



UNIVERSITÉ

Abdelhamid Ibn Badis

Mostaganem

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM**  
**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE**  
**DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de

**MASTER II EN CHIMIE**

Option : **ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE**

Par

**DJEDID HALIMA**

***TRAITEMENT D'UNE EAU CHARGÉE EN COLORANT  
CARMIN INDIGO PAR HYDROXYDE DOUBLE LAMÉLLAIRE  
CALCINÉE A BASE DE Zn et Al***

Soutenu le 05/2015 devant la commission d'examen:

Président :	BELHALFAOUI Fayçal	MCB	Université de Mostaganem.
Examineur :	BELHAKM Ahmed	MCA	Université de Mostaganem.
Rapporteur :	BOURAADA Mohamed	MCA	Université de Mostaganem.
Co-rapporteur :	BESSAHA Hassiba	Doctorante	Université de Mostaganem.

**ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2014 / 2015.**

# SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
<b><u>CHAPITRE I: Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires.</u></b>	
I.1 Introduction.....	2
I.2 Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires.....	2
I.2.1 Historique.....	2
I.2.2 Description structurale.....	4
I.2.3 Synthèse des composés (Méthodes de synthèse usuelles).....	5
I.2.3-1 Coprécipitation directe.....	5
I.2.3-2 Echange anionique.....	6
I.2.3-3 Reconstruction.....	6
I.2.4 Application des hydroxydes doubles lamellaires.....	7
<b><u>CHAPITRE II : Généralités sur les colorants.</u></b>	
II.1 Introduction.....	9
II.2 Définition.....	9
II.3 Utilisation et application des colorants.....	10
II.4 Classification des colorants.....	10
II.4.1 Colorants utilisées dans le textile.....	11
II.4.2 Colorants utilisées dans l'alimentation.....	14
II.5 Toxicités des colorants.....	16
II.5.1 Toxicités par les rejets industriels.....	16
II.5.2 Toxicités par les colorants alimentaire.....	16
II.6 Eliminations des colorants.....	16
II.6.1 Traitement physico-chimique.....	16
II.6.2 Traitement biologique.....	17
<b><u>CHAPITRE III : Bases théoriques sur l'étude de l'adsorption</u></b>	
III.1 Notions d'adsorption.....	18
III.2 Différents types d'adsorption.....	19
III.2.1 Adsorption physique.....	19
III.2.2 Adsorption chimiques.....	19
III.3 Modèles d'adsorption.....	19

III.3.1 Isotherme de Langmuir.....	21
III.3.2 Isotherme de Freundlich.....	22
III.4 Coefficient de distribution.....	24
III.5 Etude des paramètres thermodynamiques.....	24
III.6 Modèles cinétiques.....	25
III.6.1 Modèle du pseudo -premier ordre.....	25
III.6.2 Modèle du pseudo second ordre.....	26

#### **CHAPITRE IV : Spectrophotomètre.**

IV.1 Définition.....	27
IV.2 Les composants du spectrophotomètre.....	27
IV.3 Principe de fonctionnement.....	28
IV.4 Préréglage d'un spectrophotomètre mono-faisceau.....	28
IV.5 Les principes de la loi Beer- Lambert.....	29
IV.6 Les avantages de l'analyse spectrophotométrique.....	30
IV.7 Erreurs et précaution.....	30

#### **CHAPITRE V : Application à l'élimination d'un colorants Carmin Indigo par ZnAlC500.**

V.1 Introduction.....	31
V.1 Synthèse des matériaux ZnAlCO <sub>3</sub> et ZnAlC500.....	32
V.2 Elimination du Carmin Indigo (CI) par ZnAlCO <sub>3</sub> et ZnAlC500.....	32
V.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	33
V.4 Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorants Carmin Indigo.....	34
Résultats et discussions.....	35
V.5 Etude cinétique de l'élimination du colorants CI par ZnAlC500.....	35
Résultats et discussions.....	36
V.6.1 Modélisation de la cinétique.....	37
V.6.1-1 Modèle cinétique du premier ordre.....	37
V.6.1-2 Modèle cinétique du pseudo second ordre .....	38
Résultats et discussions .....	39
V.7 Isotherme d'adsorption de colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.....	39
Résultats et discussions.....	40
V.8 Effet de la température sur l'élimination de colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.....	42
Résultats et discussions.....	43

V.9 Régénération et réutilisation du matériau ZnAlC500.....	<b>44</b>
Résultats et discussions.....	<b>45</b>
Conclusion.....	<b>47</b>
Références Bibliographiques.....	

## I.1 Introduction:

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

Parmi les matériaux lamellaires ce sont les hydroxydes doubles lamellaires notés HDL, qui ont fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, en raison de leur propriétés électrochimiques [1,2] ou d'échange anionique [3]. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leur liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'insérer une grande variété d'espèces anioniques organiques, inorganiques, Ces espèces sont insérées entre les feuillets, donnent lieu à des nouvelles structures cristallines. Des chercheurs dont les travaux sont en cours de réalisation soutiennent l'importance de ces matériaux et ses diverses utilisations.

## I.2 Généralités sur Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) :

### I.2.1 Historique :

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

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

## Chapitre I Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires.

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

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

En 1942 Feitknecht synthétisa une série de composés ayant la structure de l'hydrotalcite et leur donna le nom de « doppelschichtstrukeyuren » qui veut dire structure à double couche. L'idée du chercheur était que ces composés synthétiques étaient formés par une couche d'hydroxyde d'un cation, intercalée avec une couche de l'autre cation. Cette hypothèse a été refusée catégoriquement par Allmann et par Taylor après avoir analysé le produit par diffraction rayons X du monocristal. En effet, ils constatèrent que les deux cations étaient localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau étaient logés entre les couches.

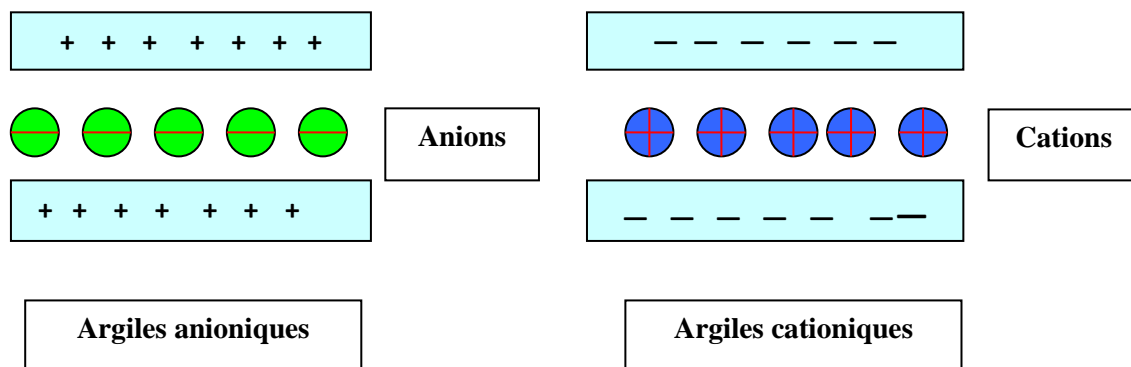


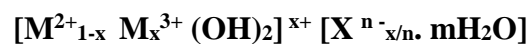
Figure I- 1 : Différence schématique entre les argiles cationiques et anioniques.

## I.2.2 Description structurale :

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

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

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



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

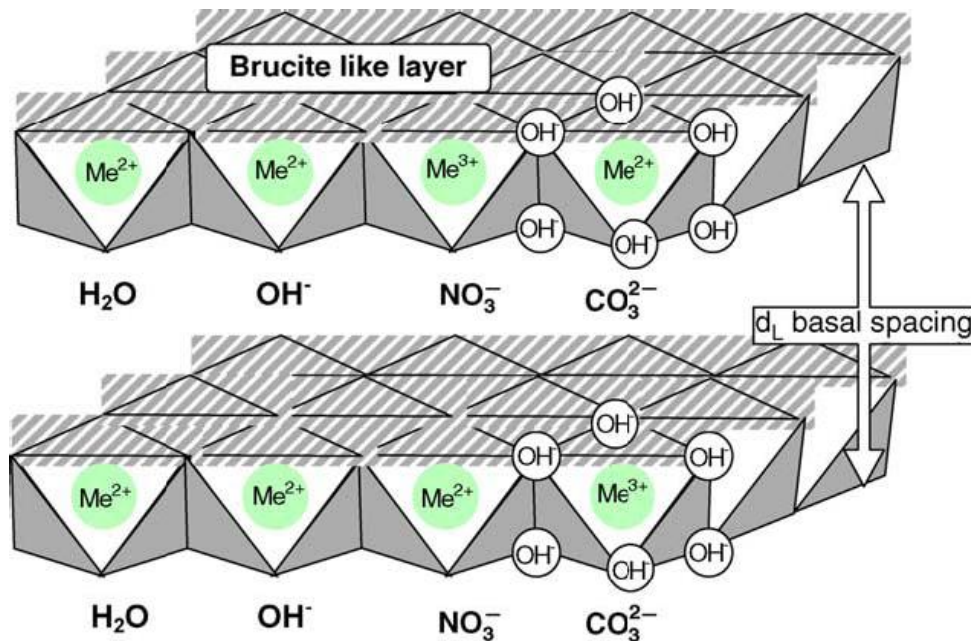


Figure I-2: présentation générale des hydroxydes doubles lamellaires.

### I.2.3 Synthèse des composés (Méthodes de synthèse usuelles) :

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

#### I.2.3-1 Coprécipitation directe :

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

La précipitation se réalise sous atmosphère exempte de  $CO_2$ , afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certaines phases HDL ne peuvent être obtenues par coprécipitation ; cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. [6] La préparation se réalise alors par d'autres voies, comme la réaction d'échange anionique.

### I.2.3-2 Echange anionique:

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

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

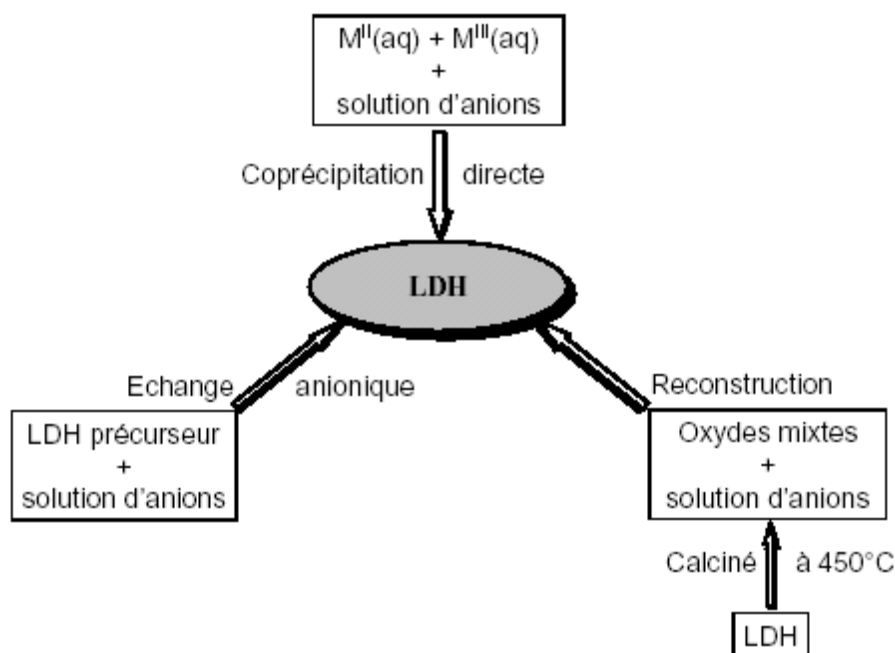
Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

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

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

### I.2.3-3 Reconstruction:

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



**Figure I-3 : Méthodes usuelles de synthèse des HDL.**

## I.2.4 Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) :

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

Les argiles anioniques synthétiques après décomposition, trouvent plusieurs applications industrielles, et probablement d'autre encore dans le future, dans des domaines encore inexplorés (**Figure I-4**). Une variété des hydroxydes doubles lamellaires a été synthétisée et étudiée dans le but d'en faire des composés ayant des applications en catalyse (comme catalyseur ou comme support de catalyseur) en sorption, en échange anionique, en industrie pharmaceutique, en matières premières pour la céramique, en enduits et additifs de polymère, et stabilisateur de chaleur dans la production des câbles, etc.

