

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم

Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem



قسم الكيمياء

Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

**Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master
Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie**

Thème

**ETUDE D'ELIMINATION D'UNE SUBSTANCE
POLLUANTE BBG PAR UN ADSORBANT
ARGILEUX DE TYPE HYDROTALCITE**

Présenter par : **M^{elle} ZERROUKI Abir**

Devant le jury composé de :

Président :

Examineur :

Encadreur : **BOURAADA** Mohamed Professeur Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'Université de Mostaganem, sous la direction du Professeur Monsieur **BOURAADA Mohamed**. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour l'intérêt, qu'il a apporté à mes recherches, pour sa bienveillante attitude à mon égard, me faisant profiter de ses connaissances théoriques et pratiques, et pour tous les conseils qu'il a bien voulu me prodiguer. Je tiens à lui témoigner ma respectueuse reconnaissance pour son soutien scientifique et moral tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Mes plus vifs remerciements vont à tous les membres de jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire de valorisation des matériaux (LVM) de l'université de Mostaganem qui nous ont accueillis avec beaucoup de gentillesse et d'une bonne humeur.

Enfin mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mes chers parents qui m'ont soutenu, encouragé, épaulé et ce tout au long de mon cursus universitaire.*
- *Ma très chère sœur : Rofaida.*
- *Mes chers frères : Oussama et Aymen.*
- *A tous mes amis.*
- *A toute ma famille.*

ABIR

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralité sur les hydroxydes doubles lamellaires	
I.1 : Introduction	3
I.2 : Généralités sur les matériaux lamellaires	3
I.2.1 Les argiles cationiques	3
I.2.2 Les argiles anioniques	3
I.3 : Les hydroxydes doubles lamellaires	4
I.3.1 : Historique de la découverte des HDLs	4
I.3.2: Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires	5
I.3.2.1: Description structurale des HDLs	5
I.4 : Méthodes de synthèse des HDLs	7
I.4.1: Synthèses	7
I.4.1.1 :Co précipitation	7
I.4.2.1 Echange anionique.....	8
I.4.2.2 Reconstruction	8
I.6: Applications des HDLs	9
I.6.1: Applications en catalyse	9

I.6.2 Applications médicales	10
I.6.3 Applications environnementales.....	10
I.6.4 Applications diverses	10

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1: Introduction	12
II.2 : Généralités sur les colorants	12
II.3 : Utilisation des colorants	13
II.4 : Classification des colorants	14
II.4.1: Les colorants acides ou anioniques	14
II-4.2: Les colorants basiques ou cationiques	15
II-4.3: les colorants à mordants	15
II-4.4: Les colorants métallifères	16
II.4. 5: Les colorants naturels	16
II.4.6 : Colorants directs.....	16
II.5: Toxicité des colorants	17

III : Adsorption

III.1: Notion d'adsorption	18
III.2: Interface adsorbant/adsorbat.....	18
III.3:Description du mécanisme d'adsorption.....	19
III.4:Type d'adsorption	20

Physisorption	20
Chimisorption	20
III.5 Facteurs influençant l'adsorption	20
III.6 Isotherme d'adsorption	20
III.6.1 Modèle de Langmuir	21
III.6.2 Modèle de Freundlich.....	22
III.7 Modèles cinétiques	23
III.7.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	23
III.7.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre	24
III.8:Etude des paramètres thermodynamiques	24
 Chapitre IV : Appareillage d'un spectrophotomètre	
IV.1 : Définition.....	26
IV.2: Les composants du spectrophotomètre	26
IV.3 : Principe de fonctionnement	27
IV.4: Loi de Beer-Lambert	28
 Chapitre V : Elimination d'un colorant BBG par une hydrotalcite de synthèse	
V.1 : Introduction	29
V.2 : Synthèse des matériaux	30
V.2.1 : Produits utilisés	30
V.2.2 : Synthèse de l'hydrotalcite (Zn/Al rapport =3) et son produit de calcination	30
V.3 : Elimination du colorant Brilliant Bleu G(BBG)	31

V.3.1 : Propriétés physiques et chimiques du colorant BBG	32
V.4 : Etablissement de la courbe de balayage	33
V.6 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant (BBG) par ZnAlC500	35
Résultats et discussions	35
V.7 : Etude cinétique de l'élimination du colorant Brilliant bleu G par ZnAlC500	36
Résultats et discussion	37
V.7.1 : Détermination de l'ordre de la réaction d'élimination	37
Résultats et discussion	38
Résultats et discussion	39
V.8 : Isotherme d'adsorption du colorant Brilliant bleu G par ZnAlC500 et ZnAlCO ₃	40
Résultats et discussion	43
V.9 : Effet de la température sur l'élimination du colorant Brilliant bleu G par ZnAlC500....	43
Résultats et discussion	45
Conclusion Générale	46
Références bibliographiques.....	48

Introduction générale

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 que pour les animaux, les plantes et les micro-organismes.

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

Les colorants utilisés par les industries textiles font partie de cette menace sérieuse pour l'environnement. Ces colorants sont toxiques et faiblement biodégradables en raison de la présence de noyaux aromatiques dans leur structure moléculaire. 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 devienne une priorité absolue pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non-conventionnelles tout en économisant cette dernière.

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

De nos jours, une nouvelle famille de solides, appelée hydroxyde double lamellaire (HDL), qui sont des minéraux lamellaires, nommés aussi argiles anioniques, est très largement étudiée 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, Brilliant Blue G (BBG) à partir des solutions aqueuses. L'investigation est portée 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 / solution, et la température.

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), décrit l'appareillage d'un spectrophotomètre.
- ❖ La cinquième partie (chapitre V) est consacrée à la synthèse d'un matériau de type hydrotalcite à base de zinc et d'aluminium et son application à l'élimination d'un colorant Brilliant Blue G (BBG).

A la fin une conclusion générale déterminant l'essentiel du travail.

Chapitre I : Généralité sur les hydroxydes doubles lamellaires

I.1: Introduction

Les argiles appartiennent à la famille des matériaux lamellaires, ce sont des composés minéraux connus depuis plusieurs décennies. Elles sont utilisées quotidiennement par nos ancêtres dans les différents domaines: comme matière de construction grâce à leurs malléabilités, pour le traitement des cheveux et des peaux et comme additifs dans les médicaments facilitant la digestion.

Les recherches scientifiques et l'innovation technologique ont permis de transformer les usages traditionnels des argiles en produits de plus en plus techniques et d'élargir leurs champs d'application. Les matières argileuses sont utilisées dans la fabrication du papier, dans l'industrie de la céramique, dans l'industrie pétrolière et dans l'industrie agricole.

I.2: 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.

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

I.2.1 Les argiles cationiques:

On retrouve abondamment dans la nature, constituées d'espaces inter foliaires qui sont occupés par des cations compensateurs. L'électro neutralité du matériau est assurée par la présence des cations dans l'espace inter foliaire.

I.2.2 Les argiles anioniques:

Les argiles anioniques sont nommées aussi hydroxydes doubles lamellaires « HDLs » (Figure I.1). Elles 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.

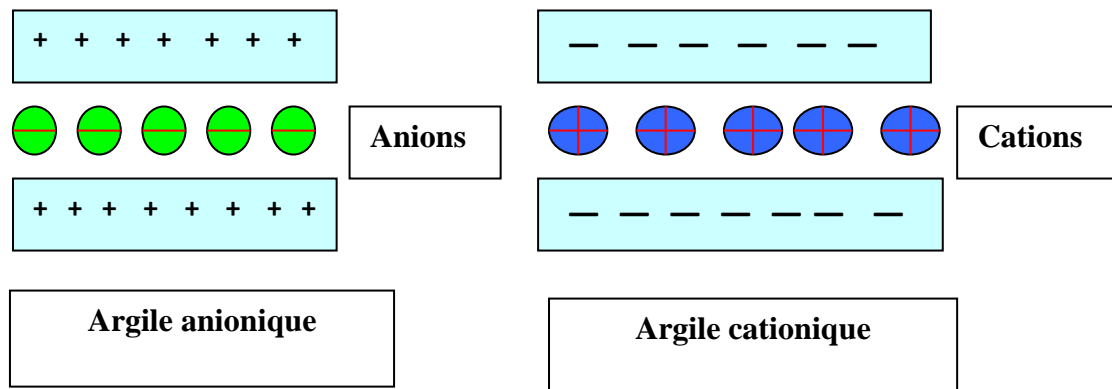


Figure I.1 Schéma simplifié de deux types d'argiles.

I.3: Les hydroxydes doubles lamellaires

I.3.1: Historique de la découverte des HDLs

Les Hydrotalcites, appelées aussi les Hydroxydes doubles lamellaires, ont été découvert en Suède au milieu du XIX^{ème} siècle par le Minéralogiste Hochsletter. Ces matériaux sont de nature minérale facilement broyable ressemblant à une poudre blanche du talc (figure I.2).



Figure I.2 Hydrotalcite

La première formule chimique de l'hydrotalcite naturelle a été proposée en 1915 par le professeur E. Manasse (Professeur de minéralogie à l'université de Florence-Italie). Cette Formule $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ a été aussi la première à mettre en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure contrairement à l'ancienne idée selon laquelle ces matériaux sont composés par un mélange d'hydroxyde [1]. Les hydrotalcites naturelles sont des hydroxy carbonates d'aluminium et de magnésium de forme feuilletée ou de masse fibreuse [2].

En 1942, Feitknecht est le premier chercheur qui a synthétisé des composés de type d'hydroxyde double lamellaire [3], Il les a donné le nom « doppelschichtstrukturen » qui signifie structure à double couche. Il a considéré que la structure des hydrotalcites synthétisés est constituée d'un simple empilement de feuillets de brucite $Mg(OH)_2$ et de feuillets de bayerite $Al(OH)_3$. Cette hypothèse a été refusée dans les années 60 par Allmann [4] et par Taylor [5] après les résultats d'une analyse cristallographique d'un monocristal qui montrent que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) sont localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau occupent le domaine inter lamellaire.

I.3.2: Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires

I.3.2.1: Description structurale des HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaire, appelées aussi les argiles anioniques, sont des matériaux non toxiques, facilement synthétisables au laboratoire et leurs abondances dans la nature est très faible. A la fin des années soixante, ces matériaux ont attirés une grande attention à cause de leurs propriétés d'échange ioniques, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leur utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutiques [6]. Pour ces raisons, les HDLs ont fait l'objet de nombreuses études et de plusieurs publications sur leurs caractérisations structurales. La mise en œuvre des nouvelles méthodes de préparations de nouveaux composés lamellaires de type HDL et de leurs applications.

Les HDLs se présentent comme des cristallites sous forme de plaquette résultent d'un empilement d'un certain nombre de feuillets [7]. Leurs structures ont été reportées dans les études Taylor [8], Brown [9, 10] et Allmann [11, 12] sur des phases naturelles. Elles dérivent de la structure de brucite $Mg(OH)_2$ qui est constituée par un enchainement des octaèdres dont

leurs centre est occupé par un métal divalent Mg^{2+} et leurs sommets par les groupements hydroxyles (Figure I.3) [13]. Chaque octaèdre partage leurs arrêtes avec les octaèdres adjacents et forment ainsi une chaine infinie des feuillets neutres. Ces derniers sont empilés les uns au-dessus des autres où leur cohésion est assuré par les liaisons d'hydrogène.

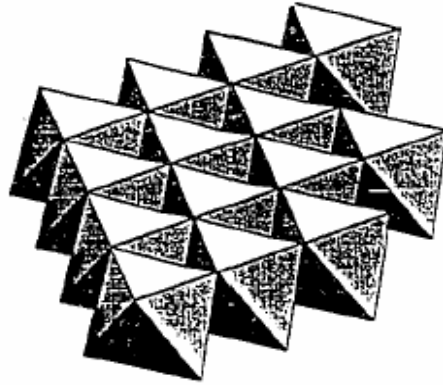


Figure I.3 Structure de brucite $Mg(OH)_2$

Les feuillets hydroxylés des HDLs ont la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents (ex: Al^{3+} dans hydrotalcite naturelle et Fe^{3+} pour les pyroaurites); créant ainsi un excédent de charge positive [14,15]. Cette dernière est compensée par les charges négatives des anions dans l'espace inter lamellaire qui se répartissent d'une manière aléatoires assurant la neutralité électrique de l'ensemble. Il se trouve aussi dans ce domaine inter lamellaire des molécules d'eau (Figure I.4) [16-18]. Les anions de compensation sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux groupements hydroxyles des feuillets par des liaisons d'hydrogène [11].

