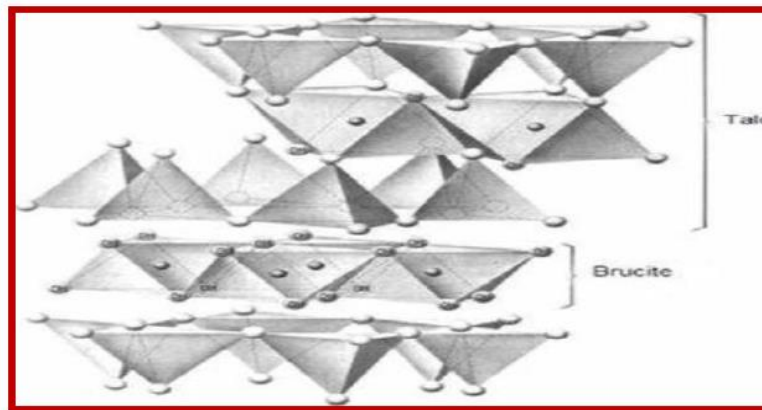


Figure II.7: Représentation de la structure du feuillet de chlorite[15].

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières, plastiques, etc.).

II.3.3.1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

✓ Les colorants azoïques:

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [13,14]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [14].

II.4. Les argiles anioniques ou les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires (HDL) font d'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants, etc. [20,21].

C'est pourquoi un effort de recherche se développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouveaux composés et de la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation. Ils sont l'objet de beaucoup d'études, et de nombreuses publications .

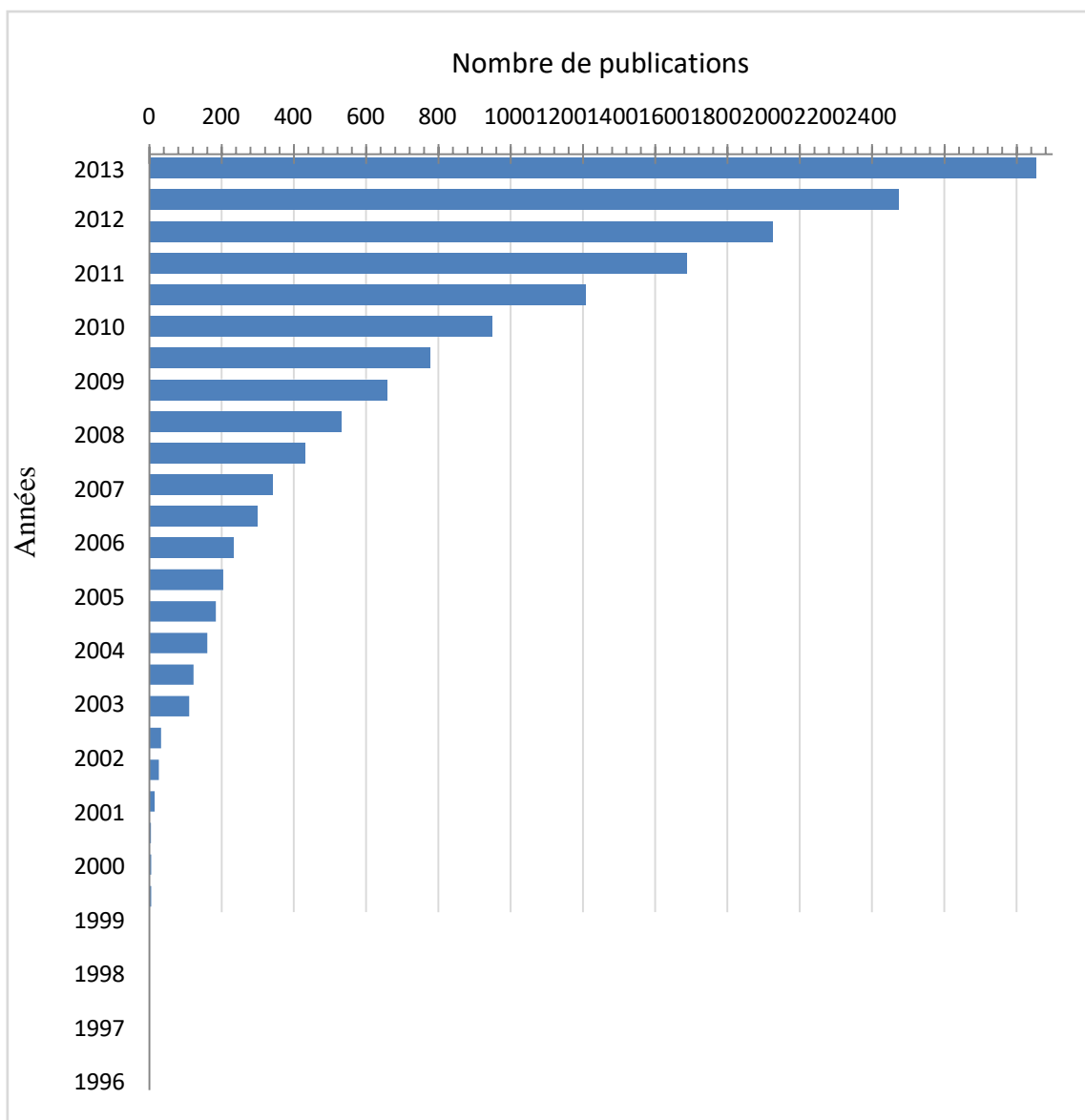


Figure II.8: Nombre de publications intitulées de mot-clé « layered double hydroxides » relevées par Scopus en décembre 2013.

