



**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM**

UNIVERSITE

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE**

Abdelhamid Ibn Badis

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

MOSTAGANEM

## **MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de

**MASTER II EN CHIMIE**

Option: **ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE**

Par

**BERKANE Marwa**

**Elimination d'un colorant Carmin Indigo en solution  
aqueuse par double hydroxyde lamellaire**

Soutenu le **12-06-2014** devant la commission d'examen :

Président :	BELOUATEK Aissa	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	BELFALFAOUI Fayçal	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BOURAADA Mohamed	MCA	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	BESSAHA Hassiba	Doctorante	Université de Mostaganem

**ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2013 /2014**

# SOMMAIRE

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## **CHAPITRE I Synthèse bibliographique sur les hydroxydes double lamellaires**

I.1 Introduction .....	2
I.2 Les hydroxydes doubles lamellaires.....	2
I.2-1 Historique.....	2
I.2-2 Description structurale.....	4
I.2-3 Synthèse des composés (Méthodes de synthèse usuelles.....	5
I.2-3-1 Coprécipitation directe.....	5
I.2-3-2 Echange anionique.....	6
I.2-3-3 Reconstruction .....	6
I.2-4 Applications des Hydroxydes doubles lamellaires.....	7

## **CHAPITRE II Les colorants**

II.1 Introduction .....	9
II.2 Définition .....	9
II.3 Utilisation et application des colorants .....	10
II.4 Classification des colorants .....	10
II.4-1 Colorants utilisés dans le textile.....	11
II.4-2 Colorants utilisés dans l'alimentation.....	13
II.5 Toxicité des colorants.....	14
II.5-1 Toxicité par les rejets industriels .....	14
II.5-2 Toxicité par les colorants alimentaires.....	15

## **CHAPITRE III Bases théoriques sur l'étude de l'adsorption**

III.1 Notions d'adsorption .....	16
III.2 Différents types d'adsorption.....	16
III.2-1 Adsorption physique.....	16

III.2-2 Adsorption chimique.....	17
III.3 Modèles d'adsorption.....	17
III.3-1 Isotherme de Langmuir.....	18
III.3-2 Isotherme de Freundlich.....	20
III.4 Coefficient de distribution.....	21
III.5 Etude des paramètres thermodynamiques.....	21
III.6 Modèles cinétiques .....	22
III.6-1 Modèle cinétique du pseudo- premier ordre.....	22
III.6-2 Modèle cinétique du pseudo second ordre .....	23

**CHAPITRE IV Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.**

Introduction .....	24
IV.1 Synthèse du matériau ZnAlCO <sub>3</sub> .....	25
IV.2 Elimination du carmin indigo (CI) par ZnAlCO <sub>3</sub> et ZnAlC500.....	25
IV.2-1 Influence du pH sur la longueur d'onde $\lambda_{\max}$ du Carmin indigo.....	26
IV.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	27
IV.4 Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant CI.....	28
Résultats et discussions .....	29
IV.5 Effet du rapport solide sur solution sur l'élimination de CI par ZnAlC500.....	29
Résultats et discussions .....	30
IV.6 Etude cinétique de l'élimination du colorant CI par ZnAlC500 .....	30
IV.6-1 Modélisation de la cinétique.....	32
IV.6-1-1 Modèle cinétique du premier ordre.....	32

IV.6-1-2 Modèle cinétique du pseudo second ordre .....	33
Résultats et discussion .....	34
IV.7 Isotherme d'adsorption de colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.....	34
Résultats et discussions .....	35
IV.8 Effet de la température sur l'élimination de colorant CI par ZnAlC500.....	36
Résultats et discussions .....	37
IV.9 Régénération et réutilisation du matériau (ZnAlC500) .....	38
Conclusion.....	40
Références Bibliographiques.....	42

### Introduction Générale

La pollution de l'environnement par les colorants est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. Les colorants sont présents dans tous les compartiments de l'environnement. Les colorants acides ont été depuis longtemps utilisés comme agents de teinture dans diverses applications industrielles. Ils sont toxiques, difficiles à décolorer et ne sont pas totalement biodégradables dans les conditions environnementales en raison de leur structure complexe et la plupart de ces colorants contiennent des cycles aromatiques, qui les rendent mutagènes et cancérigènes. Toutefois ces colorants contenus dans les rejets d'effluents présentent un danger sérieux pour l'environnement. La coloration des eaux par ces colorants peut interférer avec la pénétration de la lumière affectant ainsi les écosystèmes aquatiques. L'élimination de la couleur des eaux usées est un sujet important de préoccupation pour les environnementalistes et les chercheurs.

Ce travail a donc pour objectif de développer des recherches portant sur le traitement d'effluents aqueux par un nouveau matériau synthétisé appartenant à la famille des argiles anioniques du type hydrotalcite et de valoriser ses propriétés dans l'élimination des polluants organiques (colorants de l'industrie textiles).

Dans cette optique, nous nous sommes proposé d'étudier l'élimination d'un colorant anionique Carmin Indigo (CI) en solution aqueuse par une nouvelle famille d'hydroxyde double lamellaire à base de Zinc et d'Aluminium. L'investigation a porté sur l'effet des différents paramètres importants tels que: le temps de contact, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, le rapport solide sur solution, température. Les isothermes de sorption ont été étudiées afin de déterminer les conditions optimales de l'élimination de ce colorant anionique sur ce matériau. Et afin d'utiliser ce matériau comme sorbant recyclable et valoriser davantage les propriétés de ce solide dans le traitement des eaux polluées.

Cette étude est subdivisée en quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre (chapitre I), présente un aperçu bibliographique sur les généralités des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).
- ❖ Le deuxième chapitre (chapitre II) est consacré aux généralités sur les colorants.
- ❖ Le troisième chapitre (chapitre III) s'intéresse à des bases théoriques d'adsorption.
- ❖ Le quatrième chapitre (chapitre IV) est consacré à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo (CI) et la régénération du matériau.

En finale une conclusion générale résumant l'essentiel du travail.

### Synthèse bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires

#### I.1 Introduction :

Les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Ils comptent parmi les produits les plus répandus dans l'industrie chimique grâce 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. Les matériaux sont disponibles naturellement sous forme de minerais et aussi sous forme de matériaux synthétiques.

Parmi les matériaux lamellaires ce sont les hydroxydes doubles lamellaires notés HDL, qui ont fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, en raison de leurs propriétés électrochimiques [1, 2] ou d'échange anionique [3]. 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 (HDL) :

##### 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 et qui se présente après broyage sous la forme d'une poudre blanche semblable au talc.

La première formule chimique exacte de l'hydrotalcite,  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4 H_2O$ , que celles des autres minéraux isomorphes ont été établies et présentées par le professeur E. Manasse minéralogie de l'université de Florence en Italie en 1915. 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.

En 1942 Feitknecht 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 et par Taylor après avoir analysé le produit par diffraction 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 logés entre les couches.

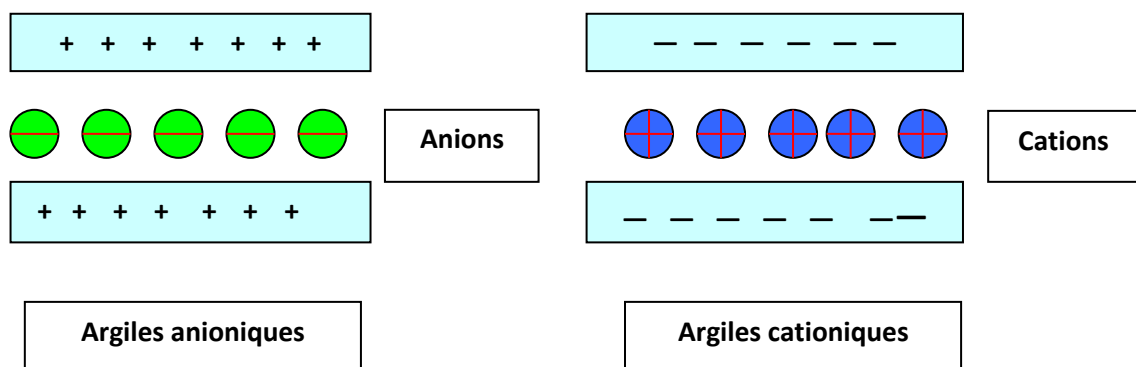


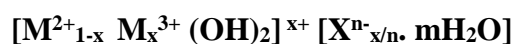
Figure I- 1 : Différence schématique entre les argiles cationiques et anioniques

### *1.2-2 Description structurale :*

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure des HDL dérive de celle de la brucite  $Mg(OH)_2$ , elle est basée sur des unités octaédrique  $M(OH)_6$  qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite  $M(OH)_2$ . Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupement  $OH^-$  disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation  $M^{II}$ . L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Les feuillets hydroxylés des HDL présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents; les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent  $x = M^{2+}/(M^{2+}+M^{3+})$ .

