



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE 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:

Tir Mabrouka & Kadri Samah

THEME

**Elimination du colorant (Méthyl orange)
Par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)**

Soutenu le 05 /06/2018

Devant le Jury:

Mr Barani Djamel

Président

Université d'El Oued.

Md Lammi Nasima

Examineur

Université d'El Oued.

Mr Rouahna Nour Eddine

Rapporteur

Université d'El Oued

2017/2018

Remerciements

En premier lieu, nous remercions Dieu qui nous a procuré ce succès.

*Nous tenons tout particulièrement à remercier notre Mr. ROUAHNA
NOUREDDINE pour son encadrement.*

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs

BARNNI DJAMEL Et Md LAMMI NASSIMA

*Un grand merci à l'équipe de spécialiste dans les analyses
Laboratoire universitaire chimique
pour leur accueil et leur sympathie qui a aidé à développer un
environnement de travail.*

*Nous exprimons également gratitude à tous les professeurs et
enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier
cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.*

*Sans omettre bien sur de remercier profondément tous ceux qui ont
contribué de près ou de loin à réalisation du présent travail. Et enfin,
que nos chers parents et familles, et bien avant tout, trouvent ici
l'expression de nos remerciements les plus sincères et les plus
profonds en reconnaissance de leurs sacrifices, aides, soutien et
encouragement afin de nous assurer cette formation
d'ingénieur dans les meilleures conditions.*

Et remerciement tout le groupe travaux Aissaoui Net

Samah et mabrouka

Liste d'abréviation:

Abréviation de chapitre I

S :Sigmoïde
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

Abréviation de chapitre II

DRX :La diffraction par Rayons X
IRTF :La Spectroscopie Infrarouge à transformer 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 plants diffractant.

Abréviation de chapitre III

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 (mole^2/j^2)

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)

ΔG : Energie libre

ΔH° : Enthalpie libre

ΔS° : Entropie libre

Sommaire

Titre	Page
Remerciements	
Résumé	
Liste d'abréviation	
Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Introduction générale	
Chapitre I: Étude bibliographique	
I.1. PartieA: Généralités sur le polluant	04
I.1.1. Introduction	04
I.1.2. Définition de la pollution	04
I.1.2.1. Les sources de la pollution	04
I.1.2.2. Les trois principales sources de pollution	04
I.1.3. Généralités sur des colorants	05
I.1.3.1. Historique des colorants	05
I.1.3.2. Définition des colorants	05
I.1.3.3. Classification des colorants	06
I.1.3.3.1. Classification chimique	06
I.1.3.3.2. Classification tinctoriale	11
I.1.3.4. Application des Colorants	14
I.1.4. <i>Généralités sur Méthyle orange</i>	15
I.1.4.1. Définition du Méthyle orange	15
I.1.4.2. caractéristiques physiques et chimiques	15
I.1.4.3. La Structure du Méthyle orange	16
I.2. Partie B: Généralités sur les argiles	16
I.2.1. Généralités et définition des argiles	16
I.2.2. Structure des matériaux argiles	17
I.2.2.1. La couche tétraédrique	17
I.2.2.2. La couche octaédrique	18
I.2.3. Les argiles non gonflent (Kaolin)	19
I.2.3.1. définition et description structurale de Kaolin	19
I.2.3.2. Les principaux usages industriels du kaolin	20
I.2.4. Les argiles gonflent	21
I.2.4.1. Les argiles gonflent cationiques	21
I.2.4.1.1. Classification des argiles cationique	21
I.2.4.1.2. Propriétés des argiles cationiques	23

I.2.4.2. Les argiles anioniques	25
I.2.4.2.1. Description structural	25
I.2.4.2.2. Méthodes de synthèse usuelles	28
I.2.4.2.3. Propriétés. des argiles anionique	29
I.2.4.2.4. Domaine d'application des HDL	31
I.2.4.2.5. Les propriétés physico – chimiques des argiles	31
Références bibliographiques du chapitre I	33

Chapitre II: Synthèse et Caractérisations des HDLs

II. Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires	40
II.1. Préparation d'argile anionique	40
II.2. La diffraction des rayons X	42
II.2.1. Principe	42
II.2.2. Résultats et discussions	43
II.3. La spectrométrie infrarouge (IR)	45
II.3.1. Principe	45
II.3.2. Résultat et discussion	45
Références bibliographiques du chapitre II	47

Chapitre III: Etude d'élimination du Méthyle orange par adsorption sur les hydroxyde doubles lamellaires (HDLS)

III. Etude d'élimination du Méthyle orange par adsorption sur les hydroxyde doubles lamellaires (HDLS)	51
III.1. Protocole et conditions expérimentale	51
III.1.1. Préparation des solutions	51
III.1.2. Les courbes d'étalonnages	51
III.1.3. Spectroscopie UV-visible	52
III.1.3.1. la loi de BEER-LAMBERT	52
III.1.4. Cinétique d'adsorption	53
III.1.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	53
a) Modèle réversible de pseudo premier ordre	53
b) Modèle réversible de pseudo-seconde ordre	53
c) Modèle d'Elovich	54
III.1.4.2. Détermination du point zéro charge	54
III.1.4.3. Effet de pH	56
III.1.4.4. Effet de la masse	57
III.1.4.5. Isothermes d'adsorption	57
III.1.4.5.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	57
a) Modèle de Langmuir	57
b) Modèle de Freundlich	58

c) Modèle de Dubinin-Kaganer - Radushkevich (DKR	58
III.1.4.6. Effet de la température	59
III.2. Résultat et discussion	60
III.2.1. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	60
III.2.1.1: Modélisation de la cinétique d'adsorption	60
III.2.2 Effet de masse	62
III.2.3: isotherme d'adsorption	63
III.2.3.1: Effet de concentration initial	63
III.2.3.2: modélisation des isothermes	64
III.2.4: Effet de température	67
III.2.4.1. Etudes thermodynamiques	68
Références bibliographiques du chapitre III	70
Conclusion générale	73
Annexes	

Liste de figure

Titre	Page
Chapitre I: Étude bibliographique	
Figure I. 1: Structure des colorants azoïques.	07
Figure I. 2: Structure des colorants triphénylméthanes.	08
Figure I. 3: Structure des colorants indigoïdes.	08
Figure I. 4: Structure des colorants xanthènes.	09
Figure I. 5: Structure des colorants anthraquinoniques.	09
Figure I.6: Structure des colorants phtalocyanines.	10
Figure I.7: Structure des colorants nitrés et nitrosés.	10
Figure I. 8: Structure des colorants développés ou azoïques insolubles.	12
Figure I. 9: Structure des colorants de cuve.	12
Figure I. 10: Structure des colorants directs.	13
Figure I. 11: Structure des colorants à mordants.	14
Figure I.12: La Structure de Méthyle orange.	16
Figure I.13: Eléments structuraux: les tétraèdres.	18
Figure I.14: Eléments structuraux: les octaèdres.	18
Figure I.15: Structure d'une cristallite de kaolinite et d'un grain de kaolinite.	19
Figure I.16: Représentation cristallographique des minéraux argileux T:O (exemple de la kaolinite).	22
Figure I.17: Représentation de la structure du feuillet d'argile T/O/T.	22
Figure I.18: Représentation de la structure du feuillet de chlorite.	23
Figure I.19: Présentation générale des HDLs.	26
Chapitre II: synthèse et caractérisation des HDLs	
Figure II-1 : Schéma montrant les étapes de la synthèse de la phase Zn-Al non-cal.	41
Figure II.2: diagrammes de diffraction des rayon X du phase HDLs de type Zn-Al- non-cal.	44
Figure II.3: spectre d'infrarouge du phase HDLs de type Zn-Al- non-cal.	46
Chapitre III: étude d'élimination du Méthyle orange sue HDLs	
Figure III.1: détermination du point isoélectrique du Zn-Al-non cal.	55
Figure III.2: graphes de l'effet du pH par l'adsorption du méthyle orange sur Zn-Al-non cal.	56
Figure III.3: Cinétique d'adsorption le méthyle orange sur Zn-Al- non cal.	60
Figure III.4: modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur. Zn-Al- non cal.: (a)Modèle premier ordre (b) Modèle deuxième ordre (c) Modèle d'Elovich	61
FigureIII.5: Effet de la dose d'adsorbant sur du méthyle orange par adsorption du Zn-Al non cal	63
Figure III.6: L'effet de concentration initial du méthyle orange sur Zn-Al-non cal	64
Figure III.7: transformés linéaires du modélisations des isothermes pour Zn-Al-non cal. (A) le modèle de Langmuir (B) le modèle de Freundlich (C) le modèle de DKR.	65
Figure III.8: paramètres d'équilibre (facteur de séparation adimensionnel) R_L	66
Figure III.9: effet de la température sur l'adsorption du méthyle orange Zn-Al- non cal.	67
Figure III-10: linéarisation de $\ln(k_d) = f(1/T)$ pour d' Zn-Al-non cal.	68

Liste de tableau

Page	Titre
Chapitre I: Etude bibliographique	
Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	06
Tableau I.2: caractéristiques physiques et chimiques de Méthyl orange.	15
Tableau I.3: Utilisations industrielles du kaolin.	20
Tableau I.4: Propriétés d'échange anionique des HDL.	30
Chapitre II: synthèse et caractérisation des HDLs	
Tableau II.1: distances interlamellaire d_{hkl} du type Zn-Al-CO ₃ .	43
Chapitre III: étude d'élimination du Méthyle orange sur HDLs	
Tableau III.4: les paramètres cinétique d'adsorption du méthyle orange par Zn-Al-non cal	62
Tableau III.7: les différentes paramètres des trois modèles.	65
Tableau III.8: paramètres d'équilibre R_L .	67
Tableau III-10: Le valeur de paramètre thermodynamique K_d .	68
Tableau III-11: Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° :	69

Introduction Générale :

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

La pollution des eaux continentales (rivières, lacs, nappes phréatique) et des sols peut être due à diverses causes. Les sources de ces pollutions sont très diverses. Il peut s'agir de rejets ponctuels des stations d'épuration ou des industries (acides, phénols, cyanures, détergents, des colorants, hydrocarbures), de rejets diffus de polluants dus à l'agriculture intensive (engrais, biocides, produits phyto-sanitaires), de décharges sauvages, etc. Les pollutions les plus importantes des sols et des eaux sont souvent des conséquences directes et locales des activités

La présence des colorants dans l'eau sont nocif même à des faibles dose. L'augmentation de sa concentration causes de l'eutrophisation, c'est-à-dire la modification et la dégradation d'un milieu aquatique. Les colorants présents dans les eaux usées proviennent en grande partie de l'activité industrielle (industrie textiles, cosmétiques, alimentations....etc), des eaux usées et domestiques (lessives).

La diversité de ces produits et le niveau de concentration atteint dans les dernières années exige des méthodes d'élimination efficaces qui garantissent en bout de chaîne de traitement des concentrations résiduelles satisfaites aux normes de potabilité.

Il existe plusieurs procédés conventionnels pour l'élimination des colorants à partir des eaux contaminées tel que les traitements biologique, les procédés physico-chimique et par adsorption sur les matériaux argileux.

L'hydrotalcite appelés aussi HDLs ont fait l'objet de nombreuses recherches pour différentes applications notamment comme des échangeurs d'ions, des adsorbants ou des catalyseurs, en raison de leurs propriétés d'échanges anioniques (capacités d'échanges élevées) dues à leurs propriétés d'intercalation. Ces matériaux sont largement utilisés comme adsorbants. Ils sont très efficaces pour l'adsorption et l'intercalation des anions minérales (SeO_4^{2-}) et des ions organiques tel que: trichlorophénol), les colorants, les pesticides ...etc.

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de l'adsorption du colorant (méthyle orange) contenue dans les solutions aqueuses par l'hydrotalcite de type Zn-Al-non cal.

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

Dans le deuxième chapitre, nous avons synthétisée l'hydroxyde double lamellaire par la méthode de coprécipitation, et également les différentes techniques de caractérisation (DRX, IRTF).

Dans le troisième chapitre, nous avons examiné les propriétés adsorbants de l'HDLs vis-à-vis l'élimination des colorants(méthyle orange) et de tester les différents modèles qui représentent les résultats expérimentales. Enfin, on termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Étude bibliographique

I.1. Partie A: Généralités sur le polluant:**I.1.1. Introduction:**

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

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[1].

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 [2].

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 [3].

I.1.3. Généralités sur des colorants:**I.1.3.1. Historique des colorants:**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont fait l'objet de plusieurs travaux liés à notre vie journalière à savoir la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo[4].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels[5,7]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991[6,8]. (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur textile en Tunisie s'élève à 2 646 t/an; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m³/jour et celui du lavage du jean, 10 029 m³/jour. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [7,9] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre.

I.1.3.2. Définition des colorants:

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés

chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [10,11].

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 chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes[12].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [12].

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

I.1.3.3.Classification des colorants:

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

I.1.3.3.1.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].

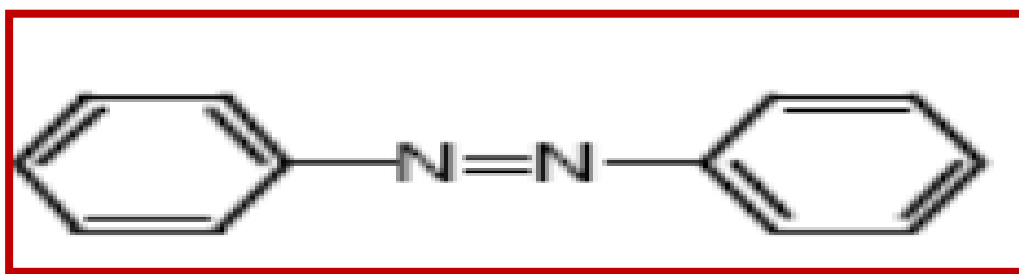
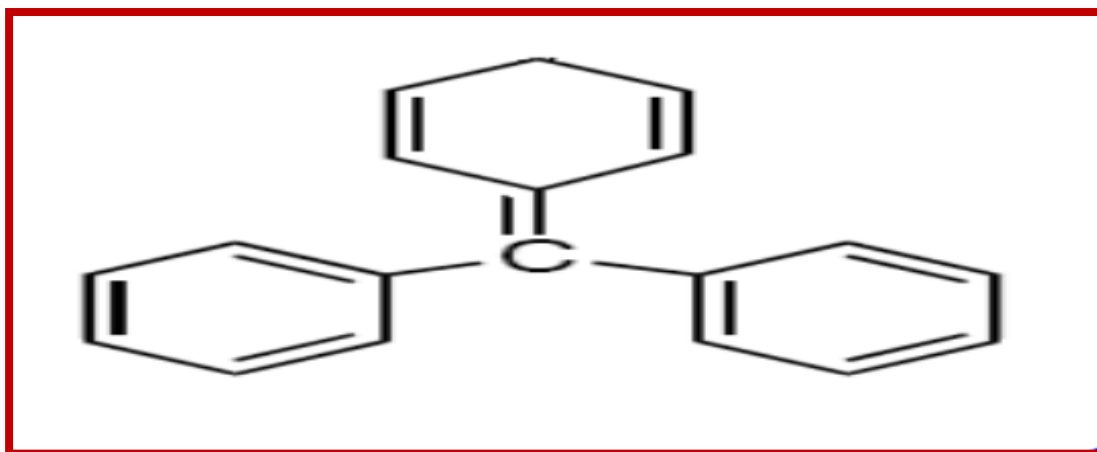


Figure I. 1: Structure des colorants azoïques.

❖ Les colorants triphénylméthanés:

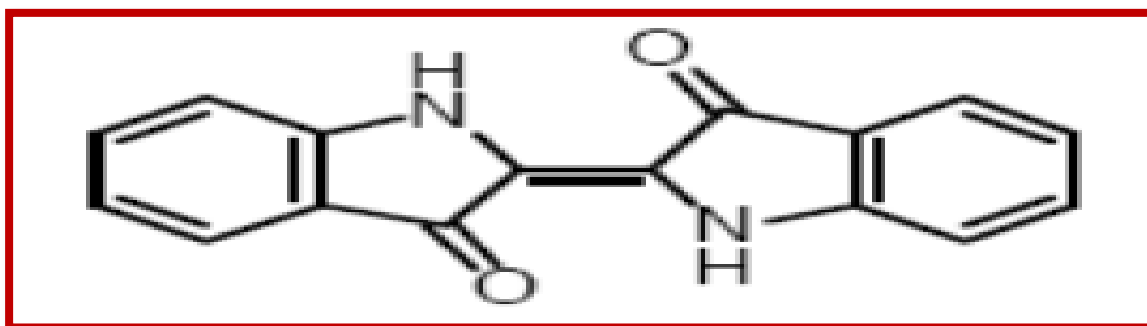
Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent importants que les colorants azoïqueanthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.



FigureI. 2:Structure des colorants triphénylméthanes .

❖ Les colorants indigoïdes:

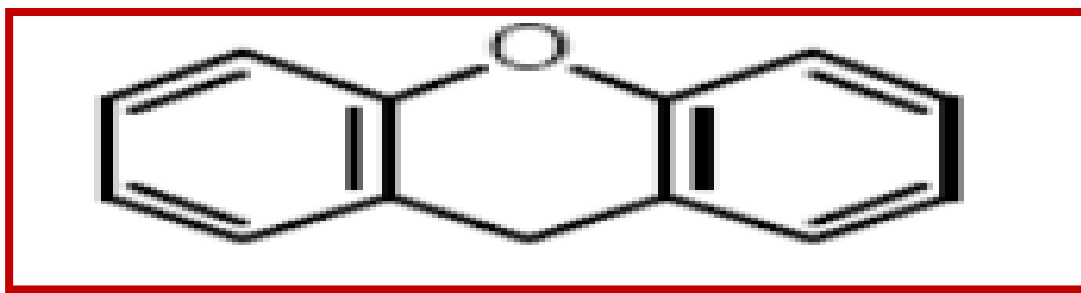
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [15-16].



FigureI. 3:Structure des colorants indigoïdes.

❖ Les colorants xanthènes:

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [17,18].



FigureI. 4:Structure des colorants xanthènes.

❖ **Les colorants anthraquinoniques:**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

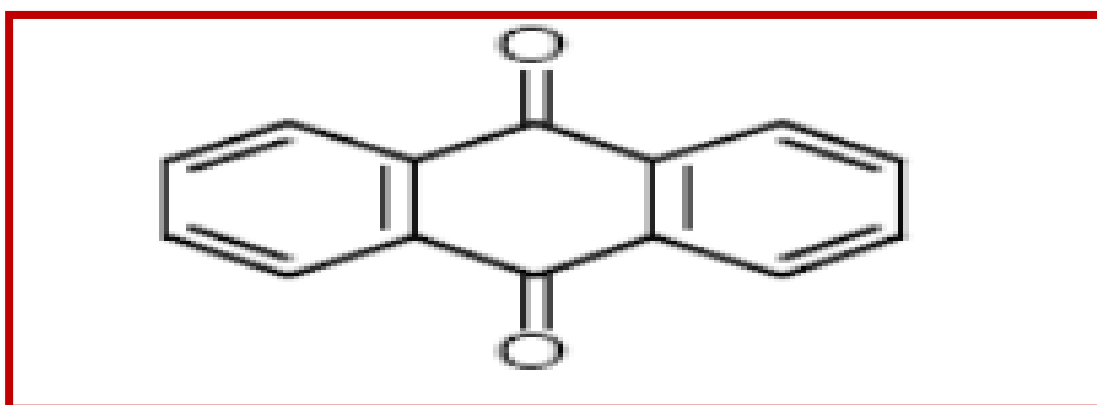


Figure I. 5:Structure des colorants anthraquinoniques.

