

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali de Chlef



FACULTE de Technologie

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Recherche : Eau –Environnement

Mémoire de Magister

Présenté par :

Henni-Chebra Fatma El Batoul

Sous le Thème

Synthèse, caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et leur application dans l'élimination des polluants industriels

Devant le jury composé de :

Mr. OUAGUED
Abdallah

Professeur à l'université de CHLEF

Président

Mr. DOUANI
Mustapha

Professeur à l'université de CHLEF

Examineur

| | | |
|--------------------------|---|-------------------|
| Mr. BRADA Moussa | Professeur à l'université de KHMIS MELIANA | Examineur |
| Mr BETTAHAR Nourddine | Professeur à l'université d'ORAN | Co- rapporteur |
| Mr. LABBACI Abdallah | Professeur à l'université de CHLEF | Rapporteur |

REMERCIEMENTS

J'adresse mes vifs remerciements à toutes celles et à tous ceux qui m'ont apportés leur aide pour la réalisation de cette étude, ainsi qu'à toutes celles et qu'à tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mon travail.

Mes remerciements les plus particuliers vont tout d'abord:

*Au Professeur **A. LABBACI** à l'Université HASSIBA BEN BOUALI Chlef, encadreur de ce mémoire qui, par sa patience et par ses efforts, m'a accompagné tout au long de l'élaboration de ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **A.AOUGUED** Professeur et Directeur du Laboratoire de Recherche Eau - Environnement de l'université HASSIBA BEN BOUALI de Chlef qui me fait l'honneur de présider ce jury, un grand **MERCI** aussi pour toutes les opportunités offertes, pour vos conseils vos encouragements tout au long de ces années.*

*Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **M. DOUANI M.C.A** à l'Université HASSIBA BEN BOUALI de Chlef pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et d'être membre de ce jury, et également pour vos conseils et votre bonne humeur tout au long de ces années un grand **MERCI**.*

*Je remercie également Monsieur **M. BRADA** Professeur à l'Université de KHEMIS MILIANA qui a bien voulu consacrer une partie de son précieux temps pour la lecture de ce mémoire.*

*Je remercie également Monsieur **BETHAHAR NOUREDDINE**. Professeur à l'Université d'ORAN pour avoir accepté de codiriger ce mémoire et aussi pour ses conseils et son aide.*

*Je saisi cette occasion pour exprimer mes remerciements aux enseignants du Département de Génie des Procèdes ; Monsieur **L.MAHMOUDI** Chef du Département;*

Monsieur **B.BENSIBAI**, Madame **KOUADRI MUSETFA**, Madame **HANINI** et Monsieur **DJAFER**.

Je prie toute personne du Département de Génie des Procédés, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour tout signe ou parole d'encouragement qui m'a été adressé et qui m'a permis de fournir l'effort nécessaire pour terminer ce travail.

Dédicace

A ma mère

A mon père

A mes frères et ma belle sœur

A toute ma famille

A mes meilleures amies

LOUIZA et FATIMA GUETARNI

A toutes celles et à tous ceux qui m'ont apportés leur aide pour la réalisation de ce travail en particulier MERYEM AMEL BENGHALIA, FADHILA LASNAMI et NOUH KOUAD

Résumé

Les effluents industriels originaires des activités des secteurs textiles présentent souvent une charge polluante colorante importante par sa diversité qui nécessite à chaque fois d'élaborer de nouveaux moyens et de nouveaux matériaux pour les traiter. Dans ce travail nous avons opté pour les hydroxydes double lamellaire notée (HDL) à la fois économique et moins polluants avec une grande capacité d'adsorption due à leur grande surface spécifique et à leur charge (+) de surface. Il se scinde en deux grandes études la première une synthèse par la méthode de co-précipitation à pH constant et température ambiante l'hydroxyde double lamellaire carbonatée de type l'hydrocalumite, suivi par une caractérisation par spectroscopie IR et diffraction par rayon X et d'une calcination à 500 °C. La seconde étude est fondée sur l'application de ces phases dans l'élimination de deux colorants synthétiques anioniques l'orange SRL 150 et le bleu S-BL par la technique de l'absorption. Les résultats obtenus sont intéressants vu qu'une meilleure capacité d'adsorption pour le rapport molaire $R=3$ avec 0.1g/100ml soit 1 g/ 1l de solution colorée orange ; et 0.25g/100ml soit 2.5g/1l pour le colorant bleu pour adsorbant avec un temps de contact respectivement égale à 1min et 2 min.

Mots clés : rejets industriels, polluants, synthèse HDL, colorants synthétiques, adsorption

Abstract

The industrial effluents originating in the activities of the textile sectors often present an important colouring polluting load by its diversity which each time requires to work out new means and new materials to treat them in this work we chose the Layered double hydroxide noted (LDH) at the same time economic and less polluting with a great capacity of adsorption due to their specific large surface and their load (+) on the surface. It is divided into two great studies it first a synthesis by the method of coprecipitation with constant pH and room temperature the Layered double hydroxide carbonated the hydrocalumite, followed by a characterization by IR spectroscopy and diffraction by X-ray and of a calcination with 500 °C. The second study is founded on the application of these phases in the elimination of two anion synthetic dyes orange SRL 150 and blue S-BL by the technique of absorption. The got results are interesting considering a better capacity of adsorption for the molar report $R=3$ with 0.1g/100ml is 1g/1l of orange coloured solution; and 0.25g/100ml is 2.5g/1l for the blue dye for adsorbent with a time of contact respectively equal to 1min and 2 min

Keywords: industrial effluent, polluting, synthesis HDL, synthetic dyes, adsorption

Sommaire

| | |
|-----------------------------|---|
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Résumé | |
| Abstract | |
| Problématique | |
| Introduction générale | 2 |

Chapitre I : Les colorants synthétiques

| | |
|---|-----------|
| I.1. Introduction | 6 |
| I.2 Les colorants | 6 |
| a. Les colorants naturels | 7 |
| b. Les colorants synthétiques | 8 |
| I.3. Structure des colorants | 8 |
| I.3.1.Principaux chromophores | 9 |
| I.3.2.Principaux auxochromes | 9 |
| I. 4. Classification des colorants | 10 |
| I.4.1.Classification chimique: | 10 |
| I.4.2.Classification tinctoriale | 13 |
| I.5. Impacts des colorants textiles sur l'environnement et la santé | 15 |
| I.5.1.Les dangers potentiels | 15 |
| I.5.2 Les dangers à long terme..... | 16 |
| I.7. Traitements des colorants | 16 |
| I.7.1. Méthodes physiques de traitement | 17 |
| I.7.2. Méthodes physico-chimique de traitement | 17 |
| I.7.3. Méthode chimique de traitement | 17 |
| Référence bibliographique | |

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction | 20 |
| II.2. Définition de l'adsorption | 20 |
| II.3. Nature de l'adsorption | 21 |
| II.4.L'application de l'adsorption | 24 |
| II.5.Influence de quelques paramètres sur l'adsorption | 24 |
| II.6. Les isothermes d'adsorption | 27 |
| II.6.1.Théorie de LANGMUIR | 31 |
| II.6.2. Equation de FREUNDLICH | 33 |
| II.6.3. Théorie de B.E.T | 34 |
| Référence bibliographique | |

Chapitre III : les hydroxydes doubles lamellaires

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction | 37 |
| III.2 Généralités sur les matériaux lamellaires | 37 |
| III.2.1 Matériaux lamellaires | 38 |
| III.2.2.Eléments structuraux | 39 |
| III.2.3 Critères de Classification schématique des minéraux argileux | 41 |
| III.3 Hydroxydes Double Lamellaire | 42 |
| III.3.1 Historique | 42 |
| III.3.2 Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires | 43 |
| III.3.3 Description structurale..... | 43 |
| III.3.3 Composition des feuillets | 46 |
| a. Structure cristalline du feuillet | 48 |
| III.3.4 L'espace interfeuille(interfoliaire) | 50 |
| III.3.5 Taux du métal trivalent | 51 |
| III.4 Synthèse des Hydroxydes Double Lamellaire | 52 |
| III.4.1 Méthode de co-précipitation à pH constant | 52 |
| III.4.2 Méthode d'échange anionique | 53 |
| III.4.3 Méthode d'hydrolyse induite | 54 |
| III.4.4 Méthode de Traitement hydrothermal | 54 |
| III.4.5 Méthode de reconstruction | 55 |

| | |
|---|----|
| III.4.6. Méthode « sel + oxyde » | 55 |
| III.5 Méthodes de caractérisation des HDL | 56 |
| III.5.1 Diffraction des rayons X | 56 |
| III.5.1.1. Diffraction sur poudre | 56 |
| III.5.1.2. Affinements de structure | 57 |
| III.5.2 Spectroscopie infrarouge | 57 |
| III.5.3 Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse | 57 |
| III.5.4 Résonance magnétique nucléaire (RMN) | 58 |
| III.6 .Les applications des hydroxydes doubles lamellaires | 58 |
| III.6.1 Précurseurs de catalyseurs | 58 |
| III.6.2 Echangeurs anioniques et adsorbants | 59 |
| III.6.3 Electrolytes, conducteurs protoniques | 59 |
| III.6.4 Applications médicales | 59 |
| III.6.5 Applications diverses | 60 |
| Référence bibliographique | |

Chapitre IV : synthèse et caractérisation des phases HDL

| | |
|---|----|
| IV.1. Introduction | 64 |
| IV.2. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires carbonatée par la méthode de co-précipitation | 64 |
| IV.3. Préparations et caractérisations des phases HDL | 66 |
| IV.3.1. Hydroxydes Doubles Lamellaires de type hydrocalumite La phase $[Ca-Al-CO_3]$ | 66 |
| IV.3.1.1 Caractérisation de la phase $[Ca-Al-CO_3]$ | 69 |
| a .1. Interprétation des spectres infrarouge | 70 |
| b.1. Interprétation des spectres DRX | 73 |
| IV.3.2 Hydroxydes Doubles Lamellaires de type hydrotalcite La phase $[Mg-Al-CO_3]$: .. | 76 |
| IV.3.2.1. Caractérisation de la phase $[Mg-Al-CO_3]$ | 77 |
| a.1. Interprétation du spectre infrarouge : | 77 |
| b. Interprétation des DRX des phases $[Mg-Al-CO_3]$ | 78 |
| IV.4. La calcination des phases $[Mg-Al-CO_3]$ et $[Ca-Al-CO_3]$ | 79 |
| IV.4.1 Préparation des phases calcinées | 80 |
| IV.4.2. Caractérisation des phases calcinées | 80 |

Référence bibliographique

Résultats et interprétation

Chapitre V : Elimination des colorants synthétiques par les HDL

| | |
|---|-----|
| V.1. Méthodes et matériels | 81 |
| V.1.1. Les adsorbants utilisés | 81 |
| V.1.2. Choix des colorants utilisés | 81 |
| V.1.3. Techniques d'analyses utilisées | 84 |
| V.2. Etude d'adsorption (ou fixation) des colorants par l'hydroxyde double lamellaire carbonatée | 86 |
| V.2.1. Optimisation du temps de contact et la masse d'adsorbant | 86 |
| V.2.2. Etude de l'Influence des paramètres sur l'adsorption..... | 96 |
| Influence du PH et de température | 96 |
| Effet de la concentration initiale de la solution aqueuse : | 98 |
| V.3. Isotherme d'adsorption | 101 |
| V.4 Modélisation de l'isotherme d'adsorption | 103 |
| Référence bibliographique | |
| Conclusion générale..... | 113 |
| Annexes | |

Liste des figures

Chapitre I : les colorants synthétiques

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : exemples de colorants naturels | 7 |
| Figure I.2 Structure des colorants anthraquinoniques | 11 |
| Figure I.3 Structure des colorants xanthène | 11 |
| Figure I.4 structure des phtalocyanines..... | 12 |
| Figure I.5 structure des colorants nitrés..... | 12 |
| Figure I.6 structure des colorants triphénylméthanés | 13 |

Chapitre II : phénomène d'adsorption

| | |
|---|----|
| <u>Figure II.1 : Représentation schématique de l'adsorption sur une surface poreuse(a) et sur une surface simple(b)</u> | 20 |
| <u>Figure II.2 : Schématisation des deux types d'adsorption (physique et chimique)</u> | 22 |
| <u>Figure II.3 : Classification des solides en fonction de la porosité</u> | 24 |
| <u>Figure II.4: Différents types d'isothermes d'adsorption</u> | 27 |
| <u>(a) monocouche (b) polycouche</u> | 27 |
| <u>Figure II.5 : Différents types d'isotherme d'adsorption</u> | 28 |
| <u>Figure II.7 :(a), (b), (c), (d), (c) Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse</u> | 29 |
| <u>Figure II.6 : Modèle d'adsorption en monocouche</u> | 30 |
| <u>Figure II.8 : Modèle d'adsorption multicouche</u> | 33 |

Chapitre III : les hydroxydes doubles lamellaires

| | |
|--|----|
| Figure III.1 Structure générale des phyllosilicates | 39 |
| Figure III.2 structure de base des silicates (le tétraèdre de base)..... | 39 |
| Figure III.3 présentation schématique de la couche tétraédrique | 40 |
| Figure III.4 présentation schématique de la couche octaédrique | 40 |

| | |
|---|----|
| Figure III.5 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres..... | 41 |
| Figure III.2.3 Critères de Classification schématique des minéraux argileux : | 41 |
| Figure III.6 : type de combinaison des feuillets | 42 |
| Figure III.7 présentation schématique de la structure de type CdI_2 | 44 |
| Figure III.8 : schéma représentatif de la direction d'empilement des couches selon (z) | 44 |
| Figure III.9 formation des feuillets d'hydroxyde double lamellaire..... | 45 |
| Figure III.10 : Présentation générale des HDL | 46 |
| Tableau III.1 : Rayons ioniques de quelques cations déjà utilisés pour l'élaboration de matériaux type hydrotalcite | 47 |
| Figure III.11 : formule chimique des matériaux lamellaires..... | 47 |
| Figure III.12 : l'empilement compact cubique à face centrée et hexagonale compacte | 48 |
| Figure III.13 : Agencement des bicouches dans les polytypes 3C (3R), 2H, 4H suivant la direction d'empilement | 49 |
| Figure III.14 : représentation schématique de l'espace interfeuillelet | 51 |
| Figure III.15 : méthode de synthèse d'hydroxyde double lamellaire. | 56 |
| Figure III.14 : Le cône de diffraction | 57 |
| Figure III.5.1.2. Affinements de structure : | 57 |

Chapitre IV : synthèse et caractérisation des phases HDL

| | |
|--|----|
| Figure IV.1 : Dispositif expérimental de synthèse | 66 |
| Figure IV.2 : Schéma représentative de la synthèse de la phase $[Ca-Al-CO_3]$ | 69 |
| Figure IV.3 : (a) flacon hermétique contenant l'HDL précipité (b) HDL après filtration | 69 |
| (c) produit HDL après broyage | 69 |
| Figure IV.4 : les étapes à suivre pour réaliser une pastille..... | 70 |
| Figure IV.5 : structure de base des phases A _{fm} : (a) : feuillet type CdI_2 projection (001) ; (b) organisation des cations dans les phases A _{fm} $a \approx a_3$ | 72 |
| Figure IV.6 : spectre IR des hydroxydes doubles lamellaires pour les 3 rapports. | 73 |
| Figure IV.7: Structure de $[Ca_2Al(OH)_6][CO_3 \cdot 2H_2O]$ (hydrocalumite) (R=3) et la présentation de la maille élémentaire(P-3m) | 74 |
| Figure IV.8. Spectre RX de l'hydroxyde double lamellaire $[Ca-Al-CO_3]$ () la raie 100. | 76 |
| Figure IV.8 : spectre IR des hydroxydes doubles lamellaires pour les R=2. | 78 |
| Figure IV.9 : spectre IR des hydroxydes doubles lamellaires pour les R=3. | 78 |
| Figure IV.10 : représentation du produit après calcination a 500 C° | 80 |
| Figure IV.11 : spectre à IR d'HDL après calcination 500C° avec R=4 | 81 |

| | |
|--|----|
| Figure IV.12 : comparaison des spectres IR d' HDL [Ca-Al-CO ₃] avant et après calcination..... | 82 |
| Figure IV.13 : spectre à DRX d'HDL après calcination 500C° pour le rapport R=2..... | 83 |
| Figure IV.14 : spectre à DRX d'HDL après calcination 500C° pour le rapport R=2..... | 83 |
| Figure IV.15 : Les différentes étapes de synthèse des phases HDL..... | 85 |

Chapitre V : Elimination des colorants synthétiques par les HDL

| | |
|--|----|
| Figure V.1 spectre IR des deux colorants SRL 150 et S-BL..... | 83 |
| Figure V.2 Courbe d'étalonnage du colorant synthétique orange SRL 150..... | 85 |
| Figure V.3 courbe d'étalonnage du colorant synthétique bleu S-BL..... | 85 |
| Figure V.4: concentration à l'équilibre C _e en fonction de temps (min) (a)coloranbleu, b) colorant orange..... | 87 |
| Figure V.5: concentration à l'équilibre C _e en fonction de temps (min) (a)colorant bleu, b) colorant orange..... | 88 |
| Figure V.6: concentration à l'équilibre C _e en fonction de temps (s) pour les deux colorants..... | 89 |
| Figure V.7 : concentration à l'équilibre C _e en fonction de temps (min) et (sec) (a)colorant bleu, b) colorant orange..... | 90 |
| Figure.8 : concentration à l'équilibre C _e en fonction de temps (sec) sur [Mg-Al-500] pour les deux colorants..... | 90 |
| Figure V.9: concentration à l'équilibre C _e en fonction de la masse d'adsorbant (g) (a)colorant bleu, b) colorant orange..... | 92 |
| Figure V.10 : concentration à l'équilibre C _e en fonction de la masse d'adsorbant (g) (a)colorant bleu, b) colorant orange..... | 92 |
| Figure V.11: concentration à l'équilibre C _e en fonction de la masse d'adsorbant (g) (a)colorant bleu, b) colorant orange..... | 93 |
| Figure V.12: concentration à l'équilibre C _e en fonction de la masse d'adsorbant (g) (a)colorant bleu, b) colorant orange..... | 93 |
| Figure V.13: concentration à l'équilibre C _e en fonction de la masse d'adsorbant (g) pour les deux colorants..... | 94 |
| Figure V.14 : élimination des deux colorants sur les deux adsorbants :(A) solution initiale, (b) sur hydrocalumite (c) sur l'hydrotalcite..... | 95 |
| Figure V.15 : influence de PH sur adsorption du SRL 150 sur les deux adsorbants..... | 97 |
| Figure V.16 influence de PH sur adsorption du S-BL sur les deux adsorbants..... | 97 |
| Figure. V.17 influence de la température sur les adsorbants..... | 98 |
| Figure V.18: quantité fixée sur l'adsorbant en fonction de la concentration initiale de la solution colorée : (a) colorant orange SRL 150, (b) colorant bleu S-BL..... | 99 |

| | |
|--|-----|
| Figure V.19: Solution colorée avant et après adsorption sur $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$: (A) solution mère des colorants rouge et bleu respectivement 100mg/l et 200mg/l ;(b) après l'adsorption | 100 |
| Figure V.20 l'adsorbant $[\text{Ca-Al-CO}_3]$ avant et après l'adsorption du colorant SRL 150 | 100 |
| Figure V.21 spectre IR de l'adsorbant $[\text{Ca-Al-CO}_3]$ avant et après l'adsorption du colorant SRL 150 | 101 |
| Figure V.22: Isotherme d'adsorption du orange SRL 150 sur les deux adsorbants | 102 |
| Figure V.23 : Isotherme d'adsorption du Bleu S-BL sur les deux adsorbants. | 102 |
| Figure V.24 Représentation linéaire de la relation de LANGMUIR pour le colorant orange sur $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$ | 103 |
| Figure V.25 Représentation linéaire de la relation de LANGMUIR pour le colorant bleu sur $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$ | 104 |
| Figure V.26 Représentation linéaire de la relation de LANGMUIR pour le colorant orange sur $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$ | 104 |
| Figure V.27 Représentation linéaire de la relation de LANGMUIR pour le colorant bleu sur $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$ | 105 |
| Figure V.28 Représentation linéaire de la relation de FREUNDLICH pour le colorant orange sur $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$ | 107 |
| Figure V.29 Représentation linéaire de la relation de FREUNDLICH pour le colorant bleu sur $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$ | 108 |
| Figure V.30 Représentation linéaire de la relation de FREUNDLICH pour le colorant orange sur $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$ | 108 |
| Figure V.31 Représentation linéaire de la relation de FREUNDLICH pour le colorant bleu sur $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$ | 109 |

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

À travers l'histoire, la qualité de l'eau a été et sera toujours le facteur important pour assurer notre bien-être. Actuellement, un des problèmes environnementaux le plus grave est la pollution de cet élément vital ; où dans un proche avenir on sera confronté à une hausse draconienne des besoins en eau à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cet élément que nous n'avons pas respecté à sa juste valeur [1]. En effet, avec le progrès technologique conjugué à un accroissement démographique dans les pays développés et ceux en voie de développement, l'activité industrielle engendre une pollution démesurée à cause des rejets industriels liquides directement versés dans le milieu naturel qui constituent à eux seuls une importante pollution organique et toxique, vu que les secteurs industriels déversent plus de 220 millions de m³ d'eaux usées / an [2].

En tête de liste les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile occupent une place de choix des industries consommatrices d'eau en grande quantité. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires qui constituent d'énormes nuisances pour l'homme et son environnement, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend le traitement biologique difficilement applicable, de plus certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes. Pour cela, l'élimination de la couleur est considérée comme aussi importante que l'enlèvement des contaminants chimiques solubles incolores, d'où la législation sur l'élimination des colorants des effluents industriels est devenue pendant ces dernières années de plus en plus sévère.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Plusieurs équipes de recherches ont testé un certain nombre d'adsorbants dans l'élimination des colorants comme l'argile naturelle pour l'élimination des colorants cationiques : en revanche, peu de chercheurs se sont intéressés à l'adsorption de colorants anioniques, bien qu'ils soient aussi répandus que les colorants cationiques, par une argile naturelle ; la raison majeure est probablement liée à la difficulté pour cette dernière d'adsorber des anions. En effet les argiles sont porteuses dans des conditions naturelles de charges globales plutôt négatives attirant ainsi des cations plutôt que des anions. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux matériaux lamellaires appelés les hydroxydes doubles lamellaires en raison de leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de feuillets de charge positive, contenant des cations divalents et trivalents. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction et d'adsorption [3].

Ce travail peu s'articule essentiellement au deux grandes parties :

Dans la première partie de ce mémoire, nous allons présenter une synthèse bibliographique qui réunit des données essentielles dans trois chapitres :

- ✓ Les colorants synthétiques appartenant au domaine du textile et les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances ainsi que les traitements qui s'y rapportent.
- ✓ le phénomène de l'adsorption avec ses différents aspects, les paramètres influençant sur l'adsorption et nous présentons les caractéristiques des différents adsorbants.
- ✓ les notions générales relatives aux matériaux lamellaires. Ce rappel est suivi d'un aperçu bibliographique, notamment sur les hydroxydes doubles lamellaires leur structure et les méthodes de synthèse et de caractérisation.

La deuxième partie expérimentale de ce mémoire est divisée en deux chapitres :

- ✓ La synthèse de deux types d'hydroxydes doubles lamellaires carbonatés à savoir les hydrocalumites $[\text{Ca-Al-CO}_3]$ et les hydrotalcites $[\text{Mg-Al-CO}_3]$, par une méthode simple et peu coûteuse suivie d'une caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre et par l'infrarouge IR.
- ✓ L'adsorption de deux colorants le rouge (SRL 150) et le bleu (S-BL) sur les HDL par une optimisation de la masse et du temps de contact des adsorbants, suivie par

une étude de l'influence du pH de la solution, la concentration initiale sur la quantité du colorant adsorbé et une modélisation des isothermes d'adsorption par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

[1] BENALI AHMED « préparation des composites argile-chitosane application a la rétention des colorants» Mémoire de Master université ABOU-BAKR BELKAID – TLEMCEM 2013

[2] rapport de la fédération algérienne de l'industrie textile 2000

[3] EMMA ERRAIS « réactivité de surface d'argile naturelle étude de l'adsorption de colorant anionique »thèse de doctorat université de STRASBOURG 2011.

Chapitre I

I.1. Introduction :

L'industrie du textile est considérée comme l'une des industries la plus polluante vu qu'elle consomme de l'eau en grande quantité, pour ces unités ayant des activités de teintures, et surtout par la diversité de ces effluents tels que les colorants synthétiques. En effet, l'alimentation en eau se fait à partir des réseaux de distribution publique, avec un total de 4 805 700 m³/an, et des puits ou forages privés avec un total de 763 000 m³/an [1]. Le rapport publié par la Fédération des Industries de Textiles, la consommation en pigment et en colorant synthétique de ce secteur en Algérie dépasse les 4 012 tonnes annuellement, et 16 356 tonnes/an en produits chimiques auxiliaires; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants non biodégradable [2], leurs caractéristiques peuvent être variables en raison du large spectre de colorants utilisés [3].

Dans ce chapitre, nous allons étaler des données bibliographiques sur différents types de colorants utilisés dans le domaine du textile. Nous révélerons également les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances ainsi que les traitements qui s'y rapportent.

I.2 Les colorants :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de colorer d'une manière durable une substance, grâce à des groupements qui lui attribuent la couleur : dites chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : dites auxochromes [4].

On distingue les matières colorantes par leur aptitude à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm), l'absorption sélective d'énergie par les groupes d'atomes qui attribuent la couleur. Plus la facilité de ces atomes à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. [5-7]. On distingue deux grandes familles de colorants :

- les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques),
- les colorants synthétiques (résultants d'une synthèse chimique).

a. Les colorants naturels :

Vers la fin du 19^{ème} siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. Les premiers colorants connus sont ceux utilisés à Lascaux (France) ou à Altamira (Espagne), datant du Magdalénien. Ces colorants étaient des pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns. Dès 1500 avant notre ère, les Égyptiens réalisent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge) (figure I.1)[8].



Figure I.1 : exemples de colorants naturels

Dès lors, la majorité des colorants utilisés était d'origine végétale. Ils sont extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre [9].

b. Les colorants synthétiques :

Les colorants de synthèse (ou synthétiques) ont progressivement évincé les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIX^e siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules. [10]

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de la houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860 [11]. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick : BASF) que revient la contribution la plus importante dans l'essor de l'industrie des colorants. [12]

Les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. [13]

I.3. Structure des colorants


Les colorants ont une faculté pour donner une certaine couleur à un produit. Cette faculté dépend entièrement de sa structure, chaque colorant est constitué de groupes d'atomes appelés chromophores (du grec khrôma : couleur et phero: je porte). Le rôle des chromophores est d'absorber les radiations dans le domaine du visible ($400\text{nm} < \lambda < 800\text{nm}$) [14].

I.3.1.Principaux chromophores :

Le groupe chromophore est le groupe qui **attribue la couleur du colorant** ce dernier est insaturé, et possède au moins une double liaison. Plus un chromophore comporte de

doubles liaisons conjuguées (Tableau I.1) plus il absorbe vers les grandes longueurs d'onde [15,16]. Une molécule qui contient des chromophores est appelée chromogène.

Tableau I.1 : Les Principaux groupes et molécules chromophores [17].

| Groupe chimique | Formule chimique |
|---|---|
| Diènes conjugués | $-C=C-C=C-$ |
| Noyau benzénique (cycle de 6 atomes de carbone) |  |
| Groupe carbonyle | $-C=O$ |
| Groupe azoïque | $-N=N$ |
| Groupe nitroso | $-N=O$ |
| Groupe nitro | $(-NO_2 \text{ ou } =NO-OH)$ |

I.3.2.Principaux auxochromes :

Les groupes auxochromes (du grec auxo : j'augmente et khrôma : couleur), on deux propriétés importantes, la premier permettant la fixation des colorants sur les substrats (Tableau I.2), et la deuxième est "d'amplifier la couleur", c'est-à-dire d'élargir les bandes d'absorption. Il peut le faire vers les petites longueurs d'onde (effet hypsochrome) ou vers les grandes (effet bathochrome) [18].

Tableau I.2 : Les Principaux groupes auxochromes.[19]

| Non du Groupe | Formule chimique |
|----------------------------|---|
| Groupe amine | —NH ₂ |
| Groupe hydroxyle | —OH |
| Groupe sulfonique | —SO ₃ H ou —SO ₃ Na |
| Groupe carboxylique | —COOH |
| Groupe iodo | —I |
| Groupe chloro | —Cl |
| Groupe bromo | —Br |

I. 4. Classification des colorants :

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Certains auteurs regroupent ces colorants selon leur structures chimique [20], en tenant compte de la nature des groupement atomes chromophores qui les composent (groupement azoïque, nitro..); d'autres les regroupent d'après les diversités de leur application dans les domaines d'utilisations : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques).

Les noms commerciaux expriment les nuances des couleurs, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent des fois le nom expriment la nuance ou certaines propriétés (résistance à la lumière ou à divers agents) [21]

I.4.1. Classification chimique:

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore

a) Les colorants azoïques :

C'est un colorant caractérisés par une double liaison d'azote (-N=N-) dans sa structure moléculaire. Les colorants azoïques représentent plus de la moitié des colorants employés dans le monde, toutes utilisations confondues [22].

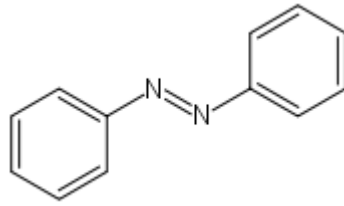


Figure I. Structure des colorants azoïques

b) Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont de point de vue commercial les plus importants; après les colorants azoïques. La structure de base est l'anthraquinone elle présente le groupe chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinonique [23]

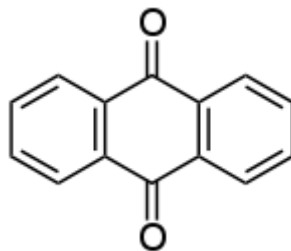


Figure I. Structure des colorants anthraquinoniques

c) Les colorants indigoïdes :

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

d) Les colorants xanthène :

Le xanthène est un composé organique tricyclique avec une structure constituée d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques, on appelle xanthènes les dérivés substitués du xanthène comme les colorants fluorescéine, et les éosines ; ils ont tendance à

être fluorescents, brillant et varient du jaune à rose rouge-bleuté tout en passant par le rose. [24].

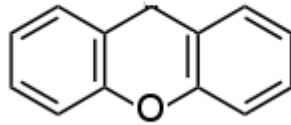


Figure I. Structure des colorants xanthène

e) Les phtalocyanines :

Avec une structure complexe. Les colorant sont introduits en 1938, la phtalocyanine c'est un colorant synthétique employé dans l'industrie pour fabriquer des encres, et aussi sous forme de colorant de cuve ou de colorant réactif pour teindre des fibres textiles[25].

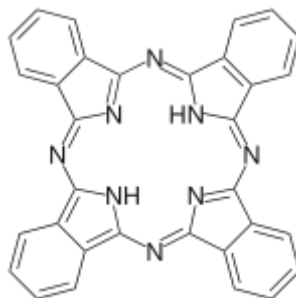


Figure I. structure des phtalocyanines

f) Les colorants nitrés et nitrosés :

composés organiques dont la formule comporte au moins un groupe fonctionnel nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho lié à un atome de carbone qui peut être saturé . [26].

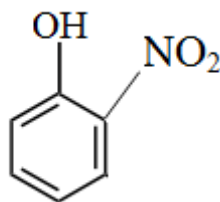


Figure .I. structure des colorants nitrés

g) Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés la plus ancienne classe de colorants synthétiques résultent du triphénylméthane, un hydrocarbure avec une structure qui possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette combinaison dans un grand nombre de composés organiques colorés [27].

