

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les généralités des HDL.	
I.1 : Introduction	2
I.2 : Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaire.....	2
I.2.1 : Les argiles cationiques.....	2
I.2.2 : Les argiles anioniques.....	3
I.3 : Historique de la découverte des HDL.....	3
I.4 : Description structurale.....	3
I.5 : Méthode de préparation.....	4
I.5.1 : Coprécipitation.....	4
I.5.1.1 : Coprécipitation à faible sursaturation.....	5
I.5.1.2 : Coprécipitation à forte sursaturation.....	5
I.5.2 : Echange anionique.....	5
I.5.3 : Reconstruction.....	6
I.6 : Applications des HDL.....	6
Chapitre II : Généralités sur les colorants	
II.1 : Introduction	7
II.2 : Définition.....	8
II.3 : Nature du colorant.....	8
II.4 : Classification des colorants.....	9
II.4.1 : Classification technologique.....	9
II.4.2 : Classification technique.....	9
II.4.2.1 : Colorants naturels.....	9
II.4.2.2 : Colorants synthétiques.....	10

II.4.3 : Classification chimique.....	10
II.4.3.1 : Colorants anthraquinonique.....	10
II.4.3.2 : Colorants indigoïdes.....	10
II.4.3.3 : Colorants xanthines.....	11
II.4.3.4 : Les phtalocyanines.....	11
II.4.3.5 : Les colorants nitrés et nitrosés.....	11
II.4.4 : Classification tinctoriale.....	11
II.4.4.1 : Les colorants acides ou anioniques.....	11
II.4.4.2 : Les colorants basiques ou cationique.....	12
II.4.4.3 : Les colorants de cuve.....	12
II.4.4.4 : Les colorants directs.....	12
II.4.4.5 : Les colorants à mordants.....	13
II.4.4.6 : Les colorants réactifs.....	13
II.4.4.7 : Les colorants développés ou azoïque insoluble.....	13
II.4.4.8 : Les colorants dispersés.....	13
II.5 : Utilisations des colorants.....	14
II.6 : Toxicités des colorants.....	14
II.7 : Elimination des colorants.....	14
II.7.1 : Traitements physico-chimiques.....	14
II.7.2 : Traitement biologique.....	15
II.7.3 : Adsorption.....	15
Chapitre III : Bases théorique sur l'étude de la sorption	
III.1 : Notion d'adsorption	16
III.1.1 : Description théorique de l'interface solide- solution.....	17
III.1.2 : Aspects quantitatif de la sorption.....	17
III.2 : Différents types d'adsorption.....	17
III.2.1 : Adsorption chimique.....	17

III.2.2 : Adsorption physique.....	18
III.3 : Modèles d'adsorption	18
III.3.1 : Modèles de Langmuir.....	19
III.3.2 : Modèles de Freundlich	21
III.3.3 : Coefficients de distribution.....	22
III.4 : Etude des paramètres thermodynamique.....	23
III.5 : Modèles cinétique.....	23
III.5.1 : Modèles du pseudo premier ordre.....	24
III.5.2 : Modèles du pseudo deuxième ordre.....	24
Chapitre IV : Appareillage d'un spectrophotomètre	
IV.1 : Définition.....	26
IV.2 : Les composants du spectrophotomètre.....	26
IV.3 : Principe de fonctionnement.....	26
IV.3.1 : Préréglage d'un spectrophotomètre mono faisceau.....	27
IV.4 : Loi de Beer Lambert.....	28
Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Acide green 25(AG.25) par ZnAl C500 et ZnAlCO₃.	
V.1 : Introduction.....	29
V.2 : Synthèse des matériaux: ZnAlCO ₃ et ZnAlCO ₃ calciné	29
V.3 : Elimination de l'acide green 25.....	29
V.3.1 : Définition	29
V.3.2 : Propriétés physiques et chimiques du colorants acide green 25.....	30
V.4 : Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	30
V.5 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant par ZnAl C500.....	31
Résultats et discussions.....	32
V.6 : Etude cinétique de l'élimination du colorant par ZnAl C500.....	32
Résultats et discussions.....	33

V.6.1 : Détermination de l'ordre de la réaction d'élimination.....	34
Résultats et discussions.....	36
V.7 : Isotherme d'adsorption du colorant par ZnAl C500 et ZnAlCO ₃	36
Résultats et discussions.....	38
V.8 : Effet de la température sur l'élimination de colorant par ZnAlC500.....	39
Résultats et discussions.....	40
V.9 : Régénération et réutilisation du matériau ZnAlC500.....	40

INTRODUCTION GENERALE

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. Des quantités initiales importantes des colorants utilisés dans des nombreux secteurs industriels finissent dans les eaux des rejets. Ces colorants sont toxiques et faiblement biodégradables en raison de la présence dans leurs molécules de noyaux aromatiques, causent de sérieux problèmes à l'environnement, et pourraient causer une destruction ou une inhibition de leur propriété catalytique des micro-organismes. La pollution des eaux due aux décharges des effluents colorés par l'industrie du textile est l'une des majors responsabilités environnementales dans notre époque. Cette pollution empêche la pénétration de la lumière, réduit la photosynthèse des plantes aquatiques et affecte ainsi leur croissance.

Notre étude est consacrée à l'évaluation de l'aptitude d'une nouvelle matrice adsorbante de type hydrotalcite carbonaté à base de zinc (Zn) et d'aluminium (Al) et son produit calciné pour l'élimination d'un colorant anionique acide green 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 et la température. Les isothermes d'adsorption ont été étudiées afin de déterminer les conditions optimales de l'élimination de ces colorants sur ce matériau. Et afin d'utiliser cette matrice comme sorbant recyclable dans le traitement des eaux polluées.

Notre travail est subdivisé en cinq parties :

- La première partie (chapitre I), présente un aperçu bibliographique sur les généralités des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), la structure, les différentes méthodes de synthèse et leur domaine d'applications
- La deuxième partie (chapitre II) est consacrée aux généralités sur les colorants
- La troisième partie (chapitre III) s'intéresse à l'étude d'adsorption
- La quatrième partie (chapitre IV) s'intéresse à l'appareillage de spectrophotomètres
- La cinquième partie (chapitre V) est consacrée à l'adsorption d'un colorant acide green.
- En final une conclusion générale résumant l'essentiel du travail.

I.1 : Introduction :

Au vue de développement technologique prodigieux et l'impact énergétique actuel, l'industrie chimique connaît un grand essor .L'importance est donnée donc essentiellement à la connaissance de la chimie des matériaux lamellaires.

Les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années, ils comptent parmi les produits les plus réponsus dans l'industrie chimique grâce à la succession et l'empilement de feuillet. Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à ces matériaux du fait des différents domaines d'application où ils présentent des propriétés d'échange d'ions d'adsorption et catalytiques qui sont dues essentiellement à leur structure. Les matériaux sont disponibles naturellement sous forme de minerais et aussi sous forme de matériaux synthétiques.

Parmi les matériaux lamellaires se sont les hydroxydes doubles lamellaires notés HDL ou LDH, on fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, en leurs propriétés d'échanges anioniques. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques fortes au sein des feuillets hydroxylés, faible pour la cohésion des feuillets entre eux .Cette caractéristiques permet d'insérer une grande variété d'espèces anioniques organiques, inorganiques. Ces espèces sont insérés entre les feuillets donnent lieux à des nouvelles structures cristallines. Des chercheurs en cours soutiennent l'importance de ces matériaux et ses diverses utilisations.

L'objet principal de notre travail étant la synthèse de nouveaux matériaux de type hydrocalcite ou hydroxydes doubles lamellaire à base de zinc (Zn) et aluminium (Al).

I-2: Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires(HDL) :

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

Les matériaux argileux sont parmi les matériaux les plus réponsus dans la nature. Il existe deux types d'argiles, les argiles sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés on distingue deux grands types d'argiles.

I.2.1 : Les argiles cationiques : sont des minéraux très abondants dans la nature, ils sont constituées de combinaisons de feuillets octaédriques et tétraédriques .la charge

de ces feuillets peut être modulés par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques et tétraédriques).

I.2.2 : Les argiles anioniques : sont conférés aux minéraux présentant des anions dans les sites inter foliaires. Ces substances qui ne sont pas des aluminosilicates comme la plus part des minéraux argileux sont classés dans la catégorie des argiles en raison de leur structure phylliteus.

I.3 : Historique de la découverte des hydroxydes doubles lamellaires :

La découverte des HDL date du milieu de XIXe siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [1]

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

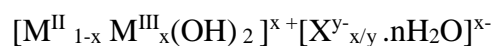
Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métallique M(II) et M(III) [3,4]. La structure a été décrite comme des couches successives des hydroxydes de magnésium et d'hydroxyde d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différentes groupes de chercheurs [5,6].