❖ **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.).

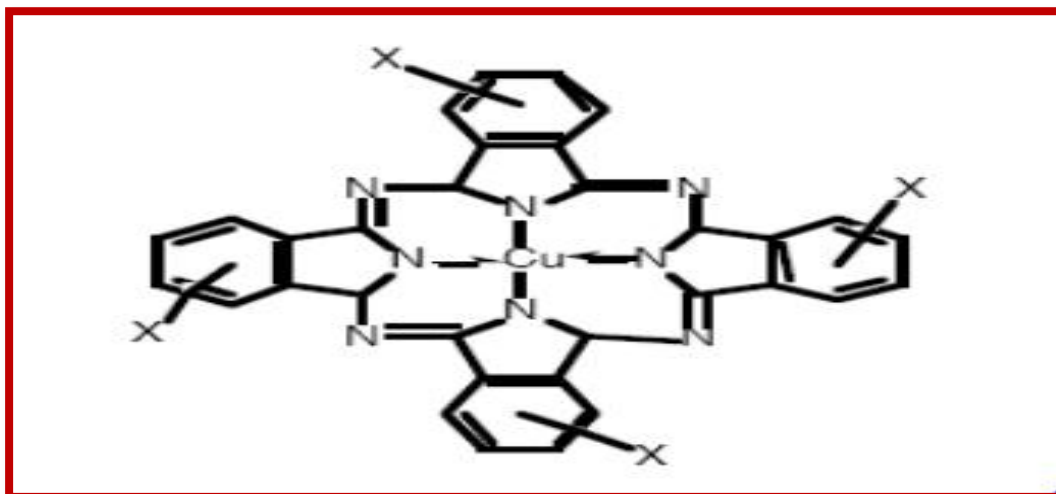


Figure I.6: Structure des colorants phtalocyanines.

❖ **Les colorants nitrés et nitrosés:**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

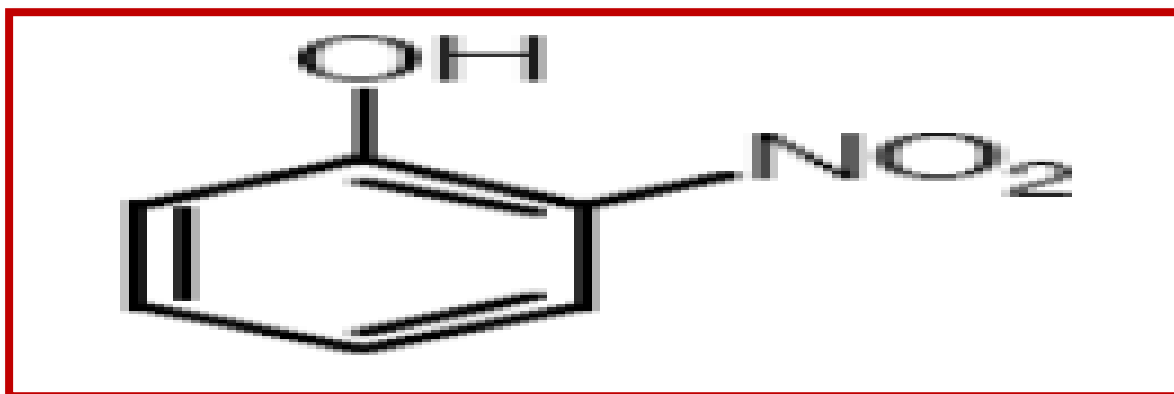


Figure I. 7: Structure des colorants nitrés et nitrosés.

I.1.3.3.2. Classification tinctoriale:

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

❖ Les colorants acides ou anioniques:

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

❖ Les 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.

❖ Les colorants développés ou azoïques insolubles:

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

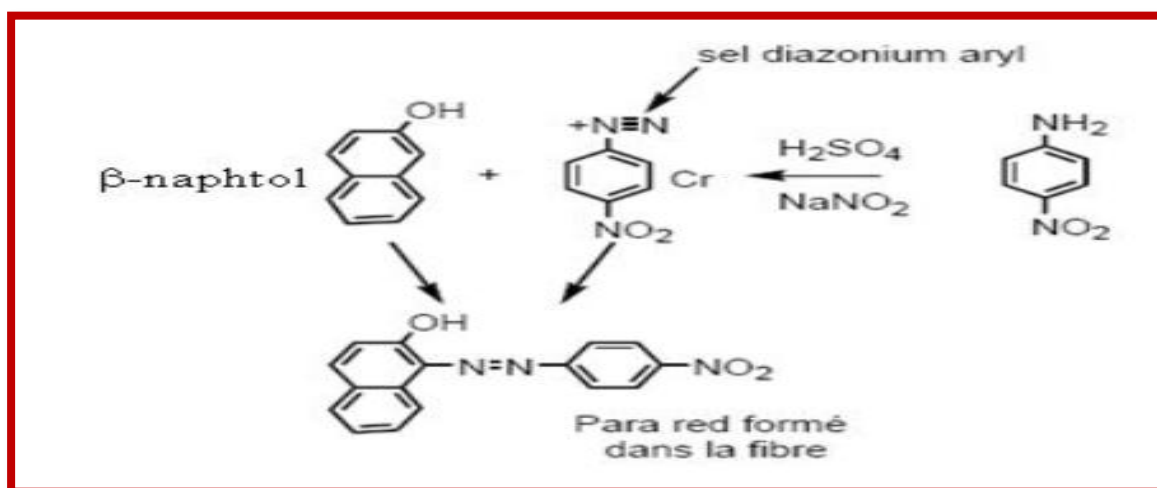


Figure I. 8: Structure des colorants développés ou azoïques insolubles .

❖ Les colorants de cuve:

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

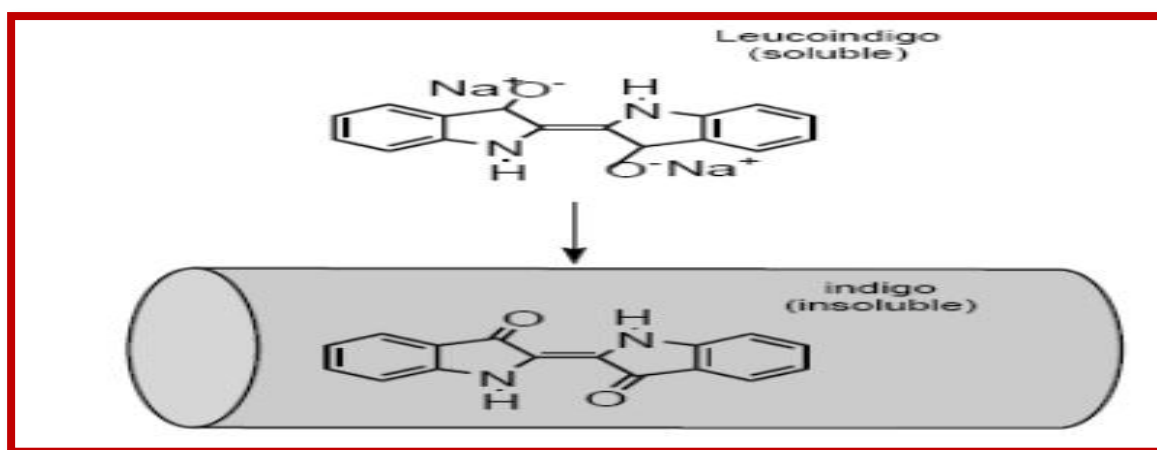


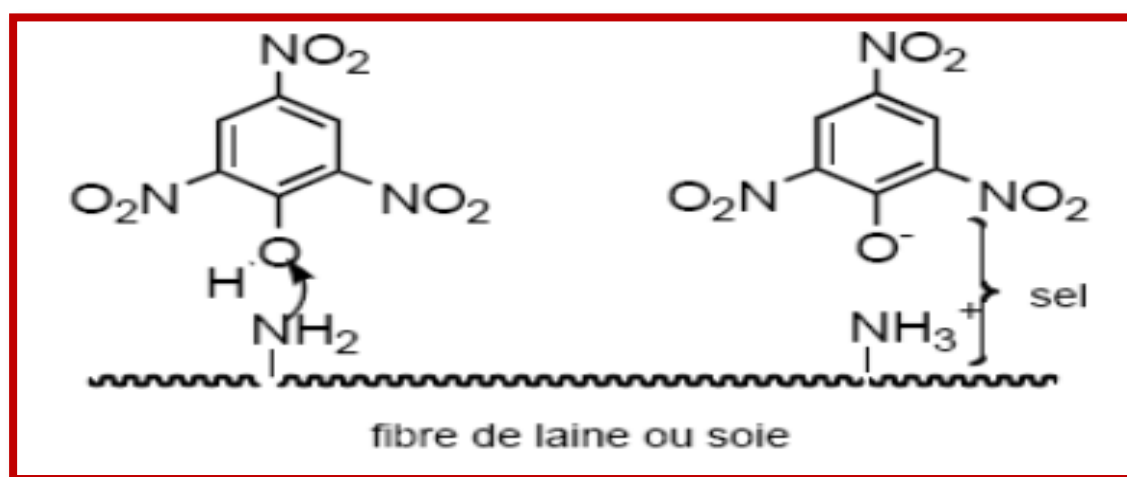
Figure I. 9: Structure des colorants de cuve.

❖ Les colorants réactifs:

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

❖ Les colorants directs:

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



FigureI. 10:Structure des colorants directs.

❖ Les 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.

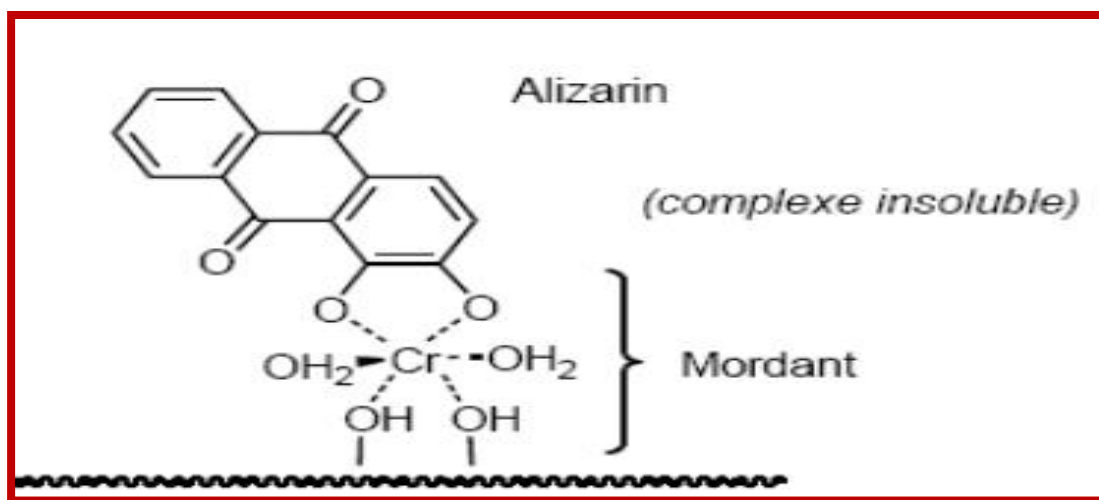


Figure I. 11: Structure des colorants à mordants.

❖ Les colorants dispersés:

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

I.1.3.4. Application des Colorants: [19]

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelquesunes essentielles :

- ✓ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- ✓ Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- ✓ Teinture du cuir et des fourrures.
- ✓ Teinture du papier et du parchemin.
- ✓ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- ✓ Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- ✓ Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- ✓ Colorants pour l'impression des papiers peints.
- ✓ Préparation des encres.
- ✓ Colorations des denrées alimentaires.
- ✓ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.1.4. Généralités sur Méthyle orange:

I.1.4.1. Définition de Méthyle orange:

L'orange de méthyle est un indicateur de pH fréquemment utilisé dans les titrages en raison de son changement de couleur clair et distinct. Parce qu'il change de couleur au pH d'un acide de milieu de gamme, il est habituellement utilisé dans les titrages pour les acides. Contrairement à un indicateur universel, le méthyl-orange n'a pas un spectre complet de changement de couleur, mais a un point final plus net. Dans une solution devenant moins acide, le méthyl-orange passe du rouge à l'orange et finalement au jaune, l'inverse se produisant pour une solution qui augmente en acidité. Le changement de couleur entier se produit dans des conditions acides. Dans un acide, il est rougeâtre et alcalin, il est jaune. [20]

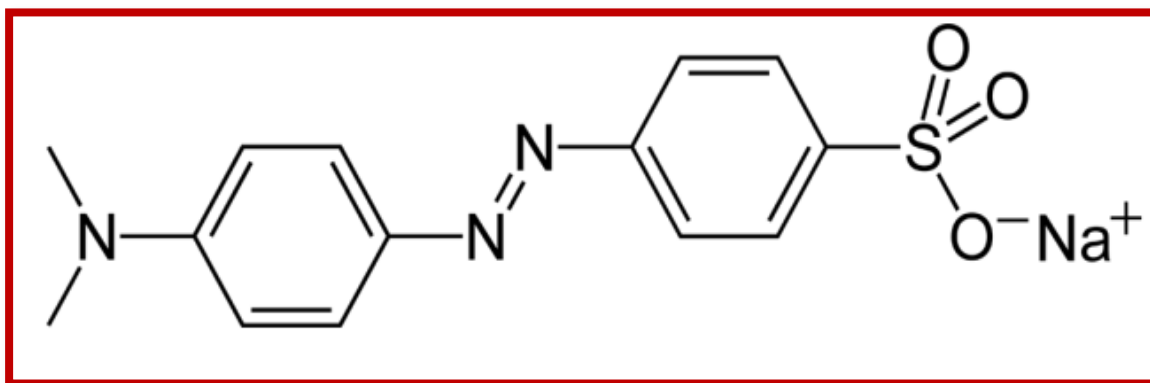
L'orange de méthyle (MO), est l'un des acides/ aminés bien, connus et a été largement utilisé dans l'industrie du papier, d'impression, textile et pharmaceutique et les laboratoires. méthyle orange un colorant anionique appartient au groupe de colorants azoïque. Le groupe des colorants azoïque a l'azote dans la molécule La présence d'un groupe azoïque (N = N) sur MO et sa faible biodégradabilité en font un sujet de préoccupation pour la science environnementale[21].

I.1.4.2. caractéristiques physiques et chimiques du Méthyle orange:

État physique	Solide
Apparence et odeur	Poudre fine de couleur orange. Inodore
Limite de détection olfactive	pas disponible
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Poids moléculaire	327.34
Densité	1.0
Point de fusion	>300°C
Point d'ébullition	pas disponible
Pression de la vapeur	pas disponible
Densité spécifique de la vapeur	11.3
Solubilité	Peu soluble dans l'eau et l'alcool
Pourcentage de volatilité	0
PH.	pas disponible

Tableau I.2: caractéristiques physiques et chimiques de Méthyl orange [22].

I.1.4.3. La Structure de Méthyle orange:



FigureI. 12:La Structure de Méthyle orange. [23].

I.2. Partie B: Généralités sur les argiles:

I.2.1. Généralités et définition des argiles:

Le terme " Argile" dérive selon les grecs des "Argos" qui signifie matière blanche. En terme minéralogique ce sont des particules, elles s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins susceptibles de donner un pâte avec l'eau [24].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption[25]. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique [26],

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés. Les impuretés sont constituées de:

- Oxydes et hydroxydes de silicium: (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferri-fères: l'hématite Fe₂O₃, la magnétite Fe₃O₄.
- Carbonates: la calcite CaCO₃, la dolomite CaMg (CO₃)₂.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium: La gibbsite Al (OH)₃.
- Matières organiques[27].

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes: les argiles non gonflantes et les argiles gonflantes:

- les argiles non gonflantes: le Kaolin
- les argiles gonflantes:
 - i) Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
 - ii) Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser [28].

I.2.2. 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'appuie 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 [29].

I.2.2.1. La couche tétraédrique:

L'élément essentiel de couche tétraédrique est la silice (Si^{4+}) entouré de quatre anions O^{2-} dans la figure (I.2.1), 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.

$$4 + 3 \times (-2)/2 + (-2) = -1.$$

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.

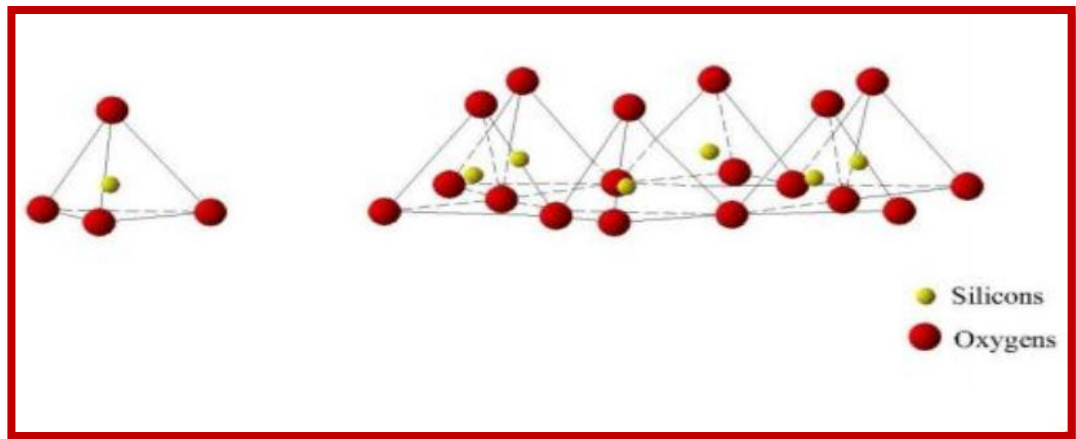


Figure I.13: Eléments structuraux: les tétraèdres.

I.2.2.2. La couche octaédrique:

La couche octaédrique dans la figure (I.2.2) 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 le 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 $5,05 \text{ \AA}$ [30].