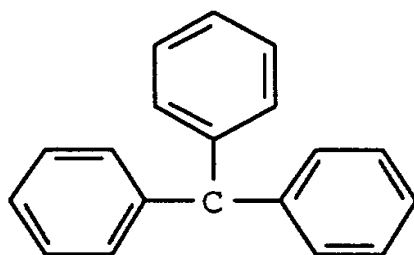


Figure I. structure des colorants triphénylméthanés

I.4.2. Classification tinctoriale :

Cette classification intéresse en particulier le teinturier ; Les éléments clés de cette classification sont la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et aussi sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales déterminées cette fois par les auxochromes. [28]

a) Les colorants acides ou anioniques :

Les colorants acides sont des colorants hydrosolubles grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates ils sont appliqués à des fibres telles que la soie, la laine, le nylon. Un exemple qu'on peut souligner est l'acide picrique, c'est un acide fort. Il teint en jaune la laine, le nylon, ... Il n'agit pas sur le coton ; on trouve également les groupes COO^- et $-\text{SO}_3^-$, des substances à fonction carboxylique, sulfonique, qui favorisent la teinture en tant qu'adjuvants ; on peut citer : Le bleu acide 45, dérivé anthraquinonique [29,30]

b) Les colorants basiques ou cationiques :

C'est des sels d'amines organiques, ce qui leur attribue une bonne solubilité dans l'eau. Ils sont principalement appliqués à des fibres acryliques, et parfois même on

l'utilisation pour la laine et la soie, Les liaisons se créent entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [31].

c) Les colorants au soufre :

Insolubles dans l'eau, ils sont employés pour la teinture du coton, c'est dernier conduit en général à des nuances relativement ternes, leurs procédés de fabrication étant peu coûteux, ils sont principalement utilisés pour réaliser des coloris foncés dans les tons noirs, bleus, bruns et verts [32].

d) Les colorants réactifs :

Solubles dans l'eau, leur structure chimique possèdent des groupes chromophores issus principalement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur nom est due à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente très solide avec les fibres. [33]

f) Les colorants directs :

Le premier colorant le rouge Congo fut découvert En 1884, Solubles dans l'eau grâce à la présence de groupes sulfonates ; ces colorants sont utilise pour teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant [34].

e) Les colorants de cuve :

Insolubles dans l'eau, pour cela la première étape est de les dissoudre en réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline : la cuve. Cette technique est de plus en plus utilisée par les artistes pour produire un travail qui offre un maximum de stabilité chromatique. Ces colorants possèdent deux numéros de référence: le premier détermine la classification tinctoriale, le second précise la constitution chimique [35].

g) les colorants à mordant (ou colorant à complexe métallique) :

peu solubles dans l'eau ; caractérisent par la présence de groupes hydroxyles, généralement en position voisine de groupes cétoniques, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques (le mordant) d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le procédé de teinture a pour principe de traiter préalablement la fibre

avec le sel métallique (le mordant), suivi d'un passage dans le bain de teinture contenant le colorant. [36]

I.5. Impacts des colorants textiles sur l'environnement et la santé :

Tous colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations inférieure à 1 mg L^{-1} ; ainsi Ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée fortement concentré en colorants. La présence de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation. [37.38]

I.5.1. Les dangers potentiels

Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes correspond à un phénomène de dégradation d'un environnement aquatique, où sous l'action des microorganismes les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans l'environnement. Ces ions peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. De plus Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse [39].

Couleur, turbidité, odeur: Le cumul des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de goût infect, prolifération bactérienne, odeurs répugnantes et des colorations anormales. Willmott et al, ont estimé qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6} \text{ g/L}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [40].

I.5.1.2 Les dangers à long terme

La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à purifier par dégradations biologiques. Cette dernière est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,

- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles. [41]

Bioaccumulation: Lorsqu'un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, pour empêcher la résorption d'une substance, où même pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette dernière s'accumule. Les espèces et compris l'homme, se retrouvent alors exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [42].

Cancer : la majorité des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés.

I.7. Traitements des rejets :

Le traitement des rejets textiles, est une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première consiste à éliminer la pollution insoluble par prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.[43] Les techniques de dépollution intervenant en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay , Buckley il se divisent en trois méthodes :

I.7.1. Méthodes physiques de traitement :

Filtration sur membrane :

Elle se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [44]. Mais ces procédés sont limités dans leurs applications, puisqu'ils nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent.

Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant) :

Le polluant est transféré lors d'une adsorption de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est considéré comme l'adsorbant le plus souvent utilisé pour la dégradation des colorants, mais celui-ci reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. C'est dans ce contexte que l'on s'est intéressé à la valorisation d'un rejet de l'industrie alimentaire, tel que le grignon d'olive pour la décoloration des rejets textile. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (argile) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [45].

I.7.2. Méthodes physico-chimique de traitement :

Le terme de coagulation- floculation, englobe tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés en floccs plus visibles ; ces derniers sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Cette méthode donnent des résultats satisfaisants pour des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [46].

I.7.3. Méthode chimique de traitement :

Cette méthode est fondé sur un traitement des polluants par une réaction chimique () les réactifs fréquemment utilisés sont le peroxyde d'hydrogène oxydant fort appliqué pour le traitement des polluants organiques et inorganiques [47]. Mais il n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant ; pour les colorants azoïques on propose d'utiliser l'hypochlorite de sodium.

Le chapitre suivant (II) sera basé sur l'une des techniques la plus utilisée pour l'élimination des colorants ; l'adsorption 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 grâce aux interactions de Van der Waals. Ce phénomène à une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques.

Références bibliographiques
chapitre I

Référence bibliographique

Chapitre I : les colorants synthétiques

- [1] AMAL LAHKIMI «Traitements des colorants organiques de textile par procédés électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton » et adsorption sur sol argileux» mémoire de doctorat Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fès 2006
- [2] GHAR ZAYANI, all «étude de la cinétique de la dégradation phytocatalytique du colorant commercial azoïque (jaune cibacron FN-2R) proceeding of international symposium on environmental pollution control and waste management 7-10 january 2002 Tunis
- [3] FATIMA ZAHRA SAIDI «Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée» mémoire de magister Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM 2013
- [4] Définition d'un colorant par le dictionnaire français LAROUSSE édition 2009
- [5] FARIDA HARRLEKAS «couplage des procédés membranaires aux technique physico-chimique ou biologique pour le traitement des rejets liquides, l'industrie de textile »thèse de doctorat université Cadi Ayyad de MARRAKECH et institut national polytechnique de LORRAINE 2008
- [6] SOUAD BOUAFIA« dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton» thèse de doctorat université de Paris-est et Saad Dahleb 2010

- [7] SAMIHA HAMMAMI «étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels» thèse de doctorat université de Paris-est et Tunis El Manar 2008
- [8] C.CUILLERMO «l'évolution des colorants a travers les âges » revues .Fr .Histotechnol n°1 pp 8-38 (1998)
- [9] AKILA BENIASSA «étude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif» thèse de doctorat université Mentouri CONSTANTINE 2011
- [10] WAHIBA LAMLIKCHI « élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation »université Mouloud Mammeri TIZIOUZOU 2011
- [11] ASMA BENOSMAN «dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentonite » thèse mémoire de magister université Abou Bekr Belkaid TLENCEN 2011
- [12] NOURA OUBAGHA « décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique » mémoire de magister université Mouloud Mammeri TIZIOUZOU 2011
- [13] M. MAZET, O. DUSART, M. ROGER, D. DUSSOUBS-MARMIER « Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois » Revue des sciences de l'eau vol. 3, pp129-149 (1990)
- [14] NOURIDDINE BARKA « élimination des colorants de synthèse par adsorption sur phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂» thèse de doctorat université Ibn Zohr AGDIR 2010
- [15] ABDLBAKI REFFAS «étude de l'adsorption de colorant organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actif préparés a partir du marc de café » thèse de doctorat université Mentouri CONSTANTINE 2010
- [16] FREDERIQUE SALPIN «laine et colorant : fixation, quantification et vieillissement étude par spectrométrie Rama »thèse de doctorat université Pierre et Marie Curie 2008
- [17] S.KACH, M.OUALI, S.ELMLEH «élimination des colorants des eaux résiduares de l'industrie de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium» Revue des sciences de l'eau 1997
- [18] F.ABDELMALEH,all «dégradation de colorant et de rejets industriels par plasma non thermique de type glidare» procceding of international symposium on environmental pollution control and waste management 7-10 january 2002 Tunis
- [19] SAMIRA BENDOU «utilisation des argiles traites pour la décoloration des bains de teinture mémoire de magister université M'hamed Bougara BOUMERDES 2009

- [20] NAIDJA LAMARI «élimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption » mémoire de magister université Mentouri CONSTANTINE 2010
- [21] SABRINA HEMSAS «contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignon d'olive valorisation étude dynamique » mémoire de magister université M'hamed Bougara BOUMERDES 2008
- [22] EMMA ERRAIS « réactivité de surface d'argile naturelle étude de l'adsorption de colorant anionique »thèse de doctorat université de STRASBOURG 2011.
- [23] FATIMA GUETARNI « Etude de faisabilité d'élimination d'un colorant industriel par biosorption », mémoire de master, Université Hassiba Ben Bouali 2010.
- [24] Technique de l'ingénieur «colorant textile »
- [25] HEDDI DJAWHAR «Interaction des copolymères P4VP –alkylbromé avec les colorants textiles »mémoire de master université Abou –bokr belkaid TLEMCEM 2013
- [26] Encyclopédie universalise France S.A «classification des colorants » version 2010
- [27] ALOK MITTAL « utilization of hen Feathers for the adsorption of Indigo carmine from simulated effluent » vol 1 journal of environmental protection science 2007
- [28] DERRADJI CHEBLI «traitement des eaux usées industrielle : dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique » thèse de doctorat université Farhat Abbas SETIF 2009
- [29] NOURIDDINE BARKA « élimination des colorants de synthèse par adsorption sur phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂» thèse de doctorat université Ibn Zohr AGDIR 2010
- [30] TRIFI BEYRAM Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc) thèse de doctorat universite de paris et du Tunis 2012
- [31] I.BANAT, [P.NIGAM](#), [D.SINGH](#), and [R. MARCHANT](#) « Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review. Bioresour », Technol. Vol 58, pp117-127 (1996).
- [32] MOUNIR BENNAJAHT « [traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift », Thèse de Doctorat, Institut National polytechnique De Toulouse 2007.
- [33] LEILA ZIDANI «Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec procédés d'oxydation avancés (POAs) », Mémoire de magistère en chimie, université de Batna.

- [34] E. GUIVARCH « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [35] KRONOS INTERNATIONAL, Inc Information Technique 3.03 «Décoloration d'eaux usées de l'industrie textile par précipitation et floculation réductrices avec des sels ferreux» édition 2002
- [36] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).
- [37] OUNISSA KEBICHE « Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex d'Ain.DJASSER », Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [38] S.TUNALI AKAR , A. S. ÖZCAN, T. AKAR, A. ÖZCAN AND Z. KAYNAK « Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-wast » [.Desalination](#) ,Volume 249, pp757-761 , 15 December 2009.
- [39] YOUNES CHEMCHAME« Caractérisation, mise en évidence et quantification des formes des colorants réactifs bifonctionnels » thèse de doctorat université de REBAT 2011
- [40] ALIOUCHE SIHEM «étude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimique »mémoire de magister Université MENTOURI Constantine 2007.
- [41] PAIVA, T.M.N, FERREIRA, J.M., DA MOTTA, M. «Etude comparative de l'adsorption de colorant textile dans les coquille des crustacés» XIV congrès de la Société Française de Génie des Procédés 2013
- [42] F. ZIDANE, N. KABA, J. BENSALIM, J. F. BLAISPatrick DROGUI, A. RHAZZAR, B. LEKHLIF, B. BENABDENBI «Contribution à la dépollution d'un rejet textile par adsorption sur un coagulant à base du mélange fer/aluminium préparé par électrocoagulation» international journal of biological and chemical sciences pp2 094-2102, Octobre 2011
- [43] N. ABABOU, D. MEZIANE, A. KHERBECHE A. CHAQRONE «étude de l'adsorption de colorants textiles sur une diatomite marocaine» journal Phys. Chem. News 6 pp130-134 (2002).
- [44] A. HOUAS, I. BAKIR, M. KSIBI AND E. ELALOUI «étude de l'élimination de bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA40 J.» Chim. Phys. Vol. 96 pp 479-486 (1999)
- [45] N.BOUCHEMAL «adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de datte» Journal de la Société Algérienne de Chimie 2011

[46] S.KACHA, M.S.OUALI, S.ELMALEH «Elimination des colorants des eaux résiduares de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium» Revue des sciences de l'eau pp233-248 (1997)

[47] B SUMALATHA, Y. PRASANNA KUMAR, K. KIRAN KUMAR, D .JOHN BABU, A VENKATA NARAYANA, K. MARIA DAS, TC. VENKATESWARULU «Removal of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Using Activated Carbon» Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences pp 912-921 (2014)

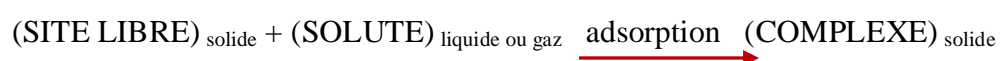
Chapitre II

II.1 Introduction :

L'adsorption est un procédé le plus adapté dans le traitement des eaux en raison de sa facilité d'emploi le plus fiable pour l'élimination des substances toxiques tel que les métaux lourds des eaux usées et les colorants dans les rejets textiles malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine. Elle se traduit par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [1]

II.2. Définition de l'adsorption :

L'adsorption ; une technique fondamentale de Génie Chimique défini comme un phénomène de surface qui se traduit à chaque fois que des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) sont mis en contact avec une surface d'un solide (adsorbant) ; où même comme un phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide- liquide, solide-solide) [2-4].



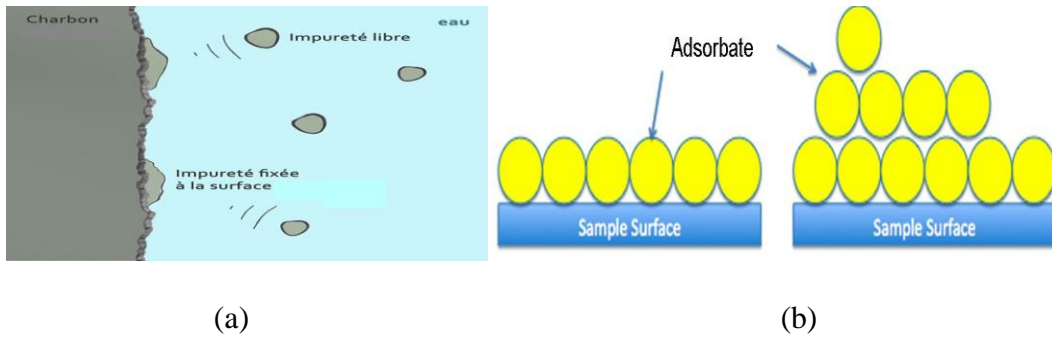


Figure II.1 : Représentation schématique de l'adsorption sur une surface poreuse(a) et sur une surface simple(b)

II.3. Nature de l'adsorption:

Selon les énergies mises en jeu et leur nature Il existe deux types d'adsorption [5-7]:

- Une adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals.
- Une adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée.

▪ Adsorption physique :

L'adsorption est dite physique lorsque la fixation des molécules ou atomes (adsorbats) sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par des forces de Van Der Waals des liaisons de type électrostatique de faible intensité avec une énergie d'adsorption pouvant être de 20 kJ/mole [8,9]. C'est un phénomène réversible, il atteint son équilibre relativement rapide (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux [10]. Elle repose aussi sur le potentiel de paire $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle d'interaction de deux particules, identiques ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $f(r)$ par :

$$U(r) = -\int_{\infty}^r f(r) dr \dots\dots\dots (\text{éq III.1})$$

Bien qu'il soit possible de décrire brièvement cette interaction en considérant les forces électriques qui sont présentes entre tous les couples de charges électriques qui forment ces atomes et ces molécules en définitive [11].

• Adsorption chimique :

Elle résulte d'une formation de liaison chimique (soit une liaison purement ionique, soit une liaison covalente) entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant qui se traduit par un transfert d'électrons. Il y a alors une formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant produisant ainsi une modification; ce qui rend généralement ce phénomène irréversible [12,13].

Ce type d'adsorption se développe à des températures élevées avec une énergie d'adsorption de l'ordre de 200 kJ/mole. Elle intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes [14]. Elle est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

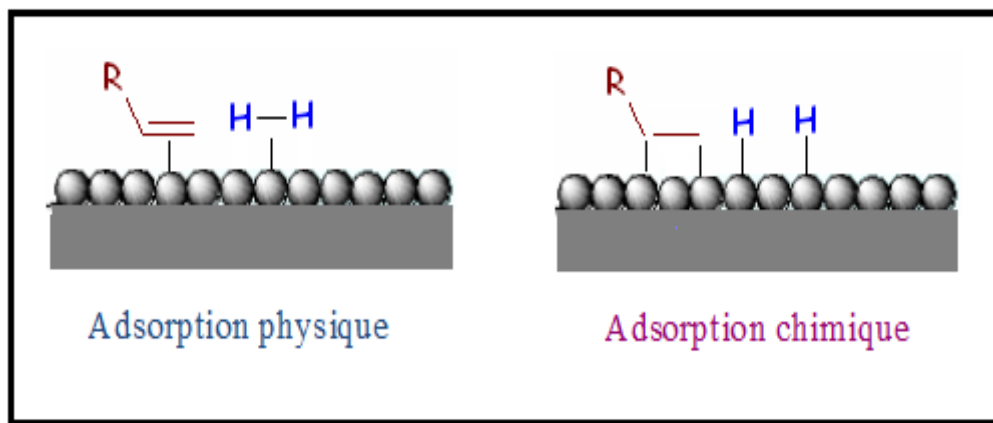


Figure II.2 : Schématisation des deux types d'adsorption (physique et chimique)

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [15-17].

| Types de liaison | Liaison de Van Der Waals | Liaison chimique |
|-----------------------------|--|---|
| Température du Processus | Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbât | Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât |
| Individualité des Molécules | L'individualité des molécules est conservée | Destruction de l'individualité des molécules |
| Désorption | Facile | Difficile |

| | | |
|-----------------------------|--|---------------------------|
| Cinétique | Rapide, dépendante de la température | Très lente |
| Chaleur d'adsorption | Inférieure à 10 kcal/mole | Supérieure à 10 kcal/mole |
| Energie mise en jeu | Faible | Elevée |
| Type de formation | Formation en multicouches et monocouches | Formation en monocouche |

A savoir :

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrats se brisent et les molécules précédemment adsorbées se détachent du substrat. La majorité des notions dont on dispose pour caractériser la désorption, proviennent de l'étude expérimentale effectuée avec des colloïdes et des milieux poreux naturels ou artificiels.

II.4.L'application de l'adsorption :

L'adsorption est la maille primordiale et très importante pour pratiquement tous les procédés industriels. On peut classer les applications de l'adsorption dans deux catégories [18].

Séparations gazeuses :

On cite comme exemple la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut mentionner également l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures. On cite particulièrement comme exemple l'application du charbon actif dans les masques à gaz [19].

Séparations liquides :

On mentionner, l'élimination des traces d'humidité dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, du glucose, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures [20].

II.5.Influence de quelques paramètres sur l'adsorption :

Dès qu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide [21]. Cette dernière, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

✓ **Nature du solide (l'adsorbant):**

L'aptitude d'adsorption du solide dépend de sa surface développée (ou sa surface spécifique) [21]. Pour atteindre une capacité d'adsorption important il faut que la surface de l'adsorbant soit la plus accessible. Par conséquent, seuls les matériaux ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de division ou de dispersion élevé constituent de bons adsorbants.

Les adsorbants les plus utilisés en pratique sont les différentes espèces de charbons adsorbants spécialement préparés (charbon de bois, d'os, etc..). Ils peuvent acquérir une porosité très développée et, par conséquent, une très grande surface spécifique [22]. Généralement on utilise un adsorbant microporeux (diamètre de pore < 2 nm). Puisque du point de vue purement mécanique, il faut que le diamètre du pore soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption (Figure II.3).

La classification d'IUPAC définit trois types de porosité :

- (a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- (b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores ;
- (c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

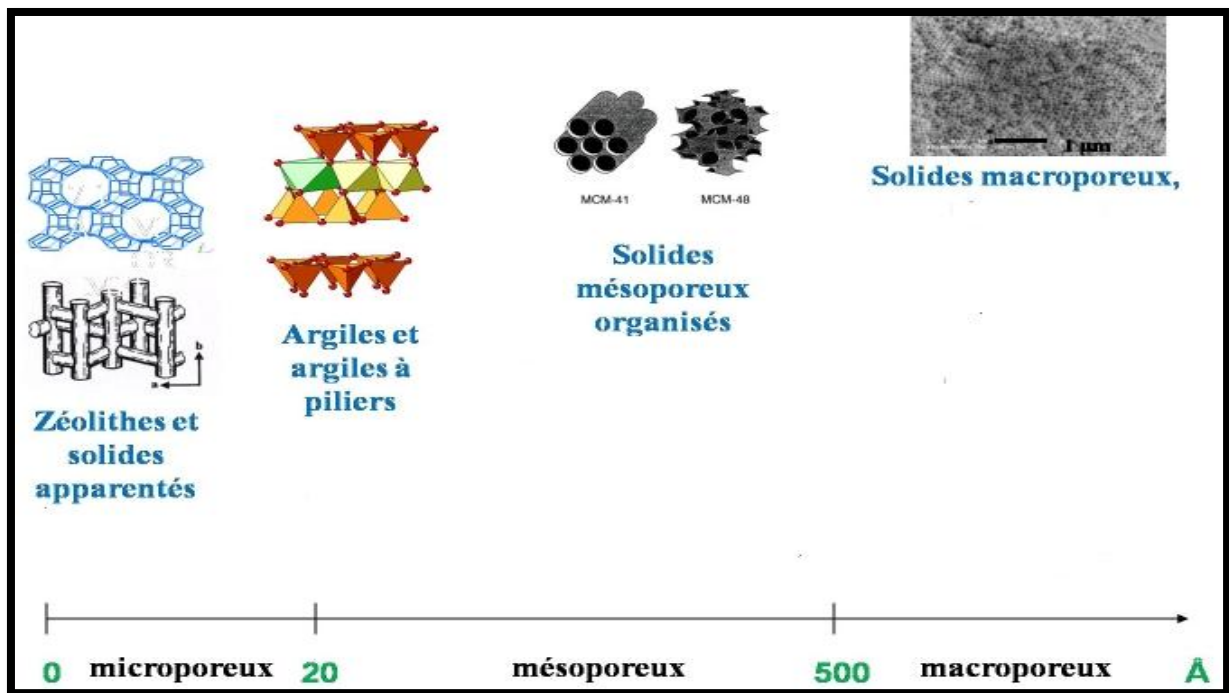


Figure II.3 : Classification des solides en fonction de la porosité [23]

- **Adsorbants minéraux:**

Divers adsorbant tel que les alumines et les oxydes métalliques sont plus sélective que le charbon, pour certains leurs surfaces spécifiques sont de 300 à 400 m²/g. Actuellement et malgré leur développement ils ne peuvent pas être performants vis à vis du charbon actif. Néanmoins, certains adsorbants, comme les alumines, présentant un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates et des nitrates [24-26].

- **Adsorbants organiques:**

Les diverses résines tel que les résines macromoléculaires, et les résines anioniques ont une capacité insuffisante par rapport à celles du charbon actif, par contre, elles ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible). Toutefois, ces résines ont une moindre surface spécifique et doivent en partie leur activité aux substances polaires (telles que: les acides humiques, et les détergents anioniques) pour leur charge ionique, ce qui les distinguent des autres adsorbants [27].

- ✓ **Structure et concentration du soluté :**

L'adsorption est influencée par la taille de la molécule à piéger : il faut que cette dernier soit inférieure au diamètre du pore de l'absorbant, mais aussi par les groupements

fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques...) [28,29]. Le mélange des composés va impliquer une compétition d'adsorption entre eux et réduire la capacité unitaire d'adsorption. Une concentration forte de ces composés ($c > 0,5\text{g/l}$) donne des capacités d'adsorption élevées, mais exige généralement une régénération du matériau poreux du fait de sa saturation rapide. [30,31].

✓ **température :**

L'adsorption est une réaction exothermique, moins efficace à des températures élevées. Intéressant à des températures les plus basses possibles, pour des capacités d'adsorption élevée ; des températures inférieures à 40 °C sont préconisées [32].

II.6. Les isothermes d'adsorption :

La corrélation entre l'adsorbat et adsorbant est quantifiée à l'aide d'isothermes d'adsorption, utilisées pour décrire la quantité d'adsorbat qui peut être adsorbée sur un adsorbant à l'équilibre et à une température constante. Elle est généralement une fonction de concentration en phase aqueuse et cette relation est communément appelée une isotherme. Les isothermes d'adsorption sont effectuées en exposant une quantité connue d'adsorbant dans un volume fixe de liquide à diverses concentrations d'adsorbat à un temps t [33].

La concentration de l'adsorbat fixée par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté (C_0) et la concentration finale de ce dernier (C) dans la solution. Cette quantité du soluté adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation :

$$X/m = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \dots\dots\dots(\text{eq III.2})$$

Où :

- ✓ X/m : quantité adsorbée (mg/g)
- ✓ V : volume de la solution (l)
- ✓ C_e : concentration initiale de l'adsorbat (mg/l)
- ✓ C_0 : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/l)
- ✓ m : masse d'adsorbant (g)

BRUNAUER a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux :

Type 1 :

La forme est hyperbolique et la courbe $x/m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique (Figure II.4 (a))

- ❖ p : la pression partielle de l'adsorbat
- ❖ p_0 : la tension de vapeur du soluté,
- ❖ p/p_0 : l'activité ou saturation relative du soluté.

Type 2 :

Appelé sigmoïde. La courbe $x/m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono couche, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie (Figure II.4 (b))

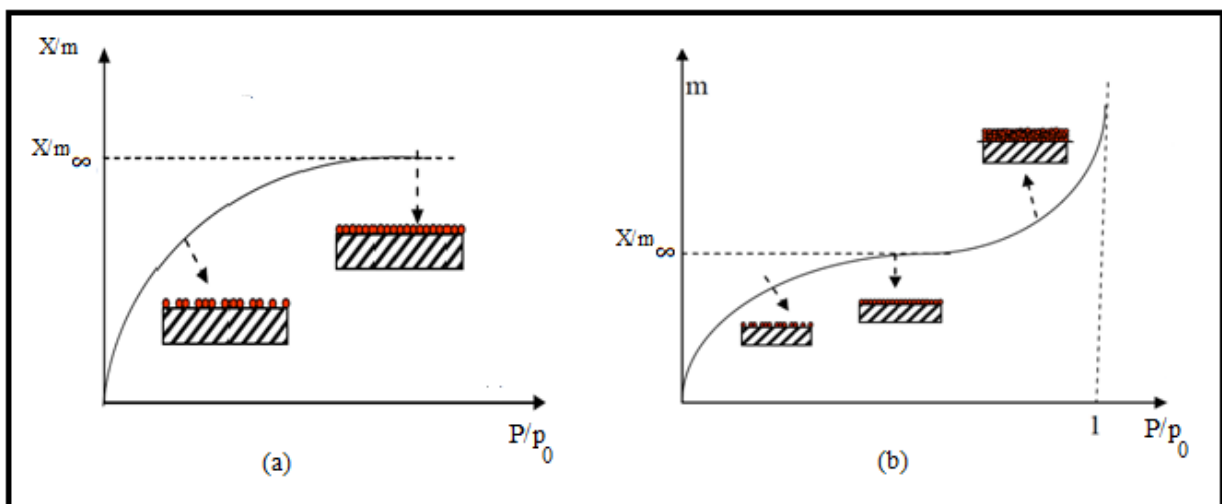


Figure II.4: Différents types d'isothermes d'adsorption [34].

(a) monocouche (b) polycouche

Type III :

La concavité des courbes tournée vers l'axe des ordonnées (x/m). La quantité adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant [35] (figure II.5 (c)).

Type V :

Ce type est semblable au type II, mais la quantité adsorbée atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$, il y a donc un phénomène de condensation capillaire, et le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités (figure II.5 (d)).

Type IV :

pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 ce type ressemble au type III. Pour des valeurs plus élevées, il y a une ressemblance avec le type V (condensation capillaire) (figure II 5 (e)).

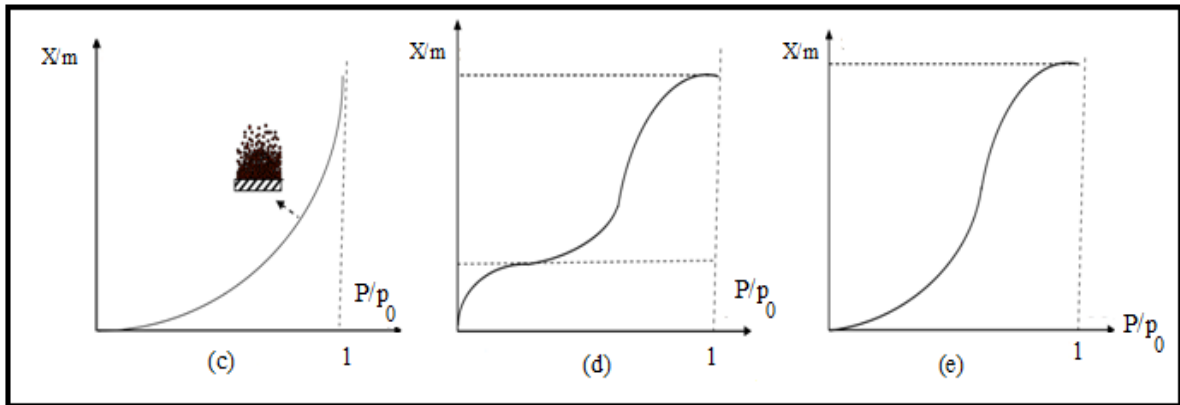


Figure II.5 : Différents types d'isotherme d'adsorption [36].

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L**(Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure II.7 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

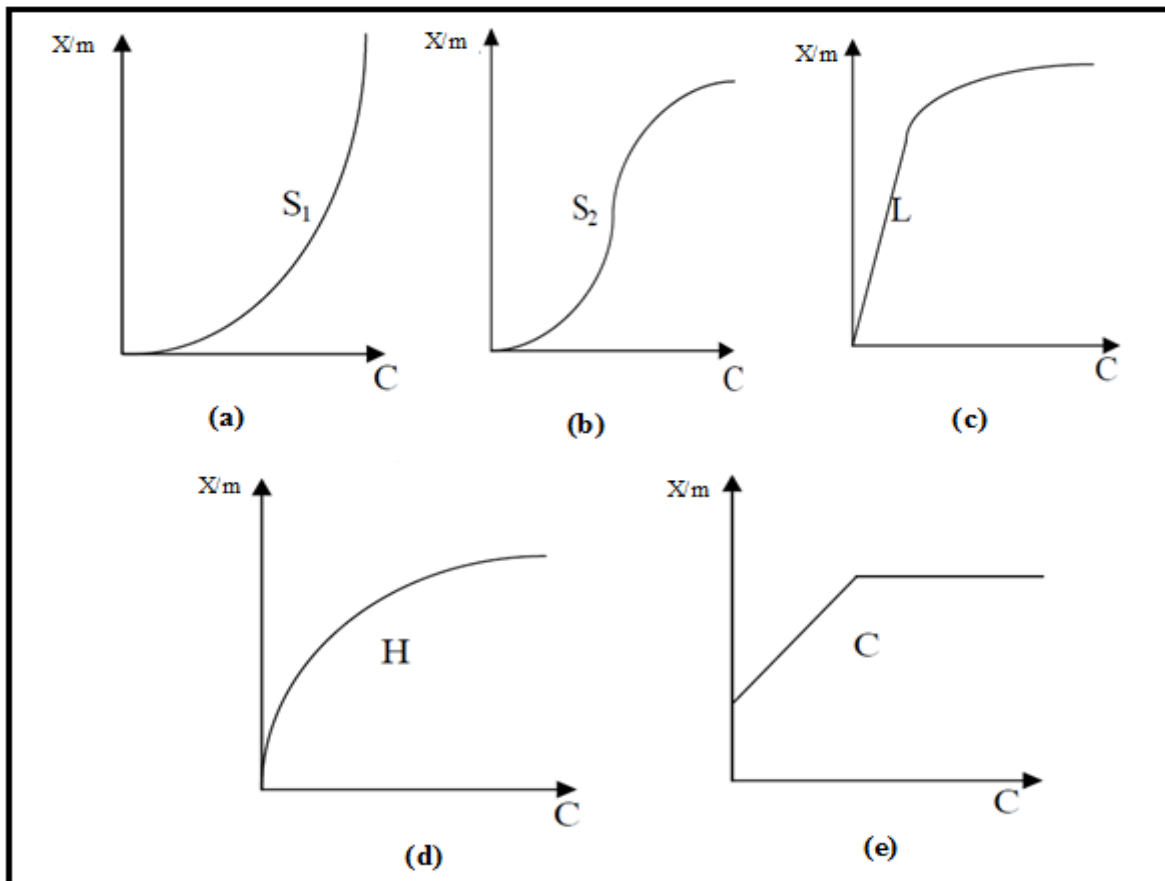


Figure II.7 :(a), (b), (c), (d), (c) Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse [37].