Le terme hydroxydes doubles lamellaire (HDL) est utilisé pour désigner les hydroxydes lamellaires naturels avec deux types de cations métallique dans les couches principales et les domaines inter lamellaires qui contiennent l'espèce anionique. Cette famille large de composés est aussi connue sous le nom d'argiles anioniques, par comparaison avec les argiles cationiques plus habituelles dont les domaines inter lamellaires contiennent les espèces cationiques. Ils sont aussi désignés comme composés de type hydrotalcite par référence à un des polytypes de [Mg-Al]. l'hydrotalcite naturelle découverte en Suède en 1842 reste un composé référence pour les HDL[69].

La préparation des phases synthétiques des HDL par des méthodes de précipitation contrôlées de solution de sels métalliques par une base a débuté avec les travaux de Fietknecht (1933 et 1944). D'autres HDL naturels sont ensuite apparus connus comme minéraux (Allman 1968 et 1970) [22].

Depuis la fin des années soixante, un intérêt croissant est porté aux HDL pour trouver de nouvelles méthodes de synthèse, d'étudier les propriétés d'échange anionique, électrochimiques et magnétiques et de réaliser une caractérisation structurale de ces matériaux. Ces études ont fini par trouver des applications en catalyse hétérogène, pharmaceutiques,etc.

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse et caractéristiques structurales de ces matériaux, les plus connus étaient R. M. Taylor (1984), et Miyata (1973) [22].

II.4.1. Structure et propriétés des Hydroxydes Doubles Lamellaires

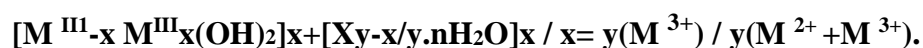
II.4.1.1. Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires

a/ Formule chimique et structure des (HDL)

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des minéraux peu abondants à l'état naturel. Leur structure est dérivée de celle de la brucite $Mg(OH)_2$. Les cations métalliques entourés de six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles forment des octaèdres $M(OH)_6$. Ces derniers s'assemblent par leurs arêtes de façon coplanaire et constituent alors un feuillet plan (Figure II-9).

Dans le cas des HDL, la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable du feuillet. Pour compenser cet excès de charge, des anions accompagnés de molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice [23].

D'une façon générale, les argiles anioniques présentent une formule chimique sous la forme [24]:



M^{II} , M^{III} : présentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques respectivement.

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

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

A^{n-} : représente, l'anion de compensation intercalé de valence $n-$ situé dans l'espace interfoliaire,



n: la charge d'anion.

m: le nombre de molécule d'eau avec $\mathbf{m=1-3/x}$ [25].

X: la fraction du cation trivalent dans la structure.

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}^{\text{III}} / (\mathbf{M}^{\text{II}} + \mathbf{M}^{\text{III}}) \text{ [24].}$$

Le rapport (R) varie généralement entre 1 et 5.

$$\mathbf{R} = \mathbf{M}^{\text{II}} / \mathbf{M}^{\text{III}}. \mathbf{X} = 1 / (1 + \mathbf{R}) \text{ [25].}$$