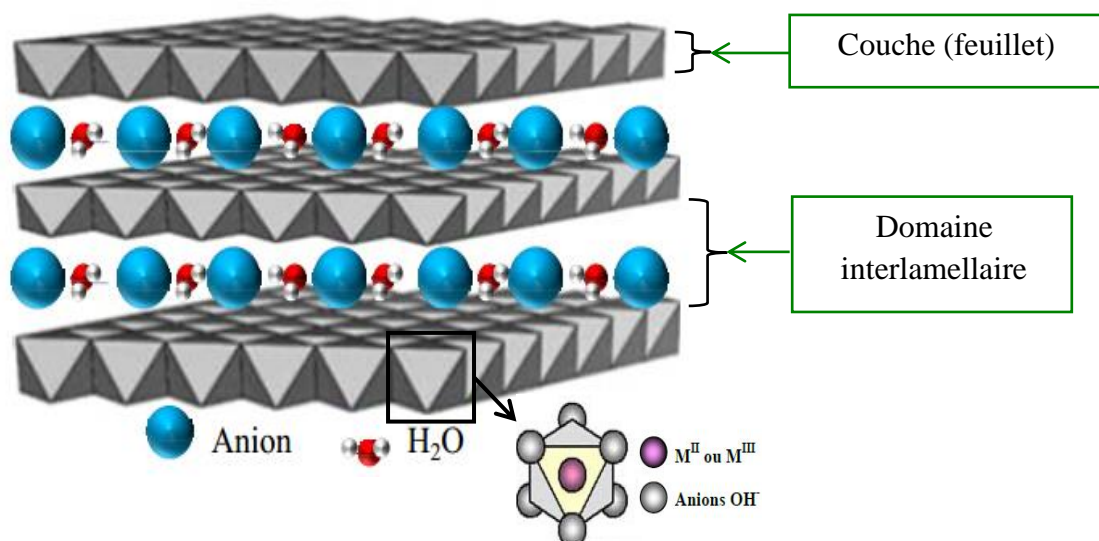
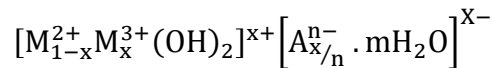


Figure I.4 Schéma de l'empilement des feuillets dans les HDLs [19].

La composition de la matrice des matériaux de type hydrotalcite peut être exprimé d'une manière générale par la formule suivante :



Avec:

- M^{2+} et M^{3+} désignent les cations di et trivalents
- X^{n-} l'anion organique ou inorganique intercalé et qui porte une charge négative égale à n
- m est le nombre des molécules d'eau dans la distance inter feuillet
- $X = n M^{3+} / n (M^{2+} + M^{3+})$ est le taux du métal trivalent.

Cette formule montre clairement que la structure des HDLs est composée principalement par deux parties distinctes : le feuillet $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}$ et l'interfeuillet $[A_{x/n}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ [20,21].

I.4 : Méthodes de synthèse des HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaire son très rares dans la nature par contre ils sont aisément préparés au laboratoire en utilisant différentes méthodes, relativement simples et surtout très peu couteuses, qui aboutissent à l'obtention des phases HDLs bien cristallisés. Ces techniques permettent de préparer un grand nombre de nouveaux matériaux dont les principales sont décrit ci-après.

I.4.1: Synthèses:

I.4.1.1: Coprécipitation

Cette méthode est la plus simple et la plus utilisée dans la préparation des phases HDLs. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des métaux divalents et trivalents (issu de la dissolution des sels métalliques en proportions adéquates) par l'addition d'une solution basique [13,28-29].

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 HDLs

1.4.2.1 Echange anionique

L'échange anionique est l'une des principales propriétés des HDLs. La nature des liaisons entre les anions et la structure hôte (des liaisons faibles) permet d'intercaler différentes espèces anioniques et par conséquent d'obtenir de nouveaux matériaux. Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des anions inter lamellaires de faibles affinités (nitrates, chlorures,...) est dispersé dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Cette expérience nécessite également de travailler sous une atmosphère dépourvue de CO₂ pour éviter l'intercalation préférentielle des anions carbonates [21,30]. Généralement l'échange se termine après un temps de séjour de 24 h à la température ambiante ou en chauffant modérément.

1.4.2.2 Reconstruction

La méthode de reconstruction a été développée par Chibwe et Jones [31] sur des HDLs à base de magnésium et d'aluminium. Elle consiste à chauffer un HDL précurseur à une température suffisante pour volatiliser l'anion intercalé afin de former des oxydes mixtes «LDOs» (Layered Double Oxydes). Généralement les composés de type hydrotalcite sont calcinés à une température de 450°C. Les oxydes mixtes obtenues sont très réactifs et retrouvent la structure du départ par simple remise en suspension dans une solution aqueuse de l'anion à intercaler (Figure I.6). Cette importante propriété est appelée «effet mémoire». La réaction de réhydratation peut être réalisée à la température ambiante ou à reflux.

Le précurseur le plus adapté est la phase carbonatée car elle peut se décomposer totalement et rapidement à faible température. Les phases intercalées par les halogénures, les nitrates ou les composés organiques peuvent être aussi envisagés la reconstruction..

Cette méthode permet d'insérer des molécules anioniques volumineuses difficiles à les intercaler par d'autres moyens [32,33].

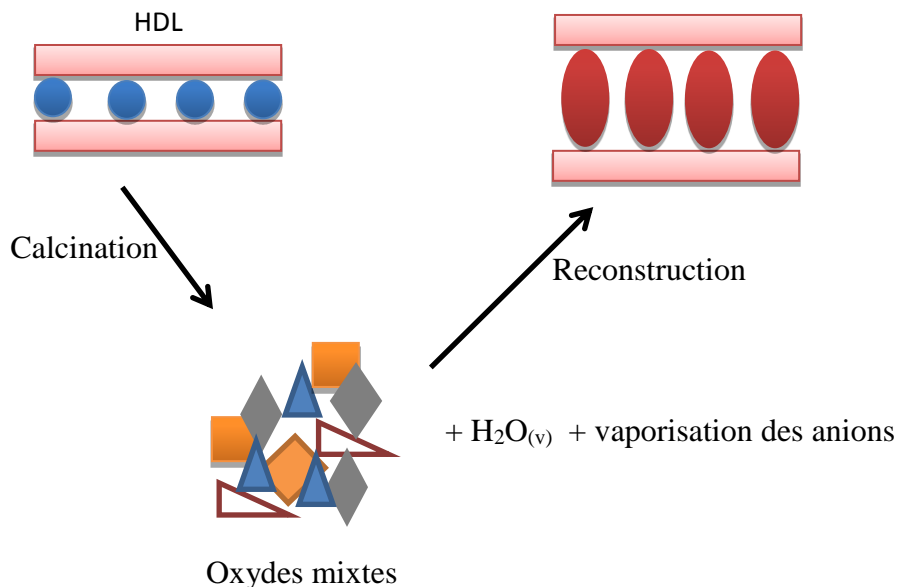


Figure I.6 Représentation Schématique du procédé de reconstruction

I.6: Applications des HDLs

Les domaines d'applications des HDLs et leurs composés calcinés sont extrêmement variés. Ces matériaux représentent une source peu coûteuse, facilement synthétisable et potentiellement recyclable. Ils sont utilisés dans la catalyse [34], dans les produits pharmaceutiques [35], dans le domaine médical, et dans la décontamination des eaux par échange ionique [36] ou par adsorption [25, 37].

I.6.1: Applications en catalyse

La décomposition thermique des phases HDLs conduit à la formation des oxydes mixtes homogènes, utilisés comme catalyseurs, précurseurs et support des catalyseurs [18]. Ces oxydes possèdent des propriétés basiques très utiles et une surface spécifique relativement élevée. En catalyse, les réactions ont lieu aux interfaces. Par exemple, la présence d'un grand nombre des sites basiques à la surface O^{2-} facilite les réactions de condensation des aldéhydes et des cétones [38, 39]. Les HDLs sont précurseurs de catalyseurs employés dans différentes réactions de polymérisation tel que: la polymérisation de l'éthylène et l'oxyde de propylène [40,41]. Les supports de catalyseurs de Ziegler Natta pour la polymérisation d'oléfinés sont à base des composés de type hydrotalcite [42, 43].

I.6.2 Applications médicales

La médecine a montré aussi son intérêt envers de ces composés en les utilisant comme agents antiacides et antipepsiniques grâce à leur caractère basique. Les HDLs sont utilisés pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et de la pepsine dans l'estomac [93]. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique [44,45]. D'autre part, ils se révèlent également efficaces pour le traitement des maladies liées aux carences en fer par des HDLs à base de Mg, Al et Fe [46,47]. Les vitamines et certains médicaments sont sensibles à la lumière et à l'oxygène atmosphérique peuvent être insérées dans l'espace inter foliaire afin de les protéger avant d'être introduit dans le corps.

I.6.3 Applications environnementales

La protection de l'environnement est devenue l'un des enjeux essentiels dans le développement des nouvelles techniques capables d'éliminer les espèces polluantes. Les HDLs sont des matériaux piègeurs des polluants environnementaux de nature organique ou minérale grâce à leurs propriétés d'échange anionique. Elles sont utilisées pour le piégeage des oxo anions, des phosphates et des anions oxométalates (sélénates, chromates...). Les phases HDLs s'avèrent également être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (Methylcyclopropène «MCP», Dicamba), des colorants [48].

I.6.4 Applications diverses

Les matériaux de type hydrotalcite sont exploités dans des domaines variés, tel que:

- Les HDLs sont utilisés comme additifs dans les nan composites afin d'augmenter leurs performances. Un brevet décrit l'amélioration de la résistance à la température des polymères et des élastomères en présence des matériaux de type HDL [31]. D'autres études montrent une augmentation de 43% de la résistance à la cassure pour des matériaux contenant seulement 5% en masse des composés HDLs [49, 50].
- Le domaine de l'électrochimie s'intéresse aussi à l'utilisation des phases HDLs en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques grâce à leur bonne conduction protonique [51,52]. Cette propriété est peut être attribuée d'une part aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau dans l'espace inter foliaire, d'autre part, à

la mobilité des anions intercalés [53]. Des capteurs à l'humidité et d'autres types d'électrode sont conçus à base des HDLs [54,55].

- Les matériaux HDLs sont également employés dans le piégeage des éléments radioactifs [56-58] et l'adsorption des gaz [59-60].

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1: Introduction

L'industrie des colorants synthétiques constitue aujourd'hui un domaine important de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, du papier, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis. Ils sont aussi utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateur), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés de pH.

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. C'est la conséquence de l'utilisation abusive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentant ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans la nature. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre ces dernières années. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles, zéolites, les déchets industriels comme les boues de stations d'épuration ...).

II.2 : Généralités sur les colorants

Un colorant est une substance (corps) d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment...) afin de lui donner une teinte (coloration) désirée.

D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycle benzéniques, anthracène, perylène, etc). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes, groupements

fortement polaires acides ou basiques (amines, carboxyles, sulfonés et hydroxydes) sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances [61,62].

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, par intensité Croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

II.3 : 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 médicale ...)

II.4 : Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). La classification selon leur domaine application présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes [63].

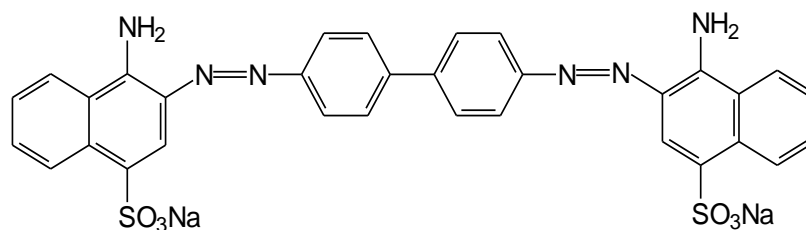
Les colorants peuvent être d'origine animale, végétale et chimique. Ces derniers sont les plus utilisés actuellement.

Les colorants sont classés du point de vue technologique, en deux groupes: les colorants directement solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau.

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

II.4.1: Les colorants acides ou anioniques

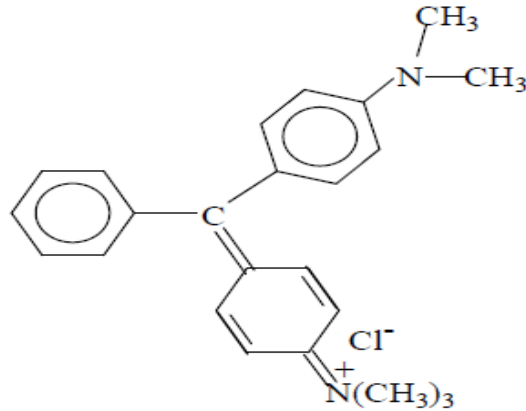
Ce sont des colorants qui comportent une ou plusieurs fonctions acides surtout : $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, ...etc., de formule générale $\text{Col}-(\text{SO}_3\text{Na})_n$, solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates,. Ces colorants sont des sels sodiques de sulfacides aromatiques. (Certains ne contiennent que des groupes carboxyliques et phénoliques). Selon leur structure chimique, ces colorants appartiennent aux colorants azoïques, anthraquinoniques. (exemple le Rouge Congo).



Colorant Rouge Congo.

