



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

CHACHOUA Ahmed

**EPURATION D'UNE EAU CHARGÉE EN COLORANT TEXTILE
VERT BEZANYL-F2B PAR UNE ARGILE ANIONIQUE DE TYPE
HYDROTALCITE A BASE DE Zn ET Al**

Soutenu le / /**2016** devant la commission d'examen:

Président : BENMALTI Mohamed Elamine MCA Université de Mostaganem.

Examineur : HARRANE Amine Professeur Université de Mostaganem.

Rapporteur : BOURAADA Mohamed MCA Université de Mostaganem.

Co-rapporteur : BESSAHA Hassiba MAB Université de Mostaganem.

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2015/ 2016

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de master II a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux (LVM) de l'université de Mostaganem.

Mes meilleurs remerciements s'expriment à Monsieur **BOURAADA Mohamed** Maître de conférences au département de chimie, faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'université de Mostaganem pour son encadrement pour l'intérêt et de patience, pour sa disponibilité, ses orientations, ses remarques fructueuses tout au long de la réalisation de ce mémoire

Je tiens à remercier Mademoiselle **BESSAHA Hassiba** Maître assistante à l'université de Mostaganem, qu'elle trouve l'expression de notre profonde gratitude pour m'a avoir guidé tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **BENMALTI Mohamed Elamine** Maître de conférences au département de chimie, Faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'université de Mostaganem pour m'avoir fait l'honneur de juger ce mémoire et de présider le jury.

Je remercie également Monsieur **HARRANE Amine** Professeur au département de chimie faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'université de Mostaganem pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Enfin je voudrais remercier toute personne qui m'a aidé de près ou de loin. Je remercie tous les enseignants du département de chimie.

Introduction

La pollution de l'environnement par les produits chimiques d'origine industrielle est un sujet d'actualité, celle des eaux est placée au sommet des préoccupations de l'homme à cause de la quantité et la diversité des contaminants rejetés. L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes.

La pollution des eaux qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat des rejets des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant.

Les colorants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement. Ces colorants sont toxiques et faiblement biodégradables en raison de la présence dans leurs molécules de noyaux aromatiques. Leur coloration dans les systèmes aquatiques empêche la pénétration de la lumière, réduit la photosynthèse des plantes aquatiques et affecte ainsi leur croissance.

La dépollution des eaux contaminées s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles en minimisant les pertes d'eau.

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux comme les argiles, les bentonites et les matériaux phosphatés qui peuvent être une bonne alternative pour l'élimination des colorants organiques.

De nos jours, une nouvelle famille de solides, appelé hydroxyde double lamellaire (HDL), qui sont des minéraux lamellaires, nommés aussi argiles anioniques, est très largement étudié par des nombreux chercheurs pour des applications variées notamment l'adsorption.

Notre étude est consacrée à l'évaluation de l'aptitude d'une nouvelle matrice adsorbante de type hydrotalcite noté ZnAlC500, facile à synthétiser au laboratoire, stable et surtout peu coûteuse et réutilisable pour l'élimination d'un colorant industriel anionique en l'occurrence, Vert Bezanyl F-2B à partir des solutions aqueuses. L'investigation a porté sur l'effet de certains paramètres opératoires tels que: le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, le rapport solide sur solution, température. Les isothermes d'adsorption ont été étudiées afin de déterminer les conditions optimales de

Introduction générale :

l'élimination de ce colorant sur ce matériau. Et afin d'utiliser cette matrice comme sorbant recyclable et valoriser davantage les propriétés de ce matériau dans le traitement des eaux polluées.

Ce travail est subdivisé en quatre parties :

- ❖ La première partie (chapitre I), présente un aperçu bibliographique sur les généralités des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).
- ❖ La deuxième partie (chapitre II) est consacrée aux généralités sur les colorants.
- ❖ La troisième partie (chapitre III) s'intéresse à des bases théoriques d'adsorption. La quatrième partie (chapitre IV) est consacrée à l'élimination d'un colorant Vert Bezanyl F-2B et la régénération du matériau.

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

I-1 : Généralité sur les matériaux lamellaires

Les matériaux lamellaires ont suscité un intérêt croissant ces dernières années. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines, notamment celui de l'adsorption, catalyse, échange ionique, etc.

On distingue deux grandes classes de structure lamellaire selon le type des feuillets. Si le feuillet est chargé ou neutre la cohésion des composés de feuillet chargé est assurée par des interactions électrostatiques entre le feuillet et l'espace interfoliaire, comprenant des ions (de même nature ou de nature différente) et des molécules d'eau. Dans le cas de feuillet neutre, le domaine interlamellaire est dénommé «espace de Van der Waals» et peut également présenter des propriétés d'insertion, à condition que le feuillet possède une certaine conductivité électronique.

Les argiles sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés. On distingue deux grandes classes d'argiles :

I-1-1 Les argiles «cationiques» : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence des cations dans l'espace interfoliaire.

I-1-2 Les argiles « anioniques » : ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont faciles à synthétiser au laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces argiles anioniques sont appelées « hydroxydes doubles lamellaires ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau.

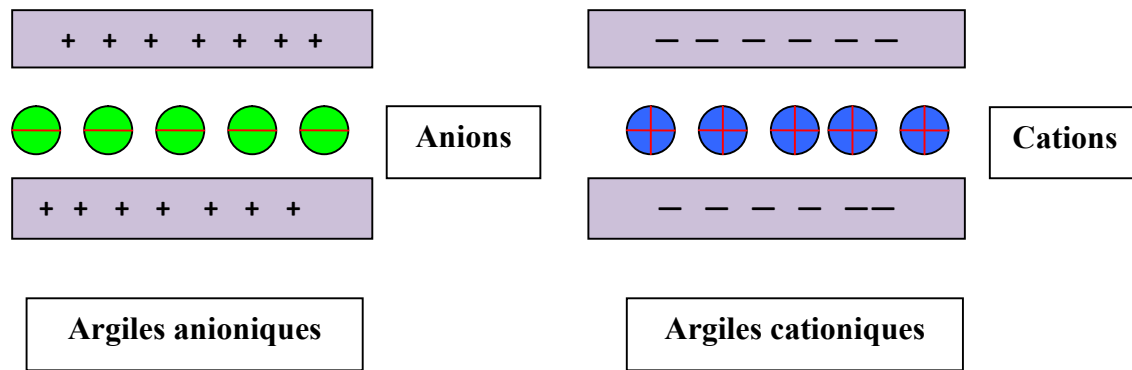


Figure I- 1 : Différence schématique entre les argiles cationiques et anioniques

I-2 : Les hydroxydes doubles lamellaires

I-2-1 : Historique de la découverte des HDL

La découverte des HDL date du milieu du XIX^e siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [1, 2].

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par Treadwell et Bernasconi, ont remarqué que la précipitation de Mg^{2+} en présence de $Al(OH)_3$ s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter $Mg(OH)_2$. Ainsi, ils ont interprété ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption mais n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite) [4].

Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques M(II) et M(III) [5, 6]. La structure a été décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupes de recherche [7, 8].

I-2-2 : Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires

I-2-2-1 : Structure de base

La structure de base des hydroxydes doubles lamellaires dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$. Dans un feuillet brucitique, chaque cation Mg^{2+} est entouré par 6 ions OH^- , formant des octaèdres. Le feuillet est alors construit par une continuité d'octaèdres, partageant une arête.

Chapitre I : Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

Les ions hydroxyles sont placés sur des plans perpendiculaires au plan cationique. Ces couches d'octaèdres sont empilées selon la direction z pour former une structure tridimensionnelle (**Figure I-1**).



Figure I-1 : Structure de la brucite Mg(OH)₂

Les hydroxydes doubles lamellaires résultent de la substitution d'une partie des cations divalents de la structure brucitique par des cations trivalents, conférant alors une charge positive au feuillet. L'électro-neutralité du composé est alors restaurée par l'intercalation d'espèces anioniques dans le domaine interfoliaire, solvatées par des molécules d'eau (**Figure I-2**).

La formule générale peut s'écrire :

$[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n}, zH_2O]^{x-}$ où M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations divalents et trivalents, A^{n-} désigne l'anion interfoliaire. Ainsi, la fraction molaire de trivalent dans le feuillet $x_{\text{feuillet}} = (M^{III}) / [(M^{II}) + (M^{III})]$, détermine la densité de charge du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites interfoliaires pouvant être occupée par des anions.