I.4 : Description structurale :

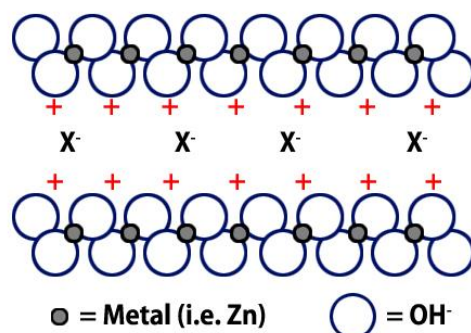
Les HDL sont des composés lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire.

La structure des HDL dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, elle est basée sur des unités octaédrique $M(OH)_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $M(OH)_2$. Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupement OH^- disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation M^{II} .

L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Les feuillets hydroxylés des HDL présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents; les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$. La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contrebalancée par l'intercalation des espèces anionique et molécules d'eau comme le montre la figure 1, où la formule générale du produit est:



- M^{II} et M^{III} représentent les cations di et trivalents du feuillet
- X^y représente l'anion interfoliaire de valence y .
- x est le taux de métal trivalent.



I.5 : Méthodes de préparations :

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 à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique la cristallinités, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement sur la figure I-2

I.5.1 : Coprécipitation :

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

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

I.5.1.1 : Coprécipitation à faible sursaturation :

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 contenant 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.

Un classement des affinités des anions pour les phases HDL et établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion [7].

I.5.1.2 : Coprécipitation à forte concentration :

Cette méthode consiste à l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler, elle permet de 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'hydroxydes simples.

I.5.2 : 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.

La réaction d'échange anionique 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 [8].

Quelques facteurs pour que l'échange soit avantageux :

- **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'élargir l'espace interfoliaire et par conséquent de faciliter les échanges [9, 10].
- **Le pH du milieu** : dans le cas où une base est initialement intercalée dans la phase précurseur, une diminution des interactions entre l'anion et la matrice hôte, et ainsi favorise l'insertion d'un autre anion.

I.5.3 : 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 hydroxydes mixtes.

La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de construire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [11, 12].

I.6: Applications des Hydroxydes doubles lamellaires :

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

Les argiles anioniques synthétiques après décomposition, trouvent plusieurs applications industrielles, et probablement d'autres encore dans le future, dans des domaines encore inexplorés.

II.1 : Introduction :

Actuellement les colorants employés pour la teinture des textiles sont presque exclusivement des produits chimiques provenant de la synthèse industrielle du goudron et du pétrole.

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture, la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc.... Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde du manganèse, l'hématite de l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenue la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin breveté son invention et il a installé une chaîne de production qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [13].

Un colorant doit posséder outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultante 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 certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes.

II.2: Définition :

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support, la coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique.

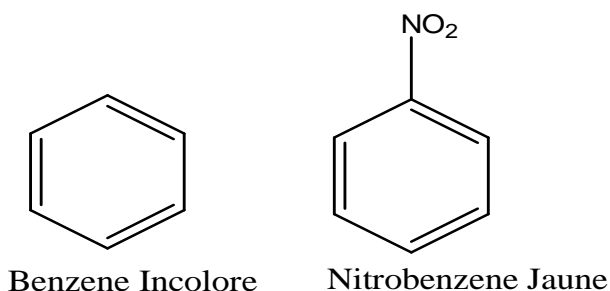
Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, campêche) ou même animales (cochenille).

A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille.

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 [14].

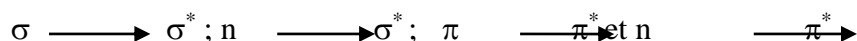
II.3 : Nature du colorant :

La molécule colorante est un chromogènes [15]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par fixation sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupe chromophores plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Par exemple la présence du groupement $-\text{NO}_2$ lié au noyau benzénique, lui donne une coloration jaune.



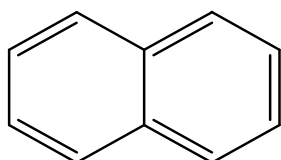
Une transition électronique s'effectue entre deux états énergétiques, le premier est dit fondamental, le second excité.

Il existe plusieurs types de transitions électroniques dans une molécule :

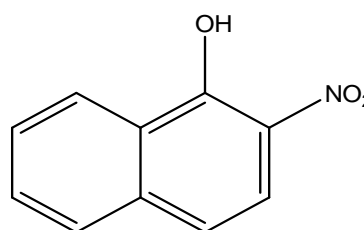


Chaque transition est caractérisée par une longueur d'onde maximale. D'autres groupements appelés auxochromes sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances dont le rôle est de déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et de rendre ainsi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

Comme exemple : $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NRH}$, $-\text{SH}$.



Naphtène (incolore)



Jaune martius

II.4 : Classification des colorants :

La structure chimique des colorants et leur méthode d'application (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.), permet de classées les colorants synthétiques

II.4.1 : Classification technologique :

Permette à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisations, ses propriétés (solubilités, affinités, nature de la fixation ...).

II.4.2 : Classification technique :

La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est les groupes acides sulfonique qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu, suivant leur synthèse on peut les classés selon deux catégorie :

II.4.2.1 : Colorants naturels :

Ils sont très répondus, surtout dans les plantes (bois, racines, grains, 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.4.2.2 : Colorants synthétiques :

Les propriétés des colorants synthétiques 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) [16].

Ils ont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs synthés assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [17].

II.4.3 : Classification chimique :

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore et peu se classés comme suit :

II.4.3.1 : Les colorants anthraquinoniques :

Leur formule générale dérivées de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

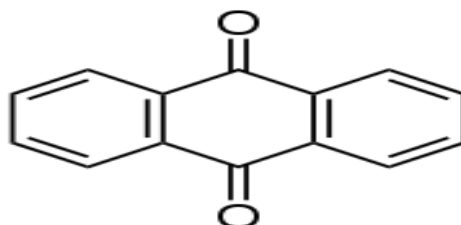


Figure II.1 : Structure de la molécule anthraquinone

II.4.3.2 : Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'indigo, les homologues sélénié soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes.

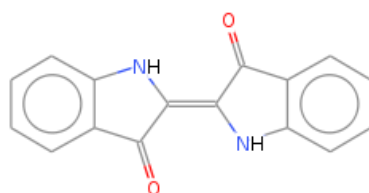


Figure II. 2 : Structure de l'indigo

II.4.3.3 : Les colorants xanthines:

Le composé le plus connu dans ces colorants est la fluorescéine qui peut être utilisé en tant que teinture, ou de traceur d'écoulement pour des rivières sous terrains.

II.4.3.4 : Les phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basé sur l'atome centrale de cuivre, les colorants de ce groupe sont obtenue par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc ...).

II.4.3.5 : Les colorants nitrés et nitrosés :

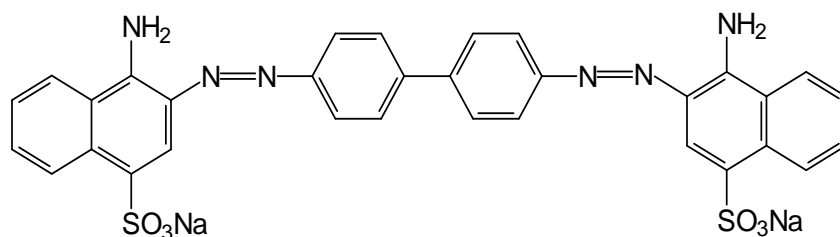
Leur structure moléculaire caractérisés par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés)

II.4.4 : Classification tinctoriale :

On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes :

II.4.4.1 : Les colorants acides ou anioniques :

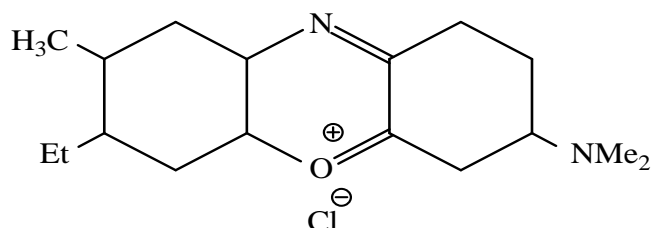
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide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



Colorant Rouge Congo.

II.4.4.2 : Les colorants basiques ou cationiques :

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres, en passant de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.



Formule développée du bleu de Capri.

II.4.4.3 : Les colorants de cuve :

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. Leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

II.4.4.4 : Les colorants directs :

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

II.4.4.5 : 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.