II-4.2: Les colorants basiques ou cationiques

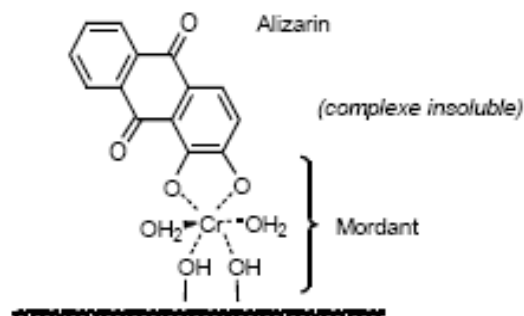
Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.



Colorant Basic green 4

II-4.3: les colorants à mordants

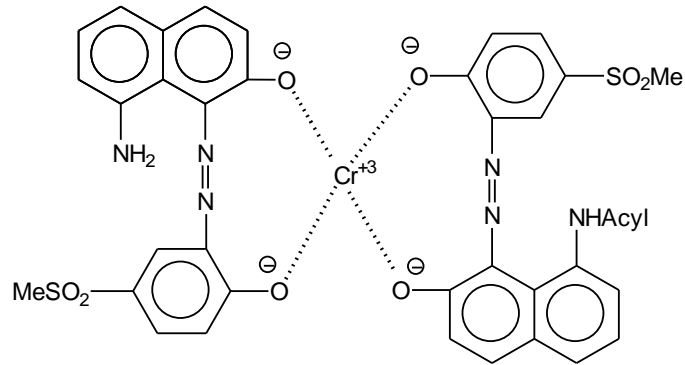
Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



Comportement du colorant à mordant en présence du textile

II-4.4: Les colorants métallifères

Sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé à une molécule ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.



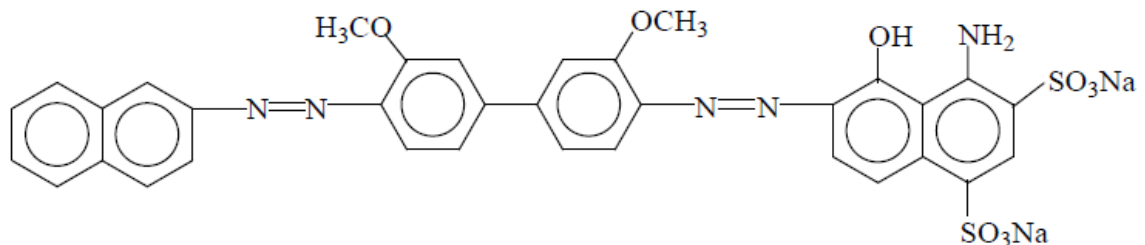
Colorant métallifère (complexe 2-1) Gris Irglan

II.4. 5: 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.

II.4.6 : Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et sont utilisés à la teinture des tissus des fils de laine, des tapis,...



Colorant direct Bleue 1

II.5: Toxicité des colorants

L'emploi massif des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques et dans les industries textiles a engendré un contact direct avec le consommateur qui est l'homme. Ce qui a provoqué des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés.

De nombreux ouvriers d'une industrie textile souffrent du cancer de la vessie due à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

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

Les colorants sont également considérés comme des composés aromatiques très toxiques. Le contact avec ces substances peut causer des irritations de peau et d'œil et même de causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive.

De nombreuses études ont démontrées qu' colorant peut causer le cancer chez les rats et les souris.

Chapitre III : Adsorption

III.1: Notion d'adsorption

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent s'accumuler naturellement à la surface d'un matériau, soit en une couche mono moléculaire (monocouche) soit en couches multiples. Donc, l'adsorption (ou la sorption) est un phénomène d'interface dans lequel les molécules d'une phase liquide ou gazeuse se fixent à la surface d'un solide. Autrement dit, c'est un processus de transfert de matière d'une phase vers une autre. La substance adsorbée est appelée adsorbat et le solide qui adsorbe est appelé adsorbant. Les forces d'attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant sont d'origine intermoléculaire, de nature et d'intensité variées.

L'adsorbant est caractérisé par une grande surface permettant un contact meilleur avec les particules minérales ou organiques (adsorbats) susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures. De nombreuses études ont démontrées que la surface spécifique (surfaces par unité de masse) de certain adsorbant peut être supérieur à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Ils existent plusieurs adsorbants utilisés pour la fixation des colorants tel que: le charbon actif, les zéolithes, les argiles anioniques (HDL) et cationiques, etc.

III.2: Interface adsorbant/adsorbat

L'adsorption est un phénomène d'interface dans lequel des forces d'attraction sont mis en jeu entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Les forces établies dépendent de la structure spatiale de l'adsorbat et la structure de l'adsorbant. Les diverses configurations possibles à l'interface adsorbant /adsorbat sont représentées dans la figure (III.1).

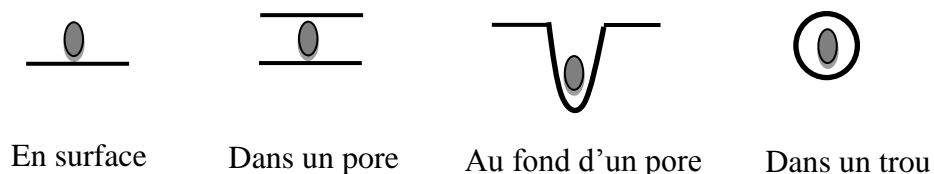


Figure III.1 Configuration possible à l'interface adsorbant/adsorbat.

III.3:Description du mécanisme d'adsorption

La figure (III.2) représente les quatre principales étapes qui se produisent lors du phénomène d'adsorption.

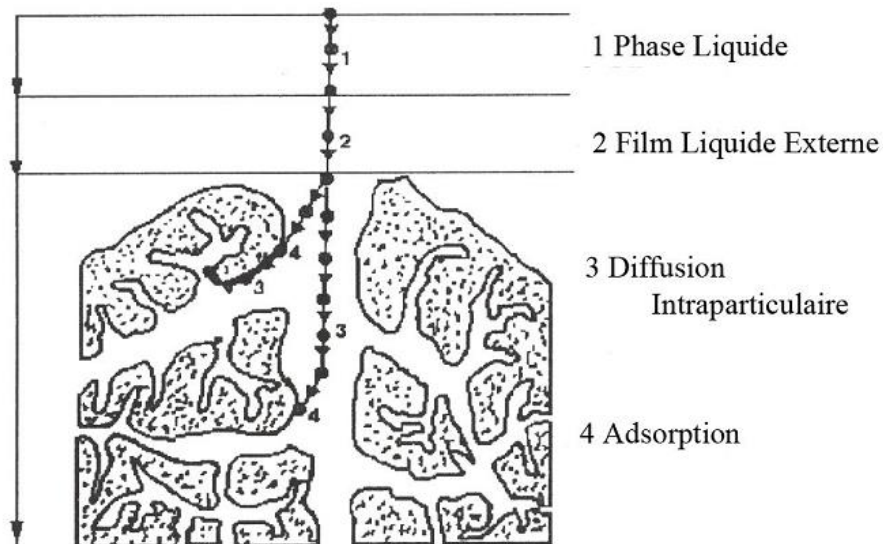


Figure III.2 Les étapes d'adsorption d'un soluté sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1)- Diffusion de l'adsorbat 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 graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

III.4: Type d'adsorption

Selon l'importance des énergies relatives aux liaisons mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

➤ *Physisorption*

L'adsorption physique ou physisorption est un processus qui se produit aux basses températures et caractérisé par des énergies relativement peu importantes, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 30 KJ/mole. L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée sont des liaisons de type Van Der Waal et d'hydrogènes. L'adsorption physique se caractérise également par une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage où baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.

➤ *Chimisorption*

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption chimique (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. La chaleur de la chimisorption est importante, généralement comprise entre 80 et 800 KJ/mol.

III.5 Facteurs influençant l'adsorption

Différents paramètres peuvent influencer le phénomène d'adsorption ce qui rendent l'étude de leur optimisation plus compliquée et plus difficile. Nous pouvons citer:

- La surface spécifique du solide.
- La taille, la structure spatiale et de la concentration des substances à adsorber.
- Les paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d'agitation et du pH.

III.6 Isotherme d'adsorption

La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse. La

courbe d'une isotherme représente la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide (Q_e [mg/g]) à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$Q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad \text{Eq III.1}$$

Avec :

C_i : concentration initiale du soluté (mg/l)

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

m : masse du solide (g)

V : le volume de la solution (l)

Un nombre conséquent d'auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique, que l'on nomme isotherme. Les formules mathématiques les plus utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption sont le modèle de Langmuir et de Freundlich.

III.6.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle décrit la formation d'une monocouche de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un nombre fini et identique des sites d'adsorption. Il suppose aussi que l'énergie d'adsorption est uniforme sur la surface du support. En se basant sur ces hypothèses, la formule de Langmuir est exprimée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \text{EqIII.2}$$

Avec :

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

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

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.

b : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. (l/mg ou dm^3/g).

L'isotherme de Langmuir permet de déterminer la capacité maximale de sorption d'une surface donnée pour une espèce donnée. La valeur de Q_{max} peut être déduite à partir de l'expression linéarisée de ce modèle qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \times C_e + \frac{1}{Q_{max}b} \quad \text{EqIII.3}$$

En portant C_e/Q_e en fonction de C_e on obtient une droite linéaire de pente $1/Q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{max} b$.

Certains auteurs définissent le rapport R_L comme une grandeur sans unité indiquant si la valeur de R_L varie entre zéro et un ($0 < R_L < 1$) l'adsorption est favorable, si la valeur de R_L est supérieur à un ($R_L > 1$) l'adsorption est défavorable, si R_L égale à zéro ($R_L = 0$) l'adsorption est irréversible et si $R_L = 1$ on dit que la nature de processus d'adsorption est linéaire. La formule de R_L est la suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i} \quad \text{Eq III.4}$$

III.6.2 Modèle de Freundlich

C'est une équation semi empirique largement utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad \text{Eq III.5}$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich estime approximativement la capacité d'adsorption.

n : Intensité d'adsorption.

L'équation linéaire du modèle de Freundlich peut être exprimée par la formule logarithmique suivante :

$$\text{Ln}Q_e = \frac{1}{n}\text{Ln}C_e + \text{Ln}K_F \quad \text{Eq III.6}$$

Le tracé de la droite $\text{Ln}Q_e$ en fonction de $\text{Ln}C_e$ permet de déterminer les valeurs des constantes K_F et n de Freundlich.

III.7 Modèles cinétiques

La cinétique représente l'étude de la vitesse d'adsorption du soluté à la surface de l'adsorbant. Elle consiste à suivre la variation de la concentration résiduelle du soluté dans la solution en fonction du temps. D'une manière générale, la cinétique d'adsorption peut s'exprimer par deux modèles : cinétique du pseudo-premier ordre et la cinétique du pseudo-second ordre.

III.7.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est toujours exprimé par l'équation de Lagergren de la forme:

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad \text{Eq III.7}$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t=0, Q_t=0$) et ($t=t, Q=Q_t$), on obtient l'équation linéaire suivante :

$$\text{Ln}(Q_e - Q_t) = \text{Ln}Q_e - k_1 t \quad \text{Eq III.8}$$

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 ou h).

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

Le tracé de $\text{Ln}(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t est représenté par une droite linéaire dont sa pente égale à $-k_1$ et son ordonné à l'origine $\text{Ln}Q_e$, nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre Q_e .

III.7.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Il peut être exprimé par la formule ci-après:

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq III.9}$$

Après intégration, on peut obtenir plusieurs formes linéaires parmi lesquelles :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} \times t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad \text{Eq III.10}$$

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \times \frac{1}{t} \quad \text{Eq III.11}$$

$$\frac{Q_t}{t} = k_2 Q_e^2 - k_2 Q_e \times Q_t \quad \text{Eq III.12}$$

Où :

Q_e et 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 ou h).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre ($g/mg^{-1}min^{-1}$ ou $g/mg^{-1}h^{-1}$).

Le tracé de l'une de ces formes linéaires, nous permet de déduire les valeurs de k_2 et de Q_e .

III.8: Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques peuvent être calculés après une étude expérimentale qui concerne l'influence de la température sur le processus de sorption. La variation de l'enthalpie libre (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et entropie (ΔS°) peuvent être estimés en utilisant l'équation ci-après :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{Eq III.13}$$

Cette formule, contient trois inconnus, doit être associée avec deux autres équations permettant le calcul des paramètres thermodynamiques.

La première relation est obtenue par intégration de l'équation de Van'tHoff:

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_d \quad \text{Eq III.14}$$

En substituant ΔG° de cette dernière formule par l'équation précédente, on obtient :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Eq III.15}$$

Où :

R : est la constante des gaz parfaits (j/mole .K)

T : la température absolue en Kelvin (K)

K_d : est le coefficient de distribution.