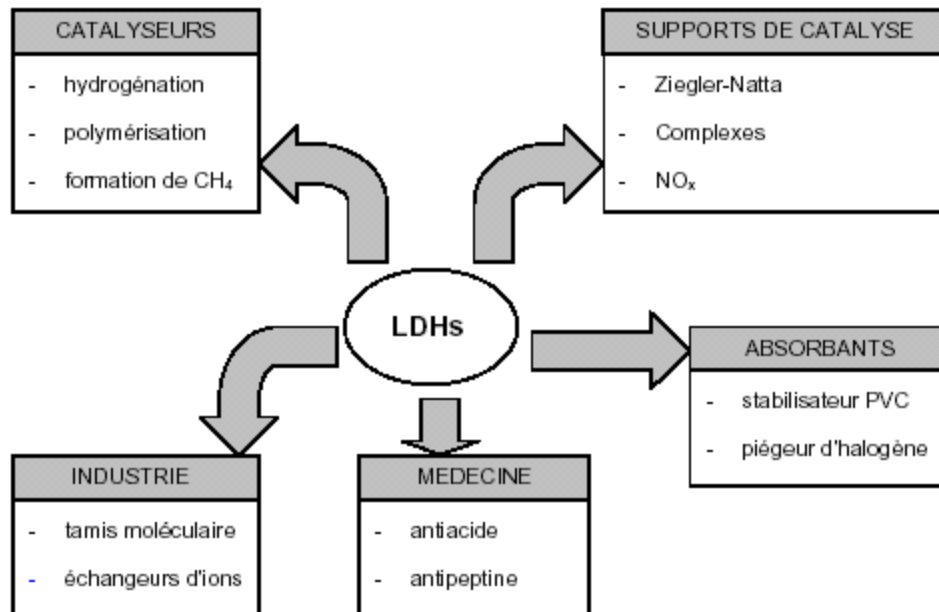


Figure I-4 : Différents domaines d'applications des HDL.

## II.1 Introduction:

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

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile et ce, pour la teinture des fibres. La teinture est effectuée dans des bassins bien contrôlés en présence d'eau. Les teintures permettent de donner à une fibre, à un fil, ou à une étoffe une teinte uniforme autre que sa couleur naturelle.

## II.2 Définition:

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Le tableau II.1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. (Perrin, Pierre, 1999).

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

<b>Groupe chromophores</b>	<b>Groupe auxochromes</b>
----------------------------	---------------------------

Azo (-N=N-).	Amine primaire (Amino -NH <sub>2</sub> ).
Nitroso (-N=O ou -N-OH).	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH <sub>3</sub> ).
Carbonyle (>C=O).	Amine tertiaire (diméthylamino -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).
Vinyl (-C=C-).	Hydroxyle (-OH).
Nitro(-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH).	Alkoxy (-OR).
Thiocarbonyle (>C=S).	Groupe donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=).	NH <sub>3</sub> , -COOH, -SO <sub>3</sub> H.
Azométhine (-CH=NH).	Iodi (I <sup>-</sup> ).
Azométhine N substitué (-CH=N-).	Bromo (Br <sup>-</sup> ).
Sulfure (>C-S).	Chloro (Cl <sup>-</sup> ).

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

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

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

### II.4 Classification des colorants :

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

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

**Le tableau II.2 regroupe les colorants selon les deux types de classification.**

Classification chimique	Classification tinctoriale

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

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

Nous distinguons essentiellement [8] :

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

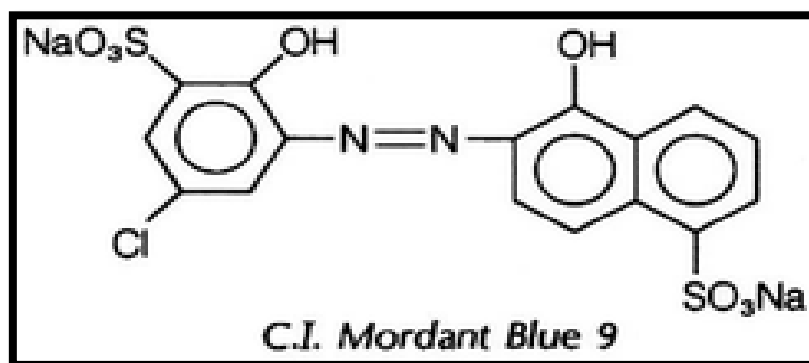


Figure II-1 : colorant C.I.mordant bleu 9.

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

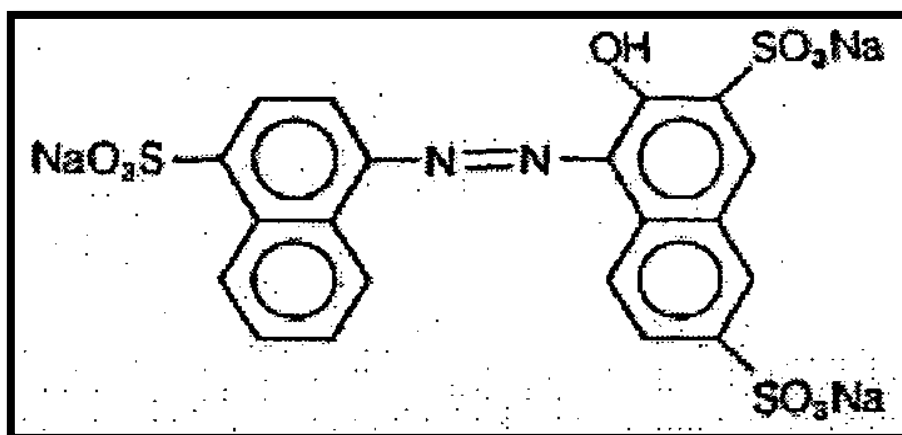


Figure II-2: colorant C.I. Acid red 27.

- Les colorants directs (ou substantifs), qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi, le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins, une faible solidité au mouillé. Un exemple de structure est donné en figure (II-3).

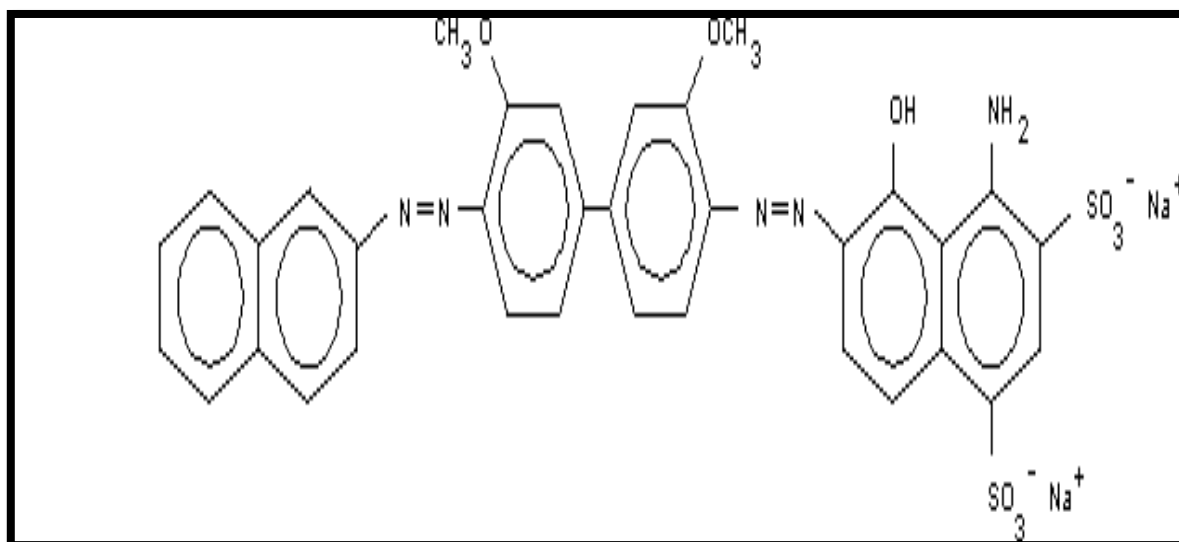
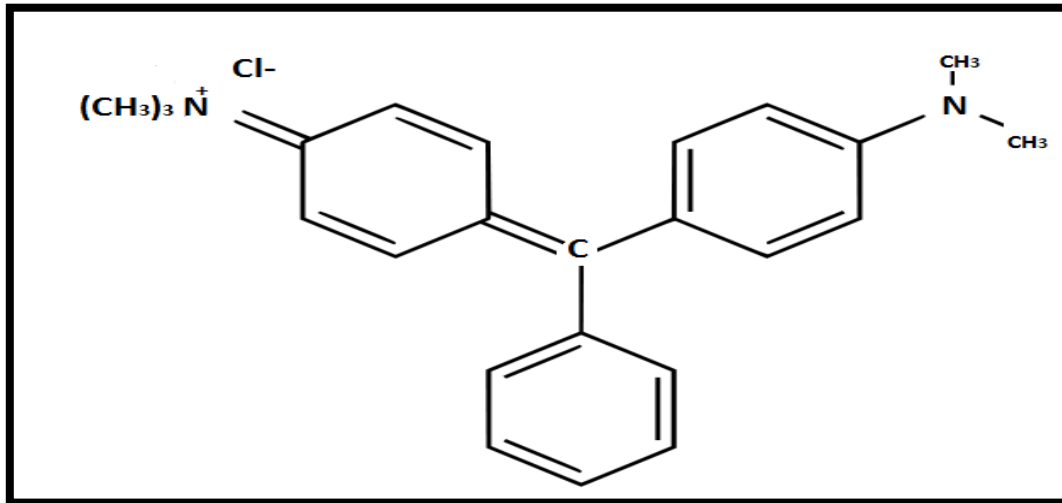


Figure II-3 : colorant CI direct Bleue 1.