La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contrebalancée par l'intercalation des espèces anioniques et molécules d'eau (la figure I-2).

La formule chimique générale des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) peut être écrite comme suit:



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.



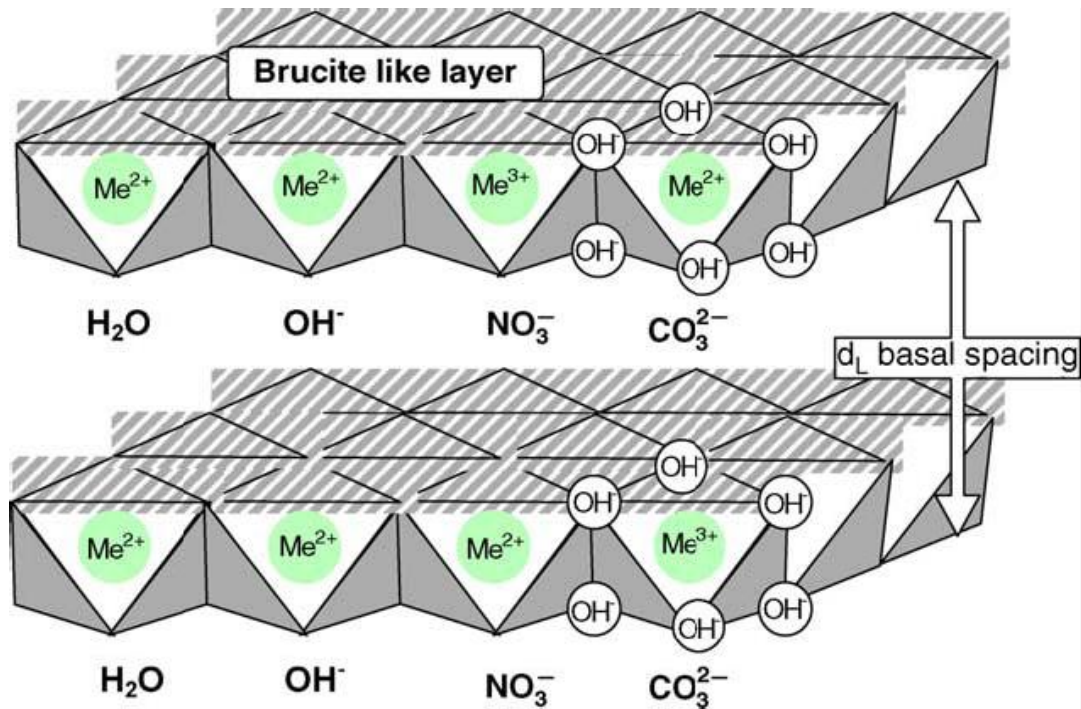


Figure I-2: présentation générale des HDL

### I.2-3 Synthèse des composés (Méthodes de synthèse usuelles) :

Elles sont principalement au nombre de trois, et sont résumées sur la Figure I-3 [4] Les deux plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. Celle dite de reconstruction est moins courante.

#### I.2-3-1 Coprécipitation directe :

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels apportés en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH une valeur constante ; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée. [5]

La précipitation se réalise sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certaines phases HDL ne peuvent être obtenues par coprécipitation ; cela est dû notamment à la

complexation des anions par les métaux présents dans la solution. [6] La préparation se réalise alors par d'autres voies, comme la réaction d'échange anionique.

### *1.2-3-2 Echange anionique :*

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, ou autrement dit, la structure iono-covalente des feuillets est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillets sont elles changées.

Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorure ou nitrate est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO<sub>2</sub> de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement [7], puis sont difficilement échangeables.

Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO<sub>3</sub>

- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl<sup>-</sup>. [7]

Cette affinité diminue en effet dans la série : CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> >> Cl<sup>-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

### *1.2-3-3 Reconstruction :*

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion est dégradé dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de « l'effet mémoire » des HDL. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, se recombinent pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination. Pour la phase MgAlCO<sub>3</sub>, CARLINO [4] préconise une calcination lente avec une montée en température de 1°C/min jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée.

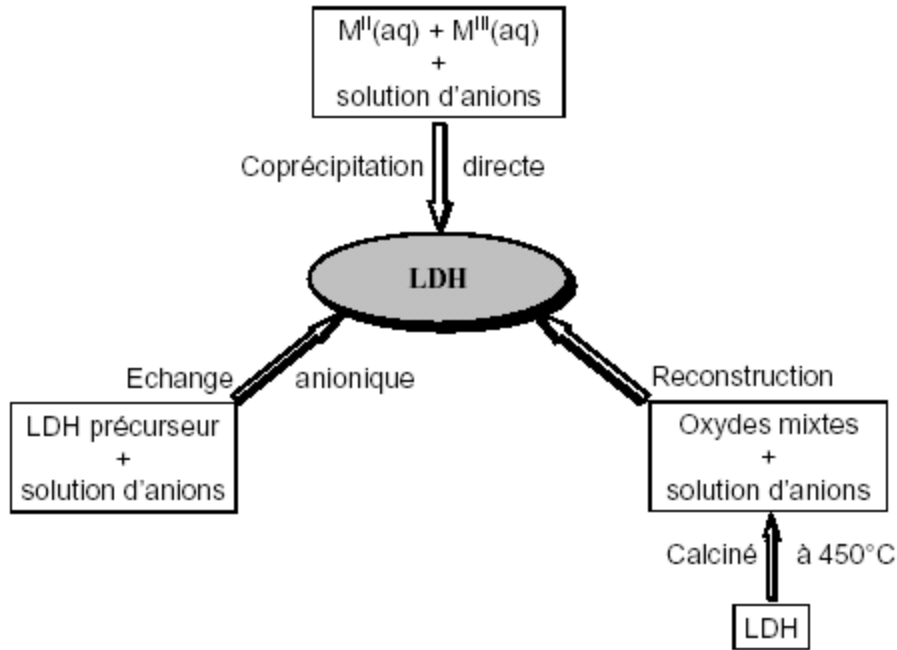


Figure I-3 : Méthodes usuelles de synthèse des HDL

#### I.2-4 Applications des Hydroxydes doubles lamellaires :

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 feuillets 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 future, dans des domaines encore inexplorés (Figure I-4). 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.

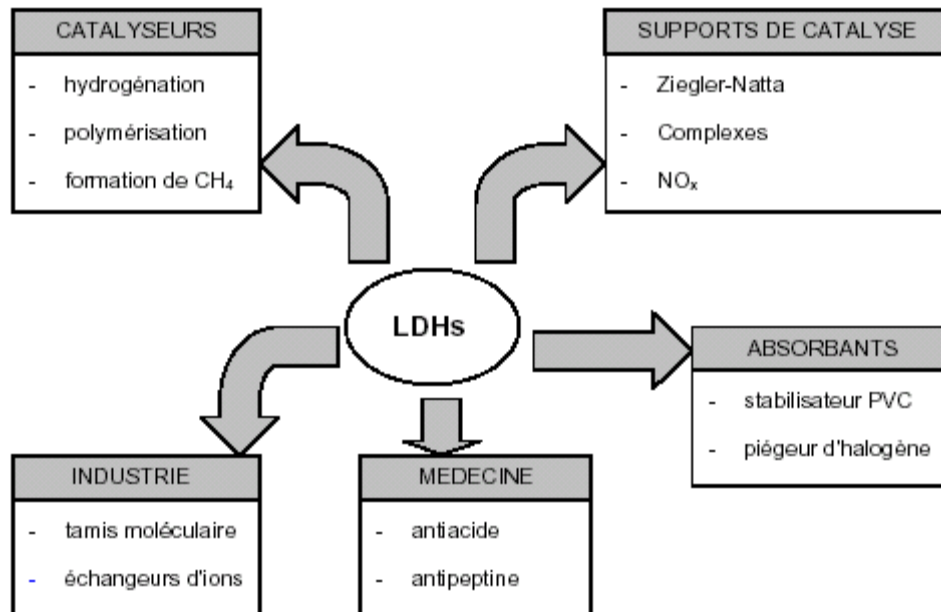


Figure I-4 : Différents domaines d'applications des HDL.

## GENERALITES 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 toujours 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, anti malarique). Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile afin de teindre les fibres.

### II.2 Définition :

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Le tableau II.1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. (Perrin, Pierre, 1999).