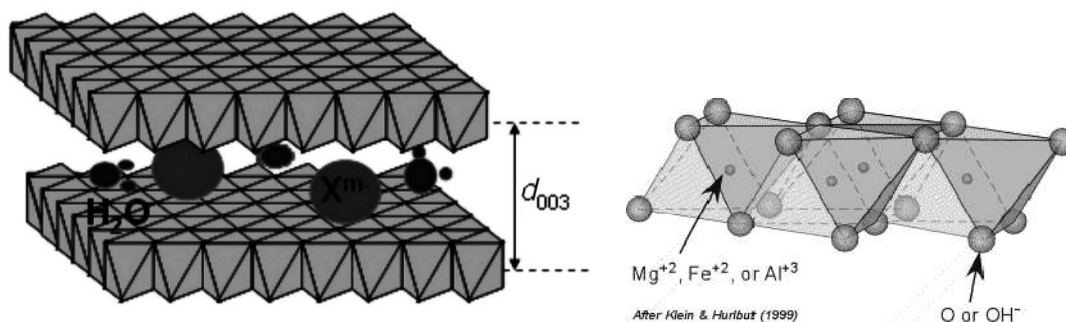


Figure I-2 : Structure d'un hydroxyde double lamellaire

I-3 : Méthodes de synthèse

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement sur la **Figure I-3**.

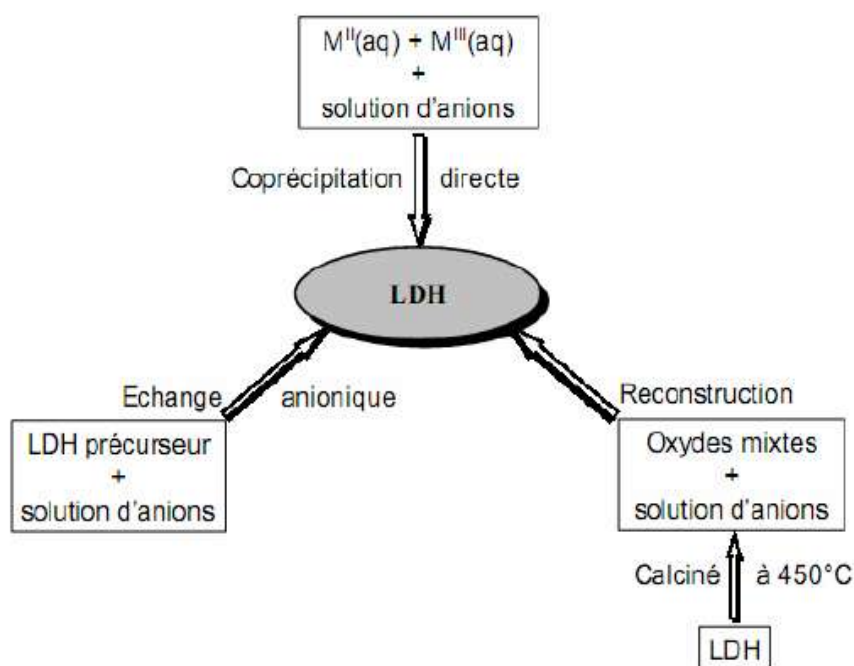


Figure I-3 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL

I-3-1 : Coprécipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en oeuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler).

Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie.

Il existe deux types de coprécipitation : la coprécipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation.

I-3-1-1 : Coprécipitation à faible sursaturation

De manière générale, cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées à une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler.

Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée.

L'affinité de l'anion pour la phase HDL ainsi que sa concentration en solution conditionnent la qualité du matériau synthétisé (pureté, cristallinité, ...). Un classement des affinités des anions pour les phases HDL est alors établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion [49]: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. Etant donné la forte affinité des carbonates, l'intercalation d'espèces anioniques autres requiert de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous.

I-3-1-2 : Coprécipitation à forte sursaturation

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Elle permet à l'obtention des matériaux cristallins et de petites tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.

I-3-2- Echange anionique :

L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de coprécipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL.

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange [50].

Pour que l'échange soit fructueux, quelques facteurs doivent être attentivement considérés :

- **L'affinité de l'anion à intercaler** : plus l'anion est chargé et plus son rayon ionique est petit, plus la capacité d'échange est grande.

- **Le milieu réactionnel** : en choisissant un solvant adéquat, il est possible d'expanser l'espace interfoliaire, et par conséquent, de faciliter les échanges [51,52].
- **Le pH du milieu** : Dans le cas où une base est initialement intercalée dans la phase précurseur, une diminution du pH conduit à une diminution des interactions entre l'anion et la matrice hôte, et ainsi, favorise l'insertion d'un autre anion.

Lors du processus d'échange, la cristallinité de la phase précurseur est généralement conservée. Ainsi, idéalement, la phase précurseur contient l'anion carbonate, dont sa symétrie est parfaitement adaptée à celle des sites interfoliaires. Par conséquent, le matériau ainsi produit possède une très bonne cristallinité.

I-3-3 : Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL, l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques.

La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [57-59]. Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination.

I-4 : Applications des HDL

I-4-1 : Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique (AEC) [63].

Cette dernière est affectée par l'anion interfoliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet, et la nature cationique du feuillet [49].

Trois différents mécanismes de capture d'anion peuvent être identifiés : l'échange anionique, l'adsorption, et la reconstruction d'un HDL calciné par effet mémoire. Ainsi, de nombreuses molécules peuvent être piégées telles que des anions inorganiques ou organiques. Il a également été reporté l'intercalation de molécules organiques polaires [64].

Chapitre I : Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

La littérature étant extrêmement riche sur ce sujet, seuls quelques exemples remarquables sont détaillés ici.

Les propriétés de piégeage ont été largement exploitées dans le cas d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} etc...) ou encore d'anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [65-68].

Généralement, les méthodes par reconstruction d'HDL calciné sont plus efficaces que les méthodes par échange. Goswamee *et al.* ont étudié le piégeage de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par des matériaux calciné et non calciné de composition cationique et de stœchiométrie différentes ($\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$, $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$, $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$).

Cette étude a alors montré que les matériaux calcinés possèdent un rendement plus important que leurs homologues non calcinés, que la nature cationique influence grandement les propriétés de reconstructions ($\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ présentent de meilleurs capacités de sorption que $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ ou $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$) et que la capacité de sorption augmente lorsque la densité de charge augmente [66].

Il est également possible de piéger des cations par des processus d'adsorption avec les HDL. Par exemple, Lazaridis *et al.* ont étudié la capture de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur des HDL carbonatés $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ calcinés et non calcinés et ont montré que les matériaux calcinés sont plus efficaces que les non calcinés [69].

Les mécanismes de reconstruction et d'échange anionique ont également montré leur efficacité pour la capture de polluants tels que des acides carboxyliques, des phénols, des pesticides etc...

En modifiant les propriétés de l'interfoliaire (hydrophobicité, accessibilité etc...), des molécules non chargées ont également pu être piégées. Par exemple, le trichloréthylène et le tetrachloroéthylène ont pu être capturés par des HDL $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ initialement intercalés par du dodecylsulfate. Zhao *et al.* ont alors montré que la capacité de sorption augmente lorsque que le ratio Mg/Al diminue. Ainsi, lorsque la densité de charge du feuillet est plus faible, la géométrie, et donc les propriétés résultantes du DDS sont optimums pour la capture de ces molécules [70]. La décomposition thermique du DDS dans l'interfoliaire des HDL $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ a permis d'obtenir un nouveau matériau intercalé par des molécules C60, bien que la cristallinité du produit résultant soit très faible [71].

I-4-2 : Applications en catalyse

Les oxydes mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes

Chapitre I : Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

surfaces spécifiques (100-300 m²/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. [72]

La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.)

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH₃ [73], la déshydrogénation oxydante du n-butane [74] ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [75].

L'immobilisation d'enzyme conduit à la conception de biocapteur puisque l'activité enzymatique n'est pas altérée et la résistance de l'enzyme est accrue. L'activité enzymatique peut alors être modulée en modifiant la densité de charge du feuillet [76, 77].

I-4-3 : Applications dans le domaine médical

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permettent également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [78].

Ces mêmes propriétés sont exploitées pour le relargage contrôlé de substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de la basicité des HDL. Le milieu interfoliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité.

Le relargage s'effectue ensuite par échange anionique. La vitesse d'échange est dépendante de la stœchiométrie du feuillet ainsi que de l'interaction anion-feuillet [79].

La difficulté réside tout de même dans la voie d'administration car leur caractère basique entraîne une dissolution immédiate si l'administration s'effectue par voie orale. Dans ce sens, de nouveaux composites ont alors été mis au point avec des polymères afin de protéger le matériau, sans en altérer la fonction.

II-1. Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements.

En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [21].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène [22].

Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir Tableau 1; groupes chromophores classés par intensité décroissante). De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît.