- Les colorants cationiques (ou basique), qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintures. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne

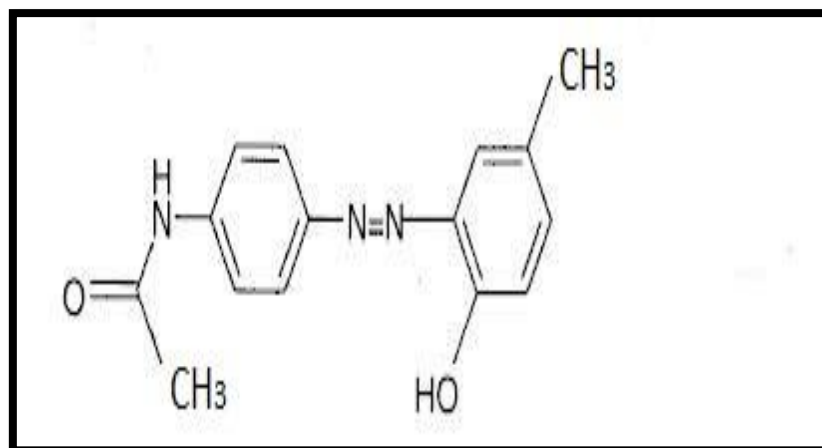
peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. Un modèle de structure est représenté dans la figure (II-4).



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

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

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

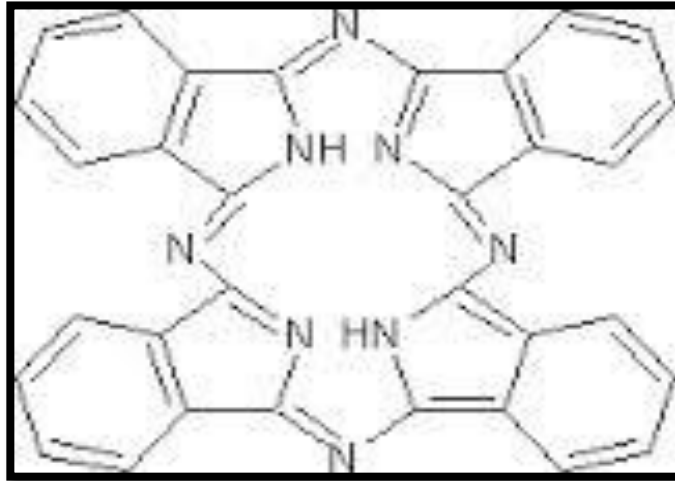


**Figure II-5 : colorant CI Disperse Yellow 3.**

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les

fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques.

Un exemple de pigment synthétique est montré dans la figure (II-6).



**Figure II-6 : pigment synthétique.**

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

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

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

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La liqueur telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc...
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonaderie.

- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

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

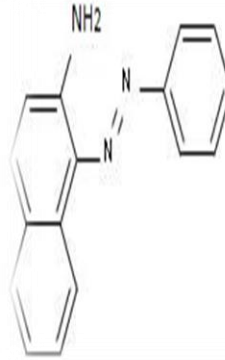


Figure II-7 : Structure chimique du Jaune AB.

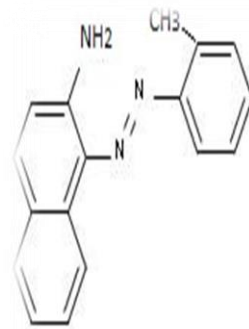


Figure II-8 : Structure chimique du Jaune OB.

## II.5 Toxicité des colorants :

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

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la

croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

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

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

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

### **II.6 Elimination des colorants :**

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

#### **II.6.1 Traitement physico-chimique :**

Il comprend la neutralisation la coagulation la floculation au sels métallique et la décantation suivant le type de colorant et proportion de colorants insolubles utilisés la couleur sera éliminée a raison de 50 à 90 % l'inconvénient de ce type de traitement est production de boues assez hydrophyle et non valorisables.

#### **II.6.2 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 %.

### III.1 Notion d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène dans lequel les molécules d'un soluté (contenues dans une phase liquide ou gazeuse) se fixent à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons chimiques ou de Van Der Waals. Autrement dit, c'est un processus de transfert de matière, d'une phase liquide, où gaz vers un solide. En général, le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre au quel correspond une concentration bien déterminée du soluté. [11].

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

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

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

Cette capacité d'adsorption dépendra :

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

### III.2 Différents types d'adsorption:

Selon la nature des forces d'interaction chimiques ou de Van der Waals mises en jeu au cours de la fixation des molécules de gaz ou de liquide à la surface du solide, et l'importance des énergies mises en jeu, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés en deux catégories.[12, 13, 14].

### III.2.1 Adsorption physique :

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

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

Cette adsorption physique est caractérisée par une chaleur d'adsorption très faible, soit une enthalpie d'adsorption inférieure à 50 KJ/mole, et elle correspond aux liaisons de nature électrostatiques de type de Van Der Waals. [15].

### III.2.2 Adsorption chimique :

L'adsorption chimique appelée aussi chimisorption est un processus qui conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Cette adsorption chimique se caractérise par une chaleur importante, généralement supérieur à 50 KJ/mole. [16]. La valeur de la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la « force d'adsorption » c'est-à-dire de la stabilité des liaisons qui se forment entre la surface du solide et les molécules adsorbées. L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire et, contrairement à l'adsorption physique.

### III.3 Modèles d'adsorption :

Les modèles d'adsorption classique 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.

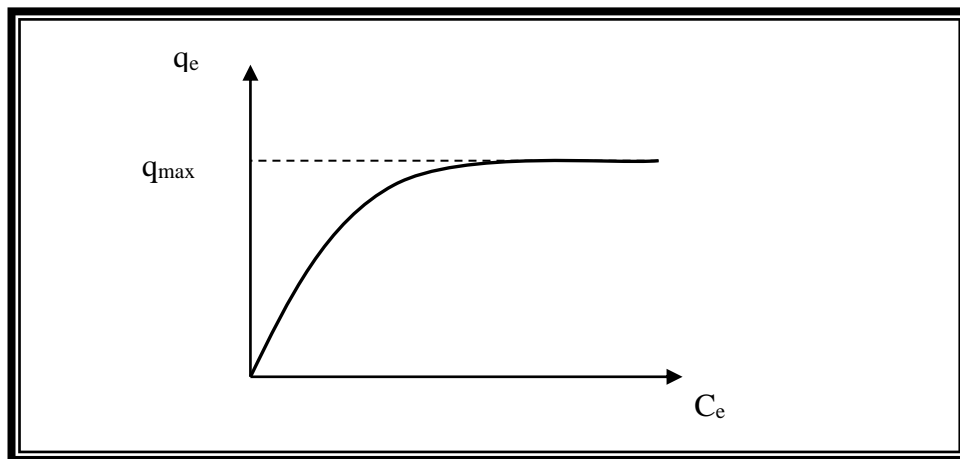
Cette utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux travaux de la littérature dans des études se rapportant au phénomène, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimiques.

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

## Chapitre III : Bases théorique sur de l'étude de l'adsorption.

fréquemment appliqués. Ces modèles sont empiriques et sont fréquemment utilisés dans le domaine d'adsorption des colorants, de nombreux travaux de recherche relatifs sont cités dans la littérature. [17, 18].

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



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

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

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

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

Avec:

- ❖  $m$  : masse du solide (g).
- ❖  $C_i$  : concentration initiale du soluté (mg/l).
- ❖  $C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).
- ❖  $V$  : volume de la solution (l).

### III.3.1 Isotherme de Langmuir :

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

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

Où:

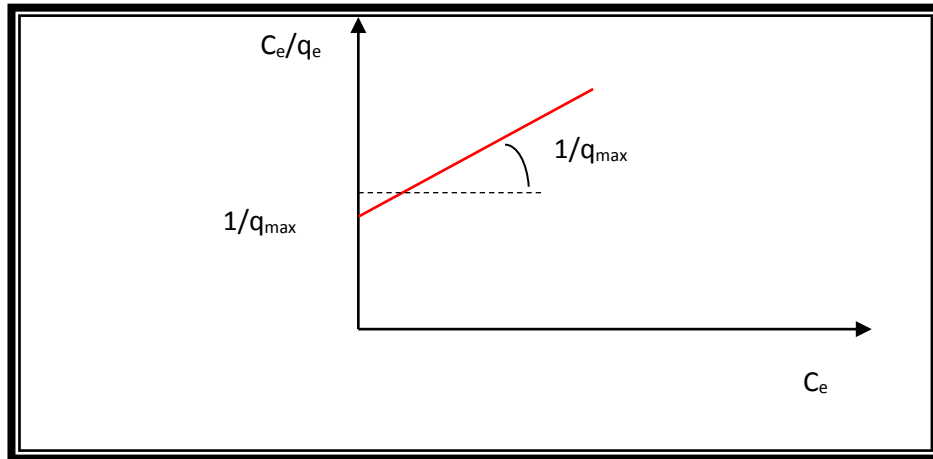
- ❖  $q_e$ : est la quantité de substance (soluté) adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (solide) à l'équilibre (en  $\text{mg.g}^{-1}$  ou  $\text{mol.g}^{-1}$ ).
- ❖  $C_e$ : est la concentration résiduelle de l'adsorbât (soluté) à l'équilibre dans la solution (en  $\text{mol.l}^{-1}$  ou  $\text{mg.l}^{-1}$ ).
- ❖  $q_{\max}$ : est la quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide (en  $\text{mg.g}^{-1}$  ou  $\text{mol.g}^{-1}$ ).
- ❖  $b$ : Constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption (en  $\text{ml.}\mu\text{g}^{-1}$  ou  $\text{l/mg}$  ou  $\text{dm}^3/\text{g}$ ), dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

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

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante (Eq III-3).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \dots\dots\dots \text{Eq III-3.}$$

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.**

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

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

- ❖  $C_0$  (mg.l<sup>-1</sup>) : Concentration initiale.
- ❖  $b$ : Constante de Langmuir.

La valeur de  $R_L$  indique pour :

- ❖  $R_L=0 \Rightarrow$  le processus d'adsorption est irréversible.
- ❖  $0 < R_L < 1 \Rightarrow$  on dit que l'adsorption est favorable.
- ❖  $R_L=1 \Rightarrow$  on dit que la nature de processus d'adsorption est linéaire.
- ❖  $R_L > 1 \Rightarrow$  le processus d'adsorption est défavorable.