**Tableau II-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante**

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH <sub>3</sub> , -COOH, -SO <sub>3</sub> H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I-)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br-)
Azoxy (-N= $\underset{\text{O}}{\text{N}}$ OU - $\underset{\text{O}}{\text{N}}$ - $\underset{\text{O}}{\text{N}}$ -)	Chloro (Cl-)

### II.3 Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (Crepy, 2004) :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

### II.4 Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale.

- La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore (Swamy, 1998).
- La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

*Tableau II-2 : classification des colorants*

Classification chimique	classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques Les colorants indigoïdes Les colorants xanthène Les phtalocyanines Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants acides ou anioniques. Les colorants basiques ou cationiques Les colorants de cuve Les colorants directs Les colorants à mordants Les colorants réactifs Les colorants ou azoïques insolubles Les colorants dispersés.

### II.4.1 Colorants utilisés dans le textile :

Nous distinguons essentiellement [8] :

-Les colorants à mordant, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins. Un exemple de ce type de colorant est représenté en figure (II.1).

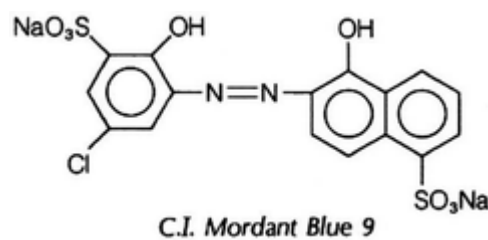


Figure II-1 : colorant C.I.mordant bleue 9

-Les colorants acides, qui permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonâtes qui permettent leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La figure (II-2) illustre un exemple de ce colorant.

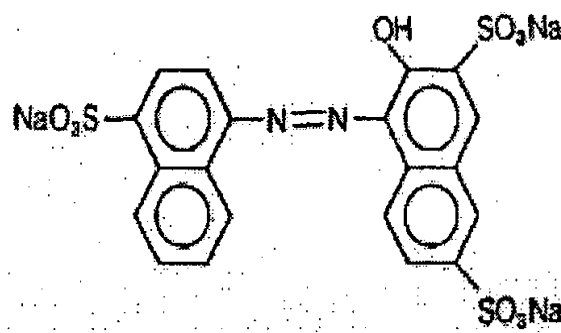
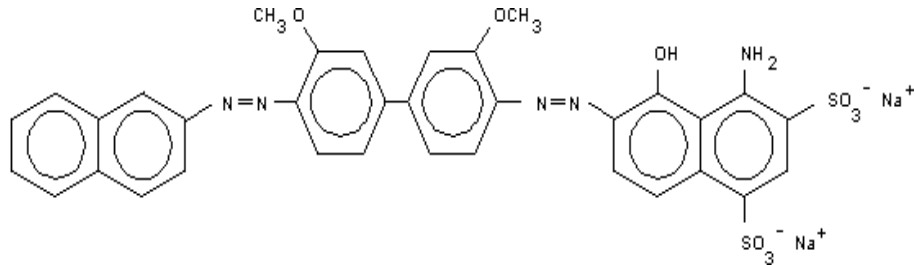


Figure II-2: colorant C.I. Acid red 27

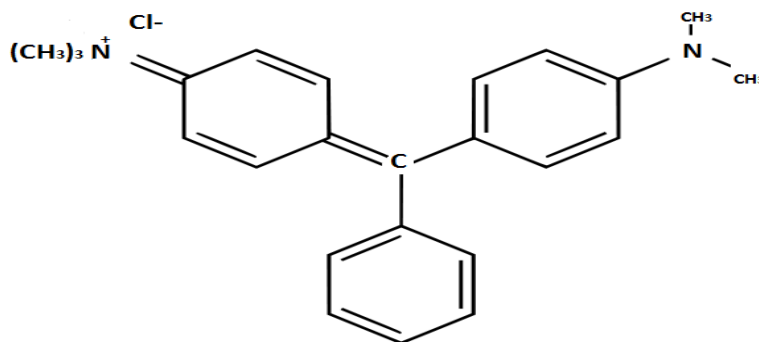
-Les colorants directs (ou substantifs), qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi, le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, Ils permettent d'obtenir

une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins, une faible solidité au mouillé. Un exemple de structure est donné en Figure (II-3).



**Figure II-3 : colorant CI direct Bleue 1**

-Les colorants cationiques (ou basiques), qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. (Un modèle de structure est représenté dans la figure (II-4)).

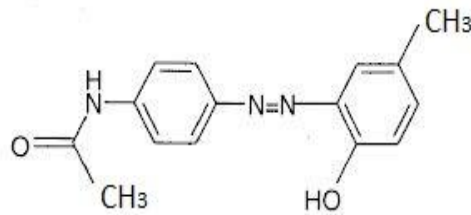


**Figure II-4: colorant CI Basic green 4**

-Les colorants azoïques insolubles, qui sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes.

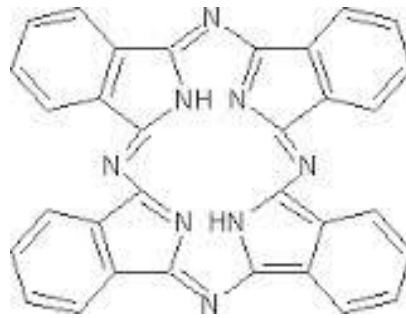
Un exemple est représenté en figure (II-5).





**Figure II-5 : colorant CI Disperse Yellow 3**

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques. Un exemple de pigment synthétique est montré dans la figure (II-6).



**Figure II-6 : pigment synthétique**

### ***II 4.2 Colorants utilisés dans l'alimentation :***

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classer. Ainsi, depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; est apparue ensuite celle de Shultz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils sont numérotés de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199).

Cependant, cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement où depuis peu de temps. Leur utilisation touche des domaines tels que [9] :

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La liquorie telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonaderie.
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

Les figures (II-7) et (II-8) représentent les structures chimiques de deux variétés du colorant jaune (structure azoïque) utilisé dans les beurres et les margarines.

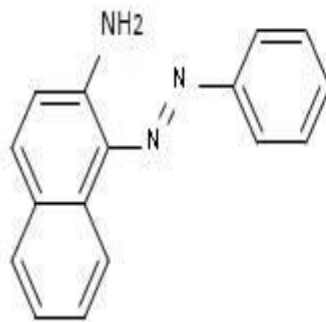


Figure II-7 : Structure chimique du Jaune AB

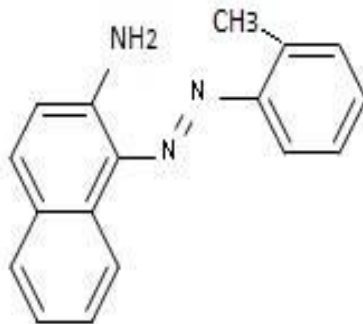


Figure II-8 : Structure chimique du Jaune OB

### II. 5 Toxicité des colorants :

#### II.5.1 Toxicité par les rejets industriels :

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers

microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [10].

### ***II.5.2 Toxicité par les colorants alimentaires :***

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ces produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait. [9].

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

#### III.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, ou 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 [11].

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.

#### III.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 [12, 13,14].

##### *III.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 :

## Chapitre III : Bases théoriques sur l'étude de l'adsorption

- 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 [15].

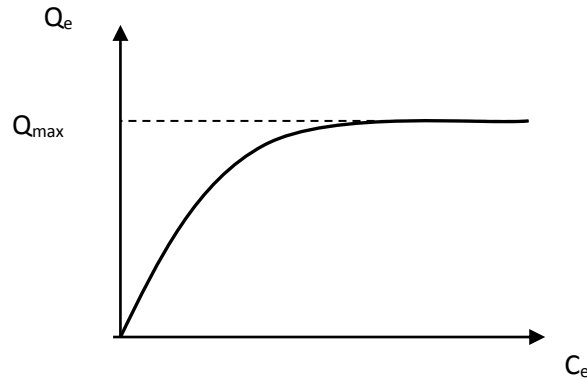
### **III.2-2 Adsorption chimique :**

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 [16]. 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.

### **III.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 [17,18].

Une isotherme d'adsorption (Figure III-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 III-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 III-1.

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

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).

**III.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 III-2

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

Où:

### Chapitre III : Bases théoriques sur l'étude de l'adsorption

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

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

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

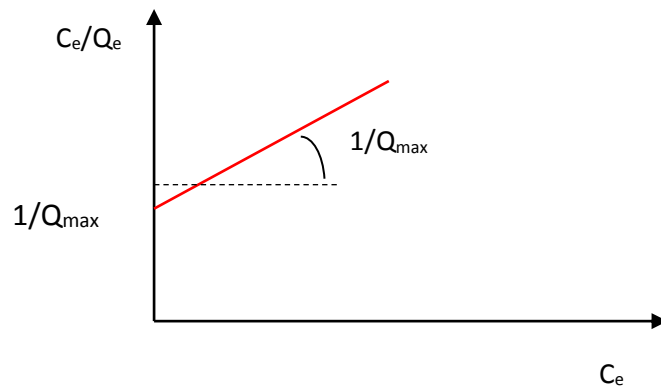
$b$ : Constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption (en  $\text{ml.}\mu\text{g}^{-1}$  ou  $1/\text{mg}$  ou  $\text{dm}^3/\text{g}$ ), dépend de la température et croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant.