L'équation de Van'tHoff introduit un nouveau paramètre appelé coefficient de distribution (K_d). Ce coefficient de distribution (en cm^3/g) caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant et il est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la concentration de soluté restante en solution. La seconde équation permet de calculer le coefficient de distribution à partir des résultats expérimentaux par l'expression suivante:

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad \text{Eq III.16}$$

Avec :

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)

Chapitre IV : Appareillage d'un spectrophotomètre

IV.1 : Définition

Le spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution à analyser. La longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut déterminer sa concentration.

IV.2: Les composants du spectrophotomètre

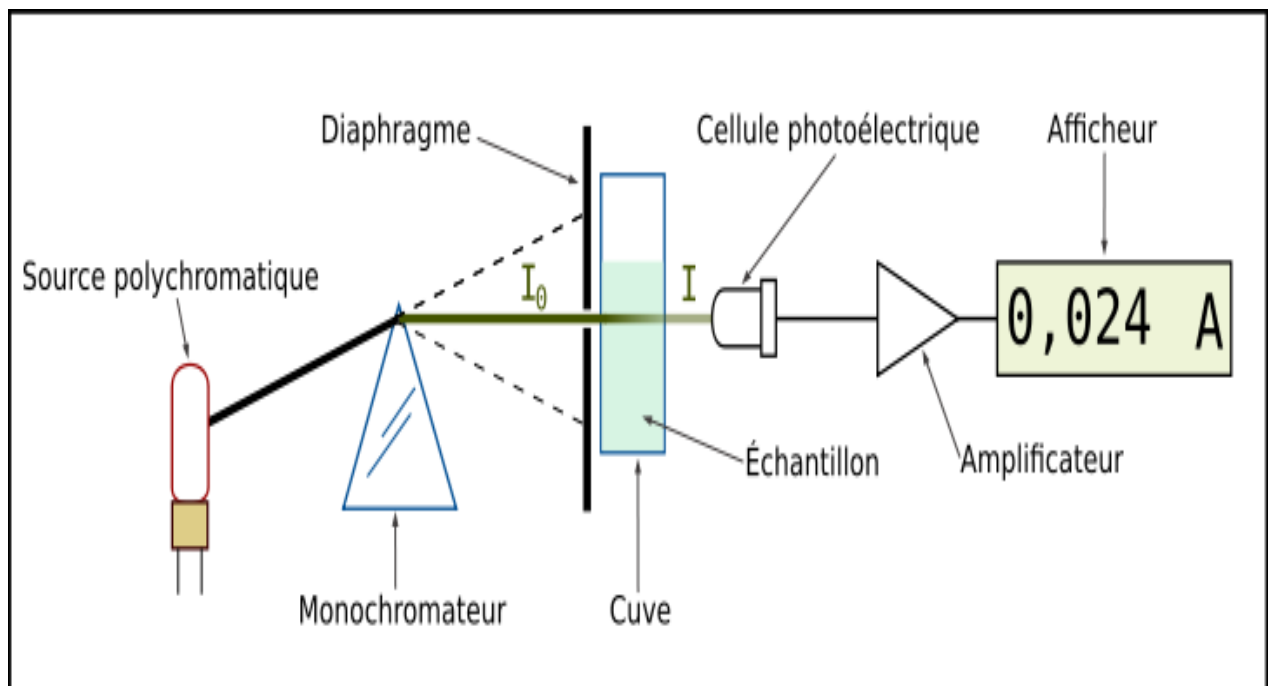
- Une source de lumière polychromatique (lampe) : elle émet un faisceau de lumière en direction du monochromateur.
- Un monochromateur (réseau + fente) :
 - le réseau (système dispersif) décompose la lumière et dévie les rayons suivant leur longueur d'onde (apparition des radiations colorées de la lumière).
 - La fente (système sélectif) permet d'isoler une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée. Cette radiation est dirigée vers la cuve contenant la solution à analyser.
- Une cuve (transparente aux radiations sélectionnées par le monochromateur) contenant la solution à étudier.
- Un photo-capteur (photoélectrique) : est un élément photosensible (en général une diode) qui transforme le signal lumineux en signal électrique .En effet, le flux lumineux transmis par la solution (d'intensité inférieur au faisceau incident car les molécules de la solution ayant absorbé une partie) est dirigé vers ce photo-capteur qui fournit au détecteur électronique un courant électrique proportionnel à la quantité de photons du flux lumineux.
- Un amplificateur : Il traite le signal électrique pour calculer l'absorbance qui est proportionnelle à l'intensité du courant et donc liée (par la loi de Beer-Lambert) à la concentration de la solution.



Figure IV.1:Photo d'un spectrophotomètre **OPTIZEN**

IV.3 : Principe de fonctionnement

Une source de lumière blanche traverse un monochromateur qui sélectionne une radiation de longueur d'onde λ . Le faisceau de lumière monochromatique traverse alors une solution colorée. Un photo-capteur converti l'intensité lumineuse transmise en un signal électrique. Enfin un analyseur traite le signal électrique et affiche la valeur de l'absorbance (Figure IV.1).



FigureIV.2:Principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.

Sur un spectrophotomètre double faisceau, un second faisceau indique à la première traverse une cuve contenant le solvant sans l'espèce colorée. Un second photo-capteur relié à l'analyseur mesure l'absorbance de la cuve et du solvant. L'absorbance affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance de l'ensemble (cuve, solvant, espèce colorée) moins l'absorbance de l'ensemble (cuve, solvant).

Sur un spectrophotomètre mono-faisceau, il faut faire le réglage du zéro ou réaliser « un blanc » Cela consiste à faire une mesure de l'absorbance de l'ensemble (cuve, solvant) sans l'espèce colorée puis régler le zéro d'absorbance sur la valeur correspondante.

IV.4: Loi de Beer-Lambert

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

Notons que l'absorbance augmente lorsque l'atténuation du faisceau augmente, c'est-à-dire lorsque la transmittance diminue. Une radiation monochromatique de longueur d'onde fixe traversant un échantillon d'épaisseur l , l'absorbance vérifie la **loi de Beer-Lambert**

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

Avec:

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration molaire du composé dosé.

I, I₀ : intensité du faisceau émergent et incident.

ξ : coefficient d'absorption molaire.

ℓ : épaisseur de la cuve.

Chapitre V : Elimination d'un colorant BBG par une hydrotalcite de synthèse

V.1 : Introduction

Plusieurs industries telles que celles du textile, papier, plastique, cuir et des aliments produisent des rejets liquides contenant des colorants organiques. L'utilisation de colorants dans l'industrie textile produit de grandes quantités d'effluents très marqués par ces colorants a des conséquences sérieuses sur la santé. Certains d'entre eux présentent une toxicité non négligeable et peuvent provoquer des problèmes de santé publique, puisque des déchets contenant des liquides colorés sont souvent réutilisés comme eaux d'irrigation par de nombreux agriculteurs. 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 [64]. Il est donc nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils ne se soient déversés dans la nature ou dans les réseaux d'assainissement.

Les colorants représentent un vrai problème quant à leur élimination des eaux résiduelles par les procédés classiques, en particulier biologiques. En effet, le traitement des eaux usées par des procédés a fait l'objet de nombreuses études. L'élimination des colorants à partir des effluents est d'une importance capitale pour la protection de l'environnement.

Durant cette décennie, les hydroxydes doubles lamellaires sont particulièrement connus pour leurs propriétés d'échange anionique et leur capacité à pouvoir insérer une grande variété d'anions. Leur application en tant qu'adsorbant pour éliminer sélectivement les polluants anioniques à partir des solutions aqueuses a suscité un intérêt considérable en recherche scientifique.

C'est dans ce contexte que nous avons examiné les possibilités de l'élimination d'un colorant Brilliant bleu G (BBG) en solution aqueuse par une matrice adsorbante préparée de type hydrotalcite à base de Zinc (Zn) et d'Aluminium (Al) et de son produit calciné. A cet effet, nous avons étudié l'effet de certains paramètres importants tels que : le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale en colorant, la température, les

isothermes de sorption afin de déterminer les conditions optimales de sorption de cette espèce anionique sur ces matériaux.

V.2 : Synthèse des matériaux

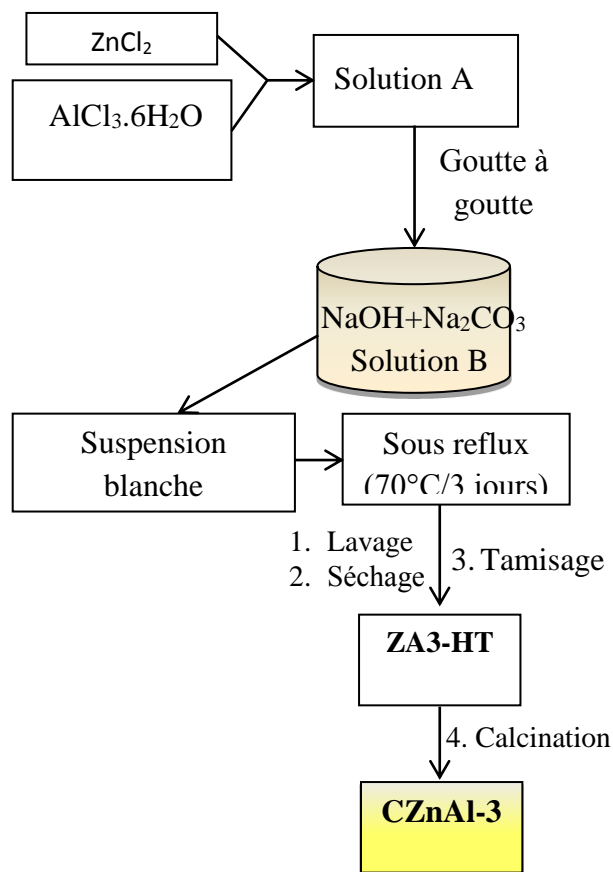
V.2.1 : Produits utilisés

Le chlorure d'aluminium hexahydraté (99%, Sigma-Aldrich, Allemagne). Le chlorure du zinc (98%, Paureac, Spain), l'hydroxyde de sodium NaOH (98 %, Redel-deHaen) et le carbonate de sodium Na₂CO₃ (Redel-deHaen).

V.2.2 : Synthèse de l'hydrotalcite (Zn/Al rapport =3) et son produit de calcination

L'hydroxyde double lamellaire à base du zinc et d'aluminium pour rapport molaire Zn/Al= 3 a été préparée par co-précipitation directe à pH constant qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents. Les différentes étapes de synthèses sont résumées dans la figure (V.1).

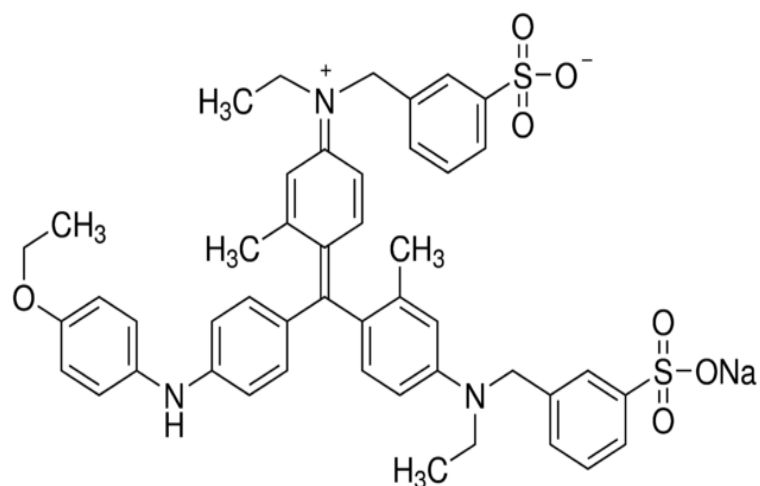
Les sels des ions Zn²⁺ et Al³⁺ sont mélangés avec des masses appropriés afin d'avoir le rapport molaire désiré et ils sont dissous dans 200 ml d'eau distillée (solution A). Une solution basique (solution B) de 150 ml a été préparée par dissolution de 31,8 g de carbonates de sodium et de 20 g d'hydroxyde de sodium. La solution A est additionnée goutte à goutte et sous forte agitation vigoureuse à la température ambiante dans un réacteur contenant la solution B. Le gel dense formé à une couleur blanche et le pH de cette suspension est maintenu à 7,5 par l'addition d'une solution de NaOH à 0,1 M durant 3 heures. La solution du gel est ensuite maintenue sous une agitation douce à 70 °C durant 3 jours sous reflux. Après la phase du mûrissement (cristallisation), la suspension est refroidie, puis filtrée et les précipités blancs formés sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les chlorures jusqu'à l'obtention d'un test négatif au nitrate d'argent AgNO₃. Enfin, le matériau est séché à l'étuve à une température d'environ 105°C pendant 24 heures, broyé et tamisé à 0,250 mm de diamètre et notés ZA3-HT. Une partie de ce matériaux a été calcinée à la température de 500°C, noté CZnAl3



FigureV.1 Organigramme de synthèse du matériau hydrotalcite et de son produit calciné.