Type S:

Une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Dans cette adsorption le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L:

Indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H:

Elle débute par une valeur positive, indiquent une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela indique qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C:

Ligne droite, indiquant qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

II.6.1. Théorie de LANGMUIR :

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1918 repose sur les hypothèses ci-dessous :

- ✓ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon activé.
- ✓ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée (figure II.6).
- ✓ Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- ✓ L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents.

Le développement de la représentation de LANGMUIR, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses [38,39]:

- ✓ la surface du solide est uniforme;
- ✓ la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide;
- ✓ l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche.
- ✓ il y a équilibre entre les molécules des deux phases.

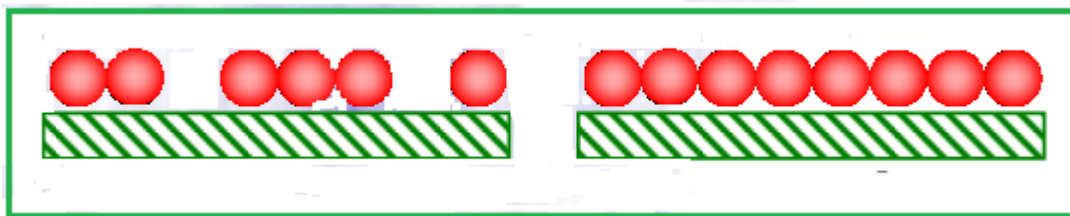


Figure II.6 : Modèle d'adsorption en monocouche.

LANGMUIR a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme

:

$$\frac{X}{m} = \frac{b(X/m)_0 C_e}{1 + bC_e} \dots\dots\dots (eq III.3)$$

Où :

- ✓ C_e : concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l);
- ✓ (X/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g);
- ✓ $(X/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g);
- ✓ b : paramètre de Langmuir

L'équation est linéaire de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{X/m} = \frac{1}{b(X/m)_0} + \frac{C_e}{(X/m)_0} \dots\dots\dots (eq III.4)$$

En traçant la droite $C_e / (x/m) = f(C_e)$, on détermine la valeur de la capacité maximum de la monocouche, pour l'adsorption en phase liquide, le modèle de Langmuir donne plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbant sur l'adsorbant [40-42]

Le modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive :

Bien que l'isotherme de Langmuir soit utilisée fréquemment sa linéarisation ne donne pas constamment de bons résultats, de nombreuses explications ont été suggérées. La première l'existence de plusieurs types de sites d'adsorptions [43], où l'isotherme de Langmuir pour un couple $p = (b_i, q_{m,i})$ chacun d'eux correspond à un site d'adsorption d'après l'équation suivante :

$$x/m = \sum_{i=1}^p (X/m)_m \frac{b_i C}{1 + b_i C} \dots\dots\dots (eq III.5)$$

La deuxième est la diminution de l'énergie d'adsorption à mesure que la fraction des sites occupés augmente, dans ce cas l'indépendance entre deux sites n'est plus valide.

La troisième est la compétitivité entre deux espèces, la modification de l'isotherme de Langmuir donne l'équation suivante :

$$\left(\frac{x}{m}\right)_i = \left(\frac{x}{m}\right)_{mi} \frac{b_i C_i}{1 + b_i C_i + b_j C_j} \dots\dots\dots (eq III.6)$$

D'après la formule, la capacité de saturation est indépendante de la compétitivité, et l'isotherme simple de Langmuir peut être utilisé.

II.6.2. Equation de FREUNDLICH :

En 1926 Freundlich a établi une isotherme qui s'applique avec succès à l'adsorption des gaz, cependant cette dernière a été principalement utilisée pour l'adsorption en milieu liquide ; Freundlich a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface [44].

Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) relatives à l'énergie sans signification physique précise. Dans une représentation logarithmique, cette relation donne une droite de pente $1/n$ cependant elle n'exprime pas la notion de saturation de la surface comme l'isotherme de Langmuir. [45,46].

$$x/m = K P^{1/n} \dots\dots\dots (eq III.8)$$

- x/m : est la masse de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant
- P : la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse
- K et n : sont des constantes empiriques

Mc GAVACK et PATRICK ont donné une autre forme à cette équation :

$$x/m = k' (P/P_0)^{1/n} \dots\dots\dots (eq III.9)$$

Ces équations sont très utilisées dans la pratique industrielle.

Pour l'adsorption du liquide, l'équation de FREUNDLICH est généralement écrite sous la forme :

$$V(C_0 - C_e) = K(C_e)^{1/n} \dots\dots\dots (eq III.10)$$

- C_0 : est la concentration initiale en soluté dans le liquide
- C_e : la concentration à l'équilibre
- V : le volume de la solution par unité de masse d'adsorbant
- k et n : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté.

La transformation linéaire permettant de calculer les constantes k et n de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln(x/m) = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots (eq III.11)$$

En traçant $\ln(x/m)$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$.

II.6.3. Théorie de B.E.T :

La méthode BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER) permet de décrire l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et de mesurer la surface spécifique. Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par LANGMUIR [47]. La différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés, et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et la deuxième qui retient les couches suivantes[48,49].

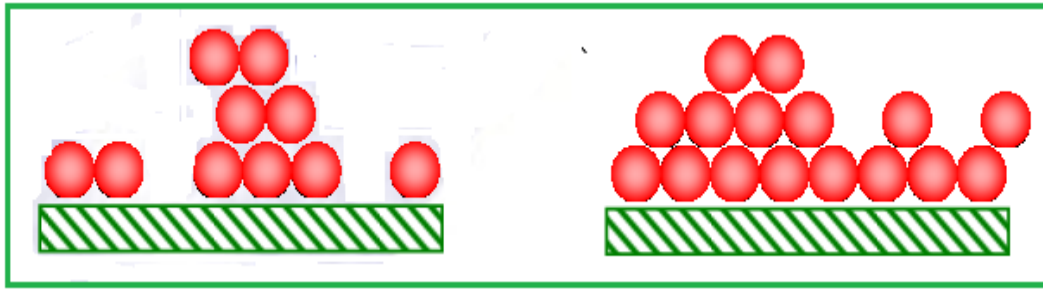


Figure II.8 : Modèle d'adsorption multicouche.

L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couches est :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0}\right]} \dots\dots\dots (\text{eq III.12})$$

- m : la masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant
- m_{∞} : la masse qui serait adsorbée si l'adsorbant était entièrement recouvert d'une monocouche.
- P: la pression partielle de soluté
- P_0 : la tension de vapeur du soluté.

Le paramètre C est une fonction de la température, de la chaleur d'adsorption des molécules sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction.

L'équation de B.E.T. peut être linéarisée sous la forme :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{m \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{m_{\infty} C} + \frac{C-1}{m_{\infty} C} \frac{P}{P_0} \dots\dots\dots (\text{eq III.13})$$

En portant les variations observées du terme $(P/P_0)/[m(1 - P/P_0)]$ en fonction de la saturation relative (P/P_0) de la phase gazeuse en soluté, on obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine $[1/(m_{\infty} C)]$ et la pente $[(C - 1)/(m_{\infty} C)]$ permettent d'évaluer la masse m_{∞} qui correspond a un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche monomoléculaire de soluté. Connaissant le volume et la surface occupés par une molécule adsorbée, en déduit facilement la surface spécifique [50-51].

Si $C > 1$ et $n=1$: on obtient une isotherme de type 1

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C P}{1 + C P_0} \dots\dots\dots (eq III.14)$$

$C > 1$ et $n > 1$ on obtient une isotherme de type 2

$C < 1$ et $n > 1$ une isotherme de type 3

Références bibliographiques Chapitre II

Références bibliographiques

Chapitre II : Adsorption

- [1] AKSAS HAMOUCHE «étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels » thèse de doctorat Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES 2013
- [2] MARC-ANDRÉ RICHARD «adsorption de gaz sur les matériaux microporeux modélisation thermodynamique et applications » thèse de doctorat université du QUEBEC 2009
- [3] D.M.RUTHVEN « Principles of adsorption and adsorption process» Ed .J WILEY, NEW York pp 1212-1282 (1984)
- [4] DAVID BOUSQUET «Modalisation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles »thèse de doctorat Université de SORBONE paris 2013
- [5] CHITOUR C.E physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide-solide » TOME 2 .O.P.C ALGER 2004
- [6] NABIL BOUGDAH «étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite » mémoire de magister Université 20 aout 55 SKIKDA 2007
- [7] PH.CAMBIER «Modélisation des phénomènes d'adsorption des solutés sur les surfaces minérales Synthèse bibliographique» SCIENCE DU SOL Vol. 29, pp 245-264 -1991
- [8] JEANN-YVES PIQUENAL, chapitre II du cours «chimie, atomes et molécules» licence sciences et applications» Université PARIS 2011 - 2012
- [9] VERONIQUE LENOBLE «Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants» thèse de doctorat L'UNIVERSITE DE LIMOGES 2009
- [10] FARIDA DERROUECHE «Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales» mémoire de magister UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES 2007.
- [11] CEDRIC ASTIER «Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique » thèse doctorat Université de LIMOGES 2010.
- [12] IKHLASS MARZOUK TRIFI ,« Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée» thèse de doctorat l'Université de Tunis El-MANAR 2012
- [13] CARMEN MANOLE CREANGĂ «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)»thèse de doctorat INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE 2007

- [14] JALILA BENSAID «contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulations et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium » thèse de doctorat université MOHAMMED V- AGDAL 2009
- [15] REGIS BISSON «interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium : réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats et premiers résultats» thèse de doctorat école polytechnique PALAISEAU ILE DE FRANCE 2004.
- [16] J. AVOM, all «Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale» African Journal of Science and Technology vol 2, décembre 2001.
- [17] OLIVIER MARESCA «étude théorique d'un catalyseur d'hydrotraitement: etude du support alumine γ et adsorption du sulfure de molybdène.» thèse de doctorat UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE 2000
- [18] B.SERPAUD« adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du PH, de la température et de la composition du sédiment» revue des sciences de l'eau vol7. 1994
- [19] SARAH MOUMENINE « Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant.» mémoire d'ingénieur UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID –TLEMCEM 2011.
- [20] S.GUERGAZI, D .AMIMEUR, S.ACHOUR «élimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite» Larhyss Journal, n°13, pp.125-137 -2013
- [21] SIHEM ARRIS« étude expérimentale de l'élimination des polluants organique et inorganique par adsorption sur des sous produits de céréale » thèse de doctorat Université de CONSTANTINE 2008
- [22] SOUMIA MOUAZIZ «préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium – Application à l'adsorption du bleu Telon.» mémoire de master université ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEM 2012
- [23] HAZAR GUESMI« étude expérimentale et théorique des mécanismes adsorption/désorption de l'antimoine sur une surface de silicium(111)» thèse doctorat université PAUL CEZANE 2005.
- [24] REMI WACHE « formulation et caractérisation de polyéthylène charges avec des argiles » thèse de doctorat Université de BRETAGNE OCCIDENTALE 2004
- [25] JOSE GREGORION BIONORGI MUZAHIZ « dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des procédés d'oxydation avancés » thèse de doctorat Université TOULOUSE III – PAUL SABATIER 2010

[26] FADI AL MARDINI «étude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : effet compétiteur des matières organiques naturelles» thèse de doctorat Université de POITIERS [POITOU-CHARENTES](#) France 2006

[27] SUDARATH VERA VONG « contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption de colorant par les fibres cellulosiques papetières : cas particulier de bleu méthylène » thèse de doctorat Institut polytechnique de GRENOBLE France 2008.

[28] C. L. CAVALCANTE JR « industrial adsorption separation processes: fundamentals, modeling and applications » journal Latin American Applied Research pp 357-364 -2000

[29] DAMIEN CORNU « Étude des paramètres influençant la réactivité de bases inorganiques faibles. Application à la catalyse hétérogène de transestérification » thèse de doctorat UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE PARIS 2012

[30] MOHAMED ZARROUKI « étude de l'adsorption dans un système liquide-solide solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif » thèse de doctorat L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE France 1990

[31] REMY BAYARD « Étude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. » thèse de doctorat INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON 1997

[32] Technique de l'ingénieur, traité 1 génie des procédés « adsorption, aspect théorique » J2730-4

[33] ABDOU DIOUM « élimination des ions nitrate en solution aqueuse par adsorption sur un organosilicate mésoporeux de type SBA-15 » mémoire de magister Université Laval canada 2013.

[34] ELENA FERNANDEZ IBAÑEZ « étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous » thèse de doctorat Université de GRANADA 2002.

[35] MOHAMMED ABDELBASSET SLASLI « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approche théorique et expérimentale » thèse de doctorat université de NENCHATAL SUISSE 2002

[36] N. SEGHAIRI, S. ACHOUR « Influence du temps et du taux d'activation de la bentonite sur l'adsorption de l'aniline » Université MOHAMED KHIDER- BISKRA 2003

[37] MICHEL BAUDU « Prédiction de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs » WATER QUAL. RES. J. CANADA VOL 36 .2001

[38] CARINE DOUARCHE « Étude de l'adsorption de l'ADN simple brin et double brinaux interfaces » thèse de doctorat Université de Lille 1 .2007

- [39] MOURAD MAKHLOUF, all «Etude cinétique et thermodynamique d'adsorption de Composés phénoliques sur un matériau mesoporeux hybride organique-inorganique» International Journal of Innovation and Applied Studies vol 3 pp. 1116-1124 (2013).
- [40] P.LAFRANCE, M.MAZET « représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir » WAT .RES vol 20 pp 130-140 (1986)
- [41] Patrick BONNAUD «Thermodynamique et dynamique de l'eau, d'un électrolyte, confinés dans des nanopores : application à l'hydrate cimentaire» thèse de doctorat Université de LA MÉDITERRANÉE et AIX-MARSEILLE II 2010.
- [42] RIMA KANOURI et ABDELHAMID LABIDE «Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia » mémoire de master Université KASDI MERBAHO UARGLA 2013.
- [43] FRANÇOIS PERCHE «adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments» thèse de doctorat Université de Rouen, France 2004.
- [44] MRLAMRI NAIDJA «élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption »Mémoire de magistère en chimie, université de CONSTANTINE, Décembre 2010.
- [45]MEHMET DOĞAN, [KARAOGLU M. Hamdi](#) ; [M.ALKAN Mahir](#) « Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite» Journal of Hazardous Materials v. 165 p. 1142-1151- June 2009.
- [46] O.FERRANDON, all « contribution à l'étude de la validation de différents modèles, utilisés l'adsorption de solutés sur charbon actif» revue des sciences de l'eau 1995.
- [47] SARAH KHIRANI «Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation» thèse de doctorat TOULOUSE 2007
- [48] TONY MERLE « Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes» thèse de doctorat Université TOULOUSE 2009.
- [49] R. DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, A. JONIDI JAFARI ,GH. SHAMS KHORRAMABADI «Investigation of Cadmium (II) Ions Biosorption onto Pretreated Dried Activated Sludge» American Journal of Environmental Sciences vol 5 pp 41-46 (2009)
- [50] R. DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, A. JONIDI JAFARI ,GH. SHAMS KHORRAMABADI «Investigation of Cadmium (II) Ions Biosorption onto Pretreated Dried Activated Sludge» American Journal of Environmental Sciences vol 5 pp 41-46 (2009)
- [51] HICHAM EL BAKOURI «Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (S.O.N.)» thèse de doctorat Université ABDELMALEK ESSAADI –TANGER 2006

Chapitre III

III.1 introduction :

Les matériaux lamellaires tels que l'argile ont fait l'objet de nombreuses recherches, depuis maintenant plus de vingt ans ; un fort regain d'intérêt qui ne se dément pas.[1] En effet, la chimie très riche de cette classe de matériaux lamellaires (naturels et dont quelques

analogues synthétiques) est très partiellement explorée et leurs propriétés, notamment celles d'échange, d'intercalation, de conduction, de caractère redox et acido-basique, adsorption,...ouvrent de larges horizons d'applications dans de nombreux domaines: catalyse, batteries, analyse, environnement, médicament...[2]

Les matériaux de structures lamellaires, les plus connues sont les [phyllosilicates](#) appelés aussi les argiles cationiques qui sont les plus répandues dans la nature et les argiles anioniques naturelles (les hydrotalcites) ou synthétiques connues (aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires HDL) des composés lamellaires inorganiques basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Cependant, ces derniers sont peu répandus dans la nature [3].

Actuellement, des nouvelles structurations sont recherchées pour satisfaire aux propriétés de diffusion et d'accessibilité, nécessaires dans de nombreux domaines d'application (adsorption, catalyse.....)[4,5].

Dans ce chapitre nous rappelons tout d'abord des notions générales relatives aux matériaux lamellaires (minéraux argileux) suivi d'un aperçu bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) leurs caractérisations et leur applications.

III.2 Généralités sur les matériaux lamellaires :

Le mot argile désigne deux notions dans le jargon géologique : la première, une particule de dimension inférieure à 4 [micromètres](#) et ce, quelle que soit sa nature minéralogique et la deuxième notion, un minéral plus connu sous le nom de minéraux (ou matériaux) argileux [6]

III.2.1 Matériaux lamellaires:

a) Définition :

L'argile un minéral de la famille des [silicates](#), plus précisément des [phyllosilicates](#) ou phyllites (silicates en feuillets). Leur structure se caractérise par la superposition de feuillets composés de couches tétraédriques (« T ») ou octaédrique (« O »), entre les feuillets (espace interfoliaire), se placent divers [cations](#) comme K, Na, Ca. Elle est issue de l'altération par l'eau des autres silicates (sauf le [quartz](#)) [7]. Mélangé à un autre minéral comme la [calcite](#) il formera de la marne. Si l'argile est seule présente on désignera la roche sous le nom d'[argilite](#) [8].

b) Minéralogie et cristallographie des argiles :

Depuis plus d'un demi siècle, les scientifiques de grands laboratoires comme Brindley et Brown (1980), Grim (1953), Gaillère et Hénin (1982) et d'autre ont proposé une classification et une terminologie homogène des minéraux argileux. On distingue 4 niveaux d'organisation (figure III.1) pour définir la structure : [9,10]

- ✚ les plans (planes) sont constitués par les atomes;
- ✚ les feuillets (sheet), tétraédriques (« T ») (SiO) ou octaédriques (« O ») (Al/MgO-OH), sont formés par une combinaison de plans;
- ✚ les couches (layer) correspondent à des combinaisons de feuillets;
- ✚ le cristal (crystal) résulte de l'empilement de plusieurs couches.

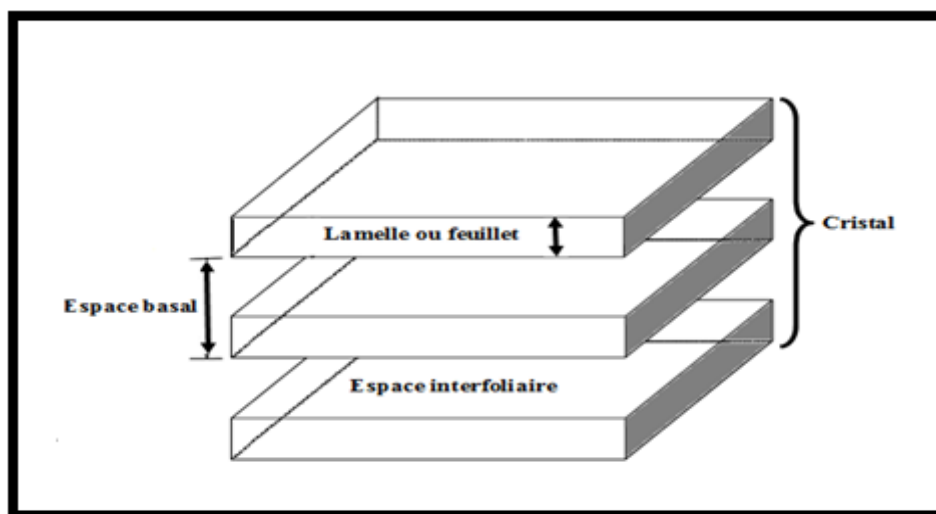


Figure III.1 Structure générale des phyllosilicates [11]

III.2.2. Eléments structuraux :

Les silicates constituent le modèle de base. C'est un agencement de tétraèdres de SiO_4^{4-} (Figure III.2) dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'Oxygène [12]

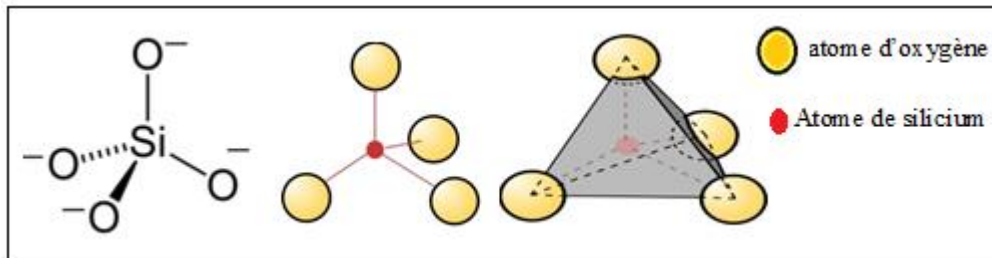


Figure III.2 Structure de base des silicates (le tétraèdre de base).

Les tétraèdres s'agencent en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales (cavité hexagonale) (Figure III.3). Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne, et les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres. La formule de base est $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$. La charge négative est compensée par accommodation de cations de petite taille Si, Al et rarement Fe^{3+} [13].

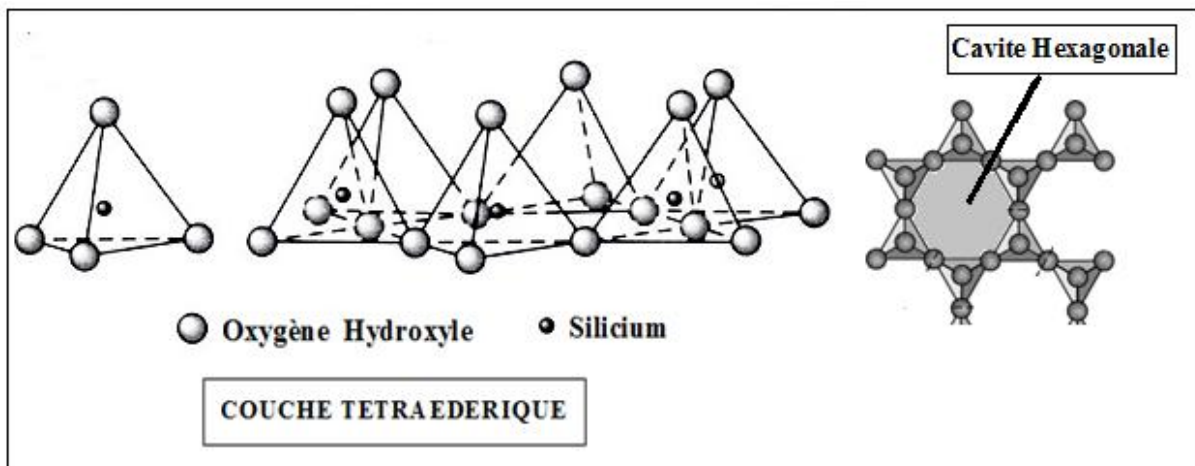


Figure III.3 Présentation schématique de la couche tétraédrique.

Associé à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et 6 OH^- (Figure III.4) Cette configuration permet d'accueillir des cations plus larges Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} .

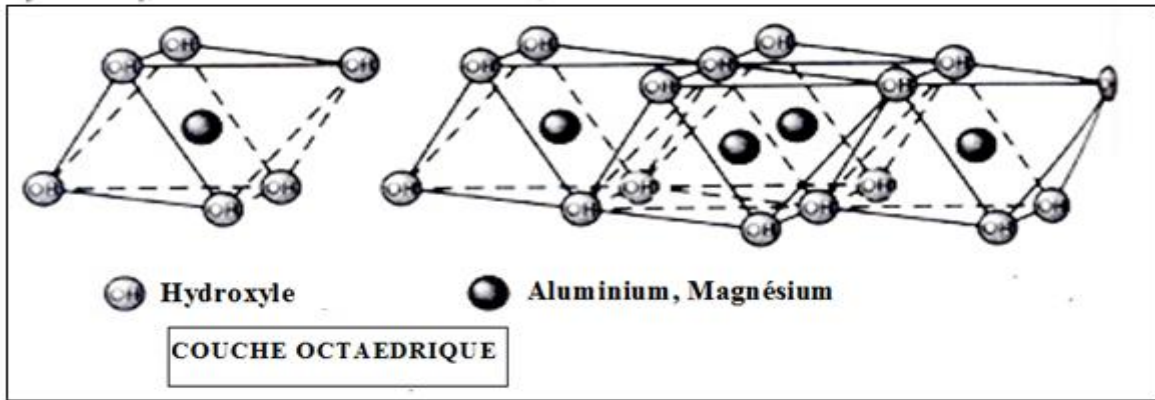


Figure III.4 Présentation schématique de la couche octaédrique.

Elles s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figure III.5), qui peuvent être neutres ou chargées négativement, compensées par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques «T» ou octaédriques «O» [14,15].

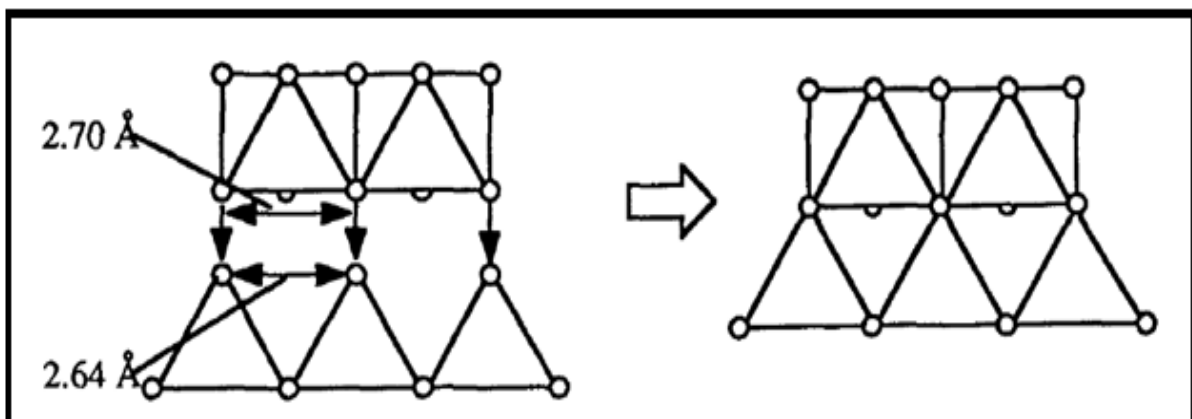


Figure III.5 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres

III.2.3 Critères de Classification schématique des minéraux argileux :

La classification est basée sur 4 principaux critères recommandés par l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) : [16]

- La combinaison de feuillets

On distingue trois types d'accolement (Figure III.6) :

- une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres(T): phyllites 1/1 ou T.O : où le feuillet est formé d'une couche T et d'une couche O. L'épaisseur du feuillet étant environ de 7 Å : groupe de la [kaolinite-serpentine](#)

- une couche d'octaèdres, insérée entre deux couches de tétraèdres: phyllites 2/1 ou T.O.T : où le feuillet est formé de deux couches T aux deux côtés d'une couche O. L'épaisseur du feuillet étant environ 10 Å : groupe [talc-mica-montmorillonite](#) dont de nombreux minéraux sont les principaux constituants des [argiles](#) ;
- un feuillet de type 2/1 avec une couche d'octaèdres supplémentaires, isolée dans l'espace interfoliaire: phyllites 2/1/1 ou T.O.T.O.

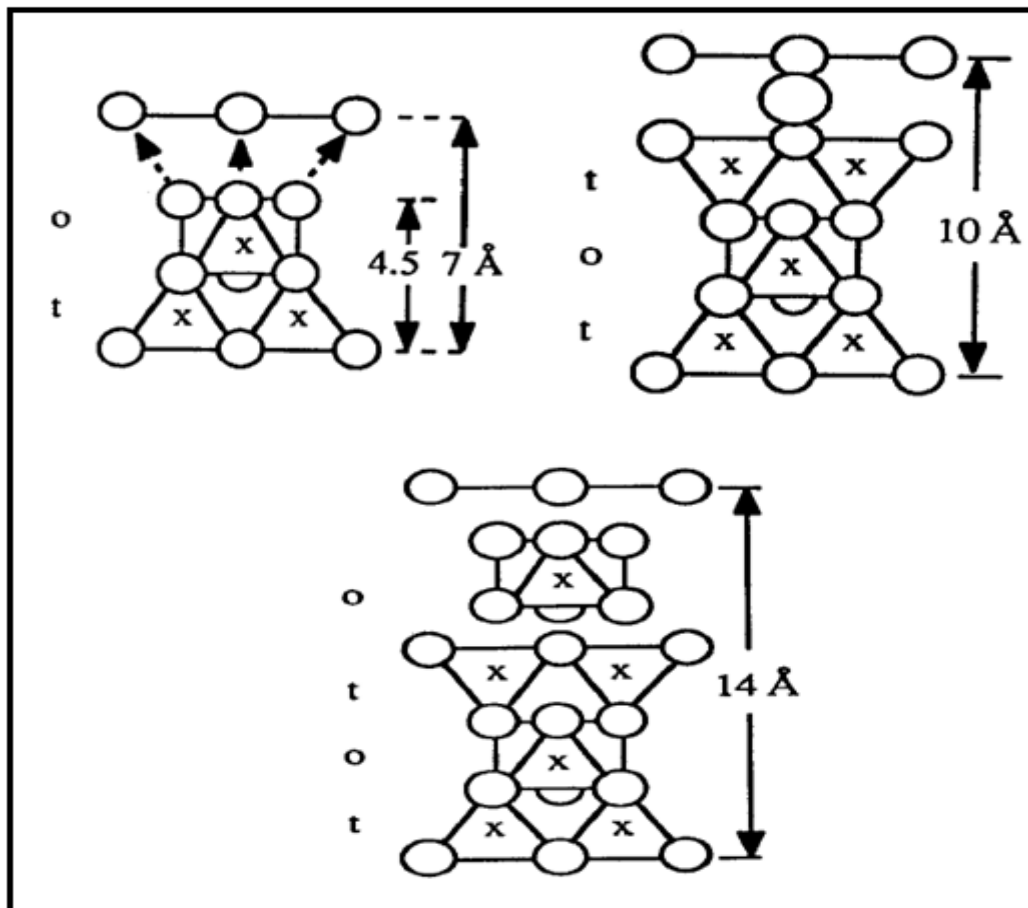


Figure III.6 : Type de combinaison des feuillets [17].

