

*République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie des Procédés*

---

## **MEMOIRE**

---

*En vue de l'obtention du diplôme de*

**MAGISTER**

*Spécialité : Chimie*

*Option : Eaux et Déchets*

Présenté par

**LARABI Chahrazed**

**Intitulé**

**SYNTHÈSE D'UN MATÉRIAU ARGILEUX DU TYPE  
HYDROTALCITE ET SON APPLICATION DANS LE TRAITEMENT  
DES EFFLUENTS LIQUIDES**

**Soutenue :**

**devant le jury composé de :**

<b>Melle. ABDELMALEK Fatiha</b>	Professeur	U. Mostaganem	Présidente
<b>Mr. BENTOUAMI Abdelhadi</b>	MCA	USTO	Examineur
<b>Mr. BESTANI Benaouda</b>	MCA	U. Mostaganem	Examineur
<b>Mr. BOURAADA Mohamed</b>	MCA	U. Mostaganem	Rapporteur

## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire de magister a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'Université de Mostaganem.

Je voudrais exprimer mes meilleurs remerciements à Monsieur **BOURAADA MOHAMED** Maître de conférences à l'université de Mostaganem pour son encadrement pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude avec beaucoup d'intérêt et de patience, pour sa disponibilité, ses orientations ses remarques fructueuses, et les moyens mis à ma disposition tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à remercier Mademoiselle **ABDELMALEK FATIHA** Professeur à l'Université de Mostaganem pour m'avoir fait l'honneur de juger ce mémoire et de présider le jury.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur **BENTOUAMI ABDELHADI** Maître de conférences au département de chimie de la faculté des sciences de l'Université d'ORAN (U.S.T.O), pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Je tiens à remercier Monsieur **BESTANI DENAOUDA** Maître de conférences à l'université de Mostaganem d'avoir accepter notre invitation pour juger ce travail et de l'examiner.

Enfin je voudrais remercier toute personne ayant manifesté un intérêt à mon travail en lisant ce manuscrit.

# *Dédicaces*

Avant tout, c'est grâce à dieu que je suis arrivée là :

Je dédie ce modeste travail à :

- Ma plus proche dans ce monde, ma mère, qui m'a soutenue afin de suivre mes études, merci pour leur tendresse, leur amour propre et leur gratitude infinie.
- A la mémoire de mon père que Allah l'accueille au paradis.
- A Ma sœur et mes frères « Houria, Moustafa Khalil, Mohamed amine »
- A mon encadreur respectueux, Mr. BOURAADA
- A mes familles chater et larabi.
- A tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin, pour la réalisation de cette recherche.

*CHAHRAZED*

## SOMMAIRE

Introduction Générale.....	-1-
Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires.....	-4-
I-1: Introduction .....	-4-
I-1: Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL).....	-4-
I-2.1: Historique .....	-4-
I-2.2: Structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) .....	-6-
I-2.3: Composition chimique.....	-9-
I-2.4: Méthodes de synthèses des hydroxydes doubles lamellaire.....	-10-
I-2.4-1: Méthode par co-précipitation directe .....	-10-
I-2.4-2: Méthode par échange anionique.....	-11-
I-2.4-3: Méthode de Reconstruction.....	-11-
I-2.5: Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).....	-12-
Chapitre II: Aperçu bibliographique sur les colorants .....	-14-
II-1: Introduction .....	-14-
II-2: Nature du colorant.....	-14-
II-3: Classification des colorants.....	-16-
II-3.1: Les colorants solubles dans l'eau .....	-16-
a) Les colorants acides ou anioniques (anions colorés) .....	-16-
b) Les colorants directs .....	-17-
c) Les colorants mordants .....	-17-
d) Les colorants basiques ou cationiques (cations colorés) .....	-18-
e) Les colorants métallifères .....	-18-
f) Les colorants réactifs .....	-19-

II-3.2: Les colorants insolubles dans l'eau .....	-19-
a) Les colorants de cuve .....	-19-
b) Les colorants dispersés .....	-20-
c) Les colorants d'oxydation.....	-20-
d) Les colorants pigmentaires .....	-20-
e) Les colorants azoïques .....	-21-
Chapitre III : Synthèse et Caractérisation du matériau .....	-22-
III-1 :EXPERIMENTATION.....	-22-
III-1-2: Synthèse du matériau CuZnAc .....	-22-
III-1.3: Caractérisation du matériau préparé .....	-24-
III-1.3-1 Analyse des spectres de diffraction des rayons X de poudre (DRX) .....	-24-
III-1.3-2 : Analyse infrarouge IR .....	-25-
III-1.3-3: Analyse thermogravimétrique .....	-26-
Chapitre IV : Bases théoriques sur l'étude de la sorption.....	-28-
IV-1:Notion d'adsorption .....	-28-
IV-2: Différents types d'adsorption .....	-28-
IV-2.1: Adsorption physique.....	-29-
IV-2.2: Adsorption chimique .....	-29-
IV-3: Modèles d'adsorption .....	-29-
IV-3.1: Isotherme de Langmuir.....	-31-
IV-3.2: Isotherme de Freundlich .....	-32-
IV-4: Coefficient de distribution.....	-33-
IV-5:Etude des paramètres thermodynamiques .....	-34-
IV-6: Modèles cinétiques .....	-34-
IV-6-1:Modèle cinétique du pseudo- premier ordre .....	-35-
IV-6-2:Modèle cinétique du pseudo second ordre .....	-35-

ChapitreV: Application à l'élimination d'un colorant Carmin indigo en solution aqueuse par CuZnAc .....	-37-
V-1: Introduction.....	-37-
V-2: Elimination du carmin indigo (CI).....	-38-
V-2-1: Influence du pH sur la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}}$ du Carmin indigo .....	-38-
V-2.2:Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Carmin indigo.....	-40-
V-2.3: Les isothermes d'adsorption de différents rapports solide (CuZnAc) sur solution de colorant Carmin indigo .....	-40-
V-2.4: Etude cinétique de l'élimination du colorant Carmin indigo.....	-41-
V-2.5:Effet de la temperature sur l'élimination du colorant.....	-41-
V-2.6:Régénération et réutulisation du matériau CuZnAc .....	-42-
V-3:Résultats et discussions.....	-42-
V-3.1:Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Carmin indigo.....	-42-
V-3.2: Etude cinétique de l'élimination du colorant .....	-43-
V-3.2.1:Modélisation de la cinétique .....	-44-
V-3.2.1.1:Modèle cinétique du pseudo premierordre .....	-44-
V-3.2.1.2: Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	-40-
V-3.2.1.3:Modèle cinétique de diffusion intra-particule.....	-46-
V-3.3: Les isothermes d'adsorption pour différents rapports solide sur solution.....	-48-
V-3.4:Effet de la température sur l'élimination du colorant.....	-52-
V-3.5:Régénération et réutilusation du matériau(CuZnAc).....	-53-
Chapitre VI: Application à l'élimination d'un colorant Brilliant Bleu R en solution aqueuse par CuZnAc .....	-55-
VI-1:Introduction .....	-55-
VI-2:Eliminaton d'un colorant Brilliant Bleu R(BBR) .....	-55-
VI-2.1:Détermination de point isobestique .....	-56-
VI-2.2:Effet du pH de la solution sur l'élimination de colorant Brilliant Bleu R (BBR).....	-58-

VI-2.3: Effet du rapport solide CuZnAc sur solution de colorant Brilliant Bleu R .....	-58-
VI-2.4: L'étude cinétique.....	-59-
VI-2.5: Isotherme d'adsorption.....	-59-
VI-2.6: L'étude de l'effet de la température.....	-59-
VI-2.7: Régénération et réutilisation du matériau CuZnAc .....	-59-
VI-3: Résultats et discussion .....	-60-
VI-3.1: Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Brilliant Bleu R.....	-60-
VI-3.2: Effet du rapport solide sur solution sur l'élimination de BBR par CuZnAc .....	-61-
VI-3.3: Etude cinétique de l'élimination du colorant.....	-62-
VI-3-3-1: Modélisation de la cinétique .....	-63-
VI-3-3-1-1: Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	-63-
VI-3-3-1-2: Modèle cinétique du pseudo second ordre .....	-64-
VI-3.4: Isothermes d'adsorption .....	-66-
VI-3.5: Effet de la température sur l'élimination du colorant .....	-68-
VI-3.6: Régénération et réutilisation du matériau (CuZnAc) .....	-70-
Conclusion générale .....	-72-
Références bibliographiques .....	-75-
ANNEXES.....	-84-

## **INTRODUCTION GENERALE**

Au cours de ces dernières années, la prise de conscience du danger que représente la pollution de notre espace de vie est une réalité et une nécessité qui doit se manifester par une lutte sous toutes ses formes par l'ensemble des acteurs sociaux et industriels.

La pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Elle est issue d'une diffusion des contaminants organiques et inorganiques lesquels peuvent nuire à la santé et le devenir de l'être vivant. La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution puisque les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

Plusieurs industries telles que celles du textile, papier, plastique, cuir et des aliments, produisent des rejets liquides contenant des colorants organiques [1]. Toutefois ces colorants contenus dans les rejets d'effluents présentent un danger sérieux pour l'environnement.

L'usage des composés organiques synthétisés pour, l'industrie, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique est une source importante de la contamination du sol, de l'air et de l'eau. Les colorants organiques représentent les composés qui posent le plus de problèmes à l'environnement. Ils sont toxiques pour la plupart en raison de la présence dans leurs molécules de noyaux aromatiques [2, 3], et causent de sérieux problèmes à l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [4-6].

Les rejets de l'industrie du textile sont connus par leur coloration intense, la présence des colorants est un problème inévitable, dû au taux d'épuisement des bains de teinture qui ne sont jamais à 100%. Un certain pourcentage reste toujours dans l'effluent. Et puisque la moindre quantité présente dans l'effluent est automatiquement perçue par l'œil humain, une décoloration totale de ces effluents avant de les rejeter dans le milieu naturel est nécessaire.

Plusieurs colorants et pigments sont toxiques et ont un effet mutagène et carcinogène qui affecte l'environnement aquatique et humain. Dans certaines régions du pays et à cause de la sécheresse, les agriculteurs continuent à irriguer leurs terres avec les eaux de rejet qui se



trouvent fortement concentrées et peuvent ainsi arriver, par le biais de la chaîne alimentaire, jusqu'à l'homme.

La coloration des eaux par ces colorants peut interférer avec la pénétration de la lumière affectant ainsi les écosystèmes aquatiques [7].

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, biologie, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les procédés classiques de traitement des effluents industriels ont été rapportés et mis en œuvre pour l'élimination de colorants organiques tels que: la coagulation/floculation, précipitation/floculation, biodégradation, séparation sur membrane (ultrafiltration, osmose inverse), échange ionique, biosorption, biomasse, oxydation avancée, et adsorption sur charbon actif révélés efficaces mais, dans la plupart des cas, très onéreux.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants, l'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répandues. Plusieurs travaux ont montré une bonne efficacité, pour le traitement de rejet de l'industrie textile, de certains matériaux adsorbants non conventionnels de faibles coûts tels que les argiles naturelles ou modifiées [5, 8] les déchets industriels comme les boues de stations d'épuration [9] et les hydrotalcites [10- 12]. Durant cette décennie l'application des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) en tant qu'adsorbant pour éliminer les espèces chimiques négativement chargées, qui sont en général difficilement éliminables à partir des solutions aqueuses a suscité un intérêt considérable en recherche scientifique [13, 14].

Ce travail s'inscrit dans le cadre des activités du Laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'université de Mostaganem et portant sur les propriétés physico-chimiques et structurales des minéraux argileux de type hydroxydes doubles lamellaires (HDL) Des études récentes ont montré que ces matériaux synthétiques de type hydroxydes doubles lamellaires peuvent éliminer des composés organiques présents dans les eaux usées [15-17].

L'objectif de notre travail a donc été de synthétiser une nouvelle famille de solides de type hydrotalcite, qui est un hydroxyacétate de cuivre et de zinc. Le matériau obtenu a été

caractérisé par différentes méthodes et techniques d'analyses. Une étude d'élimination de colorant anionique, le Carmin Indigo (CI) et un colorant portant un nombre de charges négative et positive Brilliant Bleu R (BBR) en solution aqueuse en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter l'élimination.

Ainsi, notre travail comporte six chapitres :

Dans le premier chapitre (Chapitre I), nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), leurs structures, les différentes méthodes de synthèse et leurs applications.

Le deuxième chapitre (Chapitre II) offre un aperçu bibliographique sur les colorants et les différents modes utilisés dans leurs éliminations.

Le troisième chapitre (Chapitre III) traite de la synthèse d'un matériau argileux de type hydrotalcite à base de cuivre (Cu) et de zinc (Zn) et leur caractérisation par différentes méthodes et techniques d'analyses à savoir: diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR), analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD/ATG).

Le quatrième chapitre (Chapitre IV) est consacré à étude bibliographique sur les bases théoriques de l'adsorption, notamment sur les modèles d'équilibre de l'isotherme et de la cinétique.

Le cinquième chapitre (Chapitre V) et le sixième chapitre (Chapitre VI) de ce travail sont consacrés à l'élimination de deux colorants "Carmin Indigo (CI)" et "Brilliant Blue R (BBR)" en solution aqueuse par un matériau synthétique de type hydrotalcite tel que hydroxyacétate de cuivre et de zinc (CuZnAc). Les paramètres influant sur l'élimination (temps de contact, optimisation du pH, rapport solide sur solution, les isothermes de sorption, température...) ont été étudiés dans le but d'utiliser ce matériau comme sorbant et de le réutiliser après régénération dans le traitement des eaux polluées, ainsi ils commentent et discutent les principaux résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel de nos résultats.

## CHAPITRE I

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

#### I-1: INTRODUCTION:

Parmi les matériaux de structure lamellaire offrant les potentialités les plus prometteuses, on peut distinguer la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

Les hydroxydes doubles lamellaires ou argiles anioniques connaissent un succès croissant, dû surtout à la relative simplicité de leur synthèse et à la grande variété de compositions possibles, mais aussi à la succession et l'empilement de feuillets. Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à ces matériaux du fait des différents domaines d'application où ils présentent des propriétés d'échange d'ions, d'adsorption, catalytiques qui sont dues essentiellement à leur structure et à leur faible coût de production. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'insérer une grande variété d'espèces anioniques organiques, inorganiques. Ces espèces sont insérées entre les feuillets, donnent lieu à des nouvelles structures cristallines. Des chercheurs dont les travaux sont en cours de réalisation soutiennent l'importance de ces matériaux et ses diverses utilisations.

#### I-2: LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

##### *I-2-1: Historique*

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), également désignés sous le terme d'argiles anioniques, sont plus rares à l'état naturel que les argiles cationiques mais plus aisément synthétisables au laboratoire.

Les argiles sont divisées en deux grandes familles selon l'échange ionique: cationiques et anioniques. Les argiles cationiques que l'on retrouve abondamment dans la nature, constituées de feuillets anioniques séparés par des domaines inter feuillets qui sont occupés par des cations compensateurs et les argiles anioniques sont constituées de feuillets cationiques séparés par des domaines inter feuillets contenant les anions et les molécules d'eau. (Figure I-1). Les argiles anioniques, sont plutôt rares dans la nature mais sont simples et relativement peu coûteuses à préparer au laboratoire. Ces composés synthétiques peuvent être utilisés tels qu'ils sont ou, dans la majorité des cas sont préalablement calcinés avant utilisation.

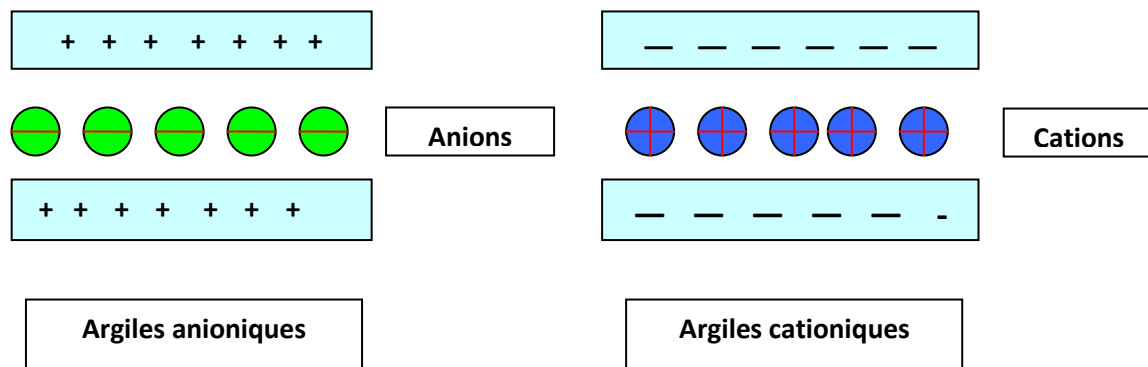
Le premier composé de ce type a été découvert en Suède autour de l'année 1842 par le minéralogiste Hochsletter et dénommé hydrotalcite. C'est un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium qu'on trouve dans la nature sous forme de plaquettes feuilletées ou tordues ou sous forme de masses fibreuses [18] et qui se présente après broyage sous la forme d'une poudre blanche semblable au talc.

La première formule chimique exacte de l'hydrotalcite,  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot 4 H_2O$ , que celles des autres minéraux isomorphes ont été établies et présentées par le professeur de minéralogie de l'université de Florence en Italie en l'année 1915, E. Manasse. IL a été aussi le premier à reconnaître que les carbonates étaient des ions indispensables pour ce genre de structure au contraire de l'idée dominante de cette époque selon laquelle ces composés auraient été constitués d'un simple mélange d'hydroxydes.

Grâce aux résultats des rayons X, Aminoff et Broomé [19] ont découvert l'existence de deux polytypes de l'hydrotalcite, l'un ayant une structure rhomboédrique et l'autre une symétrie hexagonale appelée manasseite pour honorer Manasse.

En 1942 Feitknecht [20, 21] synthétisa une série de composés ayant la structure de l'hydrotalcite et leur donna le nom de "doppelschichtstrukeyuren" qui veut dire structure à double couche. L'idée du chercheur était que ces composés synthétiques étaient formés par une couche d'hydroxyde d'un cation, intercalée avec une couche de l'autre cation. Cette hypothèse a été refusée catégoriquement par Allmann [22] et par Taylor [23] après avoir analysé le produit par rayons X du monocristal. En effet, ils constatèrent que les deux cations

étaient localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau étaient logées entre les couches.



**Figure I- 1 : Différence schématique entre les argiles cationiques et anioniques**

### **I-2-2: Structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)**

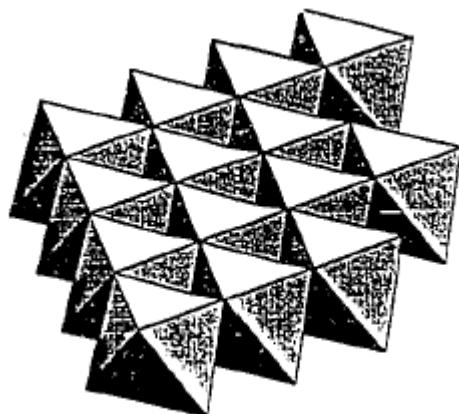
Plusieurs études ont été entamées pour élucider la structure de ces composés. Parmi ces études, on peut citer celle de Ingram et Taylor, celle d'Allmann effectuée sur la sjogrenite et la pyroaurite, puis Allmann et Jespsen sur les hydrotalcites. D'autres études moins détaillées ont été rapportées par Brown et Gastuche et Lea et Mackay [23-30].

Les différentes structures proposées sont basées sur des couches de type brucite [27], alternées avec ce qu'on appellera par la suite l'inter couche ou plus commodément l'espace inter lamellaire.

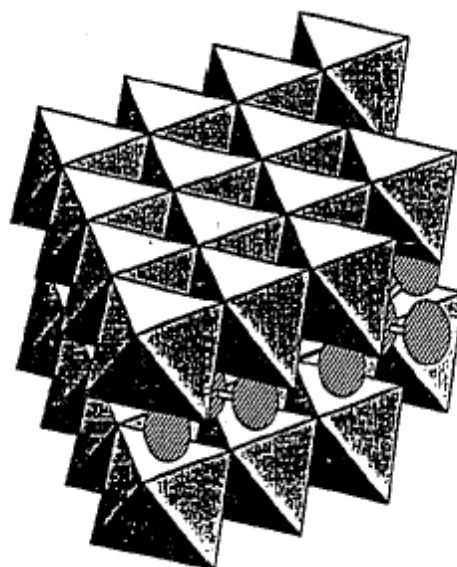
La meilleure façon de comprendre la structure de ces composés, est de commencer à partir de la structure de la brucite  $Mg(OH)_2$  [25] (Figure I-2), qui est constituée d'un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par les cations divalents magnésium  $Mg^{2+}$  et les sommets par des groupements hydroxyles. Les octaèdres mettent leurs arrêtes en commun, formant ainsi des couches infinies. Ces couches d'octaèdres sont empilées les unes au-dessus des autres grâce à des liens hydrogènes.

Lorsqu'on substitue le  $Mg(II)$  [25] par des cations métalliques qui possèdent des rayons ioniques très proches de ceux du magnésium (Figure I-3), cela conduit à un gain de charges positives sur les couches «brucite» métalliques. Cet excès de charges est neutralisé par la

présence d'anions (dans la nature on retrouve essentiellement les carbonates) et par des molécules d'eau dites "eau de cristallisation".



**Figure I- 2: Structure de la brucite  $Mg(OH)_2$**



**Figure I- 3 : Structure de l'hydrotalcite  $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} (CO_3)_4 H_2O$**

Entre Les couches «brucite» adjacentes se trouvent les espaces interlamellaires (espaces inter foliaires). Ces derniers sont occupés par des anions et des molécules d'eau (Figure I-3).

Les groupements hydroxyles sont liés aux groupements  $CO_3^{2-}$  directement ou par le biais de molécules d'eau par des liens hydrogènes:  $OH \cdots CO_3 \cdots HO$  ou  $HO \cdots H_2O \cdots CO_3 \cdots HO$ .

Ces groupements carbonates sont disposés parallèlement aux couches de type brucite et les molécules d'eau sont faiblement liées, ce qui conduit à leur élimination facile sans détruire la structure de base [27].

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), nommées aussi argiles anioniques par opposition aux argiles cationiques, en raison de la présence d'anions entre les feuillets, sont des phases synthétiques similaires à l'hydrotalcite naturelle. Les feuillets principaux d'association coplanaire d'octaèdres  $M(OH)_6$ , sont analogues à ceux de la brucite de formule  $Mg(OH)_2$ .

La présence de cations trivalents implique la charge positive de ces feuillets. Pour rétablir la neutralité électronique (Figure I-4), des espèces anioniques occupent le domaine interlamellaire en même temps que des molécules d'eau. Ces espèces interlamellaires, faiblement liées aux feuillets par des liaisons de Van der Waals, peuvent être facilement échangées [31].