L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [23].

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

Groupement chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso(-NO= ou N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-OH)
Nitro(NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxy (-OR)
Sulfures (> C-S)	Groupement donneurs d'électrons

II-2 : Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- pigments (industrie des matières plastiques).
- encre, papier (imprimerie).
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...).
- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médical ...).

II-3 : Classification des colorants

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

II-3-1 : Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée.

Cette classification comprend trois éléments :

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

II-3-2 : Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [25]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels.
- Colorants synthétiques.

II-3-2-1 : Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

II-3-2-2: Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [26]. Ils sont de plus en plus utilisés dans

Chapitre II: Généralités sur les colorants

les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [27].

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green; B = blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800 millions tonnes/an [28].

II-3-3 : Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau II.1)

II-3-3-1 : Les Colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

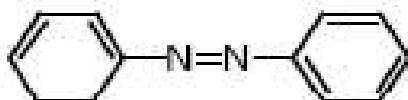


Figure II-1: Structure moléculaire d'un colorant azoïque.

II-3-3-2 : Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

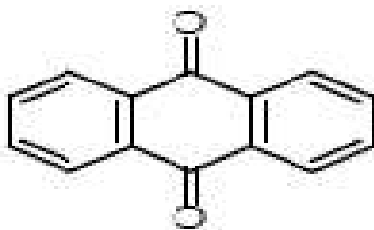


Figure II-2: La molécule anthraquinone

(9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

II-3-3-3 : Les colorants du diphenylamine et du triphénylméthane

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

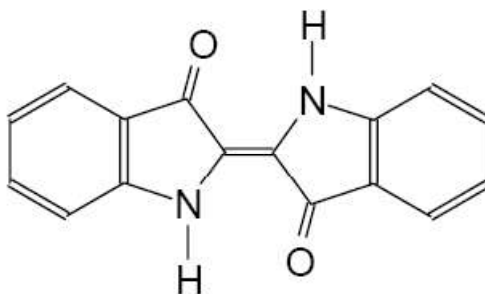


Figure II-3: structure de l'indigo

II-3-3-4 : Les colorants xanthines

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine qui peut être utilisé en tant que teinture, ou de traceur d'écoulement pour des rivières souterraines

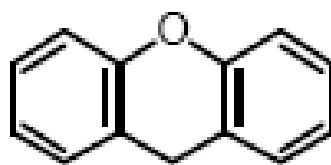


Figure II-4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthine.

II-3-3-5 : Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). **Exemple** : phtalocyanine de cuivre

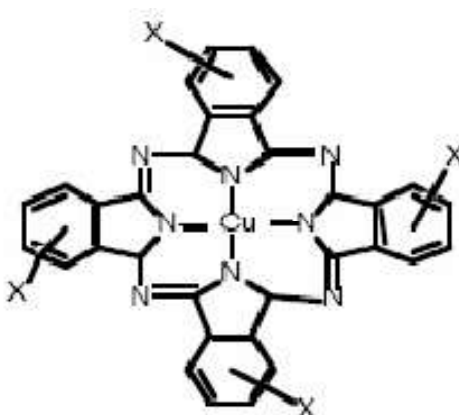


Figure II-5 : Structure de phtalocyanine.

II-3-3-6 : Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

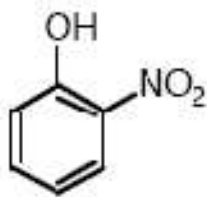
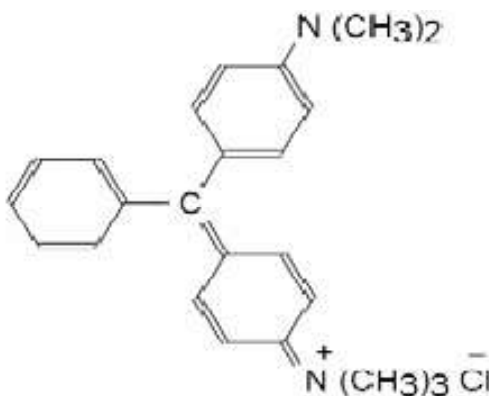


Figure II-6: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

II-3-3-7 : Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. **Exemple:** C.I. Basic Green 4



II-7 : C.I Basic green 4

II.4.1 Colorants utilisés dans le textile :

Nous distinguons essentiellement[2] :

-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

Chapitre II: Généralités sur les colorants

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.8).

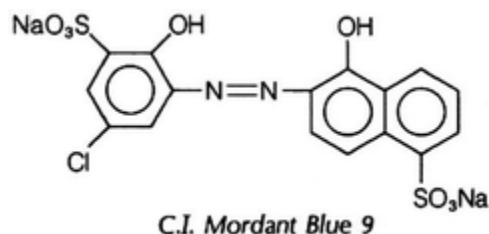


Figure II-8 : colorant C.I.mordant bleu 9

-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 sulfonates qui permettent leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La figure (II-9) illustre un exemple de ce colorant.

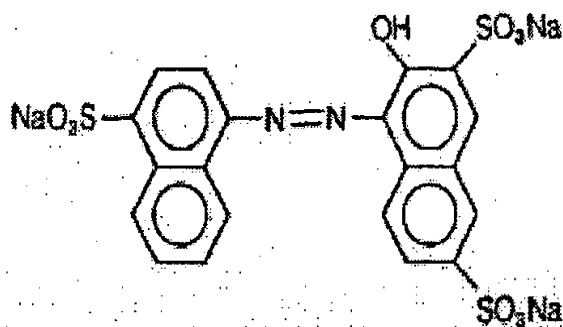


Figure II-9: colorant C.I. Acide red 27

-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-10).

Chapitre II: Généralités sur les colorants

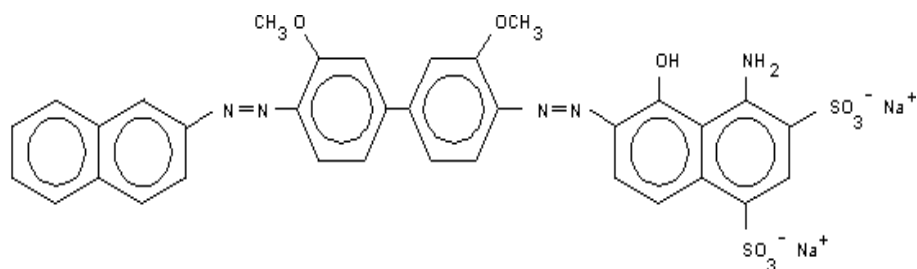


Figure II-10 : colorant CI direct Bleue 1

-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-11)).

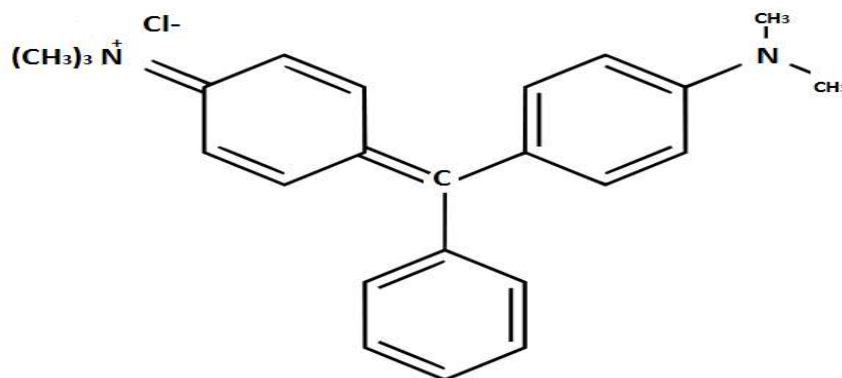


Figure II-11: colorant CI Basic green 4

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

Un exemple est représenté en figure (II-12).

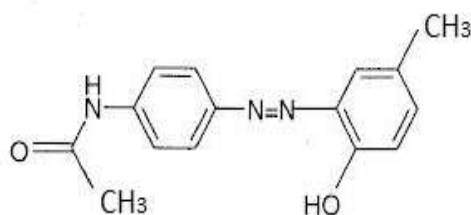


Figure II-12 : colorant CI Disperse Yellow 3

Chapitre II: Généralités sur les colorants

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-13).

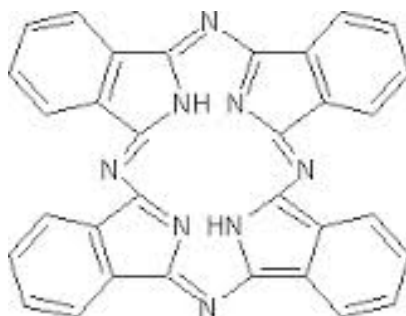


Figure II-13 : pigment synthétique

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. Cependant, une classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement où depuis peu de temps. Leur utilisation touche des domaines tels que [3] :

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La liqueur 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 limonadière.
- 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.