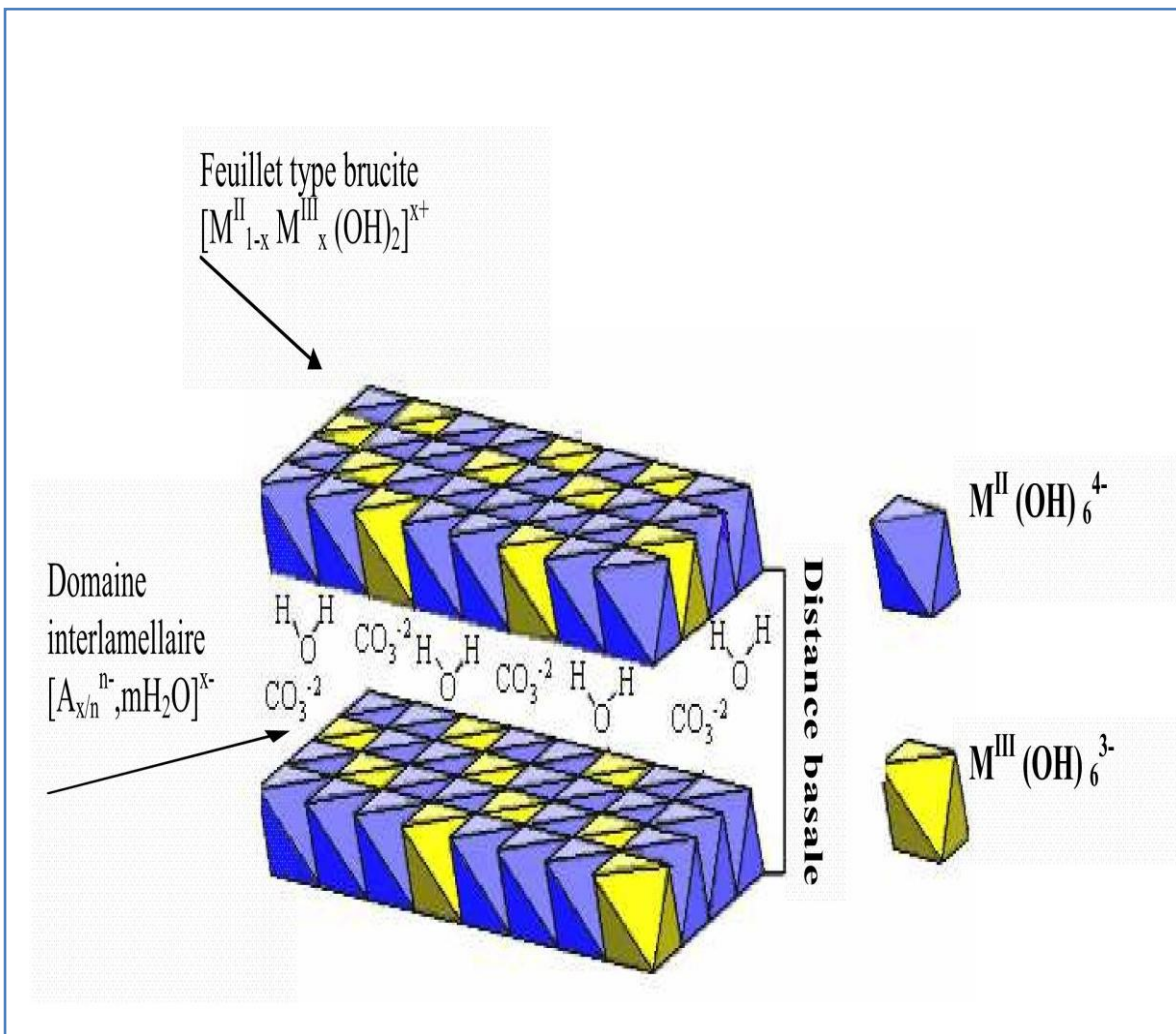


Figure II-9: représentation Schématique de la structure de HDL [26].

Il existe plusieurs formes naturelles (tableau I-1), de phases HDL mais celles-ci demeurent minoritaires par rapport au système argile cationique. Par contre, la famille des phases HDL est sans cesse enrichie par de nouvelles variétés synthétiques, soit par modification de la composition du feuillet, ou bien de la nature des espèces interlamellaires.

Tableau II-1: Principales argiles anioniques naturelles [26].

Nom	Composition chimique
Hydrotalcite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Manasseite	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sjögrenite	$[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
Pyoaurite	$[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
Parbertonite	$[\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Stichtite	$[\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Takovite	$[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Reevesite	$[\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Desautelsite	$[\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Coalingite	$[\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{OH})_{24}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Iowaite	$[\text{Mg}_{4.63}\text{Fe}_{1.32}(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_{1.22} \cdot 1.95\text{H}_2\text{O}$
Woodwardite	$[\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La littérature est aussi abondante concernant les différentes compositions des feuillets de type HDL. Toutefois, les principaux cations métalliques divalents et trivalents qu'on peut citer sont : Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} et Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , La^{3+} . Différentes combinaisons de cations divalents et trivalents sont indiquées dans le tableau I-3[27].

Tableau II-2 : Combinaisons possibles entre cations divalents et trivalents pour les feuillets de type HDL.

Cations trivalents	Cations divalents							
	Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	
Al	*	*	*	*	*	*	*	
Cr				*	*	*		
Fe	*	*	*				*	
Co			*	*				
Ni								
La				*				
Sc							*	

b/ L'espace interfeuille

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuille. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [28,29].

L'espace interfeuille 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 interfeuille [30]:
- Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ...
- Halocomplexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...
- Cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...
- Oxocomplexes : $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_4\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...
- Ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- Oxométallates : chromate, vanadate, molybdate...

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

- Anions organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou 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 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuille est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets.

II.4.1.2. Les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

Parmi les propriétés essentielles des hydroxydes doubles lamellaires HDL, qui permettent de définir ce type d'argile de façon plus complète :

a/ Surface spécifique

La surface spécifique des HDL est un paramètre très important, elle est égale 50-80 m² /g pour les hydrotraites non calcinés

Alors que cette valeur augmente considérablement pour les phases d'hydrotalcites calcinées.

b/ Capacité d'échange anionique (CEA)

Une des propriétés les plus intéressantes des hydroxydes doubles lamellaires est leur capacité d'échanges anioniques qui permet d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions : anions carbonate [31], nitrate [32], chlorure [33], anions organiques [34], complexes anioniques [35,36], oxo-anions [37], biomolécules [32].

Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles exprimée en (meq /100g), elle est comprise généralement entre 200 et 500 cmol / kg (2 à 5 meq /g), et varie en fonction de la valeur du rapport molaire x [38].

La capacité d'échange anionique (*CEA*,) dépend de la valeur de x et peut être définie dans le cas d'un anion monovalent par l'équation suivante :

$$C.E.A = \frac{x \cdot 10^5}{F.W} \quad (\text{meq}/100\text{g})$$

Où $F.W$ est la masse moléculaire et est calculé $F.W = (M_{MII} + 46) + (M_{MIII} + M_X - M_{MII}) x$. Ce paramètre est calculé en prenant en compte une occupation totale des sites cristallographiques inter lamellaires restants (2/3) par les molécules d'eau, soit 0.66 H₂O/Métal [39].

II.4.2. Méthodes de synthèse usuelles :

A. Méthode de coprécipitation à pH constant :

C'est la méthode sans doute la plus usuellement utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle s'est répandue après les développements apportés par Gastuche et al. (1667) et Miyata (1975). Elle est basée sur l'addition lente d'une solution des sels des métaux divalent et trivalents en proportions adéquates dans un réacteur contenant initialement de l'eau. Une solution alcaline, ajoutée dans le réacteur de façon à maintenir le pH à une valeur sélectionnée, conduit à la coprécipitation des sels métalliques. Le pH de coprécipitation est optimisé pour chaque système afin d'obtenir une coprécipitation quantitative des cations métalliques et le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique tout au long de la réaction. Des traitements complémentaires sont parfois utilisés pour améliorer la cristallisation : mûrissement à diverses températures, sous reflux, ou en conditions hydrothermales.

Les cations métalliques dans la phase HDL obtenue viennent évidemment de la solution des sels métalliques, mais l'origine des anions inter lamellaire doit être discutée. Si ces anions sont les contre anions des sels métalliques ils viennent de la même solution. Si la préparation est exécutée à très haut pH, l'anion inter lamellaire peut être l'hydroxyle qui vient de la solution alcaline. Quand la solution alcaline est une solution de carbonate de potassium, l'anion intercalé est le carbonate à cause de la haute sélectivité des HDL pour les carbonates. [40].

B. Echange anionique :

La liaison entre les anions et les feuillets étant faible, les anions interlamellaires peuvent être échangés. La forte capacité d'échange des HDL est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24h est appliqué à température ambiante ou en chauffant modérément [41].

C. Reconstruction :

Les HDLs ont la propriété de pouvoir " se régénérer " après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de " l'effet mémoire " des LDHs. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDLs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO₂, se recombinaient pour former une nouvelle Phase HDL. Tout le problème consiste à trouver de bonnes conditions de calcination.

Pour la phase Zn/Al-CO₃, préconise une calcination lente de 1°C/min jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée [40].

II.4.2.1. Domaine d'application des HDL :

Les LDHs, tels qu'ils ou après décomposition thermique, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles :

- catalyse hétérogène et catalyse homogène sur support : catalyse acide, catalyse basique.
- catalyse enzymatique.
- techniques d'échange et de séparation, notamment des isomères optiques.
- conception de membranes éventuellement sélectives pour filtration et perméation.
- piégeage et restitution contrôlée pour des applications liées à l'agriculture, la pharmacie et l'environnement.
- conception de matériaux et dépôts électro-actifs, d'électrodes et de dispositifs électroniques.[41].

II.4.2.2 Les propriétés physico –chimiques des argiles :

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivantes :

- Elles sont fragiles, elles cassent et se raient facilement.
- Elles sont colorées, leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- Elles sont transformables, on peut les cuire pour obtenir des céramiques.
- Elles sont miscibles à l'eau, elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte.
- Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbantes.
- Les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé. Elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide. Elles ont donc des vertus nettoyantes qui leur permettent d'absorber les impuretés ou d'éliminer les mauvaises odeurs. Les argiles à structure en feuillets ont un pouvoir adsorbant élevé (ce qui ne les dispense pas dans certains cas d'un pouvoir absorbant efficace). Elles ont un intérêt important pour traiter les problèmes intestinaux. Grâce à

ce pouvoir d'adsorption, elles désintoxiquent Captant les virus, les eubactéries et les pesticides et autres molécules indésirables.

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. [42].

II.5. Structure des argiles organophiles

L'intercalation des anions tensioactifs dans l'espace interfoliaire est le sujet de beaucoup de recherches actuelles. L'arrangement des chaînes alkyles au cours de la modification peuvent adapter différentes configurations dans l'espace interfoliaire. Le type d'arrangement obtenu dans cet espace et dépend essentiellement de la concentration initiale du tensioactif par rapport à la capacité d'échange anionique de l'HDL. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange anionique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées par des interactions chaîne/ chaîne de type de Van der Waals est suivant des lois d'adsorption classiques.

II.6 Définition Les tensioactifs :

Les tensioactifs (que l'on appelle aussi agents de surface, le terme anglais étant surfactants) sont des substances solubles dans l'eau et ayant des propriétés spécifiques : détergente, mouillante, et solubilisant, etc...., grâce à leur structure.