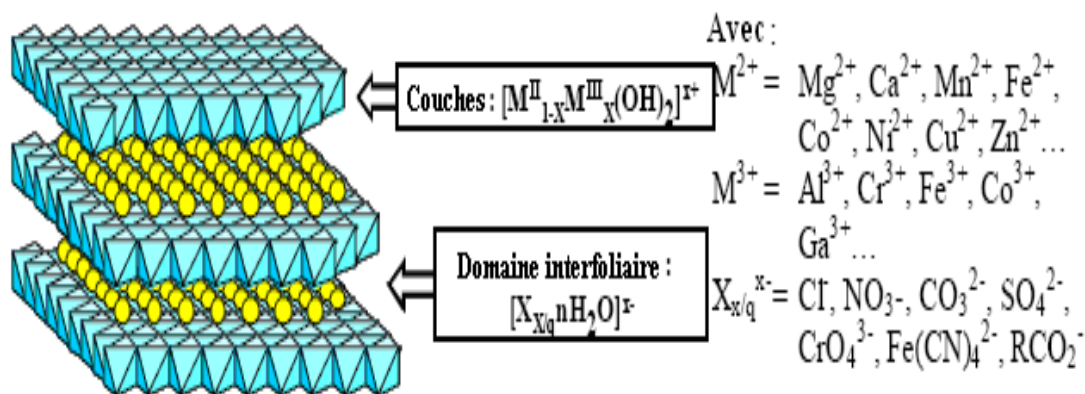


Figure I- 4: Représentation schématique de la structure d'une phase HDL [14].

La structure des hydroxydes doubles lamellaire peut être décrite par un empilement de feuillets ou chaque feuillet présente une structure de type brucite  $(M^{2+}, M^{3+})(OH)_2$  constituée d'octaèdres  $M^{2+}(OH)_6$  et  $M^{3+}(OH)_6$  à arêtes commune, ou une fraction du métal divalent est substituée par un métal trivalent donnant lieu à l'apparition d'une charge positive (Figure I-5). Cet excès de charge est neutralisé par des espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuillet [32-34]. La structure résultante possède donc des couches positives et négatives qui s'alternent.

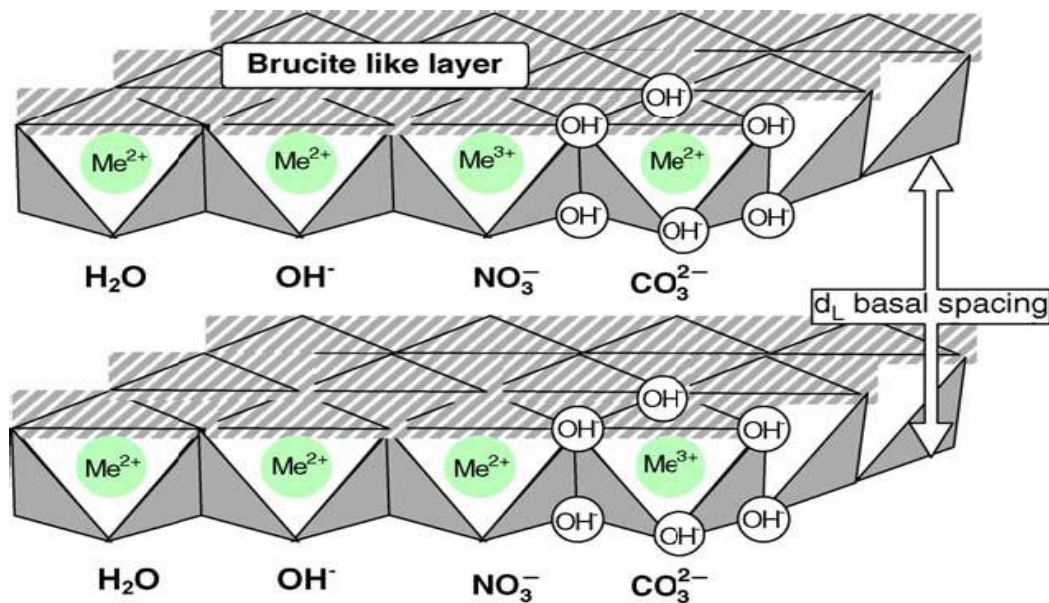
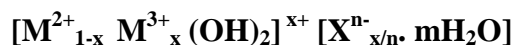


Figure I- 5: Structure en couches des hydroxydes doubles lamellaires

### I-2-3: Composition chimique

La composition chimique des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) a la formule chimique générale:



Où  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  ce sont les cations divalents et trivalents respectivement,  $x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$  dont la valeur varie entre 0,20 et 0,33, et  $X^{n-}$  est l'anion intercalé ou anion compensateur de dont la charge est n. [19, 34].

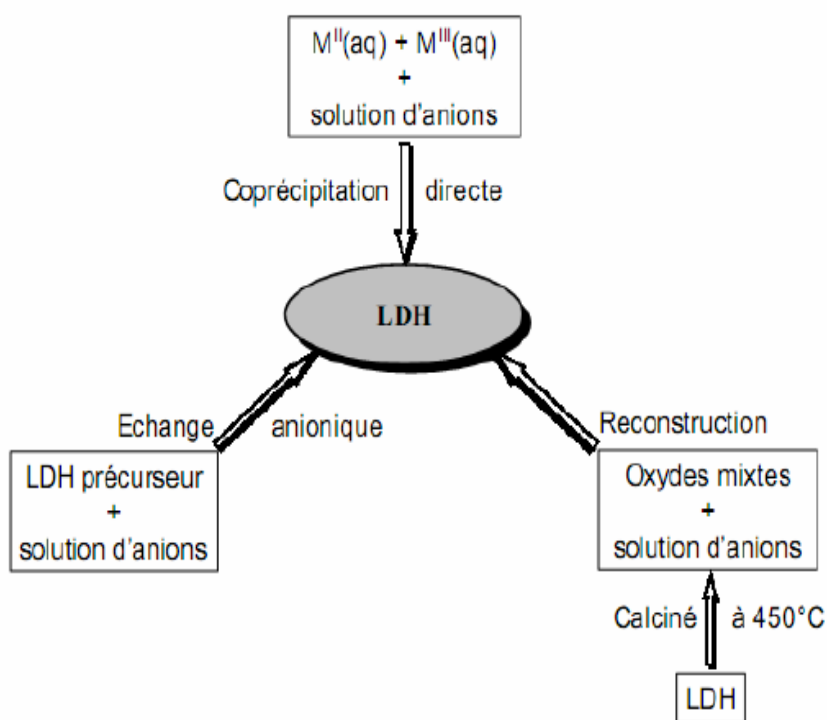
$[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+}$  : représente le feuillet

$[X^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$  : représente l'espace interlamellaire



**I-2-4: Méthodes de synthèses des hydroxydes doubles lamellaires**

Les hydroxydes doubles lamellaires sont obtenus au laboratoire au moyen de synthèses reposant sur des réactions de précipitation ou de dissolution- précipitation en milieu hétérogène. Parmi lesquelles trois sont essentielles et sont résumées sur la figure I.6.



**Figure I-6 : Différentes méthodes de synthèses des DHL [15].**

**I-2-4-1: Méthode par co-précipitation directe :**

Cette méthode est très utilisée dans la synthèse des HDL, elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques di et trivalents par un ajout d'une espèce basique contenant l'anion intercalé à une solution de sel correspondant pris en proportions adéquates. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [35]. Ainsi que d'autres conditions interviennent à la synthèse par coprecipitation, qui sont la vitesse de l'addition, le pH de la suspension formée, la vitesse d'agitation et la température du mélange. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en

ajoutant simultanément dans un réacteur contenant la solution des sels métalliques et la solution basique de manière à maintenir le pH à une valeur constante [19, 25, 31].

#### ***I-2-4.2: Méthode par échange anionique :***

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être aussi préparés par la méthode d'échange anionique. La réaction d'échange anionique est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, tandis que les liaisons plus faibles anions /feuillets sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un LDH précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri de CO<sub>2</sub> de l'air, pour que les anions carbonates s'intercalent préférentiellement [36-40]. Les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates ou chlorures intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate intercalés, car l'affinité des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> pour la matrice du matériau est moindre que celle des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [29, 36]. Cette affinité diminue en effet dans la série: CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> >> Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. L'échange des anions peut être réalisé en remuant le précurseur LDH avec une solution d'un excès des anions à insérer.

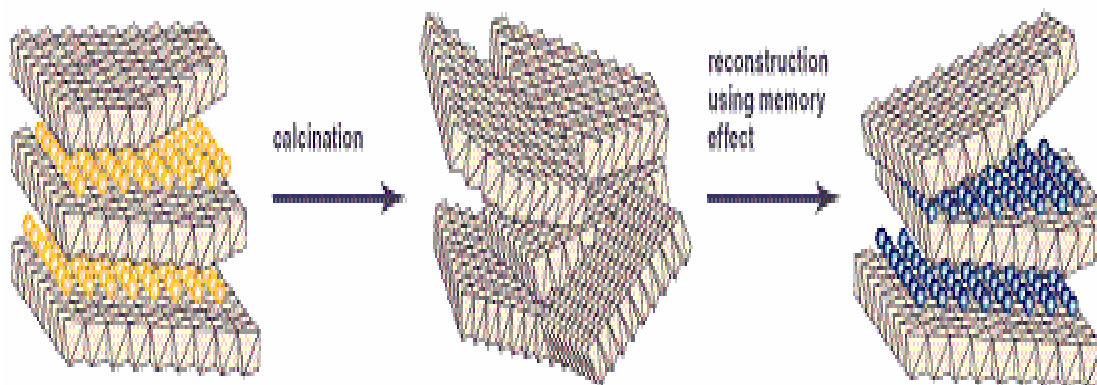
La méthode d'échange anionique est la méthode la plus commune pour la préparation de l'organo-HDL. En général, la réaction d'échange anionique est effectuée par simple dispersion du précurseur LDH dans la solution contenant un excès de l'anion organique qui doit être incorporé.

L'échange des anions de couche intercalaire par un anion organique (acétate) a été rapporté la première fois par Miyata et Kumura [41]. Plus tard, Boehm et al. [42] ont rapporté l'échange anionique d'un ZnCr -HDL contenant des anions de nitrate ou de chlorure avec les anions alkyles de sulfate de sodium à chaîne longue et courte. Plusieurs organo-HDL, avec différentes combinaisons des cations de la matrice, aussi bien que les anions organiques de couche intercalaire différente, ont été préparés par la voie de l'échange anionique [43].

#### ***I-2-4.3: Méthode de Reconstruction:***

Cette méthode est basée sur une calcination (350-500°C) d'une phase HDL. La calcination des HDL mène à la formation de mélange d'oxydes homogène caractérisé par des

cristaux de très petite taille. Par réhydratation des oxydes mixtes on peut alors obtenir, en présence d'une espèce anionique choisie, sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, une nouvelle phase HDL. Il s'agit d'une véritable reconstruction de la structure et non d'une réaction topotactique (Figure I-7) [44, 45]. Cette propriété remarquable est appelée «**effet mémoire**».

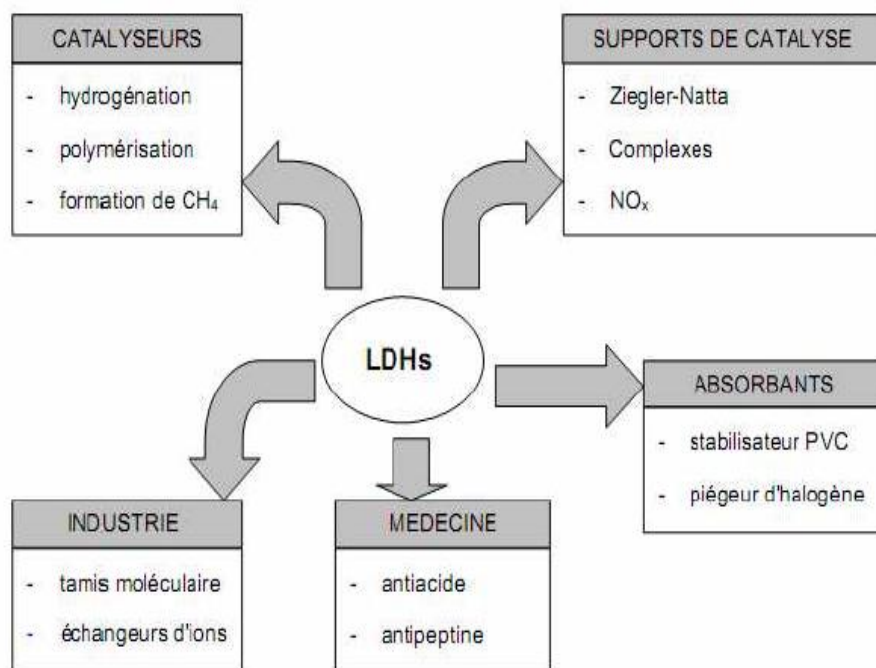


**Figure. I-7 : Principe de la reconstruction (effet mémoire)**

### **I-2- 5: Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL):**

Les hydroxydes doubles lamellaires «HDL» trouvent d'importantes applications dans différents domaines, ceci est dû à des combinaisons très variées d'éléments chimiques constitutifs des feuillettes et des entités inter lamellaires. L'intérêt grandissant envers ces produits est essentiellement dû à la facilité de leurs synthèses, et à la variabilité des cations métalliques et à leur stabilité thermique.

Les argiles anioniques synthétiques après décomposition, trouvent plusieurs applications industrielles, et probablement d'autres encore dans le futur, dans des domaines encore inexplorés (Figure I.8). Une variété des hydroxydes doubles lamellaires a été synthétisée et étudiée dans le but d'en faire des composés ayant des applications en catalyse (comme catalyseur ou comme support de catalyseur) en sorption, en échange anionique, en industrie pharmaceutique, en matières premières pour la céramique, en enduits et additifs de polymère, et stabilisateur de chaleur dans la production des câbles, etc.



**Figure I-8 : Différents domaines d'applications des HDL.**

Les HDL calcinés présentent des propriétés catalytiques ayant possiblement des applications dans plusieurs conversions organiques comme la, polymérisation, condensation, hydrogénation, déshydrogénation et alkylation [46-51]. Les HDL possèdent aussi des propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques [29, 30, 52, 53-56]. Des réactions d'oxydo-réduction ont été réalisées en utilisant les hydroxydes doubles lamellaires en modifiant l'espace interlamellaire par introduction d'anion contenant des métaux susceptibles de subir des réactions d'oxydoréduction [57]. Plus récemment, les HDL ont été utilisés pour des fins environnementales comme adsorbants.

## CHAPITRE II

### Aperçu bibliographique sur les colorants

#### II.1. Introduction:

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur important de la chimie.

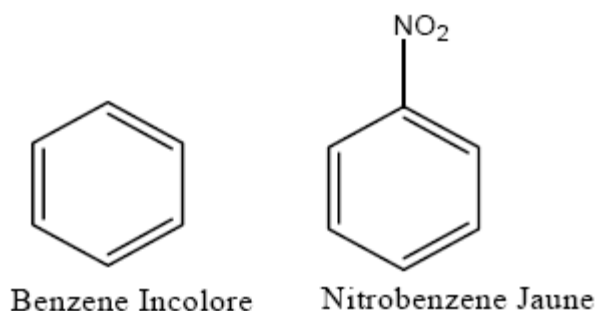
Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, du papier, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires ou pharmaceutiques. Ils sont aussi utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateur), la biologie (coloration des préparations microscopiques), comme indicateurs colorés de pH, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptique, antimalarique).

Les colorants sont largement utilisés en grande quantité dans l'industrie textile afin de teindre les fibres. Les teintures permettent de donner à une fibre, à un fil, ou à une étoffe une teinte uniforme autre que sa couleur naturelle.

#### II-2: Nature du colorant

Un colorant est une substance (corps) d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support afin de lui donner une teinte (coloration) désirée. La coloration des substances résulte d'une absorption sélective de certaines radiations de la lumière blanche. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores dans la molécule du colorant (Witt, 1876) [58].

Ainsi par exemple la présence du groupement – NO<sub>2</sub> lié au noyau benzénique, lui donne une coloration jaune.



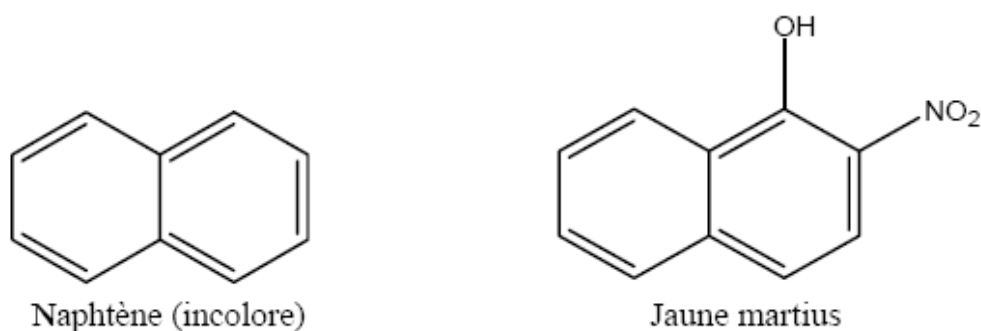
En réalité, la couleur résulte des transitions électroniques au niveau des chromophores. Une transition électronique s'effectue entre deux états énergétiques, le premier est dit fondamental, le second excité.

Il existe plusieurs types de transition électroniques dans une molécule :



Chaque transition est caractérisée par une longueur d'onde maximale. D'autres groupements appelés auxochromes sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances dont le rôle est de déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et de rendre ainsi la coloration plus visible [59] (voir le tableau II-1).

Comme exemple :



**Tableau II- 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [59]**

<b>Groupes Chromophores</b>	<b>Groupes auxochromes</b>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Selon la théorie de Witt, il n'y a donc pas de coloration sans la présence d'un groupement chromophore, par ailleurs une molécule chromogène n'est pas nécessairement une matière colorante; elle le devient si elle renferme, en outre, des groupements salifiables appelés auxochromes, ce sont les groupes NR<sub>2</sub>, OH, COOH, SH.

Le rôle du groupe chromophore et d'offrir un chemin par lequel les déplacements des électrons peuvent se faire pour conduire à des structures polarisées.

### **II-3: Classification des colorants :**

Les colorants peuvent être d'origine animale, végétale et chimique. Ces derniers sont les plus utilisés actuellement.

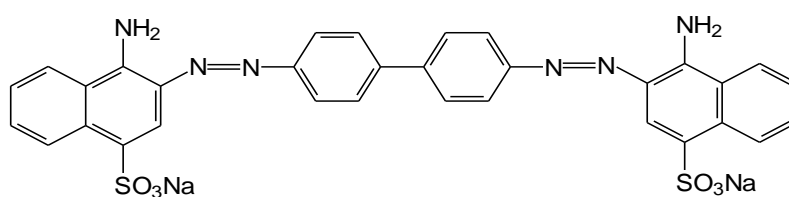
Les colorants sont classés du point de vue technologique en deux grandes catégories :

- Les colorants solubles dans l'eau.
- Les colorants insolubles dans l'eau.

#### **II-3-1: Les colorants solubles dans l'eau**

##### **a) Les colorants acides ou anioniques (anions colorés)**

Ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides surtout : -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>Na, etc., qui leur donnent une grande solubilité en facilitant leur ionisation au sein du solvant.



Colorant Rouge Congo.

### **b) Les colorants directs**

C'est une classe de colorants anioniques à grosses molécules qui contiennent également des groupements sulfonés ou carboxyliques. Ils constituent une classe importante de colorants pour la teinte du coton, du papier et toutes les fibres cellulosiques dans une solution aqueuse et neutre sans aucun traitement chimique ultérieure. La solubilité de ces colorants augmente en milieu alcalin et dépend de la nature du colorant, du nombre de groupes responsables de la solubilité ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) et de la température.

La formule générale de ces colorants est :  $\text{R1-N=N-X-N=N-R2}$

Avec : R1 et R2 : dérivés benzéniques ou naphthéniques.

X : dérivés de naphthalène, de benzidine, de diphenylamine.

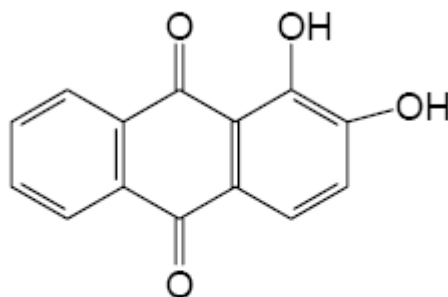
Exemple : Benzopurpurine-4,3.

### **c) Les colorants mordants**

Ce sont des colorants acides, Il faut opérer en présence d'un hydroxyde métallique qui joue le rôle d'agent intermédiaire en formant une liaison entre la fibre et le colorant.

Exemple : L'alizarine

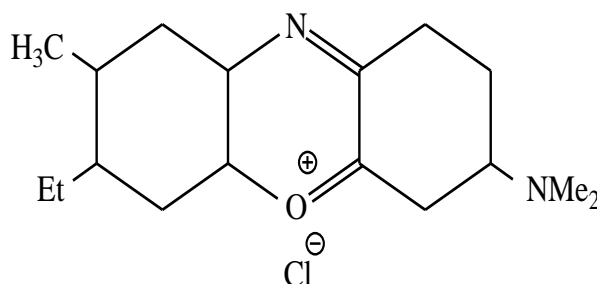




Alizarine

**d) Les colorants basiques ou cationiques (cations colorés) :**

Ce sont des sels d'amines organiques ce qui explique leur solubilité dans l'eau, ils servent à teindre la laine et la soie en bain neutre. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes.

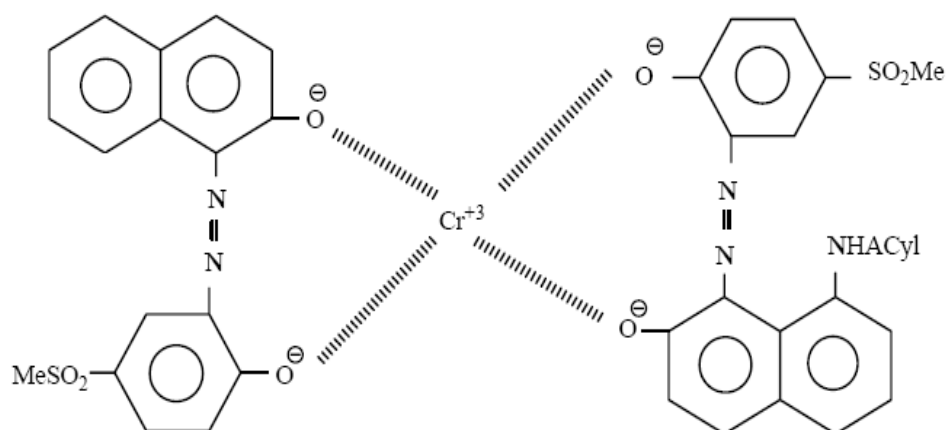


Colorant bleu de Capri.

**e) Les colorants métallifères :**

Ce sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé à une molécule ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère).

Par rapport aux colorants mordants, la teinture se trouve donc simplifiée, puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant.



**Colorant métallifère (complexe 2-1) Gris Irglane BL**

**f) Les colorants réactifs :**

Ils renferment des groupements actifs qui réagissent chimiquement avec la cellulose, la laine et la soie avec établissement des liaisons entre le substrat et le colorant du type éther ou ester. En outre, ils possèdent la propriété de se combiner par réaction chimique avec certains groupements d'atomes tels que  $-OH$  ou  $-NH_2$ . Ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

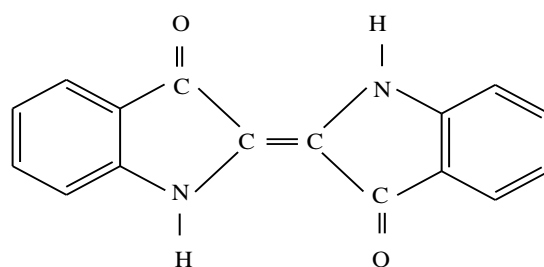
**II-3-2: Les colorants insolubles dans l'eau :**

Ils sont désignés par le terme de colorant plastosolubles. Ces colorants ont été créés après des difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de celluloses.