II.4.4.6 : Les colorants réactifs :

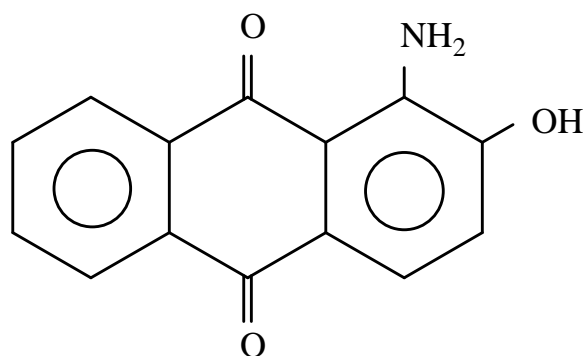
Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles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

II.4.4.7 : Les colorants développés ou azoïques insolubles :

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

II.4.4.8 : Les colorants dispersés :

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



Structure de 1-amino, 2-hydroxyantraquinone

II.5: Utilisation des colorants :

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés qui dans leur très grande majorité ont été soumises à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants y compris sous la forme de pigments sont les suivants :

- textiles : 60%
- papiers : 10%
- matière plastique et élastomères : 10%
- cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernant les produits alimentaires, le bois, la photographie, la peinture de bâtiment ...

II.6 : Toxicité des colorants :

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :

- action du vent (poussière en été)
- infiltration du colorant dans les nappes phréatiques
- la chaîne alimentaire (végétaux, animaux).

L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers.

Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité.

II.7: Elimination des colorants :

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires se base sur l'utilisation des méthodes de traitement suivant :

II.7.1 : Traitement physico-chimique:

Il comprend la neutralisation la coagulation la floculation aux sels métallique et la décantation suivant le type de colorant et la proportion de colorants insolubles utilisés la

couleur sera éliminée à raison de 50 à 90% l'inconvénient de ce type de traitement est la production de boues assez hydrophile et non valorisables.

II.7.2 : Traitement biologique :

Par l'action des boues activées ou la décoloration est faible, du fait que les colorants ne sont pas biodégradables.

La combinaison du traitement physico-chimique et traitement biologique permet dans la plupart des cas d'avoir un effluent décoloré à plus de 85%

II.7.3 : Adsorption :

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs. dans une certaine gamme de pH et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent.

De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post-traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

L'utilisation des terres décolorantes comme les argiles activées, les argiles modifiées et les argiles de synthèse dans la décoloration des solutions colorantes a fait l'objet de plusieurs articles. On utilise les argiles décolorantes types montmorillonites dans l'élimination des colorants types cationiques (les colorants basiques), alors que les argiles de synthèse en particulier les doubles hydroxydes lamellaires (LDH) sont employé dans l'élimination des colorants anioniques (généralement les colorants acides)

III.1 : Notion d'adsorption :

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'[absorption](#), est un phénomène de surface par lequel des [atomes](#) ou des [molécules](#) de [gaz](#) ou de [liquides](#) (**adsorbats**) se fixent sur une surface [solide](#) (**adsorbant**) selon divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de [Van der Waals](#) ou les interactions [dipolaires](#). . Autrement dit, c'est un processus de transfert de matière, d'une phase liquide, où gaz vers un solide. En général, l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz -liquide où liquide - solide, qui sont les plus répandus, elle est liée à la structure du solide à savoir sa porosité [18].

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. Les différents mécanismes conduisant à une sorption sont :

- L'échange d'ions.
- La complexation de surface.
- La précipitation de surface
- L'absorption (incorporation du soluté dans la matrice solide).
- La diffusion dans la phase solide.

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

Cette capacité d'adsorption dépendra :

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

III.1.1: Description théorique de l'interface solide –solution :

Dans le système biphasé constitué par une suspension de particules solides dans un milieu aqueux, l'interface est une zone dans laquelle s'effectuent des réactions chimiques particulières. Le comportement des réactifs dans la phase liquide au contact du solide et en solution est différent et les réactions se produisant à la surface du solide ne sont ni celles du solide massif ni celles de l'ion en solution. Les ions situés en surface du solide sont immobilisés et subissent des contraintes liées à la structure du solide [19].

III.1.2 : Aspect quantitatif de la sorption :

Le traitement quantitatif des réactions de sorption à l'interface solide -liquide est similaire à celui utilisé pour la spéciation en solution. La description mathématique est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ainsi que le coefficient de distribution sont les plus couramment utilisés.

III.2 : Différents types d'adsorption :

Selon l'importance des énergies mises en jeu, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés en deux catégories :

III.2.1 : Adsorption chimique :

L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Cette adsorption chimique se caractérise par une chaleur importante, généralement supérieure à 50 kJ/mole. La valeur de la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la "force d'adsorption" c'est à dire de la stabilité des liaisons qui se forment entre la surface du solide et les molécules adsorbées. L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire et, contrairement à l'adsorption physique. La méthode consiste à adsorber sur les atomes d'agent actif (solide) superficiels une molécule susceptible de donner lieu en surface à une réaction complète conduisant à la formation d'une monocouche chimisorbée [20].

III.2-2 Adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption est un processus dans lequel les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface de l'adsorbant (solide) sont les forces de physisorption qui sont de trois types [21 ; 22] :

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

L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire, non polaire- non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule. Cette adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible souvent inférieure à 20 Kcal/mol [19 ; 20 ; 21], soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 30 KJ/mole, une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage où baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.

III.3 : Modèles d'adsorption :

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échange sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ces sites est régulière ; et proportionnelle à la surface spécifique du matériel solide.

Cette utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux travaux de la littérature [23 ; 24 ; 25] dans des études se rapportant au phénomène, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimiques.

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.

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. 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.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/l) (Figure III-1) dans la solution et à la température constante.

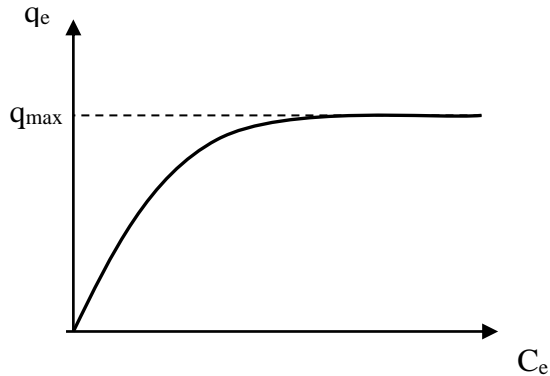


Figure III-1: Allure générale d'une isotherme d'adsorption

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e = (C_i - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{mg/g}) \quad \dots\dots\dots \text{Eq III-1}$$

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 : Modèle 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 :

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

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/g ou dm³/g).

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-2).

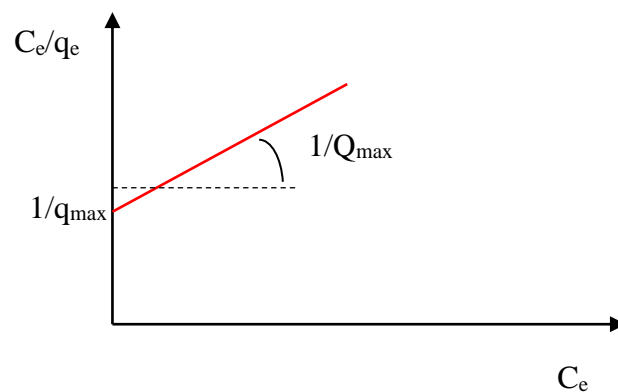


Figure III-2 : Linéarisation de résultats expérimentaux correspondant à l'isotherme de Langmuir

Le tracé de la courbe $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ permet de déterminer les valeurs de q_{\max} et b

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 : Modèle de Freundlich :

C'est un modèle semi- empirique traduisant une fixation de faibles quantités de soluté par l'adsorbant. La relation de Freundlich est souvent utilisée pour ajuster graphiquement des points expérimentaux lorsque la relation de Langmuir ne permet pas cet ajustement. Elle est le plus souvent formulée par :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots \text{Eq III-5}$$

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)

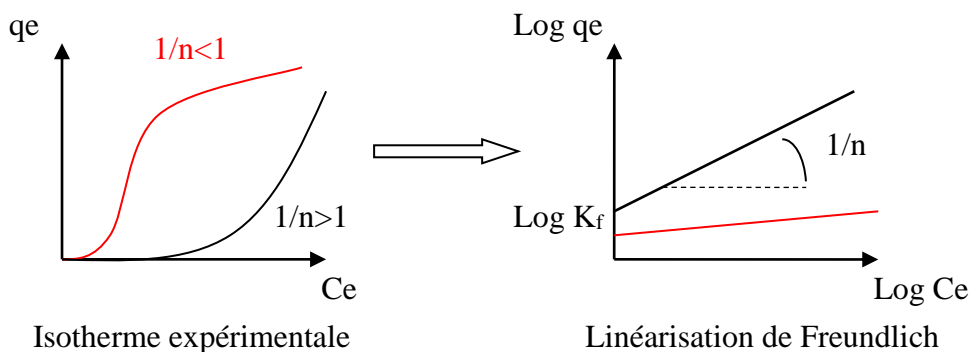
K_f et n : constantes de Freundlich dépendant de la température, k représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

$1/n$: est le paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de son linéarité de l'isotherme ; 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.