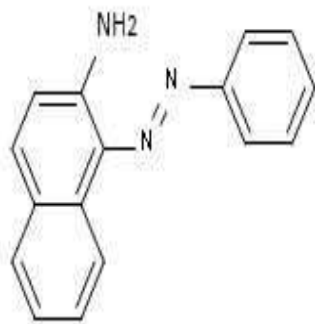


Figure II-14 : Structure chimique du Jaune AB

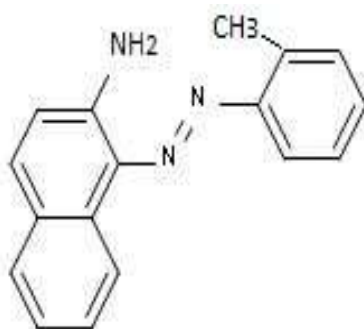


Figure II-15 : Structure chimique du Jaune OB

II.5 Toxicité des colorants :

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.

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, 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 des 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.

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique, ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [94]. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

III-2 : Classification des phénomènes d'adsorption :

III-2-1 : Adsorption chimique (ou chimisorption) : elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce

type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [95]. Ils existent des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées).

III-2-2 : Adsorption physique (ou physisorption):

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [93, 94, 95]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles-dipôles, liaison hydrogène ou de van der Waals [96,97]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

III-2-3 : Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III-1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [98].

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

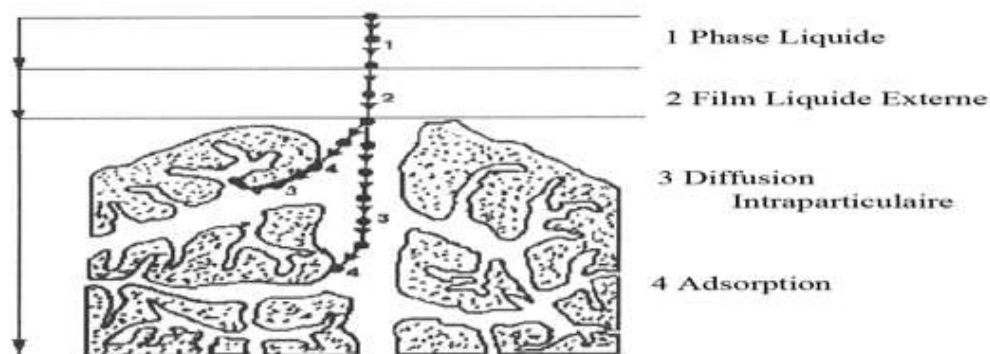


Figure III-1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

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 [16,68, 69].

Une isotherme d'adsorption (Figure III-2) 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.

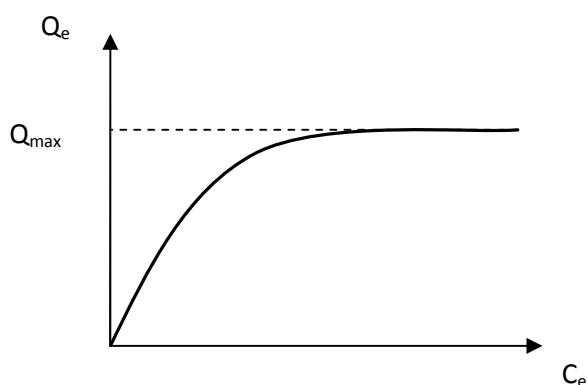


Figure III-2: Allure générale d'une isotherme d'adsorption

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide $Q_e(\text{mg/g})$ 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:

Q_e : est la quantité de substance (soluté) adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (solide) à l'équilibre (en mg.g⁻¹ ou mol.g⁻¹);

C_e : est la concentration résiduelle de l'adsorbât (soluté) à l'équilibre dans la solution (en mol.l⁻¹ ou mg.l⁻¹)

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

b: Constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption (en ml.μg⁻¹ ou l/mg ou dm³/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 $K_L = Q_{\max} \cdot b$ (en mg.mg⁻¹).

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

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

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-3).

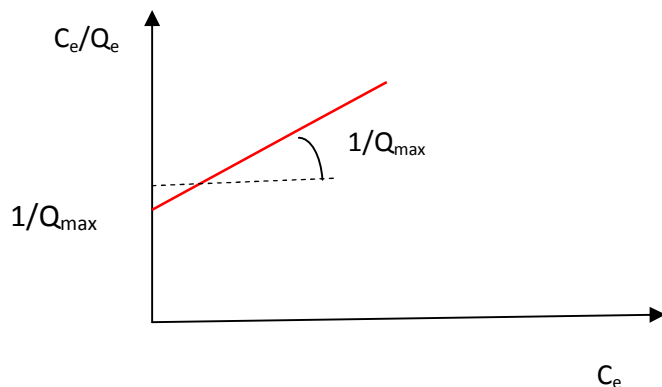


Figure III-3 : Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir

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⁻¹) : 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

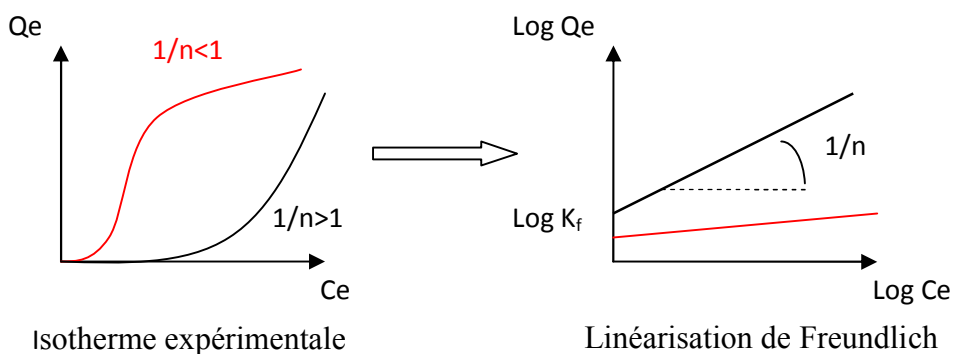


Figure. III-3 : Linéarisation de résultats expérimentaux correspondants à l'isotherme de Freundlich

III-3: 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:

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

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 (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.

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

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

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

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 $\ln K_d = f(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à partir de l'ordonnée et de la pente.

III-4: 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-4-1: 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]:

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

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

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots \text{Eq III-11}$$

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 (min^{-1}).

Le tracé $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite linéaire de pente $-k_1$ et l'ordonnée à l'origine $\ln q_e$, 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-4-2: Modèle cinétique du pseudo second ordre :

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

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

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 (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. ($\text{g/mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

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.

IV-8 : Synthèse du matériau

IV-8-1 : Produit utilisés

Les substances utilisées dans les différentes parties de cette étude sont :

Le nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (MERCK 98, 5 %). Le chlorure de zinc ZnCl_2 L'hydroxyde de sodium NaOH (Redel-deHean 98%). Le carbonate de sodium Na_2CO_3 (Redel-deHean).

IV-8-2 : Synthèse de l'hydrotalcite carbonaté ZnAlCO_3 (Zn/Al=3)

L'hydrotalcite carbonaté a été synthétisé selon le protocole publié dans des nombreux travaux bibliographique, il s'agit de la méthode de coprécipitation directe à un pH constant qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates.

Une solution mixte de Zn^{2+} et Al^{3+} a été préparée par dissolution de 0,15 mole de ZnCl_2 et 0,05 mole de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans 50ml d'eau distillé 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 0,3 mole de NaOH et 0,15 mole de Na_2CO_3 dans 100 ml d'eau distillé, jusqu'à formation d'un gel dense de couleur blanche. La solution du gel obtenu est ajustée à un $\text{pH} = 8,5$ par addition d'une solution de HCl (0,1N). Après 24 heures de mûrissement (cristallisation) à 65°C , la solution du gel est refroidie, puis filtrée, le gel obtenue est lavé plusieurs fois à l'eau distillé pour éliminer les chlorures jusqu'à test négatif au nitrate d'argent (AgNO_3), et enfin séché à l'étuve a une température d'environ 80°C pendant 24 heures. Le matériau obtenu broyé et tamisé à 0,250 mm de diamètre, noté ZnAlCO_3 , pèse 17g.