- le type de cations dans l'octaèdre,
- la charge de la couche,
- le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

Quelques critères secondaires sont le polytypisme (ou mode d'empilement), la composition chimique, le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement [18].

III.3 Hydroxydes Doubles Lamellaires :

III.3.1 Historique :

Leur découverte date du milieu du XIX^e siècle, tandis que la présence d'hydroxydes mixtes et leur première description structurale a été établie en 1910 [19, 20]. Mais il fallut attendre l'année 1920 pour mettre en évidence la présence d'anions. Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par TREADWELL et BERNASCONI, qui ont remarqué que la précipitation de Mg^{2+} en présence de $Al(OH)_3$ s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter $Mg(OH)_2$ [21,22]. Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été réalisées vers l'année 1940 par FEITKNECHT par l'addition d'une solution basique à une solution contenant des cations métalliques M(II) et M(III) [23,24]. La structure fut décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. La structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 [25].

III.3.2 Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires :

Le terme (HDL) est utilisé pour désigner les hydroxydes lamellaires naturels avec deux types de cations métalliques di et trivalent dans les couches principales, et les domaines interlamellaires qui contiennent l'espèce anionique, et comme des composés de type hydrotalcite par référence à l'un des polytypes de [Mg-Al] [26-30].

La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition $M(OH)_2$ analogues à ceux de la brucite. La présence de métal trivalent conduit à donner une charge positive aux feuillets. De telles phases existent comme minéraux : Hydrotalcite [Mg-Al], Hydrocalumite [Ca-Al], les « rouilles vertes » [Fe^{2+} - Fe^{3+}] [31].

III.3.3 Description structurale

Leur structure de base dérive de celle de la brucite. $Mg(OH)_2$, appartenant au type structural **CdI₂**, [31-34], ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de couches (feuillets) de telle façon que la distance inter-feuillets soit plus importante que celle entre les atomes d'un même feuillet (Figure III.7).

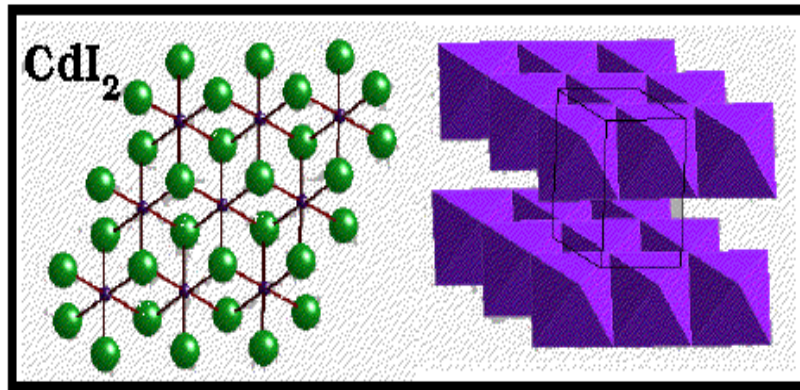


Figure III.7 présentation schématique de la structure de type CdI_2 [35]

Dans un feuillet brucitique, chaque cation Mg^{2+} est entouré par 6 ions hydroxyles (OH^-), formant des octaèdres $\text{M}(\text{OH})_6$ [36,37]. Le feuillet est alors construit par la continuité de ces octaèdres, partageant une arête ; Les ions hydroxyles sont agencés sur des plans perpendiculaires au plan cationique, Ces couches sont empilées selon la direction (z) pour former une structure tridimensionnelle (Figure.III.8). Où les hydroxydes sont légèrement aplatis le long de la direction d'empilement de telle sorte que la symétrie s'apparente davantage à D_{3d} ($\bar{3}m$) système trigonal plutôt que O_h ($m\bar{3}m$) système cubique [37-39], Cette légère distorsion ne change en rien la symétrie hexagonale de la maille [40].

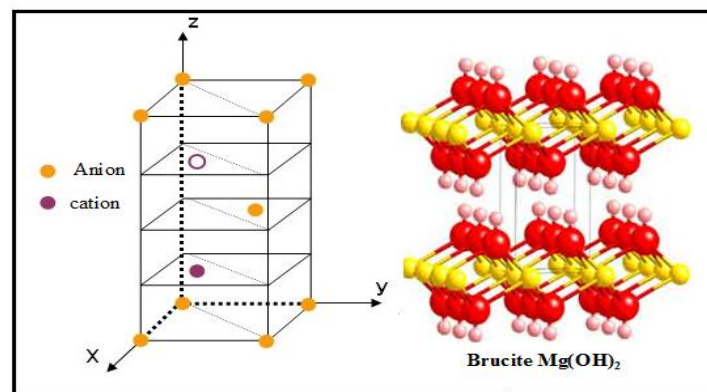


Figure III.8 : schéma représentatif de la direction d'empilement des couches selon (z) [41]

Les hydroxydes doubles lamellaires résultent de la substitution d'une partie des cations divalents de la structure brucitique par des cations trivalents (Figure III.9), conférant alors une charge positive au feuillet [42].

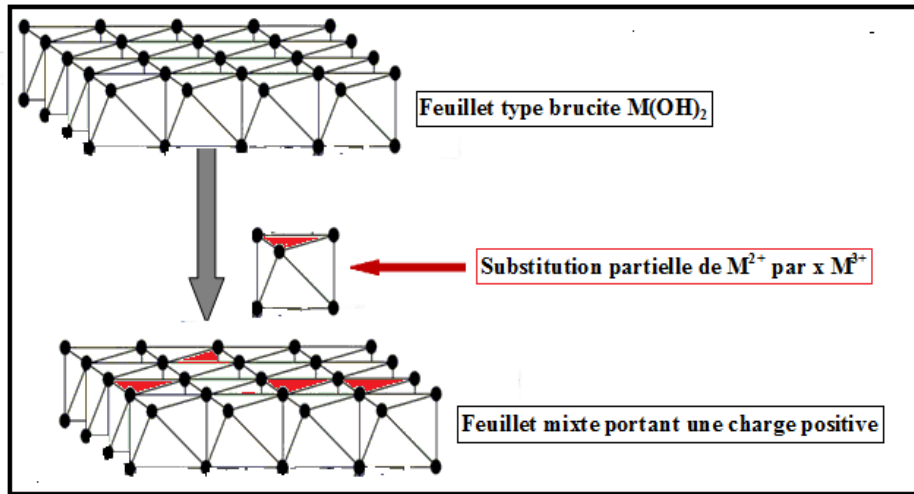
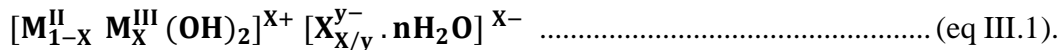


Figure III.9 Formation des feuillets d’hydroxyde double lamellaire.

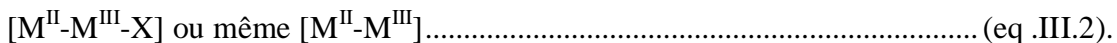
L’électro-neutralité du composé est restaurée par l’intercalation d’espèces anioniques dans le domaine interfoliaire, solvatées par des molécules d’eau (figure III.10).

D’où la formule générale du produit est:



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

La formule générale donnée dans la figure III.8 est souvent abrégée comme suit:



Ainsi, la fraction molaire de trivalent dans le feuillet ; $x_{feuille}$ détermine la densité de charge du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites interfoliaires pouvant être occupée par des anions [43-46].est :

$$x_{feuille} = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}} \dots\dots\dots (eq III.3)$$

La composition stoechiométrique des HDL se situe dans la gamme $0,20 \leq x_{feuille} \leq 0,33$. Pour une valeur supérieure de $x_{feuille}$, la présence de liaisons $M^{III}-O-M^{III}$ est inévitable et défavorable en termes de répulsions électrostatiques. Il existe des cas particuliers qui peuvent être différenciés tel que les rouilles vertes (phase Fe^{II}/Fe^{III}) où il est possible de

faire varier la fraction molaire de Fe^{III} jusque $x_{\text{feuille}} = 1$, cette augmentation de la concentration des cations trivalents s'accompagne d'une hydroxylation, de telle sorte que la charge globale du matériau reste constante [47,48].

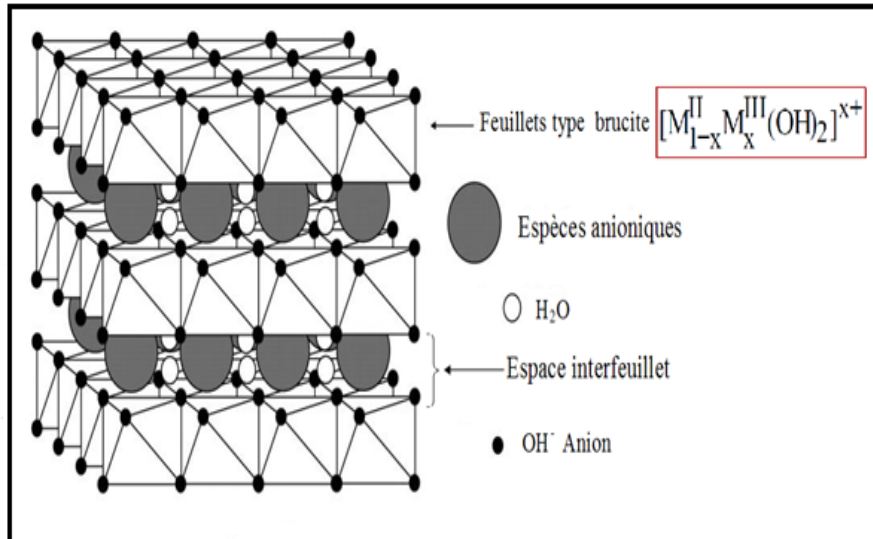


Figure III.10 : Présentation générale des HDL [49].

III.3.3 Composition des feuillets :

Incorporation des cations dans la structure brucitique peut s'avérer très hétéroclite. Vue la différence de leur rayons ioniques .Généralement, les cations de rayons ioniques équivalents à celui du magnésium (tableau III.1), peuvent conduire à la formation de la phase HDL [50], puisqu' ils ont l'aptitude de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres dans les couches de type brucite. De volumineux cations tels que Mn^{2+} , Pd^{2+} [51], Cd^{2+} , Ca^{2+} peuvent s'insérer dans les sites octaédriques du feuillet mais en modifiant la géométrie de la structure. Par exemple, dans la famille de l'hydrocalumite, $\text{Ca}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$, les octaèdres s'ouvrent sur le domaine interfoliaire de sorte à accepter une coordinence supplémentaire avec une molécule d'eau de l'interfeuille. La symétrie autour du cation est alors abaissée de D_{3d} à C_{3v} [52].

Tableau III.1 : Rayons ioniques de quelques cations déjà utilisés pour l'élaboration de matériaux type hydrocalcite

N
I

I

R
a
y
o
n

i
o
n
i
q
u
e

Å

M
I
I
I

R
a
y
o
n

i
o
n
i
q
u
e

Å

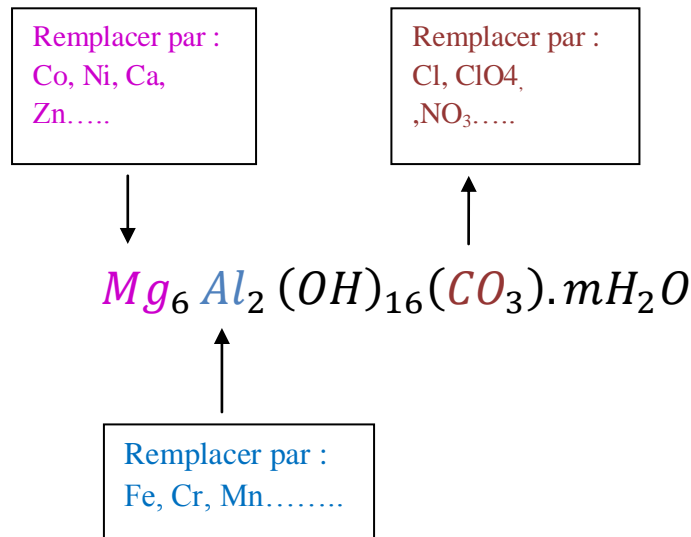


Figure III.11 : Formule chimique des matériaux lamellaires

- métaux divalents sont : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...

- métaux trivalents sont : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} ,

Remarque: à l'exception des ions Cu^{2+} qui malgré leur rayon ionique convenable ne forment des HDL purs qu'en compagnie d'un autre cation divalent M^{II} (ex: Mg^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+}). Ainsi le rapport Cu^{2+} / M^{II} doit être inférieur ou égal à 1[53], ils peuvent également être obtenus avec un couple [Li-Al] monovalent-trivalent et [Co-Ti] une association divalent-tétravalent ou avec plus de deux cations différents dans les feuillets

a. Structure cristalline du feuillet :

Polytypisme des phases HDL :

Le polytypisme est une propriété cristallographique découverte par BAUMHAUER en 1912 ; caractérisant les structures en couche ou les empilements compacts (**hexagonal compact** noté **hc** avec un empilement **ABAB**, et **cubique à faces centrées** noté **cfc** avec un empilement **ABCABC**)[54-56] (Figure III.12), il peut être défini comme la faculté d'admettre un nombre quasi illimité de modifications structurales matérialisées chacune par des variations dans l'empilement de feuillets ou de modules élémentaires selon une seule direction qui est l'axe d'empilement. Les feuillets sont les structures de base dans le cas des HDL. L'empilement est généralement de une, deux ou trois couches (groupements de feuillet) ; ainsi on observe des polytypes à une ou deux couches pour les plus simples et des

polytypes complexes de quatre à une centaine de couche [57-58]. Le polytypisme est aussi défini par SCHNEER en 1955 comme un cas particulier de polymorphisme applicable uniquement à la topologie des séquences d'empilement.

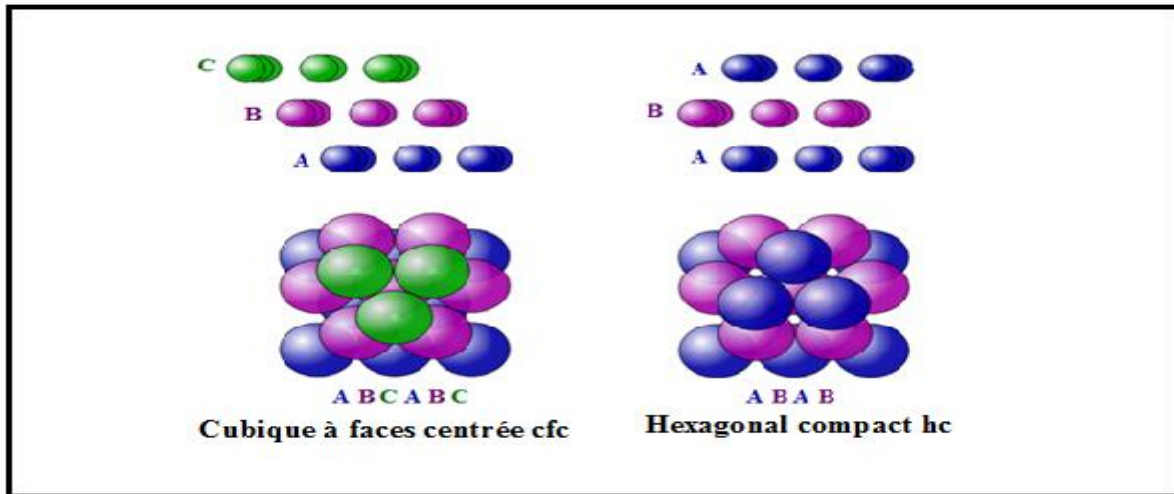


Figure III.12 : Schématisation des empilements compact cubique à face centrée et hexagonale compact [59].

Les polytypes sont distingués par des symboles spécifiques. Les symboles les plus employés sont ceux de Ramsdell, qui associent le nombre de couches dans la période du polytype au symbole correspondant au système cristallin ou réticulaire : A : anortique (triclinique) ; M : monoclinique ; O : orthorhombique ; Q : quadratique (tétragonal) ; T : trigonal ; R : rhomboédrique ; H : hexagonal ; C : cubique, pour les structures lamellaires notation de Ramsdell est noté « NX » (où N est le nombre de bicouches de la cellule) [60,61]

De façon générale, les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés sont soit des polytypes de trois couches de symétrie rhomboédrique notés 3R avec un empilement de type AC BA soit des polytypes 2H de symétrie hexagonale avec un empilement AB AB, mais c'est dernier sont plus rare, [62]. Il est important de signaler que, les composés HDL synthétiques qui adopter la symétrie rhomboédrique (polytype 3R) (Figure III.13) [63,64] sont très souvent dits de type hydrotalcite par référence au minéral de même symétrie.

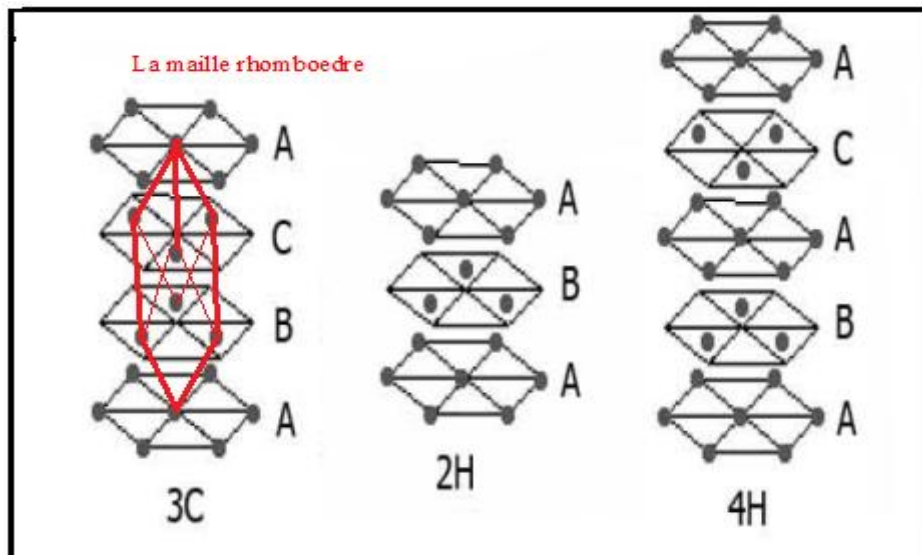


Figure III.13 : Agencement des bicouches dans les polytypes 3C (3R), 2H, 4H suivant la direction d'empilement [65]

En prend comme exemple la maille élémentaire à deux feuillets dans la Manasseite (polytype 2H) ou à trois feuillets dans la Meixnerite (polytype 3R) voir tableau III.2

Tableau III.2 : Nom, et formule chimique de quelques minéraux de la famille des HDL [66].

| Nom | Formule chimique | Symétrie d'empilement |
|---------------------|--|-----------------------|
| Hydrotalcite | $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$ | 3R |
| Manasseite | $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}]$ | 2H |
| Meixnerite | $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][(\text{OH})_{0.5}, 4\text{H}_2\text{O}]$ | 3R |
| 18.5A phase | $[\text{Mg}_8\text{Al}_4(\text{OH})_{24}][(\text{CO}_3)(\text{SO}_4), 13\text{H}_2\text{O}]$ | 1H |
| Pyroaurite | $[\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3, 4.5\text{H}_2\text{O}]$ | 3R |

III.3.4 L'espace interfeuillelet(interfoliaire):

Cet espace appelée également « espace de Van der Waals » comprend les molécules d'eaux et les anions compensateurs de la charge du composé sa distance peut varier d'environ 3 Å à plus de 40 Å. La cohérence de ce dernier est assurée par une combinaison complexe de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau, les anions, et les groupes hydroxyles du feuillet

(Figure III.14). Du fait de l'important désordre et de la dynamique des espèces interfoliaires Il est difficile de donner une description précise de cet espace [67]. Pour certains anions structurants comme les diacides, un sous réseau interfoliaire se met en place, et des réflexions supplémentaires apparaissent lors des analyses de diffraction des rayons X.

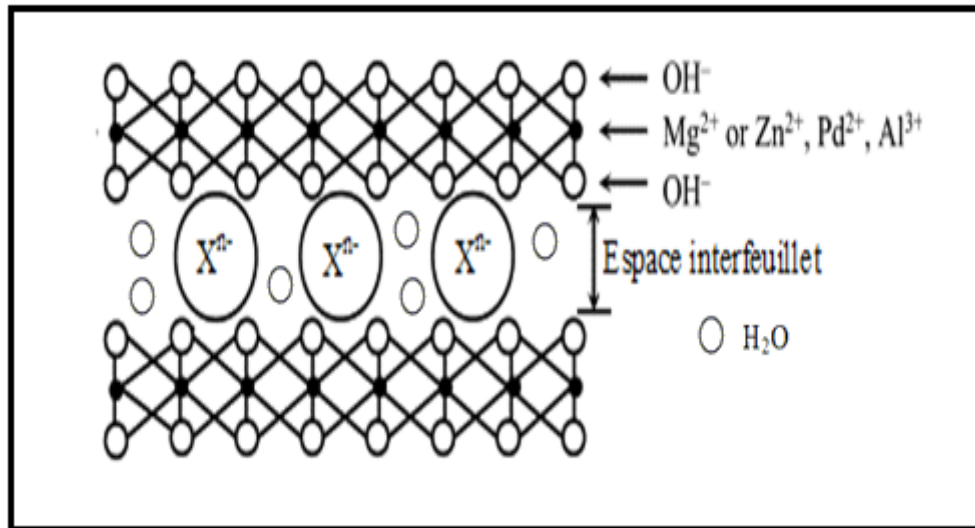


Figure III.14 : Représentation schématique de l'espace interfeuillet [68].

Il n'y a aucune limite à la nature des anions pouvant être intercalés, Cependant d'un point de vue expérimental, il est nécessaire que l'espèce soit chargée et stable dans les conditions opératoires. L'espacement est influencé par de nombreux paramètres tel que la symétrie de l'anion, son orientation, sa charge ou encore la structuration et la quantité d'eau [69]. Ainsi, de simples anions inorganiques/organiques aux ligands macrocycliques et les polymères peuvent s'insérer entre les feuillets. Par conséquent, parmi cette grande variété d'espèce anionique on notera : [70]:

- ❖ Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^-
- ❖ halocomplexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$
- ❖ cyanocomplexes : $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- ❖ oxocomplexes : $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{4-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_4\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$
- ❖ ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- ❖ oxométallates : chromate, vanadate, molybdate
- ❖ anions organique ou polymères : acides adipiques, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...

III.3.5 Taux du métal trivalent :

Le rapport M^{II}/M^{III} est souvent proche la valeur 3 ($x \approx 0,25$) dans les HDL naturel de type hydrotalcite. Pour les composés synthétiques, la variation de x est entre 0,2 et 0,4 dans les cas les plus probables. BRINDLEY et KIKKAWA expliquent ces limites par l'augmentation des répulsions électrostatiques entre métal trivalent dans les feuillettes si $x > 0.33$, et par la répulsion entre les espèces anioniques interlamellaires. La limite inférieure pourrait correspondre à une grande distance entre ces anions interlamellaires qui mènent à une chute des domaines interfoliaires [71,72]. Dans tous les cas, ce n'est pas évident qu'une phase HDL pure est toujours obtenue par synthèse, vu que la composition globale du précipité ne correspond pas à celle attendue, mais contient des phases secondaires telles que des hydroxydes ou sels du métal divalent [73].

III.4 Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires :

Les hydroxydes double lamellaires sont facilement synthétisables en laboratoire. Pour cela et depuis la fin des années soixante, un intérêt croissant est porté aux HDL pour trouver de nouvelles méthodes de synthèse, simples dans leur principe, et pour obtenir d'un grand nombre de matériaux nouveaux, parmi ces méthodes on note [74] :

III.4.1 Méthode de co-précipitation à pH constant :

Sans doute la méthode la plus fréquemment utilisée pour la préparation des phases HDL [75], elle est basée sur l'addition lente d'une solution des sels des métaux divalents et trivalents en proportions adéquates dans un réacteur contenant initialement de l'eau, l'ajout d'une solution basique dans ce dernier permet de maintenir le pH à une valeur sélectionnée, Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique tout au long de la réaction. Le pH de co-précipitation est optimisé pour chaque système afin d'obtenir une co-précipitation quantitative des cations métalliques et le matériau le mieux cristallisé possible. Des traitements complémentaires sont parfois utilisés pour améliorer la cristallisation: mûrissement à diverses températures [39], sous reflux, ou en conditions hydrothermales [76].

Co-précipitation à faible sursaturation

Elle s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, des sels de métaux divalents et trivalents, dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler. L'ajout d'une deuxième solution basique permet de maintenir le pH à une valeur souhaitée. L'affinité de l'anion et sa concentration en solution pour ces phases conditionnent la qualité du matériau synthétisé (pureté, cristallinité, ...). Un classement des affinités des anions est établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion : $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ [77].

Co-précipitation à forte sursaturation

elle est réalisée par l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique d'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne des cristallites de petite tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse [78].

III.4.2 Méthode d'échange anionique :

Elle apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance vu qu'elle est la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL. Elle due à la faible liaison entre les anions et la structure hôte est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux. [79] Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après 24 h d'agitation à température ambiante.

III.4.3 Méthode d'hydrolyse induite :

Cette Méthode est développée par TAYLOR. Dans un premier temps, l'hydroxyde du cation trivalent est précipité à pH constant et à une valeur légèrement inférieure au pH de précipitation du deuxième cation. D'autre part, une solution du cation divalent est menée au même pH que la solution précédente. Finalement, l'hydroxyde en suspension du cation trivalent est ajouté à la solution du cation divalent en maintenant le pH constant par ajout contrôlé d'une solution basique. [80]

III.4.4 Méthode de Traitement hydrothermal :

On distingue deux méthodes faisant appel à des pressions et des températures élevées.

a- Synthèse hydrothermale

Procédé relativement complexe et nécessitant un équipement lourd, utilise pour la synthèse d'une phase hydrotalcite par traitement d'une solution mixte d'oxyde de magnésium et d'aluminium en suspension à 100-350°C et sous pression.[81] et où le degré de substitution x varie entre 0,25 et 0,44.

b- Recristallisation hydrothermale

L'objectif consiste à améliorer la cristallinité de matériaux obtenus par co-précipitation par voie hydrothermale où le matériau est chauffé en bombe hermétique sous pression autogène [82].

III.4.5 Méthode de reconstruction :

Les HDL ont la propriété de pouvoir «se régénérer» après une calcination et formation d'oxydes mixtes, si l'anion est détruit, il peut être remplacé par un autre anion, on dépose le composé dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO₂, pour former une nouvelle phase HDL [83].

On recommande une calcination lente de 1C°/min jusqu'à 500C° pour éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonates, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée.

III.4.6. Méthode « sel + oxyde » :

Cette méthode a commencée avec les travaux de BOEHM, et WOLTERMANN pour la synthèse de [Zn-Cr-Cl] par l'ajout progressif du chlorure de chrome en proportion adéquate à la suspension aqueuse d'oxyde de zinc maintenue sous agitation mécanique [84]. L'équation bilan de la réaction s'écrit alors sous la forme suivante :



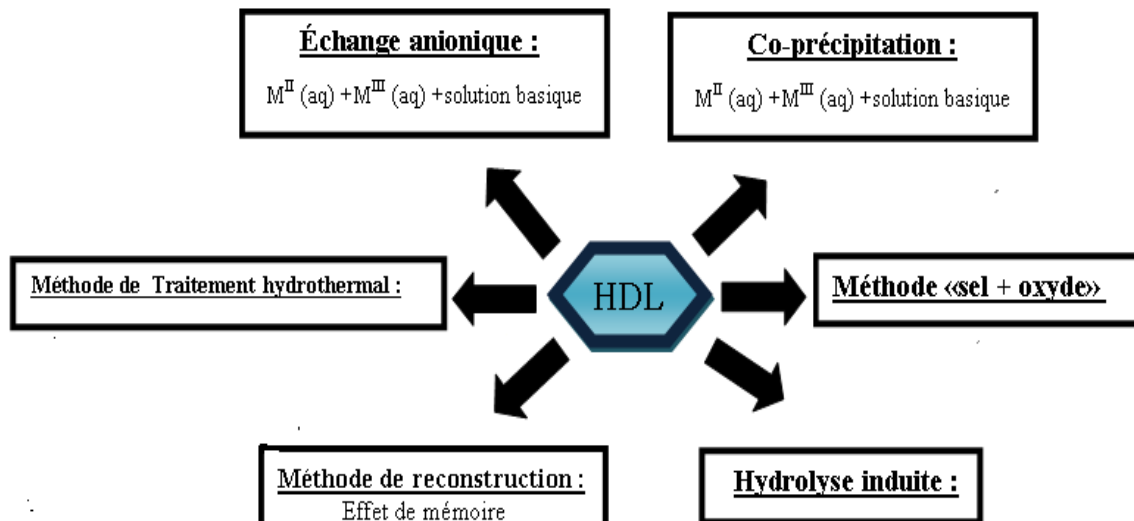


Figure III.15 : Différents méthodes de synthèse d'hydroxyde double lamellaire.

III.5 Méthodes de caractérisation des HDL :

Diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace interlamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux.

III.5.1 Diffraction des rayons X :

Les techniques de diffraction des rayons X sont des outils de prédilection pour l'analyse des problèmes de cristallographie .révélée en 1912, où M. Von LAUE et ses collaborateurs ont réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal [85].

Cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet (interfoliaire). Néanmoins, ces matériaux étant la plupart du temps faiblement cristallisés, en conséquence pour la caractérisation des HDL on utilise la diffraction sur poudre [86].

III.5.1.1. Diffraction sur poudre :

Elle part du principe que l'échantillon comporte un grand nombre de cristallites d'orientations parfaitement aléatoires, si bien que toutes les familles de plans se trouvent sous incidence dite de Bragg [87]. La méthode consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau de rayons X, et à mesurer l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation

dans l'espace. Les cristallites de la famille de plan (hkl) répondant à la condition de Bragg vont diffracter en formant un cône de révolution ayant pour axe le faisceau incident appelé cône de diffraction (Figure III.14) [88].

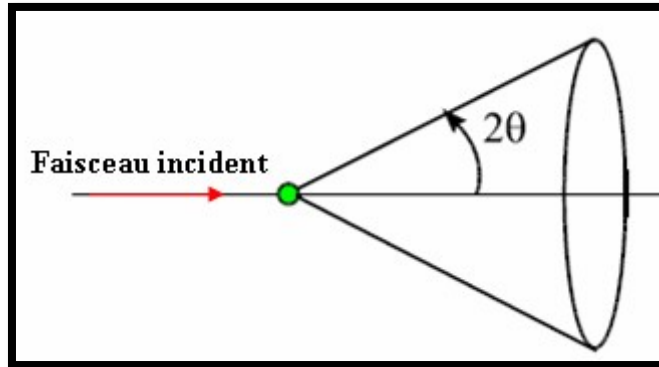


Figure III.14 : Le cône de diffraction .

III.5.2 Spectroscopie infrarouge :

Cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice [89]. Ces dernières sont visibles via les petites variations du nombre d'ondes entre l'anion libre et l'anion dans l'espace interfeuillet[90,91].

III.5.3 Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation d'une masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Une thermobalance permet de suivre cette variation en continu, en fonction d'une montée en température programmée.

Pour de telles analyses, la vitesse de montée en température reste constante dans le domaine de température étudiée. La courbe thermogravimétrique représente ainsi l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température [92]. Une étude couplée ATG/spectrométrie de masse permet d'obtenir des informations sur le mécanisme de destruction des HDL et de connaître l'évolution thermique de ces matériaux, en vue d'une utilisation en catalyse par exemple [93].

III.6 Les applications des hydroxydes doubles lamellaires :

Les hydrotalcite suscitent un grand intérêt aussi bien dans l'industrie que dans le milieu médical. Les domaines d'application sont extrêmement variés vu leur propriétés d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique.