La linéarisation de l'équation (05) donnera :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \dots\dots\dots \text{Eq III- 6}$$

Le tracé de la courbe $\text{Log } q_e = f \text{Log } C_e$ permet de déterminer les valeurs des constantes k et n de Freundlich.



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

III.3.3 : Coefficient de distribution :

Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution.

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

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

C_i : concentration initiale de soluté (mg/l).

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

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

V : le volume de la solution (cm^3).

III.4 : 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 [26 ; 27].

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.

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

Nous permettons de déterminer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation

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

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

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

III.5 : Modèles cinétiques :

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés tel que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

III.5.1 : Modèle cinétique du pseudo- premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo- premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren de la forme [27] :

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \dots\dots\dots EqIII-10$$

Après intégration de l'équation (10) et l'application des conditions aux limites (t=0, q_t=0) et (t=t, q=q_t) on obtient l'équation (11)

$$\log (q_e - q_t) = \log q_t - k_1 t / 2.303 \dots\dots\dots EqIII-11$$

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).

k₁: constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min⁻¹).

Le tracé log (q_e - q_t) en fonction du temps t donne une droite linéaire de pente -k₁/2.303 et l'ordonné à l'origine log q_e, nous permet de déduire q_e.

III.5.2 : Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre :

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme [28 ; 29] :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t) \dots\dots\dots EqIII-12$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne l'équation (13)

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

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 heure.

K₂: constate de vitesse d'adsorption du pseudo deuxième ordre. (g/mg⁻¹min⁻¹)

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t donnera une droite de pente $\frac{1}{q_e}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 q_e}$.

Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation q_e

IV.1 : Définition :

Un spectrophotomètre mesure la lumière absorbée par une solution (échantillon) à une longueur d'onde donnée, ce qui permet d'en déduire la concentration.

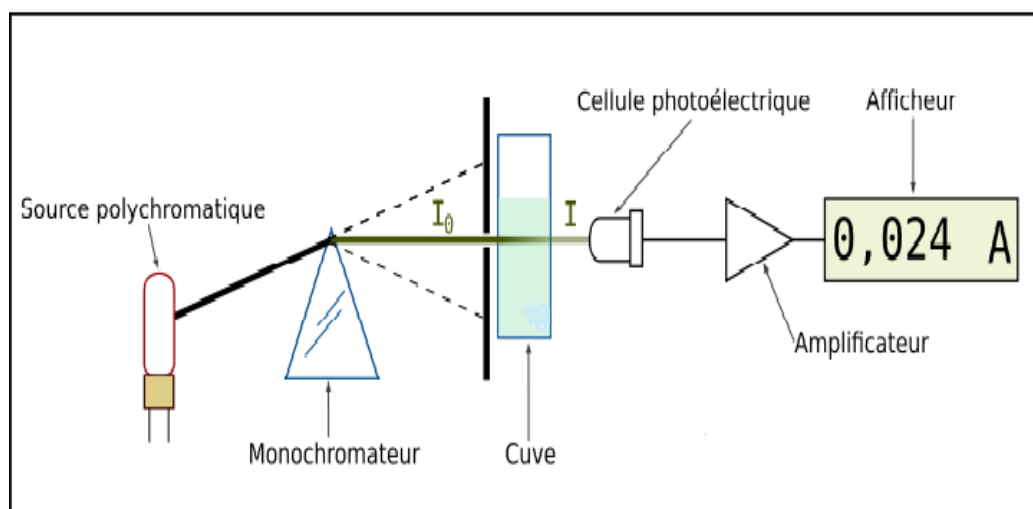
Il permet donc de réaliser des dosages dans différents milieux biologiques (sang, urine...) et des études de cinétique de réaction (détermination d'activités Enzymatiques).

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)** : c'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 inférieure au faisceau incident car les molécules de la solution en ont 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.

IV.3 : Principes de fonctionnements :

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 convertit l'intensité lumineuse transmise en un signal électrique. Enfin un analyseur traite le signal électrique et affiche la valeur de l'absorbance (FigureIV-1)



(Figure IV-1) : 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 à régler le zéro d'absorbance sur la valeur correspondante.

IV.3.1 : Préréglage d'un spectrophotomètre mono-faisceau

- Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde λ désirée et le sélecteur de filtre (à l'intérieur du capot) sur la position correspondant à λ
- Régler le spectrophotomètre en absorbance (Abs) avec le bouton 1.
- Les cuves présentent deux faces lisses et deux faces dépolies. Le faisceau de lumière doit entrer par la face lisse repérée par la flèche sur le haut de la cuve.
- Réglage du blanc: remplir une cuve avec le solvant. Placer la face lisse de la cuve avec la flèche à l'intérieur du capot: la flèche de la cuve doit être en face de la flèche symbolisant le faisceau lumineux.
- Appuyer sur le bouton 2 pour régler le zéro de l'absorbance: le spectrophotomètre indique alors 0,000.

- Retirer la cuve avec le solvant.
- Remplir une autre cuve avec la solution, la placer dans le spectrophotomètre (attention au sens) et mesurer son absorbance.

IV.4 : Loi de BEER-LAMBERT

L'absorbance A_λ d'une espèce colorée en solution, est proportionnelle à la concentration C de cette espèce et à l'épaisseur l de solution traversée par le faisceau lumineux.

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C$$

Le coefficient ε_λ appelée coefficient d'extinction molaire dépend de la longueur d'onde λ et de l'espèce colorée.



(Figure IV-2) : Schéma d'un spectrophotomètre

Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant acide green (AG-25) par ZnAlCO₃ et ZnAlCO₃

V.1 : Introduction :

Les effluents industriels sont l'une des principales causes de la pollution de l'environnement

Pour minimiser la pollution des eaux par les colorants de l'industrie textile. On fait appel à des procédés qui ont apporté des preuves de leur efficacité dans le traitement des effluents industriels contaminés par ces substances. Diverses techniques telles que la précipitation, la filtration, la coagulation, électrochimique, échange d'ions, l'oxydation chimique, adsorption etc., sont utilisés pour l'élimination des colorants des eaux usées. L'adsorption est une procédure de choix pour l'élimination des colorants des eaux usées.

L'objectif de notre travail est d'examiner les possibilités d'éliminer un colorant anionique Acide Green 25 (AG-25) en solution aqueuse par une hydrotalcite de synthèse carbonatée et calciné à base de Zinc et d'aluminium notées ZnAl-CO₃ et ZnAlCO₃ respectivement.

V.2 : Synthèse des matériaux: ZnAlCO₃ et ZnAlCO₃ calciné :

Le matériau ZnAlCO₃ a été synthétisé par une méthode simple en utilisant des solutions de sels de zinc et d'aluminium. La méthode de synthèse que nous avons utilisée consiste à mélanger ses solutions puis ajuster à un pH égale à 8,5 par une solution de NaOH jusqu'à l'obtention d'un précipité blanc. Le mélange est porté sous forte agitation vigoureuse à la température de 60°C pendant un jour. Après mûrissement (cristallisation) à 60°C, la solution du gel est refroidie, puis le solide est décanté par centrifugation et l'eau est éliminée. Le solide est lavé plusieurs fois à l'eau distillée, Il est séché à l'étuve à une température d'environ 60°C pendant 24 heures. Le matériau ainsi obtenu est broyé et tamisé à 0,250 mm de diamètre, noté ZnAl-CO₃. Il est ensuite mis dans un dessiccateur contenant du gel de silice. Une partie de ce solide est calcinée à 500°C pendant 2heures, le matériau est désigné par ZnAlCO₃.

V.3: Elimination de l'Acide Green 25:

V.3.1 : Définition :

Le colorant utilisé dans cette étude est L'acide green 25(AG-25) est un colorant anionique sous forme d'une poudre vert foncé, soluble dans l'eau. Sa structure chimique est représentée ci-dessous figure.1 :

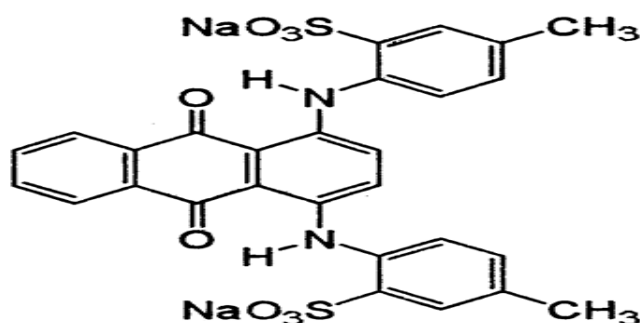


Figure.1 : Structure chimique de la molécule du colorant Acide Green (AG-25)

V.3.2 : Propriétés physiques et chimiques du colorant (AG-25) :

Colorant	Acide green 25 où acide vert
Formule brute	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂
Masse molaire (g/mol)	622,576539
Odeur	inodore.
Absorbance (λ_{\max}) nm	642
Couleur	Vert
Solubilité dans l'eau	Soluble 10 g/l à 25 °C
Solubilité dans l'acétone	Très soluble dans l'acétone

Tableau V.1 Propriétés physiques et chimiques du colorant (AG-25)

V.4 : Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml, on introduit 4 à 30 mg/l de solution étalon mère de colorant acide green 25 (AG-25) à 200 mg/l, et on complète avec de l'eau distillée en agitant le mélange.

Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant acide green (AG-25) par ZnAlC500 et ZnAlCO₃

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 642 nm.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V.2, et représentés sur la figure V.2

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

Absorbance (u a)	0.053	0.076	0.122	0.171	0.225	0.294	0.349
Concentrations (mg/L)	4	6	10	15	20	25	30

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

$$C=85.92 \times \text{Abs} \quad R^2=0.998 \text{ (coefficient de détermination)}$$

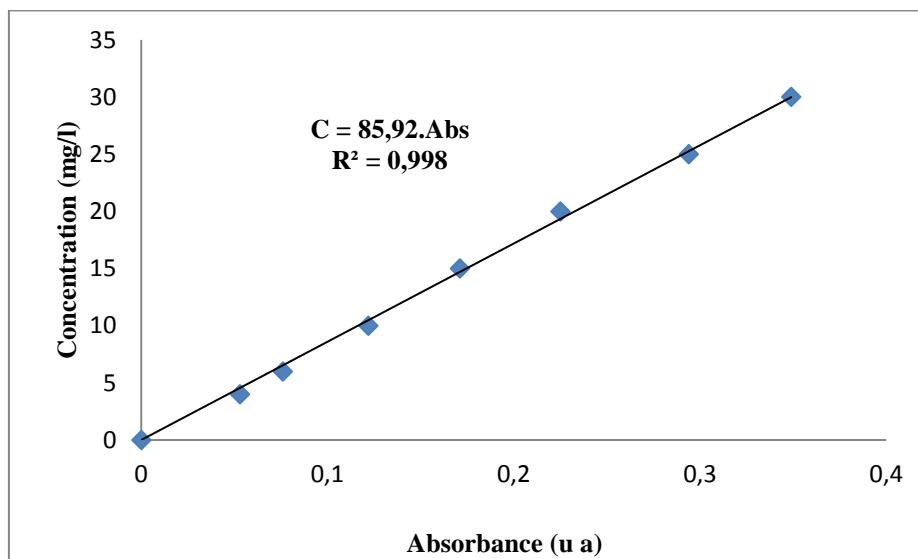


Figure V.2: Courbe d'étalonnage du colorant Acide green 25

V.5 : Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant acide green 25 par ZnAlC500

L'effet du pH a été étudié dans la gamme des valeurs de 4 à 10 sur des suspensions de 10 mg solide dans 50 ml d'une solution de concentration de 100 mg/L, les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 24 heures. Le solide est séparé par centrifugation et

Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant acide green (AG-25) par ZnAlC500 et ZnAlCO₃

les concentrations en colorant dans les surnageant sont mesurées par spectrophotomètre à la longueur d'onde de 642 nm (figure V.3)

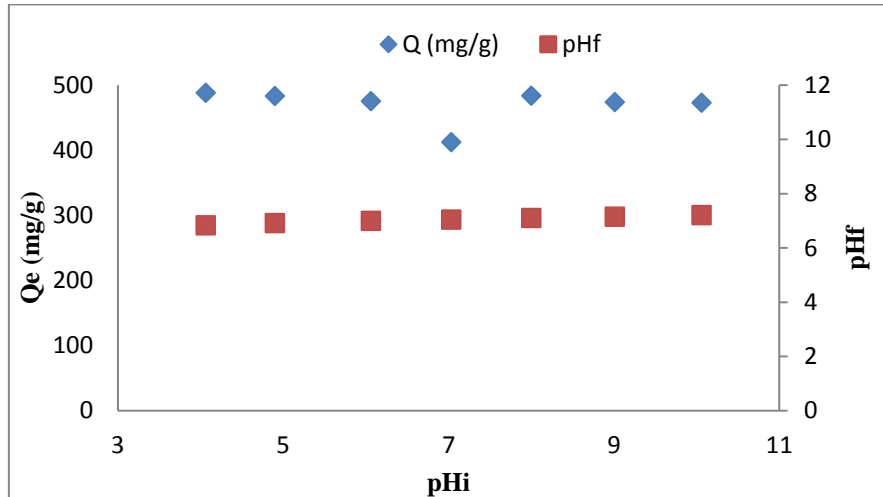


Figure V.3 Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant acide green 25 par ZnAlC500

Résultats et discussions :

Les résultats des quantités adsorbées par unité de masse du solide Q_e (mg/g) du colorant (AG-25) par le matériau ZnAlC500 sont étudiés en fonction du pH et sont présentés sur la figure V.3. L'examen de la figure V.3 permet de constater que dans le domaine de pH 4 à 10, les quantités adsorbées Q_e (mg/g) sont presque constantes ce qui prouve que le pH de la solution n'influe pas sur l'élimination. Au cours de notre étude le pH de la solution sera le pH naturel qui est de l'ordre de 4,9.

V.6 : Etude cinétique de l'élimination du colorant acide green 25 par ZnAlC500

L'étude de l'adsorption d'acide green 25 sur ZnAlC500 implique de toute évidence la détermination du temps contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat. Dans ce cas, la procédure expérimentale suivie est simple « Batch method » sur une série de suspensions de 10 mg de ZnAlC500 dans 50 ml d'une solution du colorant (AG-25) de concentration 100 mg/l à pH naturel. Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 15 min à 10 heures à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé

Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant acide green (AG-25) par ZnAlC500 et ZnAlCO₃

par centrifugation (4000 tours/min pendant 15 minutes) et la concentration résiduelle en (AG-25) est déterminée par spectrophotomètre à la longueur d'onde 642 nm.

La quantité du colorant fixée a été exprimée en milligramme de (AG-25) par gramme de Solide et notée q_t (mg/g) ou q_e . S'obtient à partir de la différence entre la concentration initiale (C_i) et la concentration à l'instant t (C_e).

Tableau V.3 : Valeurs de Q_t (mg/g) de colorant (AG-25) par ZnAlC500 en fonction du temps de contact :

Q_t (mg/g)	350,05	350,05	356,49	372,823	412,35	443,28	454,88	479,37	480,23	481,5	483,24
t (h)	0,25	0,5	0,75	1	2	3	4	5	6	8	10

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.4

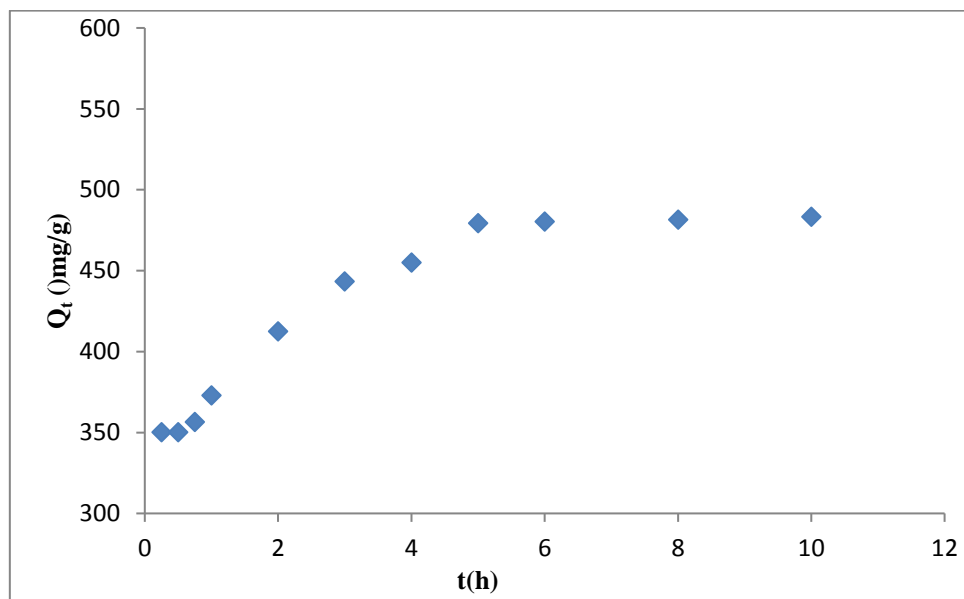


Figure V.4 : Evolution des q_t (mg/g) de colorant acide green 25 par ZnAlC500 en fonction du temps de contact.