**a) Les colorants de cuve :**

Leur emploi se base sur une technique particulière de teinture. Ils doivent être réduits en substances incolores, cette opération se réalise en milieu alcalin. Le dérivé incolore présente une grande affinité pour les fibres, lorsque celles-ci ont été imprégnées, elles sont abandonnées à l'air libre et le produit incolore se réoxyde lentement, le colorant est donc régénéré.

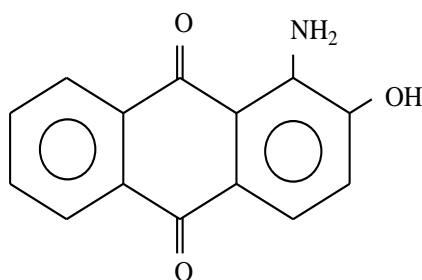
Ces colorants permettent de teindre les fibres cellulosiques et ils donnent des teintures très solides. L'indigo est un colorant de cuve connu depuis longtemps.



**Structure de l'Indigo**

**b) Les colorants dispersés :**

Ils sont utilisés pour la teinture des fibres dont les groupements fonctionnels ne sont pas hydrolysables. Ils sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture à haute température et même sous pression. Ces colorants sont généralement de nature anthraquinoniques ou azoïque.



**1-amino, 2-hydroxy anthraquinone**

**c) Les colorants d'oxydation :**

L'exemple type de ces colorants est le noir d'aniline appelé aussi azinique noir, a été obtenu par oxydation d'un sel d'aniline (chlorhydrate d'aniline). Les formules chimiques de ces colorants sont assez complexes.

**d) Les colorants pigmentaires :**

Par définition, les pigments sont des substances insolubles dans tous les solvants usuels. Ils ne sont plus adsorbés sur les fibres, mais en quelques sortes appliquées sur leur surface. Ils sont d'origine très diverses: certains sont des produits minéraux (noir de fumé, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration.

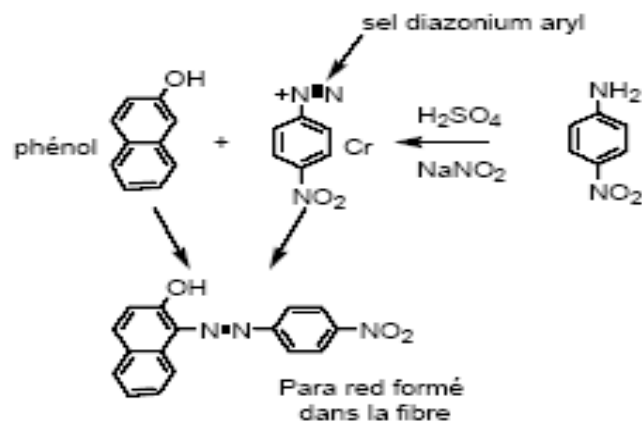
La liaison pigment-fibre est réalisée à l'aide d'un liant approprié, par exemple une résine synthétique.

e) Les colorants azoïques :

Il s'agit de colorants dans lesquels les systèmes aromatiques sont liés par l'intermédiaire d'un chromophore --N=N- appelé azoïque.

C'est la famille la plus importante tant sur le plan de l'application que sur celui de la multiplicité des structures étudiées.

La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique de la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine.



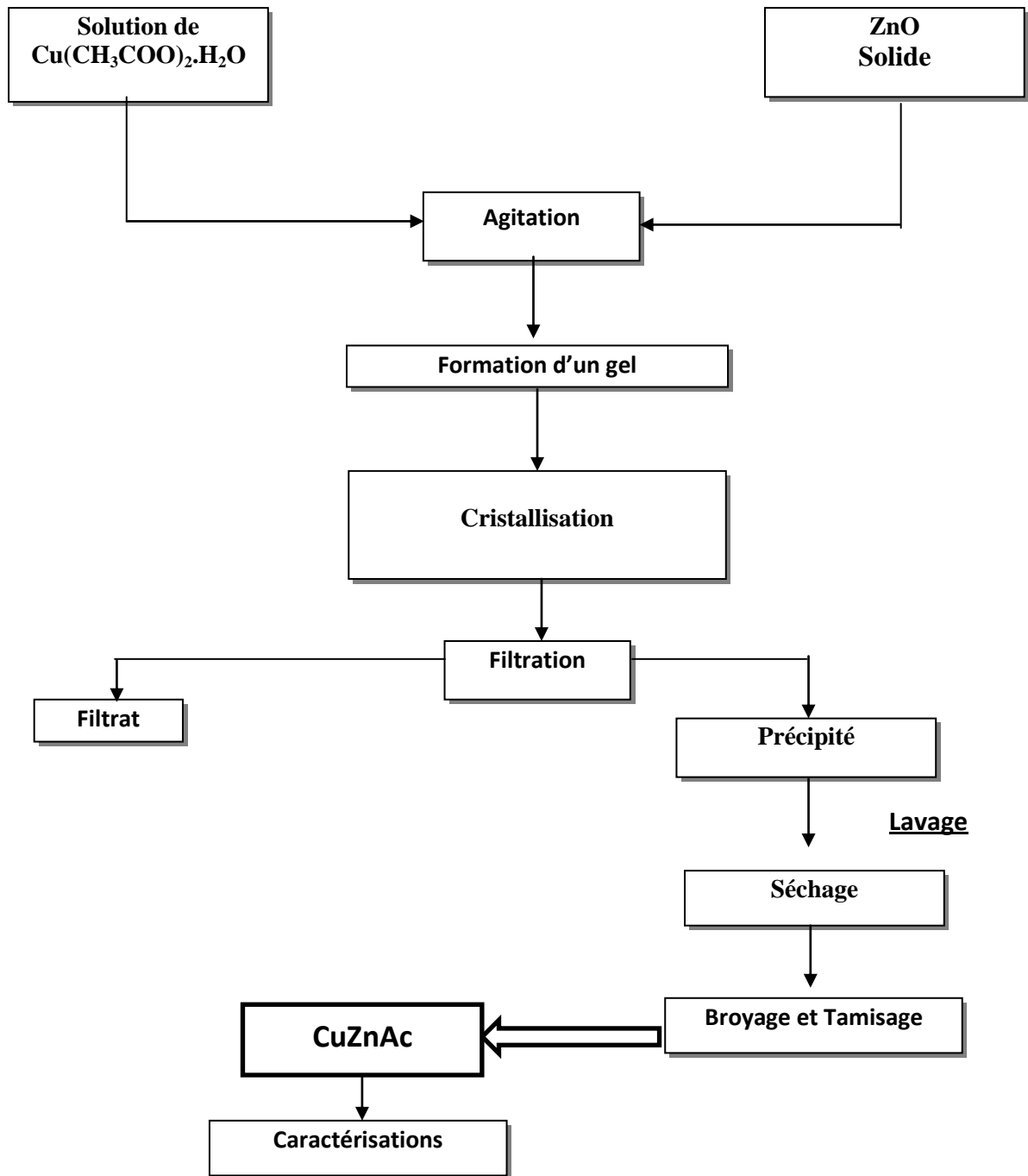
## CHAPITRE III

### Synthèse et caractérisations du matériau

#### III-1: EXPÉRIMENTATION :

##### III-1-2 : Synthèse du matériau CuZnAc :

Le matériau a été synthétisé par une méthode simple en utilisant une solution d'acétate de cuivre et l'oxyde de zinc [60]. La méthode de synthèse que nous avons utilisée consiste à ajouter une masse  $m$  d'oxyde de ZnO (Redel-deHaen) à un volume de solution aqueuse d'acétate de cuivre  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (MERCK) sous forte agitation vigoureuse. Après mûrissement, le solide est séparé par centrifugation et l'eau est éliminée. Le solide est lavé à l'eau distillée puis séché à l'étuve. Le matériau ainsi obtenu est broyé et tamisé à 0,250 mm de diamètre, noté CuZnAc. Il est ensuite mis dans un dessiccateur contenant du gel de silice



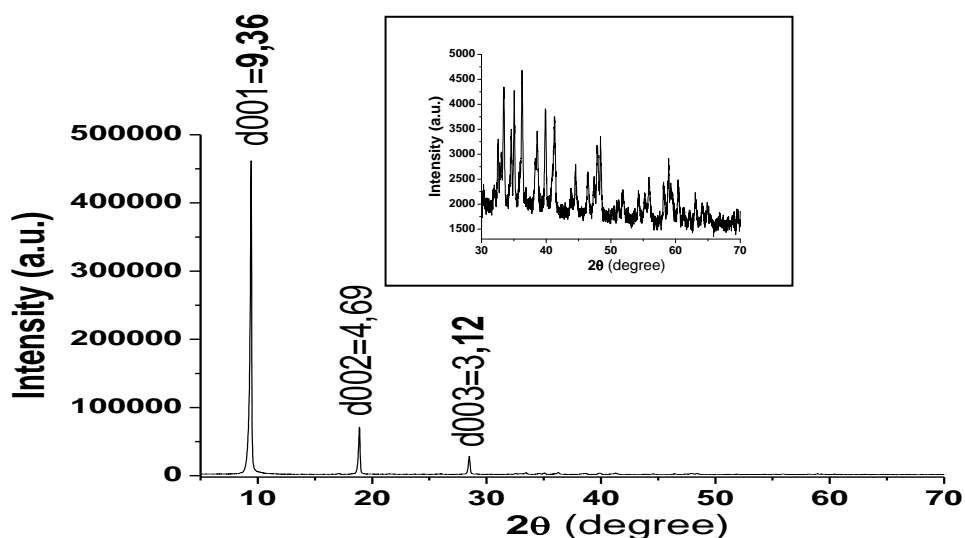
Organigramme récapitulatif des différents modes opératoires de synthèse

**III-1-3 : Caractérisations du matériau préparé:****III-1-3-1 : Analyse des spectres de diffraction des rayons X de poudre (DRX) :**

L'analyse par diffraction des rayons X de poudre (DRX) nous a permis de vérifier la bonne cristallinité du matériau synthétisé.

Sur la figure III-1 sont reportés les diffractogrammes de rayons X du composé CuZnAc. Le spectre de diffraction X de poudre du solide est montré sur la figure III-1 correspondant à l'hydroxyacétate de cuivre et de zinc (CuZnAc). L'allure générale du spectre est similaire des composés de type hydroxyacétate de cuivre et de zinc «kténasite» [60, 61]. En effet, cette caractérisation est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de  $2\theta$  et de pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

Le premier pic situé à  $2\theta = 9,42$  correspond à une valeur d'espacement interlamellaire de  $9,36 \text{ \AA}$  selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base est indexée comme étant celle du plan (001). Les réflexions intenses aux environs de  $2\theta = 18,90^\circ$  et  $28,50$  ont été indexés comme étant (002) et (003) et correspondant à  $d_{002} = 4,69 \text{ \AA}$  et à  $d_{003} = 3,12 \text{ \AA}$  respectivement. Ces valeurs de  $d_{hkl}$  trouvées pour notre matériau CuZnAc sont en accord avec les valeurs obtenues pour des produits de même type dans la littérature [60].



**Figure III- 1: Diffractogrammes des hydroxaltes synthétisées CuZnAc.**

### **III-1.3-2: Analyse infrarouge IR :**

Le spectre infrarouge du matériau CuZnAc (figure III-2), ressemble beaucoup à ceux existants déjà dans la littérature [60, 61]. Il présente des bandes d'absorption à 3587, 3521, 3375 et 3268  $\text{cm}^{-1}$  correspondantes à la liaison hydrogène  $\nu$  (O–H...O) et peuvent être assignés à la vibration des groupes hydroxyles de la couche octaédrique de Cu-Zn et à l'eau interlamellaire ou encore à des groupements OH participant à des liaisons hydrogène. On observe des bandes d'absorption associées à la déformation des molécules d'eau se manifestent à 1696 et 1664  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes d'absorption relativement fortes à 1557, 1414, 1345 et 1021  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à des vibrations d'étirement de l'ion carboxylate. On remarque également une multitude de bandes d'absorption dans la région de 1000-500  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux fréquences d'étirement et de cisaillement des liaisons Métal-Oxygène-Métal formant les couches de l'hydroxaltes CuZnAc.



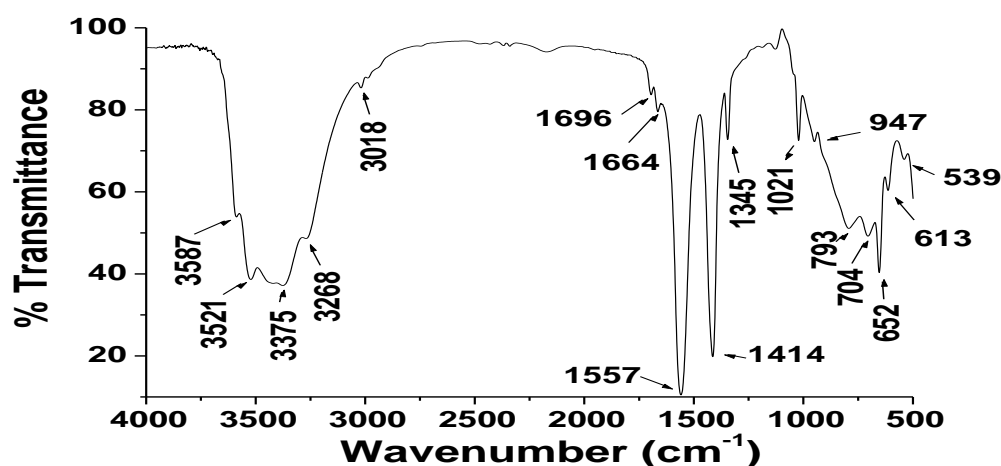


Figure III-2: Spectres IR de l'hydroxalcite de synthèse CuZnAc

### III-1-3-3: Analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermique du solide étudié est effectuée à l'aide d'un analyseur thermique de type NETZSCH STA 409PC/PG. Le matériau étudié a été soumis à une rampe de température de 25 °C à 900 °C.

L'évolution massique en fonction de la température du composé CuZnAc est montrée sur la figure III-3. Ce comportement thermique est caractérisé par deux pertes de masse.

La première perte de masse entre la température 50 et 460°C, de l'ordre de 11 à 13%, correspond à la perte d'eau faiblement adsorbée sur les faces externes du solide et à la perte d'eau interlamellaire. Cette évaporation de molécules d'eau s'effectue sans effondrement de la structure en couches du matériau et se traduit par un pic exothermique (de TGD) avec un maximum à 480°C.

La deuxième perte de masse qui a lieu entre 500 et 850°C, de l'ordre de 30 à 35% est attribuée à la décomposition des anions de compensations (acétate), et à la déshydroxylation structurale des feuillets, ce qui conduit à la destruction de la structure lamellaire du composé de départ.

La perte totale de masse est comprise entre 41 et 48%.

On observe deux pics exothermiques dans l'intervalle de températures de 400 et 600°C traduisent des pertes de masses dues à la décomposition et combustion des composés organiques contenus dans CuZnAc.

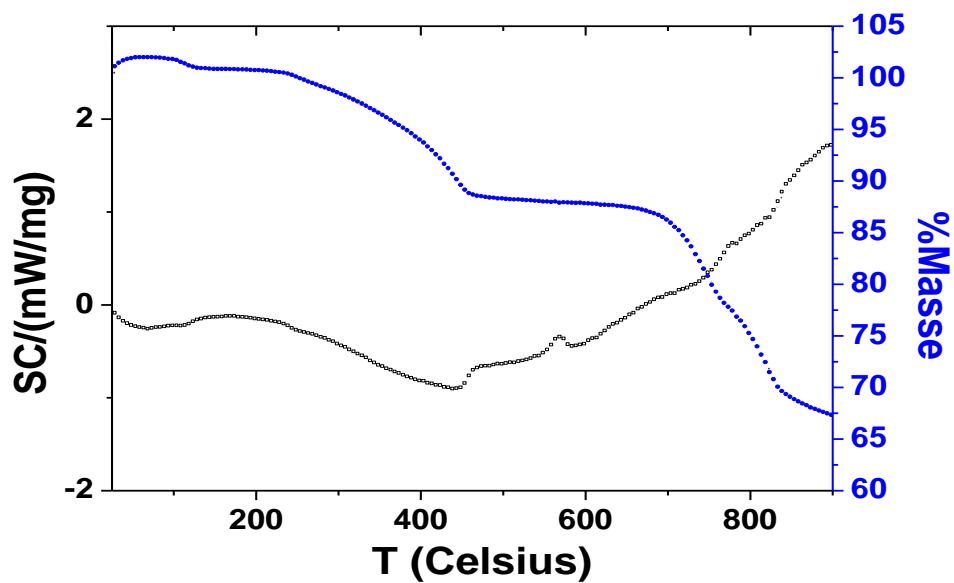


Figure III-3: Courbes d'analyses thermogravimétriques de l'hydrotalcite de synthèse CuZnAc

## CHAPITRE IV

### Bases théoriques sur l'étude de l'adsorption

#### IV-1 : Notion d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène dans lequel les molécules d'un soluté (contenues dans une phase liquide ou gazeuse) se fixent à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons chimiques ou de Van Der Waals. Autrement dit, c'est un processus de transfert de matière, d'une phase liquide, où gaz vers un solide. En général, le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre au quel correspond une concentration bien déterminée du soluté [62].

Le terme sorption ou adsorption désigne tout processus à l'interface solide - liquide conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation d'une surface par la présence d'un soluté ou de son environnement.

L'adsorbant ou le solide d'adsorption est caractérisé par une grande surface grâce à l'existence de pores, dans le solide. Cette surface est définie comme l'espace accessible aux particules minérales ou organiques, c'est ainsi que chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance.

Cette capacité d'adsorption dépendra :

- De la surface spécifique du solide.
- De la dimension, de la vitesse et de la concentration des substances à adsorber.
- Des paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d'agitation et du pH.

#### IV-2 : Différents types d'adsorption :

Selon la nature des forces d'interaction chimiques ou de Van Der Waals mises en jeu au cours de la fixation des molécules de gaz ou de liquide à la surface du solide, et l'importance

des énergies mises en jeu, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés en deux catégories [ 63,64,65] .

#### **IV-2-1 : Adsorption physique :**

L'adsorption physique ou physisorption est un processus dans lequel les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface de l'adsorbant (solide) sont les forces de physisorption qui sont de trois types :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

Cette adsorption physique est caractérisée par une chaleur d'adsorption très faible, soit une enthalpie d'adsorption inférieure à 50 KJ/mole, et elle correspond aux liaisons de nature électrostatiques de type de Van Der Waals [66].

#### **IV-2-2: Adsorption chimique:**

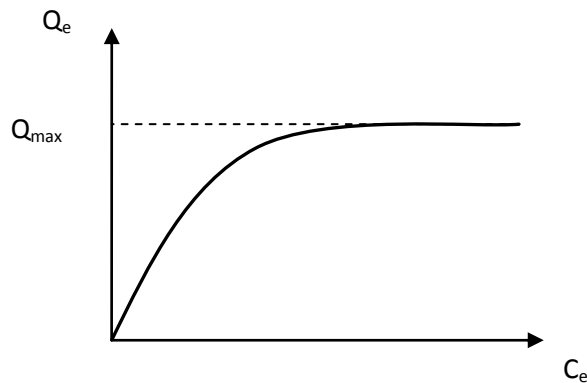
L'adsorption chimique appelée aussi chimisorption est un processus qui conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Cette adsorption chimique se caractérise par une chaleur importante, généralement supérieure à 50 kJ/mole [67]. La valeur de la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la "force d'adsorption" c'est à dire de la stabilité des liaisons qui se forment entre la surface du solide et les molécules adsorbées. L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire et, contrairement à l'adsorption physique.

#### **IV-3: Modèles d'adsorption :**

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués. Ces modèles sont empiriques et sont fréquemment utilisés dans le

domaine d'adsorption des colorants, de nombreux travaux de recherche relatifs sont cités dans la littérature [16,68, 69].

Une isotherme d'adsorption (Figure IV-1) décrit la capacité d'adsorption d'un adsorbât pour un adsorbant dans des conditions fixées (masse d'adsorbant, température, pH, solvant...). Elle représente la quantité de substance adsorbée  $Q_e$  en fonction de la concentration résiduelle en équilibre  $C_e$  restant dans la solution.



**Figure IV-1: Allure générale d'une isotherme d'adsorption**

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide  $Q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre  $C_e$  (mg/l) dans la solution et à la température constante.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation Eq IV-1

$$Q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \dots\dots\dots \text{Eq IV-1}$$

m: masse du solide (g)

$C_i$ : concentration initiale du soluté (mg/l)

$C_e$ : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l)

V: volume de la solution (l).

**IV-3-1 Isotherme de Langmuir:**

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composé d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par l'équation IV-2

$$Q_e = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \dots\dots\dots \text{Eq IV-2}$$

Où:

$Q_e$ : est la quantité de substance (soluté) adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (solide) à l'équilibre (en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ou  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$C_e$ : est la concentration résiduelle de l'adsorbât (soluté) à l'équilibre dans la solution (en  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ou  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )

$Q_{\max}$ : est la quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide (en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  ou  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ );

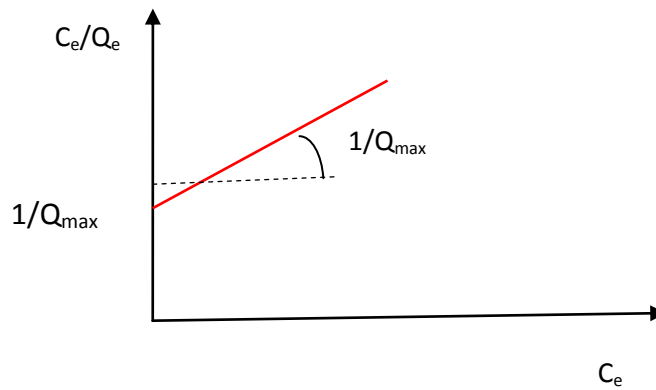
$b$ : Constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption (en  $\text{ml} \cdot \mu\text{g}^{-1}$  ou  $1/\text{mg}$  ou  $\text{dm}^3/\text{g}$ ), dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant.

On peut alors définir la constante d'équilibre de Langmuir  $K_L = Q_{\max} \cdot b$  (en  $\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

Les paramètres de Langmuir sont déduits à partir de l'équation IV-3 sous forme linéarisé.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \dots\dots\dots \text{Eq IV-3}$$

Le tracé de la courbe  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$  permet de déterminer les valeurs de  $Q_{\max}$  (la pente de la droite obtenue étant égal à  $1/Q_{\max}$ ) et  $b$  (l'ordonnée à l'origine étant égal à  $1/Q_{\max}$ ) (Figure IV-2).



**Figure IV-2 : Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir**

Une caractéristique essentielle de l'équation de Langmuir exprimée par le facteur de séparation  $R_L$  est définie par l'expression :

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \dots\dots\dots \text{Eq IV-4}$$

$C_0$  (mg.l<sup>-1</sup>) : Concentration initiale

b: Constante de Langmuir

La valeur de  $R_L$  indique pour :

$R_L=0 \Rightarrow$  le processus d'adsorption est irréversible

$0 < R_L < 1 \Rightarrow$  on dit que l'adsorption est favorable.

$R_L=1 \Rightarrow$  on dit que la nature de processus d'adsorption est linéaire.