V.3 : Elimination du colorant Brilliant Bleu G(BBG)

Le colorant utilisé dans cette étude est le Brilliant Bleu G (BBG) est un colorant anionique sous forme d'une poudre bleu foncé, soluble dans l'eau. Il appartient à la famille des colorants acides solubles dans l'eau. Sa structure chimique représente ci-dessous (FigureV.2) :



FigureV.2: Structure chimique de la molécule du colorant Brilliant Blue G

V.3.1: Propriétés physiques et chimiques du colorant BBG

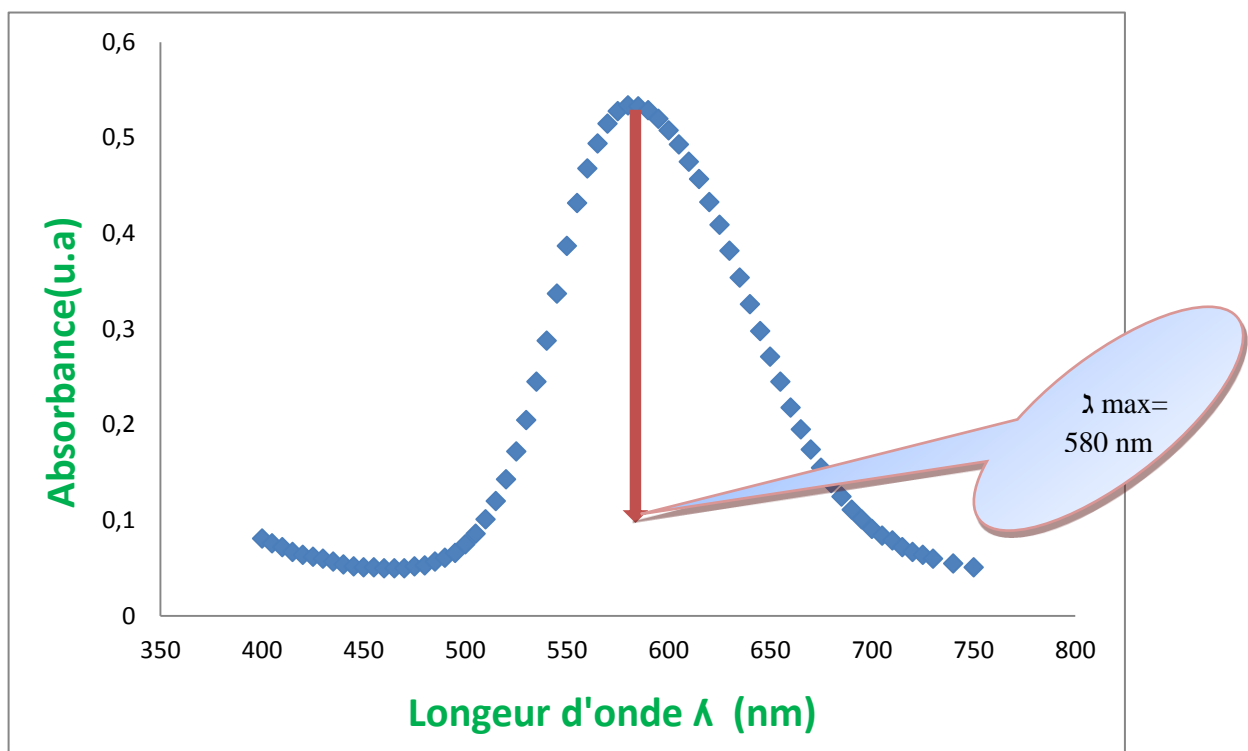
Nom du produit	Brilliant Blue G
Nom alternative	Bleu acide 90, Coomassie® Brilliant Blue G-250.
Formule brute	$C_{47}H_{48}N_3 NaO_7 S_2$
Numéro de CAS:	6104-58-1
Masse molaire (g/mol)	854,02
Odeur	Inodore
Absorbance (λ_{max}) nm	580nm
Couleur	Bleu foncé
Solubilité dans l'eau	Légèrement soluble dans l'eau (50mg/ml à 25 °C)
Solubilité dans le méthanol ou dans l'éthanol	Mieux se dissout d'abord dans le méthanol ou l'éthanol que dans l'eau.
Contenu de teinture (Min.)	80%
Stockage	Température ambiante (2 ans)
Nom chimique	N- [4 - [[4 - [(4-éthoxyphényl) amino] phényl] [4- [éthyl [(3-sulfophényl) méthyl] amino] -2-méthylphényl] méthylène] -3-

	méthyl-2,5-cyclohexadien-1-ylidène]-N-éthyl-3-sulfobenzeneméthaniminium, sel intérieur, sel de sodium
--	---

TableauV.1 : Propriétés physiques et chimiques du colorant BBG

V.4 : Etablissement de la courbe de balayage

Nous avons effectué un balayage de longueurs d'ondes (400-750 nm) de solution de colorant BBG à 30 mg/l. Le spectre obtenu a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type OPTIZEN, muni d'une cuve de 1cm de trajectoire optique, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond à une bande caractéristique très intense à 580 nm dans le domaine du visible.



FigureV.3 : Courbe de balayage du colorant BBG ($\lambda_{\max}=580$ nm)

A cette valeur λ_{\max} , nous avons établi la courbe d'étalonnage en colorant, ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration compris entre 0 et 40 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 Lambert-Beer avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$.

Dans une série de fioles jaugées à 50 ml, on introduit 5 à 40 mg/l de solution étalon

mère de colorant Brilliant Blue G (BBG) 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 580 nm. Les résultats sont reportés dans le tableau V.2, est représentés sur la figure V.4 :

Tableau V.2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage.

Absorbance (u.a)	0	0,065	0,14	0,215	0,281	0,342	0,414	0,56
Concentration (mg/l)	0	5	10	15	20	25	30	40

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

$C = 71,827 \times \text{Abs}$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9995$

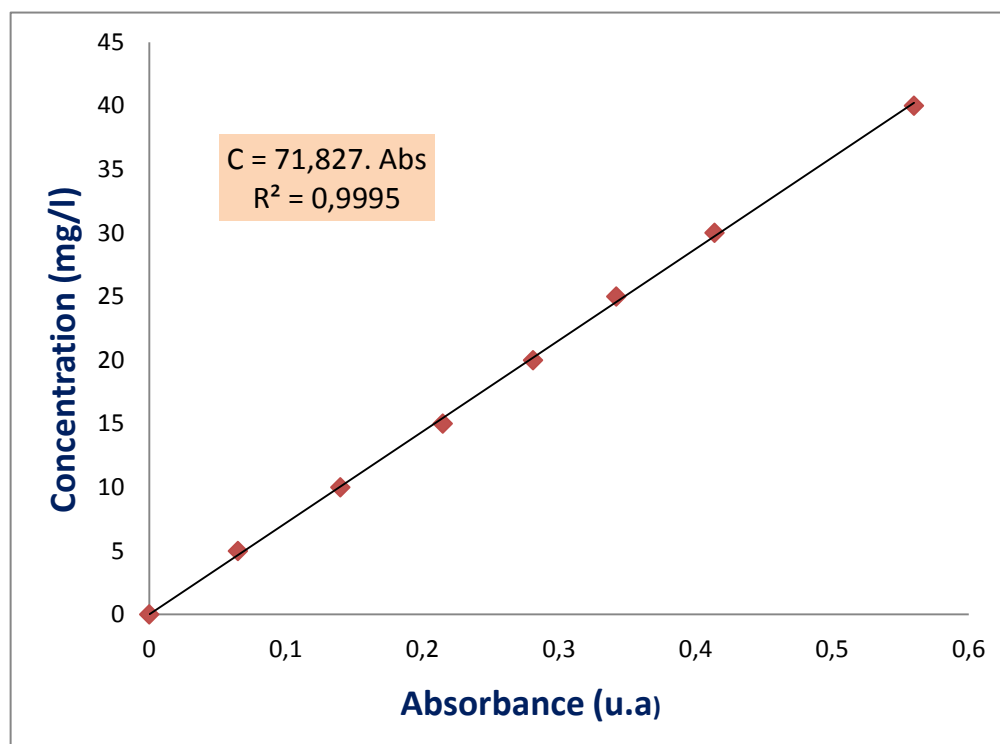


Figure V.4 : Courbe d'étalonnage du colorant Brilliant Blue G

V.5 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Brilliant Blue (BBG) par ZnAlC500

L'effet du pH a été étudié dans la gamme des valeurs de 4 à 10 sur des suspensions de 25 mg de solide dans 50 ml d'une solution de BBG de concentration de 200 mg/l. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 4 heures. Le solide est séparé par centrifugation et les concentrations en colorant dans le surnageant sont mesurées par un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 580 nm (figure V.5) :

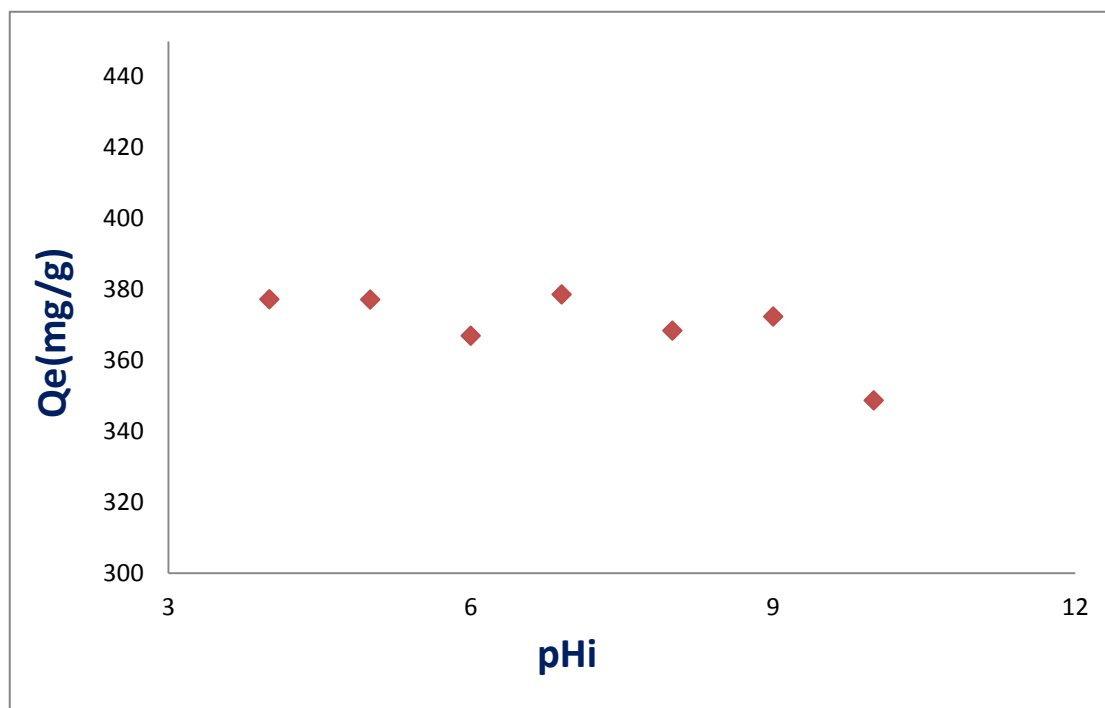


Figure V.5 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant sur ZnAlC500

Résultats et discussions:

Les résultats des quantités adsorbées par unité de masse du solide Q_e (mg/g) du colorant Brilliant Blue G par le matériau ZnAlC500 sont étudiés en fonction du pH initial des solutions et sont présentés sur la figure V.5. L'examen de la figure V.5 permet de constater que dans le domaine de pH de 4 à 10, les quantités adsorbées Q_e (mg/g) ne sont pas constantes ce qui prouve que le pH de la solution influe sur l'élimination. Les valeurs maximales des capacités de sorption Q_e du colorant Brilliant Blue G sont atteintes à un pH naturel qui est de l'ordre 6,9.

V.6 : Etude cinétique de l'élimination du colorant Brilliant bleu G par ZnAlC500 :

La détermination du temps de contact optimal d'élimination du colorant Brilliant bleu G sur le matériau ZnAlC500 a été réalisé par une procédure simple « Batch method » sur une série de suspensions de 25 mg de ZnAlC500 dans 50 ml d'une solution de colorant BBG de concentration 200 mg/l à pH = 6,9 (naturel). Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 10 à 300 minutes à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation (4000 tours/min pendant 10 min) et la concentration résiduelle en BBG est déterminé par spectrophotomètre à la longueur d'onde 580 nm.