**III.3.2 Isotherme de Freundlich :**

Le modèle empirique de Freundlich connu pour son application pour des faibles concentrations du soluté est exprimé par l'équation III-5 suivante :

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

- ❖  $C_e$ : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).
- ❖  $q_e$ : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

## Chapitre III : Bases théorique sur de l'étude de l'adsorption.

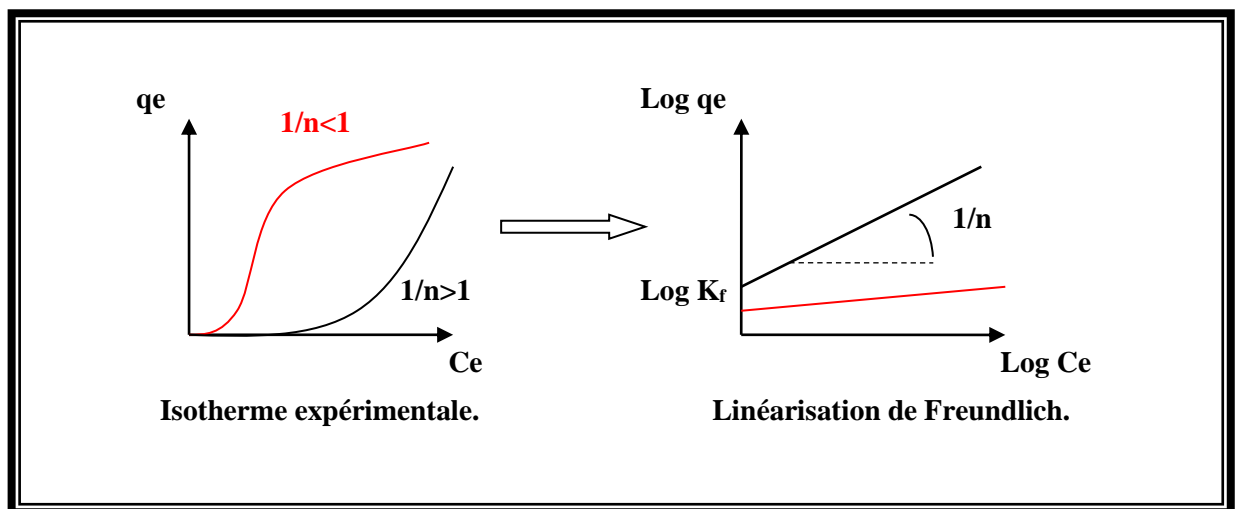
- ❖  $K_F$  est la constante d'équilibre de Freundlich représente la quantité adsorbée (mg/g) pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre.

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

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

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

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



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

### III.4 Coefficient de distribution :

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

## Chapitre III : Bases théorique sur de l'étude de l'adsorption.

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

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

- ❖  $C_i$  : concentration initiale de soluté (mg/L).
- ❖  $C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L).
- ❖  $m$  : masse de l'adsorbant (solide) (g).
- ❖  $V$  : le volume de la solution ( $\text{cm}^3$ ).

### III.5 Etude des paramètres thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le coefficient de distribution  $K_d$ . [19].

La relation thermodynamique:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff. ( Eq III-8).

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

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

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

- ❖  $R$  : est la constante des gaz parfaits.
- ❖  $T$  : la température absolue en Kelvin (K).
- ❖  $K_d$  : est le coefficient de distribution.

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

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

### III.6 Modèles cinétiques :

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

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme décrivant le phénomène de sorption tel que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo second ordre de Ho et McKay.

#### III.6.1 Modèle cinétique du pseudo- premier ordre :

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est souvent formulé par l'équation de Lagergren de la forme [19]:

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

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

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

- ❖ **q<sub>t</sub>**: quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t.
- ❖ **q<sub>e</sub>**: quantité adsorbée (mg/g) du soluté à la saturation en monocouche.
- ❖ **t**: temps de contact (min).
- ❖ **k<sub>1</sub>**: constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

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

#### III.6.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre :

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

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

## Chapitre III : Bases théorique sur de l'étude de l'adsorption.

---

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

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

- ❖ **q<sub>t</sub>** : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t.
- ❖ **t** : temps de contact (min).
- ❖ **K<sub>2</sub>**: constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre. (g/mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>).

Le tracé de la courbe  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps t, donnera une droite linéaire de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ .

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

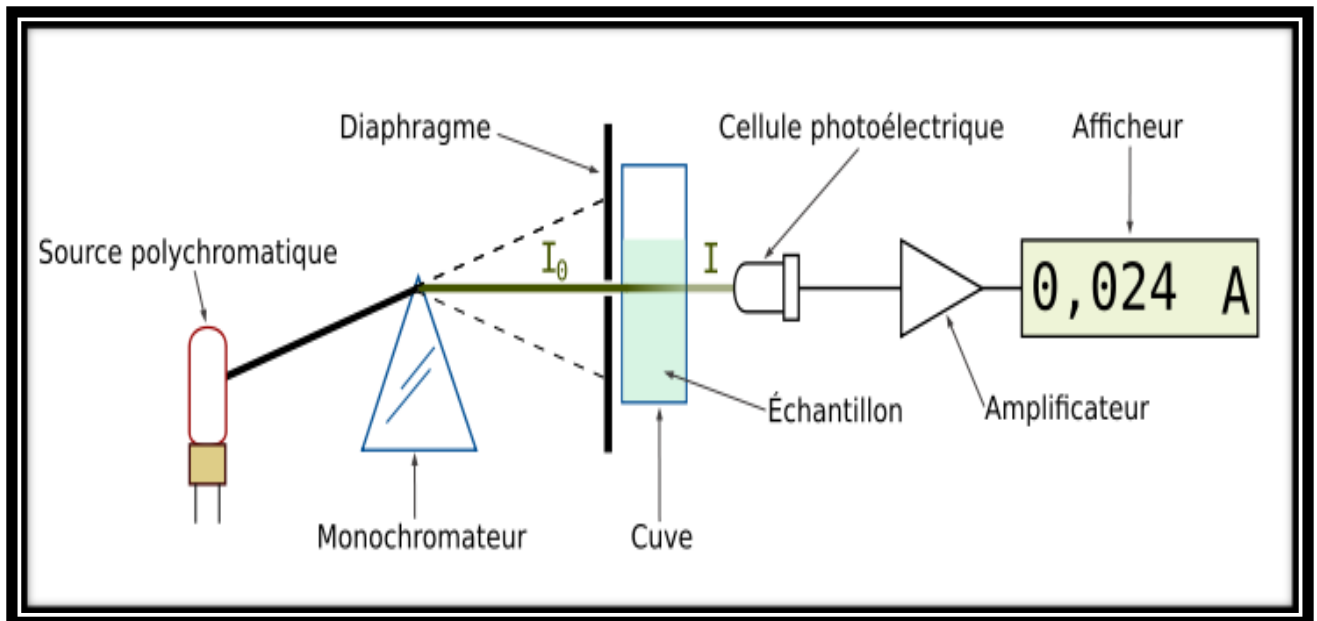
### IV.1 Définition:

Un spectrophotomètre est un appareil destiné à la mesure de la répartition d'un rayonnement en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration.

### IV.2 Les composants du spectrophotomètre :

Un spectrophotomètre se compose du:

- ✚ **une source** de lumière visible ou source poly chromatique (lumière blanche émise par une lampe à filament de tungstène).
- ✚ **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:** contenant la solution étudiée, la longueur de la cuve est définie (1, 2, 4 ou 5 Cm du trajet optique). La condition principale de la cuve est d'être transparente aux radiations d'étude, en plastique ou en quartz.
- ✚ **un photo-capteur:** c'est un élément photosensible (en générale 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 de flux lumineux.
- ✚ **un calculateur:** il traite le signal électrique pour calculer l'absorbance qui est proportionnel à l'intensité du courant et donc liée (par la loi de Beer -Lambert) à la concentration de la solution.



**Figure IV-1: Schéma d'un trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre.**

### IV.3 principes de fonctionnements :

Une source de lumière blanche traverse un monochromateur qui sélectionne une radiation de longueur d'onde  $\lambda$ . Le faisceau de lumière monochromatique traverse alors une solution colorée. Un photo-capteur convertit l'intensité lumineuse transmise en un signal électrique. En fin un analyseur traite le signal électrique et affiche la valeur de l'absorbance.

Sur un spectrophotomètre double faisceau, un second photo-capteur relié à l'analyseur mesure l'absorbance de la cuve et de 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 pré-réglage d'un spectrophotomètre mono-faisceau :

- ✚ Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde  $\lambda$  désirée et le sélecteur de filtre (à l'intérieur du capot) sur la position correspondant à  $\lambda$ .
- ✚ le spectrophotomètre en absorbance (Abs) avec le bouton 1.
- ✚ Les cuves présentent 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 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 : la cuve placée dans 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.



Figure IV.2 Schéma d'un spectrophotomètre HACH DR /4000 U.

#### IV.4 les principes de la loi de Beer-Lambert:

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité  $I$  de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_0$ . On définit l'absorbance  $A$  de la solution comme:

$$A = \text{Log}_{10}(I_0/I)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation:

$$T = I_0/I$$

C'est-à-dire que:

$$A = -\text{Log } T$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. La relation de Beer -Lambert décrit que, à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Ainsi, pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante:

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot L \cdot C$$

Avec:

- ✚ A est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ .
- ✚ C (en mol/l) est la concentration de l'espèce absorbante.
- ✚ L (en Cm) est la longueur du trajet optique.
- ✚  $\epsilon_{\lambda}$  (en L/mol. Cm) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde  $\lambda$ .

#### IV.5 les avantages de l'analyse spectrophotométrique:

Cette méthode d'analyse est très intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance, et elle n'est pas destructrice vis-à-vis de l'échantillon. Elle reste toujours l'une des meilleures méthodes de mesure.

#### IV.6 Erreurs et précaution:

Plusieurs facteurs peuvent dégrader la loi de Beer -Lambert et limiter la validité de la spectrophotométrie:

- ✚ Le domaine de mesure idéal est pour les valeurs de T situées entre 20 et 60.
- ✚ Plusieurs aberrations optiques liées à la diffusion, la réflexion et la diffraction de la lumière peuvent fausser la mesure.
- ✚ Les phénomènes de fluorescence ainsi que d'autres particularités chimiques liées aux espèces absorbantes peuvent interférer.
- ✚ Plus la densité du soluté est importante, plus le faisceau de lumière incident sera réfracté une valeur donnée. Cette tendance est normalement infinie mais devient plus prononcée avec les hautes concentrations. Ainsi, la réfraction réduit l'intensité de la lumière transmise et l'instrument indique faussement une absorbance diminuée. Généralement, ce phénomène peut être évité en travaillant avec des concentrations inférieures à 0,01 mol/L.

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

---

### V.1 Introduction :

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

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

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

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

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

La présente étude est subdivisée en plusieurs parties où on a étudié l'effet des différents paramètres physico-chimiques importants tels que : le temps de contact, le pH de la solution, température, les isothermes de sorption, afin de déterminer les conditions optimales.