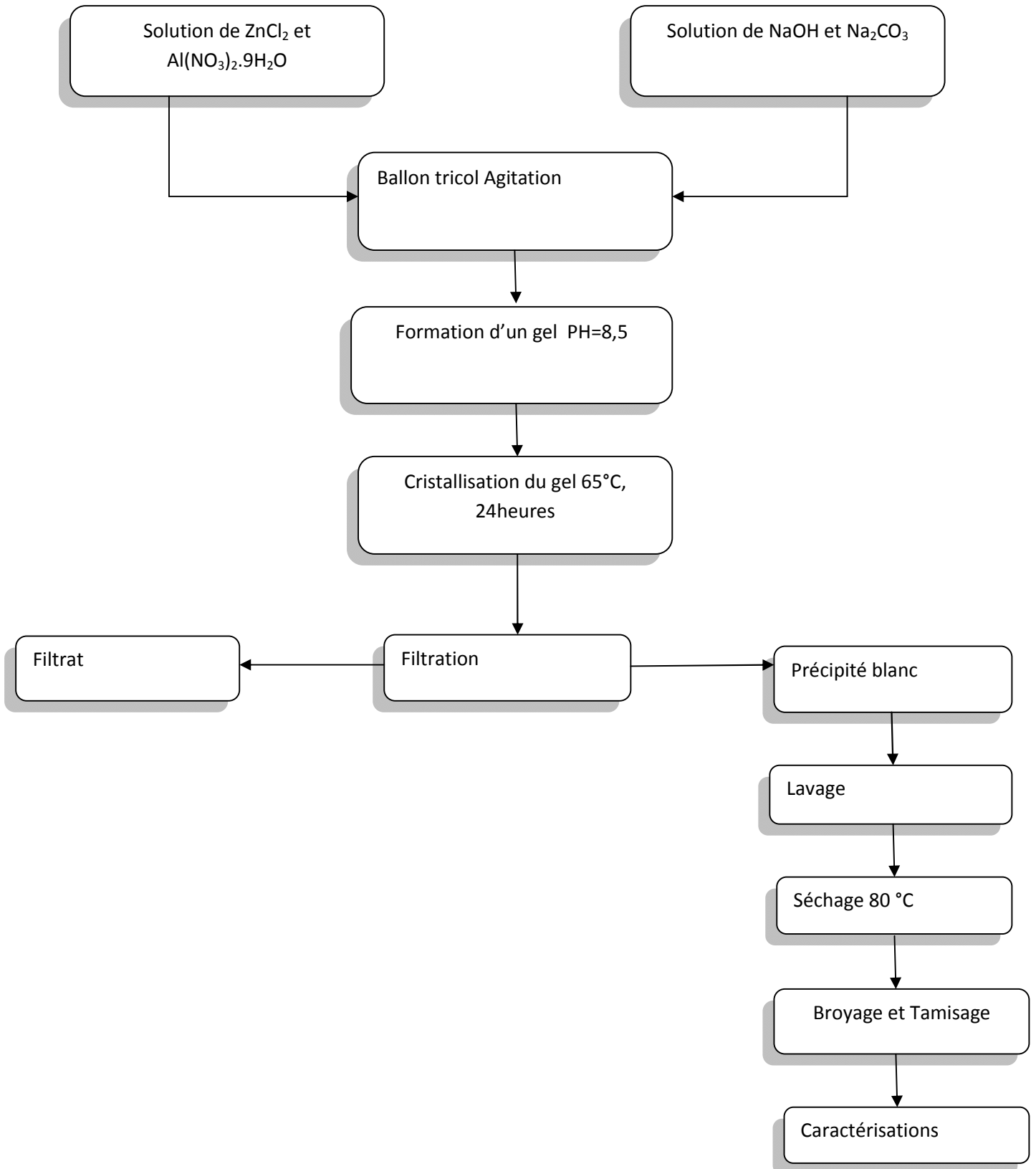


Figure IV-13 : Schéma récapitulatif des différents modes opératoires.

IV-1: Elimination du colorant

Le colorant utilisé est un colorant industriel destiné à la teinture des textiles chimiques. Il nous a été fourni par l'entreprise SOITEX de Tlemcen. Il est synthétisé et commercialisé par l'entreprise CIBA (Zurich Switzerland) sous une appellation codée est commercialisée : vert Bezanyl F-2B.

Le vert Bezanyl F-2B est une matière organique, colorée, solide à l'état de poudre fine et soluble dans l'eau. Les indications physico-chimiques obtenues pour ce colorant sont souvent fragmentaires et non communiquées par le fabricant. Ce colorant appartient à la famille des colorants acides qui sont solubles dans l'eau.

Une étude de son spectre visible, réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type HACH DR/4000 U, spectrophotomètre, muni de cellules de 1cm de trajectoire optique, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond à une bande caractéristique très intense à 644 nm dans le domaine du visible.

IV-2: Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml, on introduit 5 à 40 ml de solution étalon mère de colorant vert Bezanyl F-2B à 200 mg/l, et on complète avec de l'eau distillée en agitant le mélange.

On effectue la mesure de l'absorbance des solutions étalons par rapport à l'essai à blanc à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 644 nm. Les résultats sont reportés dans le tableau IV-1, et représentés sur la figure IV-1.

Tableau IV- 1 : Etablissement de la courbe d'étalonnage

Absorbance (u.a)	0	0,034	0,07 6	0,110	0,13 9	0,18 0	0,277
Concentration (mg/L)	0	5	10	15	20	25	40

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

$$C = 141.98 \times Abs \quad R^2 = 0,9983(\text{coefficient de détermination})$$

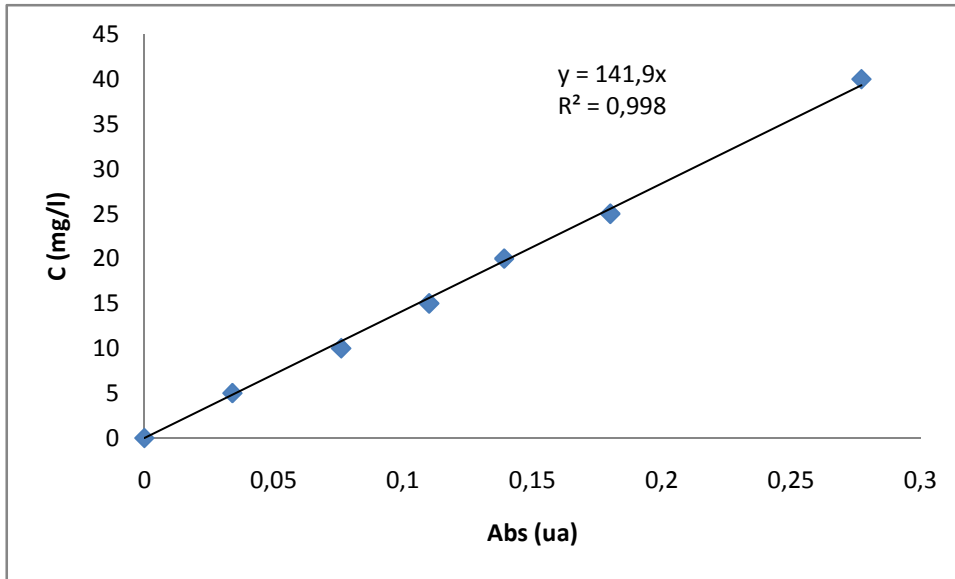


Figure IV- 1 : Courbe d'étalonnage du colorant Vert Bezanyl F-2B

IV-3 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500

L'effet du pH a été étudié dans la gamme des valeurs de 4 à 10 sur des suspensions de 10 mg de solide dans 50 ml d'une solution de solution de concentration de 200 mg/L. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 24 heures. Le solide est séparé par centrifugation et les concentrations en colorant dans les surnageants sont mesurées par spectrophotomètre à la longueur d'onde de 644 nm (figure IV-2).