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

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

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

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 III-2).



**Figure III-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 :

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

$C_0$  (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

**III.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 :

$$Q_e = kf.C_e^{1/n} \dots\dots\dots \text{Eq III-5}$$

$C_e$ : 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.

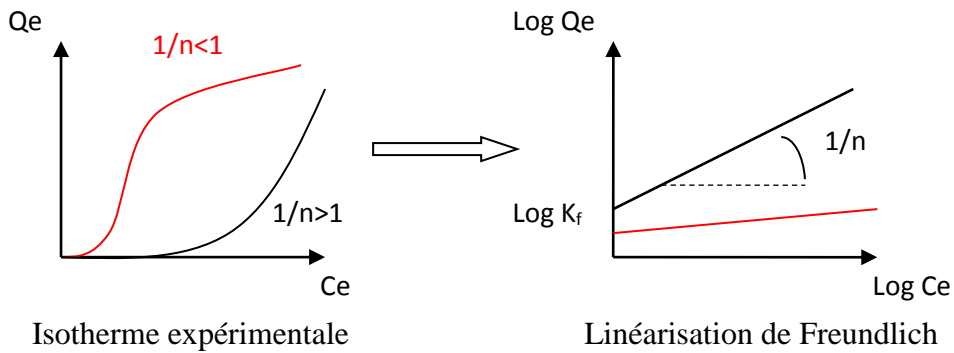
$1/n$  est la constante indiquant l'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, si  $(1/n) > 1$  l'adsorbant est faible et si  $(1/n) < 1$  l'adsorbant est efficace. La valeur de n permet d'estimer l'efficacité de l'adsorption, ainsi pour  $\frac{1}{n} < 1$ , on a une fixation qui suit un phénomène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

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

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

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





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

**III.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 III-7:

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

$C_i$  : 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 ( $\text{cm}^3$ ).

**III.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  $K_d$ [19].

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.

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

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

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

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  $\text{Ln} K_d = f(1/T)$  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.

**III.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.

**III.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 [19]:

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

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

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

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

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

t: temps de contact (min).

$k_1$ : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Le tracé  $\log (q_e - q_t)$  en fonction du temps ( $t$ ) donne une droite linéaire de pente  $-k_1/2,303$  et l'ordonnée à l'origine  $\log q_e$ , nous permet de déduire la constante de vitesse apparente  $k_1$  et la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation  $q_e$ .

**III.6-2 Modèle cinétique du pseudo second ordre :**

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante : [20,21]

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

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

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

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

$t$  : temps de contact ( $\text{min}$ ).

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

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.

### Application à l'élimination d'un colorant CI par ZnAlC500

#### 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.

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 remédiassions 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 de notre travail est d'examiner les possibilités d'éliminer un colorant anionique le Carmin Indigo (CI) en solution aqueuse par une hydrotalcite de synthèse carbonatée et calciné à base de Zinc et d'aluminium notées ZnAl-CO<sub>3</sub> ou ZnAlC500.

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.

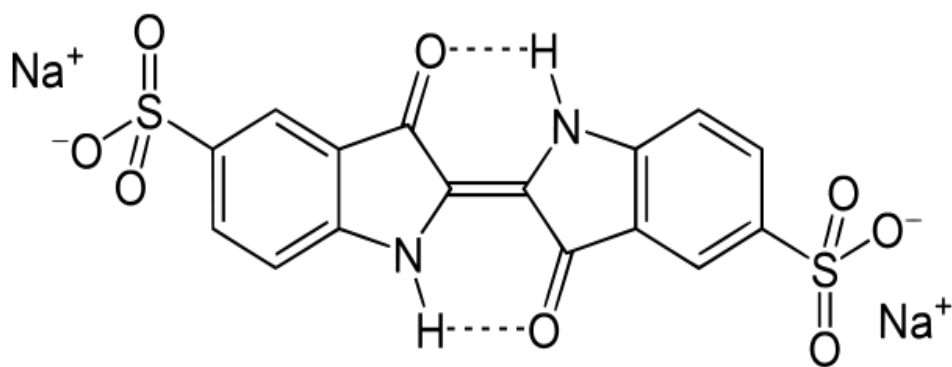
### IV.1 Synthèse du matériau ZnAlCO<sub>3</sub> :

L'hydrotalcite carbonatée a été synthétisée selon la méthode de coprécipitation directe qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques Zn et Al par ajout d'une solution basique.

Une solution mixte de Zinc et Aluminium a été préparée par dissolution de 18,75g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O et 20,44g de ZnCl<sub>2</sub>. dans 50 ml d'eau distillée est additionnée goutte à goutte et sous forte agitation vigoureuse à la température ambiante dans un réacteur contenant une solution basique qui a été préparée au préalable par dissolution de 15,9 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 12g de NaOH dans 100 ml d'eau distillée. Le mélange est porté à reflux pendant 3 jours à la température d'environ 60°C jusqu'à formation d'un gel solide de couleur blanc. Après murissement, le solide est séparé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, pour éliminer les chlorures qui se forme lors de la réaction de synthèse jusqu'à test négatif au nitrate d'argent, et enfin, séché à l'étuve à une température d'environ 80°C pendant 24 heures. Le matériau obtenu broyé et tamisé, noté ZnAlCO<sub>3</sub>, pèse 17g. Il est ensuite mis dans un dessiccateur contenant du gel de silice.

### IV.2 Elimination du carmin indigo (CI) par ZnAlCO<sub>3</sub> et ZnAlCO<sub>3</sub>500 :

Le colorant choisi dans cette étude est un colorant anionique, 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 :



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

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

<i>Colorant</i>	<i>Carmin Indigo</i>
<i>Formule brute</i>	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	466,353
<i>Odeur</i>	<i>inodore.</i>
<i>Absorbance (<math>\lambda_{max}</math>) nm</i>	610
<i>couleur</i>	<i>Bleu</i>
<i>Solubilité dans l'eau</i>	<i>Soluble 10 g.l<sup>-1</sup> à 25 °C</i>
<i>Solubilité dans l'éthanol</i>	<i>Très soluble dans l'éthanol</i>