### V.2 Synthèse des matériaux ZnAlCO<sub>3</sub> et ZnAlCO<sub>3</sub> calciné:

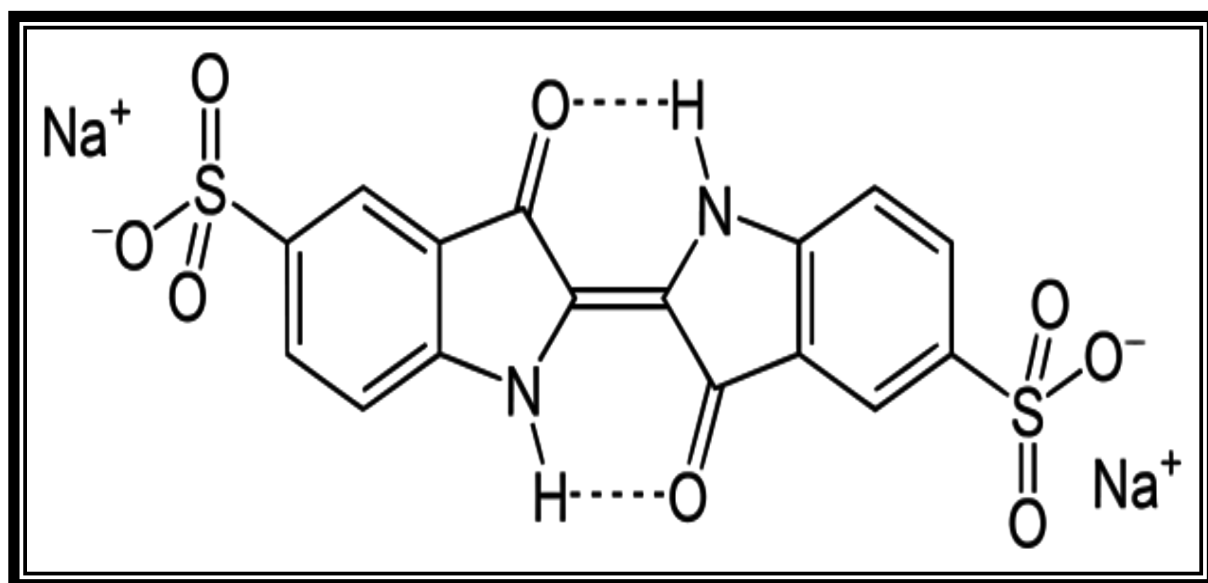
Le matériau ZnAlCO<sub>3</sub> a été synthétisé par une méthode simple en utilisant des solutions de sels de zinc et d'aluminium. La méthode de synthèse que nous avons utilisée

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

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-CO<sub>3</sub>. Il est ensuite mis dans un dessiccateur contenant du gel de silice. Une partie de ce solide est calcinée à 500°C pendant 2 heures, le matériau est désigné par ZnAlC500.

### V.3 Elimination du Carmin Indigo (CI) par ZnAlCO<sub>3</sub> et ZnAlC500 :

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



Structure chimique de la molécule du colorant Carmin Indigo (CI).

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

### ➤ Propriétés Physiques et Chimiques du colorant Carmin Indigo (CI):

Colorant	Carmin Indigo
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mol)	466,353
Odeur	inodore
Absorbance ( $\lambda_{\max}$ ) nm	610
Couleur	Bleu
Solubilité dans l'eau	Soluble 10 g/l à 25 °C
Solubilité dans l'éthanol	Très soluble dans l'éthanol

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

A cette valeur  $\lambda_{\max}$ , nous avons établi la courbe d'étalonnage en colorant (figure V-1), ce qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, dans un domaine de concentration compris entre 0 et 20 mg/l. La droite d'étalonnage représentant la densité optique DO (ou Absorbance), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C, obéit à la loi de Berr Lambert avec un coefficient de détermination  $R^2 > 0,99$ .

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau V -1 et représentés sur la figure V-1

**Tableau V -1 : Etablissement de la courbe d'étalonnage du colorant Carmin Indigo :**

<b>Concentration (mg/l)</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>14</b>	<b>16</b>	<b>20</b>
<b>Absorbance (ua)</b>	<b>0</b>	<b>0,042</b>	<b>0,079</b>	<b>0,115</b>	<b>0,157</b>	<b>0,195</b>	<b>0,271</b>	<b>0,31</b>	<b>0,384</b>

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

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

$C = 51,7085 \times Abs$  avec un coefficient de détermination  $R^2 = 0,9998$ , ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution inconnue de Carmin Indigo (CI).

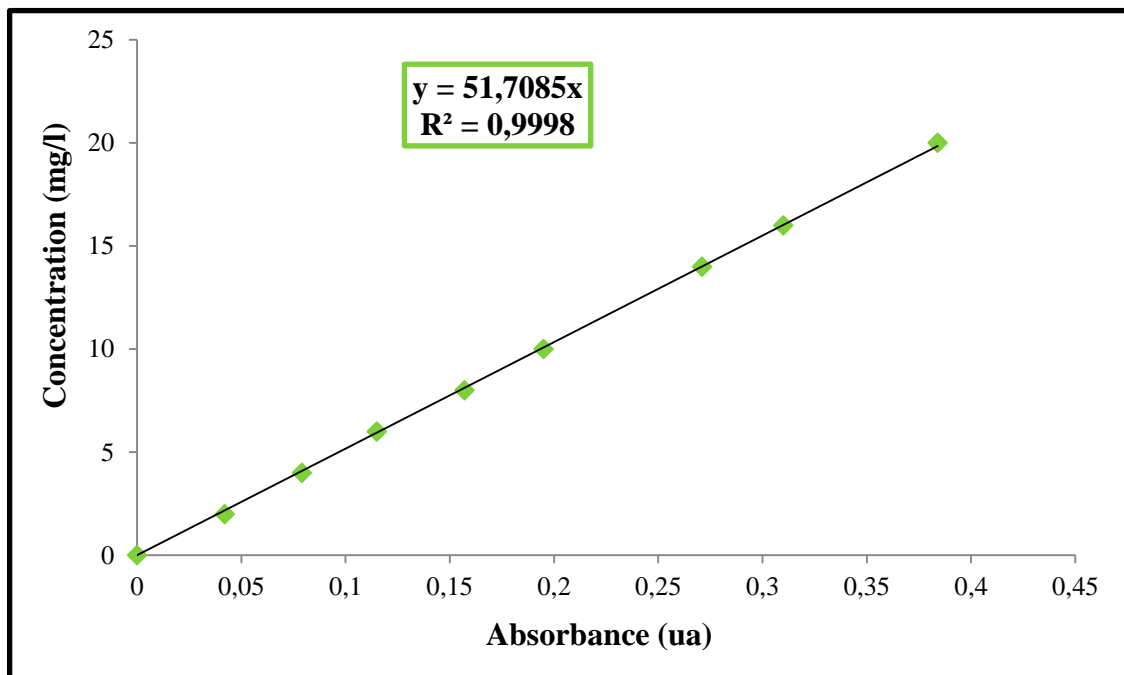


Figure V-1: Courbe d'étalonnage de Carmin Indigo (CI).

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

### V.5 Effet du pH de la solution sur l'élimination du colorant Carmin Indigo :

L'effet du pH a été étudié dans la gamme de 4 à 10 sur les suspensions de 10 mg de ZnAlC500 dans 50 ml d'une solution de Carmin Indigo de concentration de 100 mg/l. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 24 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et les concentrations à l'équilibre en colorant dans les surnageant, sont déterminées par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 610 nm. (Figure V-2).

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

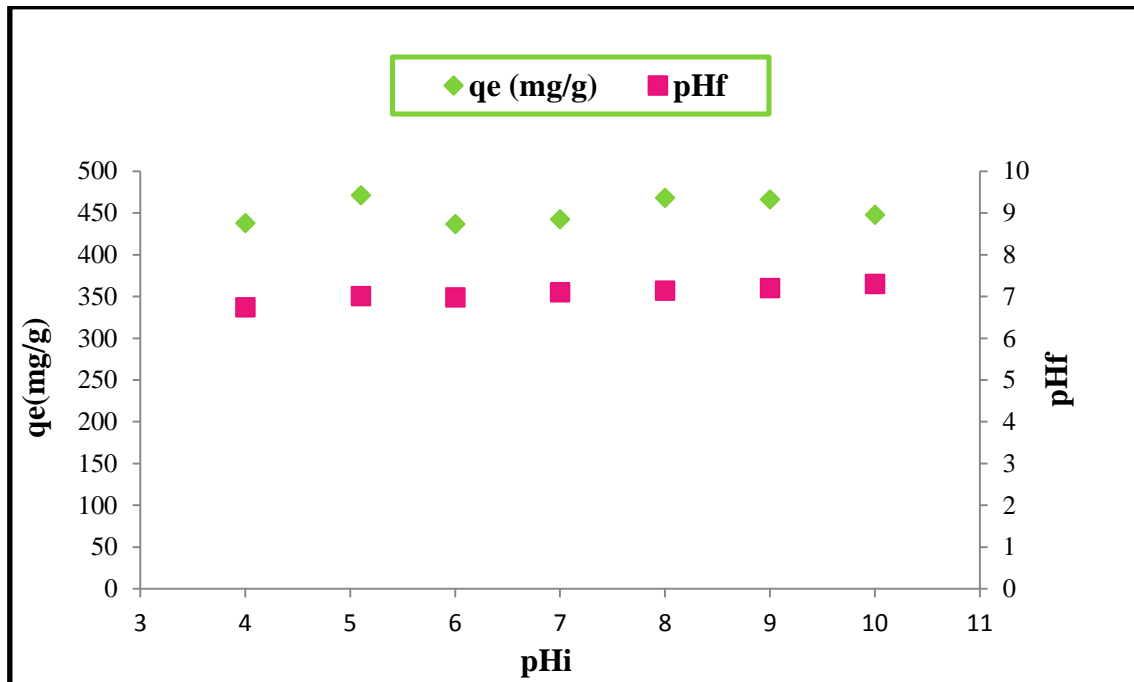


Figure V-2: Effet du pH sur l'élimination de Carmin Indigo par ZnAlC500.

### ➦ Résultats et discussions :

L'examen de la figure V-2 permet de constater que dans le domaine de pH de 4 à 10, les quantités du colorant fixées ( $q_e$ ) par unité de masse de solide ZnAlC500 ne sont pas constantes ce qui prouve que le pH de la solution influe sur l'élimination. La valeur maximale de  $q_e$  est atteinte à un pH naturel qui est de 5,1.

### V.6 Etude cinétique de l'élimination du colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 :

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

La cinétique d'élimination nous a permis de déterminer le temps de contact (temps optimum) pour que l'équilibre soit quasiment atteint au-delà duquel le taux ou (rendement)

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

d'élimination n'évolue plus, et déterminer éventuellement l'ordre apparent de la vitesse d'élimination.

L'étude cinétique a été réalisée en mode de batch, sur une série de suspensions de 10 mg de matériau préparé ZnAlC500 dans 50 ml d'une solution du colorant Carmin Indigo de concentration 100 mg/l à pH naturel. Les suspensions sont mises sous agitation constante pendant des durées allant de 15 à 600 minutes à la température ambiante. A la fin du temps imparti à chaque échantillon, le surnageant est séparé par centrifugation (4000 tours/min pendant 15 minutes). La concentration résiduelle en colorant est déterminée par spectrophotomètre UV visible de type HACH DR/4000 U à la longueur d'onde 610 nm.