III.6.2 Echangeurs anioniques et adsorbants :

De par leurs propriétés de surface et d'échange anionique, les HDL sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux polluées. L'immobilisation de molécules organiques, inorganiques voire même radioactives, est envisageable par adsorption ou bien par incorporation [94].

III.6.3 Electrolytes, conducteurs protoniques :

Ces matériaux s'avèrent électro-chimiquement actifs, notamment dans le domaine des électrodes modifiées. Ils ont également montrés des performances en conduction ionique étudiée surtout pour la phase $Zn_2Cr(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$, la conductivité ionique est attribuée d'une part aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau [95].

III.6.4 Applications médicales :

Dans le domaine médical, les matériaux HDL sont utilisés pour leurs propriétés basiques et leur effet tampon dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique. Ils sont commercialisés comme médicament anti-pepsinique, et ainsi agir contre les ulcères gastriques. Après avoir été administrée l'hydrotalcite ramène le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6, les propriétés de l'hydrotalcite ne sont guère affectées par les composants des sucs gastriques. La phase [Mg-Al, Fe] est utilisée pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer. Enfin, certaines HDL ont récemment été utilisés avec succès comme vecteur de molécules biochimiques telles que l'ADN. Ils assurent en effet le transport de la molécule jusqu'à la cellule cible, la protégeant du milieu. La molécule est ensuite libérée par simple dissolution de la matrice HDL [96].

III.6.5 Applications diverses :

Les matériaux de type hydrotalcite possèdent aussi des propriétés physiques très intéressantes exploitées dans des domaines variés. On peut citer comme exemple leur utilisation comme charge dans le PVC pour augmenter la résistance de ce matériau à la température. Les HDL font aussi partie de la composition de résines de modelage. Ils empêchent la décoloration par immobilisation des agents colorants. Finalement, un aspect des HDL qui n'est pas souvent discuté, est leur fort pouvoir d'absorption des rayonnements. On trouve dans la littérature une application nouvelle liée à cette propriété: des phases HDL, intercalant des silicates ou des phosphates, sont utilisées comme charge dans un polymère dont on augmente ainsi l'absorption IR entre 5-30 μ m. De tels films polymères sont utilisés comme protecteurs dans les serres [97].

Plus récemment, l'utilisation de composés de type hydrotalcite en tant que phases lamellaires à piliers, par analogie avec les argiles cationiques à piliers, ouvre la voie à de nouvelles applications industrielles de ces matériaux.

Référence bibliographique

Chapitre III

Référence bibliographique

Chapitre III : les hydroxydes doubles lamellaires.

- [1] FABIEN GRASSET « propriétés structurales, magnétiques et catalytiques des nouveaux oxydes à base de RUTHENIUM ou de platine à empilement mixtes dérivés de la structure PEROVSKITE » thèse de doctorat université de BORDEAUX I 1998
- [2] ERIC LECOLIER cour « argile, suspension argileuses et leur application » institut française du pétrole 2010
- [3] ABDELLAH BAKHT.all « étude des facteurs contrôlant la sorption de Cr(VI) sur une hydrotalcite de synthèse » Revue des sciences de l'eau 2007
- [4] FATIMA LEHBAB « contribution à la dépollution des eaux colorées par les argiles anionique » Université SAAD DAHLEB 2010
- [5] SERVANE BLANQUE « optimisation l'implantation ionique et du recuit thermique de SiC » thèse de doctorat université AUTONOMA BARCELONE 2004.
- [6] PIERRE PIALY « Étude de quelques matériaux argileux du site de Lemdo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. » thèse de doctorat faculté des Sciences et Techniques université de LIMOGES 2009
- [7] Ouvrage collectif sous la direction de A.DECARREAU « matériaux argileux : structure, propriétés et application » société française de minéralogie et de cristallographie édition 1990.
- [8] KHALED BATOUCHE « Intercalation des liquides ioniques dans les argiles » mémoire de magister Université MENTOURI de CONSTANTINE 2009
- [9] LAHCEN BOUNA « fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse des micropolluants organiques des milieux aqueux » thèse de doctorat Université de TOULOUSE 2012
- [10] LAHCEN BOUNA « fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse des micropolluants organiques des milieux aqueux » thèse de doctorat Université de TOULOUSE 2012
- [11] ABLA MECIF « Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon » thèse de doctorat Université MENTOURI de CONSTANTINE 2010.
- [12] TH. DROUET « Pédologie » laboratoire d'écologie végétale et biogéochimie Université libre de BRUXELLE BING-F-302 version 2010.

- [13] IEAN-AUGUSTE NEYROUD «Formation de produits zéolitiques à partir de l'argile Kaolinite » thèse de doctorat l'Ecole polytechnique fédérale, Zurich 2009
- [14] BENJAMIN ROTENBERG «Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles» thèse de doctorat Université PARIS 6. 2006
- [15] KARINE FLOGEAC « étude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques.» thèse de doctorat Université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE 2004.
- [16] FABRICE SALLES « hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques» thèse de doctorat Université PARIS VI- PIERRE et MARIE CURIE 2006.
- [17] JEAN-BAPTISTE DUCROS «synthèse et étude électrochimique de nitrures mixtes de lithium et de métal de type $\text{Li}_{3-x} \text{M}_x \text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) utilisables comme électrode négative dans les accumulateurs li-ion» thèse de doctorat Université PARIS XII 2006.
- [17] MARIE CHRETIEN «Compréhension des mécanismes de retrait-gonflement des argileux : approche sur site expérimental et analyse de sinistre sur constructions individuelles» thèse de doctorat UNIVERSITÉ BORDEAUX 1. 2010
- [18] MARIE GOLETTI NGUEMTCHOUIN MBOUGA «Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de Xylopie aethiopique et de Ocimum gratissimum sur des argiles camerounaises modifiées» thèse de doctorat Université ECOLE nationale supérieure de chimie de MONTPELLIER et école nationale supérieure DES sciences agro- industrielles de l'université de NGAOUNDERE, CAMEROUN 2012.
- [19] BENDOU SAMIRA, « utilisations des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », Mémoire de magistère, université M'HAMAD BOUGRA BOUMERDES (2009)
- [20] R.M.TAYLOR «the rapid formation of crystalline double hydroxide salts and other compounds by controlled hydrolysis » clay minerals pp591-603 (1984)
- [21] CARLOS J.SERMA, JOSE L.RENDON, JUAN E.IGLESIAS «Crystal-chemical study of layered $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})^+ \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ » Clays and clays minerals, vol 30,pp180-184 (1982)
- [22] D.R.C KEMPE «the cell parameters of the arfredsonite-eckermannite series, with observations on the MgO and total iron content of amphiboles »Mineralogical magazine, vol 37 pp 319-334 September 1969
- [23] H.F.W TAYLOR «ségrégation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite »Mineralogical magazine, vol 37 pp 338-342 September 1969
- [24] E.DOMANSKA, J.NEDOMA, W.ZABINSKI «X ray powder data for idocrase » Mineralogical magazine, vol 37, pp344-349September 1969

- [25] P.R.HOOPER, L.ATAKINS «the preparation of fused samples in X-ray fluorescence analysis » Mineralogical magazine, vol 37,pp 410-415 September 1969
- [26] A.AMOSS, E.E.FEJER, P.G.EMBREY «on the X-ray identification of amblygonite and montebrasite » Mineralogical magazine, vol37,pp 415-422 September 1969
- [27] H.F.W TAYLOR « crystal structure of some double hydroxide minerals» Mineralogical magazine, vol 39 pp September 1973
- [28] M.VUCELIC, W.JONES, G.D.MOGGRIDGE « cation ordering in synthetic layered double hydroxide »clays and clay minerals, vol 45 pp 803-813 (1997)
- [29] MARIA.J.HERNANDEZ-MORENO, M.A.ULIBARRI, C.J.SERMA «IR characteristics of hydrotalcite-like compounds »physics and chemistry of minerals pp 34-38 (1985)
- [30] S.KANNAN «catalytic application of hydrotalcite -like materials and their derived forms» catalysis survey from Asia, vol 10, pp117-137.(2006)
- [31] ANTHONY CADENE «Etude expérimentale multiechelle du transport ionique et aqueux en milieu poreux chargé : argile » thèse de doctorat Université PIERRE et MARIE CURIE - PARIS V 2005.
- [32] M. NIKI BACCILE «Contribution à l'étude des interactions tensioactif/silice au sein de poudres mésostructurées de silice » thèse de doctorat Université PARIS 6.2006.
- [33] ERWAN GÉRAUD «élaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses» thèse de doctorat Université BLAISE PASCAL 2006.
- [34] M. DIARRA ; M. MBODJA. NDIAYE,O. NDOYE, G. MBAYE, L. A. D. DIOUFM. MBODJ, A. NDIAYE, O. NDOYE, G. MBAYE, L. A. D. DIOUF «synthèse et propriétés magnétiques de nitrates basiques mixtes unidimensionnels $Zn_xCO_{1-x}(OH)(NO)_3 \cdot H_2O$ » Journal des Sciencesvol 7, pp 33-40 2007.
- [35] SOLENE TADIER «étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage» thèse de doctorat Université de TOULOUSE 2009.
- [36] BRIAN GRECOIRE «relation composition-structure des hydroxydes doubles lamellaire : effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire »thèse de doctorat Université de LORRAINE 2012
- [37] K.HEDUIT, N. PATOUILLET cour « génialité sur la structure cristalline » Ecole Technique Supérieure de Chimie de l'Ouest ANGERS Ouest de la **France** site internet eduscol.education.fr/rnchimie/chi_gen/.../01_structure_cristalline.pdf
- [38]AZZAM FAOUR «relation entre synthèse, microstructure et propriété électrochimie : d'hydroxyde double lamellaire (HDL)»thèse de doctorat Université BLAISE PASCAL 2012.

[39]MICHEL JULLIEN «polytysme, ordre d'empilement et interatification dans la cookéite et les phyllosilicate non micacés du métamorphisme influence de la pression »thèse de doctorat Université de RENES I 1995

[40]MARC REINHOLDT «synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite : étude structurale par spectroscopie d'adsorption des rayons X et de résonance magnétique nucléaire» thèse de doctorat Université de HAUTE ALSACE 2001

[41] LAURENT MARESCOT «modélisation directe et inverse en prospection électrique sur des structures 3D complexes par la méthode des éléments finis» thèse de doctorat université de NANTES 2004

[42] RACHID MOSTARIH« Elaboration de phase hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate : étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique» thèse de doctorat Université BLAISE PASCAL 2006

[43] GUILAUME RENAUDIN «étude d'une famille d'hydroxyde double lamellaire d'aluminium et de calcium » thèse de doctorat Université HENRI POICARE, NANCY I 1998

[44] K. KLEMKAITE; I. PROSYCEVAS, R.TARASKEVICIUS, A. KHINSKY, A. KAREIVA «Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures » Central European Journal of chemistry vol 9, pp 275-282 December 2010.

[45] J.TRONTO; A.CLÁUDIA BORDONAL, Z.NAAL, J. BARROS VALIM chapitre 1« Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites» licensee InTech erials Science - Advanced Topic pp 1-30 (2013).

[46] T. KAMEDA; M. SAITO, Y.UMETSU «Preparation and Characterisation of Mg–Al Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Naphthalene Sulphonate and 2,6-Naphthalene Disulphonate» Materials Transactions vol.47. pp 923-930 (2006)

[47] LEE,DUAN-CHERN «geochemical constraints on histidine adsorption by layered double hydroxides» University Durham ANGLETERRE 2012 .

[48] J. J. BRAVO-SUÁREZ; E.A. PÁEZ-MOZO; S. T. OYAMA« review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach» journal Química. Nova vol.27 n°4 São Paulo July/Aug. 2004.

[49] RAMU RANJAN MEHER «Layered Double Hydroxide Nano-carrier for Controlled Delivery of Drug Molecules» National Institute of Technology Rourkela, Odisha.2012.

[50] E.H. ELKHATTABI, M. BADREDDINE , M. BERRAHO, A.LEGROURI «Incorporation of fluorophosphate into zinc–aluminium–nitrate layered double hydroxide by ion exchange » Indian Academy of Sciences Vol. 35, pp. 693–700 August 2012.

[51] G. W. BRTNDLEY, S. KIKKAWA «A crystal-chemical study of Mg ,Al and Ni ,Al hydroxy-perchlorates and hydroxyl-arbonates » American mineralogist ,vol 64 pp 836-843 (1979)

[52] M .MINET JEROME «synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides» thèse de doctorat Université de PARIS XI, ORSAY 2003

[53] C. TAVIOT-GUEHO, F. LEROUX, F. GOUJON, P. MALFREYT ET R. MAHIOU «Étude du mécanisme d'échange et de la structure des matériaux hydroxydes doubles lamellaires (HDL) par diffraction et diffusion des rayons X» 11e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X Applications et Développements Récents numéro 01016 pp 1-8 (2013)

[54] Pr. GERARD AKA cour chimie du solide partie A «les solides cristallisés du modèle ionique au solide iono-covalent »1ère année département structure et propriété de la matière

[55] CLAUDE LECONTE cour de cristallographie 1^{er} partie cristallographie, résonance magnétique et modélisation «calcul dans les réseaux et groupe ponctuel »

[56] MONIKA SIPICZKI «functional materials-syntheses characterization and catalytic application» these de doctorat university of SZEGED HUNGARY 2013

[57] JACQUE DEFERNE cour «introduction à la cristallographie » 2010

[58] FRANÇOISE DANAY « structures cristallines et magnétique de composés multiferroïque à topologie triangulaire » habilitation Université PARIS –SUD

[59]DAMIEN PAUWELS « cristalochimie des composés de terres à anion mixtes propriétés d'adsorption UV- visible »thèse doctorat Université BORDEAUX I 2003

[60] RACHID SEGNI « caractérisation structural, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalimite $[Ca_2 M(OH)_6]^+ [X_{1/n}^n XH_2O]^-$ avec M=Al, Fe et Sc et X= SO₄, CrO₄ » thèse de doctorat Université BLAISE PASCAL 2005

[61] ISABELLA PIGNATELLI «étude cristallographique et cristalochimique des polytypes à longue période de micas» thèse de doctorat Université Henri Poincaré, Nancy I

[62] JEAN –JACQUE ROUSSEAU, ALAIN GIBAUD livre «cristallographie géométrique et radiocristallographie»3^{em} Édition.

[63]DEBORAH DOMPOINT «étude de la transition 3C-6H au sein de monocristaux de 3C : approche par diffusion de rayon» thèse de doctorat Université de LIMOGES 2012

[64]SALAH NEMOUCHI «élaboration et étude structurale des couches minces de carbure de silicium »thèse de doctorat Université MENTOURI CONSTANTINE

[65] FATHIA ABDELLI «élaboration et caractérisation de nanocomposites cellulose / montmorillonite » mémoire de magister Université de M'HAMED BOUGARA BOUMERDES 2008

[66] ZHI PING XU «Layered double hydroxide nanomaterials as potential cellular drug delivery agents» Pure Appl. Chem.vol .78 .2006

[67] Herve roussel «study of the formation of the layered double hydroxide [Zn-Cr-Cl]» Chem. Mater.2001.

[68] Y.YOU, G. F, VANCE, D. L, SPARKS, J. ZHUANG, Y.JIN «Sorption of MS2 Bacteriophage to Layered Double Hydroxides: Effects of Reaction Time, pH, and Competing Anions» Journal Environ. Qual vol 32,pp 2046-2053 (2003)

[69] CHRISTOPHE VAYSSE «caractérisation, structurale d'hydroxydes doubles lamellaire contenant des anion oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés » thèse de doctorat Université BORDEAU 2001

[70] MICKEY CHARLES RICHARDSON «layered double hydroxides as anion-and cation-exchanging materials» thèse de doctorat university of NORTH TEXAS

[71] D.BASU, A.DAS, K.WERNER STÖCKELHUBER, U.WAGENKNECHT, GERT HEINRICH« Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites » journal Progress in Polymer Science JPPS-824; No. of Pages 33 (2013)

[72] M. DEL ARCO, E. CEBADERA, S. GUTIERREZ, C. MARTIN, M.J. MONTERO, V. RIVES, J. ROCHA, M.A. SEVILLA « Mg ,AL layered double hydroxides with intercalated indomethacin: synthesis, characterization, and pharmacological study» journal of pharmaceutical sciences vol. 93,pp1649-1658 2004

[73] FREDERICK. L. THEISS «Synthesis and Characterisation of Layered Double and their application for water purification »mémoire de master University of Technology, Brisbane Queensland 4001 AUSTRALIA.2012.

[74] S. SHAFIEI, Z.TAHMASEBI BIRGANI, A. DARVISH, M. SADEGH AZIMI, M.SOLATI-HASHJIN «layered double hydroxides for diagnostic applications» international congress of evaluation of medical diagnosis modern technologies, 2008

[75] P NALAWADE, B Aware, V J Kadam and R S Hirleka «Layered double hydroxides: A review» Journal of Scientific & Industrial Research vol. 68, pp 267-272April 2009.

[76] LAURENT DUSSAULT «étude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires, application à la synthèse de manofillement de carbone »thèse de doctorat Université de PAU et des PAYS DE L'ADOUR 2005

[77] OMAR BOURAS «propriétés, absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation» thèse de doctorat de LIMOGES 2003

- [78] C. DEL HOYO «Layered double hydroxides and human health: An overview» Applied Clay Science vol 36 pp 103-121 (2007)
- [79] SERVANE BLANQUE «optimisation l'implantation ionique et du recuit thermique de SiC» thèse de doctorat université AUTONOMA BARCELONE 2004
- [80] JOHAN VERSTRAETE «approche multi-technique et multi-échelle des propriétés structurales des matériaux hétérogène : application à un granulats siliceux naturel» thèse de doctorat université de NANTE 2005
- [81] ABDALLAH ILLAIK « synthèse et caractérisation de nanocomposites polymère/hydroxyde doubles lamellaire (HDL)» thèse de doctorat Université BLAISE PASCAL 2008
- [82] TAHIR NADIA «synthèse et caractérisation de solide :mesoporeux et leurs application dans les réactions d'alkylation des composés aromatiques par des halogénures aromatiques » mémoire de magister Université des science et de la technologie HOUARI BOUMEDIENE 2009
- [83] ALA EDDINE BOUAZIZ «contribution à l'étude géologique des argiles maestrichtiennes le long de la limite nord ouest de oued BOU SELLEM, SITIF, ALGERIE »mémoire de magister Université BADJI MOKHTAR ANNABA 2012
- [84] J.P GIROUD «Influence des propriétés Physico-chimiques des argiles monominérales sur leur comportement mécanique» Ingénieur ECP Docteur de Professeur de mécanique des sols à l'institut universitaire de technologie de GRENOBLE
- [85] PHILIPPE GALEZ cour «diffraction des rayons X par la matière ordonnée » mesures physiques Annecy 2001.
- [86] PEIRRE GRAVEREAU cour « Introduction a la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres» Université Bordeaux 1.2012
- [87] A. BELAYACHI Chapitre 3 «diffraction des rayons x par les solides» Université Mohammed V _ Agdal RABAT.
- [88] LAURENT GREMILLARD «Diffraction des Rayons X» séminaire groupe Céramiques septembre 2005 la pesse Franche-Comté France
- [89] SERVANE BLANQUE «optimisation l'implantation ionique et du recuit thermique de SiC» thèse de doctorat université AUTONOMA BARCELONE 2004.
- [90] ISABELLA PIGNATELLI «Étude cristallographique et cristalochimie des polytypes à longue période de m icas »thèse de doctorat Université Henri Poincaré, Nancy I 2009
- [91] SANDRA COUSINIE «nanoluminophores inorganiquesgreffage de complexes de ruthénium(II) et d'euporium(III) sur nanoparticules de silice» thèse de doctorat Université Paul S abatier de Toulouse III

[92] MYRIAM DOUIN etude de phases spinelle cobaltées et d'oxydes lamellaires dérivés de $\text{NA}_{0,6} \text{COO}_2$ employés comme additifs conducteurs dans les accumulateurs NI-MH» thèse de doctorat université BORDEAUX I 2008.

[93] M. NECIRI BENNANI, D. TICHIT, F. FIGUERAEST, S. ABOUAMADASSE «synthèse et caractérisation d'hydrotalcites Mg-Al Application à l'aldolisation de l'acétone » J. Chim. Phys vol 96 pp 498-509 (1999).

[94] REMI WACHE «formulation et caractérisation de polyéthylène chargés avec argile » thèse de doctorat Université de BRETAGNE OCCIDENTALE 2004.

[95] ZHI PING XU «Catalytic applications of layered double hydroxides and Derivatives» Applied Clay Science vol 53. 2011

[96] YE KUANG « morphologies, preparations and applications of layered double hydroxide micro-/nanostructures» journal materials 2010

[97] FRANTIŠEK KOVANDA« layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in preparation of ldh/polymer nanocomposites» Acta Geodyn. Geomater., Vol. 6,2009

Chapitre V

IV.1. Introduction :

Après avoir examiné les différentes méthodes de synthèse communément décrites dans la partie bibliographique (chapitre III), nous avons opté pour la synthèse des phases hydroxydes double lamellaires la méthode de co-précipitation qui nous permet un meilleur contrôle de la composition du milieu réactionnel et donne des produits bien cristallisés qui facilitent la caractérisation par diffraction des rayons X.

Ce chapitre est consacré à la synthèse par la calcination suivie d'une caractérisation par IR et DRX de deux types d'hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) dont les feuillets du premier sont à base de Magnésium et d'aluminium connus sous le nom d'hydrotalcite notée $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$ et le deuxième type est l'hydroxyde double lamellaire de type hydrocalumite qui se réfère dans la chimie du ciment à une famille d'aluminates de calcium hydratés notée phases AFm connus aussi sous le nom de ciment portland.

IV.2. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires carbonatée par la méthode de co-précipitation

a) Mode de synthèse :

Cette méthode est basée sur une précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par l'ajout d'une base à une solution de sels correspondants en proportions adéquates. Pour un meilleur résultat on ajoute simultanément dans un réacteur contenant initialement une solution basique la solution le mélange des sels métalliques tous en maintenant le pH constant [1.2], vu que ce dernier a une grande importance pour la majorité des réactions de co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stoechiométrie du précipité. Cette dépendance du mécanisme de la réaction avec le pH rend très difficile l'obtention d'une stoechiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur lors de la synthèse.

Avant de réaliser l'expérience certaines conditions sont respectées et mises en œuvre :

➤ Le rapport molaire R :

C'est le rapport des sels métallique divalent M^{II} et trivalent M^{III} dans la solution $R=M^{II}/M^{III}$. Pour la réalisation de cette synthèse le rapport molaire est égal à 2,3 et 4

✓ **Le pH du milieu réactionnel constant :**

La réaction de co-précipitation ne débute pas dans cette condition de pH que lorsque le milieu réactionnel est assez concentré en sels métalliques.

➤ **L'agitation et la durée de la réaction et de murissement :**

La formation des HDL dure 50 min sous une forte agitation durant toute la durée de la synthèse, une maturation à 70 °C pendant 24 heures ou bien un vieillissement (mûrissement) pendant 48 heures à température ambiante. La cristallisation du produit se fait à une température égale à 80 °C pendant 24 heures.

b) Dispositif expérimental

La synthèse des hydroxydes doubles lamellaires par la méthode de co-précipitation à pH constant nécessite un montage de titrage simple avec un matériel peu coûteux et disponible dans le laboratoire; le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la (Figure IV.1). [3.4].

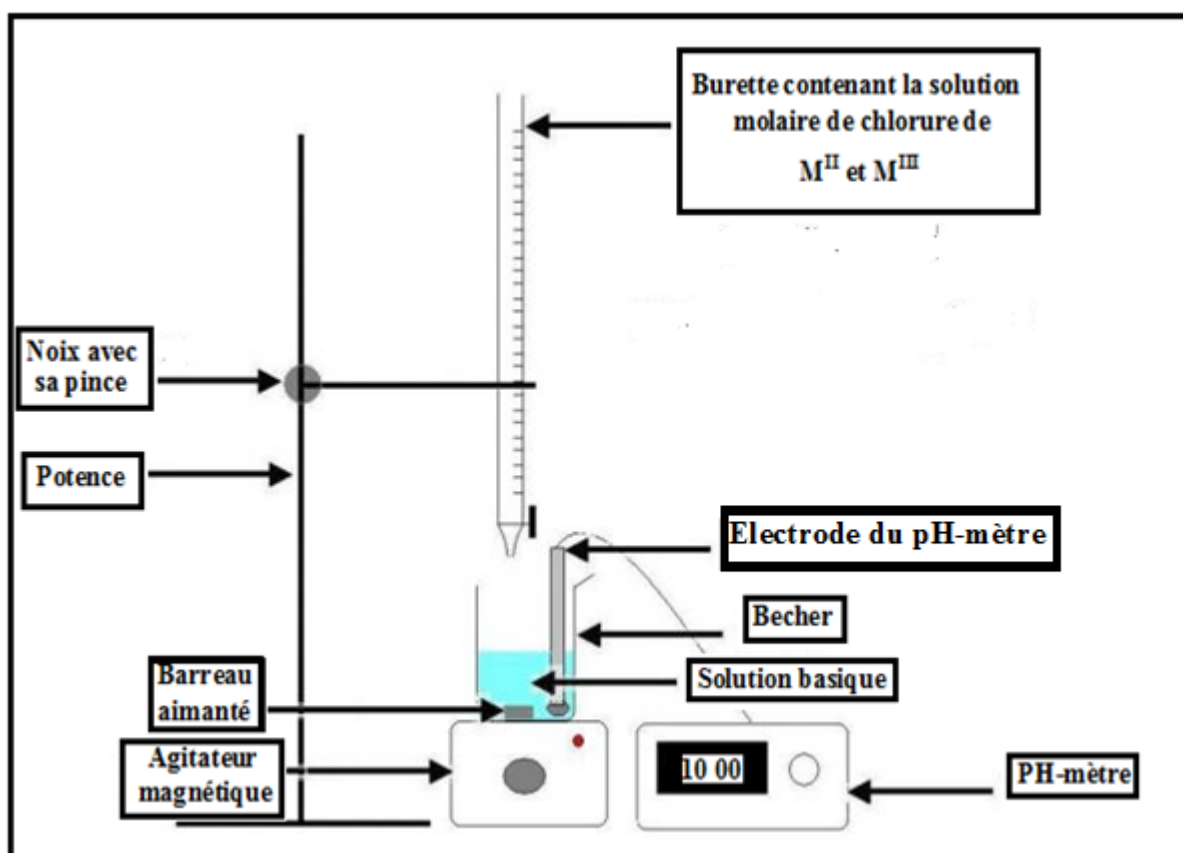


Figure IV.1 : Dispositif expérimental de synthèse

IV.3. Préparations et caractérisations des phases HDL

IV.3.1. Hydroxydes Doubles Lamellaires de type hydrocalumite La phase [Ca-Al-CO₃] :

les hydrocalumite, sont des composés avec une structure en feuillets qui dérive de celle de la chaux Ca(OH)₂ de type CdI₂ (chapitre III (figure III.7)), avec une symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale. vers 1934 TILLEY et son collègue établissent pour la première fois la formule chimique des phases hydrocalumite naturelle [5]: [Ca₂Al(OH)₆][(CO₃)_{0.11} (OH)_{0.78}] 2.38 H₂O.

Il existe deux structures de cette famille les sels de Friedel 3CaO.Al₂O₃.CaCl₂.10H₂O et les monosulfoaluminate 3CaO.Al₂O₃.CaSO₄.12H₂O [6,7]. Pour ces minéraux naturels, les feuillets sont toujours constitués de calcium comme cation divalent et d'aluminium comme cation trivalent, par contre le domaine interlamellaire est souvent polyanionique, composé d'anions chlorure carbonate, hydroxyde ou sulfate (Tableau V.1).

Tableau IV.1 : Principaux minéraux naturels de type hydrocalumite [8].

| Provenance | Formule chimique |
|------------------|---|
| Irlande | [Ca ₂ Al(OH) ₆][(CO ₃) _{0.11} (OH) _{0.78}].2.38H ₂ O |
| France | [Ca ₂ Al(OH) ₆][(CO ₃) _{0.065} (Cl) _{0.5} (OH) _{0.37}].2H ₂ O |
| Allemagne | [Ca ₂ Al(OH) ₆][(Cl) _{0.95} (OH) _{0.05}].2H ₂ O |
| Allemagne | [Ca _{1.9} Al _{1.40} (OH) _{6.43}][(SO ₄) _{0.5}].3H ₂ O |
| Italie | [Ca ₂ Al(OH) ₆][(CO ₃) _{0.195} (Cl) _{0.325} (OH) _{0.285}].2.75H ₂ O |

Pour les phases synthétiques, la composition du feuillet est également très limitée. L'élément divalent est toujours le calcium ; l'élément trivalent peut être soit : Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ga³⁺, Sc³⁺. et les anions intercalée en trouve soit Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, ClO₄²⁻, CrO₄²⁻, CO₃²⁻ [9].

a) Préparation :

La préparation de la phase [Ca-Al-CO₃] passe par 4 étapes :

- ➔ **1^{er} étape** consiste à préparer les solutions adéquates pour l'expérience, les sels métalliques notée respectivement M^{II}, M^{III} nécessaires à la réalisation des phases de

départ qui sont mélangées avec des proportions adéquates et des concentrations différentes pour chaque rapport molaire (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : les différents rapports molaire $R=M^{II}/M^{III}$

| Rapport molaire R | M^{II} (Ca^{+2}) | M^{III} (Al^{+3}) |
|-------------------|------------------------|-------------------------|
| 2 | 2 mol/l | 1 mol/l |
| 3 | 6 mol/l | 2 mol/l |
| 4 | 4 mol/l | 1 mol/l |

On a besoin aussi d'un mélange basique avec des concentrations égales à 1 mol/l pour la soude et 2 mol/l pour le carbonate de sodium.

➔ **2^{ème} étape** la co-précipitation

Une solution, de 50 ml de sels métalliques ,préparée, à partir d'un mélange en proportions adéquates de solutions molaires de chlorures de $M^{II}(CaCl_2)$ et $M^{III}(AlCl_3)$, est ajoutée en continu ,à débit constant, à un mélange basique et ceci sous forte agitation à l'aide d'un agitateur magnétique à température ambiante tout en maintenant le pH de la réaction fixe et égale à 11 grâce à un pH-mètre et l'ajout goutte à goutte de la soude jusqu'à la formation d'un gel dense.

➔ **3^{ème} étape** de notre expérience est le mûrissement du composé complexe (gel dense) résultant de la précipitation des deux sels métalliques par deux méthodes soit :

- ✓ Dans l'étuve à 70 °C pendant 24h.
- ✓ Ou bien le gel est muri à température ambiante durant 48h.

Une fois la durée écoulée le gel est filtré et lavé plusieurs fois à l'eau bidistillée pour élimination du chlorure de sodium (NaCl) formé lors de la réaction .

➔ **4^{ème} étape** Le produit est séché à l'étuve à 80 °C pendant 24h.ensuite broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine pour la caractérisation par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X (DRX).