### ***IV.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 IV-1).

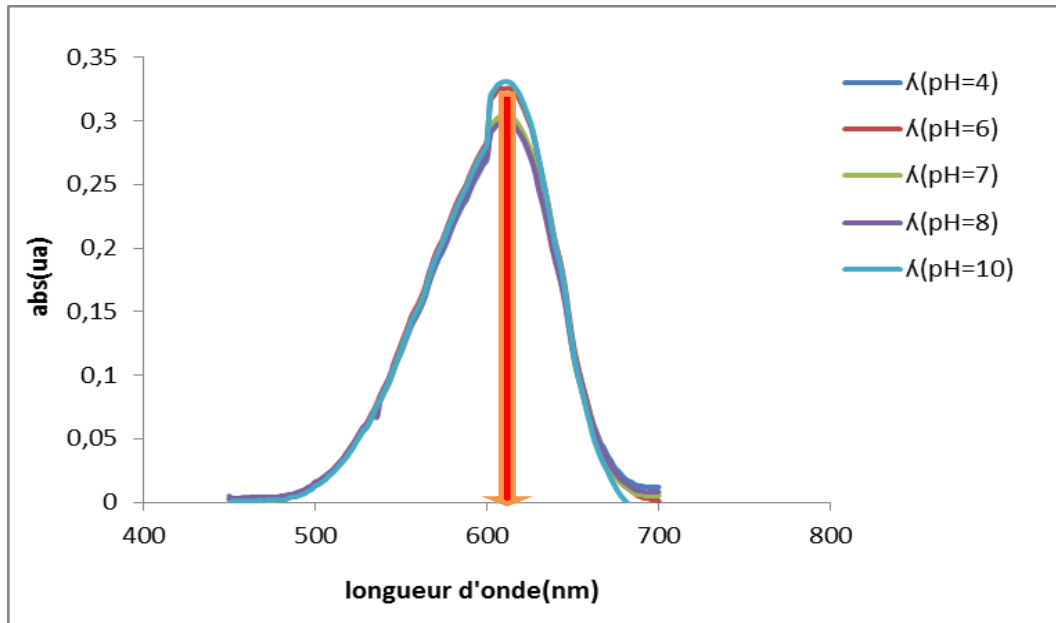


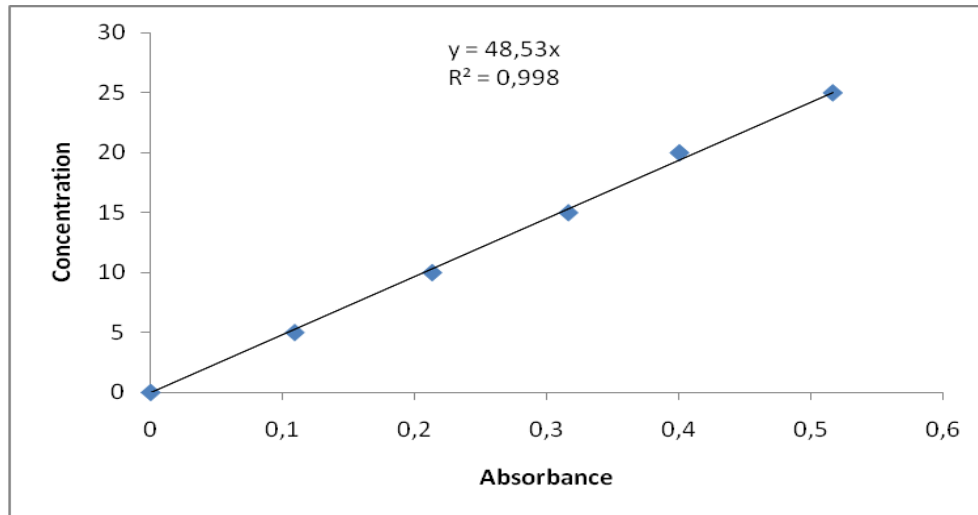
Figure IV-1: Effet du pH sur la longueur d'onde d'absorption.

### IV.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage :

A cette valeur  $\lambda_{\max}$ , nous avons établi la courbe d'étalonnage en colorant (figure IV-2), ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration compris entre 0 et 25 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 :

$C = 48,53 \times \text{Abs}$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0,998$ , 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 IV-2: Courbe d'étalonnage de Carmin indigo.**

La droite d'équation du colorant permet de calculer la concentration résiduelle des échantillons traités. Notons ici que les coefficients de détermination linéaire sont proches de l'unité, ce qui valide leur utilisation.

#### **IV.4 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 10 sur les suspensions de 35 mg de ZnAlC500 dans 50 ml d'une solution de Carmin Indigo de concentration de 200 mg/l. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 4 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre en colorant dans le surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 610 nm. (Figure IV-3).



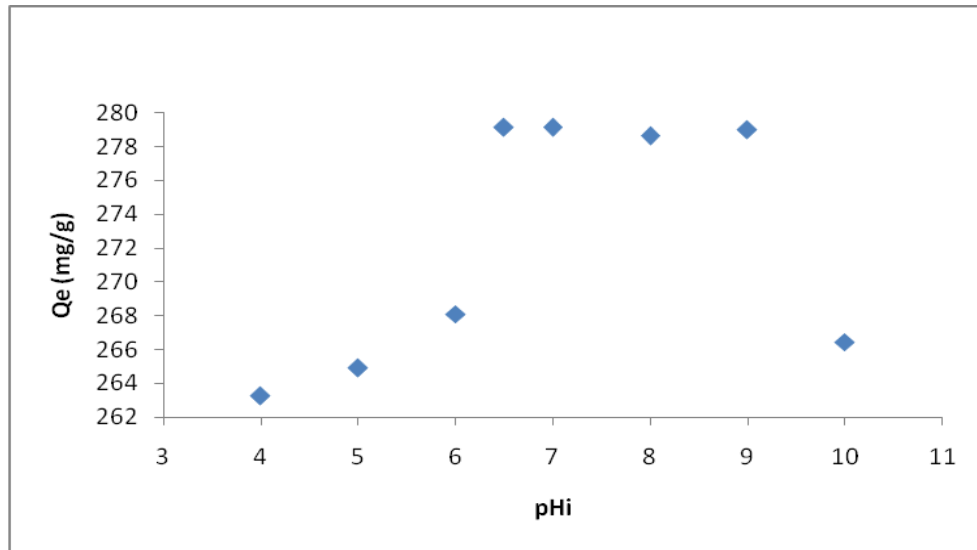


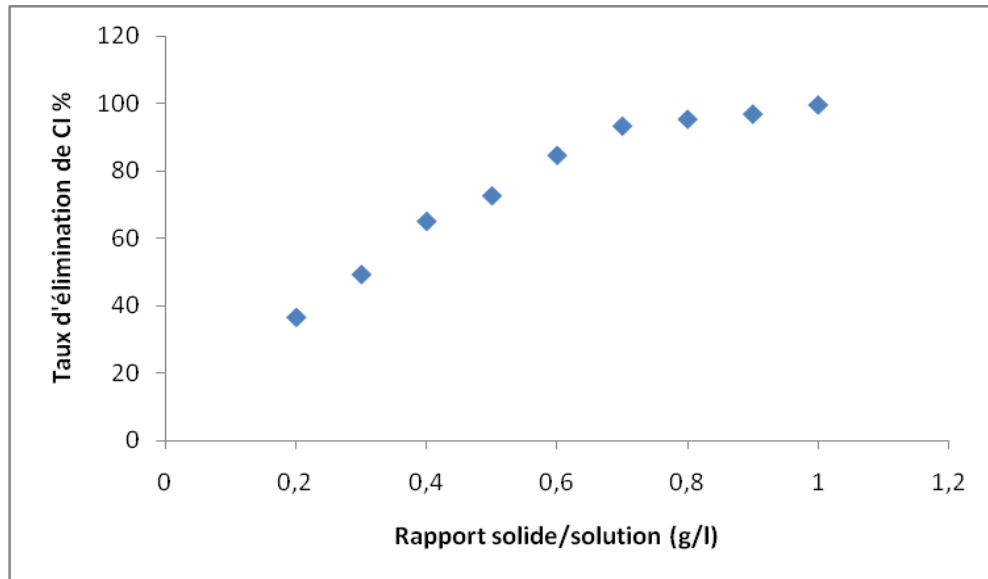
Figure IV-3: Effet du pH initial sur l'élimination de Carmin indigo par ZnAlC500

#### Résultats et discussions :

L'examen de la figure IV-3 permet de constater que dans le domaine de pH de 4 à 10, les quantités du colorant fixées ( $Q_e$ ) par unité de masse de solide ZnAlC500 ne sont pas constantes ce qui prouve que le pH de la solution influe sur l'élimination. La valeur maximale de  $Q_e$  est atteinte à un pH naturel qui est de 6,5.

#### IV.5 Effet du rapport solide sur solution sur l'élimination de Carmin indigo par ZnAlC500 :

Dans une série de flacons, 50 ml de solution de colorant Carmin indigo (CI) à 200 mg/l on ajoute des masses de 10 à 60 mg de matériau ZnAlC500. Après 24 heures de contact sous agitation constante et à température ambiante, la suspension matériau- solution de colorant est centrifugée et la concentration résiduelle en colorant est déterminée par spectrophotomètre à la longueur d'onde de 610 nm (Voir figure IV-4).



**Figure IV-4 : Effet du rapport solide/solution sur l'élimination du colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.**

### Résultats et discussion :

Le graphe de la figure IV-4 montre que Le taux d'élimination du CI croît avec l'augmentation du rapport solide sur solution jusqu'à une valeur du rapport égale à 0,7 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 0,7 g/L.

### IV.6 Etude cinétique de l'élimination du colorant Carmin indigo par ZnAlC500 :

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.