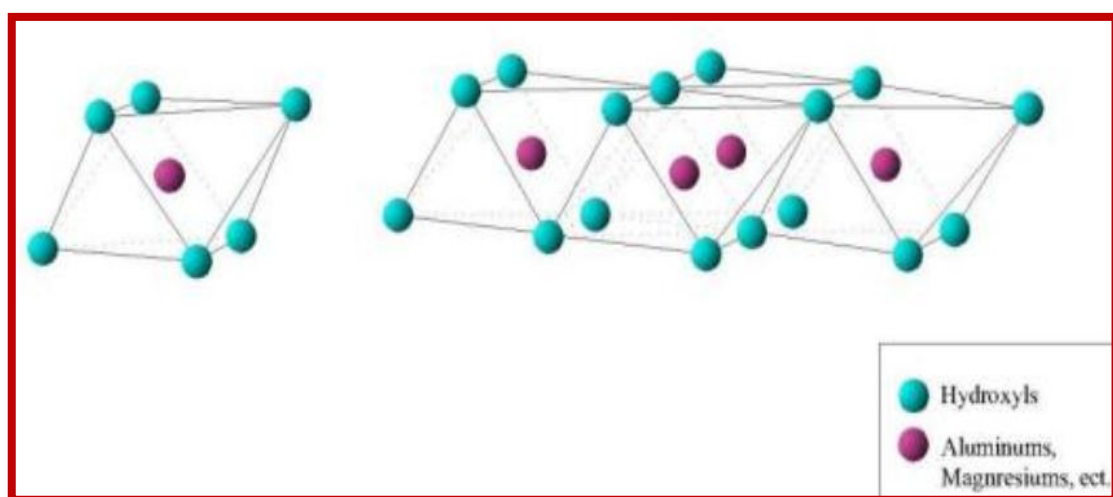


Figure I.14: Eléments structuraux: les octaèdres [31].

I.2.3. Les argiles non gonflent (Kaolin):

I.2.3.1. définition et description structurale de Kaolin:

le terme kaolinite est dérivé du terme kaolin qui est une corruption du mot chinois "kauling" qui signifie haute crête. Ce type d'argile, a été exploité à l'origine dans un terrain granitique altéré à proximité d'un village appelé Kauling.

Les kaolins sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite, l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite[32].

La capacité échange cationique (CEC) des kaolinites est très faible, comprise en général entre 3 et 15 meq/100 g, et l'existence de substitutions isomorphes au sein du minéral est discutée. La faible électronégativité responsable de la CEC provient probablement à la fois de quelques substitutions isomorphes et des charges électriques localisées aux bords des cristaux. En effet, aux faibles valeurs de pH, les bords des particules sont chargés, et aux valeurs de pH élevées, lorsque les bords des particules possèdent des charges locales négatives, la CEC augmente [33].

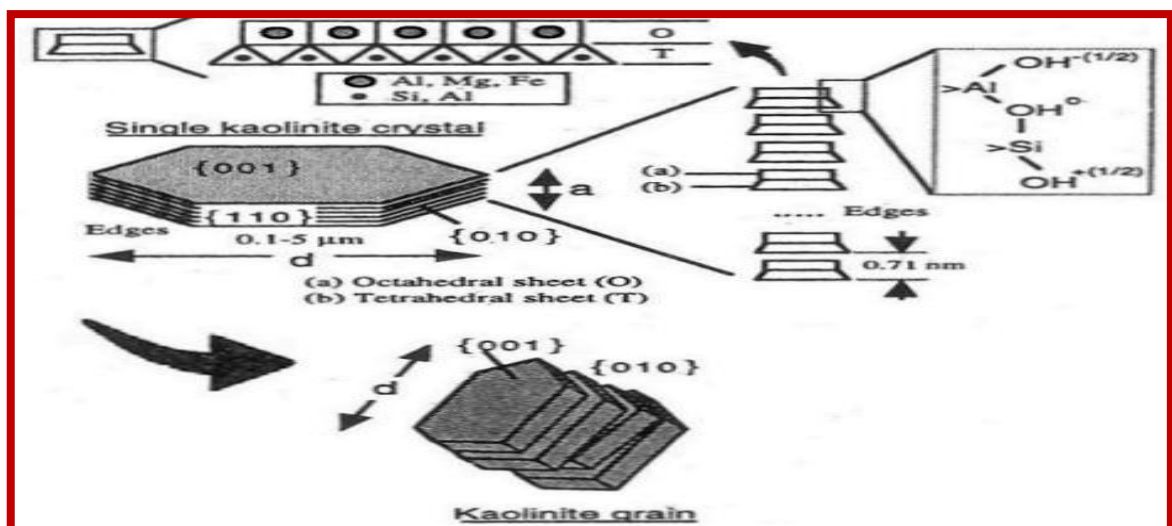


Figure I.15: Structure d'une cristallite de kaolinite et d'un grain de kaolinite.

I.2.3.1. Les principaux usages industriels du kaolin:

Dans les diverses utilisations du kaolin, chaque utilisateur se concentre sur certaines propriétés.

Les propriétés souhaitées et les niveaux d'exigence varient d'une industrie à une autre; le comportement rhéologique est très important pour l'industrie de céramique, mais cela n'est pas le cas pour la fabrication des réfractaires. Le quartz n'est pas bienvenu dans le kaolin destiné à l'industrie du papier, tandis que sa présence empêche la déformation de la céramique pendant la cuisson.

Quelques utilisations du kaolin sont présentées dans le Tableau (I.2.1) [34] sont:

Tableau I.3: Utilisations industrielles du kaolin.

Rôle	Utilisation
Couchage	couchage de papier, peinture, encre
Charge	charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum
Matière première	catalyseur, fibre de verre, ciment, l'industrie du bâtiment, céramiques, plâtre, filtre, émaux, fonderies, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite
Diluant , adsorbant ou transporteur	polissage, vecteur de médicament, engrais, insecticide, détergents, produits pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie des cuirs

I.2.4. Les argiles gonflent:

I.2.4.1. Les argiles gonflent cationiques:

Les argiles cationiques sont plus répandus 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 (attapulgate) 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 (T-OT-O) [35,36].

I.2.4.1.1. 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 $\text{O} \cdots \text{H}$. 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.2.4)[37,38.].

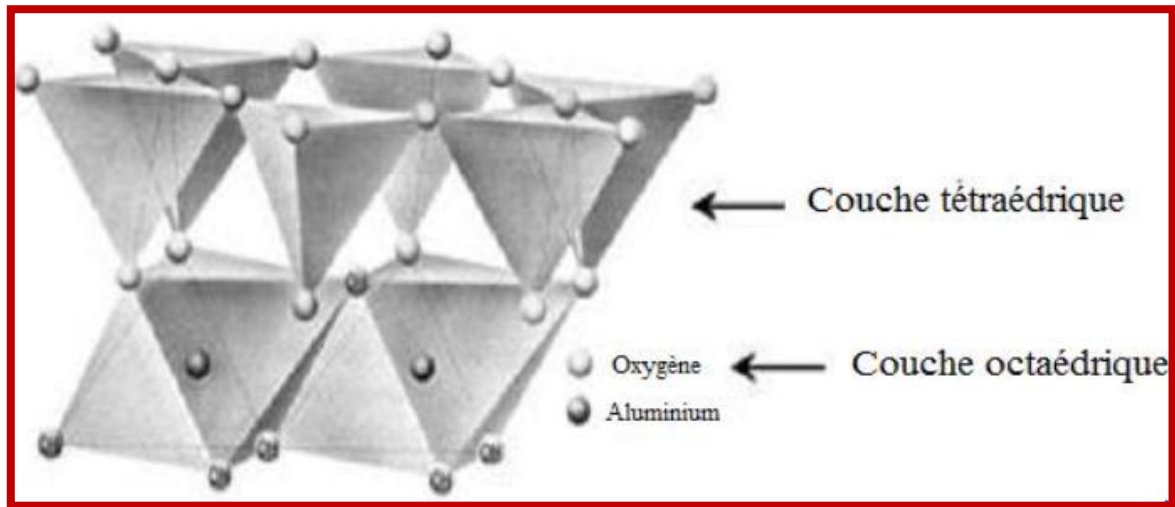


Figure I.16: Représentation cristallographique des minéraux argileux T:O (exemple de la kaolinite)[37].

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.

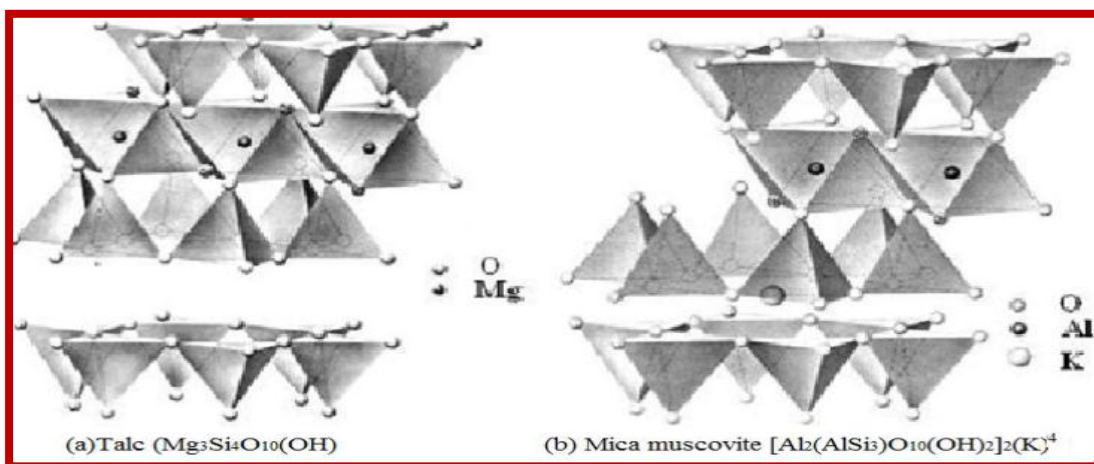


Figure I.17: Représentation de la structure du feuillet d'argile T/O/T [37].

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 [25]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ $14\text{\AA}$, à ce type correspond le groupe de la chlorite[39].

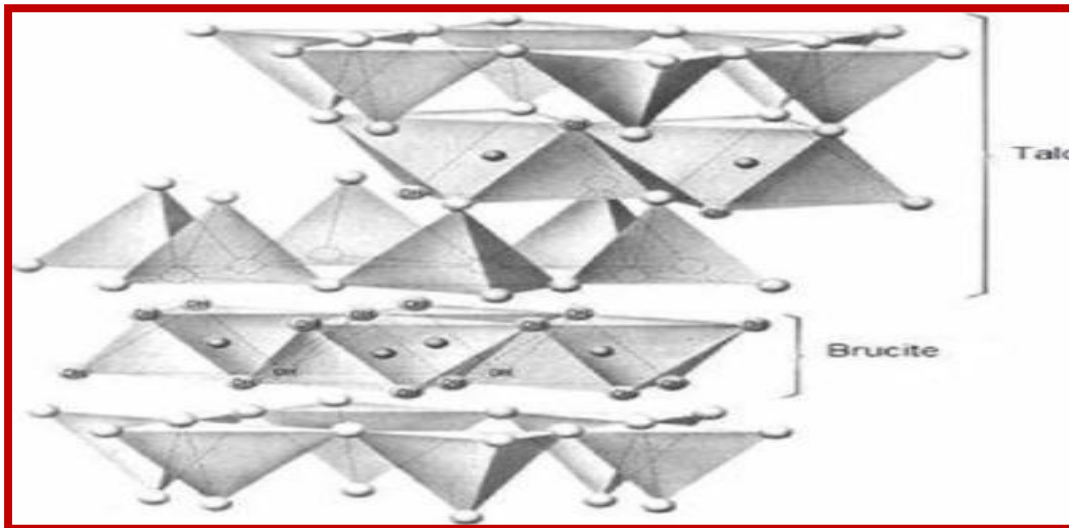


Figure I.18: Représentation de la structure du feuillet de chlorite[37].

I.2.4.1.2. Propriétés des argiles cationiques:

A. La capacité d'échange cationique:

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique(CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière.

Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux[39].

Ces cations sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ils peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les

octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ . Cette substitution entraîne un déficit de charge au niveau du feuillet.

L'échange de cations n'est pas possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre[40].

B. propriétés de gonflement:

Le phénomène de condensation capillaire contribue à l'hydratation du matériau en remplissant les pores en fonction de leur taille et de leur géométrie. il est une conséquence de la structure du matériau mais il n'a pas un rôle actif dans le gonflement[41]. La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux(TO) n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. La couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+} . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend les argiles (TO) stable et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau. Elles n'ont aucune capacité à gonfler.

Dans le cas des minéraux argileux (TOT), il existe deux groupes présentant des propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites. Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants:

- A.** La nature des cations compensateurs: plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant : $\text{K}^+ < \text{Fe}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^{2+}$;
- B.** La localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets: l'énergie de cohésion interfeuillets (qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets). les feuillets à substitution octaédrique, comme les smectites par exemple, ont une charge nettement inférieure par rapport à la substitution tétraédrique, grâce à l'effet d'écran de la couche tétraédrique. Ceci réduit les interactions entre les feuillets, donc l'eau peut facilement s'immiscer dans l'espace de ces derniers. Les charges d'origine tétraédrique comme les vermiculites sont plus fortes en surface car la substitution se localise près de la surface. Les interactions entre les feuillets sont donc plus fortes et gênent la pénétration des molécules d'eau.

La propriété de gonflement est liée directement à la capacité d'échange cationique (CEC). Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement[42,43].

C. La surface spécifique:

La surface spécifique d'une poudre d'argile est la surface développée par l'ensemble des grains. La surface spécifique d'un matériau argileux constitue un indicateur de sa susceptibilité au phénomène de retrait-gonflement, et par conséquent il s'agit d'un paramètre important pour le choix des voies de valorisation. On la mesure le plus souvent en fixant un gaz (azote) à basse température en monocouche sur la surface de chaque grain. C'est la méthode d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET)[29].

I.2.4.2. Les argiles anioniques:

I.2.4.2.1. Description structural:

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus aussi sous le nom de doubles hydroxydes lamellaires HDLs, sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [44], on y trouve les hydrotalcites ayant une composition chimique : **$\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{OH}_6\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$** . L'hydrotalcite est constituée d'une couche de brucite chargée positivement. La neutralité des feuillets brucitiques est assurée par un anion placée dans l'espace interlamellaire, comme les carbonates[43].

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure des HDL dérive de celle de la brucite $\text{Zn}(\text{OH})_2$, elle est basée sur des unités octaédrique $\text{M}(\text{OH})_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $\text{M}(\text{OH})_2$. Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupement OH^- disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation M^{II} . L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Les feuillets hydroxylés des HDL présentent même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents.

les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $x = M^{III}/(M^{II} + M^{III})$. La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contrebalancée par l'intercalation des espèces anionique et molécules d'eau comme le montre la figure (I.2.7), où la formule générale du produit est [36]:

$$[M^{III}_{1-x} M^{II}_x(OH)_2]_x [Xy-x/y \cdot nH_2O]_x / x = y(M^{3+}) / y(M^{2+} + M^{3+}).$$

• M^{II} et M^{III} représentent les cations du feuillet.

• Xy^- est l'anion intercalé de valence y , situé dans l'espace interfoliaire (Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^{2-} et les anions organiques), l'affinité des anions se fait selon l'ordre suivant:

$CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^-$ représente l'anion interfoliaire de valence y .

• x est le taux de métal trivalent.

• n nombre de molécules d'eau.

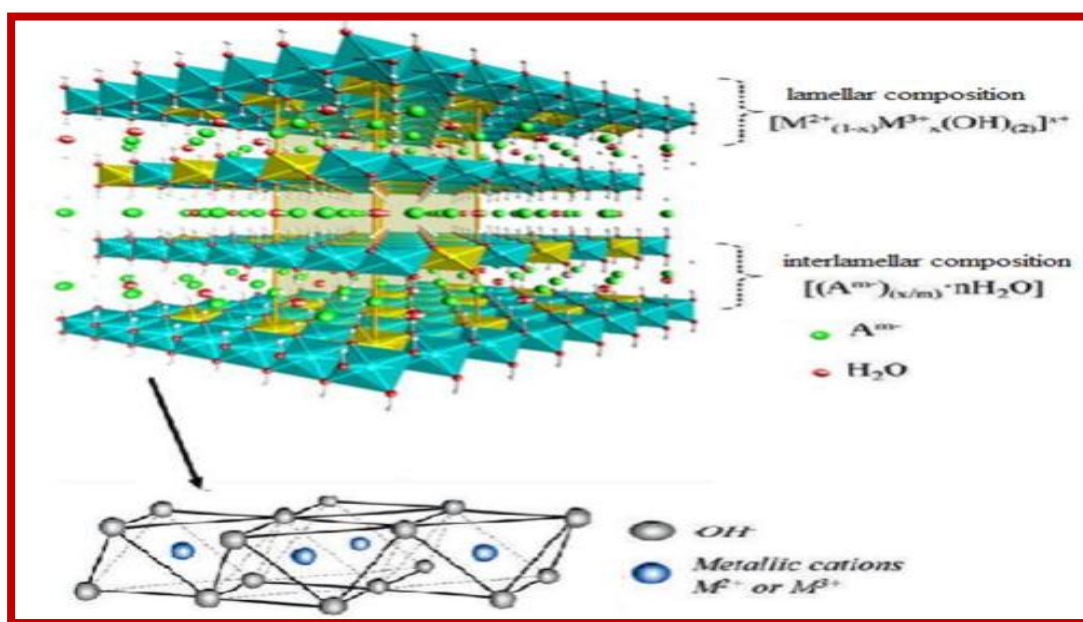


Figure I.19: Présentation générale des HDLs[45].

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

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur de x soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x comprises entre 0,20 et 0,35. En effet, avec des valeurs x hors de cet intervalle, on

obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases) La présence de l'ion trivalent Al et l'ion divalent Mg, pour des valeurs élevées ou faibles de x, entraîne respectivement la formation de phases $Al(OH)_3$ et $Zn(OH)_2$ [46].

A. Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III}):

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

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés[47]:

- métaux divalents: Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...
- métaux trivalents: Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} ...

B. Anions interlamellaires:

Il n'y a pratiquement aucune contrainte quant à la nature de l'anion qui va compenser l'excès de charge positive du feuillet type brucite tant qu'il ne forme pas de complexes forts avec les cations présents. Le problème essentiel réside dans la préparation de composés purs et bien cristallisés. A ce titre, la préparation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions de compensation différents de CO_3^{2-} est difficile car il faut s'affranchir de toute contamination de CO_2 provenant de l'atmosphère ambiante. Un autre type de difficulté intervient avec l'instabilité de certains anions dans la gamme de pH imposée durant la synthèse des matériaux hydrotalcites. Ci-dessous est reportée une liste non exhaustive des anions (organiques et inorganiques) pouvant enrichir la composition des HDL[48]:

- Des anions inorganiques: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , $C_7H_5O_3^-$, IO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$...
- Des hétéropolyacides: $(PMO_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$...
- Des acides organiques: adipique, oxalique, succinique, malonique ...
- Des composés lamellaires: le minéral chlorite $(Mg_2Al(OH)_6)^+$.
[$Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}$].