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

Les taux d'élimination du colorant sont déduits par la formule:

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

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

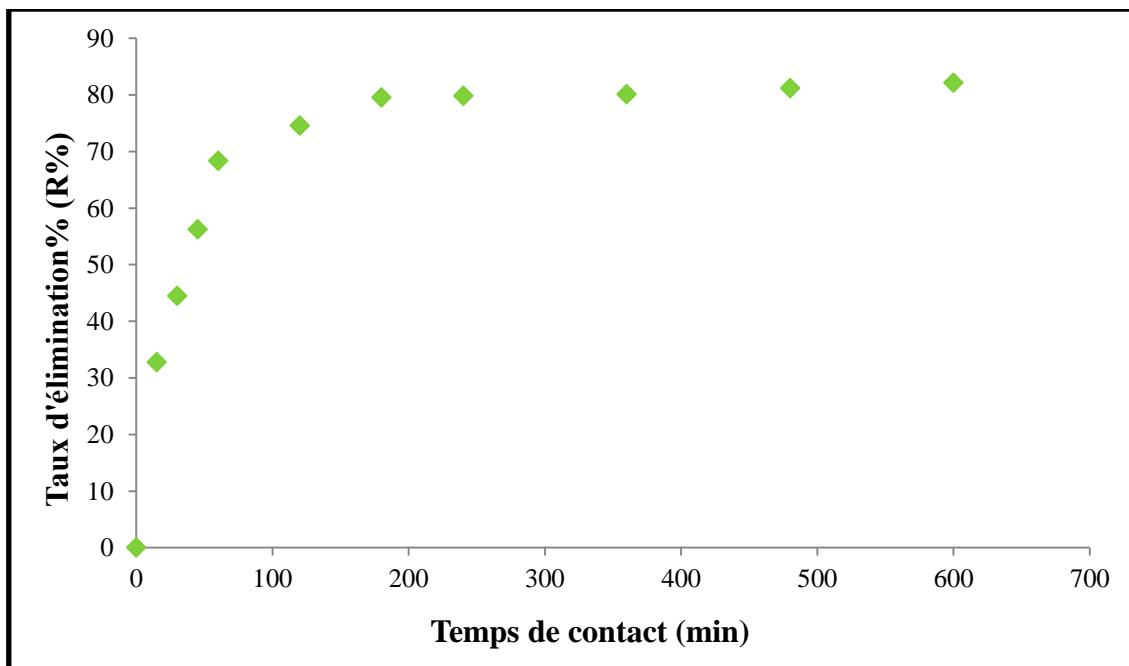


Figure V- 3: Influence du temps de contact sur le taux d'élimination du colorant Carmin Indigo (CI) par ZnAlC500.

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

---

### Résultats et discussion :

L'allure de la courbe de la figure V-3 montre que les valeurs des taux d'élimination sont constantes après 3 heures de temps de contact. Ces taux atteignent des valeurs maximales de 79,57 %, ce qui laisse supposer que le matériau ZnAlC500 a atteint dans ce cas sa saturation en colorant.

#### V.6.1 Modélisation de la cinétique :

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

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

##### V.6.1-1 Modèle cinétique du premier ordre :

L'exploitation des résultats de la figure V-4 nous permet de conclure si la cinétique de l'élimination est du premier ordre. Le tracé  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps de contact  $t$  en utilisant l'équation  $\ln(q_e - q_t) = -K_1 \times t + \ln q_e$  donne une droite linéaire de pente  $-k_1$  et l'ordonné à l'origine  $\ln q_e$  nous permet de déduire les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ .

Les valeurs expérimentales et calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau V-2) ayant de larges variations de valeurs, ce qui suggère que le modèle cinétique du premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Pour cela nous avons testé le modèle cinétique du pseudo second ordre.

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

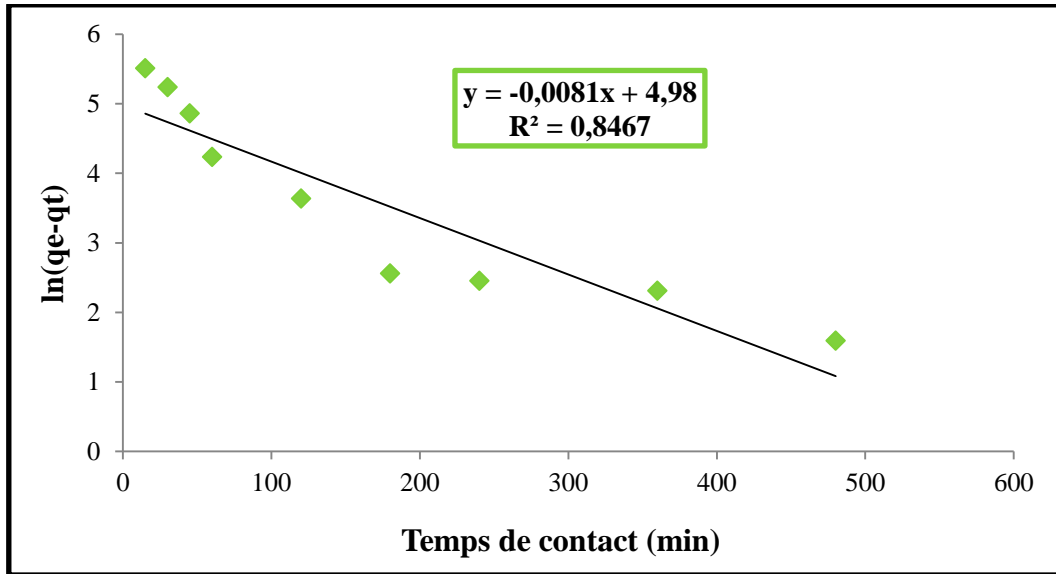


Figure V-4: Modèle cinétique du premier ordre d'élimination de Carmin Indigo par ZnAlC500.

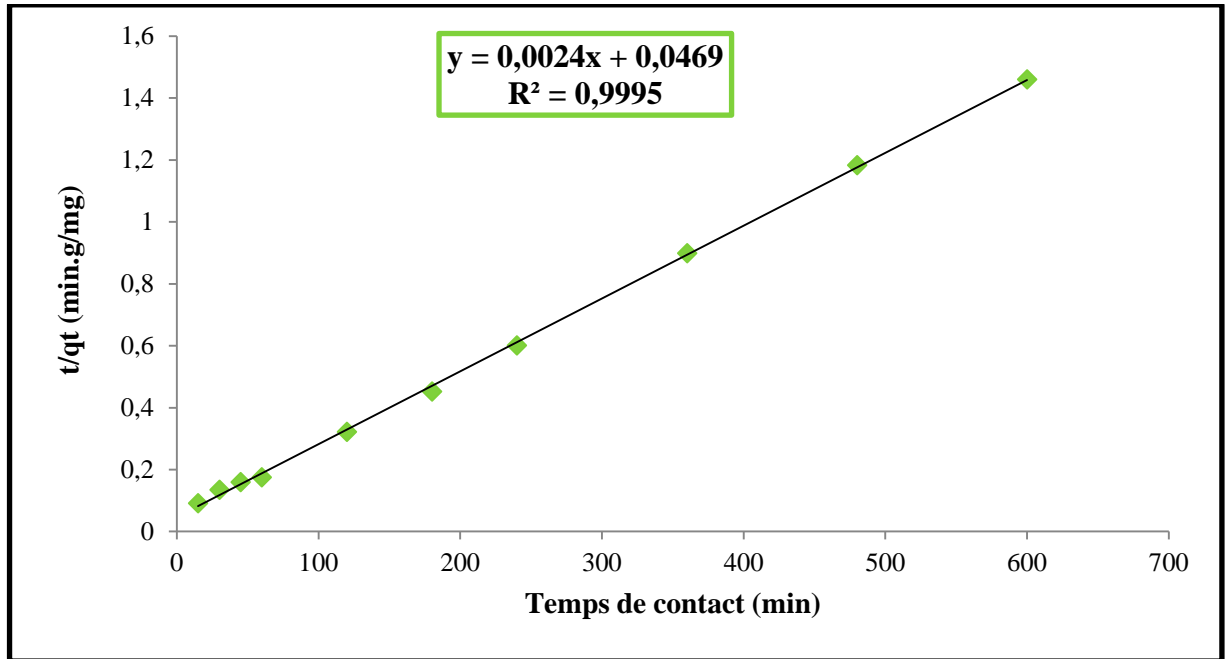
### V.6.1-2 Modèle cinétique du pseudo second ordre :

Le tracé de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps  $t$ , représenté sur la figure V-5 donnera une droite linéaire de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ . Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ .

Les valeurs calculées de  $k_2$  et  $q_e$  sont reportées dans le tableau V-2.

Une bonne corrélation a été observée entre les valeurs expérimentales et calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre. En effet la valeur du coefficient de détermination  $R^2$  est largement supérieure à 0,99. La différence entre les valeurs expérimentales et calculées de la capacité de sorption à l'équilibre est inférieure à 1,43%.

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.



**Figure V-5: Modèle cinétique du pseudo second ordre d'élimination de Carmin Indigo par ZnAlC500.**

**Tableau V-2: Valeurs des paramètres des modèles cinétiques appliqués à l'élimination de colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 :**

matériau	colorant	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2			
		$q_e$ (cal) (mg/g)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (exp) (mg/g)	$q_e$ (cal) (mg/g)	$K_2$ g/mg/min	$R^2$
ZnAlC500	Carmin Indigo	145,47	0,0081	0,8467	410,80	416,66	$2,70 \times 10^{-7}$	0,9995

### Résultats et discussion :

En comparant les capacités maximales de sorption des deux modèles cinétiques (premier et second ordre), il apparaît après analyse de ces résultats (Tableau V-2) que l'élimination du colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 est mieux décrite par le modèle du second ordre avec un temps de contact optimum de 4 heures pour une concentration initiale de colorant ( $C_i$ ) de 100 mg/l et un rapport solide/solution de 0,2 g/l.