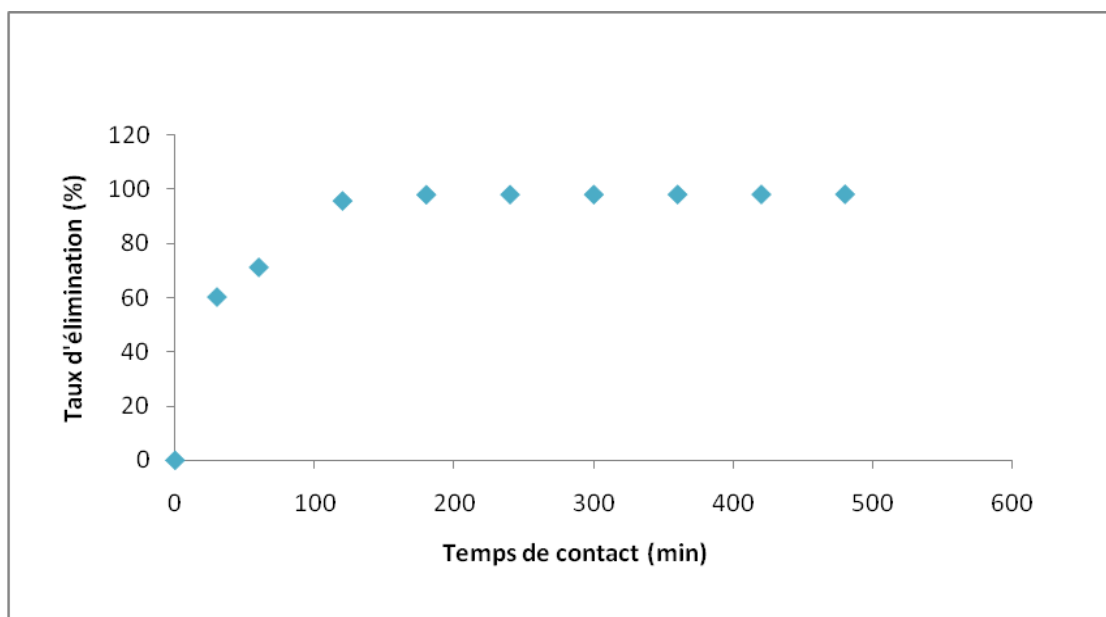
La cinétique d'élimination nous a permis de déterminer le temps de contact (temps optimum) pour que l'équilibre soit quasiment atteint au-delà duquel le taux ou (rendement) d'élimination n'évolue plus, et déterminer éventuellement l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

L'étude cinétique a été réalisée en mode de batch, sur une série de suspensions de 35 mg de matériau préparé ZnAlC500 dans 50 ml d'une solution du colorant Carmin indigo de concentration 200 mg/l à pH naturel. Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 30 à 480 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  $Q_t$ . 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: 
$$R(\%) = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100$$

Les résultats obtenus sont reportés dans la figure IV-5



**Figure IV-5 : Influence du temps de contact sur le taux d'élimination du colorant (CI) par ZnAlC500.**

L'allure de la courbe de la figure IV-5 montre que les valeurs des taux d'élimination sont constantes après 2 heures de temps de contact. Ces taux atteignent des valeurs maximales de 97,88 %, ce qui laisse supposer que le matériau ZnAlC500 a atteint dans ce cas sa saturation en colorant.

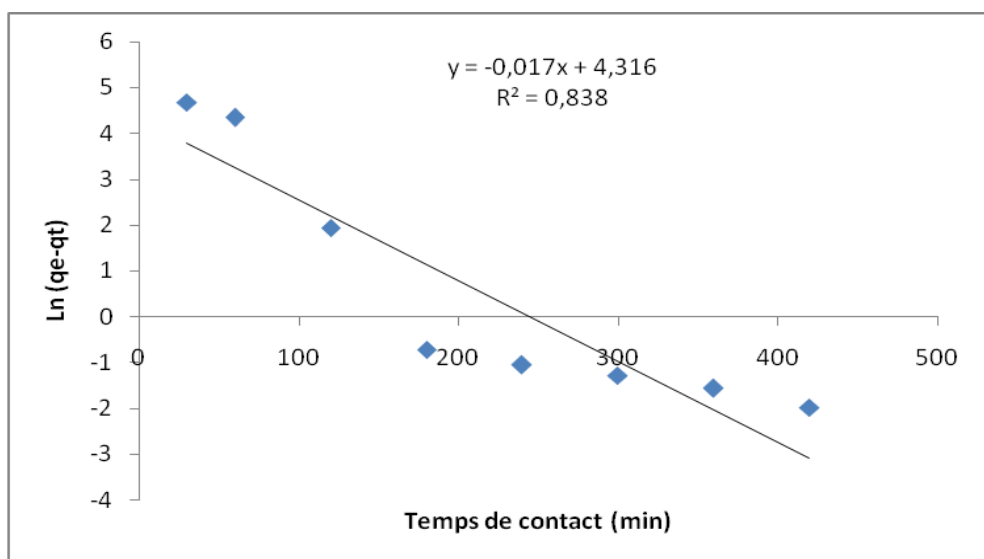
### IV.6-1 Modélisation de la cinétique :

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.

#### IV.6-1-1 Modèle cinétique du premier ordre :

L'exploitation des résultats de la figure IV-6 nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre. Le tracé  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps de contact  $t$  en utilisant l'équation  $\ln(q_e - q_t) = -K_1 \times t + \ln q_e$  donne une droite linéaire de pente  $-k_1$  et l'ordonnée à l'origine  $\ln q_e$  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 IV-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.

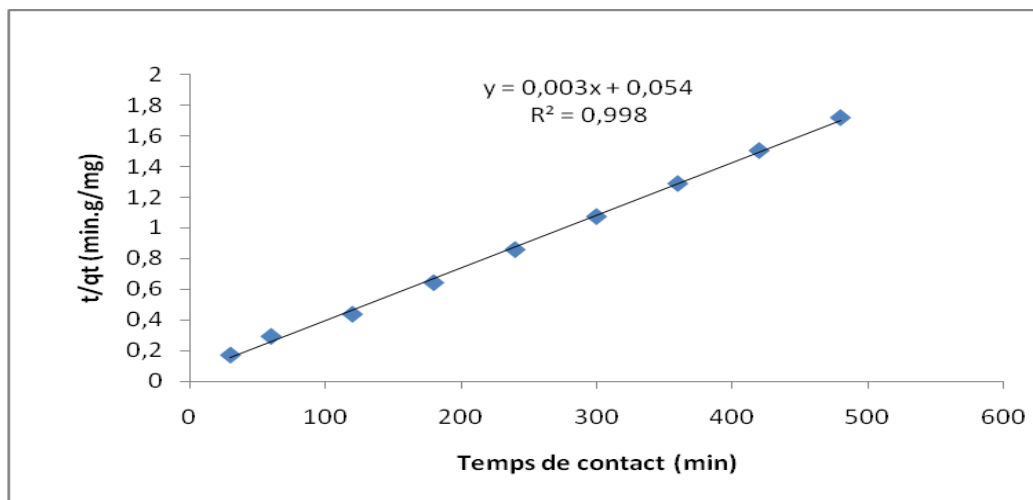


**Figure IV-6: Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de Carmin Indigo par ZnAlC500.**

**IV.6-1-2 Modèle cinétique du pseudo second ordre :**

Le tracé de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps  $t$ , représenté sur la figure IV-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 IV-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%.



**Figure IV-7: Modèle cinétique du pseudo second ordre d'élimination de Carmin Indigo par ZnAlC500.**

**Tableau IV-1: Valeurs des paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'élimination de colorant Carmin indigo par ZnAlC500 :**

matériau	colorant	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2			
		$q_e$ (cal) (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (exp) (mg/g)	$q_e$ (cal) (mg/g)	$K_2$ g/mg/min	$R^2$
ZnAlC500	Carmin Indigo	74,9	0,017	0,838	279,7	333,3	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,998

### Résultats et discussions:

En comparant les capacités maximales de sorption des deux modèles cinétiques (premier et second ordre), il apparaît après analyse de ces résultats (Tableau IV-1) que l'élimination du colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 est mieux décrite par le modèle du second ordre avec un temps de contact optimum de 4 heures pour une concentration initiale de colorant  $C_i$  de 200 mg/l et un rapport solide/solution de 0,7 g/l.

### IV.7 Isotherme d'adsorption de colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 :

Les isothermes d'adsorption ont été établies à pH naturel en utilisant de suspension de 35 mg de ZnAlC500 dans 50 ml de solution aqueuse du colorant Carmin Indigo de concentration variable de 100 à 250 mg/L. le pH des solutions aqueuses du colorant a été ajusté au pH naturel. Les suspensions sont mises sous agitation constante à la température ambiante pendant un temps fixé de 4 heures. Elles sont ensuite centrifugées et les surnageant analysés par spectrophotomètre dans le visible. Les résultats de  $C_e$  (mg/l) obtenus nous permettant de tracer les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