$R_L > 1 \Rightarrow$  le processus d'adsorption est défavorable

**IV-3-2: Isotherme de Freundlich:**

Le modèle empirique de Freundlich connu pour son application pour des faibles concentrations du soluté est exprimé par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots \text{Eq IV-5}$$

$C_e$ : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l)

$Q_e$ : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

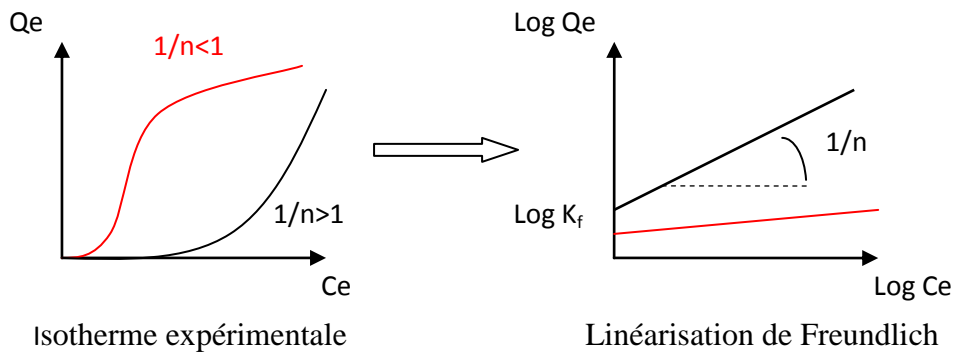
$K_F$  est la constante d'équilibre de Freundlich représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

$1/n$  est la constante indiquant l'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, si  $(1/n) > 1$  l'adsorbant est faible et si  $(1/n) < 1$  l'adsorbant est efficace. La valeur de  $n$  permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption, ainsi pour  $\frac{1}{n} < 1$ , on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

Ces constantes de Freundlich sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques selon l'équation suivante Eq IV-6

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \dots\dots\dots \text{Eq IV-6}$$

Cette nouvelle équation nous permet alors, en reportant  $\log Q_e$  en fonction de  $\log C_e$ , de déterminer les valeurs des constantes  $K_f$  et  $n$  de Freundlich, et d'en déduire si l'adsorbant est efficace



**FigIV-3 : Linéarisation de résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de Freundlich**

**IV-4: Coefficient de distribution :**

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la concentration de soluté restante en solution.

Le coefficient de distribution  $K_d$  caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression Eq IV-7:



$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \dots (\text{cm}^3/\text{g}) \dots \text{Eq IV-7}$$

$C_i$  : concentration initiale de soluté (mg/L)

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)

$m$  : masse de l'adsorbant (solide) (g).

$V$  : le volume de la solution ( $\text{cm}^3$ ).

#### **IV-5 : Etude des paramètres thermodynamiques :**

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le coefficient de distribution  $K_d$  [31, 70].

La relation thermodynamique:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff.

$$\Delta G^0 = -RTL \ln K_d \dots \text{Eq IV-8}$$

Nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \dots \text{Eq IV-9}$$

$R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue en Kelvin (K) et  $K_d$  est le coefficient de distribution

Le tracé de la droite  $\ln K_d = f(1/T)$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^0$  et  $\Delta H^0$  à partir de l'ordonnée et de la pente.

L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous indique si le phénomène est exothermique ou endothermique.

#### **IV-6: Modèles cinétiques:**

La cinétique de sorption est un aspect important dans le contrôle du procédé d'élimination du polluant sur un matériau donné.

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme décrivant le phénomène de sorption tel que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire sont le

modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo second ordre de Ho et McKay.

#### **IV-6-1: Modèle cinétique du pseudo- premier ordre :**

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren de la forme [70]:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots \text{Eq IV-10}$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites (t=0, qt=0) et (t=t, q=qt), l'équation devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \dots\dots\dots \text{Eq IV-11}$$

qt: quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t.

qe: quantité adsorbée (mg/g) du soluté à la saturation en monocouche.

t: temps de contact (min).

k1: constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

Le tracé log (qe-qt) en fonction du temps (t) donne une droite linéaire de pente -k1/2,303 et l'ordonnée à l'origine log qe, nous permet de déduire la constante de vitesse apparente k1 et la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation qe.

#### **IV-6-2: Modèle cinétique du pseudo second ordre :**

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante : [71, 72]

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots \text{Eq IV-12}$$

Après l'intégration suivie de la linéarisation, l'équation devient sous la forme suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots \text{Eq IV-13}$$

$q_t$  : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t.

t : temps de contact (min).

$K_2$ : constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre. ( $\text{g}/\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )

Le tracé de la courbe  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps t, donnera une droite linéaire de pente  $\frac{1}{q_e}$  et

d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ . Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de

vitesse  $k_2$  et la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation.

## CHAPITRE V

### Application à l'élimination d'un colorant carmin indigo en solution aqueuse par CuZnAc

#### V-1: Introduction :

Pour minimiser la pollution des eaux par les colorants de l'industrie textile. On fait appel à des procédés qui ont apporté des preuves de leur efficacité dans le traitement des effluents industriels contaminés par ces substances. Le procédé préconisé comme étant le plus efficace pour éliminer des colorants textiles dans l'eau surtout lorsque les eaux en contiennent de très petites quantités, est celui de l'adsorption [73].

Actuellement en science des matériaux, de nouvelles structurations sont fortement recherchées pour satisfaire aux propriétés de diffusion et d'accessibilité, nécessaires dans de nombreux domaines d'application (adsorption, échange anionique, catalyse...), la plupart des processus impliqués intervenant aux interfaces entre matériau et milieu environnant, liquide ou gazeux.

De nos jours, une nouvelle famille des matériaux solides cristallins de type "argiles anioniques" appelés souvent par le nom d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), sont des matériaux lamellaires potentiellement très intéressants pour l'adsorption, l'intercalation des molécules de colorants en vue d'une remédiation environnementale.

D'autres travaux ont prouvé que les hydroxydes doubles lamellaires (argiles anioniques), représentent une nouvelle classe d'adsorbants minéraux, et particulièrement dans les applications de dépollution des rejets industriels provenant de l'industrie telle le textile...et autres.

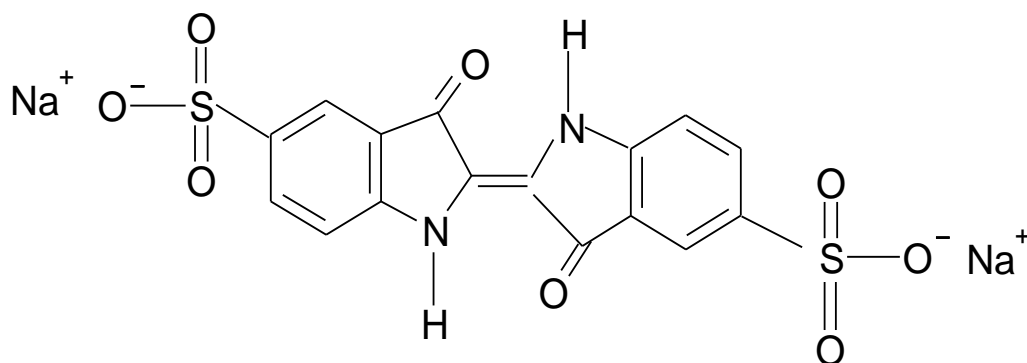
L'objectif que nous nous sommes fixé est l'élimination d'un colorant anionique, le Carmin Indigo (CI) en solution aqueuse sur une nouvelle famille de solides synthétique de type hydrotalcite, qui est un hydroxyacétate de cuivre et de Zinc noté CuZnAc.

La présente étude est subdivisée en plusieurs parties où on a étudié l'effet des différents paramètres physico-chimiques importants tels que : le temps de contact, le pH de la solution,

rapport solide sur solution, température, les isothermes de sorption, afin de déterminer les conditions optimales.

## **V-2: Elimination du carmin indigo (CI):**

Le colorant choisi dans cette étude est un colorant acide, le Carmin indigo (CI). Ce colorant est une matière organique, de couleur bleue, solide à l'état de poudre fine, soluble dans l'eau. Sa structure chimique est représentée ci-dessous :



**Carmin indigo**

*Structure chimique de la molécule du colorant Carmin indigo (CI)*

### ➤ **Propriétés Physiques et Chimiques du colorant Carmin indigo:**

Formule brute:  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ .

Masse molaire: 466,353 g / mol

Odeur: inodore.

Couleur: bleue.

Solubilité dans l'eau: 10 g.l<sup>-1</sup> à 25 °C.

Solubilité dans l'éthanol : très soluble dans l'éthanol.

### **V-2.1 : Influence du pH sur la longueur d'onde $\lambda_{max}$ du Carmin indigo:**

Nous avons effectué un balayage de longueurs d'ondes (400 – 700 nm) de solutions de colorant à 15 mg/l à différents pH. Les spectres obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type HACH DR/4000 U, muni d'une cuve de 1 cm de

trajectoire optique, sont similaires et présentent tous les mêmes bandes et en particulier celle observée à 610 nm. Cela confirme que le pH n'influe pas sur l'absorbance (figure V-1).

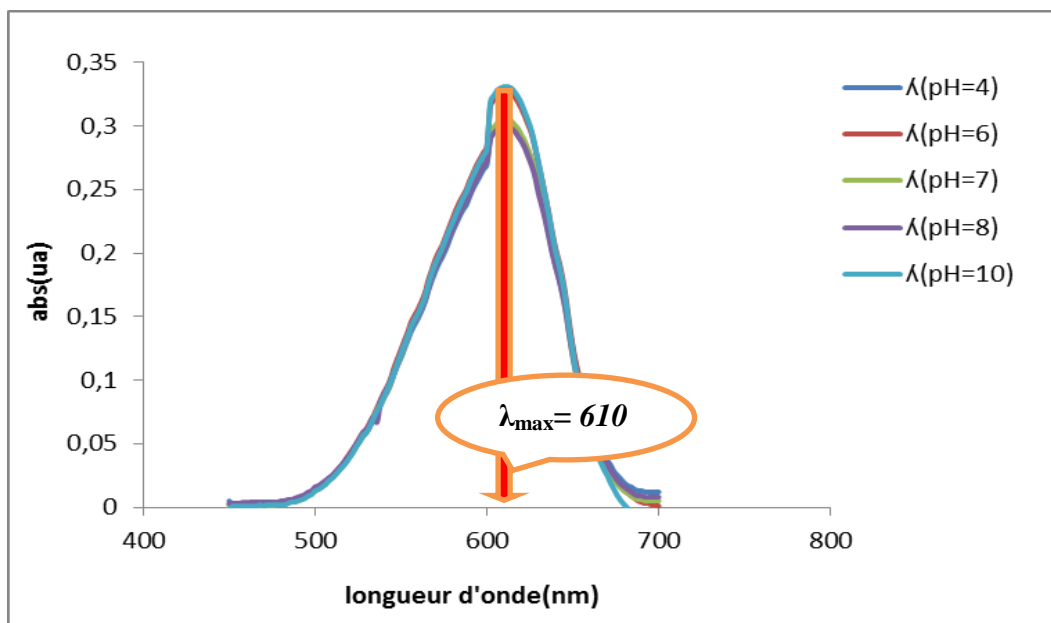


Figure V-1: Effet du pH sur la longueur d'onde d'absorption.

A cette valeur  $\lambda_{\max}$ , nous avons établi la courbe d'étalonnage en colorant (figure V-2), ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration compris entre 0 et 20 mg/l. La droite d'étalonnage représentant la densité optique DO (ou Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, obéit à la loi de Berr Lambert avec un coefficient de détermination  $R^2 > 0,99$ .

L'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit :

$C = 44,492 \times Abs$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0,999$ , ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue de Carmin indigo.

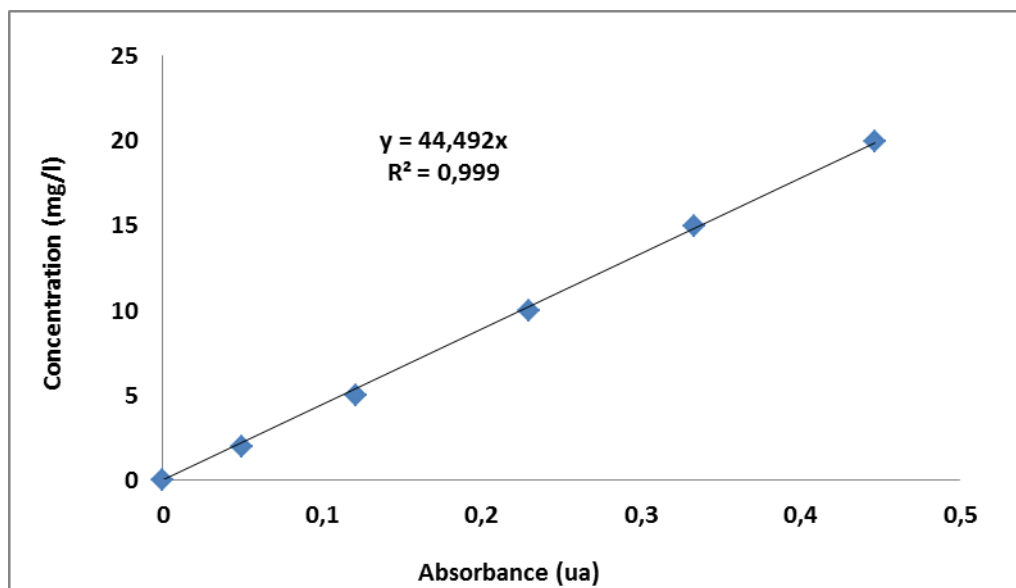


Figure V- 2: Courbe d'étalonnage de Carmin indigo.

#### V-2.2 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Carmin indigo :

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de 4 à 9 à l'aide d'un appareil du pH-mètre de type (HANNA HI225 combined Meter pH/ mv & EC /TDS /NaCl) sur des suspensions de 25 mg de CuZnAc dans 100 ml d'une solution de Carmin indigo de concentration de 60 mg/l. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 5 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre en colorant dans les surnageants, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 610 nm.

#### V-2.3 : Les isothermes d'adsorption de différents rapports solide (CuZnAc) sur solution de colorant Carmin indigo :

Les isothermes d'adsorption ont été établies à pH naturel en utilisant des suspensions de 25 mg de CuZnAc dans 25, 50 et 100 ml de solution à teneurs croissantes de 40 à 120 mg/l. Les suspensions sont agitées pendant de temps optimum de 5 heures à la température ambiante, puis centrifugées, puis analysés à 610 nm.

Les quantités adsorbées du colorant (Carmin indigo) par unité de masse du matériau (CuZnAc) à l'équilibre sont déduites par la formule de (Eq IV.1).

#### V-2.4 : Etude cinétique de l'élimination du colorant Carmin indigo :

L'étude de l'élimination d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette étude, on détermine les quantités fixées de l'adsorbat (carmin indigo) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps d'équilibre, sous agitation et à température ambiante.

La cinétique d'élimination nous a permis de déterminer le temps de contact (temps optimum) pour que l'équilibre soit quasiment atteint au-delà duquel le taux ou (rendement) d'élimination n'évolue plus, et déterminer éventuellement l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

L'étude cinétique a été réalisée en mode de batch, sur une série de suspensions de 25 mg de matériau préparé CuZnAc dans 100 ml d'une solution du colorant Carmin indigo de concentration 60 mg/l à pH naturel. Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 20 à 720 minutes à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation (4000 tours/min pendant 15 minutes). La concentration résiduelle en colorant est déterminée par spectrophotomètre à la longueur d'onde 610 nm.

La quantité du colorant fixée a été exprimée en milligramme de colorant par gramme de solide et notée (x/m) ou  $q_t$ . Elle s'obtient à partir de la différence entre la concentration initiale ( $C_i$ ) et la concentration à l'instant t ( $C_t$ ).

Les taux d'élimination du colorant sont déduits par la formule: 
$$R(\%) = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100$$

#### **V-2. 5 : Effet de la température sur l'élimination du colorant :**

L'effet de la température sur l'élimination du colorant Carmin indigo a été étudié dans l'intervalle de 301- 328 K sur des suspensions de 25 mg de CuZnAc dans 100 ml d'une solution de Carmin indigo de concentration de 60 mg/l. Ces suspensions sont placées dans un bain marie réglé à la température désirée, sont agitées sous agitation constante pendant 5 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation, et les concentrations à l'équilibre sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 610 nm.



### **V-2.6: Régénération et réutilisation du matériau CuZnAc :**

Deux cycles de régénération ont été étudiés sur la désorption de Carmin indigo retenue sur le matériau CuZnAc et qui a été faite comme suit:

Le solide CuZnAc saturé en Carmin indigo a été préparé en utilisant des suspensions de 100, 50 et 25 mg de solide CuZnAc dans 400, 200 et 100 ml de solution à 60 mg/l de Carmin indigo (rapport solide/solution  $R= 0,25$  g/l) respectivement. Les suspensions sont agitées pendant 5 heures. Après séparation par centrifugation les surnageants sont analysés par spectrophotométrie dans le visible à 610 nm. Le solide est lavé avec l'éthanol absolu afin d'extraire le colorant (Carmin indigo) puis récupéré est séché à 60°C pendant une nuit. Le solide séché est réutilisé pour la sorption de Carmin indigo pour un premier et deuxième cycle de régénération en solution aqueuse tout en respectant le rapport solide solution qui est égale à 0,25 g/l et la concentration initiale de Carmin indigo (60 mg/l).

### **V-3: Résultats et discussions :**

#### **V-3-1 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Carmin indigo :**

L'effet du pH sur l'élimination du colorant est illustré dans le graphe de la figureV-3, montre que dans le domaine de pH de 4 à 9, les capacités d'adsorption ( $Q_e$ ) du colorant Carmin indigo en fonction du pH initial ( $pH_i$ ) sur CuZnAc sont pratiquement constantes, ce qui prouve que le pH n'a pas d'influence sur l'élimination. Les mêmes observations ont été citées dans la littérature [10, 74]. Ce résultat indique que CuZnAc élimine le colorant anionique avec la même efficacité dans cette gamme des valeurs du pH.

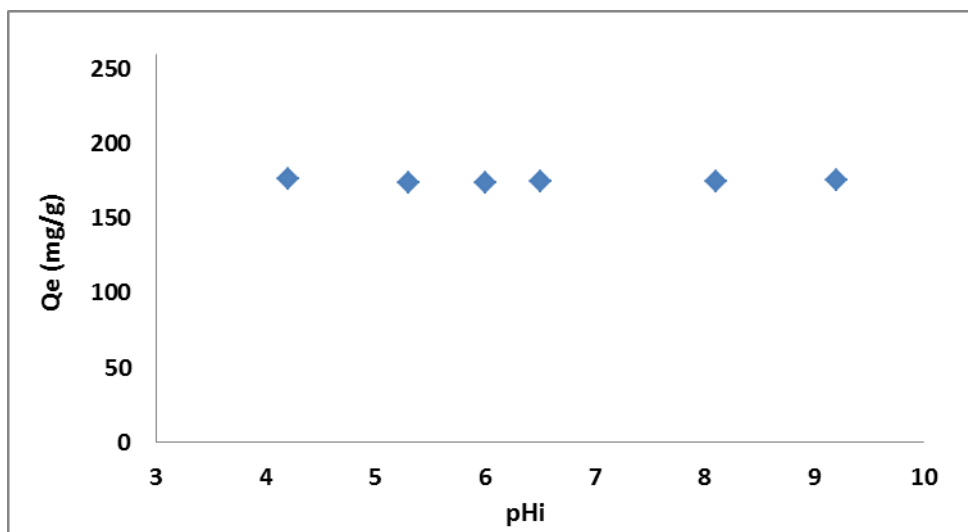


Figure V- 3: Effet du pH initial sur l'élimination de Carmin indigo par CuZnAc

### V-3-2: Etude cinétique de l'élimination du colorant :

L'évolution du taux d'élimination (R%) du Carmin indigo fixée sur l'hydrotalcite CuZnAc en fonction du temps de contact est représenté dans le graphe de la figure V-4.

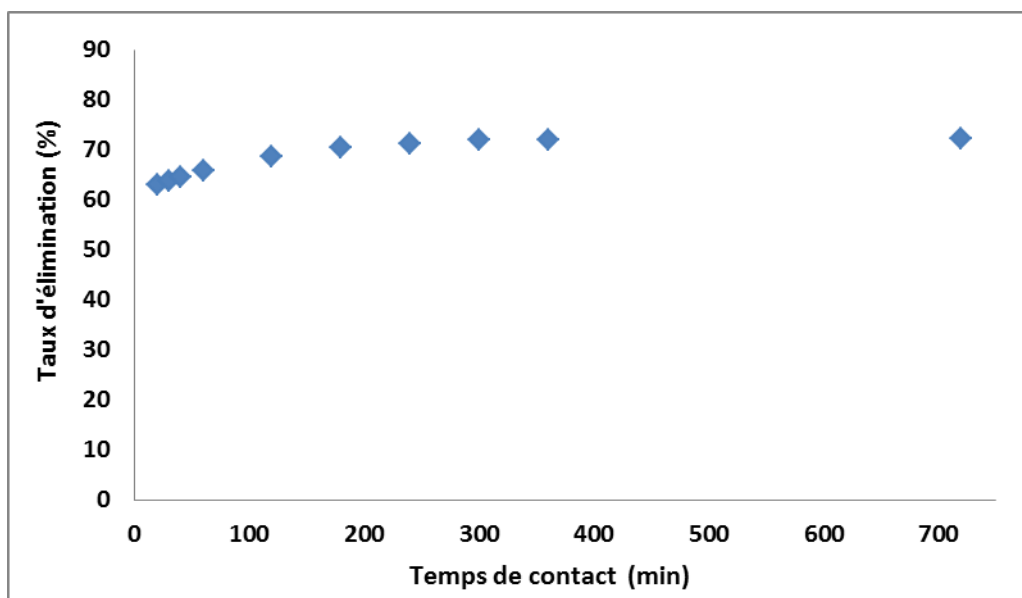


Figure V-4 : Influence du temps de contact sur le taux d'élimination de colorant Carmin indigo par CuZnAc.

L'allure de la courbe de la figure V-4 montre que l'équilibre de sorption a été atteint après 5 heures de temps de contact. Ce taux d'élimination atteint la valeur maximale de 71,82% pour une concentration de 60 mg/l d'adsorbat et un rapport solide solution de  $0,25\text{g.l}^{-1}$ . El Gaini et al ont rapporté que pour la sorption de Carmin indigo sur l'hydrotalcite  $\text{MgAlCO}_3$  calciné, l'équilibre a atteint après 7 h, [74].

### **V-3-2-1: Modélisation de la cinétique :**

Le processus d'adsorption est un transfert de masse de la phase liquide ou gaz vers un solide. D'une manière générale, ce transfert se fait en un temps court sauf dans certains cas probablement à cause de la taille des molécules du soluté. La vitesse de ce transfert peut être exprimée par des modèles cinétiques.

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme qui décrit le phénomène d'adsorption sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo-second ordre de Ho et McKay.

#### **V-3-2-1-1: Modèle cinétique du pseudo premier ordre :**

L'exploitation des résultats de la figure V-5 nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre. Le tracé  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps de contact donne une droite linéaire de pente  $-k_1/2,303$  et l'ordonnée à l'origine  $\log q_e$ , nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ . Les valeurs expérimentales et calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau V-1) ayant de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du pseudo second ordre.