I.2.4.2.2.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. Destraitements 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 interlamellaire 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 interlamellaire 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. [36].

B. Echange anionique:

La liaison entre les anions et les feuilletés 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 [49].

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[47].

I.2.4.2.3 Propriétés. des argiles anioniques:

A. Propriétés d'échange anionique:

Les propriétés d'échange anionique des HDL sont liées à la structure bidimensionnelle des HDL et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation de charge. Dans la formule (M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)₂A_{x/q}.nH₂O), la quantité d'anions par unité est déterminée par le taux de substitution, x, du métal divalent par le métal trivalent. La capacité d'échange anionique, c.e.a., dépend de la valeur de x et peut être définie dans le cas d'un anion monovalent par l'équation suivante:

$$C.E.A = \frac{X \cdot 10^5}{F.W} \left(\frac{meq}{100g} \right) \dots \dots \dots (I. 1).$$

Où:

F.W. est la masse moléculaire et est calculé $F.W. = (MM^{II} + 46) + (MM^{III} + MX - MM^{II}) x$.

Ce paramètre est calculé en prenant en compte une occupation totale des sites cristallographiques interlamellaires restants (2/3) par les molécules d'eau, soit 0.66

H₂O/Métal. Comme la capacité d'échange anionique résulte du rapport molaire (M^{II}/M^{III} = R), elle est invariable lorsque R est fixé comme pour [Li-Al₂], [Zn²⁺-Cr] et [Cu²⁺-Cr], mais fortement ajustable pour des systèmes [M^{II}-M^{III}] avec des R modulables tels que [MgR-Al] ou [ZnR-Al].

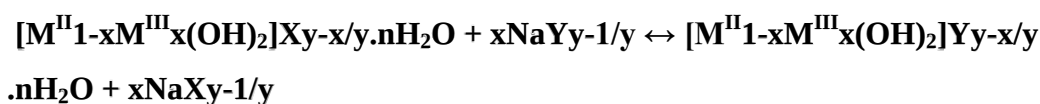
Le Tableau I.4. donne les capacités d'échange anionique calculées, la densité de charge électrique par unité de surface de feuillets et la surface de feuillet libre de certaines matrices par unité de charge.

(M ^{II} -M ^{III})	X	Masse par unité formulaire	CEA (cmol/kg)	a(nm)	Densité de charge (charge/nm ²)	Surface libre (nm ² /charge)
(Mg-Al-Cl)	0.20	77.92	256.7	0.3060	2.47	0.405
	0.25	79.83	313.2	0.3054	3.09	0.323
	0.33	82.88	398.2	0.3042	4.24	0.236
(Zn-Al-Cl)	0.20	110.80	180.5	0.309	2.49	0.401
	0.25	110.65	225.9	0.308	3.13	0.319
	0.33	110.41	298.9	0.307	4.16	0.240
(Mg-Al-CO ₃) (Mg-Al-NO ₃)	0.33	81.08	407.0	0.3042	4.24	0.236
	0.33	91.64	360.1	0.3042	4.24	0.236
(Li-Al-Cl)	0.33	78.12	422.4	0.3070	4.16	0.240

Tableau I.4: Propriétés d'échange anionique des HDL.

Les résultats montrent que les capacités **c.e.a** sont comprises entre 200 et 400 meq/100g. En comparaison avec les argiles cationiques (80 meq/100g) pour une bentonite sodique), les HDL présentent des capacités d'échange anionique beaucoup plus importantes et montrent donc une plus grande facilité à intercaler des ions.

Ces propriétés d'échange ont été utilisées pour la préparation de nouvelles phases HDL contenant différents types d'anions. La réaction d'échange anionique peut être décrite de la façon suivante[50]:



B. La surface spécifique et porosité de HDL:

La surface spécifique des hydroxydes doubles lamellaires, comme cela a été également montré pour la morphologie, dépend fortement des conditions de synthèse utilisées. Ainsi des phases synthétiques de type hydrotalcite présentent des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 85 m².g⁻¹ selon les paramètres de synthèse employés. L'utilisation d'un traitement hydrothermal afin d'améliorer la cristallinité des phases induit une diminution importante de la surface spécifique (12-14 m².g⁻¹). Quelles que soit les valeurs mesurées, les isothermes d'adsorption sont du type II ou IV dans la classification de l'IUPAC. Aucune microporosité n'étant mesurée, les échantillons présentent essentiellement de la mésoporosité interparticulaire (pores compris entre 2 et 50 nm), souvent traduite par la présence d'une boucle d'hystérésis liée à la condensation capillaire ayant lieu aux plus hautes pressions [51].

I.2.4.2.4. Domaine d'application des HDL:

Les LDHs, tels quels 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.[52].

I.2.4.2.5. Les propriétés physico – chimiques des argiles :

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivants:

- 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 certains dans 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 bactéries 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. [53].

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] www.terraily.com/reports/Canada_will_not_buy_pollution_rights_999.htm Pollution de l'eau terra daily. October 2006. http://binational.net/solec/english/sogl2007highlights_en.pdf Canada will not buy pollution rights. I.united states environmental protection agency and environment Canada, 2007. state of the great lakes 2007 highlights.
- [2] Khalfaoui, A. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane- thèse doctorat- université Mentouri de Constantine- 2012- p04.
- [3] La pollution de l'eau d'origine industrielle – panorama, Bretagne **2007 / 2008**, p 10.
- [4] HASSEN TRABELSI, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, THÈSE DE DOCTORAT, Directeur de thèse: Mr. Mohamed KSIBI, Spécialité Chimie, l'Université de Monastir, 2014,P 6.7.
- [5] HOUAS A, LACHHEB H, KSIBI M, ELALLOUI E, GUILLARD C, HERMANN JM. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. App. Cata. B : Environmental31(2001) 145-157.
- [6] KONSTANTINOOU K, TRIANTAFYLLOS A. TiO₂ -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1–14.
- [7] WELHAM A. The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116 (**2000**) P140-143.
- [8] ZOLLINGER H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments 2 (1991).
- [9] COLOUR INDEX, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition (**1975**).

[10] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.

[11] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.

[12] M. Capon, V. Courilleu, **C. Valette**, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.

[13] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.

[14] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.

[15] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001) 125–130.

[16] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109–142.

[17] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39 (1979) 4412-4417.

[18] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen. 7 (1985) 101-120.

[19] BENAÏSSA A., (2012). Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen Algérie, p 15-36.

[20] Sandberg, Richard G.; Henderson, Gary H.; White, Robert D.; Eyring, Edward M. (1972). "Kinetics of acid dissociation-ion recombination of aqueous methyl orange". The Journal of Physical Chemistry 76 (26): 4023–4025.

[21] Mittal A, Malviya A. Kaur D, Mittal g, Kurup L, Hazard Mater ,148(2007)229.

- [22] <https://www.labmat.ca/index.php/fr/.../telechargement-fichier?...pdf>- SECTION 03 - CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES... Lorsque chauffé jusqu'à décomposition, l'**orange** de **méthyle** dégage des ...2014/01/13.
- [23] Benjah-bmm27 (2007). File: Methyl-orange-2D-Skeletal.png. From Wikipedia, the free encyclopedia. Accessed 29th October, 2012.
- [24] Bekkouche Benziane, Z.— Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb— mémoire de magister- université d'Oran- **2006**- p 07.
- [25] 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.
- [26] Derafa, G. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques- mémoire de magister- université Ferhat Abbas- Sétif- 1, **2014**- p 10.
- [27] Kir, O. et Lechelch, A, F. Caractérisation des eaux usées urbaines de la ville d'el oued et élimination de leur pollution a l'aide de matériaux a base d'argile- mémoire master académique- université kasdi Merbah Ouargla, **2013**- p 05.
- [28] Gomri, F. Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. élimination des chlorophénols- mémoire de magister- université Ferhat Abbas- Sétif (Algérie)- **2010**- p 07.
- [29] El Ouahabi, M. Valorisation industrielle et artisanale des argiles du Maroc- thèse de doctorat- université de liège- **2013**- p 06,07.
- [30] 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.
- [31] Errais, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques- thèse de doctorat- université de Strasbourg- **2011**- p38.

- [32] Koneshloo, M. Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des charentes- école nationale supérieure des mines de paris, 2007- p 15. 20.
- [33] Comparon, L. Etude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés- thèse doctorat- institut de physique du globe de paris brgm- 2005- p 25.
- [34] Bundy 1993 et Murray 1999- Compact high-redshift galaxies are the cores of the most massive present-day spheroids.
- [35] Charradi, K. Contribution des argiles ferrières 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.
- [36] 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.
- [37] Bouzidi, F. Elaboration et caractérisation de formulations à base de polypropylène et de silicates lamellaires- mémoire magister- université Ferhat Abbas- Sétif- 2011- p 06.
- [38] 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.
- [39] Amirouche, L. 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- université Mouloud Mammeri de tizi-ouzou- 2011- p 12 .05.
- [40] Bouarouri, K. Synthèse et caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructures. application dans le domaine des nano composites- mémoire de magisteruniversité Ferhat Abbas- Sétif- p 03.

- [41] Decarreau, A. matériaux argileux : structure, propriétés et applications.
- [42] Guezout, Z. développement de nouvelles formulations polyoléfines/silicates stratifiés: spécificité des interactions à l'interface et leurs influences sur les propriétés des matériaux mémoire magister- université Ferhat Abbas- Sétif- 2011- p 12.13.
- [43] Jozja, N, étude de matériaux argileux albanais. caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité- thèse de doctorat- université d'Orléans- 2003- p 22.
- [44] Boudaoud, N. Derriche, Z. Tayed, A. Miloudi, H. Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériaux (HDL)- <http://www.csc.dz/ic-wndt-mi12/index.php> - université d'Oran, 2012- p 136.
- [45] Touati, S. Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites a base d'alginate- thèse de doctorat- université d'Oran (Algérie) et d'université blaise pascal Clermont Ferrand France- 2014- p 19.
- [46] Aider, N. Etude des matériaux microporeux appliques a la réaction de knoevenagel thèse de doctorat- université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015- p15.
- [47] Vaysse, C. titre de doctorat (caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (mo, w) ou acrylate intercalés) - l'université bordeaux i – 2001 – p 19 . 21 .26.
- [48] Dussault, L. Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. application à la synthèse de nanofilaments de carbone- thèse doctorat- l'université de Pau et des pays de l'Adour- 2005- p 16.
- [49] Segni, R. caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite $[Ca_2M(OH)_6]^{+} [Xn^{1/n}. xH_2O]^{-}$ - avec $m = Al, Fe$ et Sc et $x = SO_4, VO_4$ et SiO_3 - thèse de doctorat- université blaise pascal- 2005- p 22.23.

[50] Vial, S. immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires. réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques- thèse de doctorat- université blaise pascal- 2005- p 45.46.

[51] Géraud, E. élaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses- thèse doctorat- université blaise pascal- 2006- p 97 – 98.

[52] Vaccari a., catal. Today- 1998-P 41, 53, 22.

[53] Abdelouahab C., Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, 1987, vol 3, 33-40.

Chapitre II

synthèse et Caractérisations physico-chimiques

II. Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires:

II.1. Préparation d'argile anionique:

Plusieurs méthodes de synthèse existent pour élaborer des hydroxydes doubles lamellaires. La coprécipitation apparaît la technique la mieux adaptée et la plus simple pour la préparation des HDL avec très peu des contraintes expérimentales. Pour notre travail, ce mode de synthèse a été choisi à pH constant.

Dans cette méthode de synthèse, tous les cations précipitent simultanément. L'état de cristallinité, la nature et la pureté du matériau élaboré dépendent du contrôle de plusieurs facteurs comme le pH, la nature de l'anion, le rapport M^{II}/M^{III} , le lavage, le séchage...etc.

La synthèse de l'hydrotalcite a été réalisée par la méthode de coprécipitation d'une solution de sels de Zn^{2+} et Al^{3+} par une solution basique selon protocole de synthèse rapporté. 200 ml d'une solution des $Zn(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ et de $Al(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ le totale des métaux (1M) est ajouté à 200 ml d'une solution basique contenant NaOH (2M) et Na_2CO_3 (1M). L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante et pH=10. A fin de faciliter la cristallisation du précipité, la solution a été maintenue à une température de 65°C, durant 18 heures. Par la suite, le précipité obtenu a été lavé 16 fois par l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure(Cl^-) et le contenu en sodium. Le surnageant est testé au nitrate d'argent. Après purification, l'échantillon a été séché à 80°C par 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène. Leur rapport molaire $R=M^{2+}/M^{3+}$ égale à 2.[1.2].

L'objectif et le rôle principale de calcination est l'augmentation des propriétés d'échange d'ion, L'air spécifique et du volume poreux:

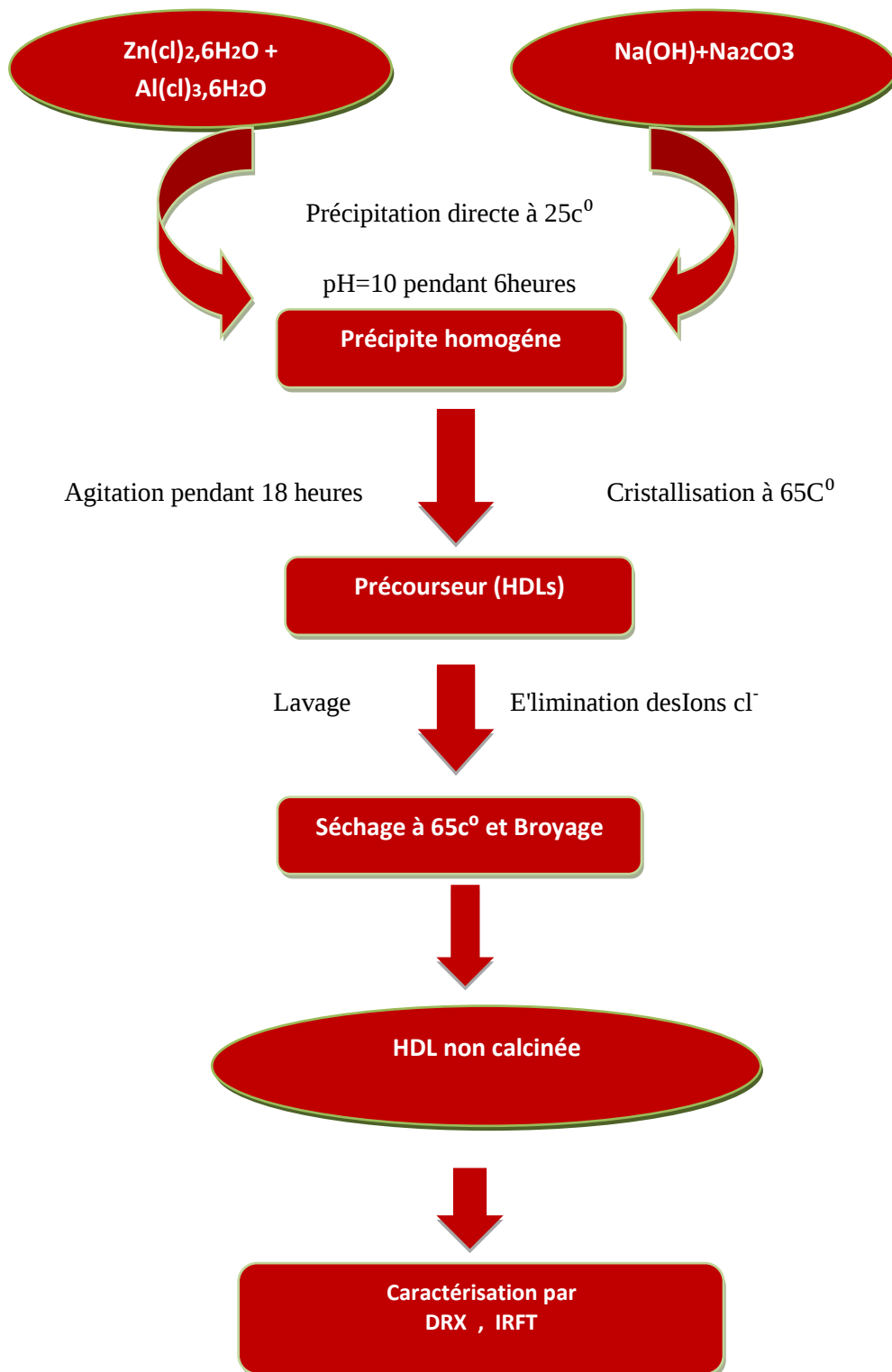


Figure II-1 : Schéma montrant les étapes de la synthèse de la phase Zn-Al non-cal.

II.2. La diffraction des rayons X:

La diffraction des rayons X est une technique d'étude, sans contact, utilisée couramment pour identifier les espèces minérales d'une matrice solide. Elle permet entre autres de discriminer des espèces minérales de même composition chimique mais de structures cristallines différentes, telles que l'aragonite et la calcite. Toutefois, si l'échantillon analysé contient une phase amorphe (ou vitreuse) importante, l'analyse DRX ne permettra d'avoir qu'une caractérisation partielle de la matrice solide[3].

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels[4].

II.2.1. Principe:

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X mono-chromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement: 8047 eV, Longueur d'onde (K α 1): 1.5405 Å). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes situés avant et après l'échantillon. Ces rayons peuvent être[5].

A partir de la position des pics de Bragg, la distance de répétition entre les plans de diffraction est obtenue en appliquant la loi de Bragg[6]:

$$2d_{Bragg} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (II. 1)$$

Avec:

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

d : La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

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

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en 2θ est un spectre de diffraction des rayons X[7].

II.2.2. Résultats et discussions:

Tableau II.1: distances interlamellaire d_{hkl} des phases Zn-Al-CO₃.

HKL	2 θ (°)	D _{hkl} (Å°)	D _{hkl} (Å°)bib[8.9].
003	11.83	7.47	7.60
006	23.90	3.72	3.80
009	34.97	2.56	2.58
015	39.58	2.28	2.31
018	47.56	1.91	1.97
110	60.34	1.53	1.55
113	62.53	1.48	1.62
116	65.66	1.42	1.48
206	72.18	1.31	1.35

L'hydrotalcite se cristallise dans une maille hexagonale[10,11]. l'indexation de la maille a été faite a partir de la relation (II-2) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale: cette valeur concordante suggère que les anions carbonate sont dans un plan parallèle au feuillet.

La distance interlamellaire correspondant à la raie (110) qui représente la moitié de la distance metal-metal au sein du feuillet est souvent exploitée afin de calculer les différents paramètres de la maille ($a = 2 d_{110}$; $c = 1/3(3d_{003} + 6d_{006} + 9d_{009})$ [12].

Ces derniers pour la matrice HDLs de type Zn-Al(CO₃) non-cal d'où (Zn-Al=2), ($a = 3,05\text{Å}$, $c = 22,29\text{Å}$), en accord avec les résultats rapportés en littérature:

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

D'après ce résultat, nous pouvons remarquer une très bonne concordance entre les valeurs structurales de notre échantillon et celles trouvées par les auteurs .[13,14].