Résultats et discussion :

Les tracés des Q_t (mg/g) de colorant (AG) en fonction du temps de contact sont présentés sur la figure V.4, montrent que l'équilibre d'élimination est atteint après 6 heures et Q_{max} de (AG) par ZnAlC500 est de l'ordre de 483.24 mg/g.

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

Le mécanisme d'adsorption ou d'élimination sur les solides a souvent été décrit par l'équation de Lagergren, du premier ordre (équation 01) ou du second ordre (équation 02).

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = -k_1 t + \text{Ln} q_e \quad (\text{équation 01})$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/(k_2 q_e^2) \quad (\text{équation 02})$$

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

q_e : quantité du colorant fixée par gramme de solide à l'équilibre.

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

Ces équations sont appliquées aux résultats expérimentaux qui sont reportés dans la figure V.5.

Le tracé de $\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donnera une droite linéaire de pente $-k_1$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln} q_e$. 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 (AG-25) à une concentration initiale 100mg/L sur ZnAlC500. Les résultats sont reportés sur la figure V.5

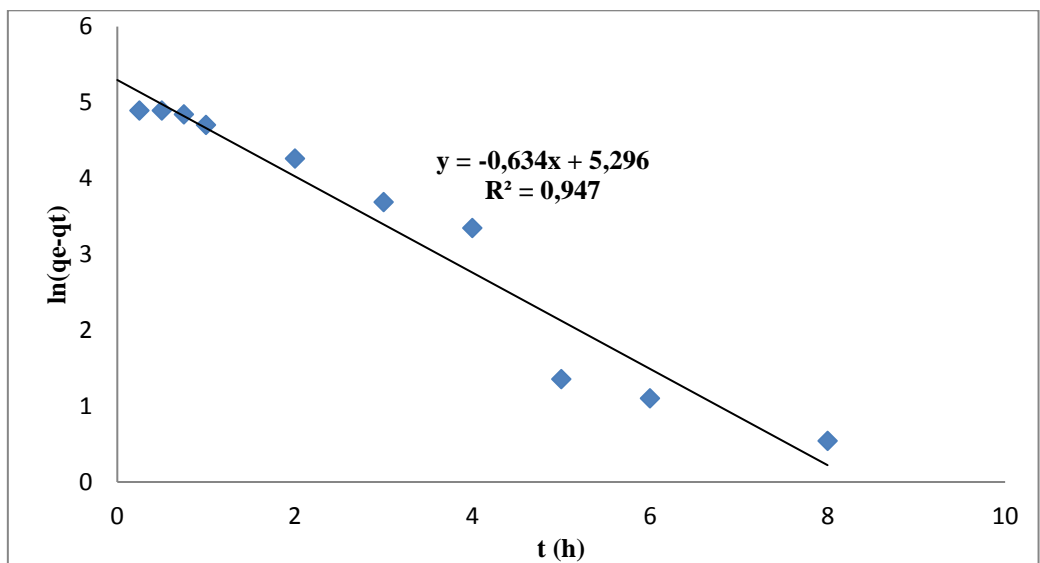


Figure V.5: Modèle cinétique du pseudo premier ordre d'élimination d'Acide green 25 par ZnAlC500.

Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant acide green (AG-25) par ZnAlC500 et ZnAlCO₃

Le tracé de $1/q_t$ en fonction du temps t , représenté sur la figure V-6 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 .

Après les calculs de k_2 et q_e on observe une bonne corrélation entre la valeur expérimental et la valeur calculé de la capacité de sorption à l'équilibre avec la valeur du coefficient de détermination R^2 est largement supérieure à 0,99. résultats dans le tableau V.4

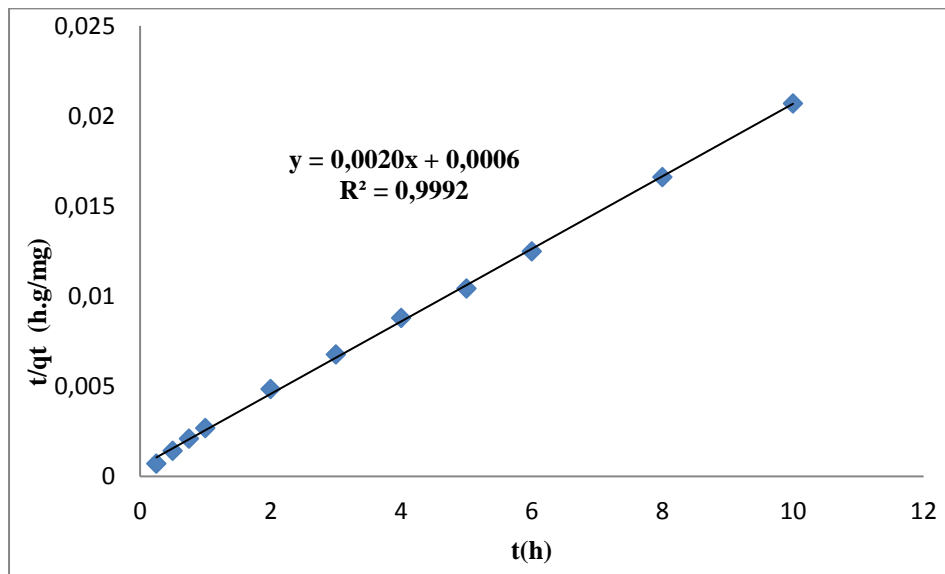


Figure V.6: Modèle cinétique du pseudo seconde ordre d'élimination d'Acide green 25 par ZnAlC500.

Tableau V.4: Valeurs des paramètres cinétiques d'ordre 1 et 2 de l'élimination de colorant (AG-25) par ZnAlC500 :

Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2			
Q_e (cal) (mg/g)	K_1 (h ⁻¹)	R^2	Q_e (cal) (mg/g)	Q_e (exp) (mg/g)	$K_2 \cdot 10^3$ (g/mg/h)	R^2
199,54	0,634	0,947	500	483,24	0,667	0,999

Résultats et discussions :

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités de sorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau V.4) 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.

Les résultats montrent une variation linéaire de t/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 en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination R^2 qui sont très proches de l'unité.

V.7: Isotherme d'adsorption de colorant Acide Green 25 par ZnAlC500 et ZnAlCO₃ :

Les isothermes d'adsorption ont été établies en utilisant la suspension de 10 mg de solide ZnAlC500 dans 50 ml de solution à teneurs croissantes de 100 à 200 mg/l, et 10 mg de ZnAl CO₃ dans 50ml de solution de colorant de concentrations de 10 à 50 mg/l, Le pH des solutions du colorant a été ajusté au pH naturel puis agitées pendant 6 heures pour ZnAlC500 et 24heures pour ZnAl CO₃ à la température ambiante, puis centrifugées.

Les concentrations en colorant (AG-25) à l'équilibre sont mesurées par spectrophotomètre à la longueur d'onde de 642 nm figure V.7

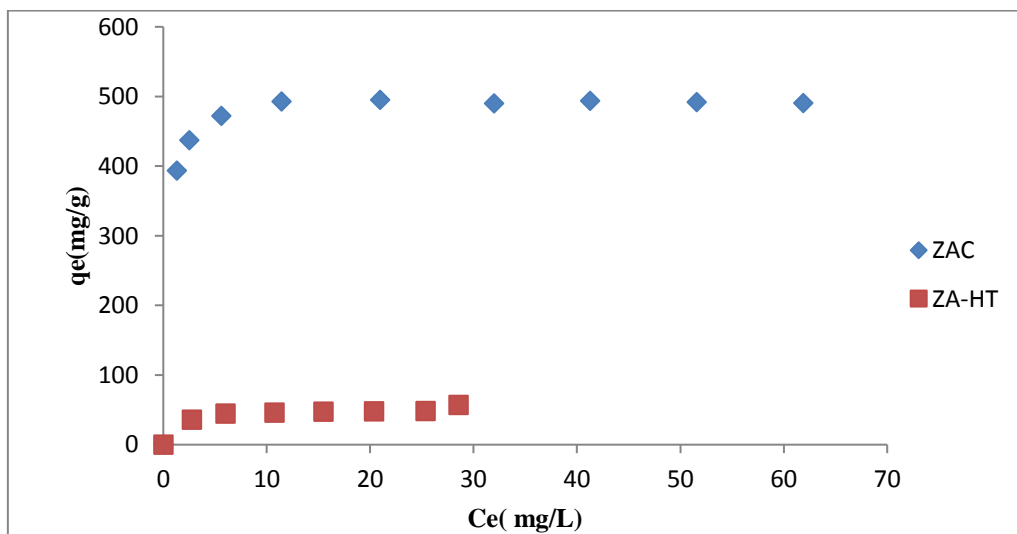


Figure V.7 : Isothermes d'adsorption du colorant Acide green par ZnAlC500 et ZnAlCO₃

Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant acide green (AG-25) 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 (03) et Langmuir (04).