Ces molécules présentent au moins deux parties d'affinité différente, l'une est hydrophile (Affinité pour l'eau) et l'autre lipophile (affinité pour les graisses); de telles substances sont dites amphiphiles [45].

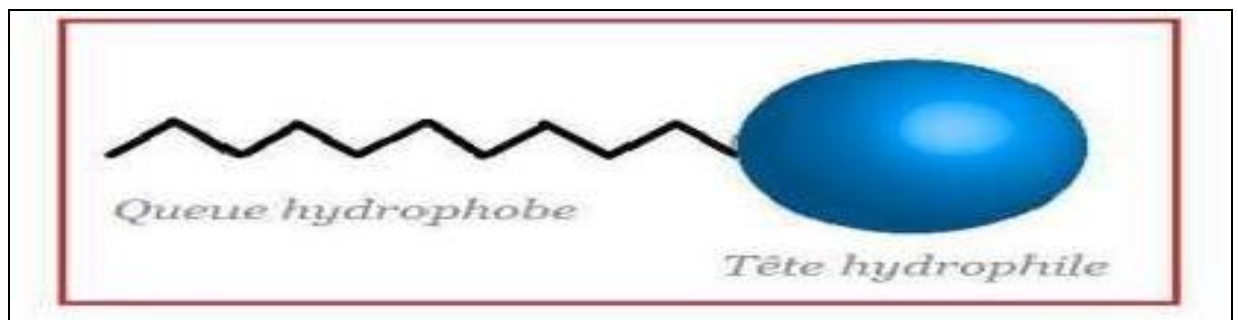


Figure II-10: Schéma simplifié d'un tensioactif

II.7-Classification des tensioactifs :

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur tête polaire en quatre grandes familles [46] :

II.7.1- Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques dont la tête polaire est chargée négativement, ils possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels. Ces composés sont les plus utilisés à l'échelle industrielle, on les retrouve principalement dans les produits cosmétiques comme le savon, les shampooings et les gels de douche, ils ont un fort pouvoir moussant et émulsionnant, mais leur efficacité diminue en eau dure.

II.7.2- Les tensioactifs cationiques :

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement [47]. Les plus répandus sont les dérivés d'amines quaternaires aliphatiques.

D'un point de vue industriel, leur fabrication se fait à partir d'un acide gras sur lequel on opère des transformations pour obtenir un ammonium en passant par un amide et un nitrile.

De nombreuses réactions chimiques étant nécessaires pour obtenir cette famille de tensioactifs, leur coût de fabrication est nettement plus élevé.

II.7.3- Les tensioactifs non ioniques :

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse [46] leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile

II.7.4- Les tensioactifs amphotères :

Connus aussi sous le nom de tensioactifs zwitterioniques, ils possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés.

II.8-Interaction Argile - Tensioactif

Ces dernières années plusieurs travaux ont été publiés pour étudier l'interaction Argile/Tensioactif, nous avons cités quelques-unes :

Newma and Jones (1998) ont étudié une large gamme de tensioactifs anioniques aliphatiques comme les sulfonates, les phosphonates et les carboxylates. L'intercalation de carboxylates à longue chaîne rend l'inter couche LDH hydrophobe car les chaînes hydrocarbonées non polaires rempliront alors l'espace inter couche. Plusieurs auteurs ont étudié l'intercalation des tensioactifs de différentes tailles, ils ont trouvé que les chaînes hydrocarbonées sont emballées soit en monocouche (parallèle, inclinée ou perpendiculaire à la couche de type brucite), soit en bicouche (inclinée, partiellement chevauchée ou perpendiculaire), où l'épaisseur de l'inter couche

dépend principalement de la longueur et chevauchement de la queue d'hydrocarbure, comme indiqué schématiquement sur la figure II.10 [48]

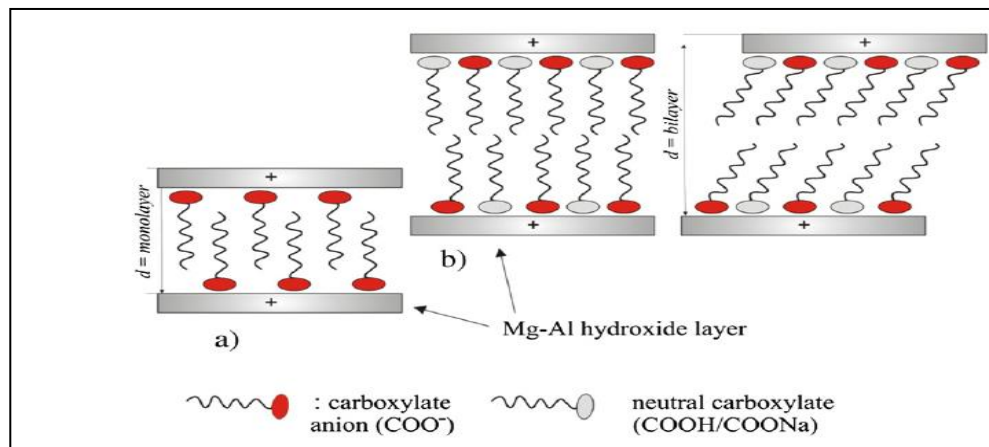


Figure II.11: Structure idéalisée de tensioactif intercalés entre les feuillets d'un LDH d'après : (a) par une monocouche et (b) une bicouche. (Gerds et al., 2012).