La quantité du colorant fixée a été exprimée en milligramme de(BBG) par gramme de solide notée Q_t (mg/g) ou Q_e à l'instant t (min) sont calculées par la formules suivante :

$$Q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad \text{Eq1}$$

Avec :

C_i : concentration initiale du soluté (mg/l)

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

m : masse de l'adsorbant (mg)

V : le volume de la solution (ml)

Tableau V.3 : Valeurs de Q_t (mg/g) de colorant (BBG) par ZnAlC500 en fonction du temps

de contact :

Q_t (mg/g)	160,09	377,87	380,75	384,19	386,49	387,93	390,08	393,96	395,1
T (min)	10	20	30	60	90	120	180	240	300

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.6

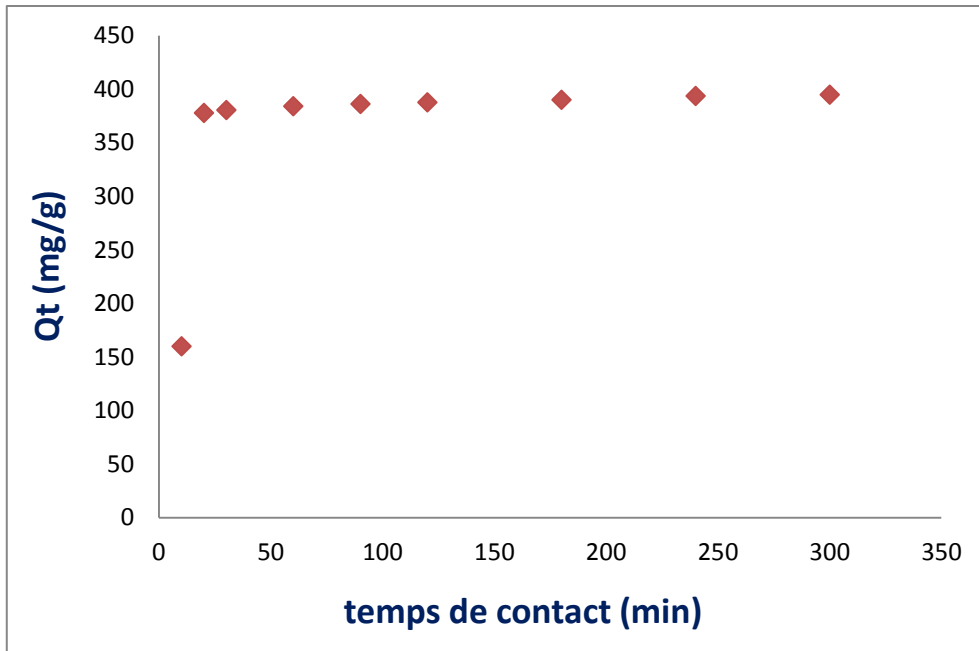


Figure V.6 : Influence du temps de contact sur Q_t de colorant BBG

Résultats et discussion :

L'allure de la courbe de la figure V.6, montre que les valeurs des quantités éliminées Q_t de colorant BBG par ZnAlC500 sont constantes après 2 heures de temps de contact.

Pour la suite de notre travail et pour plus de sécurité nous avons choisi une durée de contact de 3 heures matériau-solution de colorant, suffisant pour l'établissement de l'équilibre (Figure V.6).

V.6.1 : Détermination de l'ordre de la réaction d'élimination

L'adsorption ou d'élimination des polluants inorganiques ou organiques sur les solides a souvent été décrit par l'équation de Lagergren, du pseudo premier ordre (Eq2) ou du pseudo second ordre (Eq3).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Eq2}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} \times t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad \text{Eq3}$$

Où :

Q_e et 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 ou h*).

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

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre ($\text{g/mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ou $\text{g/mg}^{-1}\text{h}^{-1}$).

Ces équations sont appliquées aux résultats expérimentaux qui sont reportés dans la figure V.7 et figure V.8.

Résultats et discussion :

Le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t donnera une droite linéaire de pente $-K_1$ et d'ordonnée à l'origine $\ln Q_e$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e . Ces paramètres cinétiques sont déterminés pour la sorption de colorant (BBG) à une concentration initiale 200 mg/l sur ZnAlC500. Les résultats sont reportés sur la figure V.7.

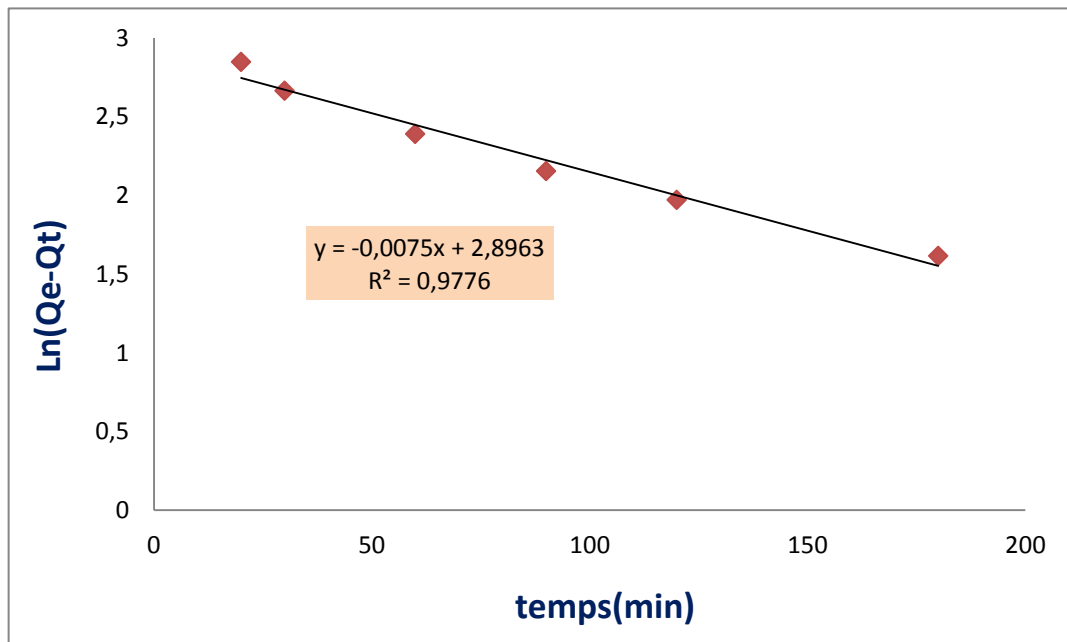


Figure V.7 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'élimination du colorant BBG par ZnAlC500

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t , représenté sur la figure V.8 donnera une droite linéaire de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_2 \cdot Q_e^2$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e .

Les résultats reportés dans le tableau V4.

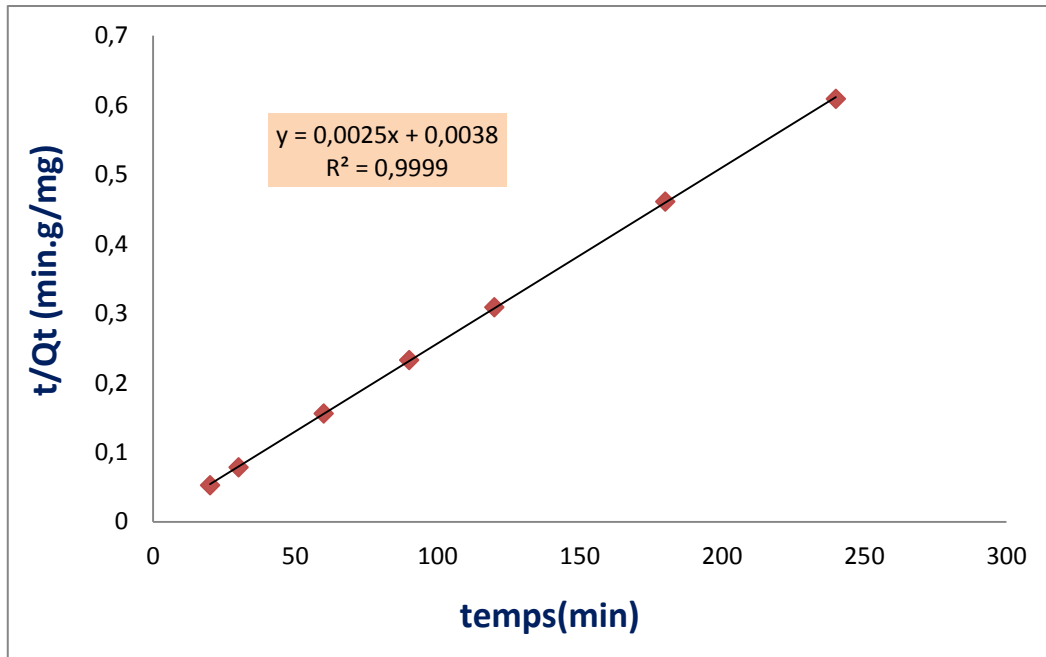


Figure V.8 : Modèle cinétique du pseudo second ordre d'élimination du colorant BBG par ZnAlC500

Tableau V.4 : Valeurs des paramètres cinétiques d'ordre 1 et 2 de l'élimination du colorant Brilliant bleu G par ZnAlC500

Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2			
Q _{e(cal)} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _{e(cal)} (mg/g)	Q _e (exp) (mg/g)	K ₂ .10 ² (g/mg/min)	R ²
18,107	0,0075	0,9776	400	395,115	0,1644	0,9999

Résultats et discussion :

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre ($Q_{e(cal)} = 18,107$ mg/g et $Q_{e(exp)} = 395,115$ mg/g) (voir tableau V.4) ayant des larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas adaptable pour décrire le processus de sorption.

Les résultats obtenus montrent une variation linéaire de $1/Q_t$ en fonction de t , Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo second ordre. La quantité adsorbée à

l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche à celle calculée par le modèle cinétique du pseudo second ordre ($Q_{e(cal)} = 400 \text{ mg/g}$ et $Q_{e(exp)} = 395,115 \text{ mg/g}$). Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentale et calculée. La différence entre les valeurs expérimentales et calculées de la capacité de sorption à l'équilibre est inférieure à 1,2%. Le modèle cinétique du pseudo second ordre dont la valeur du coefficient de détermination R^2 est plus élevé que 0,99 qui sont très proche de l'unité

En comparant les coefficients de détermination des deux modèles cinétiques (premier et second ordre), il apparaît après analyse de ces résultats que l'élimination du colorant Brilliant bleu G par ZnAlC500 est mieux décrite par le modèle du pseudo second ordre avec un temps de contact optimum de 3 heures. Pour une concentration initiale des colorants C_i de 200 mg/l et un rapport solide sur solution de 0,5 g/l.

V.7 : Isotherme d'adsorption du colorant Brilliant bleu G par ZnAlC500 et ZnAlCO₃

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant la suspension de 25 mg de solide ZnAlC500 dans 50 ml de solution à teneurs croissantes de 200 à 380 mg/l, et 25 mg de solide ZnAlCO₃ dans 50 ml de solution de colorant BBG de concentrations de 160 à 250 mg/l, le pH des solutions de colorant est le pH naturel 6.9. puis agitées pendant 3 heures pour les 2 solides à la température ambiante, puis centrifugées.

Les concentrations en colorant BBG à l'équilibre sont mesurées par un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 580 nm, les résultats sont rapportés dans la figure V.9.

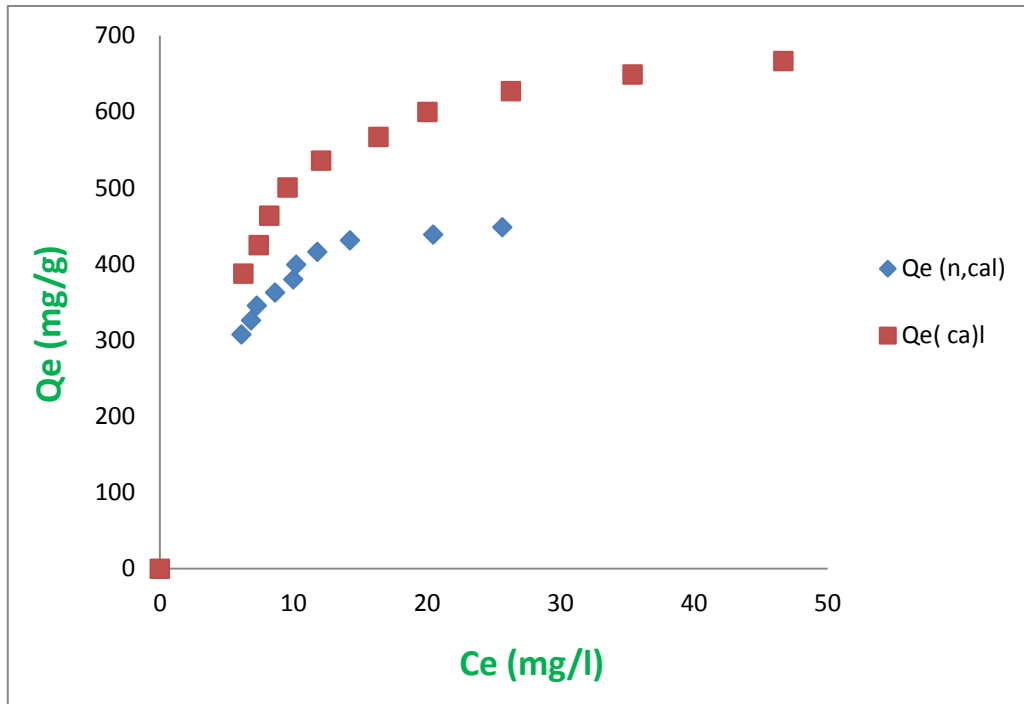


Figure V.9 : Isothermes d'adsorption du colorant Brilliant bleu G par ZnAlC500 et ZnAlCO₃.

Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes d'adsorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Freundlich (Eq4) et Langmuir (Eq5) :

$$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad \text{Eq4}$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \times C_e + \frac{1}{Q_{max}b} \quad \text{Eq5}$$

Les tracés des courbes $C_e/Q_e=f(C_e)$ (figure V.10) et $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ (figure V.11) permettent de calculer les paramètres de Langmuir et de Freundlich respectivement.

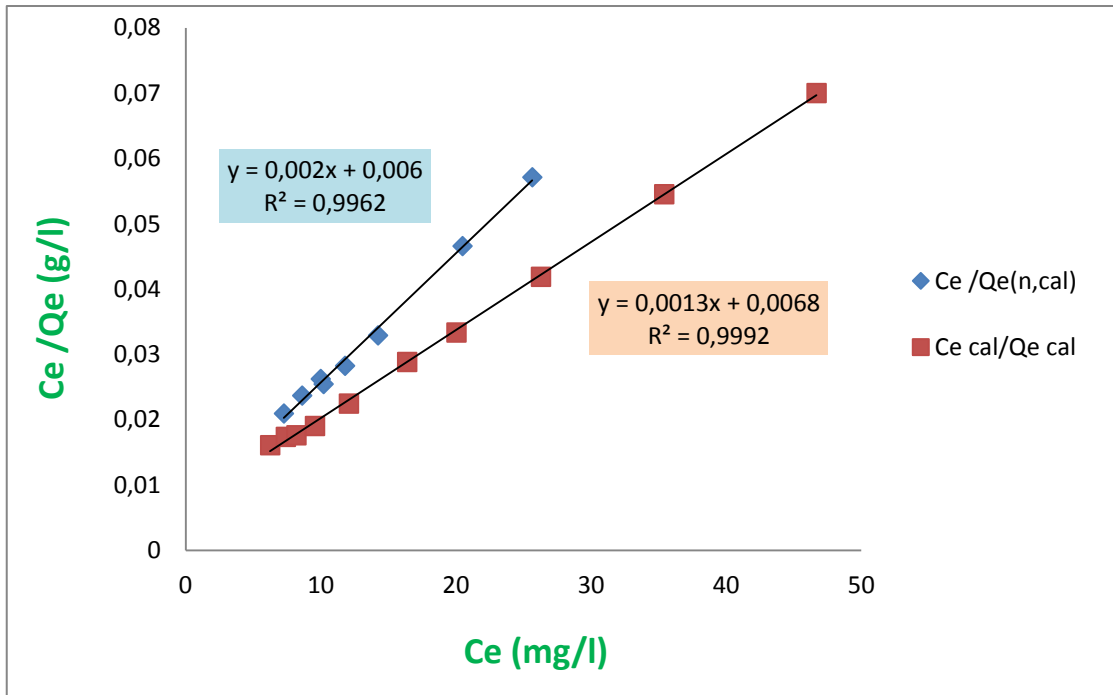


Figure V.10 : Isotherme d'adsorption du colorant BBG par ZnAlC500 et ZnAlCO₃ selon le modèle de Langmuir.

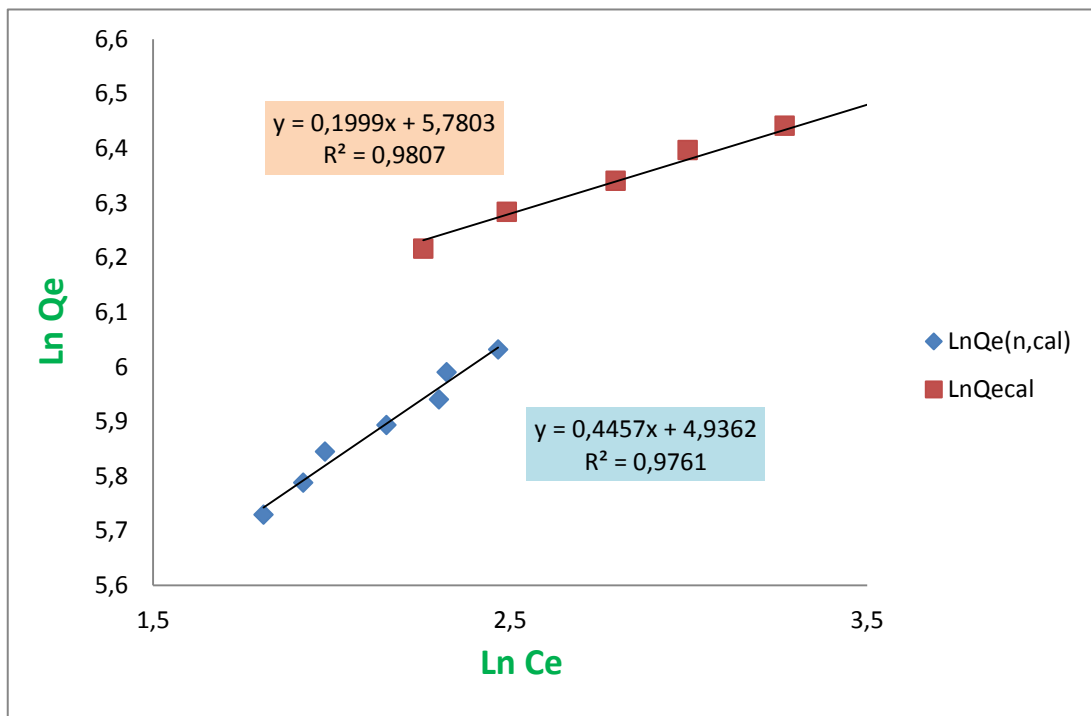


Figure V.11 : Isotherme d'adsorption du colorant BBG par ZnAlC500 et ZnAlCO₃ selon le modèle de Freundlich.

Tableau V.5 : Paramètres des isothermes de sorption du colorant BBG par ZnAlC500 et ZnAlCO₃ selon les modèles de Langmuir et Freundlich :

Matériau	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q _{max} (mg/g)	b (L/mg)	R ²	K _f	n	R ²
ZnAlC500	769,2307	0,191	0,9992	323,8563	5,0025	0,9807
ZnAlCO₃	500	0,333	0,9962	139,2401	2,2436	0,9761

Résultats et discussion :

Les observations faites à partir de figure V10. révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir avec les valeurs du coefficient de détermination R²=0,9992 et 0,9962, avec ZnAlC500 et ZnAlCO₃ respectivement sont plus élevées que ceux du modèle de Freundlich R²=0,9807 et 0,9761 avec ZnAlC500 et ZnAlCO₃ respectivement (figure V.11).

Les paramètres calculés de Freundlich et de Langmuir sont reportés dans le tableau V.5. Les valeurs de la capacité maximale Q_{max} de sorption sont plus élevées pour ZnAlC500 (769,23mg/g) que pour ZnAlCO₃ (500mg/g). Ces résultats suggèrent que ZnAlC500 peut être employé pour éliminer les colorants anioniques des concentrations relativement élevées, tandis que ZnAlCO₃ peut seulement être employé pour éliminer les colorants anioniques de faibles concentrations.

V.8: Effet de la température sur l'élimination du colorant Brilliant bleu G par ZnAlC500

Nous avons étudié l'influence de trois températures 25,35 et 45 °C sur l'élimination de colorant Brilliant bleu G par ZnAlC500. Des flacons contenant 25 mg de solide ZnAlC500 en

suspensions de 50 ml de solution de colorant de concentration 250 mg/l à pH naturel. Ces suspensions sont placées dans un bain marée réglé à la température désirée, sont agitées sous agitation constante pendant 3 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations en colorant dans le surnageant, sont déterminées par spectrophotomètre à la longueur d'onde $\lambda=580$ nm.

Les résultats obtenus sont reportés dans la figure V.12 et le tableau V.6 ci-dessous. Les résultats obtenus à différentes températures 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°) en employant les équations suivantes :

$$K_d = C_i - C_e / C_e \times V/m \quad \text{Eq4}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \log (K_d) \quad \text{Eq5}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq6}$$

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad \text{Eq7}$$

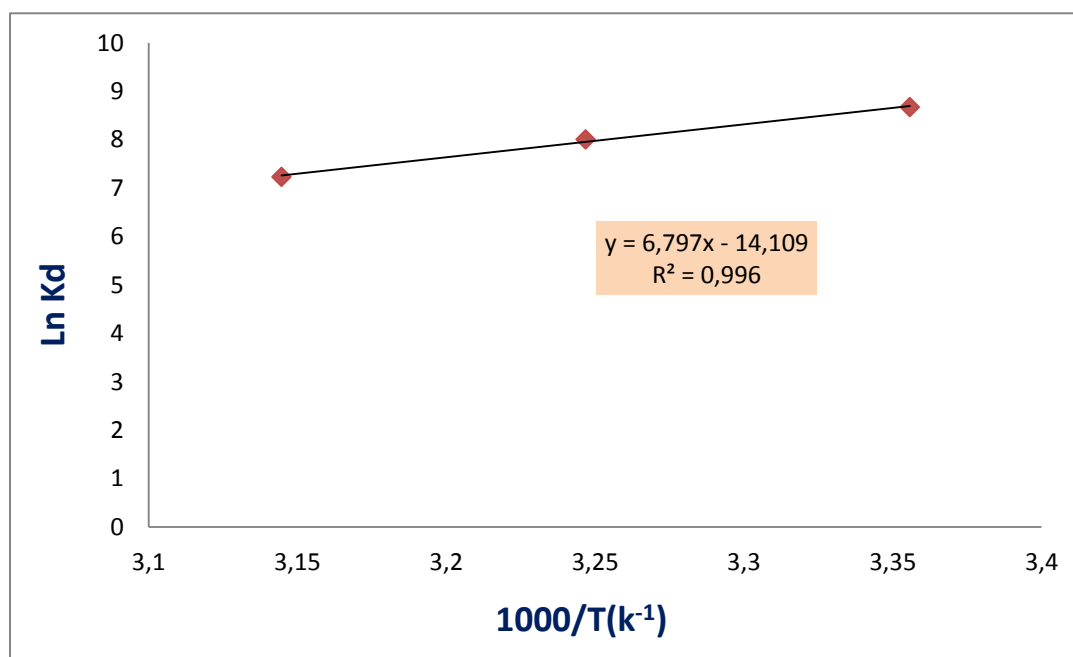


Figure V.12 : Effet de la température sur l'élimination du colorant Brilliant bleu G par

ZnAIC500

Tableau V.6 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'élimination du colorant BBG par ZnAlC500

Matériau	ΔS° (Jmol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH° (K.Jmol ⁻¹)	ΔG° (K.Jmol ⁻¹)		
			298K	308K	318K
ZnAlC500	-0,1173	-56,5102	-21,5541	-20,3811	-19,2081

Résultats et discussion :

Le graphe Ln K_d en fonction de 1000/T (voir la figure V.12) présente une droite linéaire pour l'élimination du colorant Brilliant Blue G (BBG) par ZnAlC500, permettant 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.

Les paramètres thermodynamiques calculés à partir des résultats obtenus lors de l'étude ont montré que la variation de l'enthalpie ΔH du système est négative. On peut dire d'abord que ce processus de sorption est exothermique.

La valeur de l'enthalpie est ($\Delta H^\circ < 50$ KJ/mole) indique que le phénomène d'adsorption est de type physisorption [65].

La valeur de ΔG° étant négative indique que le processus d'élimination est spontané. L'entropie ΔS^0 peut être employée pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide- solution pendant le phénomène de sorption.

Conclusion Générale

Au cours de notre travail, nous avons établi une recherche bibliographique qui nous a permis de mettre en évidence les nombreuses possibilités de préparation des hydrotalcites et de nombreuses solutions à l'élimination des polluants organiques en solutions aqueuses.

L'objectif de ce travail consiste à exploiter une nouvelle matrice adsorbante à base d'argile anionique synthétique (hydroxyde double lamellaire HDL) dans l'élimination des colorants textiles tels que Brilliant bleu G qui est un polluant organique appartenant à la famille des colorants acides.

Dans cette perspective nous avons synthétisé un matériau, à base d'argile anionique de type hydrotalcite à base de Zn et d'aluminium "Zn-Al" qui a été préparé par une méthode de Coprécipitation de solution de sels métalliques divalents $ZnCl_2$ et trivalents $Al(NO_3)_3$, en milieu alcalin ($Na_2CO_3 + NaOH$) selon un rapport molaire Zn/Al égal à 3 et à un pH constant et son produit de calcination noté ZnAlC500.

A travers cette étude intéressante des argiles anioniques, on a constaté que du point de vue synthétique, ce matériau lamellaire est facile à préparer au laboratoire et peut être appliqué à l'élimination d'un colorant anionique BBG en solution aqueuse.