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln} k + 1/n \text{Ln}C_e \dots\dots\dots (03)$$

$$C_e/q_e = C_e/q_{\text{max}} + 1/q_{\text{max}} b \dots\dots\dots (04)$$

Les tracés des courbes $C_e/q_e = f(C_e)$ (figure V.8) et $\text{Ln}q_e = f(\text{Ln}C_e)$ (figure V.9) permettent de calculer les paramètres de Langmuir et Freundlich respectivement.

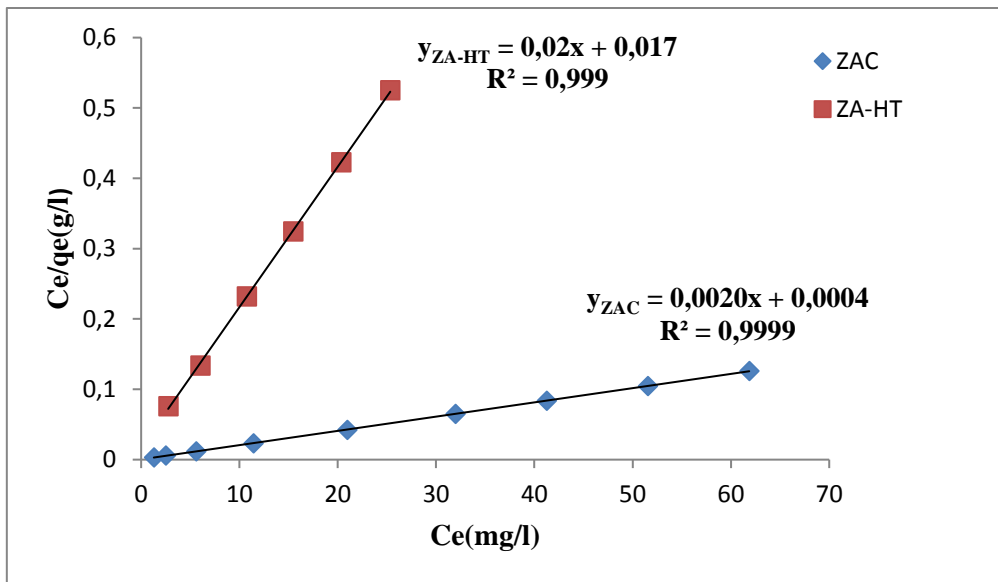


Figure V.8 : Isotherme d'adsorption du colorant (AG-25) par ZnAlC500 et ZnAlCO₃ selon le modèle de Langmuir.

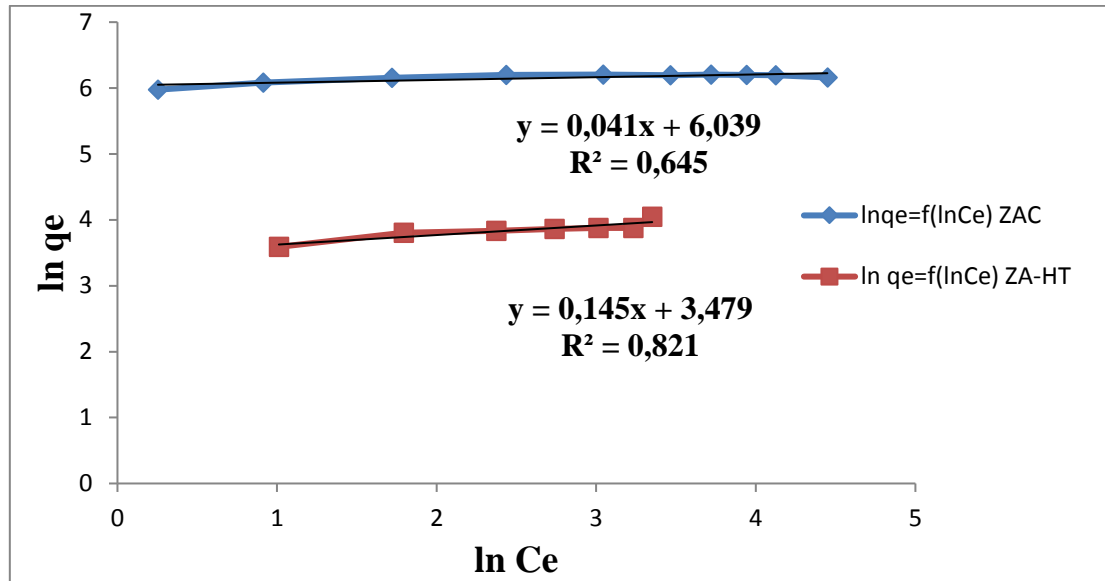


Figure V.9 : Isotherme d'adsorption du colorant (AG-25) par ZnAlC500 et ZnAlCO₃ selon le modèle de Freundlich.

Tableau V.5 : Paramètres des isothermes de sorption du colorant (AG-25) par ZnAlC500 et ZnAlCO₃ selon les modèles de Freundlich et Langmuir :

Matériau	Paramètres de Freundlich			Paramètres de Langmuir		
	K _F	n	R ²	q _{max} (mg/g)	b(L/mg)	R ²
ZnAlC500	419,47	24,39	0,645	500	0,002	0,9999
ZnAlCO ₃	32,42	6,89	0,821	50	1,176	0,999

Résultats et discussions :

Les observations faites à partir de figure V.8 révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir avec les valeurs du coefficient de détermination R² = 0,9999 et 0,999 avec ZnAlC500 et ZnAlCO₃ respectivement sont plus élevées que ceux du modèle de Freundlich R² = 0,645 et 0,821 avec ZnAlC500 et ZnAlCO₃ dans la figure V.9 respectivement. Les paramètres calculés de Freundlich et de Langmuir sont rapportés dans le tableau V.5

Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant acide green (AG-25) par ZnAlC500 et ZnAlCO₃

Les valeurs de la capacité maximale Q_{\max} de sorption sont plus élevées pour ZnAlC500 (500 mg/g) que pour ZnAlCO₃ (50 mg/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 des basses concentrations.

V.8 : Effet de la température sur l'élimination de colorant Acide Green 25 par ZnAlC500

Nous avons étudié l'influence de trois températures 25, 35 et 45°C sur l'élimination de colorant acide green par ZnAlC500. Des flacons contenant 10 mg de solide ZnAlC500 en suspension dans 50 ml de solution de colorant de concentration 120 mg/l à pH naturel.

Ces suspensions sont placées dans un bain marie réglé à la température désirée, sont agitées sous agitation constante pendant 6 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations en colorant dans les surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 642\text{nm}$.

Les résultats obtenus sont reportés dans la figures V.10 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°) selon l'équation :

$$\text{Ln } k_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \dots \dots \dots (05)$$

Et sont déduits de la courbe $\text{Ln } k_d = f(1/T)$

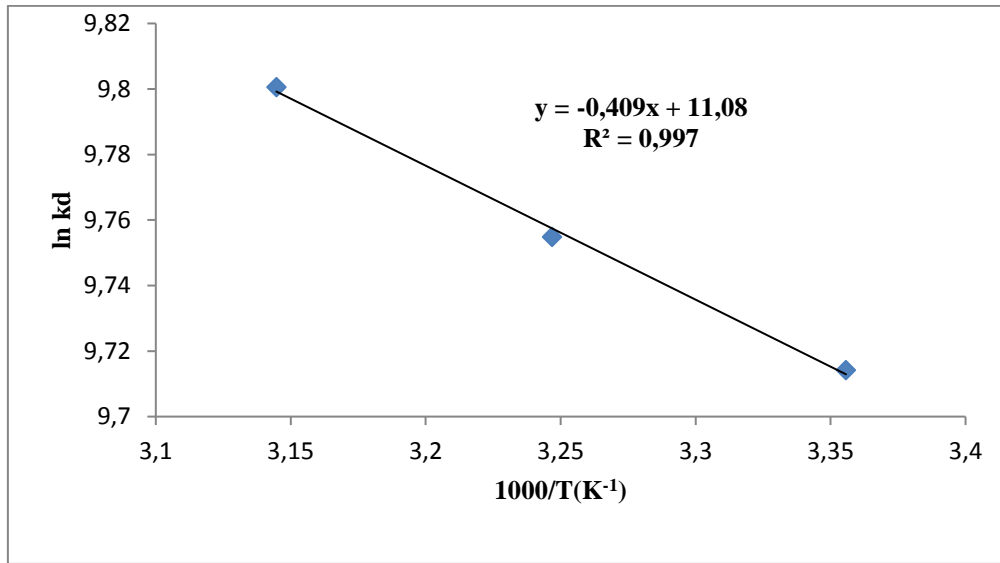


Figure V.10 : Effet de la température sur l'élimination du colorant (AG-25) par ZnAlC500

Tableau V.6: Valeurs des paramètres thermodynamiques pour élimination du colorant (AG-25) par ZnAlC500.