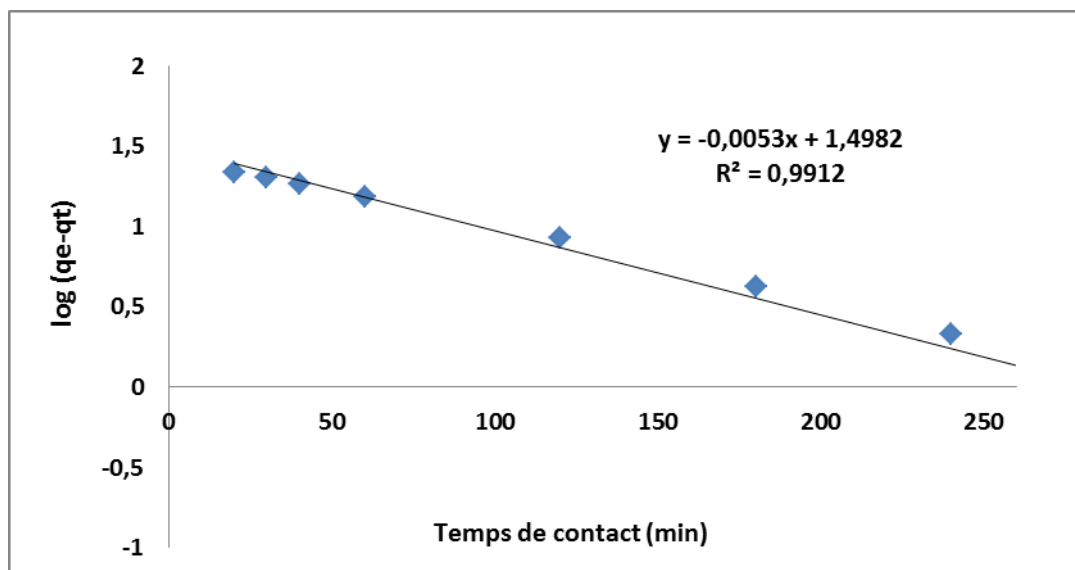


Figure V-5: Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de Carmin indigo par CuZnAc.

#### V-3-2-1-2: Modèle cinétique du pseudo second ordre :

Le tracé de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps  $t$ , représenté sur la figure V-6 donnera une droite linéaire de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ . Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ .

Les valeurs calculées de  $k_2$  et  $q_e$  sont reportées dans le tableau V-1. Une bonne corrélation a été observée entre les valeurs expérimentales et calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre. En effet la valeur du coefficient de détermination  $R^2$  est largement supérieure à 0,99. La différence entre les valeurs expérimentales et calculées de la capacité de sorption à l'équilibre est inférieure à 1,34%.

En comparant les capacités maximales de sorption des deux modèles cinétiques (premier et second ordre), il apparaît après analyse de ces résultats (Tableau V-1) que l'élimination de ce colorant Carmin indigo par CuZnAc est mieux décrite par le modèle du deuxième ordre

avec un temps de contact optimum de 5 heures pour une concentration initiale de colorant  $C_i$  de 60 mg/l et un rapport solide/solution  $R=0,25$  g/l.

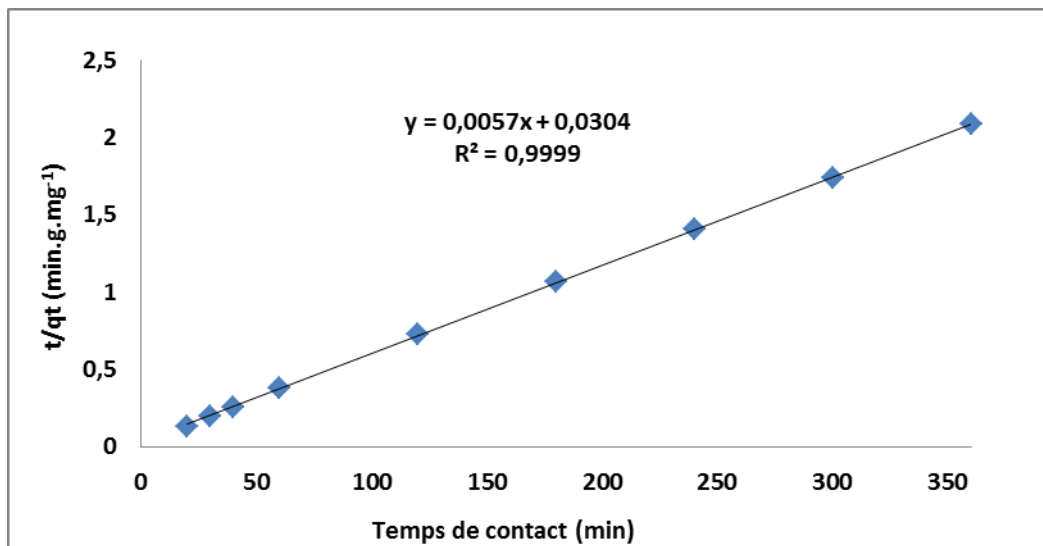


Figure V-6: Modèle cinétique du pseudo second ordre d'élimination de Carmin indigo par CuZnAc

### V-3-2-1-3: Modèle cinétique de diffusion intraparticule

Le modèle de la diffusion intraparticule de Weber et Morris est exprimé par l'équation [75]:

$$q_t = K_D t^{0.5} + C$$

$q_t$ : Quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps  $t$

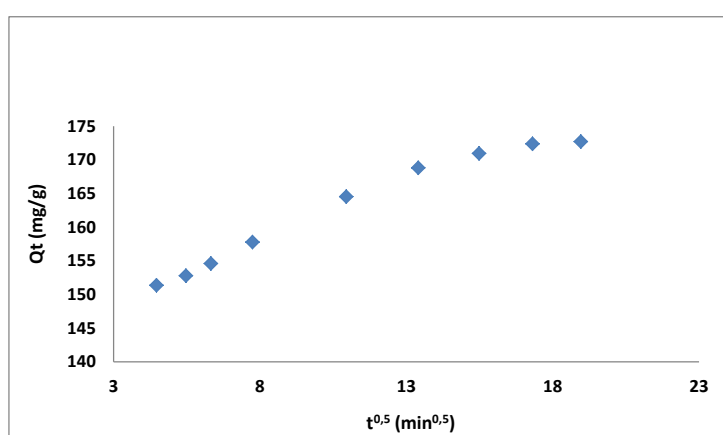
$K_D$ : Constante de vitesse intraparticule ou coefficient de diffusion intraparticule (mg/g.min<sup>0.5</sup>).

$C$ : L'intersection de la droite avec l'axe de l'ordonnée, elle représente l'épaisseur de la couche limite.

La courbe de la figure V-7 présente deux branches. La première correspond à l'échange anionique du colorant avec les anions se trouvant dans l'espace interfoliaire du matériau probablement, elle est considérée comme étape de diffusion intraparticule.

La seconde branche inclinée se présente sous forme de palier correspondant à l'établissement d'un état d'équilibre où la quantité fixée du colorant à la surface du matériau reste constante quelque soit le temps de contact.

Le tracé de la courbe  $q_t$  en fonction  $t^{0.5}$  et partir de l'équation de la droite de la première branche de la courbe (figure V-8) on peut déterminer le coefficient de diffusion intraparticule  $K_D$  et la valeur de  $C$  pour une concentration initiale de 60 mg/l et un rapport solide sur solution  $R = 0,25\text{g/l}$ . les valeurs de ces paramètres sont reportés dans le tableau



**Figure V-7: Cinétique de la diffusion intra granulaire de Carmin indigo pour CuZnAc.**

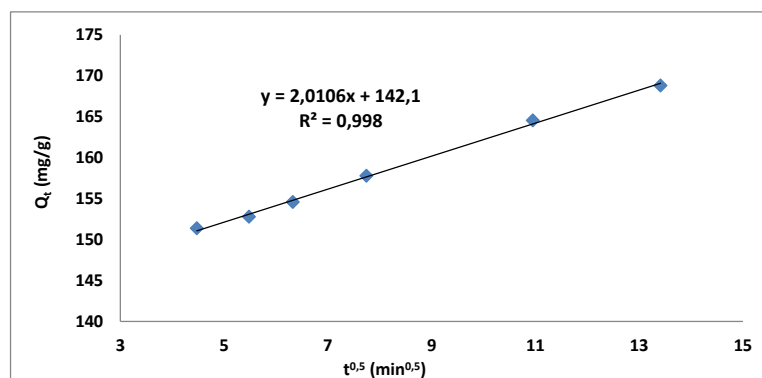


Figure V-8: Représentation graphique de diffusion intra particule pour CuZnAc.

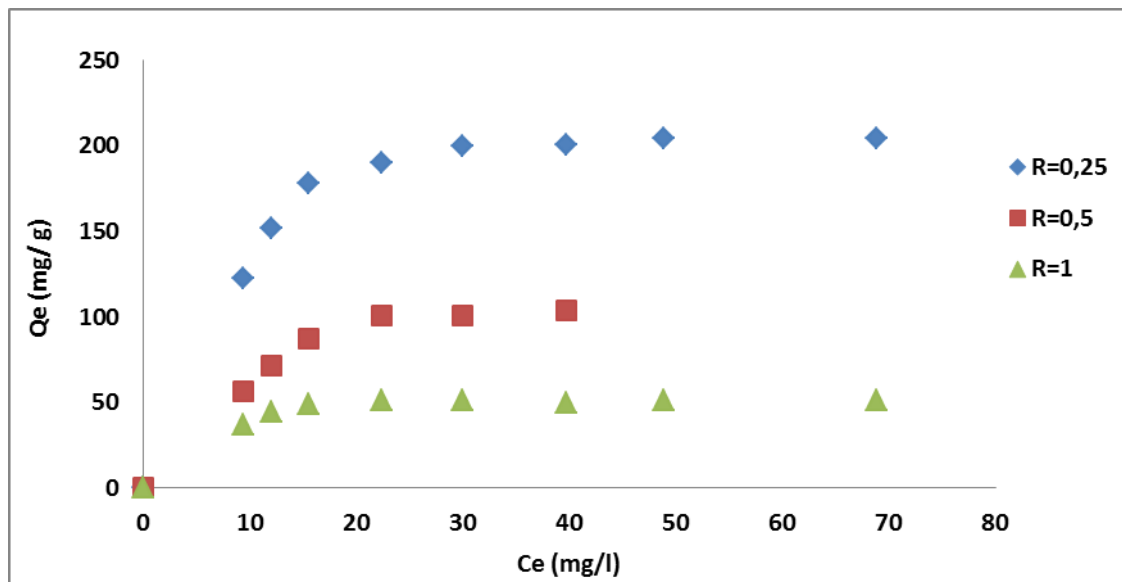
Tableau V-1: Valeurs des paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'élimination de colorant Carmin indigo par CuZnAc :

Polluant	Modèle du Premier Ordre			Modèle du Second Ordre				Modèle de Diffusion intraparticule		
	$q_e(\text{cal})$ mg/g	$K_1$ min <sup>-1</sup>	$R^2$	$q_e(\text{exp})$ mg/g	$q_e(\text{cal})$ mg/g	$K_2 \cdot 10^3$ g/mg/min	$R^2$	C mg.g <sup>-1</sup>	$K_D$ mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0.5</sup>	$R^2$
Carmin indigo	31,487	0,0121	0,991	173,084	175,438	1,068	0,999	142,1	2,01	0,998

### V-3-3: Les isothermes d'adsorption pour différents rapports solide solution :

Les résultats d'élimination de colorant Carmin indigo par CuZnAc à différents rapports solide /solution sont représentés dans la figure V-9, il en ressort que les tracés suivent une

isotherme du type I. Les données expérimentales d'adsorption à l'équilibre obtenues dans cette étude sont analysées par l'utilisation des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir.



**Figure V-9: Isothermes d'adsorption de Carmin indigo par CuZnAc pour différents rapports solide sur solution.**

Les tracés des transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich sont représentés dans les figures V-10 et V-11. Il en ressort à partir des coefficients de détermination qui sont supérieurs à 0,99 que les résultats expérimentaux suivent plutôt le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. Les pentes et les ordonnées à l'origine de ces droites permettent de calculer les paramètres de Freundlich et de Langmuir. Les paramètres calculés de ces deux modèles ont été déterminés et regroupés dans les tableaux V-2 et V-3.

L'examen de ces résultats fait ressortir que la quantité maximale du colorant Carmin indigo retenue par CuZnAc est de l'ordre de 222,22mg/g. pour un rapport solide/solution  $R=0,25$  g/l.



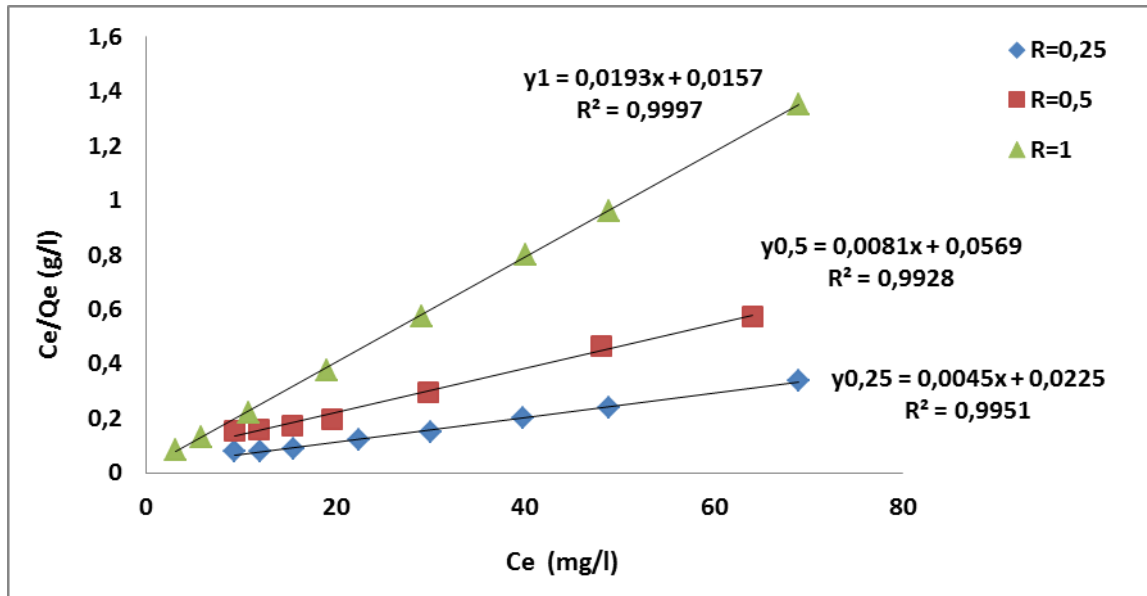


Figure V- 10 : Isotherme de sorption de Carmin indigo par CuZnAc selon le modèle de Langmuir

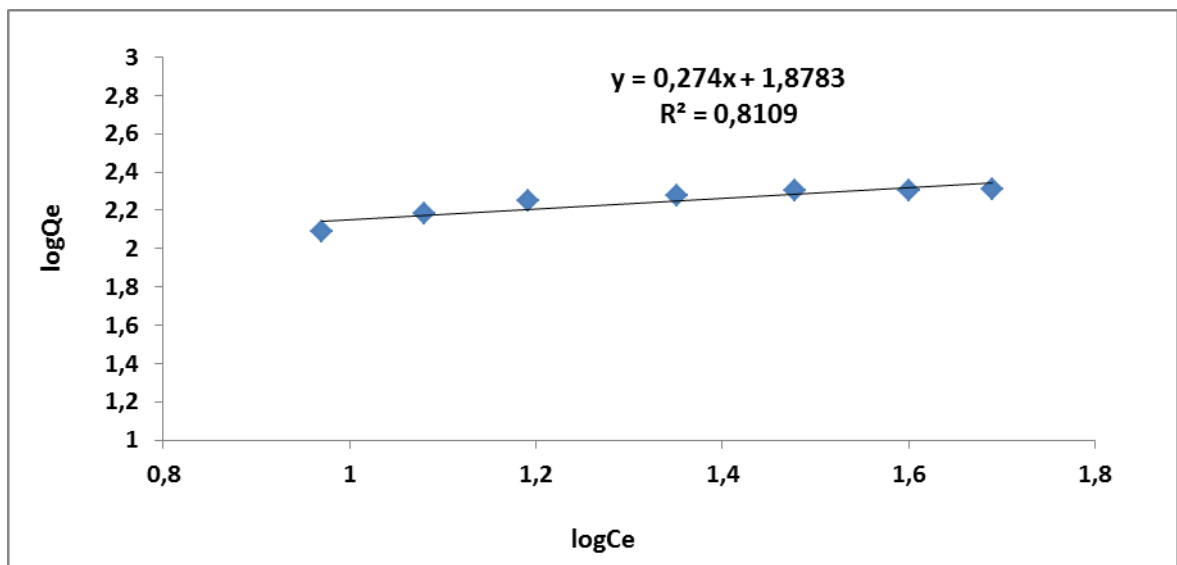


Figure V-11: Isotherme de sorption de Carmin indigo par CuZnAc selon le modèle de Freundlich pour  $R=0,25\text{g/l}$

Tableau V- 2 : Paramètres des isothermes de sorption de Carmin Indigo par CuZnAc selon Le modèle de Langmuir pour différents rapports solide/solution.

Rapport solide/solution (g/l)	Pente	(O.O)	$Q_{max}$ (mg/g)	b (l/mg)	$R^2$
0,25	0,0045	0,0225	222,22	0,2	0,9951
0,5	0,0081	0,0569	123,46	0,142	0,9928
1,0	0,0193	0,0157	51,81	1,229	0,9997

Tableau V- 3 : Paramètres des isothermes de sorption de Carmin Indigo par CuZnAc selon Les modèles de Freundlich et Langmuir :

Polluant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir				
	n	$K_F$	$R^2$	b (L/mg)	$K_L$ (mg/mg)	$Q_{max}$ (mg/g)	$R_L$	$R^2$
Carmin Indigo	3,65	6,54	0,8109	0,20	44,44	222,22	0,022-0,111	0,995

V-3-4: Effet de la température sur l'élimination du colorant :

L'étude de l'influence de la température sur l'élimination de colorant Carmin indigo par CuZnAc nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) à partir de la relation thermodynamique de Gibbs  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  et la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$ .

Le tracé de la droite  $\ln K_d = f(1000/T)$  (voir la figure V-12) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  à partir de l'ordonnée ( $\Delta S^\circ/R$ ) et de la pente ( $-\Delta H^\circ/R$ ) respectivement, sont présentés dans le tableau V-4.

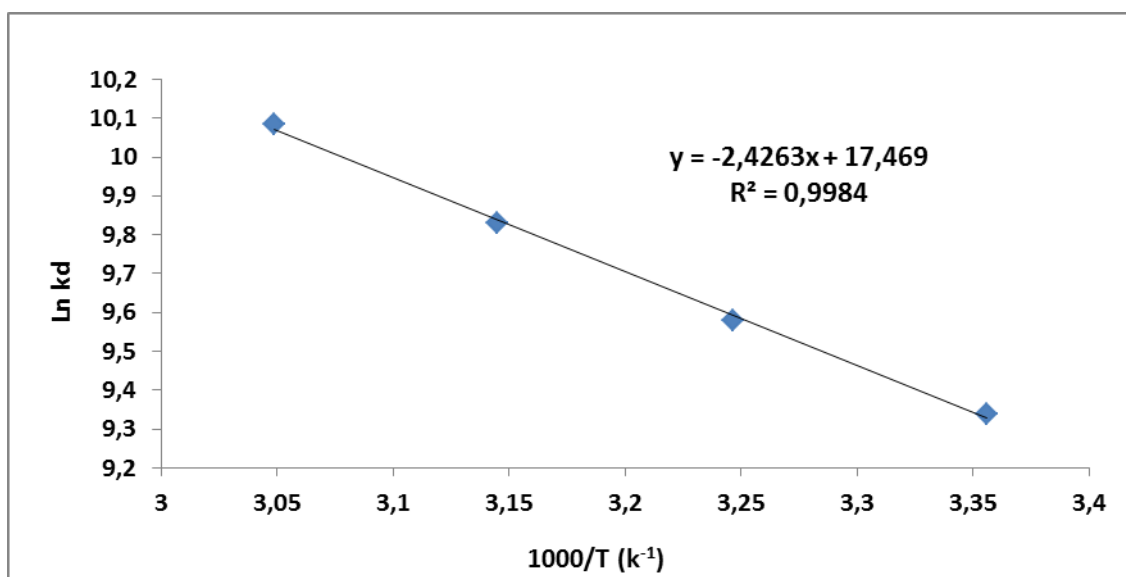


Figure V- 12: Effet de la température sur l'élimination de colorant par CuZnAc.

Tableau V- 4 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'élimination du colorant Carmin indigo par CuZnAc

Polluant	$\Delta S^\circ$ (J. mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )			
			298K	308K	318K	328K
Carmin Indigo	145,237	20,172	-23,108	-24,560	-26,013	-27,465

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus de sorption du colorant Carmin Indigo sur CuZnAc est spontané ( $\Delta G < 0$ ). La valeur positive de  $\Delta H$ , montre que la réaction est endothermique.

On remarque aussi, que  $\Delta G$  diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption au cours de l'étape de diffusion intraparticulaire est facilitée par une augmentation de la température. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  suggère l'aspect aléatoire accru à l'interface solide/solution pendant l'adsorption du colorant sur CuZnAc [10].

### V-3-5: Régénération et réutilisation du matériau (CuZnAc) :

L'efficacité de la sorption de la Carmin Indigo par CuZnAc a été examinée pour deux cycles de régénération. Les résultats sont regroupés dans le tableau V.5 et représentés graphiquement dans la figure V.13.

Tableau V.5 : Taux d'élimination du Carmin indigo par CuZnAc régénéré.

N°	masse (mg)	V (ml)	R%
1 <sup>ere</sup> utilisation	100	400	77,012
1 <sup>er</sup> cycle	50	200	69,893
2 <sup>eme</sup> cycle	25	100	45,274

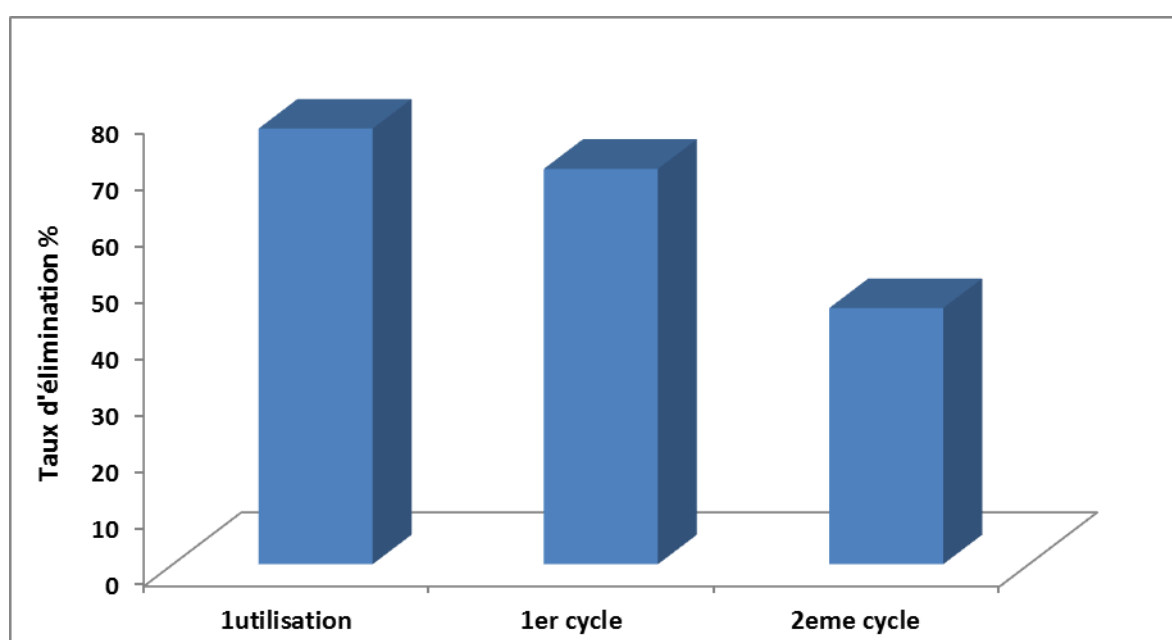


Figure V- 13: Comparaison du pourcentage d'élimination de Carmin indigo par CuZnAc après première utilisation et deux cycles de régénération.