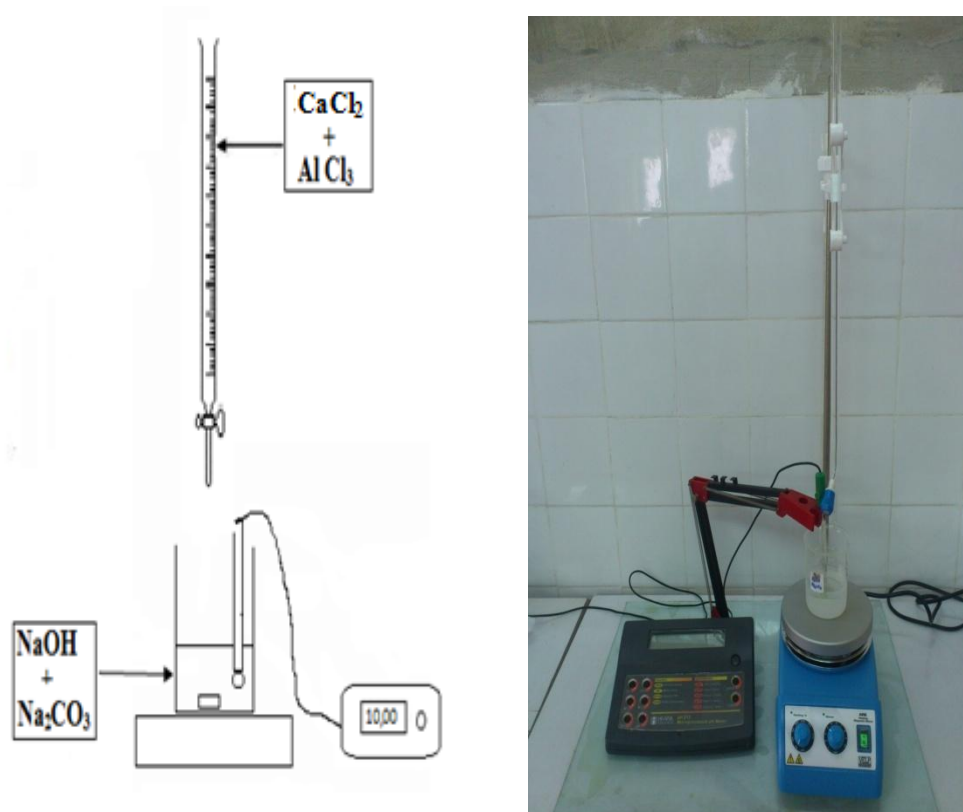


Figure IV.2 : Schéma représentatif de la synthèse de la phase [Ca-Al-CO₃]

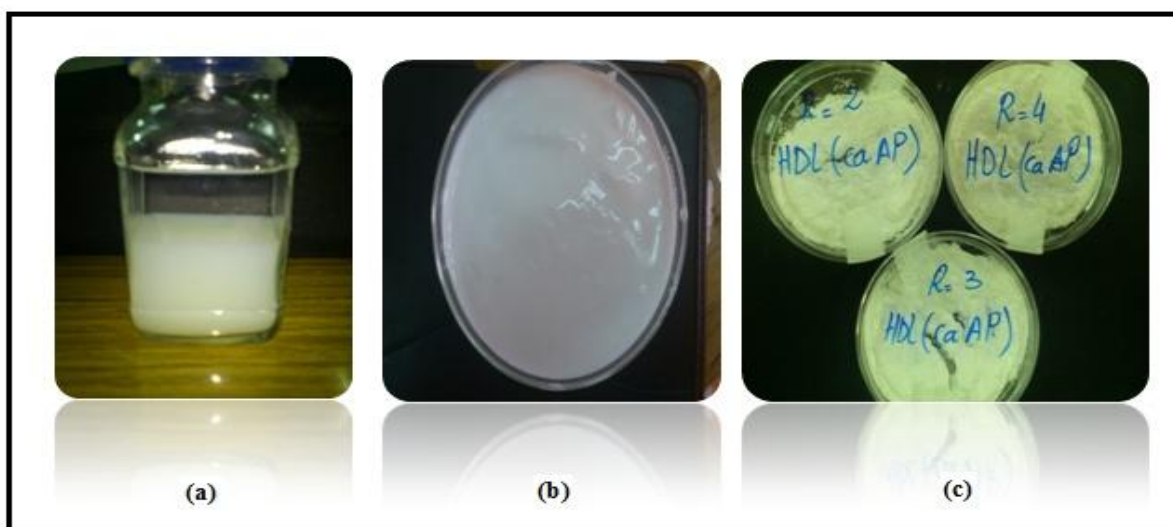


Figure IV.3 : (a) Flacon hermétique contenant l'HDL précipité (b) HDL après filtration
(c) Produit HDL après broyage .

IV.3.1.1 Caractérisation de la phase [Ca-Al-CO₃]

a. Spectroscopie infrarouge :

Les mesures ont été effectuées au sein de notre laboratoire à l'aide d'un spectromètre IR model TENSOR 27. Cet appareil mesure uniquement les échantillons solides conditionnés sous la forme de pastilles de 13 mm de diamètre.

Mode opératoire :

On introduit une quantité égale à 1 mg d'HDL finement broyée par un mortier, entre deux cylindres métalliques identiques de 13 mm de diamètre d'un moule spécifique. Ce dernier sera compressé dans une presse hydraulique à une pression de 10 tonnes pour obtenir une pastille de 13 mm de diamètre en vue de l'analyse par le spectromètre IR model TENSOR 27 (figure IV.4).

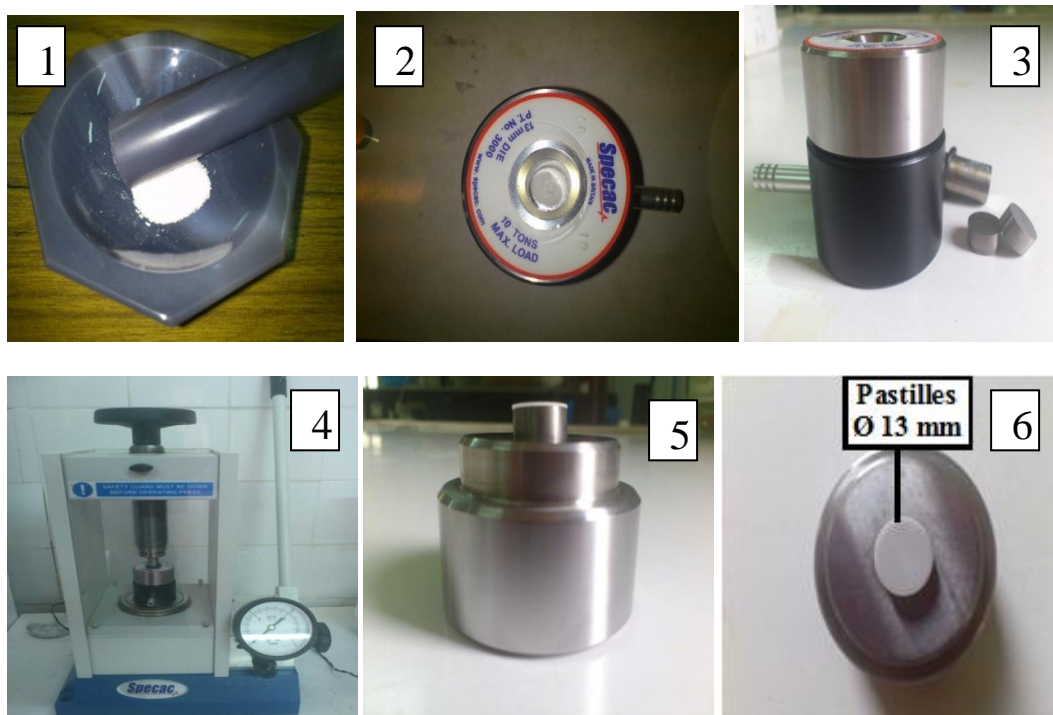


Figure IV.4 : Etapes de réalisation d'une pastille

Les résultats de l'analyse spectrométrique IR sont représentés en absorbance pour des nombres d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 2 cm^{-1}

a .1. Interprétation des spectres infrarouge

Les spectres infra rouges présentés sur les figures IV.6 sont couramment observés pour les phases HDL. Les principales bandes de vibration sont ; une bande large et intense vers 3474 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles $\nu(\text{OH})$ et à la vibration de l'eau interlamellaire absorbée [10] , la bande d'absorption à 1620 cm^{-1} est attribuée à la vibration des molécules d'eau $\delta(\text{H}_2\text{O})$; On observe également dans tous les spectres une bande large vers 1434 cm^{-1} attribuée à la vibration ν_3 d'ions carbonate intercalés $(\text{CO}_3)^{2-}$. La fréquence de cette vibration est en effet similaire à celle observée dans le composé référence CaCO_3 ν_3 ($1429 - 1492\text{ cm}^{-1}$). On note aussi la présence d'une bande d'adsorption à 1022 cm^{-1} la région de vibration des M-O dans les montmorillonites de situe en général à 1100 cm^{-1} ce déplacement vers les basses fréquences de la bande caractéristique est du a la présence de cation trivalent en site tétraédrique. [11], Enfin, la série de bandes apparaissant entre 500 cm^{-1} à 900 cm^{-1} correspond à des fréquences d'élongation des liaisons M-OH et aux vibrations de valence M-OH-M' formant les couches des HDL : Ca-OH, on note les bandes à 875 cm^{-1} et 528 cm^{-1} pour la liaison Al-OH.

On observe également un dédoublement de la bande $\nu(\text{OH})$ des hydroxyles (3490 cm^{-1} et 3500 cm^{-1}). Ce dernier est attribué à l'établissement de liaisons hydrogènes entre, les anions carbonate et les molécules d'eau interlamellaires[12].

De plus ces composés (hydrocalumite) contiennent trois types de groupements H_2O ; à savoir des molécules d'eau très faiblement liées dues à l'écartement entre les feuillets principaux,. Des molécules d'eau libre qui se trouvent environ à la cote intermédiaire de deux feuillets adjacents [13] ils ne sont pas connectées directement aux cations du feuillet et peuvent facilement partir de la structure sans la détruire .mais Cela entraîne des modifications structurales dans l'empilement des feuillets, cependant la structure globale est conservée. le troisième type molécules d'eau liées qui sont directement liées aux atomes de calcium (coordination du calcium) et des groupements hydroxyle ;

Il faut signalé aussi que le remplacement d'un cation Ca^{2+} sur trois par un cation Al^{3+} (ou Fe^{3+}) de façon ordonnée, entraîne :

Une distorsion des feuillets, du fait de la grande différence de taille de ces cations (rayons ioniques $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,99\text{Å}$ et $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,51\text{Å}$), où les atomes de calcium se trouvent décalés successivement à environ $\pm 0,5\text{Å}$ du plan défini par les atomes d'aluminium, ainsi Ils se

rapprochent à une molécule d'eau de l'interfeuillelet [7][14], donc on trouve une molécule d'eau à l'aplomb de chaque calcium qui lui est directement liée. La composition chimique de ces feuilletts, est alors $(Ca_2 (Al,Fe)(OH)_6.nH_2O)^+$. Elle représente la 'colonne vertébrale' quasiment invariante de ces phases [15]

Création d'une surstructure par rapport à la maille hexagonale de la chaux, avec un paramètre de maille a voisin de $\sqrt{3}$ fois celui de $Ca(OH)_2$. La Figure IV.5 représente cette surstructure.

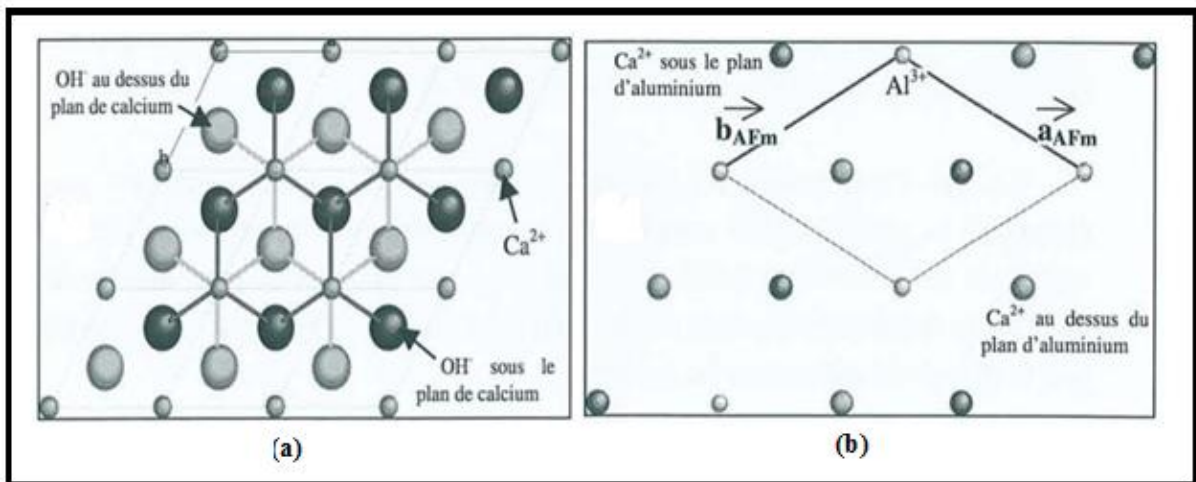


Figure IV.5 : Structure de base des phases Afm : (a) : feuillet type CdI₂ projection (001) ;

(b) organisation des cations dans les phases Afm $a \approx a\sqrt{3}$ [7]

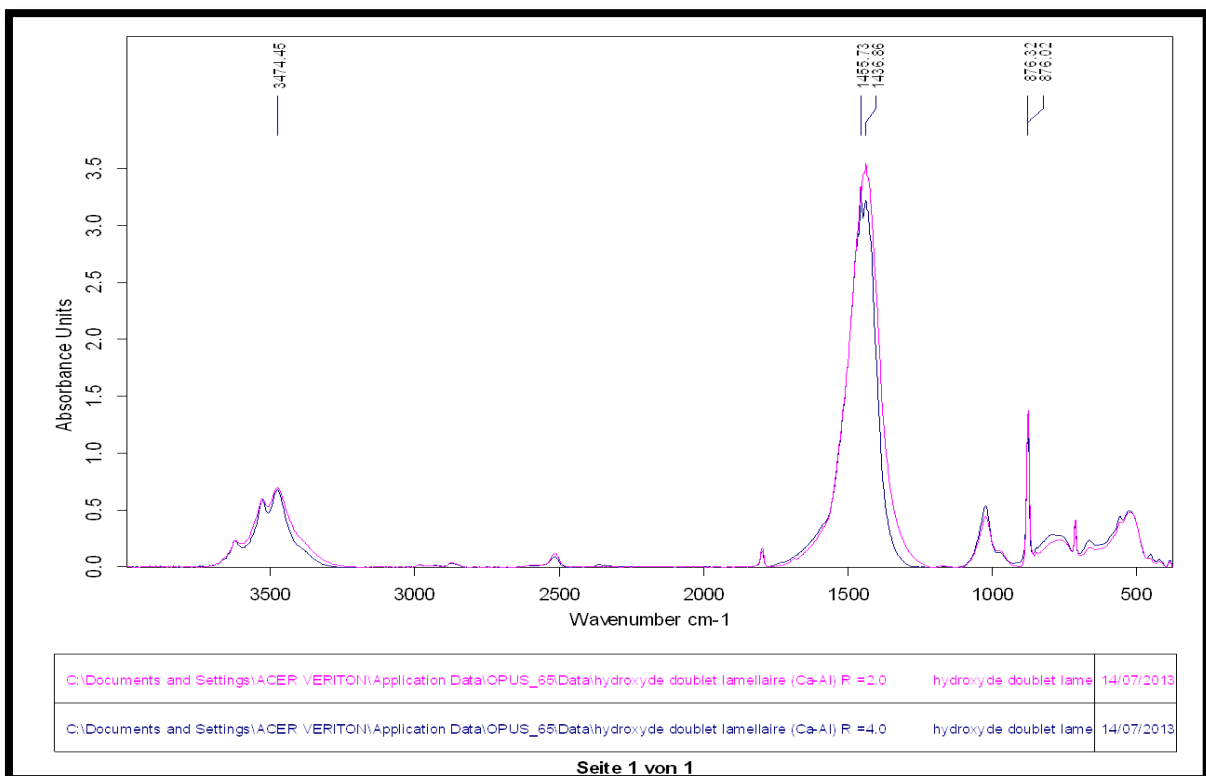
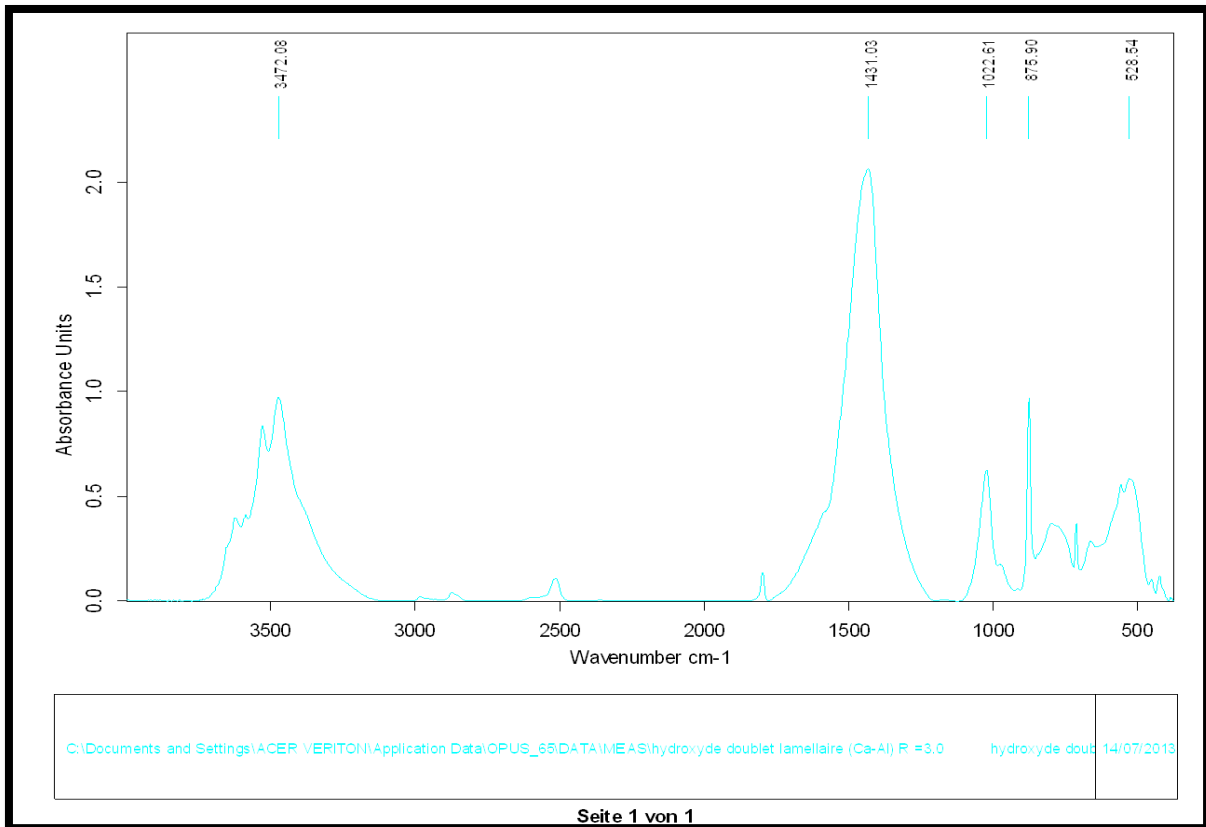


Figure IV.6 : Spectres IR des hydroxydes doubles lamellaires pour les 3 rapports.

b. Diffraction des rayons X (DRX) :

b.1. Interprétation des spectres DRX

Pour des mesures précises, il faut que la taille des particules doit être de l'ordre de 10 μm ou même moins si possible.

Les intensités des pics des phases HDL étudiées ont été mesurées dans l'intervalle 1 à 80° degrés en 2θ avec un temps de comptage de 23.5 secondes par pas de $0,02:2\theta$.

Les diffractogrammes RX des phases $[\text{Ca-Al-CO}_3]$ (figure IV.8) correspondent à des hydroxydes double lamellaires bien cristallisés avec des raies typiques d'une matrice HDL avec un réseau hexagonal de symétrie rhomboédrique (3R) (figure IV.7)[7,13].

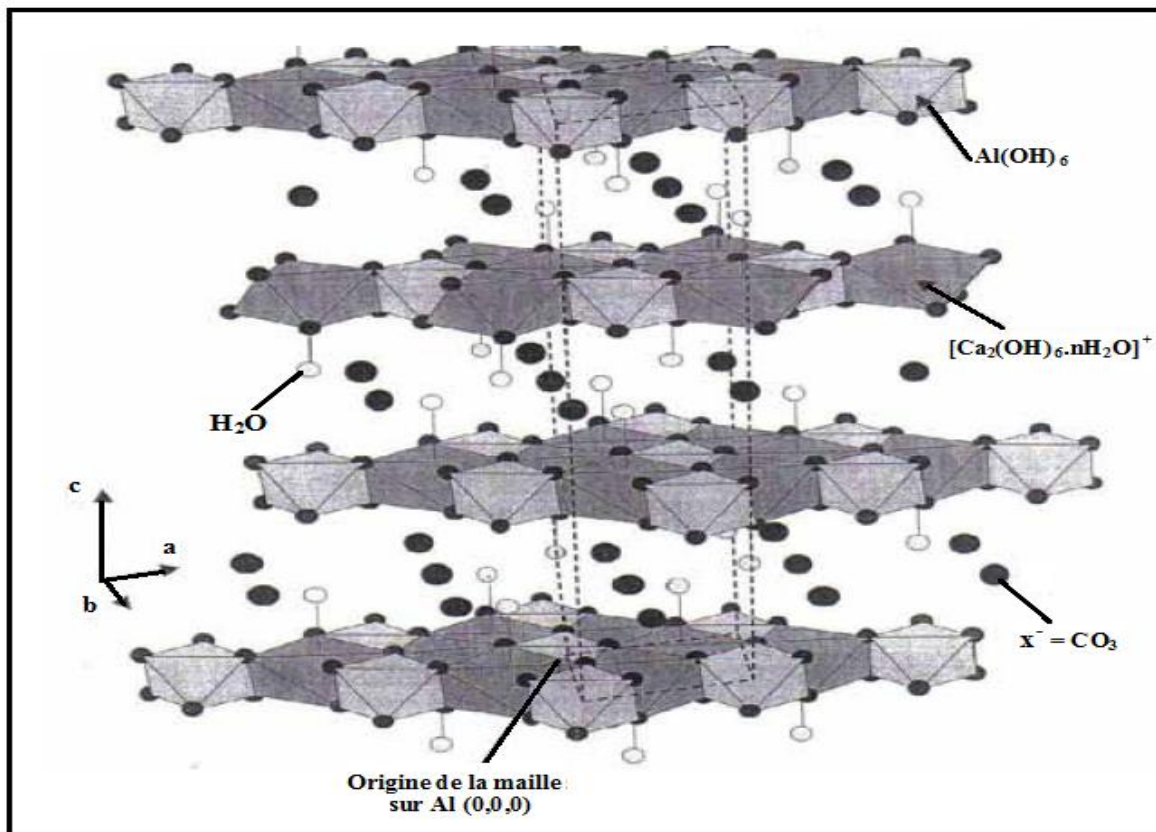


Figure IV.7: Structure de $[\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_6][\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (hydrocalumite) (R-3) et la présentation de la maille élémentaire (P-3m) [7]

Où toutes les raies sont classifiées dans un groupe d'espace R-3m et comportent trois régions distinctes :

- La région aux bas angles ($< 20^\circ 2\theta$) contenant les réflexions basales $00l$ dont les positions dépendent de la taille de l'anion intercalé.

- La région aux moyens angles (30- 50° 2θ) contenant les réflexions *h0l* et *0kl* dont les positions dépendent du polytype et sont fortement touchées par le désordre structural ainsi que par la croissance aléatoire des différents polytypes.

- La région aux grands angles (55-65° 2θ) contenant les réflexions *hk0* et *hkl* caractéristiques du feuillet métallique $M(OH)_2$ et qui restent largement invariant dans les différents HDL et quel que soit le polytype [13].

Tableau IV.3 : Exemple de position des raies des phases [Ca-Al-CO₃] pour R=3.

| hkl | Distance (Å) |
|-----|--------------|
| 006 | 23 |
| 100 | 18,63 |
| 110 | 47.1 |
| 113 | 48 |
| – | 29 |
| 015 | 39 |

Dans le cas des phases synthétisées la position angulaire de la raie (003) et (006) à 2θ = 23°, donne accès directement à la distance interfoliaire: $d = d_{003} = 2 \cdot d_{006} = c/3$. La raie de diffraction (110), située au voisinage de 50 degrés (2θ) donne également accès au paramètre de maille **a** qui correspond à la distance métal-métal (intermétallique) dans le feuillet par la relation $a = 2d_{110}$ [7.8].

Les paramètres de maille calculés à partir des diagrammes sont regroupés dans le tableau IV.4

Tableau IV.4 : Paramètres de maille des phases [Ca-Al-CO₃] synthétisées en symétrie rhomboédrique 3R

| Adsorbant | R | d ₀₀₆ | d ₁₁₀ | a (Å) | c (Å) |
|--------------------------|---|------------------|------------------|-------|--------|
| [Ca-Al-CO ₃] | 2 | 4.36776 | 1.91306 | 3.826 | 26.10 |
| | 3 | 4.35576 | 1.91204 | 3.824 | 26.134 |
| | 4 | 4.36807 | 1.91317 | 3.826 | 26.208 |

Notons aussi la présence d'un pic supplémentaire (100) situé à proximité de 2θ = 20° ≈ 18,63° soit d(100), de paramètre $a_0 = \sqrt{3} * a$, avec **a** défini comme $a = 2 * d(110)$. En prenant **a**, nous obtenons **a₀** (voir figure IV.8)

Tableau IV.5 : les valeurs du paramètre a_0

| Adsorbant | R | d_{100} | a (Å) | a_0 (Å) |
|--------------------------|---|-----------|---------|-----------|
| [Ca-Al-CO ₃] | 2 | 4.74232 | 2.529 | 6.620 |
| | 3 | 4.80786 | 3.251 | 6.623 |
| | 4 | 4.83670 | 2.534 | 6.627 |

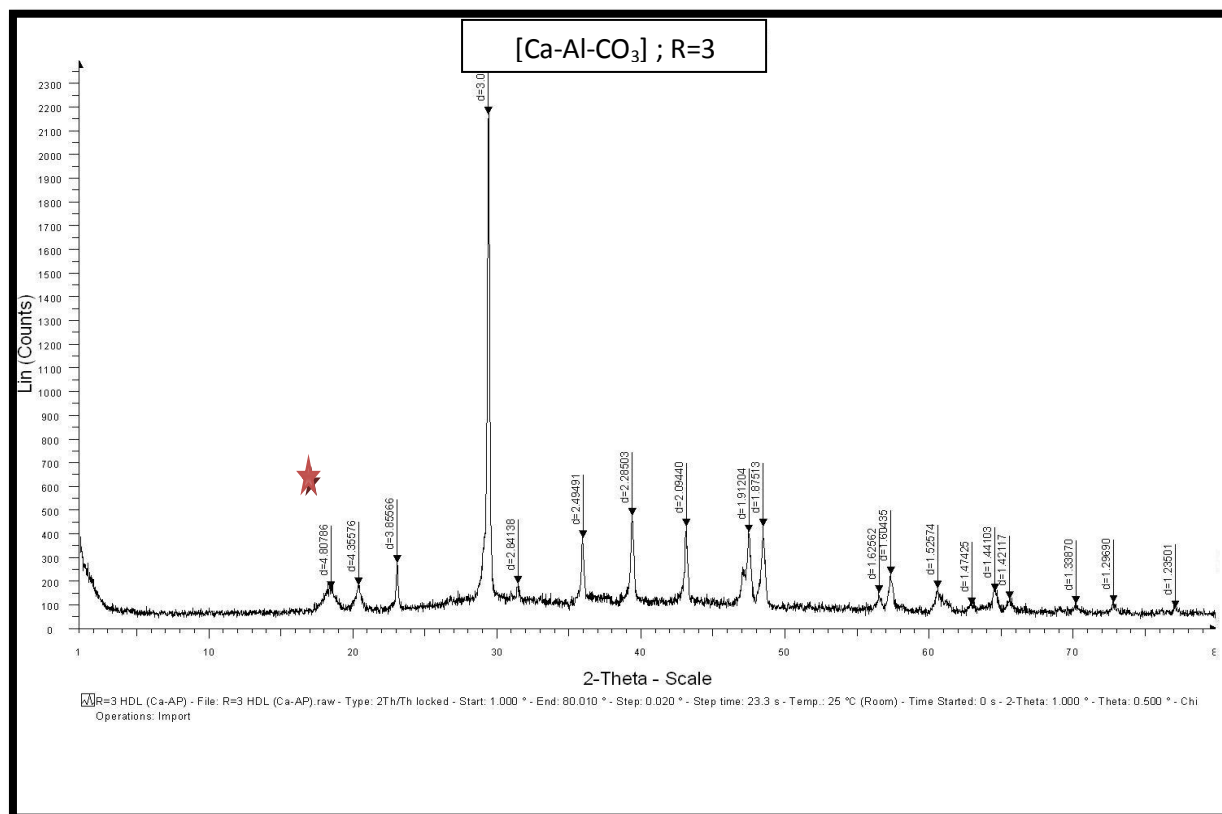


Figure IV.8. Spectre RX de l'hydroxyde double lamellaire [Ca-Al-CO₃] (★) la raie 100.

IV.3.2 Hydroxydes Doubles Lamellaires de type hydrotalcite La phase [Mg-Al-CO₃]:

Préparation :

La phase [Mg-Al-CO₃] est également préparée par co-précipitation à pH constant [16] selon un mode opératoire similaire à celui utilisé pour la phase [Ca-Al-CO₃], où le chlorure de calcium (CaCl₂) est remplacé par le chlorure de magnésium (MgCl₂) tableau (V.3)

Tableau IV.6 : Conditions expérimentales utilisées pour la préparation de [Mg-Al-CO₃]

| | |
|---|--|
| Déroulement de la réaction <ul style="list-style-type: none">✓ point de consigne de PH✓ la température✓ condition de mûrissement | <ul style="list-style-type: none">✓ PH=10✓ Température ambiante✓ Dans l'étuve à 70C° pendant 24h✓ Ou bien le gel est mûri à température ambiante durant 48h |
| Traitement <ul style="list-style-type: none">✓ Lavage✓ Séchage | <ul style="list-style-type: none">✓ lavé plusieurs fois à l'eau bidistillée✓ l'étuve à 80C° pendant 24h |

IV.3.2.1. Caractérisation de la phase [Mg-Al-CO₃]

a. Spectroscopie infrarouge :

a.1. Interprétation du spectre infrarouge :

Le spectre infrarouge de la phase [Mg-Al-CO₃] présenté sur (les figures IV.8 et IV.9) est totalement semblable à celui de [Ca-Al-CO₃] discuté préalablement. On mentionne une bande large et intense vers 3474 cm⁻¹, correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles $\nu(\text{OH})$ et à l'eau interlamellaire absorbée [17], une bande d'adsorption à 1434 cm⁻¹ correspond aux anions carbonate intercalés (CO₃)⁻²; Ils se distinguent par une modification de la position des bandes de réseau qui marque la composition différente du feuillet. La série de bandes apparaissant entre 500 cm⁻¹ à 900 cm⁻¹ correspond à des fréquence d'élongation des liaisons M-OH et aux vibrations de valence M-OH-M' formant les couches des HDL : la liaison Mg-OH par la bande entre 300 cm⁻¹ à 620 cm⁻¹ on note la bande à 616 cm⁻¹ et la bande 408 cm⁻¹[18].