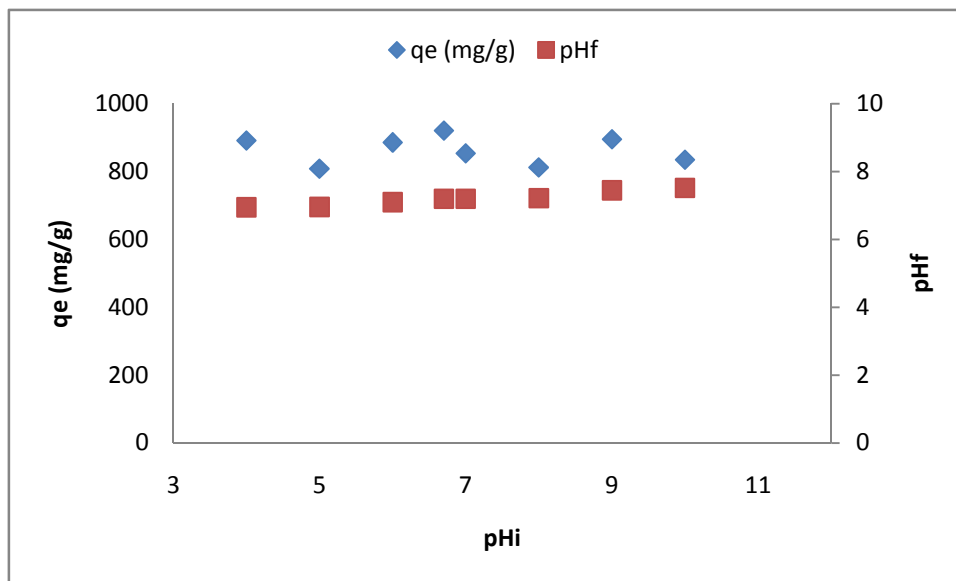


Figure IV- 2 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant sur ZnAlC500

Résultats et discussions :

Les résultats des taux d'élimination de colorant vert Bezanyl F-2B par le matériau ZnAlC500 est étudié en fonction du pH sont présentés sur la figure IV-2. L'examen de la figure IV-2 permet de constater que dans le domaine de pH de 4 à 10, le taux d'élimination maximal du colorant par le matériau est obtenu à un pH= 6,7 qui est le pH naturel.

IV-4: Etude cinétique de l'élimination du colorant vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500

La détermination du temps de contact optimal d'élimination de colorant vert Bezanyl F-2B sur le matériau ZnAlC500 a été réalisée en mode de bath, sur une série de suspensions de 10 mg de matériau dans 50 ml de solution de colorant vert Bezanyl F-2B de concentrations respectivement 200 mg/L à pH 6,7 (naturel). Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 30 à 600 minutes à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation (4000 trs/min) et la concentration résiduelle en vert Bezanyl F-2B est déterminée par spectrophotomètre à la longueur d'onde 644 nm.

Les quantités du colorant retenues par unité de masse de solide exprimées en milligramme de vert Bezanyl F-2B par gramme de solide et notée q_t (mg/g) à l'instant t (min) sont calculées par la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \times V \cdot 10^{-3}$$

Où C_i et C_t (mg/L), représentent les concentrations de colorant respectivement à $t = 0$ et au temps t ; m (g), la masse de l'adsorbant et V (ml), le volume de la solution.

Les différents taux d'élimination (R%) nous permettent de présenter l'évolution du taux d'élimination (%) en fonction du temps de contact, sont calculés par la formule :

$$R\% = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100$$

Les résultats obtenus sont reportés dans la figure IV-3.

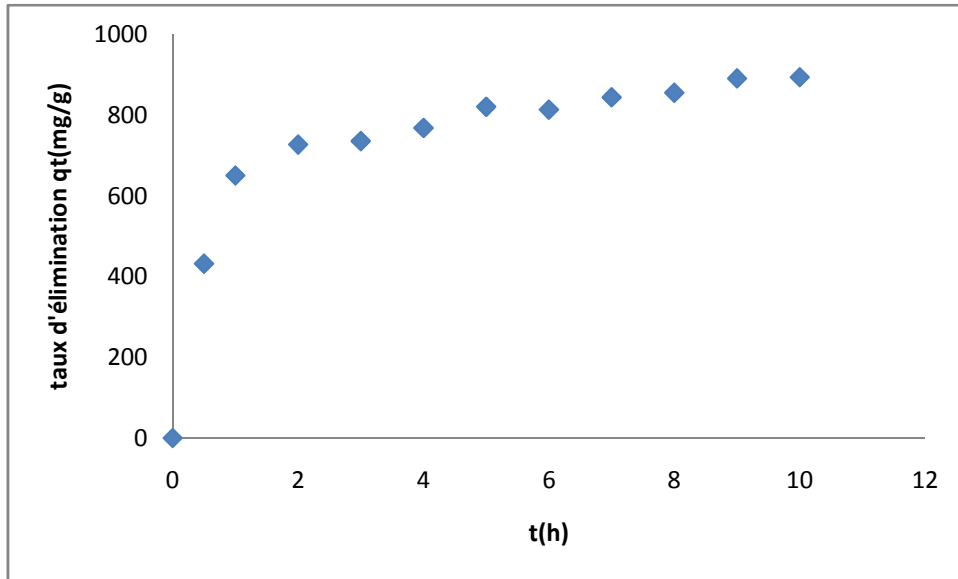


Figure IV-3 : Evolution des taux d'élimination de colorant vert bezanyl F-2B par ZnAlC500 en fonction du temps de contact.

La détermination de l'ordre de la réaction d'adsorption ou d'élimination des polluants inorganiques ou organiques sur des solides a souvent été décrit par l'équation de Lagergren du pseudo premier ordre [44], ou par l'équation de Ho et McKay du pseudo second ordre [45].

$$\ln(q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} \times t + \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

q_t : quantité du colorant fixée par gramme de solide à l'instant t (mg/g).

q_e : quantité du colorant fixée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g).

k_1 et k_2 : constantes de vitesse de l'ordre 1 et 2 respectivement.

Ces équations sont appliquées aux résultats expérimentaux représentés sur le tableau IV-2 et sur les figures IV-4 et IV-5.

Résultats et discussions :

Le tracé du taux d'élimination de colorant vert Bezanyl F-2B par le matériau ZnAlC500 en fonction du temps de contact est présenté sur la figure IV-4, montre que l'équilibre d'élimination est atteint après 7 heures. En effet, le pourcentage d'élimination de Vert Bezanyl F-2B sur ZnAlC500 calculé est de 72,46% à la saturation.

Le tracé $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps de contact t donne une droite linéaire de pente $-k_1$ et d'ordonnée à l'origine $\ln q_e$, nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e .

Ce paramètre cinétique est déterminé pour la sorption de colorant vert Bezanyl F-2B à une concentration initiale de 200mg/L sur ZnAlC500. Les résultats sont reportés dans le tableau IV-2 et représentés sur la figure IV-4.

La valeur expérimentale et calculée de capacité de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau IV-2) ayant de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du pseudo premier ordre n'est pas adaptable pour décrire le processus de sorption.

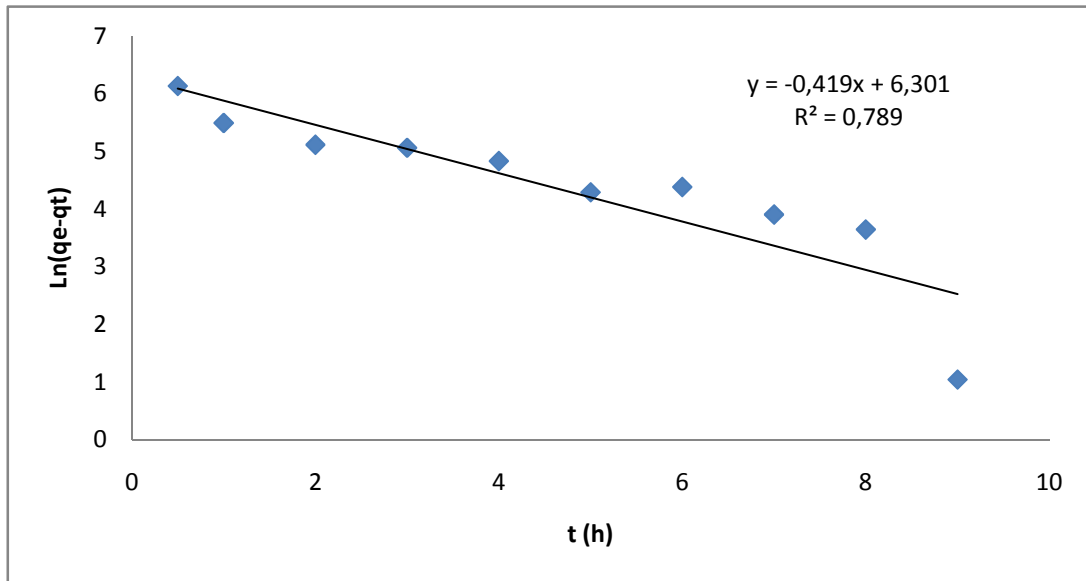


Figure IV- 4 : Cinétique du pseudo premier ordre d'élimination de vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t, représenté sur la figure IV-5 donnera une droite linéaire de pente $\frac{1}{q_e}$ et l'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 de sorption à l'équilibre Q_e . Les valeurs calculées de K_2 et de Q_e sont reportées dans le tableau IV-2. Une bonne corrélation a été observée entre la valeur expérimentale et calculée de la capacité de sorption à l'équilibre avec la valeur du coefficient de détermination est plus élevée que 0,99 ce qui suggère que le modèle cinétique du pseudo second ordre est applicable pour décrire le processus d'élimination.