L'élimination du Carmin indigo par CuZnAc a donné un taux maximal égal à 77,01%. La réutilisation de ce matériau après une décoloration avec l'éthanol nous a permis d'obtenir des taux d'élimination de 69,89 et 45,27 %.

## **CHAPITRE VI**

### **Application à l'élimination d'un colorant Brilliant Bleu R en solution aqueuse par CuZnAc**

#### **VI-1 : Introduction :**

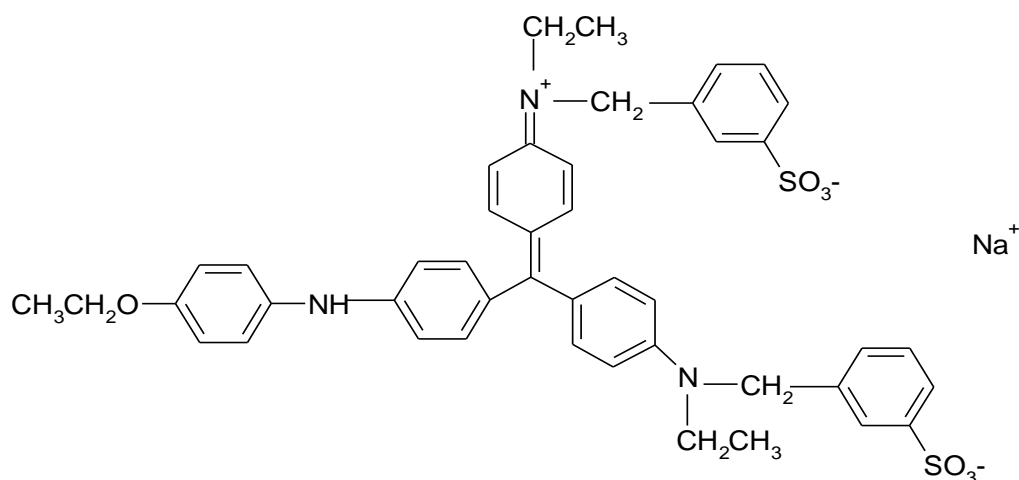
La coloration des eaux usées se pose comme un résultat direct de la production des colorants et aussi comme conséquence de son utilisation dans l'industrie des textiles et il y'a plus de 100000 colorants commercialisés avec plus de  $7.10^5$  tonnes produites annuellement [76, 77]. Il est estimé à 5-10 % de colorants produits déchargés dans les effluents à partir des unités de fabrication des industries de textile [78]. Ces colorants posent un grand problème à l'environnement d'autant plus qu'ils ne sont pas toujours biodégradables.

Comme nous savons les eaux usées de l'industrie textile contiennent une grande variété de colorants qui sont toxiques et ont une grande influence sur l'activité photosynthétique dans les milieux aquatiques. En raison de leur faible biodégradabilité, les colorants sont généralement éliminés des solutions aqueuses par un procédé de sorption en utilisant du charbon actif. Le coût élevé de ce procédé a conduit à de nombreuses études sur d'autres méthodes d'élimination par utilisation de matériaux moins coûteux tels que les hydroxydes doubles lamellaires [13-78].

Dans cette étude, nous avons étudié la cinétique, l'effet du pH, l'effet du rapport solide/solution, la température, les isothermes de sorption de colorant Brilliant Bleu R sur hydroxyacétate de cuivre et de Zinc (CuZnAc) et la régénération du matériau.

#### **VI-2 : Elimination d'un colorant Brilliant Bleu R (BBR):**

Le colorant Brilliant Bleu R, est un colorant industriel, solide à l'état de poudre fine, de couleur violette brune. Il portant un nombre de charges négative et positive, soluble dans l'eau. Sa structure chimique est représentée ci-dessous.



**Structure chimique de la molécule du colorant Brilliant Blue R (BBR).**

- **Propriétés Physiques et Chimiques du colorant Brilliant Bleu R:**

Formule brute :  $C_{44}H_{44}N_3NaO_7S_2$

Masse molaire: 825,99 g /mol

Odeur: inodore

Couleur: Violette brune

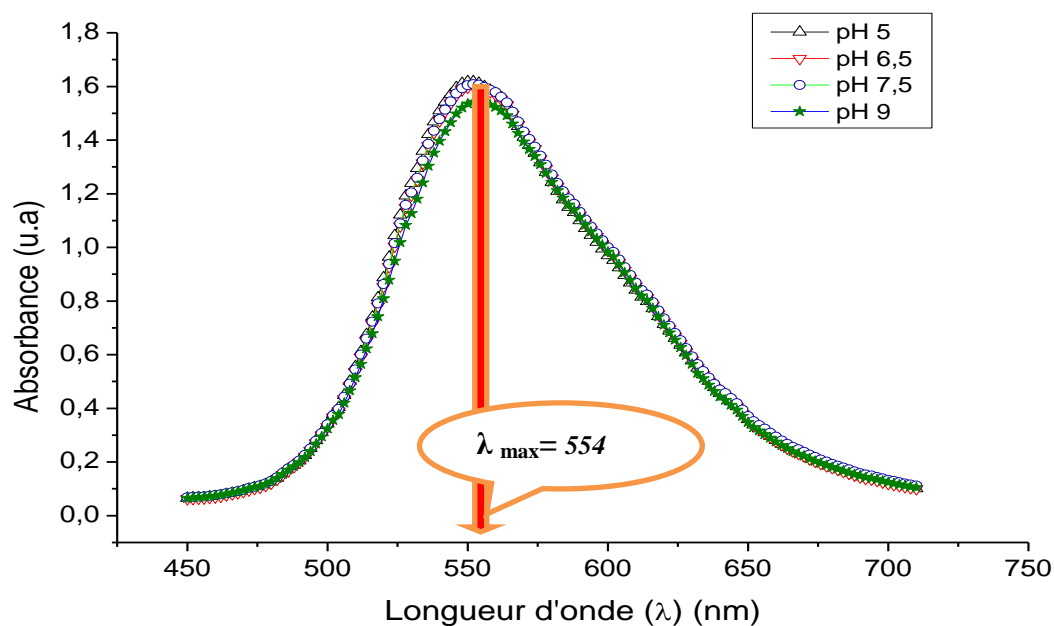
Solubilité dans l'eau: 20 g/l

Solubilité dans l'éthanol: Difficilement soluble.

Absorbance ( $\lambda_{max}$ ): 554 nm.

### **VI-2.1: Détermination de point isobestique :**

Nous avons effectué un balayage de longueurs d'ondes (450–700 nm) de solutions de colorants à 50 mg/l à différents pH. Les spectres obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type HACH DR/4000 U, muni d'une cuve de 1 cm de trajectoire optique, sont similaires et présentent tous les mêmes bandes et en particulier celle observée à 554 nm. Cela confirme que le pH n'influe pas sur l'absorbance (pas de point isobestique (figure VI-1)).



**Figure VI-1: Effet du pH sur la longueur d'onde d'absorption.**

A cette valeur  $\lambda_{\max}$ , nous avons établi la courbe d'étalonnage (Figure VI- 2) donnant l'absorbance en fonction de la concentration en colorant pour des valeurs comprises entre 0 et 25 mg/l. L'équation de cette courbe représentant la densité optique DO (ou Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, obéit à la loi de Beer-Lambert avec un coefficient de détermination  $R^2 > 0,999$ , est exploitée pour déduire la concentration du surnageant.

L'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit :

$C = 68,89 \times Abs$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0,9994$ . Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue de Brilliant Bleu R.



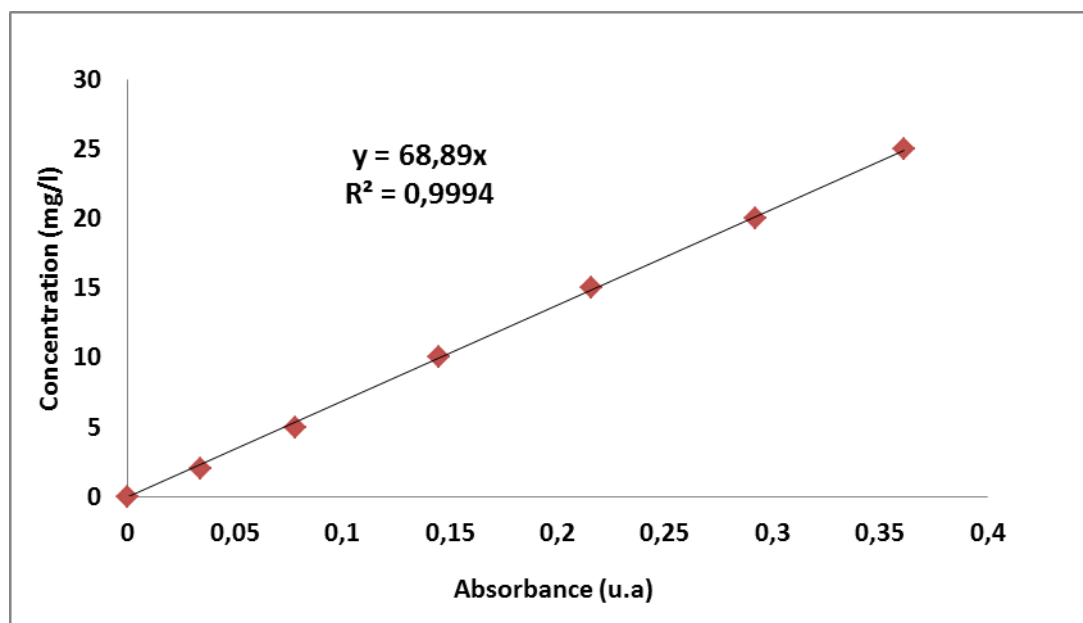


Figure VI- 2: Courbe d'étalonnage Brilliant Bleu R.

#### VI-2 2 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Brilliant Bleu R :

L'effet du pH a été étudié dans l'intervalle de 4,12 à 9,22 à l'aide d'un appareil du pH-mètre (HANNA HI 225 combined Meter pH/ mv & EC /TDS /NaCl) sur des suspensions de 25 mg de CuZnAc dans 50 ml d'une solution de Brilliant Bleu R de concentration de 60 mg/l. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 3 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre en colorant dans les surnageants, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 554 nm.

#### VI-2 3: Effet du rapport solide CuZnAc sur solution de colorant Brilliant Blue R:

Dans une série de flacons, 50 ml de solution de colorant Brilliant Blue R (BBR) à 100 mg/l on ajoute des masses de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 et 60 mg de matériau CuZnAc. Après 24 heures de contact sous agitation constante et à température ambiante, la suspension matériau- solution de colorant est centrifugée et la concentration résiduelle  $C_e$  (mg/l) de colorant BBR dans le surnageant est analysée par spectrophotomètre à la longueur d'onde de 554 nm.

#### **VI-2 4:L'étude cinétique:**

L'étude cinétique a été effectuée en mode de batch sur une série de suspension de 25 mg de CuZnAc dans 50 ml d'une solution du colorant Brilliant bleu R de concentration 60 mg/l. Les suspensions sont laissées sous agitation à différents intervalles de temps (20-360 mn) à la température ambiante puis centrifugées.

La concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est déterminée par un spectrophotomètre UV visible de type HACH DR/4000 U à la longueur d'onde 554 nm.

Les quantités retenues du colorant (Brilliant Blue R) par unité de masse du matériau (CuZnAc) à l'équilibre sont déduites par la formule de l'équation (Eq IV.1).

#### **VI-2 5 : Isotherme d'adsorption**

L'isotherme d'adsorption a été établie à pH naturel en utilisant des suspensions de 25 mg de CuZnAc dans 50 ml de solution à teneurs croissantes de 40 à 150 mg/l. Les suspensions sont agitées pendant de temps optimum de 3 heures à la température ambiante, puis centrifugées et analysés à 554 nm.

Les quantités adsorbées du colorant (Brilliant Blue R) par unité de masse du matériau (CuZnAc) à l'équilibre sont déduites par la formule de l'équation (Eq IV.1).

#### **VI-2 6: L'étude de l'effet de la température :**

L'effet de la température sur l'élimination de Brilliant bleu R a été étudié sur des suspensions de 25 mg de CuZnAc dans 50 ml d'une solution de la Brilliant bleu R de concentration 60 mg/l à quatre températures constantes (298, 308, 318 et 328 °K). Ces suspensions sont placées dans un bain marie réglé à la température désirée. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 3 heures, Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre dans les surnageants sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 554 nm.

#### **VI-2.7: Régénération et réutilisation du matériau CuZnAc :**

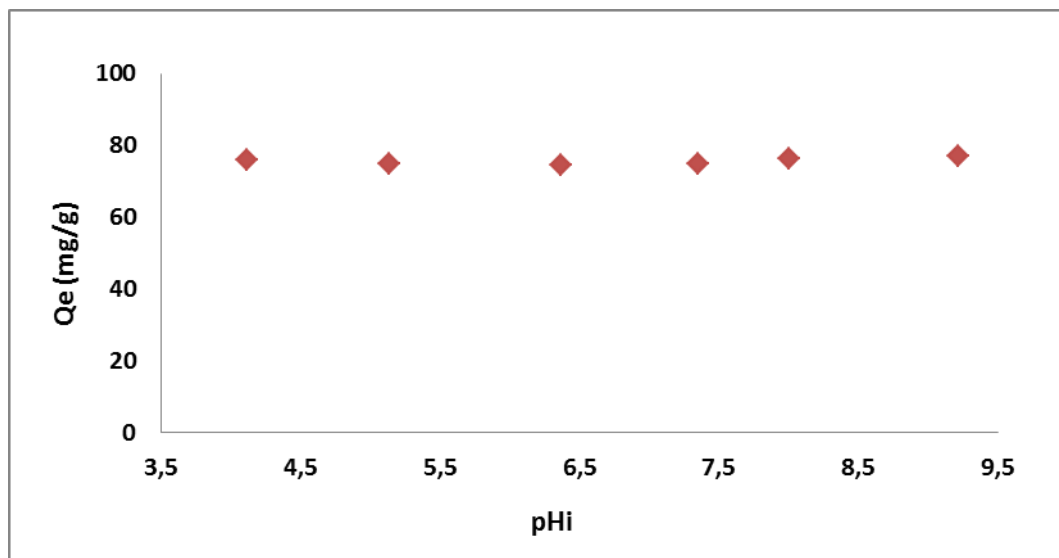
Deux cycles de régénérations ont été étudiés sur la désorption de Brilliant bleu R retenue sur le matériau CuZnAc et qui a été faite comme suit:

Nous avons pris 200 ml d'une solution de Brilliant Bleu R à 60 mg/l dont on ajoute une masse de 100 mg de CuZnAc. Après un temps de contact de 3 heures, ce mélange est séparé par centrifugation où le surnageant est analysé par le spectrophotomètre à 554 nm (1<sup>ère</sup> utilisation). Le solide récupéré est lavé par le butanol plusieurs fois afin d'extraire le colorant. Après le lavage, le solide CuZnAc est séché dans l'étuve à la température de 60°C puis réutilisé pour l'élimination du Brilliant Bleu R pour un premier et deuxième cycle de régénération tout en respectant le rapport solide/solution ( $R=0,5g/l$ ) et la concentration initiale en colorant (60 mg/l). Le surnageant est récupéré et analysé par le spectrophotomètre à 554 nm.

### **VI-3: Résultats et discussions :**

#### **VI-3-1 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Brilliant Bleu R :**

L'effet du pH sur l'élimination du colorant est illustré dans le graphe de la figure VI-3, montre que dans le domaine de pH de 4 à 9, les capacités d'adsorption ( $Q_e$ ) du colorant Brilliant Bleu R en fonction du pH initial ( $pH_i$ ) sur CuZnAc sont pratiquement constantes, ce qui prouve que le pH n'a pas d'influence sur l'élimination. Les mêmes observations ont été citées dans la littérature [10, 74]. Ce résultat indique que CuZnAc élimine le colorant anionique avec la même efficacité dans cette gamme des valeurs du pH.



**Figure VI- 3: Effet du pH initial sur l'élimination de Brilliant Bleu R par CuZnAc**

#### **VI-3-2 Effet du rapport solide sur solution sur l'élimination de BBR par CuZnAc.**

Le graphe de la figure VI-4 montre que Le taux d'élimination du BBR croît avec l'augmentation du rapport solide sur solution jusqu'à une valeur du rapport égale à 0,5 g/L. Au-delà de cette valeur, le taux d'élimination se stabilise pour atteindre un palier de valeurs constantes.

A la lumière de ces résultats préliminaires, nous avons pour la suite de notre travail, opté pour un rapport solide sur solution égale à 0,5 g/L.

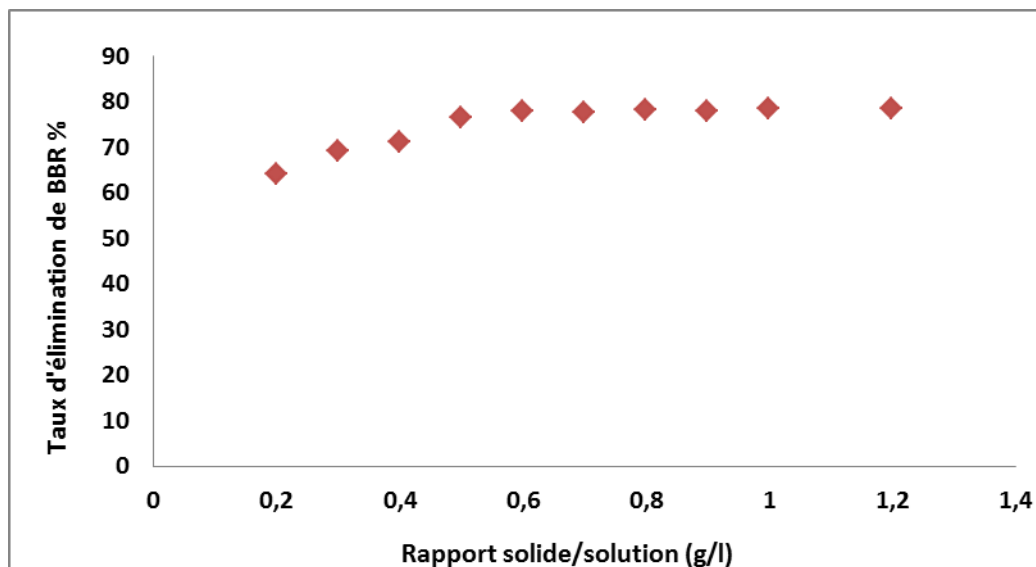


Figure VI- 4: Effet du rapport solide sur solution sur l'élimination de BBR par CuZnAc.

### VI-3-3: Etude cinétique de l'élimination du colorant :

L'évolution du taux d'élimination du Brilliant Bleu R fixée sur le solide CuZnAc en fonction du temps de contact est représentée dans le graphe de la figure VI-5.

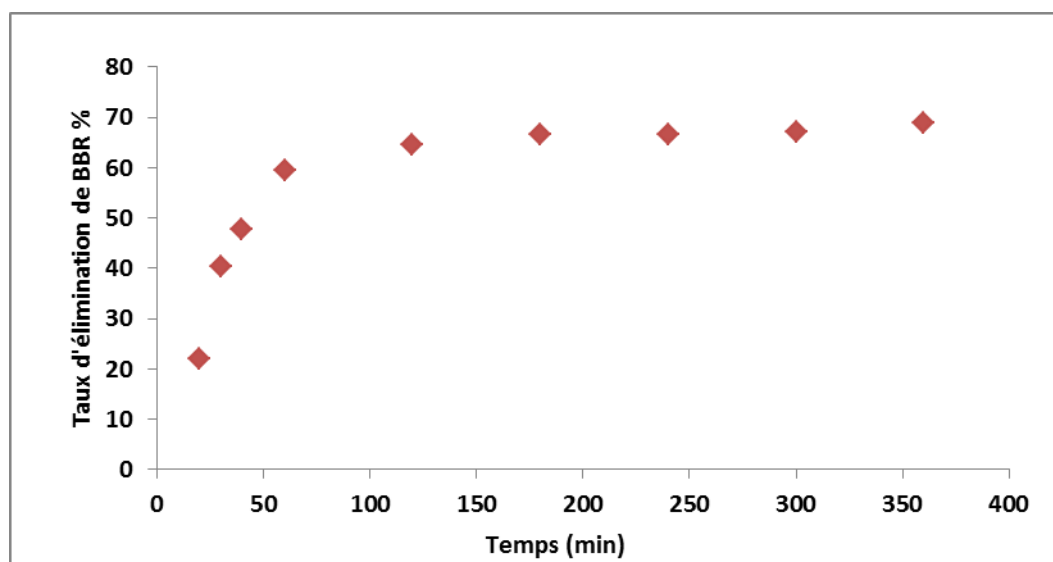


Figure VI-5: Influence du temps de contact sur le taux d'élimination de colorant Brilliant Bleu R par CuZnAc.

L'allure de la courbe de la figure VI-5 montre que l'équilibre de sorption a été atteint après 3 heures de temps de contact. Ce taux d'élimination atteint la valeur maximale de 68,77% pour une concentration de 60 mg/l d'adsorbat et un rapport solide /solution égale à 0,5 g/l

#### **VI-3-3-1: Modélisation de la cinétique**

La cinétique de sorption est un aspect important dans le contrôle du procédé d'élimination du polluant sur un matériau donné.

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme décrivant le phénomène de sorption sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo second ordre de Ho [80, 81].

##### **VI-3-3-1-1: Modèle cinétique du pseudo premier ordre :**

En se basant sur la méthode de régression linéaire (Figure VI-6) on peut déduire les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  et la capacité de sorption à l'équilibre  $Q_e$ . Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption de Brilliant Bleu R à une concentration initiale équivalente à 60 mg/l et selon un rapport solide solution  $R= 0,5$  g/l Les résultats sont reportés sur le tableau VI-1.

Une large différence apparaît entre les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre, ce qui suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas.

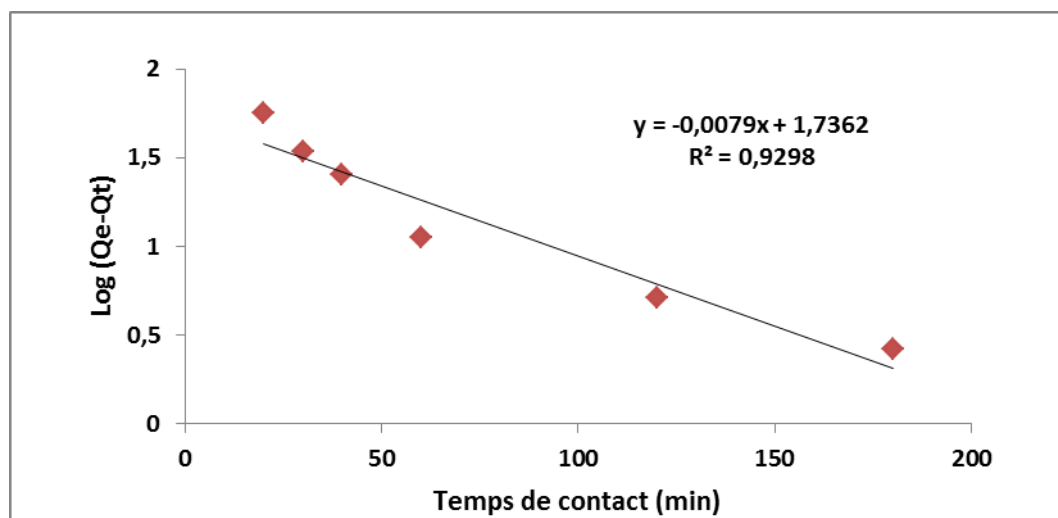


Figure VI-6: Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de Brilliant Bleu R par CuZnAc.