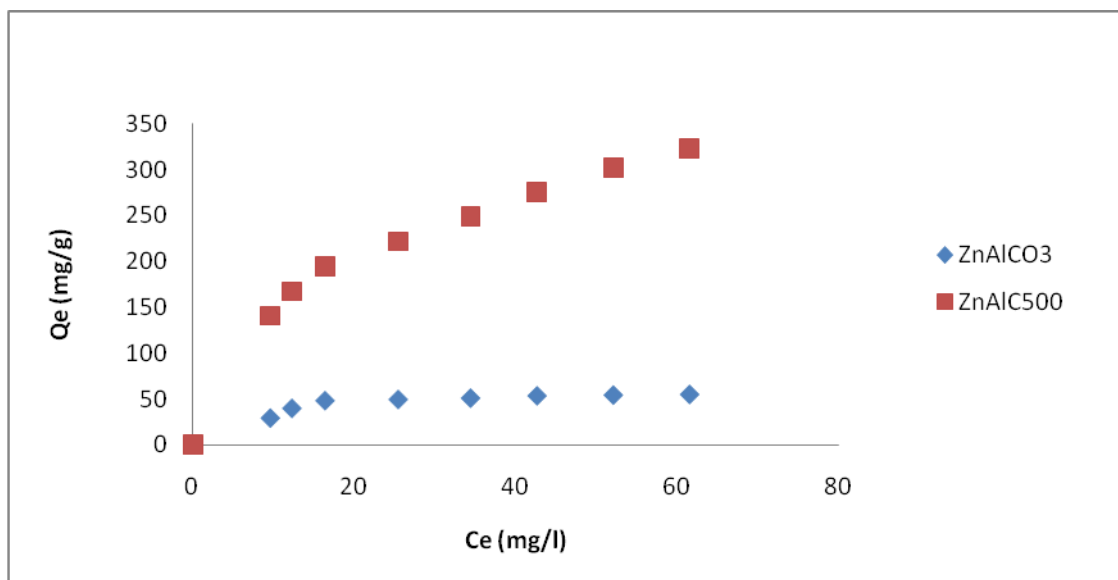
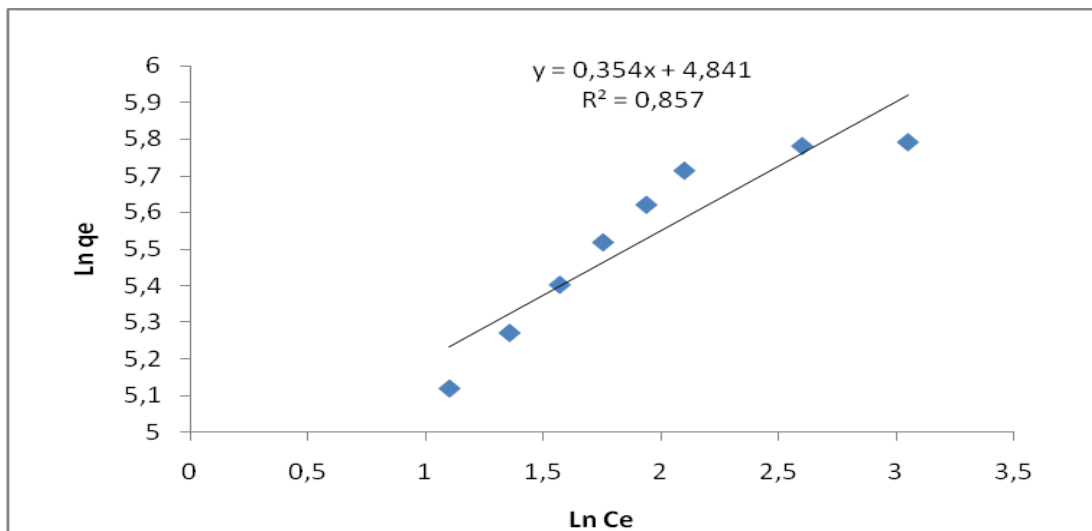


Figure IV-8 : Isotherme de sorption du colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 et ZnAlCO<sub>3</sub>.

### Résultats et discussions :

Les résultats d'élimination du colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 et ZnAlCO<sub>3</sub> sont tracés dans la figure IV-8. Les tracés des transformées linéaires de Freundlich et de Langmuir sont représentés dans les figures IV-9 et IV-10 respectivement. 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 respectifs de Freundlich et de Langmuir. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-2.

L'examen de ces résultats fait ressortir que la quantité maximale du colorant Carmin Indigo (CI) retenue par ZnAlC500 est de l'ordre de 500 mg/g.



**Figure IV-9 : Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination du colorant par ZnAlC500.**

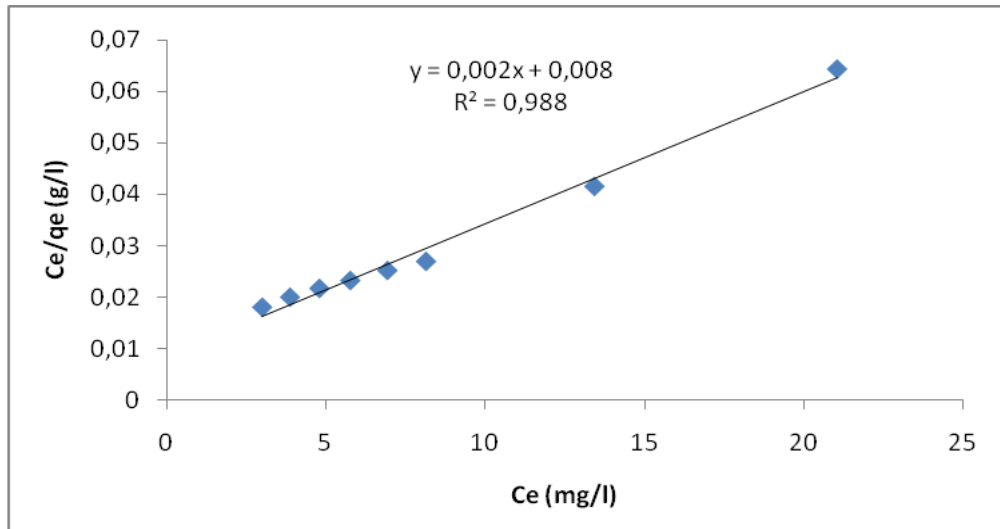


Figure IV-10 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination du colorant par ZnAlC500.

Tableau IV-2 : Paramètres des isothermes de sorption du colorant (CI) par ZnAlC500 selon les modèles de Freundlich et Langmuir :

Matériau	Colorant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			
		n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	b (L/mg)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
ZnAlC500	Carmin	2,82	126,59	0,857	0,25	500	0,038-0,015	0,988
	Indigo							
ZnAlCO <sub>3</sub>	Carmin	3,66	18,97	0,766	0,13	62,5	0,27-0,078	0,992
	Indigo							

#### IV.8 Effet de la température sur l'élimination de colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 :

Nous avons étudié l'influence de trois températures 25, 35 et 45°C. Des flacons contenant 35 mg de solide ZnAlC500 en suspension dans 50ml de solution de carmin Indigo (CI) de concentration 200mg/l respectivement, sont placés dans un bain marie réglé successivement à 25, 35 et 45°C à pH naturel. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 4 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et la concentration en colorant dans le surnageant, est déterminée par spectrophotomètre dans le visible.



Les résultats obtenus à différentes températures sont illustrés dans la figure IV-11 et le tableau IV-3 ci-dessous, nous permettent de mettre en évidence l'influence de la température sur l'élimination du colorant par ZnAlC500. Ces résultats nous permettent aussi de déterminer le coefficient de distribution  $k_d$ , ainsi que les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ).

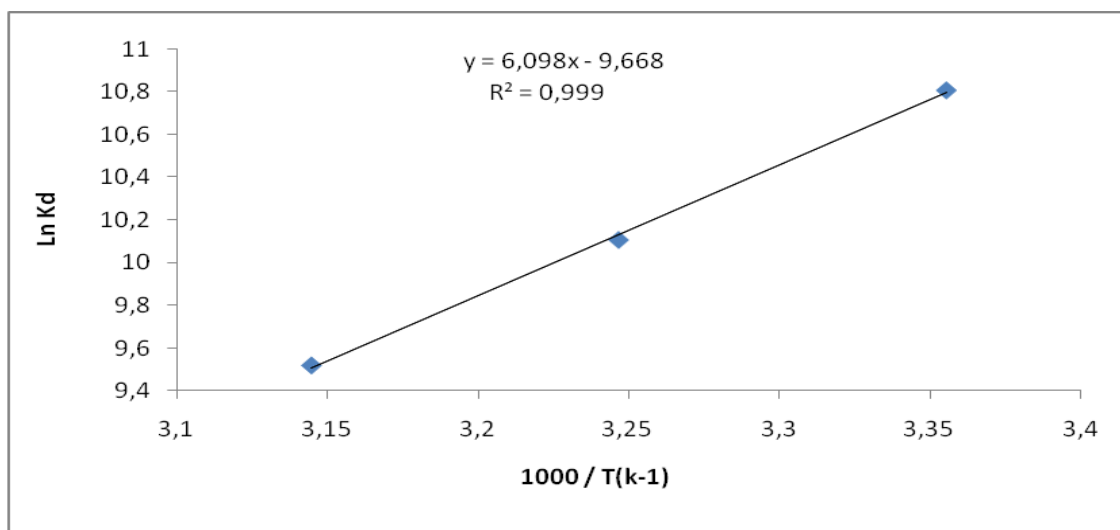


Figure IV-11 : Effet de la température sur l'élimination du colorant par ZnAlC500.