Matériau	ΔS° (J mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)		
			298K	308K	318K
ZnAlC500	92 ,160	3,400	-24,06	-24,98	-25 ,90

Résultats et discussions :

La valeur de ΔG° étant négative indique que le processus d'élimination est spontané. ΔS^0 peut être employé pour décrire l'aspect aléatoire à l'interface solide- solution pendant le phénomène de sorption, ΔS^0 est positive indique que la réaction est irréversible.

La valeur de l'enthalpie est ($\Delta H < 50$ KJ /mole) indique que le phénomène d'adsorption est de type physisorption et le processus est endothermique.

V.9 : Régénération et réutilisation du matériau ZnAlC500 :

L'efficacité de la sorption de l'acide green par ZnAlC500 a été examinée pour deux cycles de régénération pour un rapport solide solution égale à 0,2. La régénération de ce matériau est un processus de calcination-réhydratation dans lequel le colorant retenu est perdu pendant la calcination à 500°C pendant 2 heures et une diminution de l'efficacité de sorption a été observée pendant les deux cycles de régénération.

Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant acide green (AG-25) par ZnAlC500 et ZnAlCO₃

Tableau V.7 : Taux d'élimination de l'acide Green-25 par ZnAlC500 régénéré.

	Masse (mg)	V (ml)	R%
1 ^{ère} utilisation	40	200	76,45%
1 ^{er} cycle	28	140	53,60%
2 ^{ème} cycle	15	75	38,42%

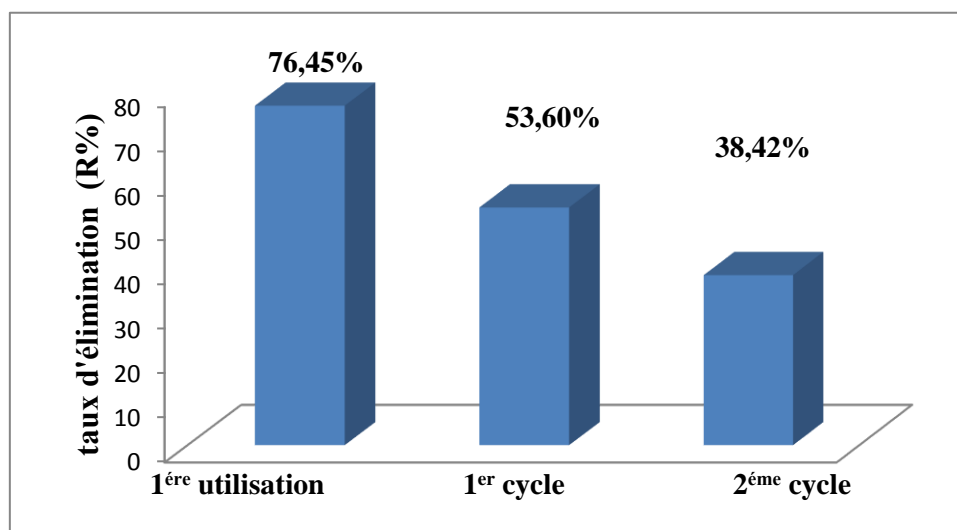


Figure V.11: Comparaison du pourcentage d'élimination de (AG-25) par ZnAlC500 après première utilisation et deux cycles de régénération.

Référence bibliographiques

- [1]. Brian Gregoise, memoire Doctorat Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effet de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. 2012. p24.
- [2]. Daneshvar N., Salari D. and khataee A.R., *J.Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 157 (2003) 111- 116.
- [3]. G.S. Gupta, G. Prasad and V.N. Singh, *J. Environ. Sci. Health*, 123 (1988), 205.
- [4]. Freitknecht, W. and M. Gerber, *Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Uber Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. Helvetica Chimica Acta*, 1990. 25(1) : p. 131-137.
- [5]. Allmann, , magnesium aluminium carbonate hydroxide tetrahydrate : A discussion *American Mineralogist*, 1968. 53 : p. 1057-1059
- [6]. Ross, G.J. and H.Kodama, properties of a synthetic magnesium-aluminium carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminium double hydroxide, manasseite and hydrotalcite *American Mineralogist*, 1967. 52 : p. 1036- 1047.
- [7]. Miyata, S, Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays NAD Clay Minerals*, 1983. 31(4) : p. 305-311.
- [8]. Parasanna, S.V. nad P.V. Kamath, Anion-exchange reactions of layered double hydroxides : interplay between coulombic and h-bonding interactions *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009. 48(13) : p. 6315-6320.
- [9]. Hayashi, A. and H. Nakayama, Intercalation reaction of carbonate MgAl-layered double hydroxide using alcohol as solvent. *Chemistry Letters*, 2011. 40 : p.276-278.
- [10]. Hansen, H.C.B. and R.M. Taylor, The use of glycerol intercalates in the exchange of CO_3^{2-} with SO_4^{2-} , NO_3^- or Cl^- in pyroaurite- type compounds. *Clay Minerals*, 1991. 26 : p.311-327.
- [11]. Rocha, J. et al, Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors : a powder XRD and 27AL MAS NMR Study. *Journal of Materials chemistry*, 1999. 9(10) : p. 2499-2503.
- [12]. Stanimirova, T . and V. Balek, characterization of layered double hydroxide Mg-Al- CO_3 prepared by re-hydration of Mg-Al mixed oxide *journal of thermal analysis and calorimetry*, 2008. 94(2) : p.477-481. [14].Pérez-Ramirez, J.S Abello, and N.M. van der Pers, Memory Effect of Activated Mg-Al Hydrotalcite : In Situ XRD studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. *Chemistry – A European Journal*, 2007.13 (3) : p.870-878.
- [13]. Daneshvar N., Salari, D., Khataee, A.R., *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 157 (2003) 111.
- [14]. M. Capon, V. Courrilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, culture et technique.
- [15]. Belkacem B., Aicha, Y.N., *C. R. Chimie*. 12 (2009) 762.

Référence bibliographiques

- [16]. M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Eddition 1989 Paris.
- [17].G. Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.
- [18]. Busca, G., Ramis, G. and Lorenzelli, V., On the Role of Acidity in catalytic Oxidation, Journal of molecular catalysis, 50, (1989) 231.
- [19]. T. Toraiishi, S Nagasaki, S. Tanaka, Adsorption behaviour of IO_3^- by CO_3^{2-} and NO_3^- hydrotalcite, Applied Clay Science, 22 (2002) 17-23.
- [20]. S. Miyata, T. Hirose, Adsorption of N_2 , O_2 , CO_2 and I_2 on hydrotalcite- like system : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Clays and Clay Minerals, 26 (1998) 441- 447
- [21]. Y. You, G.F. Vance, Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxide, Applied Clay Science, (2001) 13-25.
- [22]. M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, Removal of pesticides from water by anionic Clays. J. Chim Phys. 96 (1999) 470-478.
- [23]. R.C. Mackenzie, Simple phyllosilicates based on gibbsite and brucite-like sheets. In Differential thermal analysis (R. C Mackenzie, Eds). Academic Pres, London, (1970) 497-537.
- [24]. D. M Meira, G.G Cortezl, W.R. Monteiro ad J.A.J. Rodrigues, Vanadium oxides supported on hydrotalcite-type precursors : The effect of acide-base properties on the oxydation of isopropanol, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 23, N°03(2006) 351-358.
- [25]. Depege, C, Synthèse et caractérisation de nouveaux catalyseurs de type hydroxydes doubles lamellaires, thèse de doctorat, universite Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France 1994.
- [26]. H.C.B. Hansen, R.M. Taylor, The use of glycerol intercalates sin the exchange of CO_3^{2-} with SO_4^{2-} , or Cl^- in pyroaurite-type compounds, Clay Minerals, 26(1991) 311-327.
- [27]. Depege, C. Forano, C , De Roy, A, Besse, J.P, Cu-Cr LDHs pillared by CrO_4^{2-} and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxomettalates. Mol. Cryst, 244(1994) 161-166.
- [28]. P.Dinka, K. Prandova, and M.Hronec, Reaction of Methanol and n-propanol over hydrotalcite-like Catalysts Containing Vanadium Oxide, Applied Clay Sience, 13(1998) 467.
- [29]. D. Tichit, M. Naciri Bennani, F. Figuras, R. Tessier, J. Kervennal, Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type, Applied Clay Science, 13 (1998) 401-415.