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

### V.7 Isotherme d'adsorption de colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 et ZnAlCO<sub>3</sub> :

Les isothermes d'adsorption ont été établies à pH naturel en utilisant de suspension de 10 mg de ZnAlC500 dans 50 ml de solution aqueuse du colorant Carmin Indigo de concentration variable de 80 à 200 mg/L. et 10 mg de ZnAlCO<sub>3</sub> de solution aqueuse du Carmin Indigo de concentrations variable de 5 à 50 mg/l. le pH des solutions aqueuses du colorant a été ajusté au pH naturel = 5,1. Les suspensions sont mises sous agitation constante à la température ambiante pendant un temps fixé de 4 heures Pour ZnAlC500 et 24 heures pour ZnAlCO<sub>3</sub>. Elles sont ensuite centrifugées 15 minutes et les surnageant analysés par spectrophotomètre UV visible de type HACH DR/4000 U, à la longueur d'onde de 610 nm. Les résultats de  $C_e$  (mg/l) obtenus nous permettant de tracer les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

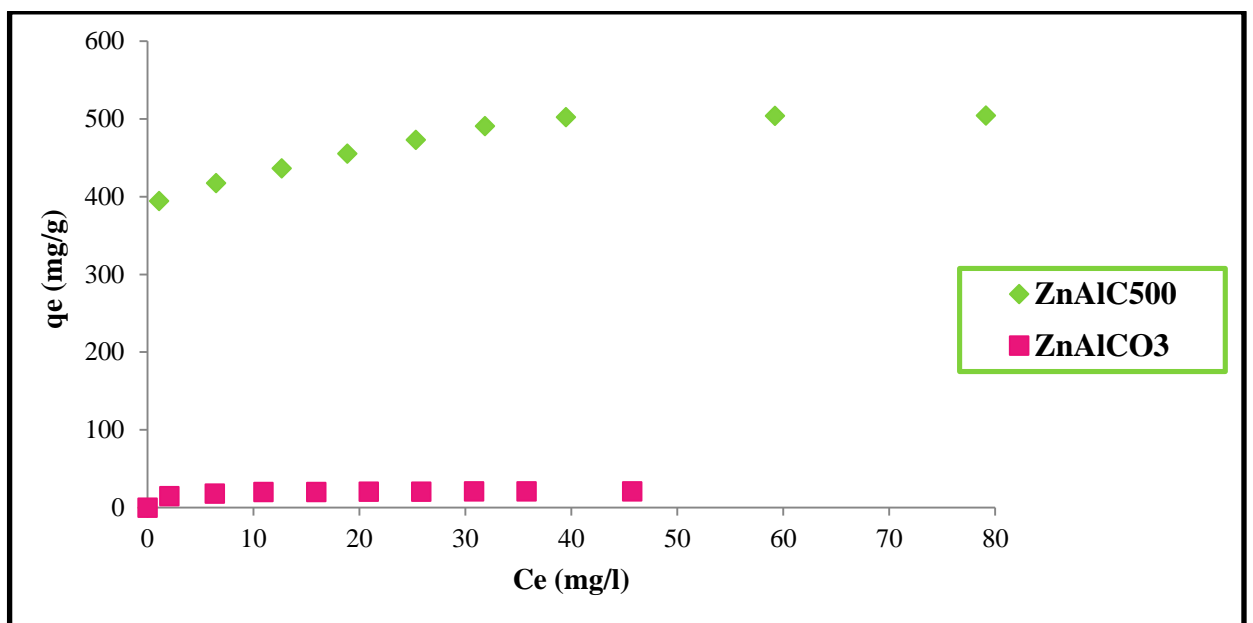


Figure V-6 : Isotherme de sorption du colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 et ZnAlCO<sub>3</sub>.

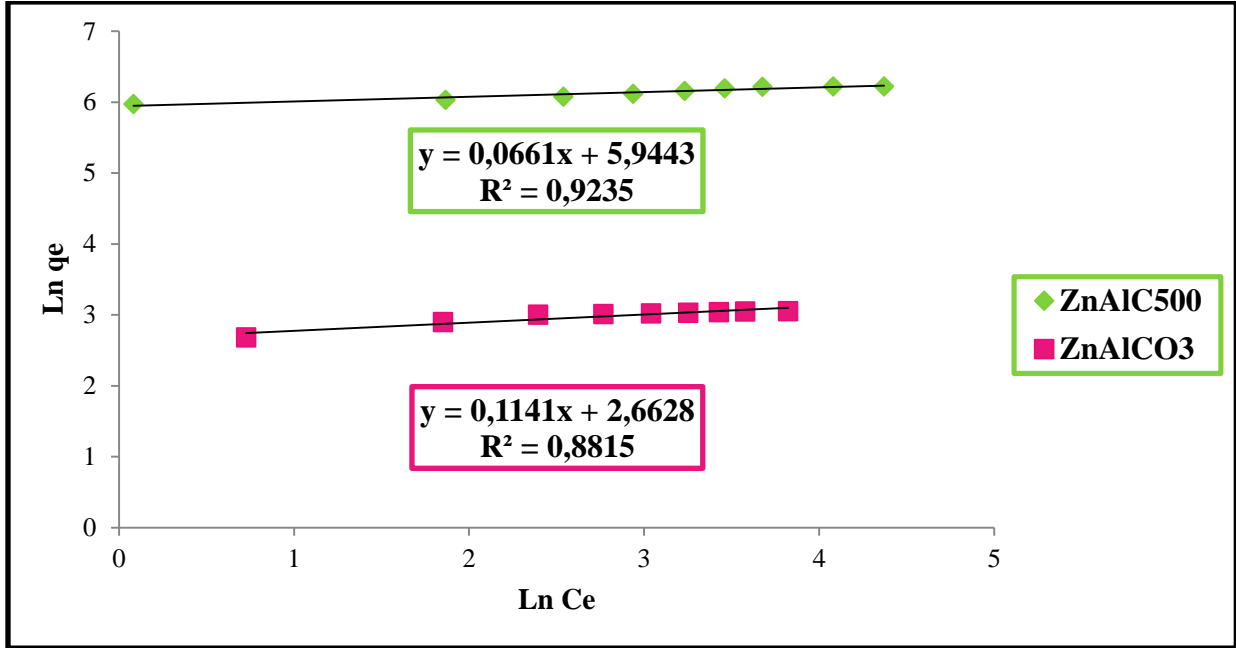
#### ➦ Résultats et discussions :

Les résultats d'élimination du colorant Carmin Indigo par ZnAlC500 est tracés dans la figure V-6. Les tracés des transformées linéaires de Freundlich et de Langmuir sont représentés dans les figures V-7 et V-8 respectivement. Il en ressort à partir des coefficients de détermination qui sont supérieurs à 0,99 que les résultats expérimentaux suivent plutôt le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. Les pentes et les ordonnées à l'origine de ces

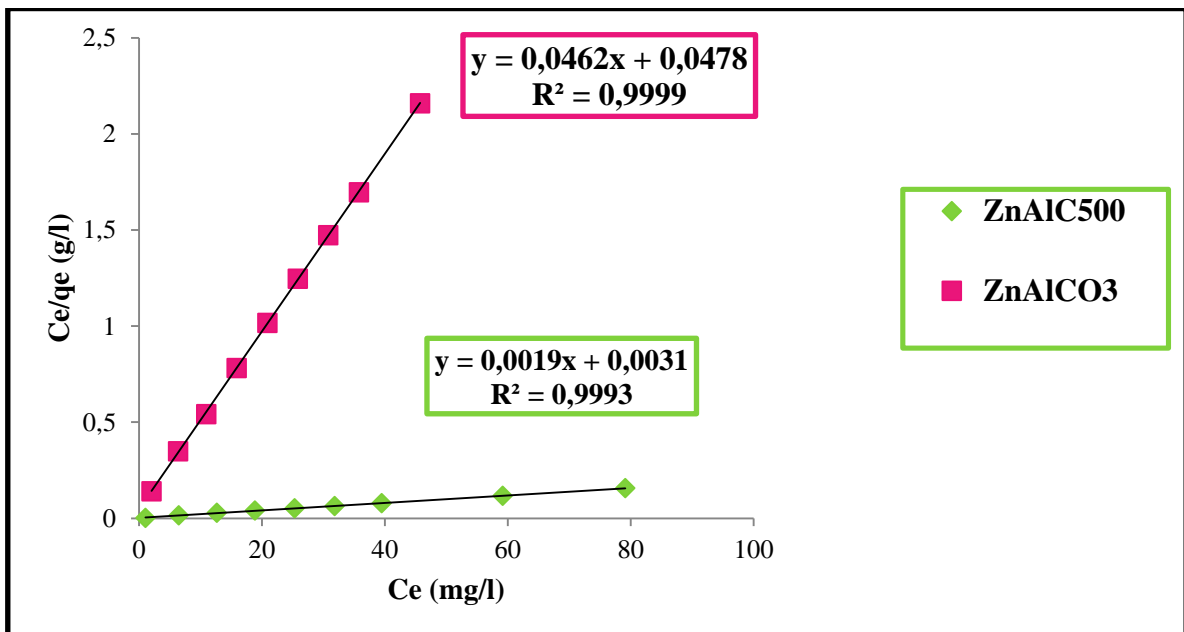
## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

droites permettent de calculer les paramètres respectifs de Freundlich et de Langmuir. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-3.

L'examen de ces résultats fait ressortir que la quantité maximale du colorant Carmin Indigo (CI) retenue par ZnAlC500 est de l'ordre de 526,32 mg/g et pour ZnAlCO<sub>3</sub> est de l'ordre 21,7 mg/g.



**Figure V-7 : Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination du colorant par ZnAlC500 et ZnAlCO<sub>3</sub>.**



**Figure V-8 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination du colorant par ZnAlC500 et ZnAlCO<sub>3</sub>.**

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

**Tableau V-3 : Paramètres des isothermes de sorption du colorant (CI) par ZnAlC500 et ZnAlCO<sub>3</sub> selon les modèles de Freundlich et Langmuir :**

Matériau	Colorant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	b(L/mg)	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
ZnAlC500	Carmin	15,13	381,57	0,9235	0,589×10 <sup>-5</sup>	526,3	0,9993
	Indigo						
ZnAlCO <sub>3</sub>	Carmin	8,76	14,34	0,8815	0,0022	21,7	0,9999
	Indigo						

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

La température est un paramètre très important à étudier pour déterminer la nature exothermique ou endothermique du processus de sorption du colorant et si celui-ci correspond à une physisorption ou chimisorption.

#### Mode opératoire:

Nous avons étudié l'influence de trois températures 25°C, 35°C et 45°C. Des flacons contenant 10 mg de solide ZnAlC500 en suspension dans 50ml de solution de carmin Indigo (CI) de concentration 100mg/l respectivement, sont placés dans un bain marie réglé successivement à 25°C, 35°C et 45°C à pH naturel = 5,1. Les suspensions sont agitées sous agitation constante pendant 4 heures. Une fois le temps de contact épuisé, le solide est séparé par centrifugation et la concentration en colorant dans le surnageant, est déterminée par spectrophotomètre UV visible HACH DR/4000 U à la longueur d'onde de 610 nm.

Les résultats obtenus à différentes températures sont illustrés dans la figure V-9 et le tableau V-4 ci-dessous, nous permettent de mettre en évidence l'influence de la température sur l'élimination du colorant par ZnAlC500. Ces résultats nous permettent aussi de déterminer

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

le coefficient de distribution  $K_d$ , ainsi que les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ).

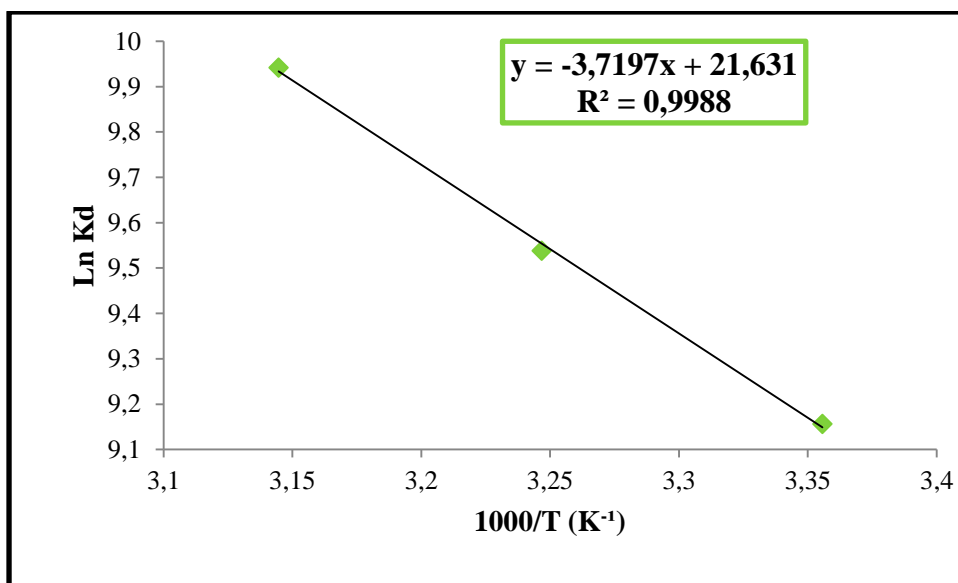


Figure IV-9 : Effet de la température sur l'élimination du colorant par ZnAlC500.