Afin d'optimiser les performances de l'élimination de colorant Brilliant bleu G sur ce matériau synthétisé. Les divers paramètres (le temps de contact, l'effet de pH, la concentration initiale des colorants et la température) d'influences variables sont étudiés. Les résultats de cette élimination ont montré que :

L'effet du pH des solutions du colorant (BBG) a une influence sensible sur la capacité de sorption par ce matériau ZnAlC500. Les quantités du colorant éliminées par unité de masse de solide ne sont pas constantes ce qui prouve que le pH de la solution de colorant n'a qu'une faible influence sur les interactions colorant-matériau et l'élimination est favorisée par un pH naturel (pH= 6,9).

L'étude cinétique nous a permis de déduire un temps de contact optimum de 3 heures. Elle suit une expression de vitesse de sorption du pseudo second ordre selon la comparaison entre la valeur $Q_{e(cal)} = 400 \text{ mg/g}$ et $Q_{e(exp)} = 395.115 \text{ mg/g}$.

Les isothermes d'adsorption sur le matériau ZnAlC500 montrent tout d'abord que l'élimination du colorant BBG obéit au modèle de Langmuir que celui de Freundlich avec des valeurs des coefficients de détermination supérieures à 0,99 pour le modèle de Langmuir.

L'effet de la température sur l'adsorption de colorant Brilliant bleu G par le matériau a montré que le processus est exothermique ($\Delta H < 0$).

Les valeurs de l'énergie de Gibbs (ΔG) sont négatives, indiquent que les processus d'élimination de ce colorant par le matériau synthétisé sont spontanés.

L'entropie ΔS^0 peut être employée pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide-solution pendant le phénomène de sorption.

D'après les résultats obtenus de cette étude nous pouvons conclure que le matériau synthétisé ZnAl-C500 peut être un bon candidat dans les processus de l'élimination des colorants anioniques à des fins environnementales et de purification.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Manasse, Rocce eritree e di adendella collezione isssel, Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb. 24(1915) 92.
- [2] J. H. Thomassin, J. C. Touray, Mixed-valence hydroxides as bioorganic host minerals, Bull. Minéral 105 (1982) 312-319.
- [3] W. Feitknecht, The formation of double hydroxide between bivalent and trivalent metals, Helv. Chim. Acta, 25 (1942) 555-569.
- [4] R. Allmann, The crystal structure of pyroaurite, Acta Cryst. 24 (1968) 972-977.
- [5] H. F. W. Taylor, Segregation and cation-ordering in sjogrenite and pyroaurite, Miner Mag. 37 (1969) 338-342.
- [6] F. Canavi, F. Trifiro, A. Vaccari, Hudrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, Catal. Today 11 (1991) 173-301.
- [7] E. Géraud, élaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires Macroporeuses, Thèse de Doctorat (2006), Université Blaise Pascal, France.
- [8] H. F. W. Taylor, Crystal structures of some double hydroxide minerals, Mineral. Mag. 39 (1973) 377-389.
- [9] M. C. Van Oosterwyck-Gastuche, G. Brown, M. M. Mortland, Mixed magnesium-aluminum hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialyzed systems, Clay Minerals 7 (1967) 177-92.
- [10] G. Brown, M. C. Van Oosterwyck-Gastuche, Mixed magnesium-aluminum hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds, Clay Minerals 7 (1967) 193-201.
- [11] R. Allmann, Double layer structures with brucitelike ions $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$, Chimia 24 (1970) 99-108.

- [12] R. Allmann, Nachtrag zu den Strukturen des Pyroaurits und Sjögrenits, N. Jb. Miner. Mh. 12 (1969) 552–558.
- [13] W. T. Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), Solid State Ionics 22 (1986) 135–141.
- [14] R. Allmann, H. H. Lohse, Die Kristallstruktur des Sjögrenits und ein Umwandlungsprodukt des Koenenits (= Chlor-Manasseits), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 6 (1966) 161–181.
- [15] L. Ingram, H. F. W. Taylor, The crystal structures of Sjögrenite and pyroaurite, Mineral. Mag. 36 (1969) 465–479.
- [16] J. Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick, Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces, Geochimica et Cosmochimica Acta, 68 (2004) 3351–3365.
- [17] Y. Cudennec, A. Riou, Y. Gehraut, A. Lecerf, Synthesis and crystal structures of Cd(OH)Cl and Cu(OH)Cl and relationship to brucite type, J. Solid State Chem. 151 (2000) 308–312.
- [18] A. Vaccari, Clays and catalysis: a promising future, Appl. Clay Sci. 14 (1999) 161–198.
- [19] W. Wang, Z. Xu, Z. Guo, C. Jiang, W. Chu, Layered double hydroxide and related catalysts for hydrogen production and a biorefinery, Chinese J. Catalysis 36 (2015) 139–147.
- [20] Z.-M. Ni, S.-J. Xia, L.-G. Wang, F.-F. Xing, G.-X. Pan, Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies, J. Coll. Interface Sci. 316 (2007) 284–291.
- [21] S.-J. Xia, Z.-M. Ni, Q. Xu, B.-X. Hu, J. Hu, Layered double hydroxides as supports for intercalation and sustained release of antihypertensive drugs, J. Solid State Chem. 181 (2008) 2610–2619.
- [22] A. Mendiboure, R. Schöllhorn, Formation and anion exchange reaction of layered transition metal hydroxides $[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}(\text{H}_2\text{O})_x$ (M=Fe, Co), Revue de Chimie. Minérale 23 (1986) 819–827.

- [23] F. Kooli, V. Rives, M. A. Ulibarri, Preparation and study of decavanadate- pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 1. Sample containing nickel-aluminium prepared by anionic exchange and reconstruction, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5114-5121.
- [24] F. Kooli, V. Rives, M. A. Ulibarri, Preparation and study of decavanadate- pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 2. Sample containing magnesium-chromium and nickel-chromium, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 5122-5128.
- [25] 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, *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 217-226.
- [26] M. Kaneyoshi, W. Jones, Formation of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 805-811.
- [27] K. Chibwe, W. Jones, Synthesis of polyoxometalate pillared layered double hydroxides via calcined precursors, *Chem. Mater.* 1 (1989) 489-490.
- [28] A. De Roy, Forano, K. El Malki, J. P. Besse, Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In "Synthesis of microporous materials", (M. L Ocelli, H. E Robson ,Eds). Van Nostrand Reinhold, New-York, 1992) 108-169.
- [29] C. Vaysse, Caractérisation structurale d'hydrotalcite doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, Thèse de Doctorat (2001), Ecole Doctorale des Sciences Chimiques Université Bordeaux I, France.
- [30] R. M. Taylor, The Rapid Formation of Crystalline Double Hydroxy Salts and Other Compounds by Controlled Hydrolysis, *Clay Miner.* 19 (1984) 591-603.
- [31] R. Segni, Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite $[Ca_2M(OH)_6]^+ [X^{n/1/n}. xH_2O]^-$ avec $M = Al, Fe$ et Sc et $X = SO_4, CrO_4, V_2O_7$ et SiO_3 , Thèse de Doctorat (2005), Université de Blaise Pascal, France.

- [32] E. D. Dimotakis, T. J. Pinnavaia, New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2393–2394.
- [33] K. Chibwe, W. Jones, Synthesis of polyoxometalate-pillared layered double hydroxides via calcined precursors, *Chem. Mater.* 1 (1989) 489–490.
- [34] J. Carpentier, J. F. Lemonier, S. Siffert, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukais, Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene, *Appl. Catal. A. Gen.* 234 (2002) 91-101.
- [35] J. H. Choy, J. S. Jung, J. M. Oh, M. Park, J. Jeong, Y. K. Kang, O. J. Han, Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives, *Biomaterials* 25 (2004) 3059 - 3064.
- [36] V. Rives, M. A. Ulibarri, Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, *Coordin. Chem. Rev.* 181 (1999) 61-120.
- [37] J. Inacio, C. Taviot-Gueho, C. Forano, J. P. Besse, Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 255-264.
- [38] D. Tichit, M. NaciriBennani, F. Figuras, R. Tessier, J. Kervennal, Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type, *Appl. Clay Sci.* 13 (1998) 401-415.
- [39] M. Naciri Bennani, D. Tichit, D. Tichit, F. Figuras, S. Abouarnadasse, synthèse et caractérisation d'hydrotalcite Mg-Al. Application à l'aldolisation de l'acétone, *Journal de Chimie Physique*, 96 (1999) 498-509.
- [40] R. Spinicci, A. Ulibarri, Characterization of the catalytic activity of a thermally activated hydrotalcite-like compound in propylene oligomerization, *Materials Chem. Phys.* 26 (1990) 1-12.
- [41] D. E. Laycock, R. J. Collacott, D. Alan Skelton, M. F. Tchir, Stereospecific polymerization of propylene oxide on thermally activated synthetic hydrotalcite, *J. Catal.* 130 (1991) 354-358.

- [42] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, The polymerization of β -Propiolactone by calcined synthetic hydrotalcite, *Bull Chem Soc. Jpn* 52 (1979) 2449–2450.
- [43] Steven P. Newman and William Jones, Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guest, *New J. Chem.* 22 (1998) 105-115.
- [44] S. Miyata, Industrial use of hydrotalcite-like compounds, *Kagaku GilutsushiMol* 15 (1977) 32–37.
- [45] A. C. Playle, S. R. Gunning, A. F. Llewellyn, In vitro antacid and antipeps in activity of hydrotalcite, *PharmaceuticaActaHelvetiae* 49 (1974) 298–302.
- [46] A. Faour, Relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), Thèse de Doctorat (2012), Université Blaise Pascal, France.
- [47] W.T. Reichle, Anionic clay minerals, *CHEMTECH* 16 (1986) 58–63.
- [48] 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.
- [49] H. B. Hsueh, C. Y. Chen, Preparation and properties of LDHs/polyimide nanocomposites, *Polymer* 44 (4) (2003) 1151-1161.
- [50] H. B. Hsueh, C. Y. Chen, Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites, *Polymer* 44 (18) (2003) 5275-5283.
- [51] A. De Roy, J. P. Besse, P. Bondot, Structural approach and conductivity of lamellar hydroxides $Zn_2Cr(OH)_6X \cdot nH_2O$ (X = anion) by XANES, EXAFS and X-ray diffraction, *Mat. Res. Bull.*, 20 (1985) 1091-1098.
- [52] P. Beaudot, M. E. de Roy, J.P. Besse, Intercalation of Platinum Complex in LDH Compounds, *J. Sol. Stat. Chem.* 161 (2001) 332-340.

- [53] A. De Roy, J. P. Besse, Conductivité ionique des composés de type hydrotalcite, *solidstateionics* 35 (1989) 35-43.
- [54] K. Itaya, H.C. Chang, I. Uchida, Anion-exchange hydrotalcite-like-clay-modified electrodes, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 624-626
- [55] C. Mousty, O. Kaftan, V. Prevot, C. Forano, Alkaline phosphatase biosensors based on layered double hydroxides matrices: Role of LDH composition, *Sens. Actuat. B.* 133 (2008) 442–448.
- [56] M. J. Kang, K. S. Chun, S. W. Rhee, Y. Do, Comparison of sorption of I^- and TcO_4^- on Mg/Al layered double hydroxides, *Radiochimica Acta.* 85 (1999) 57-63.
- [57] Y. You, G. F. Vance, Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 20 (2001) 13-25.
- [58] T. Toraiishi, S. Nagasaki, S. Tanaka, Adsorption behaviour of IO_3^- by CO_3^{2-} and NO_3^- hydrotalcite, *Appl. Clay Sci.* 22 (2002) 17-23.
- [59] S. Miyata, T. Hirose, Adsorption of N_2 , O_2 , CO_2 , and H_2 on hydrotalcite-like system: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, *Clays and Clay Minerals* 26 (1978) 441-447.
- [60] H. Roussel, Ordre cationique dans les hydroxydes doubles lamellaires et étude de la formation de la phase [Zn-Cr-Cl], Thèse de Doctorat(1999), Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand), France.
- [61] H. Nozet, Textiles chimiques et fibres modernes, Edition Eyrolles, Paris, (1976).
- [62] E. Zawlotzki. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralogie des colorants synthétiques, Thèse de doctorat en Chimie, U université de Marne-La-Vallée, France (2004).
- [63] Allinger et al, Chimieorganique , Edition McGranw Hill. (1979).
- [64] W.T. Tsai, C.Y. Chang, M.C. Lin, S.F. Chien, H.F. Sun, M.F. Hsieh, Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste $ZnCl_2$ activation, *Chemosphere* 45 (2001) 51–58.

[65] Joaquim Pedro Silva, Sonia Sousa, José Rodrigues, Helena Antunes , John J Porter, Isolina Gonçalves, Suzana Ferreira-Dias, Adsorption of acid orange 7 dye aqueous solutions by spent brewery grains, *Separation and Purification Technology* 40 (2004) 309-315.