#### VI-3-3-1-2: Modèle cinétique du pseudo second ordre:

Le modèle du pseudo second ordre est largement utilisé par de nombreux chercheurs dans ce domaine.

Le tracé de la courbe  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps t, représenté sur la figure VI-7 donnera une droite linéaire de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ . Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse  $k_2$  et la capacité de sorption à l'équilibre  $q_e$ , qui sont exposés dans le tableau VI-1.

Une bonne corrélation est obtenue entre les données expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre, ainsi que la valeur élevée du coefficient de détermination  $R^2 (> 0,99)$  (voir tableau VI-1), montre que l'élimination de ce colorant Brilliant Bleu R par CuZnAc est mieux décrite par le modèle pseudo second ordre.

La différence entre les valeurs expérimentales et calculées de la capacité de sorption à l'équilibre est inférieure à 4,27%.

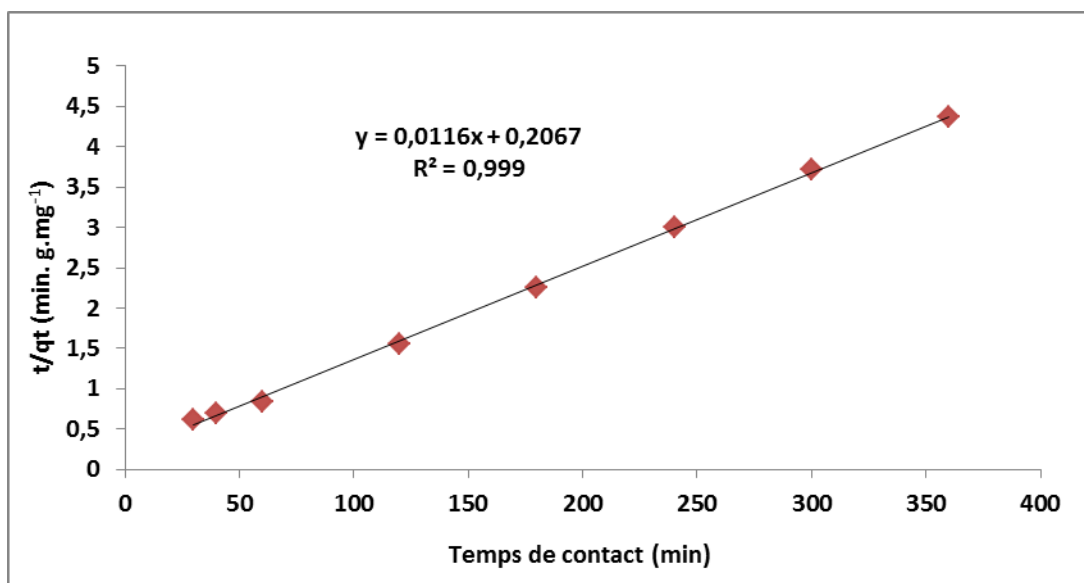


Figure VI-7: Modèle cinétique du pseudo second ordre d'élimination de Brilliant Bleu R par CuZnAc.

Tableau VI-1: Valeurs des paramètres des deux modèles cinétiques appliqués à l'élimination de colorant Brilliant Bleu R par CuZnAc :

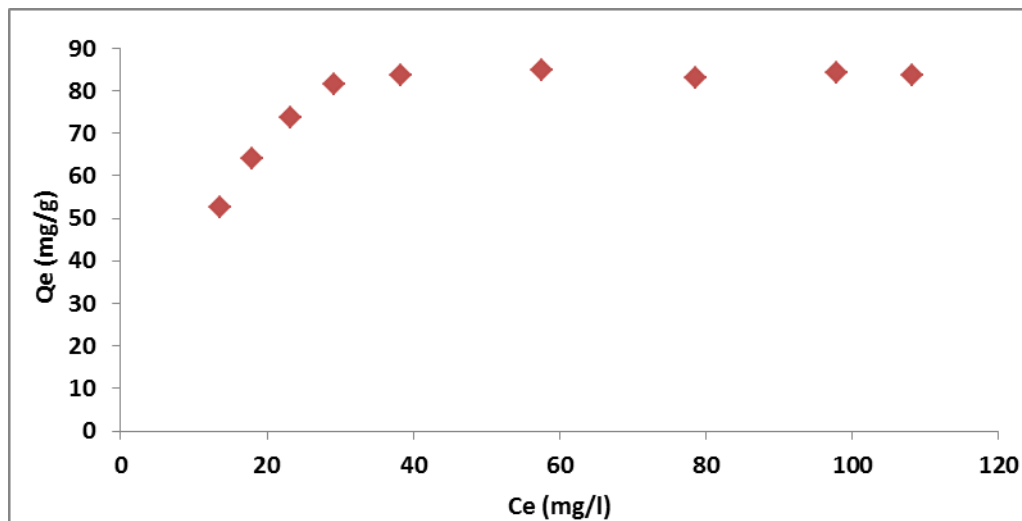
Polluant	Premier Ordre			Second Ordre			
	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	$K_2 \cdot 10^3$ g/mg/min)	$R^2$
<b>BBR</b>	54,47	0,018	0,929	82,52	86,21	0,65	0,999



**VI-3. 4: Isothermes d'adsorption:**

La courbe représentant la quantité de colorant adsorbée par gramme de matériau en fonction de la concentration en colorant à l'équilibre permet de déterminer la capacité maximale de sorption du solide si un palier de saturation est obtenu (Figure VI-8).

Les données expérimentales d'adsorption à l'équilibre obtenues dans cette étude sont analysées par l'utilisation des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir qui sont fréquemment utilisés dans le domaine d'adsorption des colorants.



**Figure VI-8: Isothermes d'adsorption de Brilliant Bleu R par CuZnAc.**

Comme a été cité précédemment l'équation de Langmuir peut être linéarisée pour déterminer les paramètres tels que la capacité maximale d'adsorption  $Q_{max}$  et  $b$ .

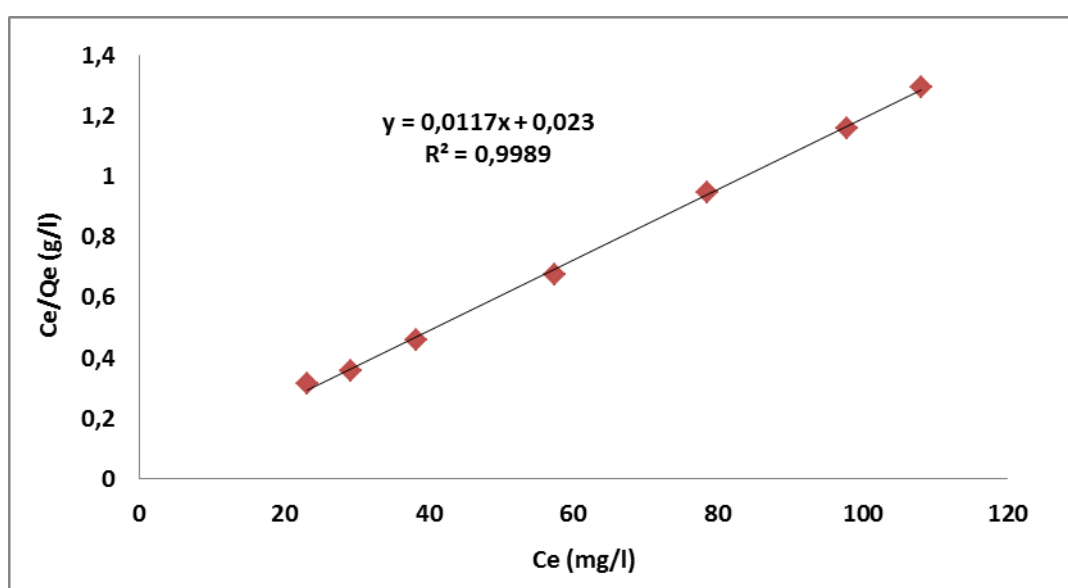
Les paramètres de Freundlich et Langmuir calculés à partir des courbes représentées sur les figures VI-9 et VI-10 sont reportés sur le tableau VI-2

La meilleure allure est observée avec le modèle de Langmuir. La valeur du coefficient de détermination obtenue pour ce modèle est plus élevée que 0,998 alors que celle de Freundlich est plus faible.

On expose sur le tableau VI-2 les valeurs de capacités d'élimination de Brilliant Bleu R par CuZnAc. A travers ces données, le matériau CuZnAc présente une capacité maximale d'élimination du Brilliant Bleu R supérieure (54,59mg/g) que celle citée par la littérature [13].

Une caractéristique essentielle de l'équation de Langmuir exprimée par le facteur de séparation  $R_L$  cité précédemment, permet d'indiquer si l'adsorption est favorable.

Les valeurs correspondantes à  $R_L$  reportées sur le tableau VI-2 sont comprises entre 0 et 1.



**Figure VI- 9 : Isotherme de sorption de Brilliant Bleu R par CuZnAc selon le modèle de Langmuir.**

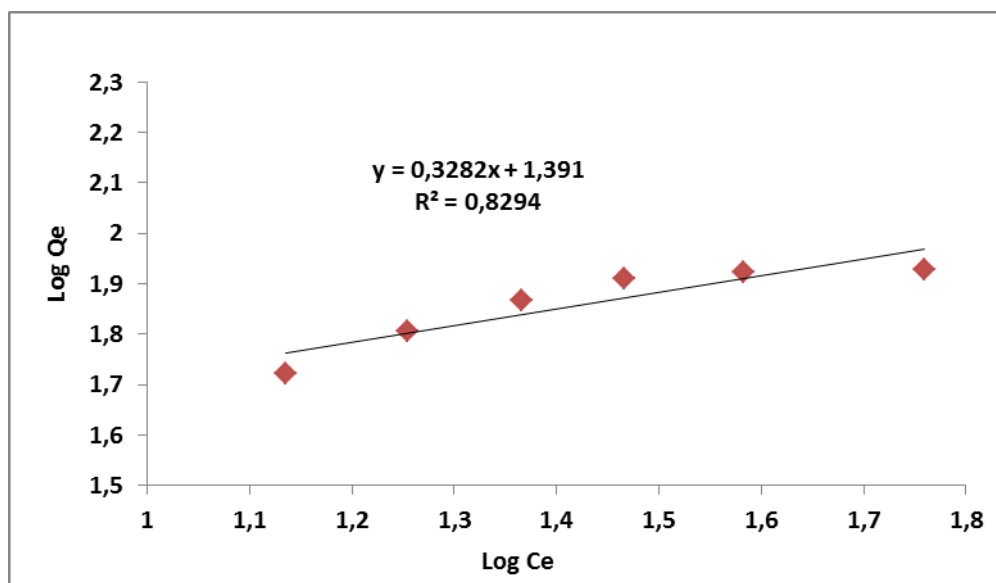


Figure VI-10 : Isotherme de sorption de Brilliant Bleu R par CuZnAc selon le modèle de Freundlich.

Tableau VI- 2: Paramètres des isothermes de sorption de Brilliant Bleu R par CuZnAc selon Les modèles de Freundlich et Langmuir :

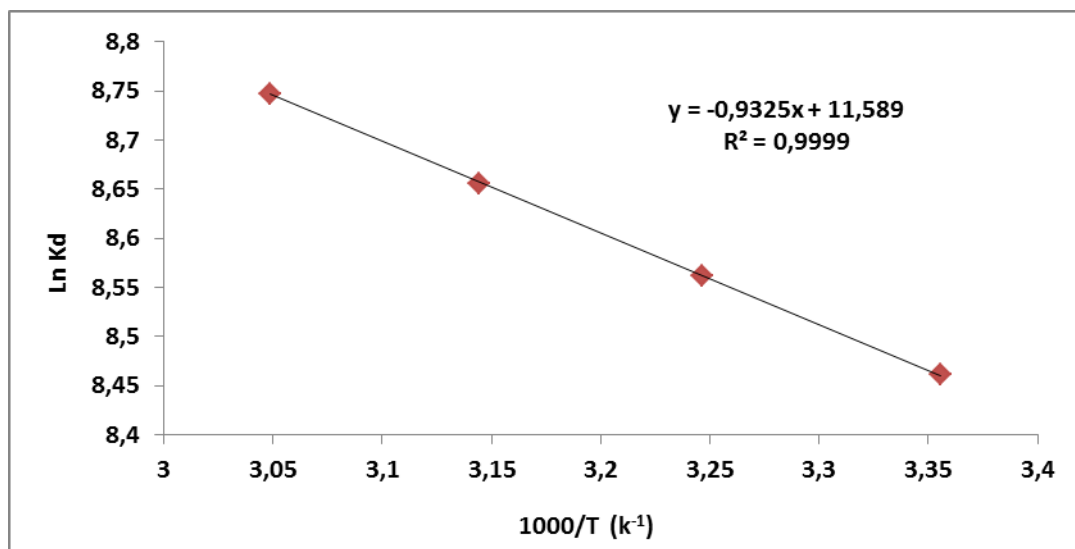
Polluant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir				
	n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	b (l/mg)	K <sub>L</sub> (mg/mg)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Brilliant Beu R	3,04	24,60	0,8294	0,5	43,48	<b>85,47</b>	0,04-0,12	0,9989

### VI-3-5: Effet de la température sur l'élimination du colorant:

L'étude de l'influence de la température sur l'élimination de colorant Brilliant Bleu R par CuZnAc nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ )

à partir de la relation thermodynamique de Gibbs  $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$  et la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff  $\Delta G^{\circ} = -RT \text{Ln}K_d$ .

Le tracé de la droite  $\text{Ln}K_d = f(1000/T)$  (voir la figure VI-11) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^{\circ}$  et  $\Delta H^{\circ}$  à partir de l'ordonnée ( $\Delta S^{\circ}/R$ ) et de la pente ( $-\Delta H^{\circ}/R$ ) respectivement, sont présentés dans le tableau VI-3.



**Figure VI- 11: Effet de la température sur l'élimination de colorant par CuZnAc.**

**Tableau VI-3: Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'élimination du colorant Brilliant Bleu R par CuZnAc.**

Polluant	$\Delta S^{\circ}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^{\circ}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^{\circ}$ (KJ mol <sup>-1</sup> )			
			298K	308K	318K	328K
Brilliant Bleu R	96,3045	7,7490	-20,949	-21,912	-22,875	-23,838

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus de sorption du colorant Brilliant Bleu R sur CuZnAc est spontané et favorable ( $\Delta G < 0$ ). La valeur positive de  $\Delta H$ , montre que la réaction est endothermique.

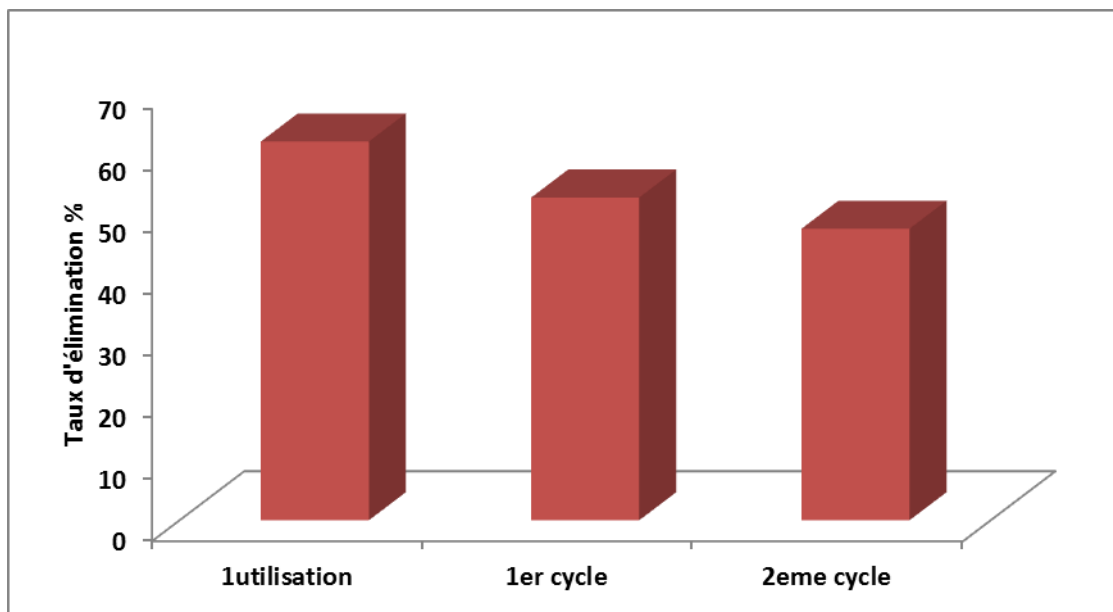
On remarque aussi, que  $\Delta G$  diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption au cours de l'étape de diffusion intraparticulaire est facilitée par une augmentation de la température. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  suggère l'aspect aléatoire accru à l'interface solide/solution pendant l'adsorption du colorant sur CuZnAc [10].

### **VI-3-6: Régénération et réutilisation du matériau (CuZnAc) :**

L'efficacité de la sorption de Brilliant Bleu R par CuZnAc a été examinée pour deux cycles de régénération. Les résultats sont regroupés dans le tableau VI.4 et représentés graphiquement dans la figure VI.12.

**Tableau VI.4 : Taux d'élimination Brilliant Bleu R par CuZnAc régénéré.**

<b>N°</b>	<b>m (mg)</b>	<b>V (ml)</b>	<b>R%</b>
<b>1<sup>ere</sup> utilisation</b>	<b>100</b>	<b>200</b>	<b>61,30</b>
<b>1<sup>er</sup> cycle</b>	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>52,23</b>
<b>2<sup>eme</sup> cycle</b>	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>47,18</b>



**Figure VI- 12: Comparaison du pourcentage d'élimination de Brilliant Bleu R par CuZnAc après première utilisation et deux cycles de régénération.**

L'élimination du Brilliant Bleu R par CuZnAc a donné un taux maximal égal à 61,30%. La réutilisation de ce matériau après une décoloration avec le butanol nous a permis d'obtenir des taux d'élimination de 52,23 et 47,18 % pour le premier et le deuxième cycle de régénération respectivement.

## CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif la maîtrise de la méthodologie de synthèse et la recherche de nouvelles matrices adsorbantes à base d'argiles anioniques synthétiques nommées aussi hydroxydes doubles lamellaires "HDL".

Notre travail consiste à exploiter une nouvelle matrice adsorbantes de type hydrotalcite et son application dans l'élimination des polluants organiques, en particulier les colorants anioniques de l'industrie textile qui sont considérés parmi les polluants organiques les plus importants déchargés dans l'environnement.

Le matériau argileux de type hydrotalcite a été préparé par une méthode simple en utilisant une solution d'acétate de cuivre et l'oxyde de zinc en poudre. Le matériau synthétisé obtenu est de type CuZnAc a été caractérisé par différentes techniques (DRX, IRTR, et ATD/ATG). Les résultats de différentes caractérisations montrent que le CuZnAc synthétisé appartient à la famille des hydrotalcites.

A travers cette étude intéressante des argiles anioniques, on a constaté que du point de vue synthétique, ce matériau lamellaire est facile à préparer au laboratoire avec un faible coût du procédé. Il importe de signaler que le matériau adsorbant élaboré a l'avantage de loger plusieurs types et formes d'espèces anioniques pourvu qu'ils ne causent pas la destruction de la structure lamellaire mère.

Le matériau obtenu a été appliqué à l'élimination de deux colorants Carmin indigo (portant des charges négatives) et le Brilliant Bleu R (portant une charge positive et des charges négatives) en solutions aqueuses. L'élimination a été suivie en fonction des paramètres physico-chimiques tels que: le pH de la solution, le temps de contact, rapport solide sur solution. Des études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées afin de suivre le processus d'élimination des deux colorants.

Différents modèles mathématiques tels que (Langmuir, Freundlich, pseudo premier ordre, pseudo second ordre, et la diffusion intra particule) ont été appliqués.

Les principaux résultats de cette étude montrent que :

L'effet du pH des solutions des colorants (CI et BBR) n'a pas une influence sur la capacité de sorption par ce matériau CuZnAc. Les quantités des colorants éliminées par unité de masse de solide sont constantes ce qui prouve que le pH de la solution n'influe pas sur l'élimination et, elle est favorisée par un milieu naturel. pH=6,54 et 6,37 respectivement.

Les temps d'équilibre de l'élimination ont été estimés à 5 heures pour une concentration de 60 mg/l de Carmin indigo et selon un rapport solide sur solution égale à 0,25 g/l et à 3 heures pour 60 mg/l de Brilliant Bleu R et pour un rapport solide / solution égale à 0,5 g/l.

La modélisation de la cinétique a montré que le modèle de pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'élimination de Carmin indigo et Brilliant Bleu R. Dans ce modèle, les coefficients de détermination  $R^2$  sont supérieurs à 0,99.

La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le modèle le plus plausible pour décrire l'isotherme des colorants anioniques sur le matériau CuZnAc avec des valeurs des coefficients de détermination supérieures à 0,99. L'examen de ces résultats fait ressortir que les quantités maximales des colorants Brilliant Blue R (BBR) et Carmin indigo (CI) éliminées par CuZnAc sont de l'ordre de 85,47 mg/g et 222,22 mg/g respectivement et sont nettement meilleures que celles de beaucoup d'autres adsorbants rapportés jusqu'ici dans la littérature. Cette élimination est due probablement à des phénomènes d'échange ionique malgré

L'effet de la température sur l'élimination de deux colorants par CuZnAc a montré que le processus est endothermique ( $\Delta H^0 > 0$ ). Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs ( $\Delta G^0 < 0$ ) indiquent que les processus d'élimination de ces polluants par le matériau synthétisé sont spontanés.

La régénération du matériau qui a été soumis aux expériences de la sorption de deux colorants a été suivie d'un deuxième cycle de régénération. Les colorants ont été extraits par l'éthanol (CI) et le butanol (BBR) à partir du matériau utilisé.

La régénération du matériau saturé par le Carmin indigo et le Brilliant Bleu R nous a donné des taux d'éliminations satisfaisants variant entre (77,012 et 45,27%) et (61,30 et 47,18%).



De cette étude, nous pouvons conclure que ce matériau synthétisé CuZnAc est un matériau réutilisable et peut être un bon candidat dans les processus de l'élimination des colorants anioniques à des fins environnementales et de purification.