En générale, le spectreDRX de la phase synthétisée est mieux résolu, ceci est du à une meilleure cristallinité de l'échantillon.

D'autre part,nous observons que le spectre de la phase non calciné, montre des raies symétriques selon les plans hkl suivantes: (003), (006), (110), et des raies asymétriques selon les plans réticulaires: (012), (015), et (018) correspond à des valeurs d'angles élevées. Ces raies symétriques et asymétriques sont similaires à celle données en littérature.[15,16,].

Nous constatons aussi sur le diffractogrammes que l'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance inter réticulaire est très forte. aucune autre phase n'a été détecté sur le spectre étudié. Ceci montre que l'espace interlamellaire est occupé seulement par les ions carbonate qui occupent des sites bien définis, conférant un ordre dans l'espace interfoliet[17,18]. La distance interfolliaire (d_{003}) obtenues pour la phase Zn-Al- CO_3 non-cal est de l'ordre de $7,47\text{\AA}$, en accord avec celle trouvée dans la bibliographie et qui est de l'ordre de $7,61\text{\AA}$. Cette distance interfolliaire est déterminé généralement par la somme de l'épaisseur du feuillet de type brucite et de la taille de l'anion interfeuillet[18]. L'épaisseur de feuillet (couche octaédrique) contenant les cations divalent et trivalent avoisine la valeur de $4,78\text{\AA}$, la taille de l'anion intercalé dans l'espace interlamellaire (en sous trayant de la distance interfeuillet l'épaisseur de la brucite) est proche de $2,42\text{\AA}$ [19].

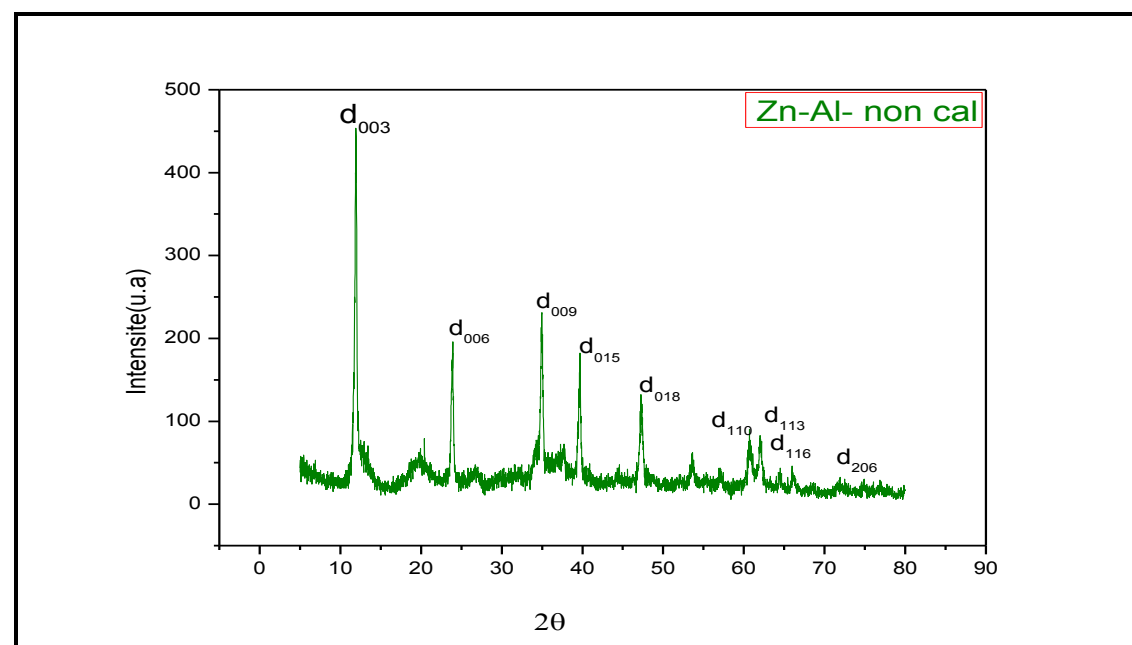


Figure II.2: diagrammes de diffraction des rayon X du HDLs de type Zn-Al-non cal.

II.3. La spectrométrie infrarouge (IR):

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plupart des molécules existantes, ainsi un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires[20].

Dans cette étude, les analyses Infrarouges ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque IR Affinity⁻¹ shimadzu piloté par un microordinateur; les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . L'étude se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé à du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille[21].

II.3.1. Principe:

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. En FTIR, la position des bandes de vibration va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation[22].

II.3.2. Résultat et discussion:

Les spectres d'IPTF de la phase Zn-Al non calciné, est après l'adsorption sont représenté sur la figure (II.3) l'interprétation se fait comme suit:

1. Domaines (2700 -3700):

Le spectre de la phase Zn-Al-CO₃ non -cal présent une large et intense bande autour de 3344 cm^{-1} qui précise groupement (OH⁻)

2. Domaines (1500 -1800):

Dans ce domaine on constate une pic autour de 1642 cm^{-1} qui correspond mode de vibration des molécules d'eau (H₂O) présentent dans l'espace interfoliaire. La présence des ions carbonate(CO₃) de l'espace interfoliaire est conformé par l'absorption au longueur d'onde 1350 cm^{-1} .

3. Domaines (500-1100):

Cette domaine caractérise de charpente métallique (feuille), on observe des pic dans 627 et 548 cm^{-1} qui correspondent aux modes de vibration (M-O et M-O-M)).

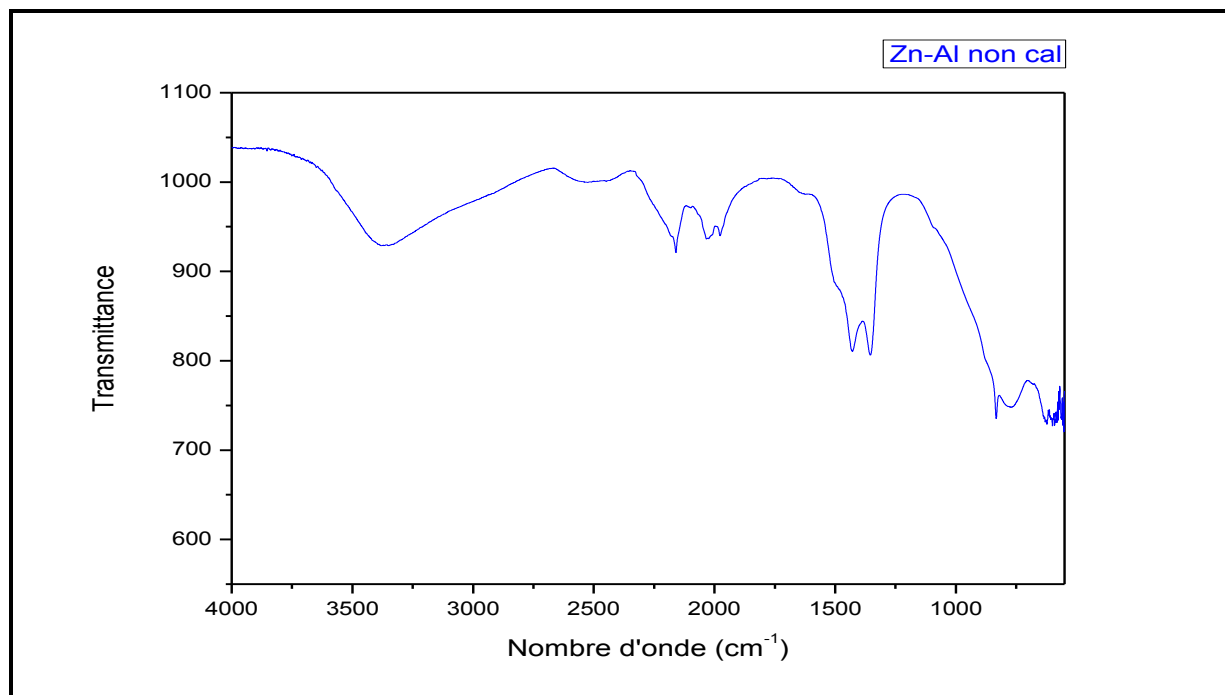


Figure II.3: spectre d'infrarouge du HDLs de type Zn-Al- non cal.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] DJEDID, K. REZAK, N. BETTAHAR, N. ET BAHMANI, A. (Utilisation de matériaux macroporeux dans le traitement des eaux polluées)- Université Africaine Ahmed Draïa, Rue du 11 Décembre 1960, Adrar, Algérie- Revue des Energies Renouvelables ICESD'11 Adrar, 2011, 249 – 260 – P 251.
- [2] YOU. Y.W., ZHAO. H.T, & VANCE, G F Surfactant –exchanged adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. Colloids Surf. A. 205. 2002, P 361.
- [3] CAZALET, L. Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques, Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. le grade de docteur École doctorale: Chimie, Procédés, Environnement de Lyon. devant la Commission d'examen, 2012, p79.
- [4] Simon, H. et DELEPORTE ENS, E. Introduction à la Diffraction par Rayon X Cachan 2014, p1.
- [5] HALOUANE Mourad Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés mémoire magister, 2011, p 41.
- [6] STEINER Emilie Relaxométrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieux poreux" présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université Henri Poincaré-Nancy I en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires, 2011,p26.
- [7] Svetlana, V, I. Formation de nanoparticules d'or supportées: De la préparation a la réactivité catalytique, thèse de doctorat, université de Louis Pasteur, 2004.
- [8] BENSELKA, N. HADJ, A. BENTOUAMIB, A. DERRICHEA, c, Z. BETTAHARA, N. L. C. de Ménorval Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solutionm Chemical Engineering Journal 169, 2011, 231–238
- [9] DBENDAIKHA, M. Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition: Les analogues de bleu de Prusse, université med khider de biskra mémoire de magister, 2013, p16.

- [10] YOU. Y. W., ZHAO. H.T., & VANCE, G F, Hybrid organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: Préparation and adsorption characteristic, J.Mater .Chem.12, 2002, p.907-912.
- [11] YOU. Y.W., ZHAO. H.T., & VANCE, G F. & ZHAO. H.T Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides .Appl. Clay Sci, 20, 2001, p.13-25.
- [12] Samer, H, H, A. AL-QUBAISI, M. Mohd, Z. H. MAZNAH, I. Zulkarnain, Z. and NAZRUL, H. M. Comparative study of Mg/Al- and Zn/Al-layered double hydroxide-perindopril erbumine nanocomposites for inhibition of angiotensin-converting enzyme, Int J Nanomedicine PMCID: PMC3418079. 2012; 7: 4251–4262.
- [13] MILLANGE, F., WALTON, R.I., & OHARE, D. Time-resolved in situ X-Ray Diffraction study of the liquid phase reconstruction of Mg-Al-Carbonate hydrotalcite-like compounds. J. Mater. Chem.10, 1713-1720 2000.
- [14] RIVES V.et ULIBARRI, M.A. Layered double hydroxide (LDH) intercalated with métal coordination compounds and exametalates. Coordination Chemistry Reviews, 181, 61-120, 1999
- [15] PRINITTO, F. GHIOTTI, G. GRAFFIN, P. & TICHIT, D. Synthesis and characterisation of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides with co-precipitation samples. Miroporous and Mesoporous Materials. 39, 2000,p(229-247).
- [16] DUPIN, J.P. MARTINEZ. H. GUIMON. G. DUMITRIU, E. & FECHETE, L. Intercalation compounds of Mg-Al layered doubles hydroxides with dichlophenac: Different methods of preparation and physico-chemical characterization. Appl. Clay Sci.27, 2004, p (95-106).
- [17] CLEARFIELD, A. KIEKE, M. KWAN, J. COLON, J. L. WANGM R. C. Intercalation of dodecyl sulfate into layered double hydroxides, Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry, Volume 11, Issue 4, 1991, p(361-378).
- [18] MIYATA, S., Anionic-exchange properties of hydrotalcite-like compound. Clays Clay Miner, 31, 1983, p (305-311).
- [19] CAVANI, F., TRIFIRO,F. ,& VACCARI, A. hydrotalcite-type anionic clay, preparationnn. Properties and application. Catal, Today. 11, 1991, p(173-301).

[20] BENDAIKHA, M. Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition: Les analogues de bleu de prusse université med khider de biskra mémoire de magister. 2013. p16.

[21] BIOPHY, R. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, ZAC Saint Charles 131, avenue de l'Étoile 13710 Fuveau.18-05-2016.

[22] KEIRSSE, J. spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique, thèse doctorat, université de rennes 1, 2003, p19.

Chapitre III

Etude de l'élimination des colorants (Méthyle orange) sur les HDL (non cal)

III. Etude d'élimination des colorants par adsorption sur hydroxyde doubles lamellaires Zn-Al-non cal.:

III.1. Protocole et conditions expérimentale:

Dans cette partie, nous allons présenter les études d'adsorption des colorants sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL_s) non calciné de type(Zn-Al). Pour suivre l'élimination des micropolluants des colorants sur les différents matériaux préparés, les paramètres suivants ont été examinés anions:

- L'effet de temps.
- L'effet de la masse.
- L'effet de la concentration initiale.
- L'effet du pH.
- L'effet de la température.

Avant l'étude de ces paramètres, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnage de la densité optique en fonction de la concentration

III.1.1. Préparation des solutions:

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

III.1.2.Les courbes d'étalonnages:

Les courbes d'étalonnages qui sont représentées par la suite dans la partie ont été obtenues en mesurant, par spectrophotométrie UV-visible, les densités optiques (DO) en fonction des concentrations des solutions du colorant(Méthyle orange). Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 2 à 20 mg/l selon la loi de Beer-Lambert.

III.1.3. Spectroscopie UV-visible:

Le spectrophotomètre UV-visible est un instrument couramment utilisé en laboratoire, ce qui analyse les composés dans l'ultraviolet (UV) et (VIS) régions du spectre électromagnétique visible. La spectroscopie ultraviolet-visible examine les transitions électroniques. Elle permet de déterminer la longueur d'onde et l'absorbance maximum des composés. A partir de l'information d'absorbance et en utilisant une relation connue en tant que loi de BEER:

$$A = \epsilon bc \dots \dots \dots (III - 1)$$

Où:

A: absorbance.

ϵ : coefficient d'extinction molaire.

b: longueur du trajet

C: concentration

on est en mesure de déterminer soit la concentration d'un échantillon si le coefficient d'extinction molaire est connue, ou la capacité d'absorption molaire, coefficients d'extinction molaire sont spécifiques à des composés particuliers, toutes les concentrations en colorants résiduels en tous les états ont été déterminées par spectrométrie d'absorption UV-visible à une longueur d'onde $\lambda=474\text{nm}$

III.1.3.1. la loi de BEER-LAMBERT:

La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est la loi de BEER-LAMBERT[1]:

$$I = I_0 e^{(-\epsilon.C.l)} \dots \dots \dots (III - 2)$$

I: intensité du faisceau émergent.

I_0 : intensité du faisceau incident.

C: concentration de la substance à analyser.

ϵ : coefficient d'extinction moléculaire de la substance absorbante.

l: épaisseur de la cuve.

III.1.4. Cinétique d'adsorption:

Les études concernant la cinétique d'adsorption ont été menées à température ambiante (291 ± 1 K). Les solutions du colorant de concentration de 100 g/l ont été préparées et menues à des valeurs de pH initial= 6. Les mesures sont effectuées à différents temps de contact de 5 min à 5h. Chaque échantillon est filtré avant d'être analysé.

III.1.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption:

La modélisation de la cinétique d'adsorption de Méthyle orange a été faite en utilisant des équations cinétiques du pseudo-premier ordre (modèle Langergren) et du pseudo-second ordre et Modèle d'Elovich.

a) Modèle réversible de pseudo premier ordre:

Il a été supposé que dans ce modèle que la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible dans. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

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

k_1 : est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse d'une fréquence (T⁻¹). Dans cette relation, q_e peut être exprimée soit par une isotherme linéaire soit une isotherme de Freundlich. L'intégration de l'équation (III.3) donne[2]:

$$\text{LOG}(q_e - q_t) = \text{LOG}q_e - \frac{K_1}{2.303} t \dots \dots \dots (III - 4)$$

b) Modèle réversible de pseudo-seconde ordre :

Le modèle du pseudo-deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \dots \dots \dots (III - 5)$$

k_2 (mg/g.min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. Si le taux de sorption initiale est:

$$V = K_2 * q_e^2 \dots \dots \dots (III - 6)$$

Dont la forme linéaire s'écrit:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots (III - 7)$$

La représentation $\frac{t}{q} = f(t)$ où est la pente et $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ est l'ordonnée à l'origine, permet de déterminer les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e . Cette représentation sera une droite si ce modèle décrit bien la réaction d'adsorption[3,4].

c) Modèle d'Elovich:

Ce modèle est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \dots \dots \dots (III - 8).$$

Où

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

$t_0 = 1/(\alpha\beta)$ en min.

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en(g/mg)[5].

Sa forme linéaire est donnée par la relation:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots \dots \dots (III - 9)$$

III.1.4.2.Détermination du point zéro charge:

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de notre d'argiles, il est intéressant de connaître le point zéro charge qui correspond à l'état d'égalité entre les charges positives et les charges négatives à la surface de l'argile. La présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut modifier ce potentiel de charges à la surface[6].

Le point zéro charge est déterminé par différentes procédures selon l'électrolyte utilisé. Dans notre étude, on a utilisé une solution de NaCl. La détermination du point zéro charge est réalisée par la procédure de titration du pH (Ofrao et al) [7]. 50 cm³ d'une solution NaCl (0.01 M) est versée dans différents fioles erlenmeyer.

Le pH de la solution dans les fioles est ajusté de valeurs allant de 2 à 12 par l'addition d'une solution HCl (0.1 M) ou NaOH (0.1 M). Puis, une masse de 50 mg d'adsorbant est ajoutée dans chaque fiole et le pH finale est mesuré après 24 h. le pH PZC est définie comme le point d'intersection entre la courbe $\Delta \text{pH} = f(\text{pH initial})$ et la droite ($\Delta \text{pH} = 0$). Les résultats obtenus du ΔpH ($\text{pH final} - \text{pH initial}$) en fonction de pH initial de différents échantillons sont représentés sur la figure (III.1).