-You et al. (2002b) ont étudié l'adsorption de SDBS sur divers HDLs non calcinés (Mg/Al=2, 3, 4, 5 et Zn/Al=3) et calcinée (Mg/Al=3). Ces matériaux ont été caractérisés par différentes techniques. En examinant les diffractogrammes des HDLs, les auteurs ont trouvé que l'espace interfeuille des phases augmente de 7,91 Å à 8,09 Å si le rapport Mg/Al varie de 2 jusqu'à 5. Les mesures d'adsorption montrent que les différentes isothermes sont de type-L et les quantités adsorbées sont diminuées avec l'augmentation du rapport Mg/Al. [49]

-Sheng et al.(2003) [50]ont étudiées l'intercalation de l'alginate de sodium dans HDL (SA @ LDH) par la méthode de reconstruction. Par titrage en intercalant de l'alginate de sodium (SA) dans l'intercalaire. Ce matériau est ajouté comme une charge avec des différents portions au propylène (PP) afin d'améliorer les propriétés de retardation de feu. La caractérisation de ces matériaux par DRX, FT-IR, MEB et TG-DTG.ces techniques ont indiqué que la masse de monomère GM de SA a été intercalée avec succès dans les couches intermédiaires de SA @ LDHS et que la SA @ LDHS a montré une stabilité thermique. De plus, les résultats de caractérisation des composés PP / SA @ LDH ont révélé que SA @ LDH était plus efficace que HDL-Calciné pour améliorer l'inhibition de la flamme et la stabilité thermique de la matrice PP.

-Marcio et al. (2004), ont travaillé sur l'adsorption du SDBS sur $Mg - Al - CO_3$, ils ont testé l'effet de la température, l'effet du pH et l'effet de la force ionique. Ils ont constaté que pour des concentrations d'équilibre supérieur à la concentration micellaire critique (CMC), l'adsorption est meilleure à des faibles températures et à des valeurs élevées de pH. Par contre la force ionique n'a aucune influence sur le processus d'adsorption. [51]

- *Bourraada et al. (2008)* ont étudié l'intercalation de SDS et SDBS dans la phase Mg-Al-CO₃ par la méthode de reconstruction. En examinant les spectres DRX des argiles modifiées, les auteurs ont constaté que l'intercalation de SDS et SDBS provoque un déplacement de la distance basal d_{003} de 7.53 Å à 26.24 Å et 29.47 Å respectivement pour les deux organophiles. Ensuite, les auteurs ont testé l'adsorption du colorant cationique (safranine) par les deux nouveaux matériaux. Ils ont conclu que ces adsorbants sont prometteurs pour éliminer et récupérer des colorants. [52]

- *Selina et al. (2016)* ont étudiés la synthèse des hydrotalcites de type magnésium et d'aluminium (désignées par MgAl-CO₃) avec différents rapports molaire (2,3 et 4). Les HDLs ont été préparés par la méthode de coprécipitation dans des conditions de sursaturation faibles, puis traitées avec du dodécylsulfate de sodium (SDS) et de dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) pour produire les nano composites organo-hydrotalcites de dodécylsulfate-hydrotalcites (DS-HT) et dodécylbenzènesulfonate-hydrotalcites (DBS-HT) par calcination-reconstruction. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge ont montré que les tensioactifs ont été intercalés avec succès dans l'espace interfoliaire de l'hydrotalcite. Les spectres DRX révélant que l'espèce pouvait prendre des configurations variables dans de la galerie inter couche de ces matériaux. Affichant les orientations monocouches et bicouche. Les organo-HDL ont été testés pour l'adsorption des composés phénoliques à partir d'une solution aqueuse. Les résultats ont montré que le processus d'adsorption peut être décrit par une cinétique de pseudo-second ordre, alors que la capacité d'absorption du 2-chlorophénol dépend du rapport Mg/Al. [53]