Tableau IV-3 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour élimination du colorant Carmin Indigo (CI) par ZnAlC500 :

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
Carmin Indigo (CI)	-80,3	-50,698	-26,77	-25,88	-25,16

### Résultats et discussions :

Le tracé de la droite (voir la figure IV-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 IV-3.

La valeur de  $\Delta G^\circ$  étant négative indique que le processus d'élimination est spontané. La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  a montré que le processus est exothermique. La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  suggère que l'équilibre est réversible.

### IV.9 Régénération et réutilisation du matériau (ZnAlC500) :

L'efficacité de la sorption de la Carmin Indigo par ZnAlC500 a été examinée pour deux cycles de régénération. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.4 et représentés graphiquement dans la figure IV.12.

	masse (mg)	V (ml)	R%
1 <sup>ère</sup> utilisation	140	200	84,800
1 <sup>er</sup> cycle	70	100	47,292
2 <sup>ème</sup> cycle	49	70	24,493

Tableau IV.4 : Taux d'élimination du Carmin indigo par ZnAlC500 régénéré.

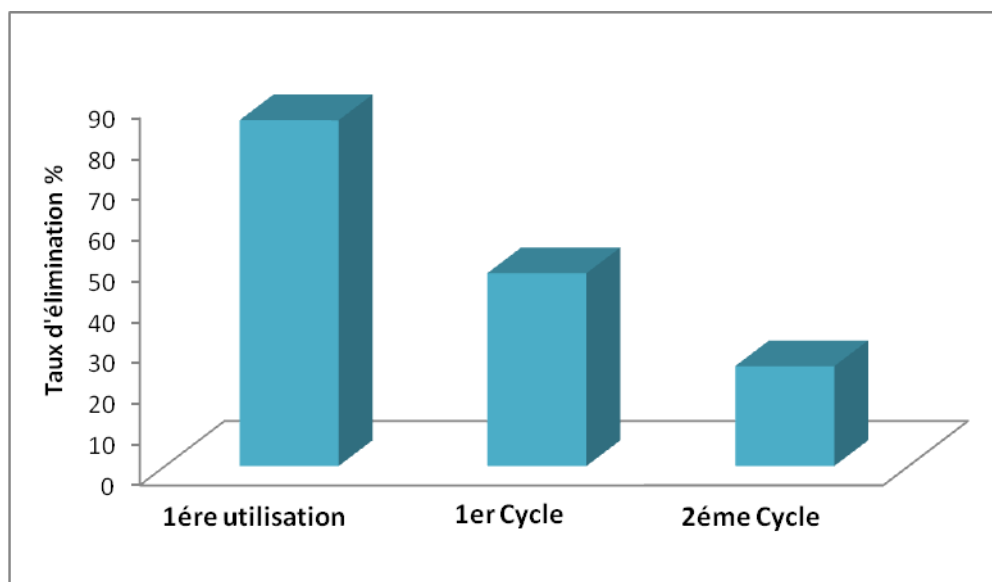


Figure IV- 12: Comparaison du pourcentage d'élimination de Carmin indigo par ZnAlC500 après première utilisation et deux cycles de régénération.

L'élimination du Carmin indigo par ZnAlC500 a donné un taux maximal égal à 84,80%. La réutilisation de ce matériau après sa calcination à 500°C nous a permis d'obtenir des taux d'élimination de 47,29% et 24,49%.

# Conclusion

Au cours de notre travail, nous avons établi une recherche bibliographique qui nous a permis de mettre en évidence des nombreuses possibilités de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires et leurs applications à l'élimination des micropolluants organiques en solution aqueuses.

L'objectif de ce travail consiste à exploiter une nouvelle matrice adsorbante 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 des solutions aqueuses de Zinc et d'Aluminium. Le matériau synthétisé obtenu noté ZnAlC500 a été appliqué à l'élimination d'un colorant anionique Carmin Indigo (CI) en solution aqueuse.

Les résultats de cette étude indiquent que :

L'effet du pH de la solution influe sur l'élimination dont la valeur maximale de  $Q_e$  est atteinte à un pH naturel qui est de l'ordre de 6,5.

La cinétique d'élimination de ce colorant sur le matériau étudié suivant une expression de vitesse de sorption du pseudo-second ordre avec un temps de contact optimum de 4 heures.

Le taux d'élimination atteint la valeur maximale de 97,88% pour une concentration  $C_i=200$  mg/l et un rapport solide/solution de 0,7g/l.

Les isothermes d'adsorption de Carmin Indigo par le matériau étudié ZnAlC500 montrent que l'élimination du colorant (CI) est favorable par le modèle de Langmuir que celui de Freundlich avec un coefficient de détermination élevé qui proche de l'unité. La quantité maximale éliminée du colorant (CI) par le matériau synthétisé ZnAlC500 est de l'ordre de 500 mg/g.

## Conclusion

L'effet de la température sur l'élimination du colorant par ZnAlC500 a montré que le processus est exothermique ( $\Delta H^0 < 0$ ). La valeur négative de l'énergie de Gibbs ( $\Delta G^0 < 0$ ) indique que le processus d'élimination de ce polluant par le matériau synthétisé est spontané.

La régénération du matériau qui a été soumis aux expériences de la sorption du colorant a été suivie d'un deuxième cycle de régénération en nous donnant des taux d'éliminations entre (47,29 et 24,49 %).

De cette étude, nous pouvons conclure que ce matériau synthétisé ZnAlC500 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.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. 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).
- [2]. Brian GREGOIRE, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, Thèse de Doctorat Université de Lorraine (1994).
- [3]. M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, Removal of Remazol Blue 19 from wastewater by zinc–aluminium–chloride-layered double hydroxides Original article (2000) 1007.
- [4]. Abdallah ILLAIK, Synthèse et caractérisation de nanocomposite polymères / Hydroxydes doubles lamellaires (HDL) Université Blaise Pascal (2008).
- [5]. Yongjun FENG, Formation and properties of second-stage Layerd Double Hydroxide Materials. Thèse de Doctorat Université Blaise Pascal (2006).
- [6]. M. Kaneyoshi, W. Jones, Formation of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions, Journal of Materials Chemistry, 9 (1999) 805-811.
- [7]. 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.
- [8]. Recueil des nomes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4ème édition AFNOR (1985).
- [9]. Jean Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition (1986).

- [10]. Kebiche Ounissa., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvortex de Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [11]. 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.
- [12]. Y. You, H. Zhao, F. M. Vance, Hybride organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodécylbenzène: Preparation and adsorption characteristics, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 907-912.
- [13]. Y. You, G.F.Vance, Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, (2001) 13-25.
- [14]. T. Toraiishi, S Nagasaki, S. Tanaka, Adsorption behaviour of  $\text{IO}_3^-$  by  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  hydrotalcite, *Applied Clay Science*, 22 (2002) 17-23.
- [15]. S. Miyata, T. Hirose, Adsorption of  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2$  on hydrotalcite-like system:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , *Clays and Clay Minerals*, 26 (1978) 441-447.
- [16]. K. Lazaridis, T.D. Karapantsios, D. Georgantas, Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, *Water Res.* 37 (2003) 3023-3033.
- [17]. J. Inacio, C. Taviot-Gu'ého, C. Forano, J.P. Besse, Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 255–264.
- [18]. R.S. Juang, S.-H. Lin, K.H. Tsao, Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite, *J. Colloid Interf. Sci*, 254 (2002) 234-239.
- [19]. O. Bouras, T. Chami, M. Houari, M. Baudi, Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous steam by adsorption onto surfactant modified Ti-pillared montmorillonite, *Environ. Technol.* 23 (2002) 405-412.
- [20]. J.H. Harwell, R. Schechter, W.H. Wade, Recent development in the theory of surfactant adsorption on oxides, in: J.-M. Cases (Ed.), *Solid–liquid interactions in porous media*, Collection colloques et seminaries, Colloque bilan Nancy, 8–10 février 1984, Technip, Paris, (1985) 371–409.
- [21]. S.Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecul layers, *Journal of the Ammerica Chemical Society*, 62 (1938) 1723-1732.

[22]. Mr. Bouraada Mohamed, synthèse, Modification et Applications D'argiles du type Hydrotalcite, these de doctorat, Université Mostaganem (2007-2008).

[23]. Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme D'ingénieur d'état en Chimie industrielle «Micropolluants En solution Aqueuse Par Une Argile De Type Hydrotalcite Carbonaté à Base de Mg-Al ».