Tableau IV-4 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour élimination du colorant Carmin Indigo (CI) par ZnAlC500 :

Polluant	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )		
			298K	308K	318K
Carmin Indigo (CI)	179,931	30,939	-22,679	-24,479	-26,278

### 🔗 Résultat et discussions :

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , et  $\ln K_d = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$ . Le tracé de la droite  $\ln K_d = f(1/T)$  permet de calculer les valeurs de  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  à partir de l'ordonnée ( $\Delta S^\circ/R$ ) et de la pente ( $-\Delta H^\circ/R$ ) respectivement (voir la figure V-9) qui sont présentés dans le tableau V-4.

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

---

On constate que la variation de l'enthalpie  $\Delta H^0$  du système est positive, indique que le processus d'élimination est endothermique. La variation de l'entropie  $\Delta S^0$  est positive correspond à une augmentation du désordre pendant l'adsorption de colorant sur des microparticules du matériau et suggère que l'équilibre est irréversible

La valeur de  $\Delta G^0$  étant négative indique que le processus d'élimination est spontané.

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

L'efficacité de la sorption de la Carmin Indigo par ZnAlC500 a été examinée pour deux cycles de régénération. Les résultats sont regroupés dans le tableau V-5 et représentés graphiquement dans la figure V-10.

**Tableau V.5 : Taux d'élimination du Carmin indigo par ZnAlC500 régénéré :**

N°	masse (mg)	V (ml)	R%
1 <sup>ère</sup> utilisation	40	200	80,3508
1 <sup>er</sup> cycle	30	150	67,4236
2 <sup>ème</sup> cycle	20	100	64,3211

## Chapitre V : Application à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo par ZnAlC500.

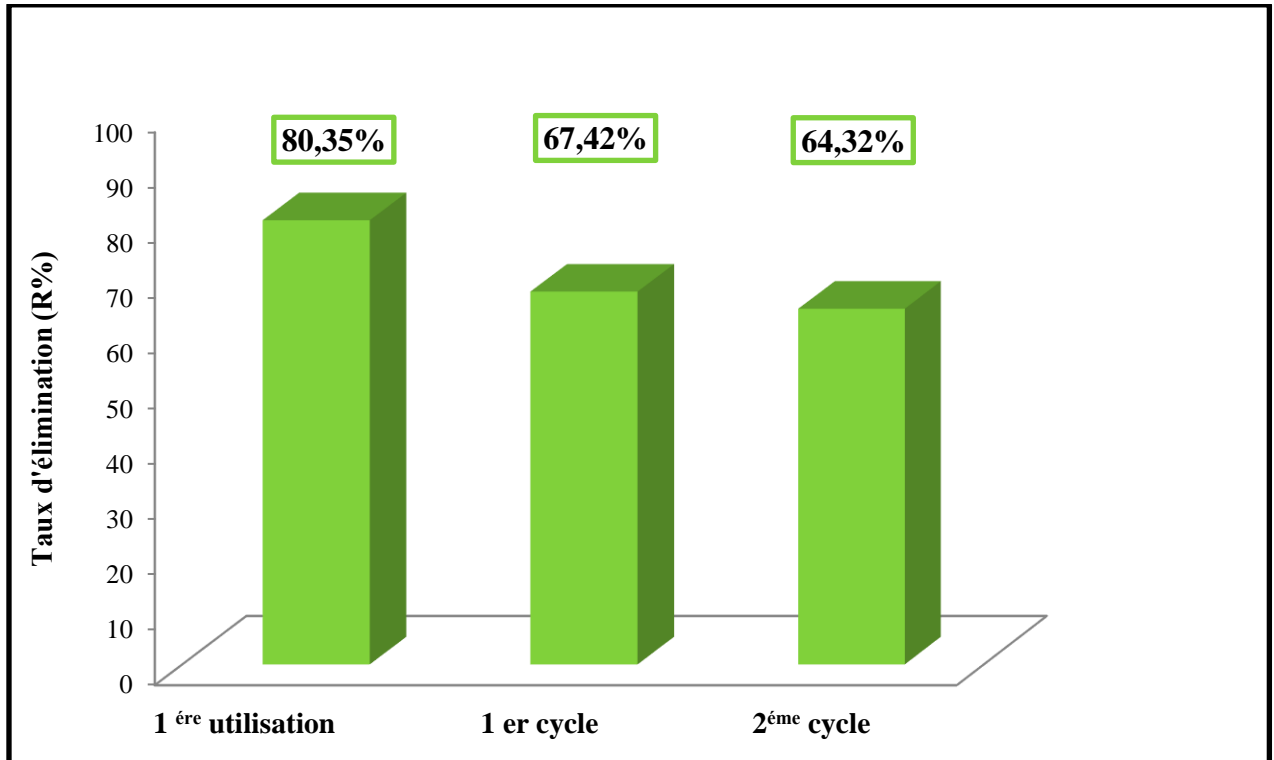


Figure IV- 12: Comparaison du pourcentage d'élimination de Carmin indigo par ZnAlC500 après première utilisation et deux cycles de régénération.

### Résultats et discussion:

L'élimination du Carmin indigo par ZnAlC500 a donné un taux maximal égal à 80,35%. La réutilisation de ce matériau après calcination à 500°C nous a permis d'obtenir des taux d'élimination de 67,42% et 64,32%.

## Conclusion

---

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

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

Le matériau argileux de type hydrotalcite a été préparé par une méthode simple en utilisant des solutions aqueuses de Zinc et d'Aluminium. Le matériau synthétisé obtenu noté ZnAlC500 a été appliqué à l'élimination d'un colorant anionique Carmin Indigo (CI) en solution aqueuse.

Les résultats de cette étude indiquent que :

L'effet du pH de la solution influe sur l'élimination dont la valeur maximale de  $q_e$  est atteinte à un pH naturel qui est de l'ordre de 5,1.

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

Le taux d'élimination atteint la valeur maximale de 79,57% pour une concentration  $C_i=100$  mg/l et un rapport solide/solution de 0,2g/l.

Les isothermes d'adsorption de Carmin Indigo par le matériau étudié ZnAlC500 montrent que l'élimination du colorant (CI) est favorable par le modèle de Langmuir que celui de Freundlich avec un coefficient de détermination élevé qui proche de l'unité.

La quantité maximale éliminée du colorant Carmin Indigo (CI) par le matériau synthétisé ZnAlC500 est de l'ordre de 526,32 mg/g.

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

## Conclusion

---

La régénération du matériau qui a été soumis aux expériences de la sorption du colorant a été suivie d'un deuxième cycle de régénération en nous donnant des taux d'éliminations entre (67,42 et 64,32 %).

Sur le plan application environnementale, ce travail constitue une contribution non négligeable à l'utilisation des adsorbants argileux de type hydrotalcite moins onéreux pour le traitement des eaux.

## Références bibliographiques.

---

- [1]. C. Vaysse, Caractérisation structurale d'hydrotalcite doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques Université Bordeaux I, (2001).
- [2]. Brain GREGOIRE, Relation composition- structure des Hydroxydes Doubles lamellaires Effet de la charge de feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, Thèse de doctorant Université de Lorraine (1994).
- [3]. M. Lakraimi, A .Barrouge, Removal of Remazol Blue 19 from wastewater by Zinc-Aluminium-Chloride-layered double hydroxydes original article (2000) 1007.
- [4]. Abdellah ILLAIK, Synthèse et caractérisation de nanocomposite polymères Hydroxydes doubles lamellaires (HDL) Université Blaise Pascal (2008).
- [5]. Yongium FENG, Formation and properties of second-stage Layerd Double Hydroxyde Matérials, Thèse de Doctorant Université Blaise Pascal (2006).
- [6]. M. Kaneyoshi, W. Jones, Formation Mg-Al layered double hydroxydes intercalated with nitrilotriacetate anions, Journal of Materials Chemistry, 9(1999) 805-811.
- [7]. A. Mendiboure, R. Schollhom, Formation and anion exchange reaction of layered transition metal hydroxydes  $[Ni_{1-x}M_x](OH)_2(CO_3)_{x/2}(H_2O)_x$  (M=Fe, Co), Revue de chimie. Minérale, 23(1986) 819-827.
- [8]. Recueil des nommes françaises de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4 <sup>ème</sup> édition AFNOR (1985).
- [9]. Jean Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S. A . Edition (1986).
- [10].Kebiche Ounissa, Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'ynité couvertex de Ain.DJASSER. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [11]. Y. You ,H. Zhao,G.F. Vance, Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxydes, Applied Clay Science, 21(2002) 217-226.
- [12].Y. You, Zhao, F. M. Vance, Hybride organic-inorganic derivatives of layered double hydroxydes and dodécylbenzène : Preparation and adsorption characteristic, Journal of Matérials Chemistry, 12(2002) 907-912.

## Références bibliographiques.

---

- [13]. Y. You, G.F. Vance, Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxydes, *Applied Clay Science*, 22(2002) 13-25.
- [14]. T. Toraishi, S. Nagasaki, S. Tanaka, Adsorption behaviour of  $\text{IO}_3^-$  by  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  hydrotalcite, *Applied Clay science*, (2002) 13-25.
- [15]. S. Miyata, T. Hirose, Adsorption of  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2$  on hydrotalcite-like system :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , *Clays and Clay Minerals*, 26 (1978) 441-447.
- [16]. K. Lazaridis, T.D. Karapantisios, D. Georgantas, Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption, *Water Res.* 37 (2003) 3023-3033.
- [17]. J. Inacio, C. Taviot-Gu'ehou, C. Forano, J.P. Besse, Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxydes, *Appl. Clay Sci.* 18(2001) 255-264.
- [18]. R.S. Juang, S-H, Lin, K.H. Tsao, Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite, *J. Colloid Interf. Sci.*, 254(2002) 234-239.
- [19]. O. Bouras, T. Chami, M. Houari, M. Boudi, Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous steam by adsorption onto surfactant modified Ti-pillared montmorillonite, *Environ. Technol.* 23 (2002) 405-412.
- [20]. J.H. Harwell, R. Schechter, W.H. Wade, Recent development in the theory of surfactant adsorption on oxides, in : J-M. Cases (Ed), *Solid-liquid interactions in porous media*, *Collection colloques et seminaries*, Colloque bilan Nancy, 8-10 Février 1984, Technip, Paris, (1985) 371-409.
- [21]. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, adsorption of gases in multimolecul layers, *Journal of the Ammerica Chemical Society*, 62 (1938) 1723-1732.