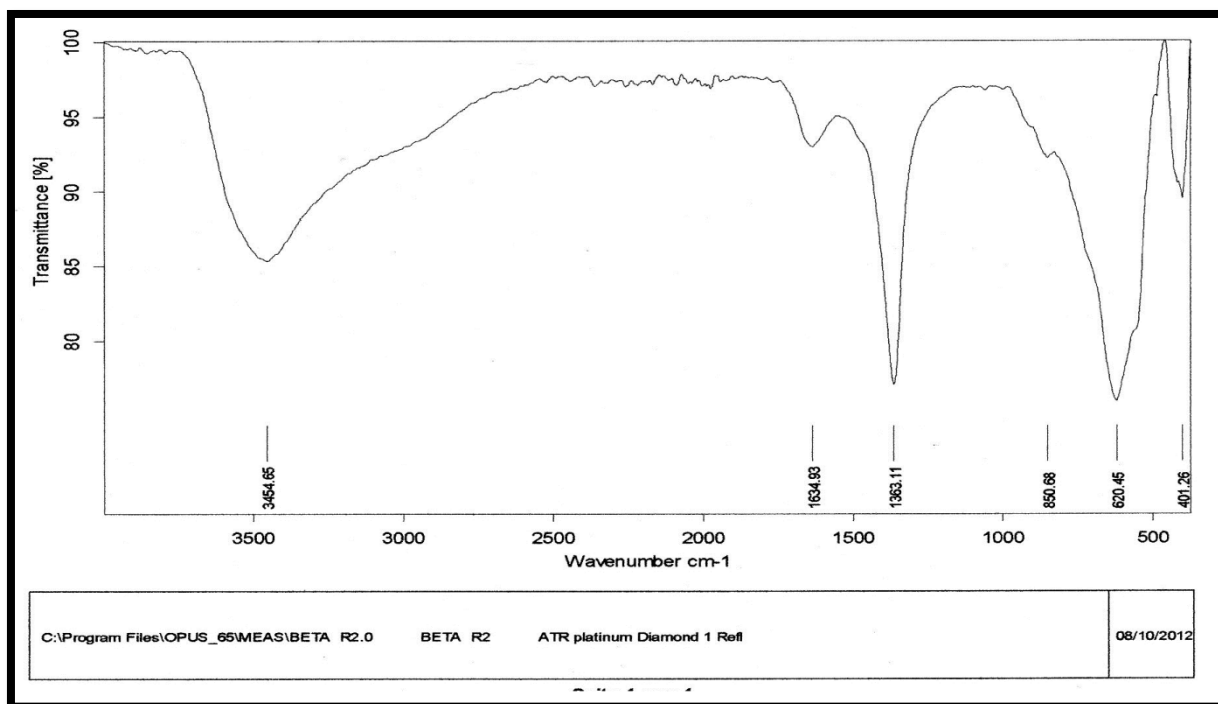


Figure IV.8 : Spectre IR des hydroxydes doubles lamellaires pour les R=2.

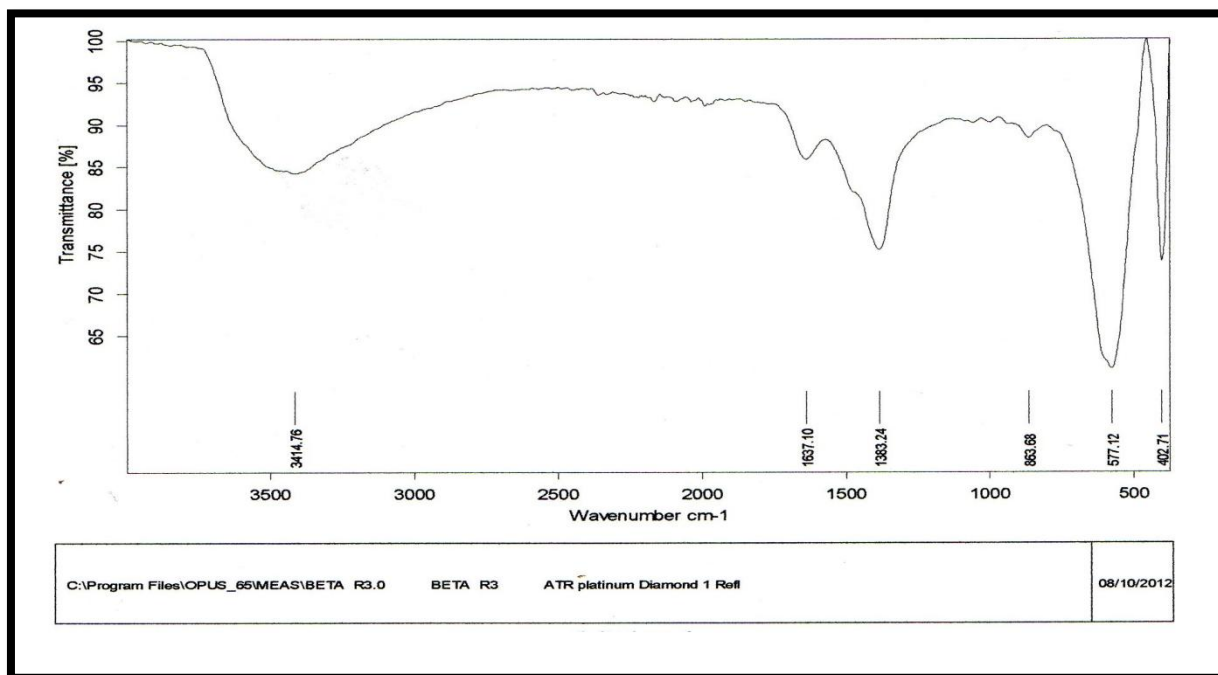


Figure IV.9 : Spectre IR des hydroxydes doubles lamellaires pour les R=3.

b. Interprétation des DRX des phases [Mg-Al-CO₃] :

Les diffractogrammes RX hydrotalcite correspondent également à des hydroxydes double lamellaires de réseau hexagonal avec une symétrie rhomboédrique (3R) où les paramètres de la maille hexagonale sont aussi calculés à l'aide des raies (003) et (110) on trouve alors $a=3.00 \text{ \AA}$ et $c = 23.13 \text{ \AA}$

IV.4. La calcination des phases [Mg-Al-CO₃] et [Ca-Al-CO₃] :

La température de calcination joue un rôle crucial sur la capacité de la phase HDL à être entièrement régénérée. Cette température dépend de la composition du précurseur HDL [3] [17]. pour une structure HDL de type hydrotalcite, il est possible de le régénérer lorsque la température de calcination (Tc) est inférieure à 500°C. Puisque, à 600 °C et même plus on obtient une phase spinelle dense, qui ne peut pas être reconstruite en structure HDL [18].

On distingue trois domaines de température attribués aux trois processus thermique du système HDL : [6] [19]

- ✓ La première une déshydratation (le départ de l'eau physisorbée et interlamellaire) où la température est comprise entre $25 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$
- ✓ La deuxième une déshydroxylation ($250 \leq T \leq 400^\circ\text{C}$) une décomposition des feuillettes hydroxylés avec élimination des molécules d'eau et des anions CO_3^{2-} , le matériau perd alors sa structure lamellaire et devient amorphe
- ✓ finalement le troisième processus le départ ou la recombinaison de l'anion intercalé suivi de la formation d'oxydes mixtes de métaux à haute température ($400 \leq T \leq 950^\circ\text{C}$).

IV.4.1 Préparation des phases calcinées

Une partie des HDL est calcinée à 500 °C dans un four à moufle pour subir le traitement thermique souhaité. La programmation du four consiste à calciner notre produit par une montée lente d'environ 1C°/min jusqu'à la température désirée dans notre cas 500 °C suivi d'un palier à cette température durant 6 heures, le produit n'est retiré du four qu'après avoir entièrement refroidi.

Le produit obtenu sera symbolisé par [Mg-Al-500] et [Ca-Al-500]

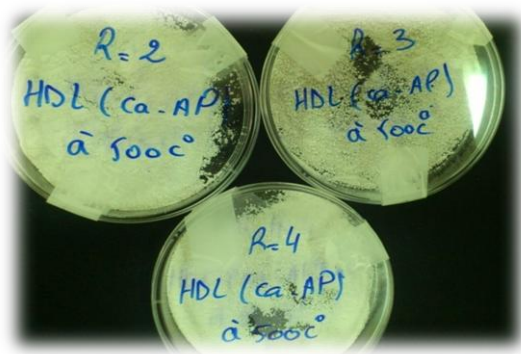


Figure IV.10 : représentation du produit après calcination a 500 °C.

IV.4.2. Caractérisation des phases calcinées

a. Interprétation des spectres IR :

D'après les figures IV.11 et IV.12 on remarque l'absence de la bande d'adsorption située entre 3300 et 3500 cm^{-1} attribuée aux vibrations de valence des liaisons OH de l'eau. Une absence due à la déshydratation (le départ de l'eau physisorbée et interlamellaire) [20]. On remarque aussi l'absence des bandes à 1022 cm^{-1} et 528 cm^{-1} , correspondant à des fréquences d'élongation des liaisons M-OH et aux vibrations de valence M-OH-M' formant les couches des HDL (la déshydroxylation) [21].

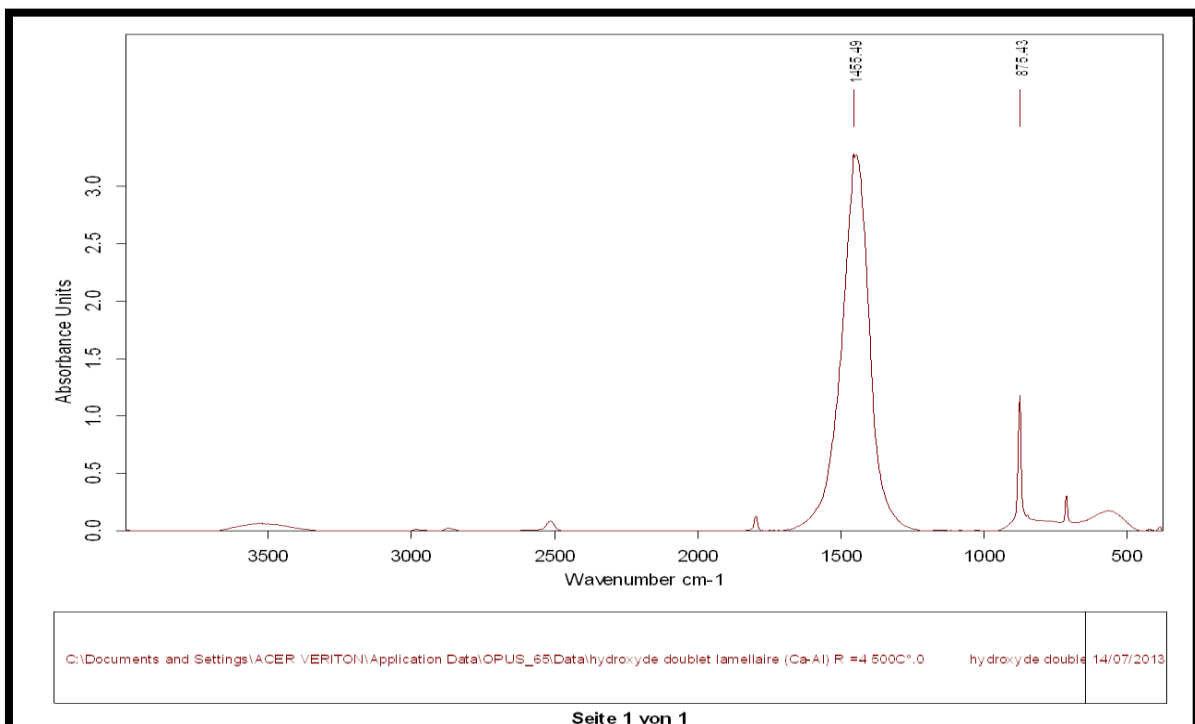


Figure IV.11 : spectre à IR d'HDL après calcination 500 °C avec R=4

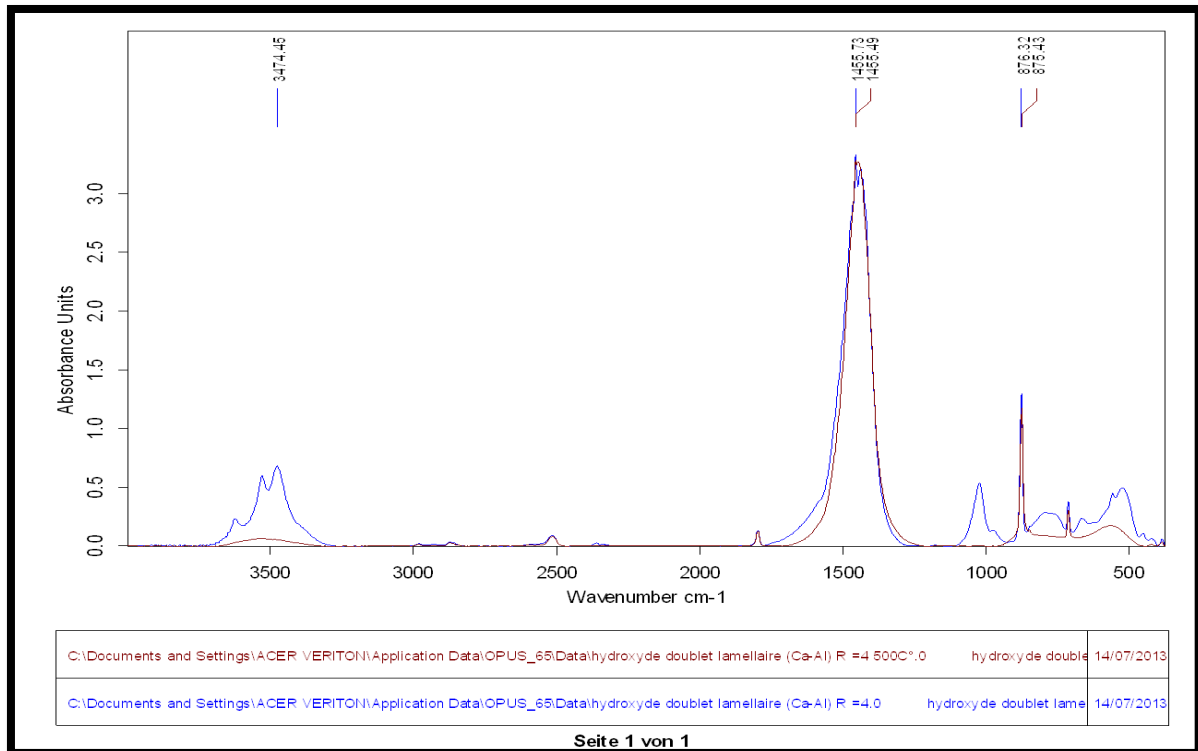


Figure IV.12 : comparaison des spectres IR d' HDL [Ca-Al-CO₃] avant et après calcination.

c. Interprétation des DRX des phases calcinée

le comportement thermique des composés de type hydrocalumite et hydrotalcite permet de caractériser les oxydes mixtes résultant de la décomposition thermique grâce à des pics supplémentaires détectés d'une part par la formation des solides amorphes comme la mayenite Ca₁₂Al₁₄O₃₃ et de CaO dans le cas des phases [Ca-Al-CO₃] [6].et, d'autre part par la nature de l'oxoanion intercalé mais étant donné la faible intensité de ces pics leur identification est parfois approximative (figures IV.13 et IV14)

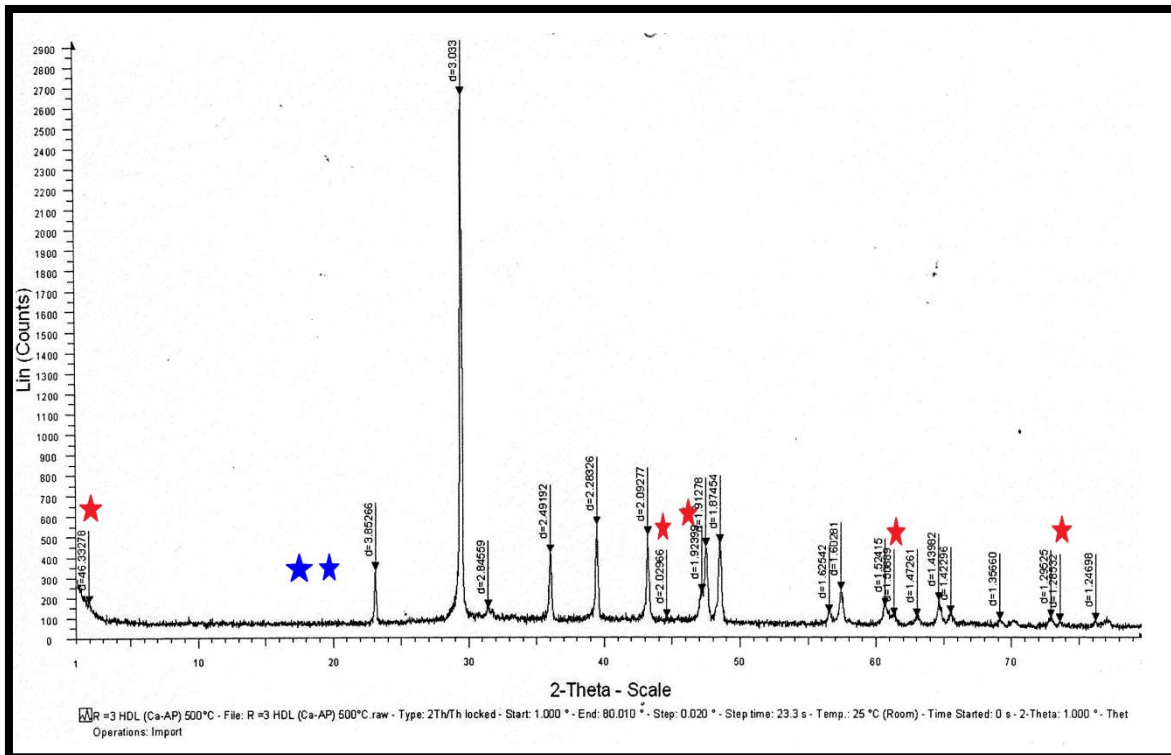


Figure IV.13 : Spectre à DRX d’HDL après calcination 500°C pour le rapport R=2

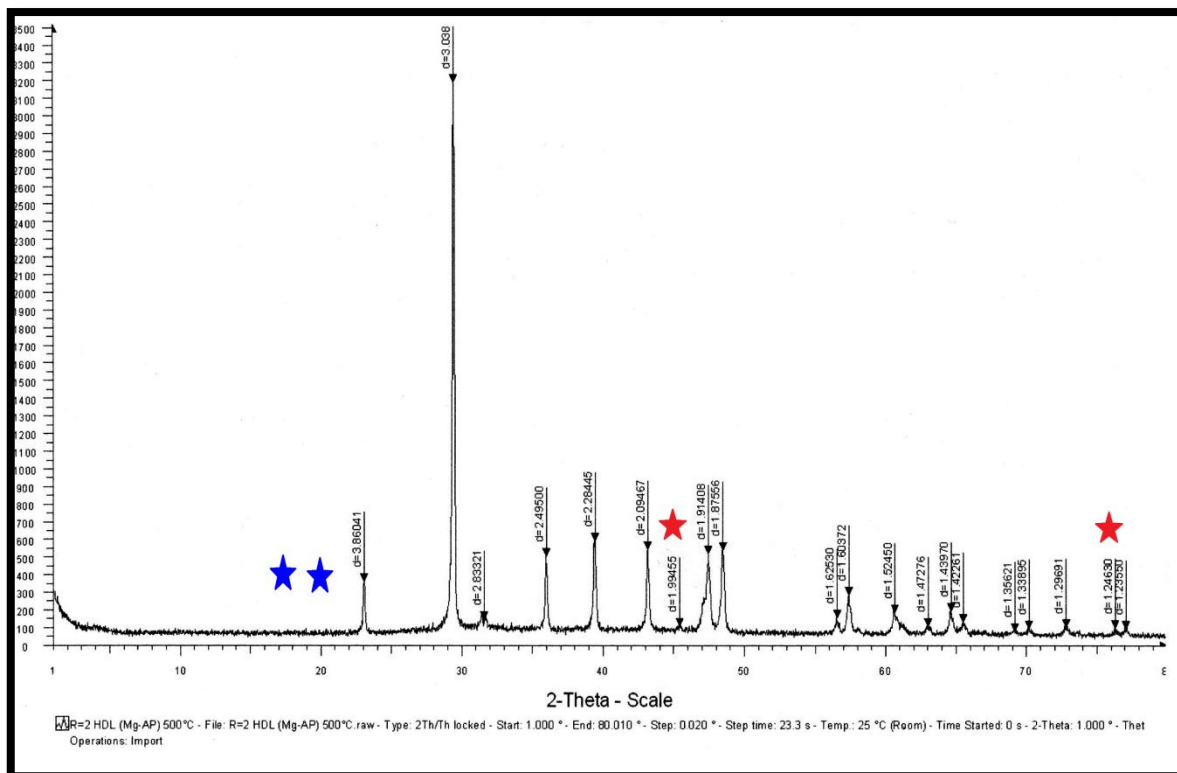


Figure IV.14 : Spectre à DRX d’HDL après calcination 500 °C pour le rapport R=2

Tableau IV.7: Pics supplémentaires observés après la calcination.

| | d (Å) | 2 θ |
|-------------------|---------|------------|
| Mayenite | 2.02966 | 44.5° |
| α -alumina | 1.92399 | 47.2° |
| Hibonite | 1.05689 | 61.2° |
| – | 1.28532 | 73.5° |

Nombreuses études sont publiées, mais elles restent souvent incomplète voire contradictoire sur certains aspects du comportement thermique des phases HDL en particulier la réversibilité du phénomène de déshydratation et le greffage ou non des anions [22]. Récemment, et grâce à des mesures (HT-XRD) par diffraction des rayons X réalisées *in situ* la réversibilité du processus de déshydratation pour le sel de Friedel est dans un intervalle de température allant de 80-100°C [6]. La contraction lamellaire consécutive au départ des molécules d'eau amène les anions carbonate à une distance proche des atomes de Ca, formant ainsi la septième coordinaance de ces atomes. Situés à l'aplomb des atomes de Ca, à mi-chemin entre deux feuillets consécutifs [15]

Référence bibliographique

Chapitre IV

Référence bibliographique

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation des phases HDL

[1] LAURENT DUSSAULT « Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone. » thèse de doctorat UNIVERSITE DE PAU et DES PAYS DE L'ADOUR 2005.

[2] ANTHONY CADENE « Etude expérimentale multiéchelle du transport ionique et aqueux en milieu poreux chargé : argiles. » thèse de doctorat UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI 2005

[3] SOUAD TOUATI « élaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate » thèse de doctorat BLAISE PASCAL CLERMONT FERRAND FRANCE 2013

[4] K.TOMOHITO, M. SAITO, O.UMETSU « Preparation and Characterization of Mg–Al Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Naphthalene Sulphonate and 2,6-Naphthalene Disulphonate » Materials Transactions, Vol. 47, pp. 923-930 (2006)

[5] ARNAUD MULLER « Conversion & résistance en compression des ciments d'aluminates de calcium » mémoire de magister Université Laval QUEBEC 2010

[6] RACHID SEGNI « Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite $[Ca_2M(OH)_6]^{+} [X_{n1/n}. xH_2O]^{-}$ avec $M = Al, Fe$ et Sc et $X = SO_4, CrO_4, V_2O_7$ et SiO_3 . » Thèse de doctorat UNIVERSITE BLAISE PASCAL 2005.

[7] GUILLAUME RENAUDIN « étude d'une famille d'hydroxydes phases AFm (aluminates tétra calciques hydrates) » Thèse de doctorat Université Henri Poincaré, Nancy 1 1998.

[8] V. TÓTH, M. SIPICZKI, A. PALLAGI, Á.KUKOVECZ Z. KÓNYA, P. SIPOS, I.PÁLINKÓ « Synthesis and properties of Ca-Al layered double hydroxides of hydrocalumite-type » Chemical Papers vol 68 ,pp 633–637 (2014)

[9] YONGJUN FENG « Formation and Properties of Second-stage Layered Double Hydroxide Materials » these de doctorat UNIVERSITE BLAISE PASCAL FRANCE 2006

[10] F.KEFIF, K.EZZIANE, M.SELLAMI, A.LABBACI, N.BETTAHAR synthèse par co-précipitation et caractérisation des HDL $[Cu-Al-CO_3], [Co-Al-CO_3]$. application dans la sorption d'un colorant industriel » séminaire Eau et Environnement chlef les 16 et 17 novembre 2011

[11] OUASSILA MEBREK «fixation du furfural sur l'argile» mémoire de magister université Mohammed Boudiaf ORAN 2004.

[12] A. S. POVNNENNYKH «the use of infrared spectra for the determination of minerals» American Mineralogist, Vol 63, pp 956-959, 1978

[13] RACHID MOSTARIH «élaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique» thèse de doctorat université BLAISE PASCAL CLERMONT FERRAND France 2006

[14] G.RENAUDIN, J.- [15] A. S. POVNNENNYKH «the use of infrared spectra for the determination of minerals» American Mineralogist, Vol 63, pp 956-959, 1978

[15] J.-P. RAPIN, G. RENAUDIN, E. ELKAIM, M. FRANCOIS «Structural transition of Friedel's salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ studied by synchrotron powder diffraction» Cement and Concrete Research vol 32 pp 513–519 (2004)

[16] K.H GOH, T.T LIM, A. BANAS, Z. DONG« sorption characteristics and mechanisms of oxyanions and oxyhalides having different molecular properties on Mg/Al layered double hydroxide nanoparticles » Journal of Hazardous Materials vol 179 pp 818–827 (2010).

[17]M. SILION, M.IONEL POPA «la cinétique de la libération du ketoprofène intercale dans les hydroxydes doubles lamellaires» Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée – COFRROCA 2008”, 25 – 29 June 2008, Bacău, Romania.

[18]C. TAVIOT-GUEHO, F. LEROUX, F. GOUJON, P. MALFREY ET R. MAHIOU «Étude du mécanisme d'échange et de la structure des matériaux hydroxydes doubles lamellaires (HDL) par diffraction et diffusion des rayons X» 11e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X ; Applications et Développements Récents 2013.

[19] A. BAKHTI, M. SAÏD OUALI « sorption des ions chromate sur une hydrotalcite de synthèse calcinée» Water Qual. Res. J. Canada, Vol 40, pp177–183 (2005)

[20] ABDALLAH ILLAIK «synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL)» thèse de doctorat université BLAISE PASCAL CLERMONT FERRAND France 2008

[21] P. RAPIN, E. ELKAIM, M. FRANC_OIS «Polytypes and polymorphs in the related Friedel's salt $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+[\text{X}_2\text{H}_2\text{O}]^-$ halide series» Cement and Concrete Research vol 34 pp1845–1852 (2004)

[22] Christophe VAYSSE «caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (mo, w) ou acrylate intercalés. » thèse de doctorat université BORDEAUX I 2001

Chapitre V

Objectif :

L'étude de l'adsorption de deux colorants synthétiques par des hydroxydes doubles lamellaires carbonatées de type hydrocalumite et de type hydrotalcite obtenue par la méthode de co-précipitation (chapitre IV) se résume en ces points :

- ❖ Déterminer l'influence de la température, du pH, de la vitesse d'agitation, de la masse d'adsorbant, de la concentration initiale de colorant sur les équilibres d'adsorption
- ❖ Etablir et modéliser les isothermes d'adsorption des colorants
- ❖ Une comparaison entre les deux adsorbants

V.1. Méthodes et matériels :

V.1.1. Les adsorbants utilisés :

Présentation des matériaux adsorbants utilisés :

Les deux adsorbants utilisés font partie de la catégorie des matériaux minéraux (argileux) anioniques (HDL) synthétisés en laboratoire par la méthode de co-précipitation. Pour le premier adsorbant de type hydrocalumite $[\text{Ca-Al-CO}_3]$ on étudie trois cas :

- ❖ Mûrissement pendant 15 jours note $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{15}$
- ❖ Mûrissement pendant 1 an à l'abri de la lumière et de CO_2 à température ambiante (25-30 C°) note $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$
- ❖ Calciné à 500 C° note $[\text{Ca-Al-500}]$

Le deuxième adsorbant de type hydrotalcite $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ on étudie deux cas :

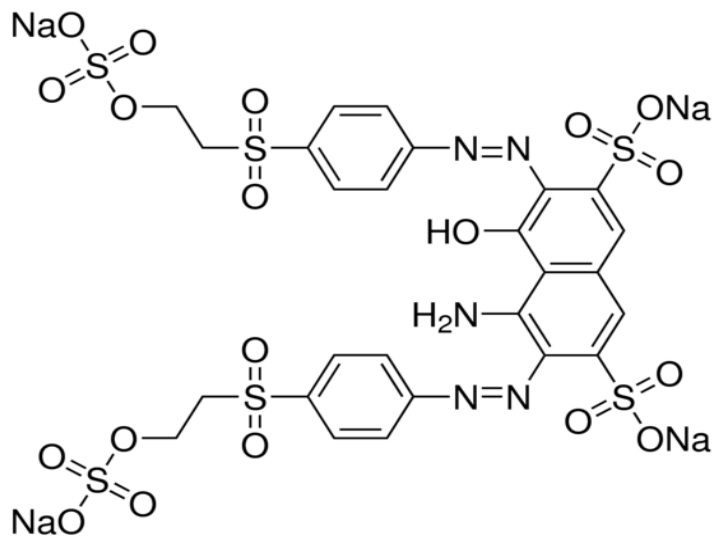
- ❖ Mûrissement pendant 1 an à l'abri de la lumière et de CO_2 à température ambiante (25-30 C°) note $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$
- ❖ Calciné à 500C° $[\text{Ca-Al-500}]$

V.1.2. Choix des colorants utilisés :

Pour cette étude, on a choisi deux colorants synthétiques de formes solides solubles dans l'eau appartenant à la catégorie des colorants acides (avec une charge négative) destinés à la teinture des textiles. Parfois la commercialisation des colorants se fait sous un nom codé, ce qui rend la tâche difficile pour connaître, des fois, le nom et la formule chimique des colorants synthétiques.

Les colorants étudiés dans ce chapitre sont représentés sous leur code commercial : le S-BL (ou RB5) pour le colorant bleu et le SRL 150 pour le colorant orange.

Fiche technique du colorant bleu :

| Colorant | Reactive black 5 |
|-----------------------|---|
| synonyme | Black KN-B; Black 5; Reactive Black KN-B; C.I. 20505; C.I. Reactive Black 5; Remazol black B |
| formule moléculaire | $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ |
| Masse moléculaire: | 991.82g/mol |
| Structure |  |
| Structure moléculaire | Amino-5-hydroxy-3,6-bis [[4-[[2-(sulfonatooxy), ethyl] sulfonyl] phenyl] azo] naphthalène-2,7-disulfonate de tetra sodium azoïques |

Fiche technique du colorant orange :

Colorant

Disperse Orange 29

synonyme

C.I.26077; Serene Orange GL;DISPERSE ORANGE 29; Ralhilene Orange GL;Pamacron Orange SF-29;C.I.Disperse Orange 29;Tertranese Orange P-LH;Sumikaron Orange SE-RBL;Triasperse Orange RL-S.;Foron Yellow Brown SE-RL

formule moléculaire

$C_{19}H_{15}N_5O_4$

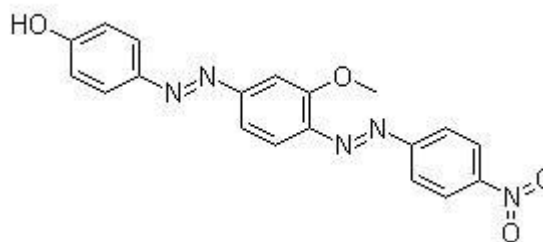
Masse moléculaire:

377.36 g/mol

Nom systématique

Phenol,4-[2-[2-methoxy-4-[2-(4-nitrophenyl)diazenyl]phenyl]diazenyl]

Structure



Structure moléculaire

Double classe azoïque

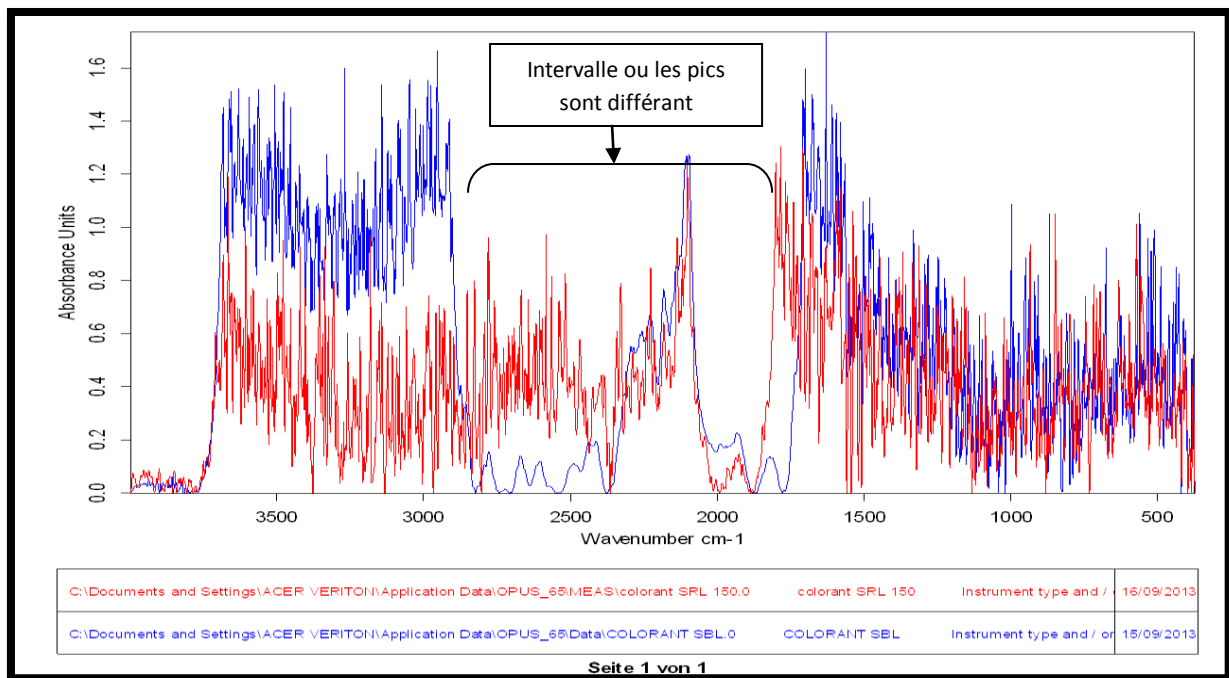


Figure V.1 spectre IR des deux colorants SRL 150 et S-BL.