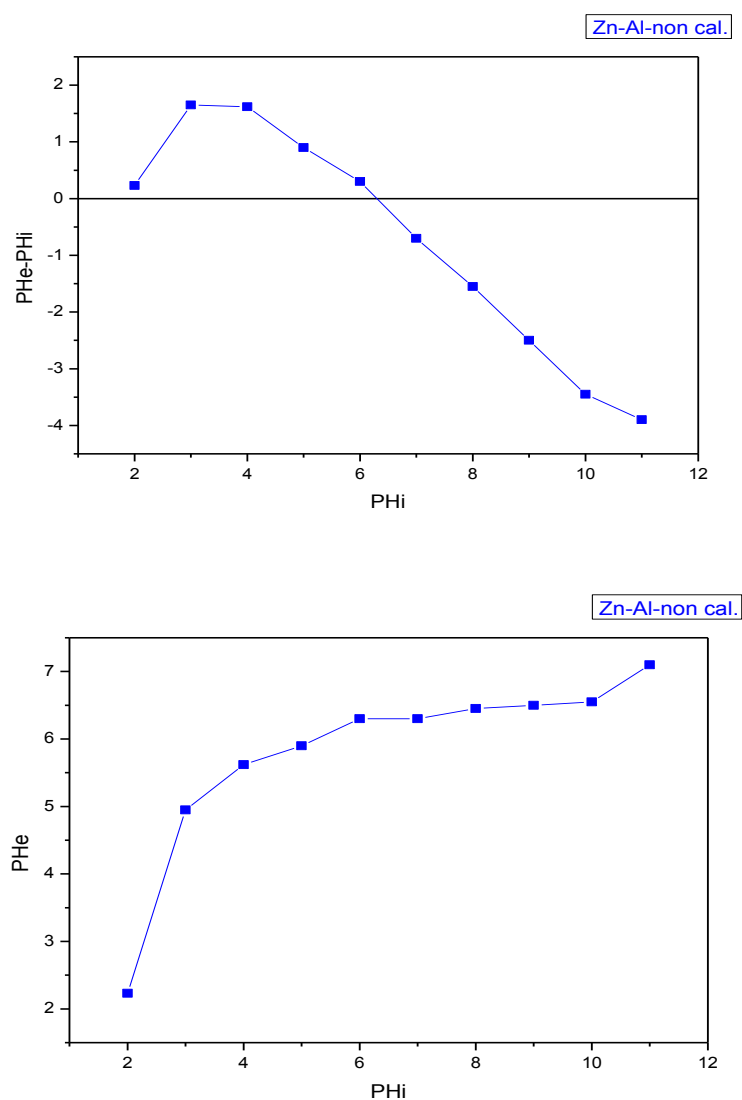


Figure III.1: détermination du point isoélectrique du Zn-Al-non cal.

Selon cette figure nous pouvons faire les remarques suivantes:

A. le domaine $pH_i < 6$:

Dans le domaine $pH < 6$, le pH_e augmente avec l'augmentation de pH_i , cette augmentation est due à la dissolution de l'HDL avec libération des ions OH^- , due à la consommation des protons par les Zn-Al-non cal lors de la reconstruction en feuillets. Donc, notre échantillon se comporte comme un échangeur anionique.

B. le domaine $6 < pH_i < 10$:

Dans ce domaine, le pH_e demeure constant, ceci suggère que (Zn-Al-non cal.) a un pouvoir tampon. D'après la figure (III.1) nous pouvons estimer que le point isoélectrique de cette hydrotalcite est égal à 6.0.

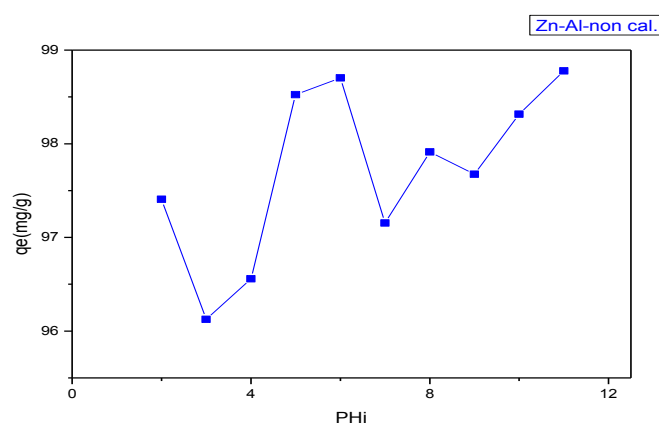
C. le domaine $pH_i > 10$:

Dans le domaine $pH_i > 10$, nous observons que le $pH_e < pH_i$, cette diminution de pH_e peut être expliquée par un excès des charges négatives qui sont dues probablement à la libération des protons, notre (Zn-Al-non cal.) devient un échangeur cationique.

III.1.4.3. Effet de pH:

L'effet du pH initial sur l'adsorption du méthyle orange par Zn-Al-non cal. a été réalisée à différentes valeurs de pH initial (2 - 11). Une masse de 50 mg de Zn -Al a été mis dans chaque solution du MO à 291 ± 1 K, après 3 h d'agitation, les échantillons ont été filtré. La concentration d'équilibre est calculé par le dosage des surnagent par UV-visible.

les résultats expérimentaux de l'adsorption sont exprimer dans le tableau (III- 2) (annexe A). La figure (III-2) représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH_i de Zn-Al non cal.



Figures III.2 : graphes de l'effet du pH par l'adsorption du méthyle orange sur Zn-Al-non cal. ($m=50$ mg, $V=50$ ml, $C_i=100$ mg/l, $T=20^\circ C$)

La Figure III.2 représente l'influence du pH initial sur la quantité adsorbée de MO par Zn-Al-non cal. Nous constatons selon cette figure que la quantité adsorbée est maximale à pH=6, la quantité adsorbée est proche de 98,7 mg/g, à ce pH l'hydrotalcite possède la meilleure capacité d'échange anionique.

III.1.4.4. Effet de la masse:

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du Méthyle orange par l'argile Zn-Al – non cal. a été étudié en variant la dose de l'adsorbant de 0.1 à 1.5 g. Le volume de la solution, la concentration initiale et le pH sont 50 ml, 100 mg/L et pH=6 respectivement [8].

III.1.4.5. Isothermes d'adsorption:

Une isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité Q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbé, à une température donnée $Q_e = f(C_e)$. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la masse d'adsorbat (mg) par masse de solide (g) [9].

III.1.4.5.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption:

a) Modèle de Langmuir:

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques.

Elle repose sur les hypothèses suivantes:

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

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution [10,11]:

$$q_e = \frac{k_l \cdot q_m \cdot C_e}{1 + k_l C_e} \dots \dots \dots (III - 10)$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \dots \dots \dots (III - 11)$$

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg.g⁻¹).

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

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

q_m : Quantité de substance adsorbée à la maximum par unité de poids de l'adsorbant «capacité d'adsorption» (mg.g⁻¹).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimé en termes d'un facteur de séparation constante adimensionnelle R_L qui est donnée par:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \dots \dots \dots (III - 12)$$

b) Modèle de Freundlich:

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide Zn-Al-non cal.. Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (III - 13)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots (III - 14)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine $\log K_f$. (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption dans le domaine de concentration étudié[12,13].

c) Modèle de Dubinin-Kaganer - Radushkevich (DKR):

Langmuir et Freundlich isothermes sont insuffisantes pour expliquer la physique et caractéristiques chimiques d'adsorption. D-K-R isothermes est couramment utilisé pour décrire les isothermes de sorption des systèmes de soluté simples. L'isotherme D-K-R, en plus d'être analogue isotherme de Langmuir, est plus générale que Langmuir Isotherme qu'elle rejette la surface homogène ou potentielle d'adsorption constante.

Dubinin -Kaganer- Radushkevich isotherme est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. Le modèle a souvent monté avec succès des activités de haute soluté et la gamme intermédiaire des données de concentrations bien. L'isotherme D-K-R est exprimé sous la forme suivante:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \dots \dots \dots (III - 15)$$

Dont la forme linéaire s'écrit:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \dots \dots \dots (III - 16)$$

Où

q_e = quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre (mg /g);

q_m = la capacité théorique de saturation (mg/g) ;

β = constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/KJ^2) et ε est le potentiel de Polanyi donné par :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{q_e} \right) \dots \dots \dots (III - 17)$$

L'approche a été généralement appliquée pour distinguer la physique et l'adsorption chimique d'ions métalliques avec son énergie libre moyenne E par molécule d'adsorbat (pour enlever une molécule à partir de son emplacement dans l'espace de sorption à l'infini) peut être calculée par la relation [14,15,16].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \dots \dots \dots (III - 18)$$

III.1.4.6. Effet de la température:

Cet effet a été étudié sur des suspensions Zn-Al non cal. La dose d'adsorbant a été fixé à 0,05 g et la concentration de la solution de méthyle orange était (20 ,40 ,60 ,80 ,120 ,140 ,160 , 200,250,300 mg /l) . L'étude a été faite à de différentes températures (20, 35, 45 et 55C°) pendant 4heurs. Les surnageant ont été séparés par filtration et analysés par UV-visible [15].

III.2. Résultat et discussion:

III.2.1. Cinétique d'adsorption (temps de contact):

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les données de l'adsorption sont montrées dans le tableau:(III-3) (annexe A), et ces données sont présentées dans la figure (III.3):

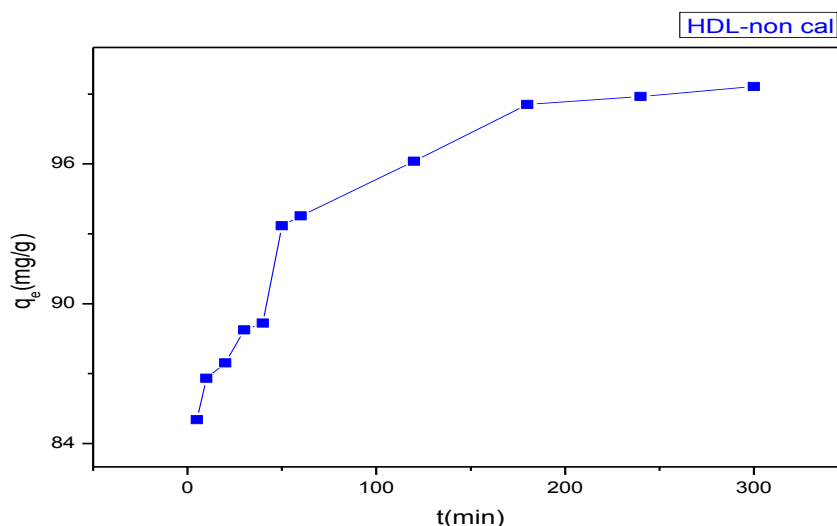


Figure III.3: Cinétique d'adsorption le méthyle orange sur Zn-Al- non cal.

Conditions: $C_0=100$ mg/l, pH=6, T=293 k, dose d'argile = 0.05g/l

La cinétique d'adsorption du méthyle orange se déroule en deux étapes:

Etape (01): on observe une augmentation rapide de la quantité adsorbée durant les premières minutes de contact(50 min)

Etape (02): l'efficacité d'adsorption diminue considérablement jusqu'à une valeur maximale correspond au temps d'équilibre (180 minutes). La quantité maximale adsorbée est de l'ordre de 99 mg/g.

III.2.1.1: Modélisation de la cinétique d'adsorption:

Pour bien décrire le processus d'adsorption du méthyle orange sur Zn-Al-non cal., les différents modèles suivants ont été appliqués:

- ❖ Le modèle de pseudo-premier ordre.
- ❖ Le modèle de pseudo-deuxième ordre.
- ❖ Le modèle d'Elovich.

Les résultats des différents modèles sont montrés sur les figures (III-2). Les

différents paramètres cinétiques des modèles étudiés sont représentés sur le Tableau (III-3):

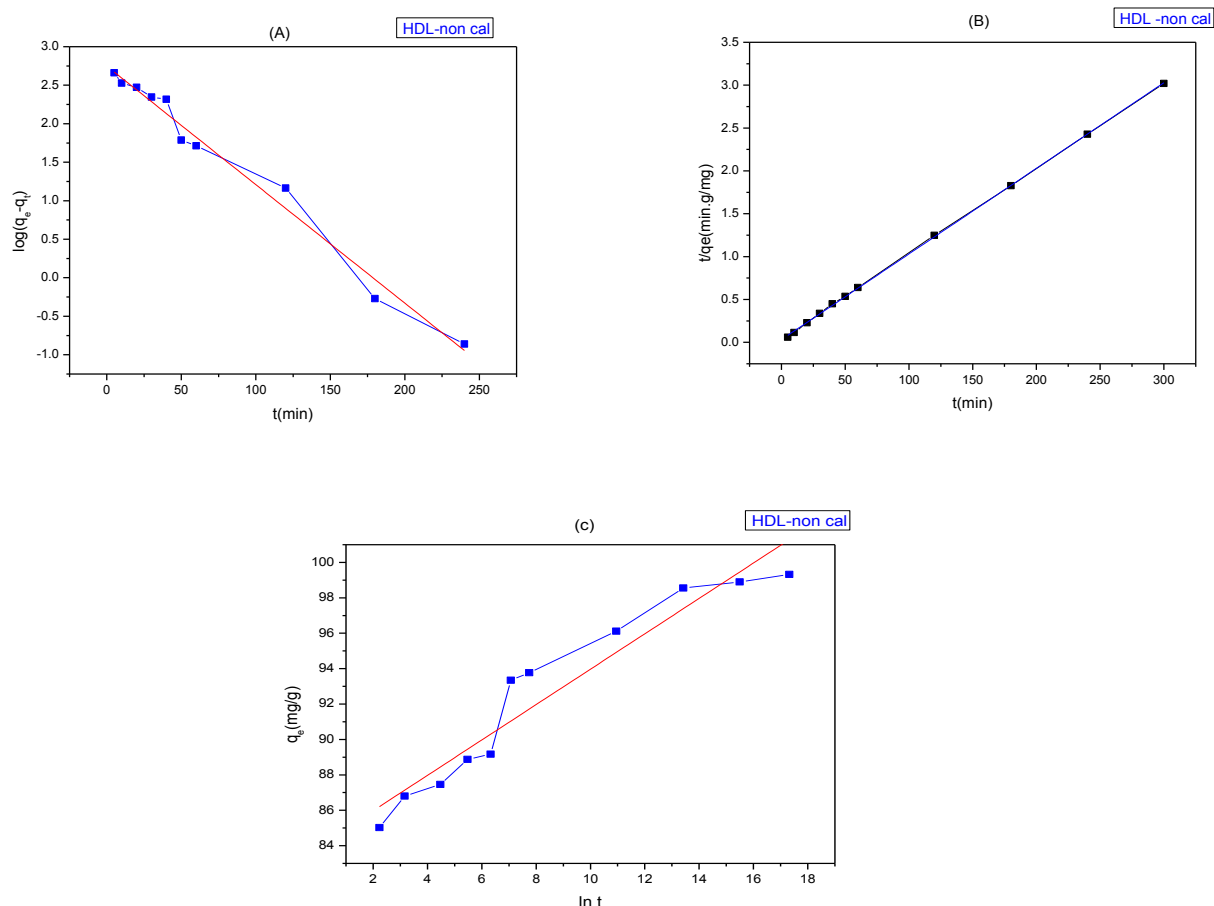


Figure III-4: modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur. Zn-Al- non cal.:

(a)Modèle premier ordre (b) Modèle deuxième ordre (c) Modèle d'Elovich

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique à été choisi selon le facteur de Corrélation (R^2).. Plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable.

Nous avons obtenu les meilleurs corrélation avec le modèle du pseudo second ordre, la valeur de coefficient de corrélation R^2 est de l'ordre de 0.99. En outre, la valeur de la quantité adsorbée calculée par le modèle pseudo second ordre est très proche à celle trouvée expérimentalement.

Tableau III.4: les paramètres cinétique d'adsorption du méthyle orange par Zn-Al-non cal :

Modèles	Paramètres	HDL (Zn-Al) non Cal
Modèle de pseudo première ordre	$K_1(\text{min}^{-1})$	0.035
	$q_e(\text{mg/g})$	15.59
	R^2	0.98
Modèle de pseudo second ordre	$K_2(\text{min}^{-1})$	0.0031
	$q_e(\text{mg/g})$	100.1
	R^2	0.99
Modèle d'Elovich	$\beta(\text{mg/g})$	0.256
	$\alpha(\text{mg/g.min})$	3.903
	R^2	0.93

III.2.2 Effet de masse:

L'effet de masse d'Zn-Al-non cal. a été étudié pour différentes valeurs allant de 10 à 150g, à température ambiante, pH=6 de la solution du MO et de concentration $C_i=100 \text{ mg/l}$. La figure (III-5) représente la quantité adsorbée, exprimée en% les différents résultats obtenues sont mentionnée dans le tableau(III-5) (annexe A), sont tracées sous la forme[15]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \dots \dots \dots \text{(III - 19)}$$

A des doses inférieures à 0.5 g/l, il y aurait une diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, et qu'il y a une augmentation de l'efficacité d'adsorption avec l'accroissement de la dose de l'HT introduite jusqu'à une valeur de dose =0.5g/l, ce qui correspond à une stabilisation du rendement d'adsorption.

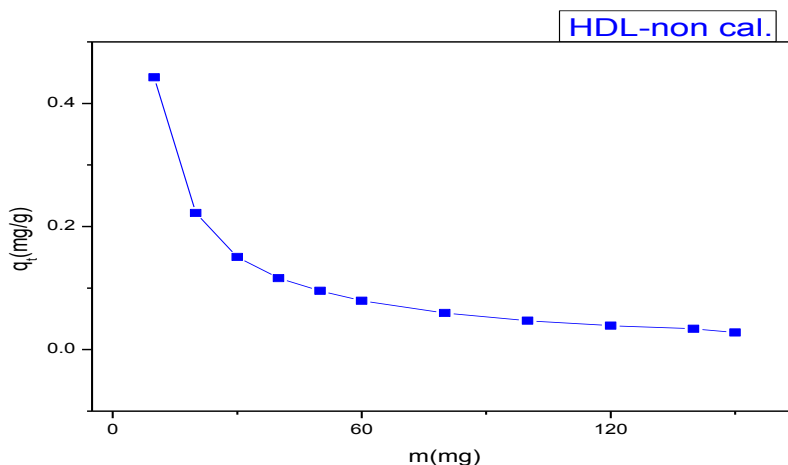


Figure III-5: Effet de la dose d'adsorbant sur du méthyle orange par adsorption
Sur Zn-Al non cal.

III.2.3: isotherme d'adsorption:

III.2.3.1: Effet de concentration initial:

l'adsorption du MO est considérablement influencée par sa concentration initiale dans les solutions aqueuses. Pour cette raison, on a fait varier la concentration initiale dans la plage de 20 à 300 mg/l en maintenant la dose de l'adsorbant à 50mg/l, la température à 20 °C et le pH à 6.

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc

indispensable dans notre étude de les déterminer pour les deux échantillons utilisés. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$;

Q_e : étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant;

C_e : la concentration à l'équilibre.

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation, les résultats expérimentaux présentent dans les tableaux (III-6) (annexes A).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \dots \dots \dots (III - 20)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L).

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$.