Bibliographie chapitre II

- [1] L. Amirouche. (2011) Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de Magister. Tizi-Ouzou.
- [2]. M.Harrat. (2007) Contribution à l'amélioration du procédé de Fabrication de la céramique. Etude sur site : unité Mergheb céramique de Touggourt. Mémoire de magister. Ouargla.
- [3] Z. Belmri, (2008) Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de Kaolin DD et KT2. Mémoire magister, Constantine.
- [4] M.R. Boudchicha. (2005) Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-Dolomite. Thèse de Doctorat. Batna.
- [5] N. Bouzidi. (2012) Influence des impuretés des Kaolin sur les propriétés des produits de cuisson. Thèse de Doctorat. Bejaia.
- [6] E. Errais. (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption des colorants anioniques. Thèse de doctorat. Strasbourg
- [7] El Ouahabi, M. Valorisation industrielle et artisanale des argiles du Maroc- thèse dedoctorat- université de liège- 2013- p 06,07
- [8] Comparon, L. Etude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés- thèse de doctorat- institut de physique du globe de paris brgm-2005- p 17.18.
- [9] Errais, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques- thèse de doctorat- université de Strasbourg- 2011- p38.
- [10] G.Besson, A.Decarreau , A.Manceau, J.Sanz, H.Suquet.: Organisation interne du feuillet, I : Connaissance du feuillet : Matériaux argileux : structure, propriétés et application, Ouvrage collectif sous la direction de A. Decarreau, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, p 5- 25 ; (1990).
- [11] K.S .Sing and Gregg J. Adsorption, surface area and porosity. Edition Academy Press, New York. (1982).
- [12] Charradi, K. Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques: Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires- thèse doctorat- l'université 7 novembre de Carthage et de l'université de Grenoble- 2010- p5.10.
- [13] Mostarih, R. Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique- thèse doctorat- université blaise pascal- 2006- p12 . 13 .23.

- [14] Bouzidi, F. Elaboration et caractérisation de formulations à base de polypropylène et de silicates lamellaires- mémoire magister- université Ferhat Abbas- Sétif- 2011- p 06.
- [15] Lameche, L. Synthèse de nanoparticules de pb02: corrélation entre la taille des grains et l'activité électrochimique- thèse doctorat- université Ferhat Abbas- Sétif- 2013- p 06 .07.
- [16] Choufa, N. Epuration des eaux usées: l' élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux- mémoire de magister- université Mohammed Chérif Messaadia souk Ahras- 2013- p 03.05.
- [17] Y.W. you, H. Zhao, G. F. Vance; Adsorption of dicamba (3, 6- dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide; Applied Clay Science 21 (2002) 217- 226.
- [18] H.S. Panda, R. Srivastava, D. Bahadur; stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites. Effect of metal ion concentrations on morphology; Materials Research Bulletin 43 (2007) 1448- 1455.
- [19] JM. Hedyatullah, « Les colorants synthétiques ». 4ème trimestre, 1ère édition, 1976. 19
- [20] R. Mostarih, thèse de doctorat, « Élaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique », université BLAISE PASCAL, (2006).
- [21] F. Kefif, thèse de Magistère, « synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application dans la sorption de colorant », USTO MB 2010.
- [22] M.M Bouhent; Synthèse et Modification des LDH (Layered Double Hydroxides) : Application à la rétention de polluants ; thèse doctorat, USTO MB 2011.
- [23] F- Cavani, F-Trifiro, A-Vaccari, Hydrotalcite –type anionique clays: Préparation, proprieties and applications.Today 11 (1991) 173- 301.
- [24] H-Zhu: Adsorption of metal cations by anions clay hydrotalcite. Wars with town send. Individual Inquiry (2001).
- [25] ZAIBET.W; Etudes cinétiques et thermodynamiques de l'intercalation des agents pharmaceutiques par les hydroxydes doubles lamellaires ; thèse de Magister, Université FERHAT ABBAS-Setif 2009.
- [26] J.INACIO; Adsorption par les argiles anioniques [Mg-Al] et [Zn-Al] de molécules et macromolécules organiques intervenant dans l'environnement; thèse de doctorat, université BLAISE PASCALE.
- [27] R.SEGNI; Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite $[Ca_2M(OH)_6]^{+} [X_{n1/n}. xH_2O]^{-}$ avec M = Al, Fe et Sc et X = SO₄, CrO₄, V₂O₇ et SiO₃ ; thèse de doctorat, université BLAISE PASCALE 2005.

- [28] S.A. Solin, D. R. Hiness, G.T.Seidler and M. M. J. Treacy, *J.Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 1043.
- [29] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legroui, M. Chaouch, A.Barroug, A. De Roy and J. P. Besse. *Mat. Res. Bull.*, 33 (1998) 1835.
- [30] V. Rives and M. A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.*,181 (1999) 61.
- [31] A. Violante, M. Pucci, V. Cozzolino, J. Zhu, M. Pigna, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333, (2009), 63–70.
- [32] H.Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa,Y. Mawatari, M. Tabata, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, (2006), 648–654.
- [33] J. W. Boclair, P. S. Braterman, *Chem. Mater.*, 11, (1999), 298-302.
- [34] V. Prévot, C. Forano, J. P. Besse, *Applied Clay Science*, 18, (2001), 3-15.
- [35] P. Beaudot, M.E. De Roy, J. P. Besse, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, (2004), 2691-2698.
- [36] A. Tsyganok, A. Sayari, *Journal of solid State Chemistry*, 179, (2006), 1830-1841.
- [37] S.V. Prasanna, P. Vishnu Kamath, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, (2009), 439–445.
- [38] S.AMAMRA ; Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules ; thèse de Magister, Université FERHAT ABBAS-Setif 2009.
- [39] Stéphanie Vial ; Immobilisation d'Enzymes dans des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Réalisation de Biocapteurs pour la détection de polluants organiques, thèse de doctorat, Université BLAISE PASCAL 2005.
- [40] F. Thévenot. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 1994.
- [41] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, and R. Vivani. "New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds - characterisation and properties of the obtained materials". *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, pages 1439–1446.
- [42] S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, 1975, 31(23), 369.
- [43] F.Leroux, M.Adachi-Pagano, M.Intissar, S.Chauvére, C.Forano, J.P.Besse, *J.Materials Chemistry*, 11, 2001, 105-112, 2001.
- [44] B.R. Venugopal, C. Shivakumara, and M. Rajamathi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 294, 234–239.
- [45] B.R. Venugopal, C. Shivakumara, and M. Rajamathi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 294, 234–239.
- [46] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, *Inst. Stat. Rev* 56(1988) 99-115.