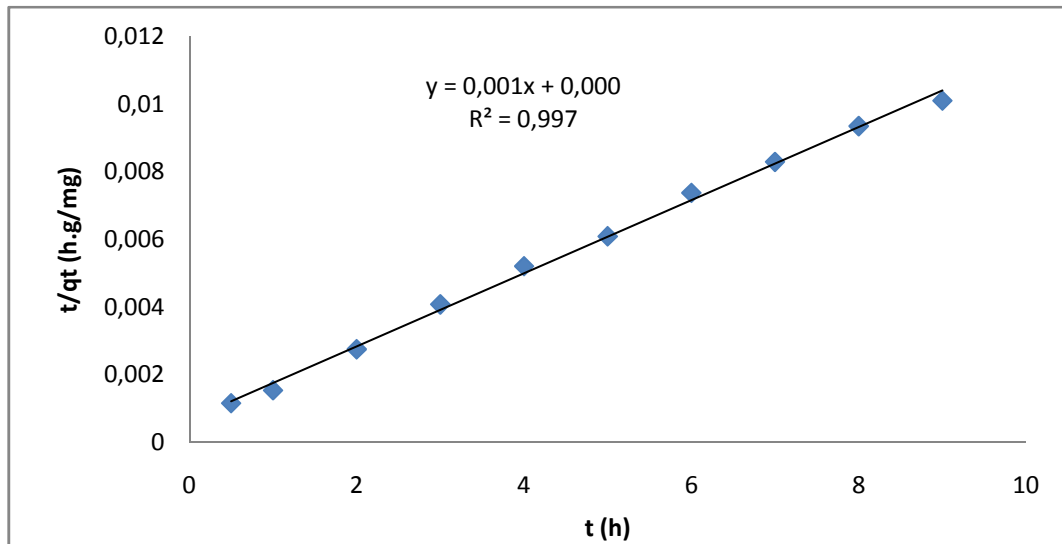


Figure IV- 5 : Cinétique du pseudo second ordre d'élimination de vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500

Tableau IV- 2 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordres 1 et 2 de l'élimination de colorant vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500

Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2			
$q_e(\text{cal})$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	$q_e(\text{exp})$ (mg/g)	$K_2 10^{-3}$ (g/mg/min)	R^2
545.3894	0.4197	0,7899	909.0909	894.2249	0.001728571	0,9971

IV-5: Les isothermes d'adsorption pour rapports solide solution :

Les résultats d'élimination de colorant vert Bezanyl par ZnAlC500 à rapports solide/solution $R=0.2\text{g/l}$ sont représentés dans la figure IV-6, 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 :

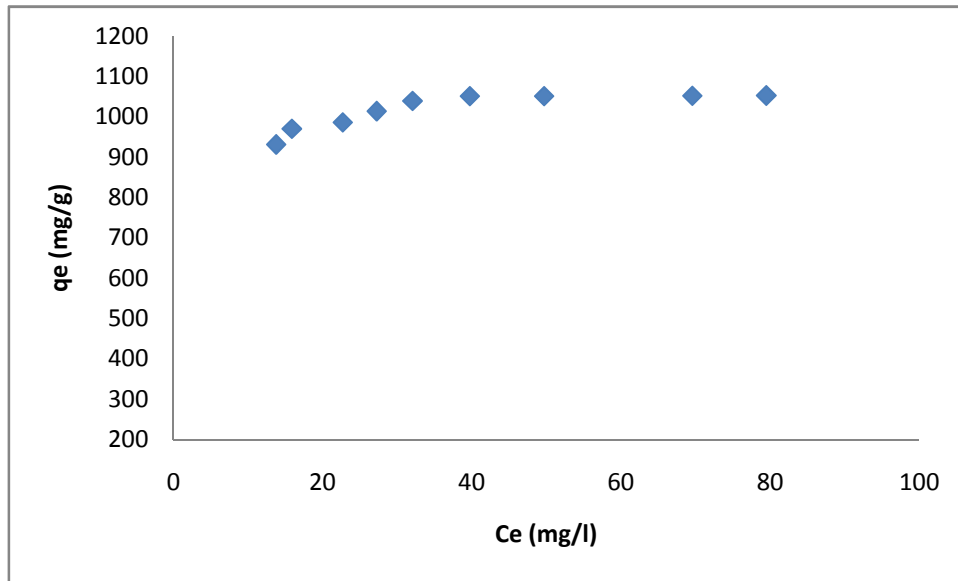


Figure IV-6: Isothermes d'adsorption de vert Bezanyl par ZnAlC500 pour rapports solide sur solution.

Les tracés des transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich sont représentés dans les figures IV-7 et IV-8. 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 le tableau IV-3.

L'examen de ces résultats fait ressortir que la quantité maximale du colorant Vert Bezanyl F-2B retenue par ZnAlC500 est de l'ordre de 909,09 mg/g. pour un rapport solide/solution $R=0,2\text{ g/l}$.

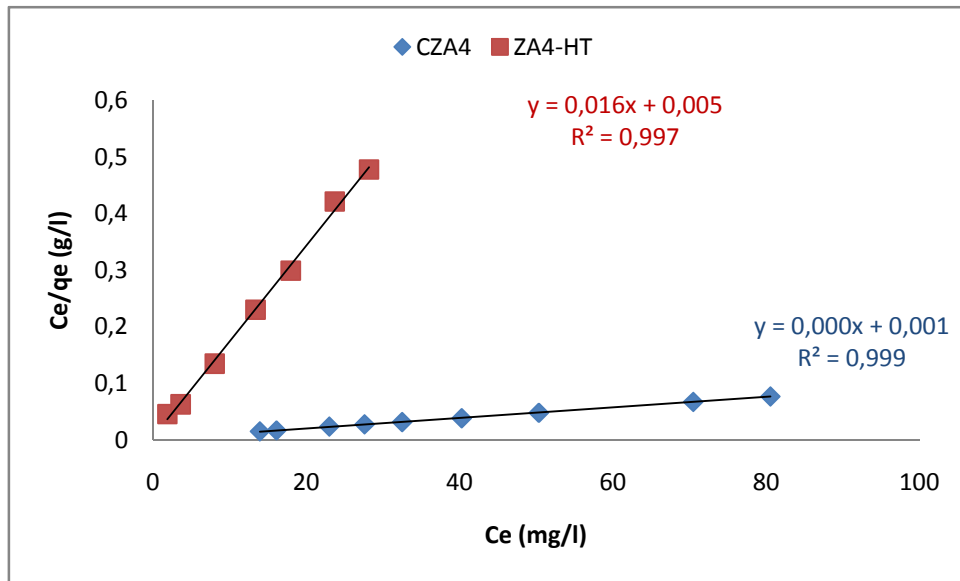


Figure IV- 7 : Isotherme de sorption de vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500 selon le modèle de Langmuir ($R=0,2$)

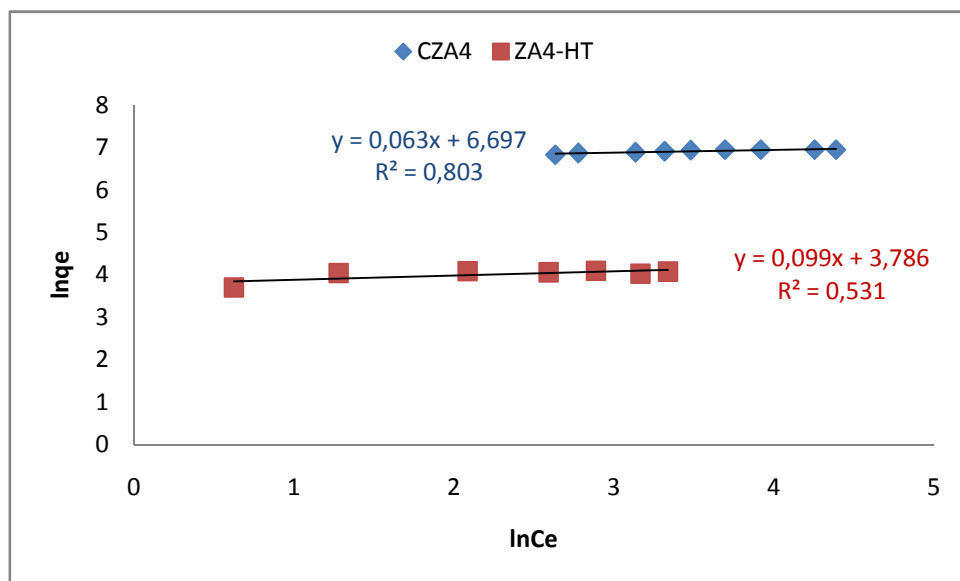


Figure IV-8: Isotherme de sorption de vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500 selon le modèle de Freundlich

Tableau IV- 3 : Paramètres des isothermes de sorption de vert Bezanyl par ZnAlC500 selon Les modèles de Freundlich et Langmuir pour R=0,2g/L.