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

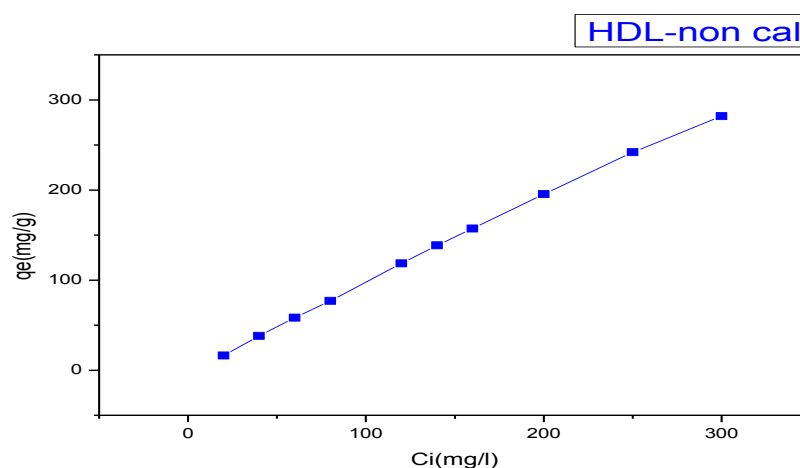


Figure III.6: L'effet de concentration initial du méthyle orange sur Zn-Al-non cal.

($m=50$ mg, $pH=6.60$, $V=100$ ml, $T=298$ K)

La figure (III.6) représente l'effet de concentration initial du méthyle orange sur Zn-Al-non cal, l'allure de cette courbe montre une isotherme de type L (annexe B) selon la Classification de Gilles et al. De plus, les résultats montrent que du Zn-Al-non cal. possède une bonne affinité pour le méthyle orange, dont les capacités d'adsorptions expérimentales à saturation est supérieur de 300 mg/g pour Zn-Al non cal.

III.2.3.2: modélisation des isothermes:

Afin d'évaluer le processus d'élimination du méthyle orange, plusieurs modèles mathématique peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales, à savoir: modèle de Langmuir, Freundlich et modèle de DKR (Dubinin-Radushkevich -Kaganer), les résultats expérimentaux présentent dans la figure (III-8):

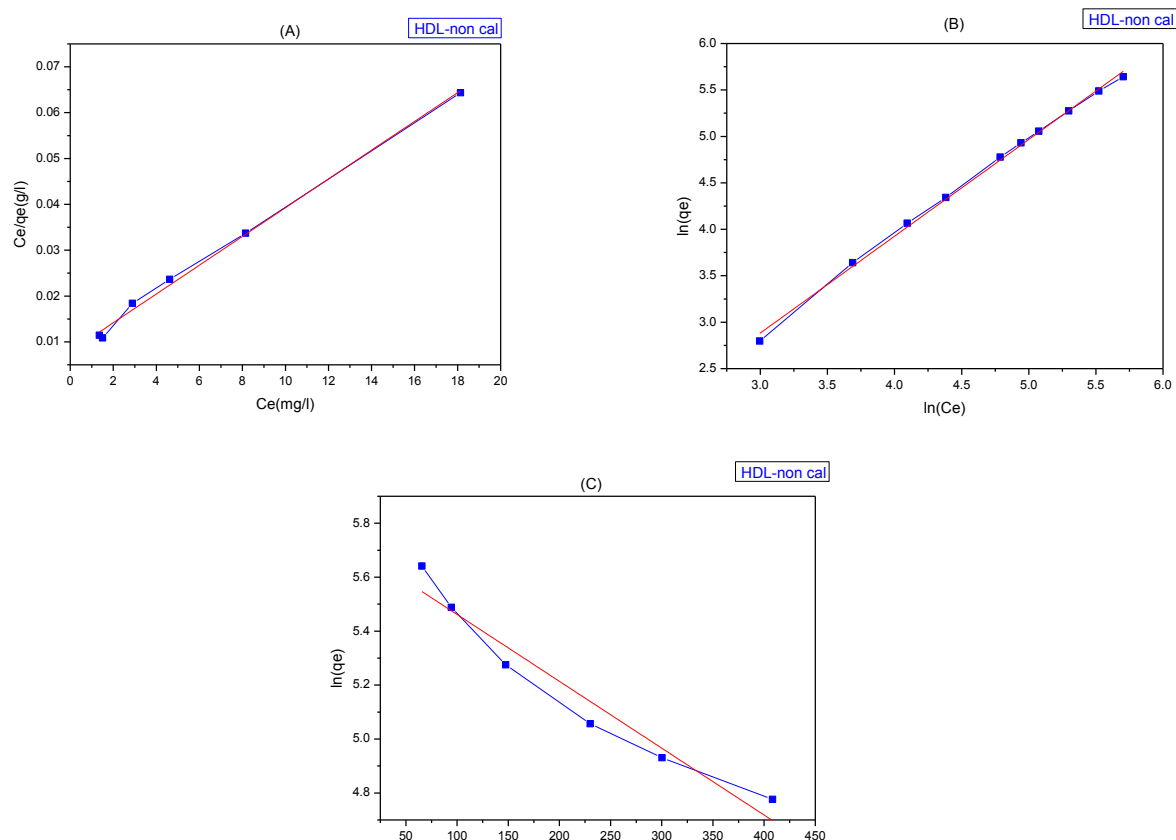


Figure III.7: transformés linéaires du modélisations des isothermes pour Zn-Al-non cal.:
(A) le modèle de Langmuir (B) le modèle de Freundlich (C) le modèle de DKR

Dans le tableau (III-7) nous consignons les différentes paramètres des trois modèles.

Tableau III.7: les différentes paramètres des trois modèles

	Paramètre	Zn-Al- non calciné
Freundlich equation	K_f (mg/l)	0.784
	N	0.95
	R^2	0.997
Langmuir équation	q_m (mg/g)	318.471
	K_l (l/mg)	0.397
	R^2	0.995
	R_L	0.024
DKR	q_m (mg/g)	301.87
	E(J/g)	14.204
	β (mg ² /J ²)	0.00248
	R^2	0.93

La simulation des données expérimentales par les isothermes étudiées a montré l'applicabilité le deux modèles(Langmuir et Freundlich) avec des coefficients de corrélation très satisfaisants. Les résultats de la figure (III-7) ont montré une bonne concordance des points expérimentaux avec le deux modèles précédentes , ce qui indique probablement l'existence des sites d'adsorption homogènes et hétérogènes sur la surface de l'argile. D'autre part, Jiang et al. [17] ont proposé l'existence de différents types de sites sur la surface de l'argile, avec une différence considérable dans l'énergie selon la position de site. Compte tenu des valeurs de R_L ($0 < R_L < 1$) et les valeurs de l'exposant de Freundlich n ($1 < n < 10$), nous pouvons déduire que l'adsorption des méthyle orange est favorable en utilisant Zn-Al-non cal.. La valeur de l'énergie d'adsorption E est calculée en utilisant le modèle DKR est de 14.204J/mol (< 8 KJ/mol), ce qui indique la nature physique de l'adsorption et la dominance des forces de type Vander Waal (tableau III-7).

$$R_L = \frac{1}{1 + kC_0} \dots \dots \dots (III - 21)$$

C_0 : concentration initiale

Selon la valeur de R_L on peut dire que:

- ❖ L'isotherme est irréversible($R_L=0$).
- ❖ L'isotherme est favorable($0 < R_L < 1$).
- ❖ L'isotherme est linéaire ($R_L=1$).
- ❖ L'isotherme est défavorable ($R_L > 1$).

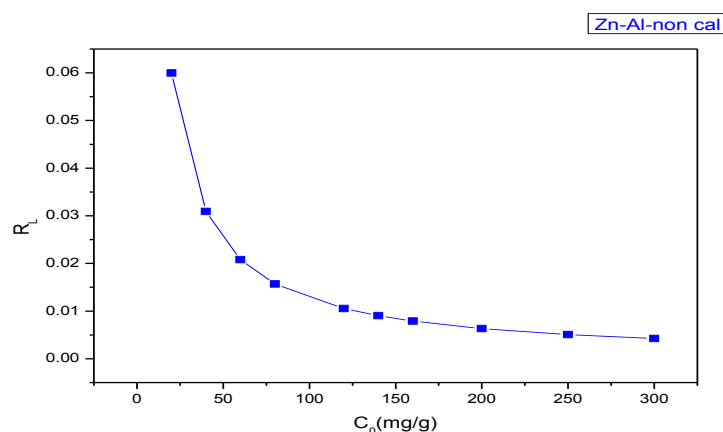


Figure III.8: paramètres d'équilibre (facteur de séparation adimensionnel) R_L

Tableau III.8: paramètres d'équilibre R_L

C_0	R_L Zn-Al non cal
20	0.059952
40	0.030902
60	0.020816
80	0.015694
120	0.010517
140	0.009029
160	0.007909
200	0.006337
250	0.005076
300	0.004234

D'après les résultats obtenues nous voyons que les valeurs adimensionnelles R_L sont inférieures à 1, ceci montre que l'adsorption est favorable.

III.2.4: Effet de température:

La figure (III-9) représente l'influence de la température sur l'adsorption du méthyle orange. Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Les résultats présentent dans les tableaux entre (III-9) et (III-12). (annexe A).

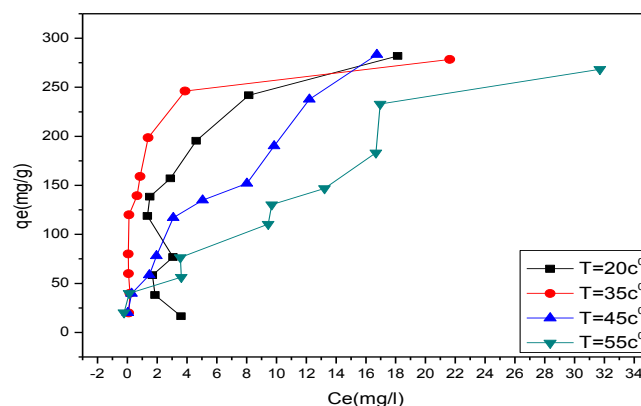


Figure III.9: effet de la température sur l'adsorption du méthyle orange Zn-Al- non cal.

III.2.4.1. Etudes thermodynamiques:

Les études d'adsorption ont été réalisées à différentes températures: 20°C- 45 °C-55°C. l'énergie libre standard a été calculée à partir de[18]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \dots \dots \dots (III - 22)$$

Où :

K_d : la constante de distribution entre les phases liquides et solides ce paramètre est calculé par la relation:

$$K_d = q_e / c_e \left(\frac{l}{g} \right) \dots \dots \dots (III - 23)$$

R : est la constante des gaz (8,314 J / K.mol) et T est la température . L'enthalpie standard (ΔH°) et de l'entropie standard (ΔS°), des modifications liées à l'adsorption du soluté sur la surface de l'argile, ont été calculées à partir l'équation de Van 't Hoff:

$$\ln K_d = -\Delta H_0 / RT + \Delta S_0 / R \dots \dots \dots (III - 24)$$

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ont été obtenues à partir du tracé linéaire de la variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ (Figure III-10), $\Delta H^\circ/R$ et $\Delta S^\circ/R$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

Tableau III-10: Le valeur de paramètre thermodynamique K_d :

T(K)	293	318	328
$K_d(\text{Zn-Al-non cal})$	127.66	103.43	80.38

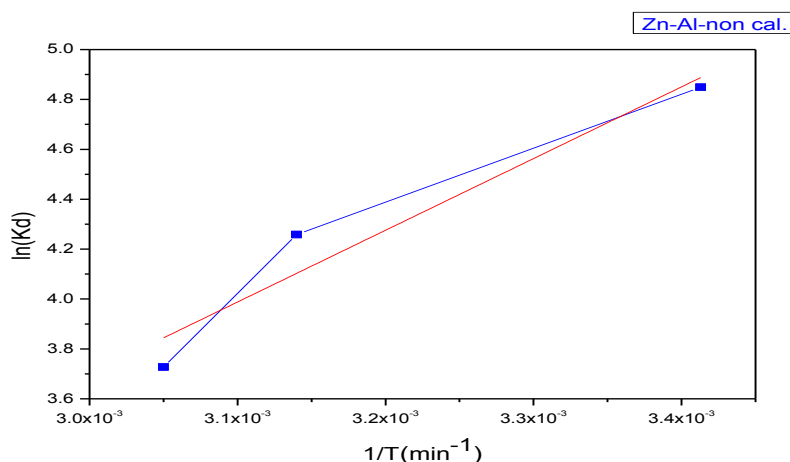


Figure III-10: linéarisation de $\ln(k_d) = f(1/T)$ pour d' Zn-Al-non cal.

Tableau III-11: Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° :

T	293	318	328
ΔG° kJ/mol	-11.8591	-12.0448	-12.1191
ΔH° kJ/mol	-9.68206		
ΔS° kJ/mol	0.00743		

Ils montrent que les réactions d'adsorption du MO sur la Zn-Al-non cal. est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$). Aussi, une interférence aléatoire à l'interface solide liquide a été montrée par les faibles valeurs positives des variations de l'entropie ΔS° (0,00743 kJ.mol.non cal). La diminution des valeurs de l'énergie libre d'adsorption (ΔG°) avec la température indique que l'adsorption des polluants traités est favorisée par l'agitation thermique dans la gamme des températures étudiées.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] ZARROUKI, M. (Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide :Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif), thèse doctorat, école nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 1990, p16-17.
- [2] GHERBI, N. (Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels), thèse du doctorat, Université de Constantine , 2008, P 83.
- [3] KUN YANG, LIANG-GUO YAN, YAN-MING YANG, SHU-JUN YU, RAN-RAN SHAN, HAI-QIN YU, BAO-CUN ZHU, Bin Du, (Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms), journal homepage, University of Jinan, 2014, P 39.
- [4] GNONSORO, U. P. et AL. / Int. J. Biol. Chem. Sci. 9(5): 2701-2711, 2015.
- [5] MASSAI, H. L. NLONDOK A. C. TCHEKA, B. B. Loura, DENISA NISTOR Ileana and KETCHA .J. M, Kinetic and Batch Equilibrium Adsorption of Nickel (II) and Copper (II) Ions from Aqueous Solution On to Activated Carbon Prepared from Balanites aegyptiaca Shells, American Chemical Science Journal 6(1): 38-50, 2015, Article no.ACSj.035 ISSN: 2249-0205, 2015,p 42.
- [6] M.O. Corapcioglu and C.P. Huang, Carbon, 25 (1987) 569.
- [7] Ofrao, J.J.M., Silva, A.I.M., Pereira, J.C.V., Barata, S.A., Fonseca, I.M., Faria, P.C.C., Pereira, M.F.R., Colloid and Interface Science, 296 (2006) 480-489.
- [8] El-Khamssa, G. Enèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût)- thèse du doctorat université bordj badji Mokhtar-Annaba, Année 2013, P 44.
- [9] HUCHON, R. Activité photo catalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photo réacteur pilote- thèse doctorat l'université Claude Bernard, LYON 1, 2006, P24.
- [10] J. AVOM, J. KETCHA MBADCAM , M.R.L. Matip, P. Germain - African Journal of Science and Technologie (AJST) (Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale), AJST, Vol. 2 No. 2: December, 2001.

- [11] BAGHRICHE, O. Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse- memoire de magister, université Mentouri Constantine, 2005, P 18.
- [12] BOURAS, O. (proprietes adsorbantes d'argiles pontees organophiles: synthèse et caractérisation) Thèse de doctorat -université de limoges – 2003- p 64.
- [13] MORTULA, M. Meaghan Gibbons, and Graham A. Gagnon, Phosphorus adsorption by naturally-occurring materials and industrial by-products, J. Environ. Eng. Sci. 6: 10.1139/S06-042, NRC Canada, 2007:P 157–164
- [14] BOUCHEMAL, F. ACHOUR, S. ESSAIS D'ADSORPTION DE LA TYROSINE SUR CHARBON ACTIF EN GRAINS ET EN POUDRE, BP 145, RP, 07000, Biskra, Algérie, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007, p. 81-89
- [15] BENSELKA, N. HADJ, A. et AL. Chemical Engineering Journal 169 (2011) 231–238 – P 232.
- [16] DADA, A.O1*, OLALEKAN, A.P2, OLATUNYA, A.M3., DADA, O4, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich, Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC), ISSN: 2278-5736. Volume 3, Issue 1(Nov. – Dec. 2012), P 38-45.
- [17] Jiang M., Jin X., Lu X., Chen Z., (2010). Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. Desalination, No 252, pp. 33–39.
- [18] JAYCOCK, M.J. Parfaits, G.D. Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood. Ltd., Onichester, 1981.

Conclusion Générale

Conclusion générale

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 l'application des hydrotalcite (Zn-Al-non cal.) dans le but d'éliminer les colorants lourds présents dans les eaux résiduaires. Cette étude nous a permis de dégager quelques conclusions concernant la nature de l'argile employée et leur pouvoir adsorbant pour l'élimination des métaux des solutions aqueuses.

Le matériau (Zn-Al-non cal.) a été préparé par la méthode de coprécipitation directe à partir des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé, dont le rapport molaire égal à 2.

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, les résultats de caractérisation sont comme suit:

Les résultats de caractérisation obtenus en diffraction des rayons X ont montré que la synthèse chimique de l'hydrotalcite Zn-Al-CO₃ a été bien menée du fait que toutes les raies caractérisant les HDLs sont observées sur le spectre. Après la calcination, on obtient un spectre pauvre en raies, ce qui veut dire que l'HDL a perdu son réseau cristallin, avec un espace Interfoliaire de 7.47Å°.

Les spectres IR ont aussi montré que les matériaux que nous avons synthétisés sont bien des hydrotalcite. En effet les bandes intenses à 2700-3700 cm⁻¹ et la bande à 1500-1800 cm⁻¹ caractérisent les minéraux argileux de la famille de hydroxyde double lamellaire. La cinétique d'adsorption a été étudiée en fonction du pH, de la concentration initiale, de la masse et de la température. Cette étude a révélée que quelque soit l'influence du paramètre étudié, l'adsorption du méthyle orange sur Zn-Al- non cal. est un processus de pseudo second- ordre avec un coefficient de corrélation de 0.999 respectivement.

L'étude cinétique a montré la rapidité de rétention du méthyle orange sur l'argile avec un rendement très satisfaisant allant jusqu'à 99%. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption.

-L'étude de l'effet des concentrations initiales du MO montrent que l'efficacité d'adsorption augmente avec la teneur initiale en utilisant une dose fixe de l'argile (50mg). La modélisation des résultats de l'équilibre a montré l'applicabilité des deux modèles de Freundlich, Langmuir. De plus ,

Conclusion générale

ces isothermes décrivent les résultats expérimentaux avec une dominance des interactions physiques de type Vander Waas.

-Enfin, les résultats obtenus dans ce travail ont montré que l'argile étudiée présente un pouvoir adsorbant intéressant. Il est à noter que cette étude doit être suivie et approfondie par d'autres travaux concernant la modification de l'HDL par d'autres méthodes de synthèse.