- [47] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod paris 1999.
- [44] A.S. Souza, W. N.L. dos Santosa, S. L.C. Ferreira. Application of Box-Behnken design in the optimization of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005)
- [49] You Y W., Zhao H T., & Vance G F.(2002). Surfactant –enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxydes. *Coll. Surf.A205*. pp.161-172 737-742.
- [50] Sheng et al .(2003) Fabrication of green alginate-based and layered double hydroxides flame retardant for enhancing the fire retardancy properties of polypropylene.
- [51] Marcio J D R.,Fabiano S., Jairo T., Joao B V. (2004), Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides. *J.Phys.Chem.Sol.*65, pp.487-492.
- [52] BOURAADA M., LAFJAH M., OUALI M. S., de MENORVAL L. C.,(2008). Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. *Journal of Hazardous Materials* 153,pp 911–918.
- [53] Selina IO.Iam.J.SH (2016) Synthesis and characterisation of surfactant enhanced Mg–Al hydrotalcite-like compounds as potential 2-chlorophenol scavengers

Conclusion

Conclusion générale

Conclusion générale

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. Le danger des colorants réside dans leur accumulation dont résultent des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé de l'homme. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'utilisation de l'argile dans les processus industriels et particulièrement dans le traitement des eaux industrielles s'inscrirait dans un cadre de développement durable, par l'aspect environnemental et sociétal; mais il faut aussi tenir compte de l'aspect économique et de ce fait, chercher à utiliser une argile avec de meilleures propriétés adsorbantes avec un coût réduit. Le présent travail a pour objectif principal de l'application des hydrotalcites (*HDLs*) modifiées dans le but d'éliminer le colorant présents dans les eaux résiduaires . Cette étude présente une étude bibliographique sur la pollution en générale, les procédés de traitement et en particulier la technique d'adsorption par les argile anionique. cette technique est simple et fiable . En fin, nous donnons les différents travaux de recherche sur les argiles modifiées. Ce travail présente une partie pratique qui n'est pas complétez à cause de protocole de sécurité national pour la protection de la virus covid19. Il est à noter que cette étude doit être suivie et approfondie par d'autres travaux concernant la modification de l'HDL.

Résumé :

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie chimique et pharmaceutique pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants engendrent la pollution des eaux aux conséquences néfastes. Pour éliminer ce type de pollution, de nombreuses techniques ont été introduites tel que l'adsorption sur les argiles anioniques synthétiques, qui ont une grande capacité pour l'éliminer. Dans cette étude nous présentons une étude bibliographique sur la pollution en générale, les procédés de traitement et en particulier la technique d'adsorption par les argiles anioniques. Cette technique est simple et fiable. En fin, nous donnons les différents travaux de recherche sur les argiles modifiées.

Mots-clés : colorants ; pollution ; adsorption ; argiles modifiées ; industrie.

Abstract :

Dyes are widely used in the chemical and pharmaceutical industry for their chemical stability and ease of synthesis and for their variety of colors. However, these dyes cause the pollution of water to this spills. To eliminate this type of pollution, many techniques have been introduced such as adsorption on synthetic anionic clays, which have a great capacity to eliminate it. In this study we present a bibliographic study on pollution in general, treatment processes and in particular the adsorption technique by anionic clay. this technique is simple and reliable. At the end, we give the various research works on modified clays.

Keywords : dyes; pollution; adsorption; organophilic ionic clay; industry.

ملخص :

تستخدم الأصباغ على نطاق واسع في الصناعة الكيميائية والصيدلانية لاستقرارها الكيميائي وسهولة تركيبها وتنوع ألوانها. إلا أن هذه الأصباغ تتسبب في تلوث المياه. للقضاء على هذا النوع من التلوث، تم إدخال العديد من التقنيات مثل الامتزاز على الطين الاصطناعي الأنيوني، والذي له قدرة كبيرة على القضاء عليه. نقدم في هذه الدراسة دراسة ببيوغرافية عن التلوث بشكل عام، وعمليات المعالجة وخاصة تقنية الامتزاز بالطين الأنيوني. هذه التقنية بسيطة وموثوقة. أخيراً، نعطي الأعمال البحثية المختلفة على الطين

المعدل

الكلمات المفتاحية: التلوث؛ الامتزاز؛ الطين الأيوني العضوي؛ صناعة؛ الأصباغ.