Polluant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			
	n	K _F	R ²	b (L/mg)	q _{max} (mg/g)	R _L	R ²
Vert Bezanyl F-2B	15.17	806.4968566	0,8195	0,5625	1048.55	0,019-0,028	0,9997

IV-6: Effet de la température sur l'élimination de colorant vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500

Nous avons étudié l'influence de trois températures 25, 35 et 45°C sur l'élimination de colorant vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500. Des flacons contenant 10 mg de solides ZnAlC500 en suspension dans 50 ml de solution de colorant de concentration 200 mg/L. Ces suspensions sont placées dans un Bain marie réglé à la température désirée, sont agitées sous agitation constante pendant 7 heures. Une fois le temps de contact épuisé, les solides sont séparés par centrifugation et les concentrations sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 644 nm.

Les résultats obtenus à différentes températures sont illustrés dans la figure IV-9 et dans le tableau IV-4 ci-dessous, nous permettent de déterminer le coefficient de distribution k_d , ainsi que les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS^0) en employant les équations suivantes [46].

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \text{ (a)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \log(k_d) \text{ (b)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ (c)}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \text{ (d)}$$

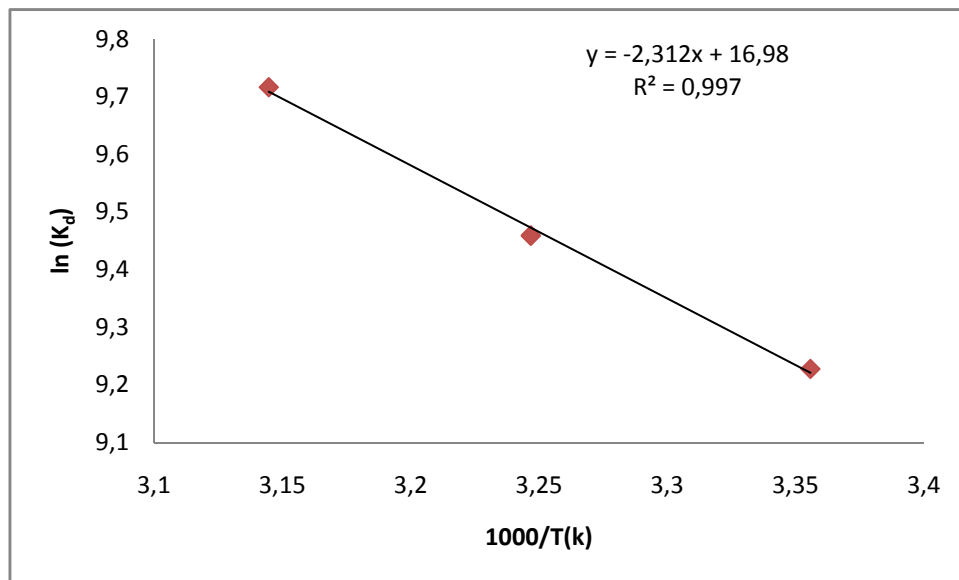


Figure IV-9 : Effet de la température sur l'élimination de colorant vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500 en solution aqueuse (rapport solide/solution = 0,2 g/L).

Tableau IV- 4 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'élimination de colorant vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500

Matériau	ΔS° (J mol ⁻¹ . K ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)		
			298K	308K	318K
ZnAlC500	141.18	19,2269564	-22,8446937	-24,2564941	-25,6682944

Résultats et discussions :

Le tracé de la droite (voir la figure IV-9) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS^0 et ΔH^0 à partir de l'ordonnée ($\Delta S^0/R$) et de la pente ($-\Delta H^0/R$) respectivement, sont présentés dans le tableau IV-4.

La valeur de ΔG^0 étant négative indique que le processus d'élimination est spontané. On remarque aussi, que ΔG 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 ΔH^0 montre que le processus est endothermique. La faible valeur de $\Delta H^0 (< 50 \text{ KJ/mole})$ indique que le processus est probablement physisorption. La valeur positive de ΔS^0 suggère l'aspect aléatoire accru à l'interface solide-solution pendant l'adsorption du colorant sur ZnAlC500.

IV-7: Régénération et réutilisation du matériau (ZnAlC500)

L'efficacité de la sorption de vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500 a été examinée pour deux cycles de régénération. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-5 et représentés graphiquement dans la figure IV-10.

Tableau IV-5 : Taux d'élimination du Carmin indigo par ZnAlC500 régénéré.

	masse (mg)	V (ml)	R%
1 ^{ere} utilisation	40	200	73,66813
1 ^{er} cycle	24	120	22,2994
2 ^{eme} cycle	10	50	20,14105

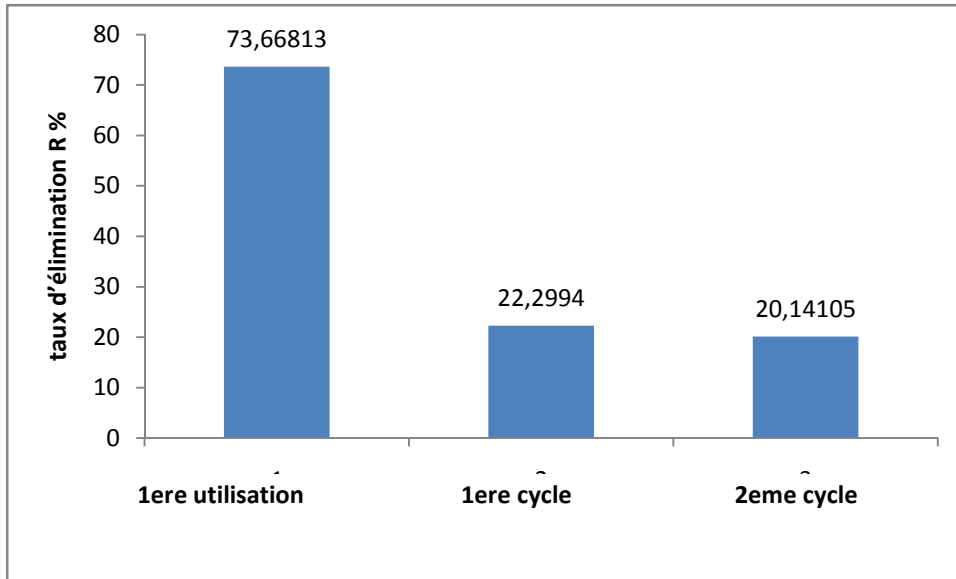


Figure IV- 10: Comparaison du pourcentage d'élimination de vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500 après première utilisation et deux cycles de régénération.

L'élimination du vert Bezanyl F-2B par ZnAlC500 a donné un taux maximal égal à 73,67% pour la première utilisation. La réutilisation de ce matériau après sa calcination à 500°C nous a permis d'obtenir des taux d'élimination de 22,30% et 20,14 % pour deux cycles respectifs.

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 adsorbante de type hydrotalcite et son application dans l'élimination d'un polluant organique, en l'occurrence verte Bezanyl F-2B appartenant aux colorants anioniques de l'industrie textile qui est considéré parmi les polluants organiques les plus importants déchargés dans l'environnement.

Le matériau argileux de type hydrotalcite à base de Zn-Al a été préparé par une méthode de coprécipitation à pH constant selon un rapport molaire de 3. Le matériau obtenu a été appliqué à l'élimination d'un colorant vert Bezanyl F-2B 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 de ce colorant.

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

Les principaux résultats de cette étude montrent que :

L'effet du pH des solutions du colorant vert Bezanyl F-2B a une influence sur interactions matériau-colorant, et l'élimination du colorant est favorisée par un milieu naturel à un pH=6,7

Le temps d'équilibre de l'élimination a été estimé à 7 heures pour une concentration de 200 mg/l de vert Bezanyl-F2B et selon un rapport solide sur solution égale à 0,2 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 vert Bezanyl-F2B.

La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le modèle le plus applicable pour décrire l'isotherme du colorant vert Bezanyl-F2B sur le matériau ZnAlC500 avec une valeur du coefficient de détermination supérieure à 0,99. L'examen de ces résultats fait ressortir que la quantité maximale du colorant vert Bezanyl-

Conclusion générale

F2B) éliminée par ZnAlC500 est de l'ordre de 1111.11 mg/g. Cette élimination est due probablement à des phénomènes d'intercalation.

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 les 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 (22.30 et 20.14 %).

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.