ANNEXES A:

Etalonnage d'etude cinétique pour Zn-Al-non cal.:

C(mg/L)	Ads(nm)
2	0.235
4	0.329
6	0.544
8	0.637
10	0.862
12	0.958
14	1.134
16	1.209
18	1.265
20	1.404

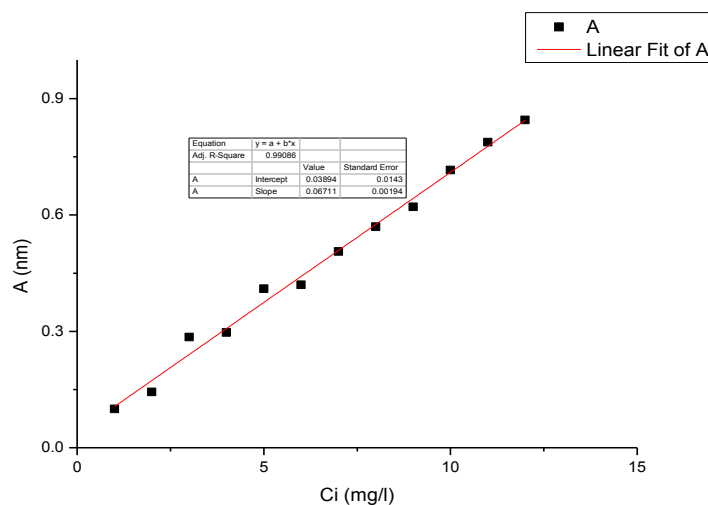


Figure III.: la courbe d'étalonnage d'etude cinétique pour HDL non cal

Tableau III.2: Effet de la pH initiale du méthyle orange par l'adsorption sur Zn-Al-non cal. la dose= 0.5mg/l, C = 100 mg/l, T=20°C, temps d'agitation 5 heures

Phi	PHe	Ads(nm)	C _e (mg/l)	Q _t
2	2.23	0.213	2.593652	97.40635
3	4.95	0.299	3.87513	96.12487
4	5.62	0.270	3.443004	96.557
5	5.90	0.138	1.476084	98.52392
6	6.30	0.126	1.297273	98.70273
7	6.30	0.230	2.846968	97.15303
8	6.45	0.179	2.087021	97.91298
9	6.50	0.195	2.325436	97.67456
10	6.55	0.152	1.684697	98.3153
11	7.10	0.121	1.222769	98.77723

ANNEXES

Tableau III.3: Effet de temps initiale du méthyle orange par l'adsorption sur Zn-Al- non cal. la dose= 0.5mg/l, C= 100 mg/l, PH=6, T=20°C, temps d'agitation 5 heures

t(min)	PHe	Ads	Ce(mg/l)	qt(mg/g)
5	7.56	1.044171	14.97886	85.02114
10	7.80	0.924689	13.19847	86.80153
20	7.92	0.880352	12.5378	87.4622
30	7.99	0.785662	11.12683	88.87317
40	8.08	0.765564	10.82736	89.17264
50	8.24	0.485381	6.65238	93.34762
60	8.49	0.457008	6.22959	93.77041
120	7.79	0.29938	3.8808	96.1192
180	7.81	0.135841	1.44392	98.55608
240	8.55	0.112986	1.10335	98.89665
300	8.60	0.084612	0.68056	99.31944

Tableau III.5: Effet de la dose sur l'adsorption de méthyle orange sur Zn-Al- non cal. C₀= 100 mg/l, pHi=6, T=20°C, temps d'agitation 5 heures.

m(mg)	pHe	Ads(nm)	Ce(mg/l)	Qt
10	6.89	0.812	11.5193	0.442404
20	6.90	0.793	11.23618	0.22191
30	6.88	0.686	9.641782	0.150597
40	6.83	0.519	7.15333	0.116058
50	6.75	0.350	4.635077	0.095365
60	6.71	0.355	4.709581	0.079409
80	6.67	0.367	4.888392	0.059445
100	6.68	0.437	5.931456	0.047034
120	6.67	0.462	6.303979	0.03904
140	6.69	0.411	5.544032	0.033734
150	6.70	1.172	16.88362	0.027705

ANNEXES

Tableau III.9: Effet de la concentration initiale du méthyle orange par l'adsorption sur Zn-Al-non cal. pH= 6, T=20°C, temps d'agitation 5 heures.

C_i(mg/l)	PHe	Ads(nm)	Ce (mg/l)	Q_t
20	7.04	0.281	3.606914	16.39309
40	7.67	0.164	1.863508	38.13649
60	7.10	0.152	1.684697	58.3153
80	7.40	0.245	3.070481	76.92952
120	7.45	0.130	1.356877	118.6431
140	7.56	0.140	1.505886	138.4941
160	7.63	0.233	2.89167	157.1083
200	7.70	0.349	4.620176	195.3798
250	7.68	0.586	8.151691	241.8483
300	7.90	1.256	18.1353	281.8647

Tableau III.10: Effet de la concentration initiale du méthyle orange par l'adsorption sur Zn-Al-non cal. pH= 6, T=35°C, temps d'agitation 5 heures.

C_i(mg/l)	PHe	Abs(nm)	Ce(mg/l)	Q_t
20	7.58	0.045	0.0903	19.9097
40	7.65	0.051	0.179705	39.8203
60	7.65	0.044	0.075399	59.9246
80	7.67	0.043	0.060498	79.9395
120	7.77	0.047	0.120101	119.8799
140	7.83	0.083	0.656534	139.3435
160	7.85	0.097	0.865147	159.1349
200	7.91	0.133	1.401579	198.5984
250	7.99	0.299	3.87513	246.1249
300	8.15	1.491	21.63701	278.363

ANNEXES

Tableau III.11: Effet de la concentration initiale du méthyle orange par l'adsorption sur Zn-Al-non cal. pH= 6, T=45°C, temps d'agitation 5 heures.

C_i(mg/l)	PHe	Ads(nm)	C_e(mg/l)	Q_t
20	6.95	0.041	0.030696	19.9693
40	7.08	0.058	0.284011	39.71599
60	7.07	0.138	1.476084	58.52392
80	7.37	0.170	1.952913	78.04709
120	7.20	0.246	3.085382	116.9146
140	7.38	0.378	5.052302	134.9477
160	7.37	0.577	8.017583	151.9824
200	7.41	0.700	9.850395	190.1496
250	7.21	0.859	12.21964	237.7804
300	7.29	1.162	16.73461	283.2654

Tableau III.12: Effet de la concentration initiale du méthyle orange par l'adsorption sur Zn-Al-non cal. pH= 6, T=55°C, temps d'agitation 5 heures

C_i(mg/l)	PHe	Ads(nm)	C_e(mg/l)	Q_t
20	7.05	0.024	-0.22262	20.22262
40	7.10	0.048	0.135002	39.865
60	7.25	0.282	3.621815	56.37819
80	7.35	0.278	3.562211	76.43779
120	7.38	0.673	9.44807	110.5519
140	7.62	0.689	9.686485	130.3135
160	7.43	0.927	13.2329	146.7671
200	7.75	1.158	16.67501	183.325
250	7.82	1.177	16.95813	233.0419
300	7.61	2.166	31.69513	268.3049

ANNEXE B:**Classification des isothermes d'adsorption:**

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

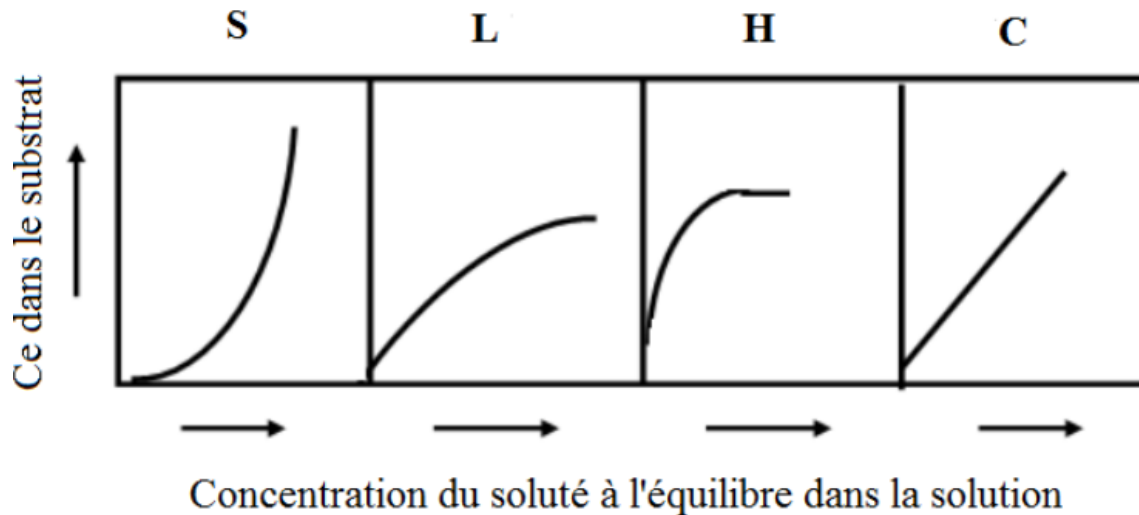


Figure III.: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

Classe S:

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

Classe L:

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas,

l'adsorption des molécules insolubles est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

Classe H:

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une si grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible.

Classe C:

L'isotherme de type C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (figure III.). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé "coefficient de distribution" ou "coefficient de partage": K_d ou K_p ($L \cdot kg^{-1}$). L'isotherme "C" est souvent utilisée comme une approximation de la réalité (par exemple pour des gammes de concentration étroites ou pour des concentrations basses, comme celles généralement observées lors de pollutions des eaux naturelles et des sols).

ANNEXE C:



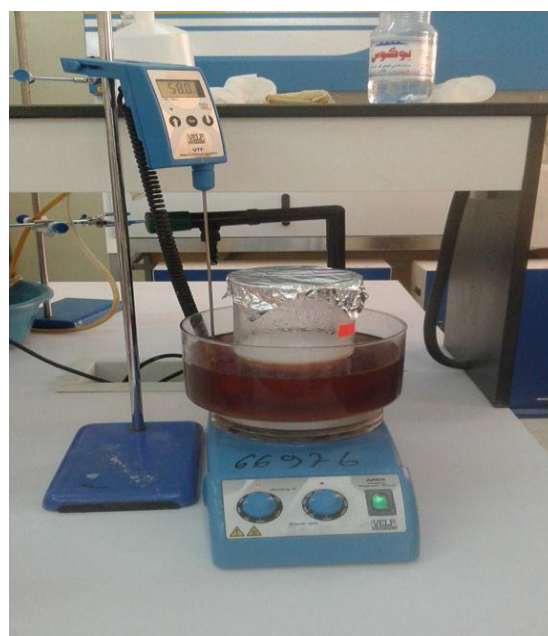
Figure 01 : Des Colorants syntactique



Figure 02 : Méthyle Orange



*Figure 03 : Montage de synthèse
du Zn-Al non cal.f*



*Figure 04 : Cristallisation du
Zn-Al non cal.*



Figure 05 : Lavage



Figure 06 : L'argile avant séchage



Figure 07 : L'argile Après séchage



Figure 08 : UV-visible



Figure 09 : Appareil PH



Figure 10 Spectrophotomètre infrarouge

Sommaire

Titre	Page
Remerciements	
Résumé	
Liste d'abréviation	
Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Introduction générale	
Chapitre I: Étude bibliographique	
I.1. PartieA: Généralités sur le polluant	04
I.1.1. Introduction	04
I.1.2. Définition de la pollution	04
I.1.2.1. Les sources de la pollution	04
I.1.2.2. Les trois principales sources de pollution	04
I.1.3. Généralités sur des colorants	05
I.1.3.1. Historique des colorants	05
I.1.3.2. Définition des colorants	05
I.1.3.3. Classification des colorants	06
I.1.3.3.1. Classification chimique	06
I.1.3.3.2. Classification tinctoriale	11
I.1.3.4. Application des Colorants	14
I.1.4. <i>Généralités sur Méthyle orange</i>	15
I.1.4.1. Définition du Méthyle orange	15
I.1.4.2. caractéristiques physiques et chimiques	15
I.1.4.3. La Structure du Méthyle orange	16
I.2. Partie B: Généralités sur les argiles	16
I.2.1. Généralités et définition des argiles	16
I.2.2. Structure des matériaux argiles	17
I.2.2.1. La couche tétraédrique	17
I.2.2.2. La couche octaédrique	18
I.2.3. Les argiles non gonflent (Kaolin)	19
I.2.3.1. définition et description structurale de Kaolin	19
I.2.3.2. Les principaux usages industriels du kaolin	20
I.2.4. Les argiles gonflent	21
I.2.4.1. Les argiles gonflent cationiques	21
I.2.4.1.1. Classification des argiles cationique	21
I.2.4.1.2. Propriétés des argiles cationiques	23

I.2.4.2. Les argiles anioniques	25
I.2.4.2.1. Description structural	25
I.2.4.2.2. Méthodes de synthèse usuelles	28
I.2.4.2.3. Propriétés. des argiles anionique	29
I.2.4.2.4. Domaine d'application des HDL	31
I.2.4.2.5. Les propriétés physico – chimiques des argiles	31
Références bibliographiques du chapitre I	33
Chapitre II: Synthèse et Caractérisations des HDLs	
II. Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires	40
II.1. Préparation d'argile anionique	40
II.2. La diffraction des rayons X	42
II.2.1. Principe	42
II.2.2. Résultats et discussions	43
II.3. La spectrométrie infrarouge (IR)	45
II.3.1. Principe	45
II.3.2. Résultat et discussion	45
Références bibliographiques du chapitre II	47
Chapitre III: Etude d'élimination du Méthyle orange par adsorption sur les hydroxyde doubles lamellaires (HDLS)	
III. Etude d'élimination du Méthyle orange par adsorption sur les hydroxyde doubles lamellaires (HDLS)	51
III.1. Protocole et conditions expérimentale	51
III.1.1. Préparation des solutions	51
III.1.2. Les courbes d'étalonnages	51
III.1.3. Spectroscopie UV-visible	52
III.1.3.1. la loi de BEER-LAMBERT	52
III.1.4. Cinétique d'adsorption	53
III.1.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	53
a) Modèle réversible de pseudo premier ordre	53
b) Modèle réversible de pseudo-seconde ordre	53
c) Modèle d'Elovich	54
III.1.4.2. Détermination du point zéro charge	54
III.1.4.3. Effet de pH	56
III.1.4.4. Effet de la masse	57
III.1.4.5. Isothermes d'adsorption	57
III.1.4.5.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	57
a) Modèle de Langmuir	57
b) Modèle de Freundlich	58

c) Modèle de Dubinin-Kaganer - Radushkevich (DKR	58
III.1.4.6. Effet de la température	59
III.2. Résultat et discussion	60
III.2.1. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	60
III.2.1.1: Modélisation de la cinétique d'adsorption	60
III.2.2 Effet de masse	62
III.2.3: isotherme d'adsorption	63
III.2.3.1: Effet de concentration initial	63
III.2.3.2: modélisation des isothermes	64
III.2.4: Effet de température	67
III.2.4.1. Etudes thermodynamiques	68
Références bibliographiques du chapitre III	70
Conclusion générale	73
Annexes	

Liste de figure

Titre	Page
Chapitre I: Étude bibliographique	
Figure I. 1: Structure des colorants azoïques.	07
Figure I. 2: Structure des colorants triphénylméthanes.	08
Figure I. 3: Structure des colorants indigoïdes.	08
Figure I. 4: Structure des colorants xanthènes.	09
Figure I. 5: Structure des colorants anthraquinoniques.	09
Figure I.6: Structure des colorants phtalocyanines.	10
Figure I.7: Structure des colorants nitrés et nitrosés.	10
Figure I. 8: Structure des colorants développés ou azoïques insolubles.	12
Figure I. 9: Structure des colorants de cuve.	12
Figure I. 10: Structure des colorants directs.	13
Figure I. 11: Structure des colorants à mordants.	14
Figure I.12: La Structure de Méthyle orange.	16
Figure I.13: Eléments structuraux: les tétraèdres.	18
Figure I.14: Eléments structuraux: les octaèdres.	18
Figure I.15: Structure d'une cristallite de kaolinite et d'un grain de kaolinite.	19
Figure I.16: Représentation cristallographique des minéraux argileux T:O (exemple de la kaolinite).	22
Figure I.17: Représentation de la structure du feuillet d'argile T/O/T.	22
Figure I.18: Représentation de la structure du feuillet de chlorite.	23
Figure I.19: Présentation générale des HDLs.	26
Chapitre II: synthèse et caractérisation des HDLs	
Figure II-1 : Schéma montrant les étapes de la synthèse de la phase Zn-Al non-cal.	41
Figure II.2: diagrammes de diffraction des rayon X du phase HDLs de type Zn-Al- non-cal.	44
Figure II.3: spectre d'infrarouge du phase HDLs de type Zn-Al- non-cal.	46
Chapitre III: étude d'élimination du Méthyle orange sue HDLs	
Figure III.1: détermination du point isoélectrique du Zn-Al-non cal.	55
Figure III.2: graphes de l'effet du pH par l'adsorption du méthyle orange sur Zn-Al-non cal.	56
Figure III.3: Cinétique d'adsorption le méthyle orange sur Zn-Al- non cal.	60
Figure III.4: modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur. Zn-Al- non cal.: (a)Modèle premier ordre (b) Modèle deuxième ordre (c) Modèle d'Elovich	61
FigureIII.5: Effet de la dose d'adsorbant sur du méthyle orange par adsorption du Zn-Al non cal	63
Figure III.6: L'effet de concentration initial du méthyle orange sur Zn-Al-non cal	64
Figure III.7: transformés linéaires du modélisations des isothermes pour Zn-Al-non cal. (A) le modèle de Langmuir (B) le modèle de Freundlich (C) le modèle de DKR.	65
Figure III.8: paramètres d'équilibre (facteur de séparation adimensionnel) R_L	66
Figure III.9: effet de la température sur l'adsorption du méthyle orange Zn-Al- non cal.	67
Figure III-10: linéarisation de $\ln(k_d) = f(1/T)$ pour d' Zn-Al-non cal.	68

Liste de tableau

Page	Titre
Chapitre I: Etude bibliographique	
Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	06
Tableau I.2: caractéristiques physiques et chimiques de Méthyl orange.	15
Tableau I.3: Utilisations industrielles du kaolin.	20
Tableau I.4: Propriétés d'échange anionique des HDL.	30
Chapitre II: synthèse et caractérisation des HDLs	
Tableau II.1: distances interlamellaire d_{hkl} du type Zn-Al-CO ₃ .	43
Chapitre III: étude d'élimination du Méthyle orange sur HDLs	
Tableau III.4: les paramètres cinétique d'adsorption du méthyle orange par Zn-Al-non cal	62
Tableau III.7: les différentes paramètres des trois modèles.	65
Tableau III.8: paramètres d'équilibre R_L .	67
Tableau III-10: Le valeur de paramètre thermodynamique K_d .	68
Tableau III-11: Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° :	69