***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1]. K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 189-195.
- [2]. A. Landau, A. Zaban, I. Lapidés, S. Yariv, Montmorillonite treated with rhodamine-6G Mechanochemically and in aqueous suspensions. Simultaneous DTA-TG study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 70 (2002) 103-113.
- [3]. M. Epstein, S. Yariv, Visible-spectroscopy study of the adsorption of alizarinate by AL-Montmorillonite in aqueous suspensions and in solid state, *Journal of Colloid and Interface Science*, 263 (2003) 377-385.
- [4]. S. Kacha, M.S. Ouali, S. Elmaleh, Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. *Rev. Sci. Eau*, 10 (2) (1997) 233-248.
- [5]. R. Sanghi, B. Bhattacharya, Adsorption-coagulation for the decolorisation of textile dye solutions, *Water Quality Research Journal of Canada*, 38 (2003) 553-562.
- [6]. Stephen J. Allen, Quan Gan, Ronan Matthews, Pauline A. Johnson, Kinetic modeling of the adsorption of basic dyes by kudzu, *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 101-109.
- [7]. W.T. Tsai, C.Y. Chang, M.C. Lin, S.F. Chien, H.F. Sun, M.F. Hsieh, Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste ZnCl<sub>2</sub> activation, *Chemosphere* 45 (2001) 51-58.
- [8]. Mohamed Mana, Mohand-Said Ouali, L.C. de Menorval, Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface*
- [9]. Iddou A, Ouali MS., Étude de l'élimination de Cr(VI) par une boue biologique après épandage. *Water Qual. Res. J. Canada* (2005) 184-190
- [10]. Mohamed Bouraada, Mama Lafjah, Mohand Said Ouali, Louis Charles de Menorval, Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene

- sulfonate-intercalated hydrotalcite, *Journal of Hazardous Materials* 153 (3) (2007) 911-918.
- [11].]. Mohd Zobir bin Hussein , Zulkarnain Zainal, Asmah Hj. Yahaya, Azira binti Abd. Aziz, Synthesis of layered organic–inorganic nanohybrid material: an organic dye, naphthol blue black in magnesium–aluminum layered double hydroxide inorganic lamella, *Materials Science and Engineering B88* (2002) 98–102
- [12].J. Orthman, H.Y. Zhu., G.Q. Lu, Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions *Separation and Purification Technology* 31 (2003) 53 -59
- [13].]. Mao-Xu Zhu, Yan-Ping Li, Mei Xie, Hui-Zhen Xin, Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides : a case study, *Journal of Hazardous Materials B120* (2005) 163-171.
- [14].]. Mohd Zobir bin Hussein, Asmah Hj Yahaya, Mohd Shamsul, Hairi Mohd Salleh, Taufiq Yap, Jacqueline Kiu, Acid fuchsin-interleaved Mg–Al-layered double hydroxide for theformation of an organic–inorganic hybrid nanocomposites, *Materials Letters* 58 (2004) 329– 332.
- [15].]. Guido Bascialla, Alberto E. Regazzoni, Immobilization of anionic dyes by intercalation into hydrotalcite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 328 (2008) 34–39.
- [16]..Anthony R. Auxilio, Philip C. Andrews, Peter C. Junk, Leone Spiccia, The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg–Al layered double hydroxides, *Dyes and Pigments* 81 (2009) 103–112.
- [17]. Erwan Géraud, Mustapha Bouhent, Zoubir Derriche, Fabrice Leroux, Vanessa Prévot, Claude Forano, Texture effect of layered double hydroxides on chemisorption of Orange II, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 818–823.
- [18].J.H Thomassin, J.C. Touray, Mixed-valence hydroxides as bioorganic host minerals, *Bull.Minéral*, 105 (1982) 312-319.

- [19]. A. De Roy, Forano, K. El Malki, J. P. Besse, Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In "Synthesis of microporous materials" (M. L. Ocelli, H. E. Robson., Eds). Van Nostrand Reinhold, New-York, (1992) 108-169.
- [20]. W. Feitknecht, The structure of basic salts of bivalent metal, *Helvetica Chemical Acta*, 16 (1933) 427-454.
- [21]. W. Feitknecht, M. Geber, Double hydroxides and basic double salts. II Mixed precipitates from calcium-aluminium salts solutions. III Magnesium-aluminium double hydroxides, *Helvetica Chemical Acta*, 25 (1942) 106-137.
- [22]. R. Allmann, The crystal structure of pyroaurite, *Acta Cryst.*, 24 (1968) 972-977.
- [23]. H.F.W. Taylor Segregation and cation-ordering in sjogrenite and pyroaurite, *Miner Mag*, 37 (1969) 338-342.
- [24]. G. Brown and M.C. Gastuche, Mixed magnesium-aluminium hydroxides. II. Structure chemistry of synthetic hydroxyl-carbonates and related minerals and compounds. *Clay Minerals*, 7 (1967) 193-201.
- [25]. W.T Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ionics*, 22 (1986) 135-141
- [26]. G.W. Brindlet and S. Kikkawa, A crystal-chemical study of Mg-Al and Ni-Al hydroxyl-perchlorates and hydroxyl-carbonate, *American Mineralogist*, 24 (1979) 836-843.
- [27]. V.R.L. Constantino, T.J. Pinnavaia, Basic properties of layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride and sulfate anions, *Inorg. Chim*, 38 (1995) 663-892.
- [28]. S. Miyata, The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties, *Clays and Clay Minerals*, 23 (1975) 369-375.
- [29]. S. Miyata, anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983) 305-311.
- [30]. L. Raki, Intercalation d'anions organiques dans des composés lamellaires de type hydrotalcite, Thèse de doctorat, Institut de chimie d'Ottawa Carleton (1995).

- [31]. C. Vaysse, Caractérisation structurale d'hydrotalcite doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques Université Bordeaux I, (2001).
- [32]. A.PATZKO, R. KUN, V. HORNOK, I. DEKANY, T. ENGELHARDT, N. SCHALL, ZnAl-layered double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265(2005) 64-72.
- [33]. R.C. Mackenzie, Simple phyllosilicates based on gibbsite and brucite-like sheets. In *Differential thermal analysis* (R. C Mackenzie, Eds).Academic Press, London, (1970) 497-537.
- [34]. A. Scheinost, D.L. Sparks, Formation of layered single-and double-metal hydroxide precipitates at mineral/water interface; a multiple-scattering XAFS analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 223 (2000) 167-178.
- [35].J- Yang, A -G - Kalinichev, J-A-Amonette , A - Kirkpatrick , Interlayer structure and dynamics of Cl . Bearing hydrotalcite: far infrared spectroscopy and molecular dynamics modelling- *American Mineralogist*. 88(2003) 398-498
- [36].A. Mendiboure, R. Schollhom, Formation and anion exchange reaction of layered transition metal hydroxides  $[Ni_{1-x}M_x](OH)_2(CO_3)_{x/2}(H_2O)_x$  (M=Fe, Co), *Revue de Chimie. Minérale*, 23 (1986) 819-827.
- [37].F. Kooli, V. Rives, M. A. Ulibarri, Preparation and study of decavanadate- pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 1. Sample containing nickel-aluminium prepared by anionic exchange and reconstruction, *Inorganic Chemistry*, 34 (1995) 5114-5121.
- [38]. F. Kooli, V. Rives, M. A. Ulibarri, Preparation and study of decavanadate- pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 2. Sample containing magnesium-chromium and nickel-chromium, *Inorganic Chemistry*, 34 (1995) 5122-5128.

- [39]. Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 21 (2002) 217-226.
- [40]. M. Kaneyoshi, W. Jones, Formation of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999) 805-811.
- [41]. S. Miyata, and T. Kumura, Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chemistry Letters*, (1973) 843-848.
- [42]. H. P. Boehm, J. Steinle, C. Vieweger,  $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , New layer compounds capable of anion exchange and intracrystalline swelling. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 265-269.
- [43]. Bouraada Mohamed, Synthèse, modifications et applications d'argiles du type hydrotalcite, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, (2008).
- [44]. Y. You, H. Zhao, F. M. Vance, Hybrid organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodécylbenzène: Preparation and adsorption characteristics, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 907-912.
- [45]. N.K. Lazaridis, D.D Asouhidou, Kinetics of sorption removal of chromic (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al- $\text{CO}_3$  hydrotalcite, *Water Research*, 37 b (2003) 2875-2882.
- [46]. Leroux, F., Besse, J.-P., Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites. *Chem. Mater.* 13, (2001) 3507-3515.
- [47]. František Kovanda, David Koloušek, Zuzana Čílová, Václav Huliňský, Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions, *Applied Clay Science* 28 (2005) 101-109.
- [48]. O.C. Wilson Jr., T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Younga, A. Siriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lerner, Surface and interfacial properties of polymer-intercalated layered double hydroxide nanocomposites, *Applied Clay Science* 15 (1999) 265-279

- [49]. T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, The polymerization of  $\beta$ -Propiolactone by calcined synthetic hydrotalcite, *Bull Chem Soc. Jpn*, 52 (1979) 2449–2450.
- [50]. K. Bahranowski, G. Bueno, V. Cortes Corneran, F. Kooli, E.M. Serwicka, R.X. Valenzuela, K. Wcislo, oxidative dehydrogenation of propane over calcined vanadate-exchanged Mg-Al-layered double hydroxides, *Applied Catalysis*, 184 (1999) 65-73.
- [51]. A. Schutz, and P. Biloen, Interlamellar chemistry of hydrotalcites. I. Polymerization of silicate anions, *Journal of Solid State Chemistry*, 68 (1987) 360– 368.
- [52]. E.M. Moujahid, J. Inacio, J.P. Besse, F., Leroux, Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides, *Microporous Mesoporous Mater*, 57 (2003) 37-46.
- [53]. Mohd Zobir bin Hussein, Chan Woei Longa, Synthesis of organo-mineral nanohybrid material: indole-2-carboxylate in the lamella of Zn–Al-layered double hydroxide, *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 427–431.
- [54]. R. Nomura, T. Mori, E. Kanezaki, T. Yabutani, Removal of phosphate in water to layered double hydroxide, *International Journal of Modern Physics, B*, 17 (2003) 1458-1463.
- [55]. Ulibarri M.A, Labajos F.M, Rives V, Trujillano R, Kagunya W, Jones W, Comparative study of the synthesis and properties of vanadate-exchanged layered double hydroxides, *Am. Chem. Soc*, 33 (1994) 2592–2599.
- [56]. F. Kooli, W. Jones, Direct synthesis of polyoxovanadate- pillared layered hydroxides, *Inorg. Chem*, 34 (1995) 6237–6238.
- [57]. Steven P. Newman and William Jones, Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guest, *New J. Chem*, (1998) 105-115.
- [58]. H. Nozet, *Textiles chimiques et fibres modernes*, Edition Eyrolles, Paris, (1976).
- [59]. E. Zawlotzki. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton »*. Application à la

- minéralogie des colorants synthétiques, Thèse de doctorat en Chimie, U université de Marne-La-Vallée, France (2004).
- [60]. Jacqueline Therese Rajamathi, Sylvia Britto and Michael Rajamathi, Synthesis and anion exchange reactions of a layered copper-zinc hydroxyl double salt,  $\text{Cu}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}(\text{OH})_3(\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , J.Chem. Sci, Vol.117,N°6,(2005). 629-633
- [61]. Mei Xue, Ramesh Chitrakar, Kohji Sakane, Kenta Ooi, Shoichi Kobayashi, Masayushi and Akira Doi, Synthesis of kténasite, a double hydroxide of zinc and copper, and its intercalation reaction, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 1624-1630
- [62]. A. TALIDI. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université Mohammed V-AGDAL, Rabat- Maroc.(2006).
- [63].] El Azzouzi M. Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse de doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc. (1999).
- [64]. R.M. Barrer. Specificity in physical sorption. J. Colloid Interface Sci., 21, 415, (1966)
- [65]. A.V. Kiselev. Non-specific and specific interaction of molecules of different electronic Structures with solid surfaces. Disc. Far. Soc. Intermoleculaire Forces, 40, 205, (1965).
- [66]. Mechrafi E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences- Rabat. Maroc. (2002).
- [67]. Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Methylé (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences- Rabat.(2001).
- [68]. Rafael Marangoni, Mustapha Bouhent, Christine Taviot-Guého, Fernando Wypych, Fabrice Leroux, Zn<sub>2</sub>Al layered double hydroxides intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization, Journal of Colloid and Interface Science 333 (2009) 120–127



- [69].Alok Mittal , Jyoti Mittal , Arti Malviya , Dipika Kaur , V.K. Gupta , Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (2010) 463–473
- [70].S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar*, Vol.16 (1998) 1-39.
- [71].Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model order model processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [72].Y.S.Ho, Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods, *Water Res*, Vol.40 (2006) 119-125.
- [73].Fu.Y, Viraraghavan. T « Tungal decolorization of dye wastewater:a review»,*Bioresource Technology*, 79 (2001) 251-262.
- [74].L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse, Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO<sub>3</sub>-calcined layered double hydroxides *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 627–632
- [75].W.J.Weber, J.C.Morris, Kineticsof adsorption on carbon from solution, *J.Sanit. Eng. Div.Am.Soc.Civ.Eng.* 89 (1963) 31–59.
- [76.] V.K. Gupta, Suhas. Application of+ low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342.
- [77.] Q. Husain. Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: A review. *Crit. Rev. Biotechnol.* 26 (2006) 201–221.
- [78].Sudipta Chatterjee, Sandipan Chatterjee, Bishnu P. Chatterjee, Akhil R. Das, Arun K. Guha , Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solutionby chitosan hydrobeads, *Journal of Colloid and Interface Science* ••• (••••) •••–•••
- [79].Mohd Zobir bin Hussein , Zulkarnain Zainal, Asmah Hj. Yahaya, Azira binti Abd. Aziz, Synthesis of layered organic–inorganic nanohybrid material: an organic dye, naphthol blue black in magnesium–aluminum layered double hydroxide inorganic lamella, *Materials Science and Engineering B88* (2002) 98–102

- [80]. K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi. «Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions» *Dyes and Pigments*. Vol. 36, (1998) 313–322
- [81]. Santé Canada. «Chloration de l'eau, votre santé et vous» revue mensuelle, ministère de la santé, Canada, (mars 1999)

## ANNEXES

### TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

#### Introduction

Dans le cas des composés des hydroxydes doubles lamellaires, diverses techniques de caractérisations peuvent être utilisées. Elles nous renseignent sur les feuillets ou sur l'espace inter lamellaires, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux.

#### La diffraction des rayons X (DRX)

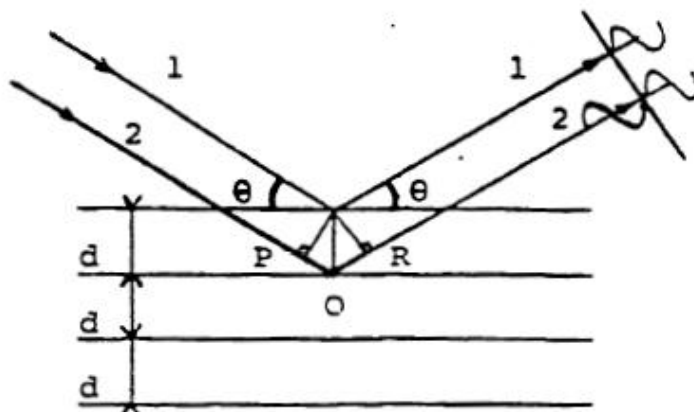
La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...). Cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à mesurer l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation de l'espace. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente alors des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction. Selon la nature de l'information recherchée (identification minéralogique simple ou structure cristalline) et selon la nature de l'échantillon étudié, différentes analyses sont possibles. La méthode utilisée dans notre cas est la méthode des poudres.

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, ils sont caractérisés par des longueurs d'onde allant de 0,1 à 10 Å. Toutefois, en cristallographie, ce sont surtout les rayons X de grande énergie, c'est-à-dire de courte longueur d'onde, qui sont utilisées (0,1 à 2,5 Å). Les distances inter atomiques caractéristiques des solides sont de l'ordre de l'Angstrom. Une sonde électromagnétique pouvant servir à l'étude de la structure microscopique des solides doit absolument avoir une longueur d'onde du même ordre de grandeur, d'où l'utilisation des rayons X en cristallographie. Les cristaux sont des réseaux naturels, dont les intervalles entre plans réticulaires sont aussi du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. Les cristaux peuvent donc servir de grille pour la diffraction des rayons X. C'est W. L. Bragg qui a été le premier à expliquer, en 1913, comment un cristal unique dans un faisceau de rayons X diffracte ce rayonnement dans certaines directions bien déterminées. Il a pu expliquer ses observations au moyen de deux hypothèses, certaines familles de plans dans le cristal réfléchissent les rayons incidents comme le ferait un miroir ordinaire, c'est-à-dire avec un angle d'incidence  $\theta_i$  et un angle de réflexion  $\theta_r$ , égaux.



**Figure II- 1 : Représentation de la diffraction des rayons X.**

\* les ondelettes, initialement en phase et réfléchies par les plans successifs, se détruisent mutuellement par interférence, sauf si elles sont encore en phase à la sortie. Cette condition n'est réalisée que si l'ondelette 1, franchit un supplément de chemin optique égal à un nombre entier de longueurs d'onde.



**Figure II- 2 : Schéma démontrant la loi de Bragg.**

La condition de diffraction pour cette famille de plan est énoncée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda.$$

Où  $\lambda$ : représente la longueur d'onde du rayon X incident ;  $\theta$  : angle de diffraction ;  $n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ;  $d_{hkl}$ : espace basal (distance inter réticulaire), en angströms.

### **Appareillages utilisés**

L'appareil utilisé est un modèle Philips PW 3710 opérant à un voltage de 45 kV et un courant de 40 mA Le diffractomètre de rayons X de poudre comporte une source de rayons

X, un goniomètre qui a pour but de mesurer les angles de diffraction et un détecteur qui mesure l'intensité des rayons X diffractés par l'échantillon. L'échantillon poudreux est disposé sur une surface plane dans une direction perpendiculaire aux faisceaux de rayons **X** incidents. L'échantillon et le détecteur sont tous deux mobiles, en rotation autour de l'axe du détecteur de façon à ce que lorsque l'échantillon tourne de  $\theta$ , le détecteur tourne de  $2\theta$ . Le détecteur mesure ainsi l'intensité diffractée des rayons X en fonction de  $\theta$ . Chaque raie ou pic correspond à une famille de plan hkl. C'est ce qui explique la raison pour laquelle les diagrammes de diffraction sont représentés par l'intensité des rayons diffractés en fonction de  $2\theta$ .

### **Préparation des échantillons**

De façon générale, environ 30 mg d'échantillon est finement broyé et étalé soigneusement sur un port d'échantillon (une plaque en verre) de manière à ce que le faisceau incident traverse une épaisseur d'échantillon constante. Les mesures de DRX ont été réalisées au laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques (LAMMI) de l'université de Montpellier II (France). Elles ont été effectuées sur un diffractomètre Siemens D500, en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre (1,5418 Å). Les données des nos composés ont été enregistrées avec un angle de diffraction  $2\theta$  variant de  $2^\circ$  à  $70^\circ$  avec un temps d'acquisition de 30 minutes.

Il existe plusieurs modes de caractérisation des matériaux solides, par la diffraction des rayons X. Elles se divisent en deux groupes : Les méthodes des poudres et sont celles qui permettent de déterminer les distances interreticulaires et donc d'identifier le composé analysé et les méthodes des monocristaux sont celles qui permettent de déterminer, l'orientation, la symétrie, le type de réseau et les paramètres linéaires et angulaires du réseau.

### **Spectroscopie infrarouge :**

La Spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus simples et les plus rapides pour obtenir des informations sur la structure moléculaire à travers les fréquences des modes normaux de vibration des molécules. On entend par mode normal de vibration un mouvement d'oscillation harmonique simple autour de la position d'équilibre. Cette méthode complète les résultats des analyses chimiques, thermiques et des rayons X. elle permet de donner des informations précises sur les molécules adsorbées et les groupements hydroxyles structuraux.

Un échantillon exposé à une radiation dans la région du spectre électromagnétique appelée l'infrarouge est susceptible d'absorber cette radiation. On obtient alors un spectre sous forme de bandes d'absorption, représente le pourcentage de radiations infrarouge qui ont traversé l'échantillon en fonction de la longueur d'ondes ou du nombre d'ondes.

Les analyses de nos échantillons par infrarouge ont été effectuées au laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques (LAMMI) de l'université de Montpellier II (France) à l'aide de l'appareil NICOLET AVATAR 330 FT-IR et à l'aide de l'appareil FOURIER MATTSON FTIR (Strasbourg).

Les échantillons à analyser ont été préparés sous forme de pastilles constituées d'un mélange de KBr séché au préalable à l'étuve pendant une nuit et des échantillons en question, dans les proportions suivantes (99,5% KBr et 0,5% de l'échantillon), et à comprimer la pastille ainsi formée sous une pression de 6 à 10 Torr/cm<sup>2</sup>.

La pastille obtenue, est fixée dans un porte échantillon (en quartz ou en métal) que l'on introduit dans une cellule comprenant des fenêtres transparentes au rayonnement infrarouge, et les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>.

### **Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie**

Les minéraux argileux comprennent différents types d'eau ou d'ions OH dans leur structure, caractérisés par leur énergie de liaisons. Si on soumet ces minéraux à des températures de plus en plus élevées, ils subissent un certain nombre de modifications (déshydratation, désorganisation et réorganisation structurales).

L'analyse thermique permet de donner des renseignements sur l'état d'hydratation et sur les modifications de structures subies par des minéraux argileux ainsi que la décomposition des espèces intercalées.

### **Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet d'étudier la chaleur dégagée ou adsorbée par le solide quand il subit des transformations physiques ou thermiques lors du chauffage. Elle permet de détecter les températures d'apparition des transformations de caractère endothermique ou exothermique. Les variations de températures sont reportées en fonction du temps et de la température. Ces variations sont sous forme de pics endothermique qui sont attribués aux pertes d'eau (départ ou désorption d'eau) et / ou exothermique qui sont

attribués à la décomposition et l'élimination des ingrédients organiques qui sont servis dans la synthèse, sans pour autant faire partie de la structure de ces produits.

Cette méthode consiste à chauffer simultanément, deux minéraux introduits dans deux creusets en alumine qui sont placés dans une enceinte chauffante dont la température s'élève progressivement en fonction du temps.

Le premier creuset contient l'échantillon à analyser (20 mg), le deuxième une substance inerte. Les analyses ont été effectuées sous un flux continu d'air avec une montée de température.

### **Analyse thermo gravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique permet de donner en fonction de la température les pertes de masse que subit l'échantillon au cours de son chauffage. Elle permet de localiser les températures de déshydratation de l'argile ainsi que la décomposition des espèces intercalées. La courbe comporte différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau (eau adsorbée, eau cristalline c'est-à-dire des ions OH de la structure, eau adsorbée dans l'espace interfoliaire).

### **Spectroscopie UV-visible**

L'appareil utilisé pour mesurer les densités optiques est un spectrophotomètre à un seul faisceau HACH DR/ 4000U Université de Mostaganem. La mesure de la concentration est déduite par interpolation sur les courbes d'étalonnages tracées dans les coordonnées absorbance en fonction de la concentration.

La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant est obtenue à partir d'un balayage du spectre des colorants dans le domaine visible.

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO (Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la loi de Beer-Lambert

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve ou se trouve le milieu.

Notons que l'absorbance augmente lorsque l'atténuation du faisceau augmente, c'est-à-dire lorsque la transmittance diminue.

$$A = \log(I/I_0) = \log(1/T) = \xi \ell C. \quad (\text{Loi de Beer}) \quad \text{Avec:}$$

**T** : facteur de transmission ou transmittance.

**A** : absorbance ou densité optique.

**C** : concentration molaire du composé dosé.

**I, I<sub>0</sub>** : intensité du faisceau émergent et incident.

**ξ**: coefficient d'absorption molaire.

**ℓ** : épaisseur de la cuve.

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.