V.1.3. Techniques d'analyses utilisées :

Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté, dans notre cas des colorants, dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière (un dosage dans le domaine du visible); la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotomètre UV-visible de ces deux colorants c'est-à-dire la détermination de λ_{\max} pour la quelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert [1].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

- A : absorbance
- ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore)
- l : épaisseur de la cellule optique
- C : la concentration de soluté.

Détermination de la longueur d'onde maximale

➤ Mode opératoire :

Pour déterminer λ_{\max} des deux colorants utilisés nous avons tracé l'absorbance en fonction de λ c'est-à-dire un balayage sur un intervalle compris entre 300 et 650 nm à l'aide du spectrophotomètre UV-visible model LIBRA S6, les résultats obtenus sont :

Colorant orange SRL 150 $\lambda_{\max} : 488 \text{ nm}$

Colorant bleu S-BL $\lambda_{\max} : 602 \text{ nm}$

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé les courbes d'étalonnages pour les deux colorants utilisés afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite)[2].

➤ Mode opératoire

A partir d'une solution mère de colorant de concentration $C_i=1\text{g/l}$, on prépare dans des fioles de 50 ml, des solutions de concentrations de 1 à 10 mg/l, les solutions obtenues sont dosées par spectrophotomètre UV/visible, le tracé de la courbe d'étalonnage est réalisé en portant l'absorbance en fonction de la concentration

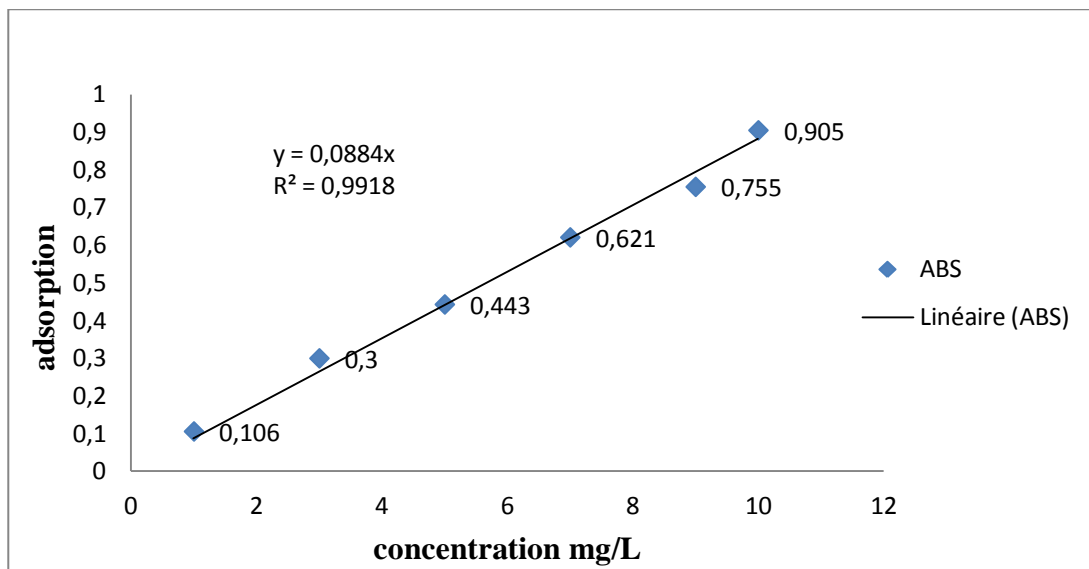


Figure V.2 Courbe d'étalonnage du colorant synthétique orange SRL 150.

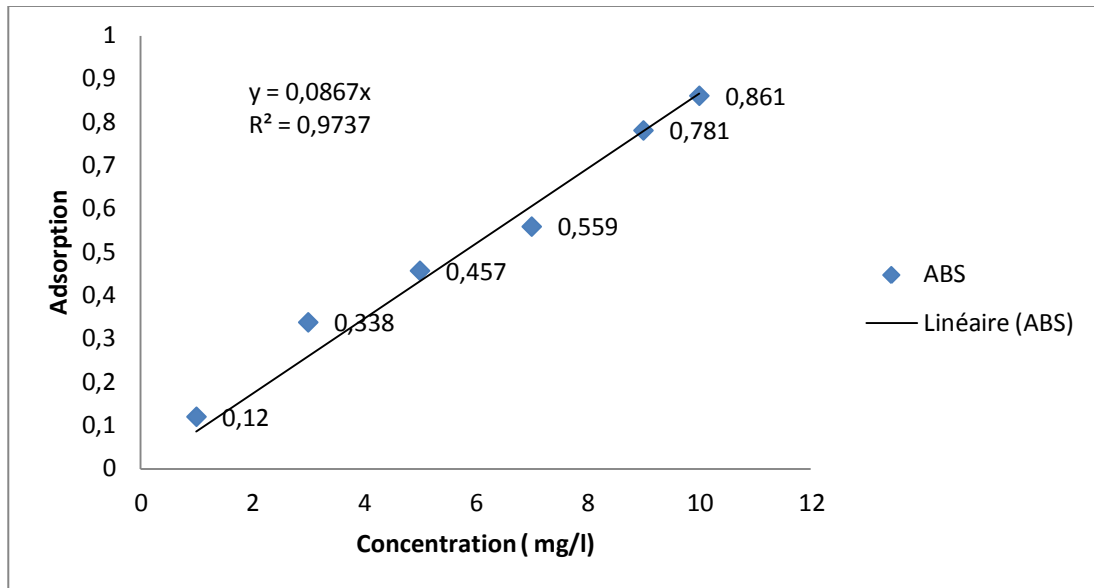


Figure V.3 courbe d'étalonnage du colorant synthétique bleu S-BL.

L'efficacité d'élimination de colorant en pourcentage (rendement R) est calculée comme suit :

$$R\% = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100$$

- ✓ C_i : Concentration initiale de la solution colorée en (mg/l)
- ✓ C_f : Concentration finale (à l'équilibre) en colorant en (mg/l).

V.2. Etude d'adsorption (ou fixation) des colorants par l'hydroxyde double lamellaire carbonatée :

L'étude est principalement effectuée en deux étapes : la première une optimisation des paramètres influant sur l'adsorption au bout de quel temps instant (temps de contact) et à quelle masse (masse d'adsorbant en g) l'équilibre est atteint, suivie par la deuxième étape une étude de l'influence de la concentration initiale de la solution colorée et du PH sur l'adsorption [3]

V.2.1.Optimisation du temps de contact et la masse d'adsorbant :

Cette étape est décisive pour la suite de notre étude vu qu'elle permet de faire des choix sur les meilleurs adsorbants pour des masses et des temps minimaux afin de réduire le coût de dégradation des effluents avec une grande efficacité.

Le temps de contact :

C'est le temps nécessaire pour mettre en contact l'adsorbant avec l'adsorbat pour atteindre l'équilibre

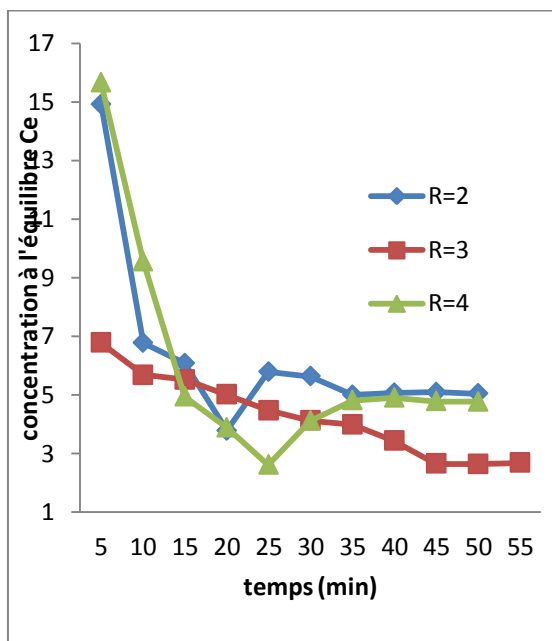
➤ Mode opératoire :

Dans des erlenmeyers et pour chaque rapport molaire (R=2, 3,4) on introduit une masse fixe de 1g d'adsorbant dans un volume de 100 ml d'une solution aqueuse colorée de concentration 50 mg/l sous une agitation égale à 400 tr/min. Pour optimiser le temps de contact on prélève chaque 5 min un volume de 3ml de chaque erlenmeyer, les volumes prélevés sont ensuite filtrés et dosés par l'UV-visible.

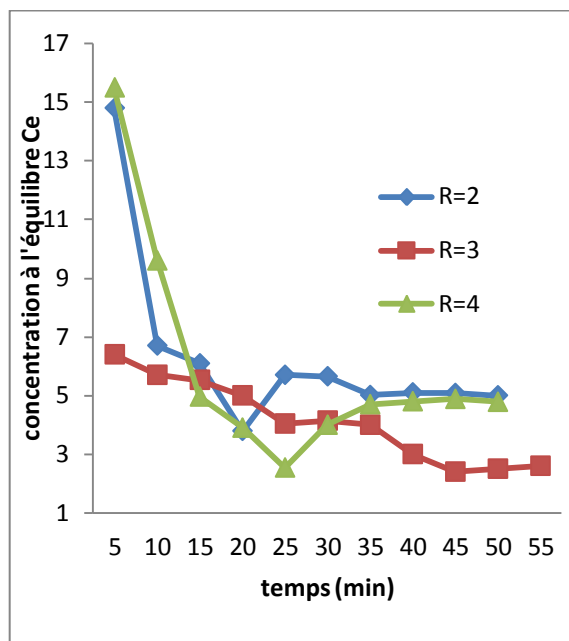
Les résultats sont représentés par un tracé de la concentration à l'équilibre C_e en fonction du temps.

a) Adsorbant de type hydrocalumite :

❖ Mûrissement pendant 15 jours [Ca-Al-CO₃]₁₅



(a)

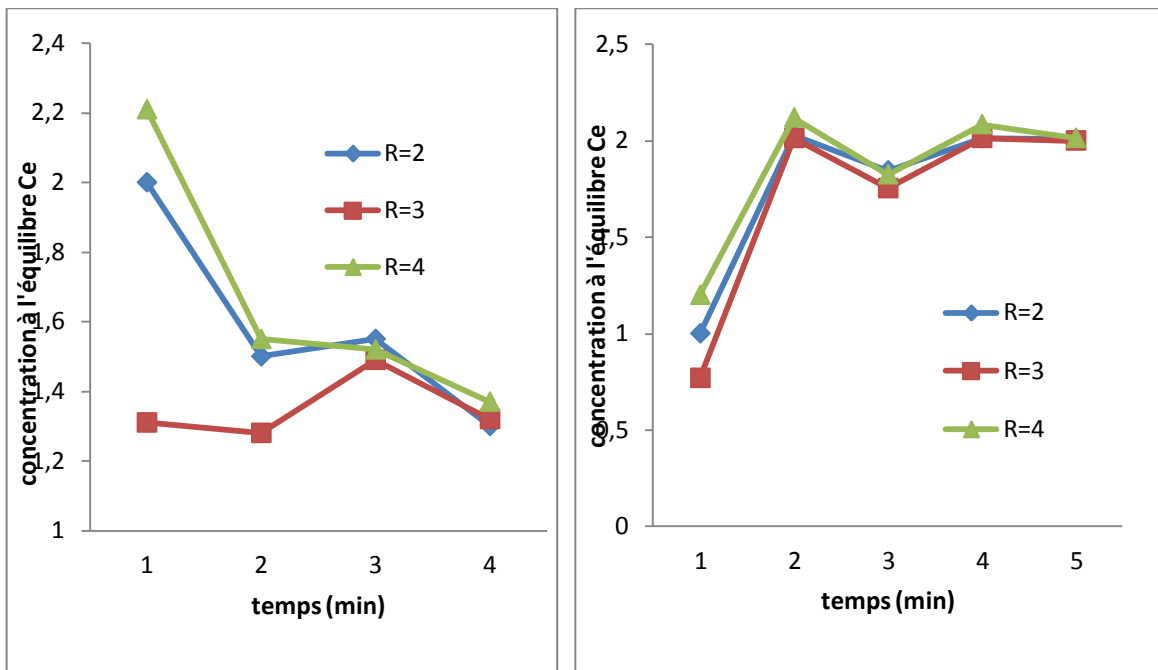


(b)

Figure V.4: concentration à l'équilibre C_e en fonction de temps (min) (a)coloranbleu, b) colorant orange

D'après la figure V.4. (a) et (b) on remarque que la quantité de colorant fixée sur l'adsorbant pour chaque rapport s'accroît à mesure que le temps s'écoule jusqu'à une valeur spécifique; au-delà de cette valeur la quantité adsorbée devient constante, indiquant que l'équilibre est atteint entre les phases. On déduit donc que le temps contact optimal est de 20 min pour R=2 et R=4 soit une quantité de colorant fixée égale à 46.41 mg/g (92%) ; et 47.37 mg/g (94%) pour les deux colorants et 46 mg/g (91%) pour R=3 après 15 min , si on vise l'aspect environnemental alors le temps optimal pour R=3 est 45min soit une quantité de 47.33mg/g (94%).

❖ Mûrissement pendant 1 an $[Ca-Al-CO_3]_{1an}$:



(a)

(b)

Figure V.5: concentration à l'équilibre C_e en fonction de temps (min) (a)colorant bleu, b) colorant orange

Lorsqu'on étudie les figures V.5. (a) et (b) on aperçoit que l'équilibre entre les phases est rapidement atteint en quelques minutes seulement avec une élimination totale des deux colorants ; donc le temps de contact optimal pour les trois rapports est de :

- 1 min pour le colorant bleu soit 49.231mg/g (98%) de colorant fixé sur le colorant pour R= 3 et 49 mg/g (98%) pour les deux rapports R= 2 et 4.
- Pour le colorant orange le temps de contact optimal est estimé à 2 min pour les trois rapports soit 49 mg/g (98%) de quantité de colorant fixée sur notre absorbant

• **Calciné à 500 C° [Ca-Al-500]**

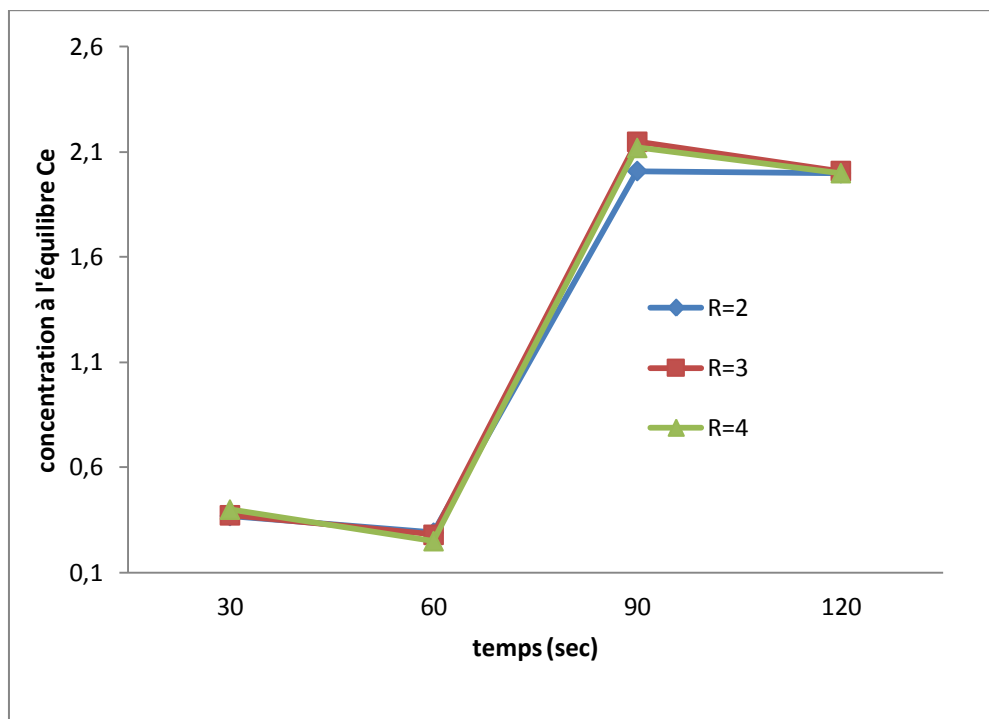


Figure V.6: concentration à l'équilibre C_e en fonction de temps (s) pour les deux colorants

Pour ce type d'adsorbant on observe (figure V.6) que l'équilibre est très instantanément atteint pour les trois rapports et pour les deux colorants on estime que le temps de contact optimal est de 30 sec avec 49 mg/g soit (98%) de quantité de colorant fixée sur [Ca-Al-500], on peut évaluer aussi dans ce cas que le temps de contact optimal est dans un intervalle de 30 sec à 90 sec.

b) Adsorbant de type hydrotalcite :

- Mûrissement pendant 1 an [Mg-Al-CO₃]_{1an}

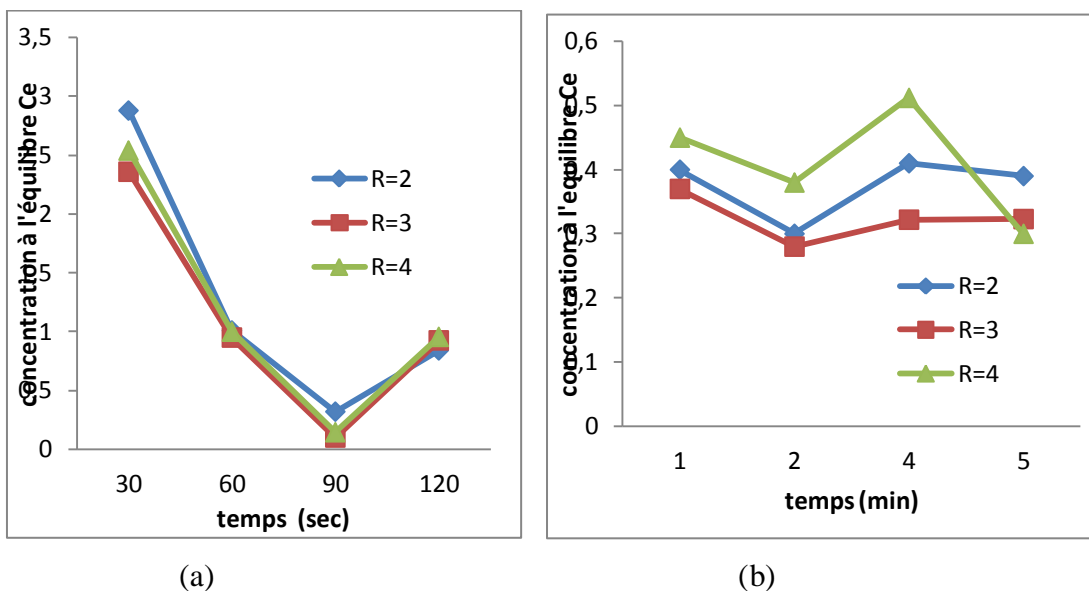


Figure V.7 : concentration à l'équilibre C_e en fonction de temps (min) et (sec) (a)colorant bleu, b) colorant orange

- **Calciné à 500 C° [Mg-Al-500]**

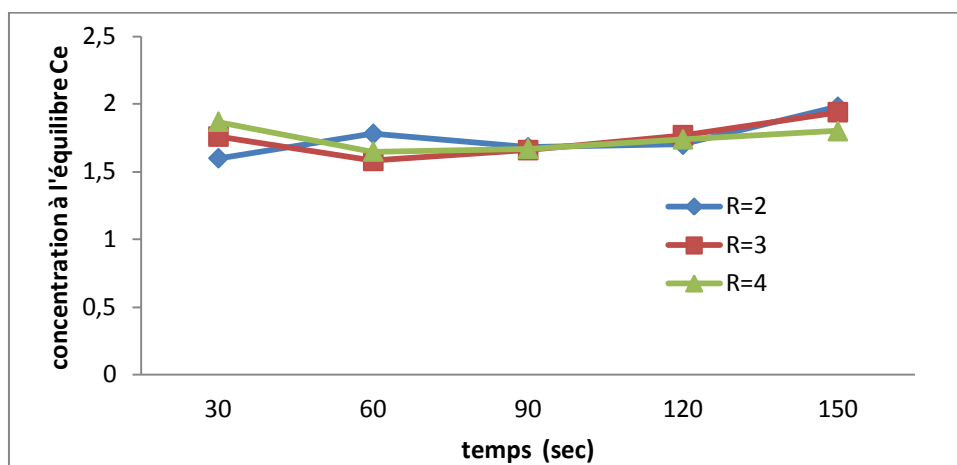


Figure.8 : concentration à l'équilibre C_e en fonction de temps (sec) sur [Mg-Al-500] pour les deux colorants

Le même cas est observé pour ce type d'adsorbant figures V.7 (a) et (b) et V.8 ou l'équilibre est rapidement atteint pour les deux colorants avec un temps de contact optimal pour les trois rapports qui est de :

- 2 min avec 49.11mg/g de quantité de colorant fixée soit (98.11%) une élimination totale du colorant orange
- 90 sec avec une élimination totale du colorant bleu.
- 1 min avec 48.12mg/g de quantité fixée par [Mg-Al-500].

Tableau V.1 temps contacts optimaux de chaque adsorbant

| Adsorbant | | Temps de contact optimal | | |
|---------------------------|---|--------------------------|------------|--------|
| | | rapport | S-BL | SRL150 |
| HDL de type hydrocalumite | Mûrissement pendant 15 j [Ca-Al-CO ₃] ₁₅ | 2 | 20 min | |
| | | 3 | 15 min | |
| | | 4 | 25 min | |
| | Mûrissement pendant 1 an [Ca-Al-CO ₃] _{1an} | 2, 3,4 | 1 min | 2 min |
| | Calcine à 500C° [Ca-Al-500] | 2, 3,4 | 30 - 90sec | |
| HDL de type | Mûrissement pendant 1 an [Mg-Al-CO ₃] _{1an} | 2, 3,4 | 90 sec | 2 min |

| | | | |
|--------------|--------------------------------|--------|-------|
| hydrotalcite | Calciné à 500C° [Ca-Al-500] | 2, 3,4 | 1 min |
|--------------|--------------------------------|--------|-------|

Optimisation de la masse d'adsorbant :

➤ Mode opératoire :

Des masses, comprises entre 50 mg et 1000 mg pour chaque rapport molaire (R=2, 3,4), sont mises en contact avec une solution aqueuse colorée (bleu et orange) de concentration 50 mg/l dans un volume de 100 ml, sous une agitation égale à 400 tr/min, l'optimisation est réalisée avec un temps de contact optimal pour chaque adsorbant et rapport (voir tableau V.1). Les prélèvements sont effectués lorsque les temps auront atteint leurs valeurs optimales, ces derniers sont filtrés et dosés par l'UV- visible.

Les résultats sont représentés par un tracé de la concentration à l'équilibre C_e en fonction du temps.

a) Adsorbant type hydrocalumite :

Mûrissement pendant 15 jours [Ca-Al-CO₃]₁₅

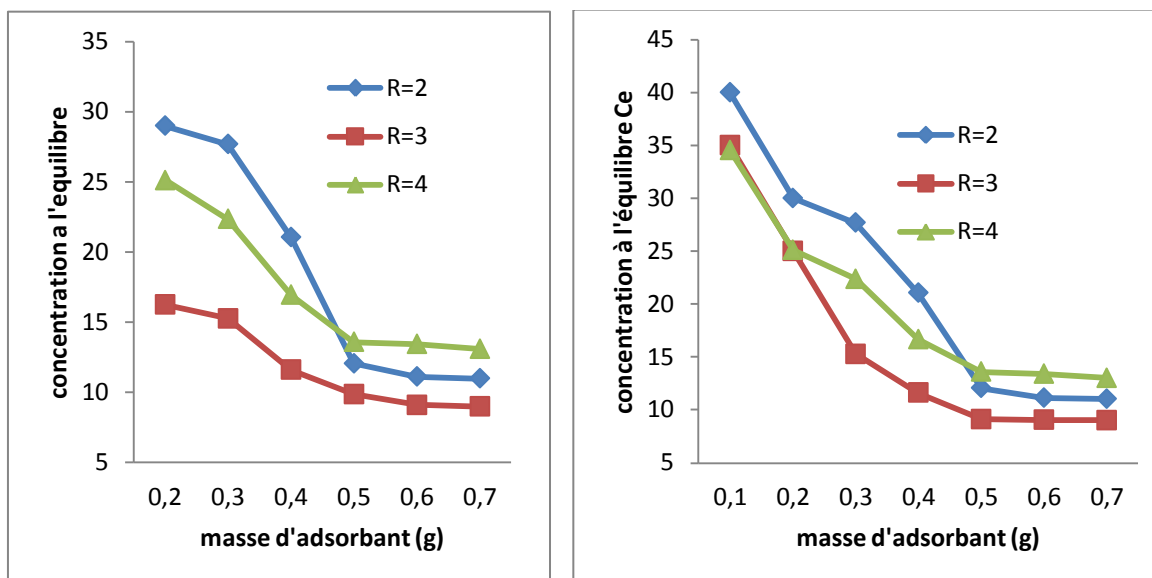
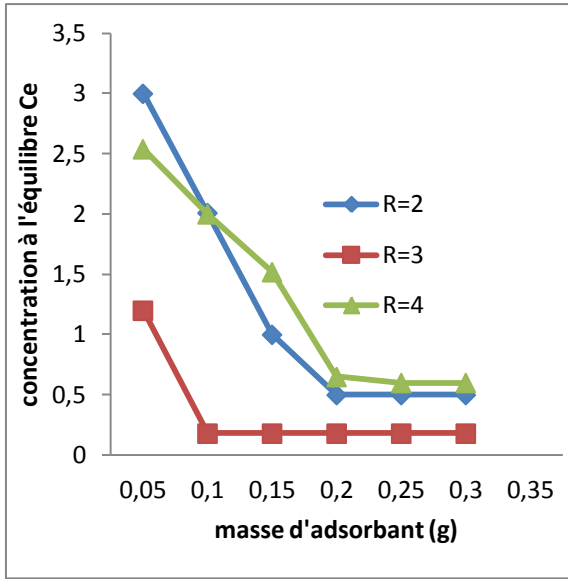
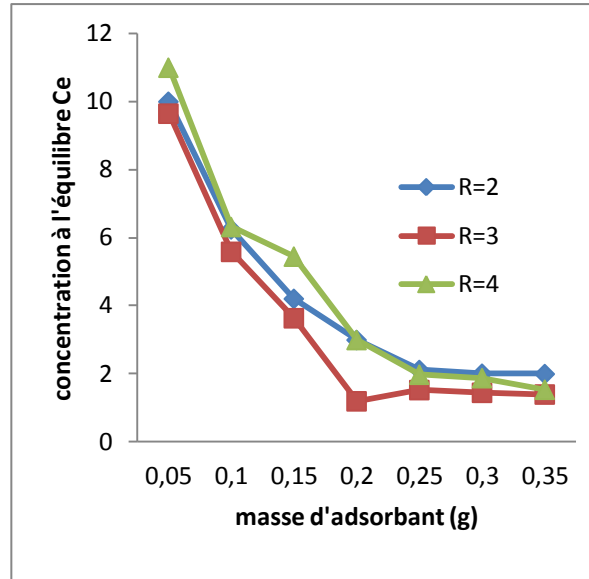


Figure V.9: concentration à l'équilibre C_e en fonction de la masse d'adsorbant (g) (a)colorant bleu, b) colorant orange

• Mûrissement pendant 1 an [Ca-Al-CO₃]_{1an}



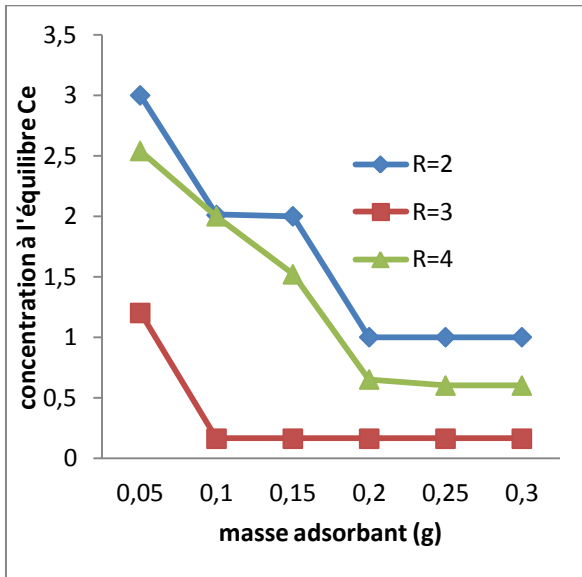
(a)



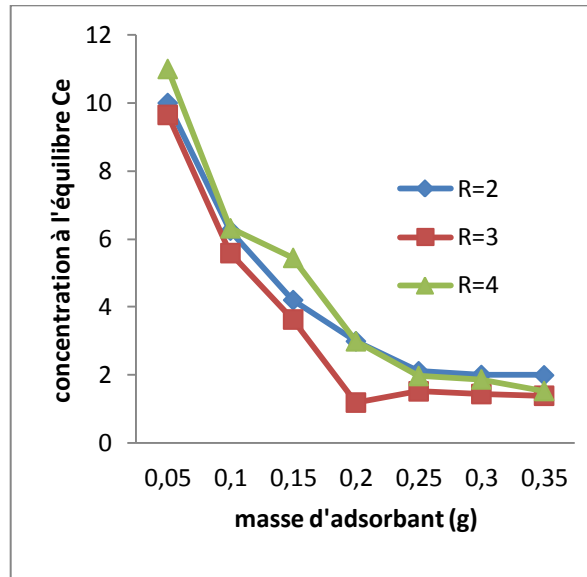
(b)

Figure V.10 : concentration à l'équilibre C_e en fonction de la masse d'adsorbant (g) (a)colorant bleu, b) colorant orange

• Calciné à 500C° [Ca-Al-500] :



(a)



(b)

Figure V.11: concentration à l'équilibre C_e en fonction de la masse d'adsorbant (g) (a)colorant bleu, b) colorant orange

b) Adsorbant type hydrotalcite

• Mûrissement pendant 1 an [Mg-Al-CO₃]_{1an}

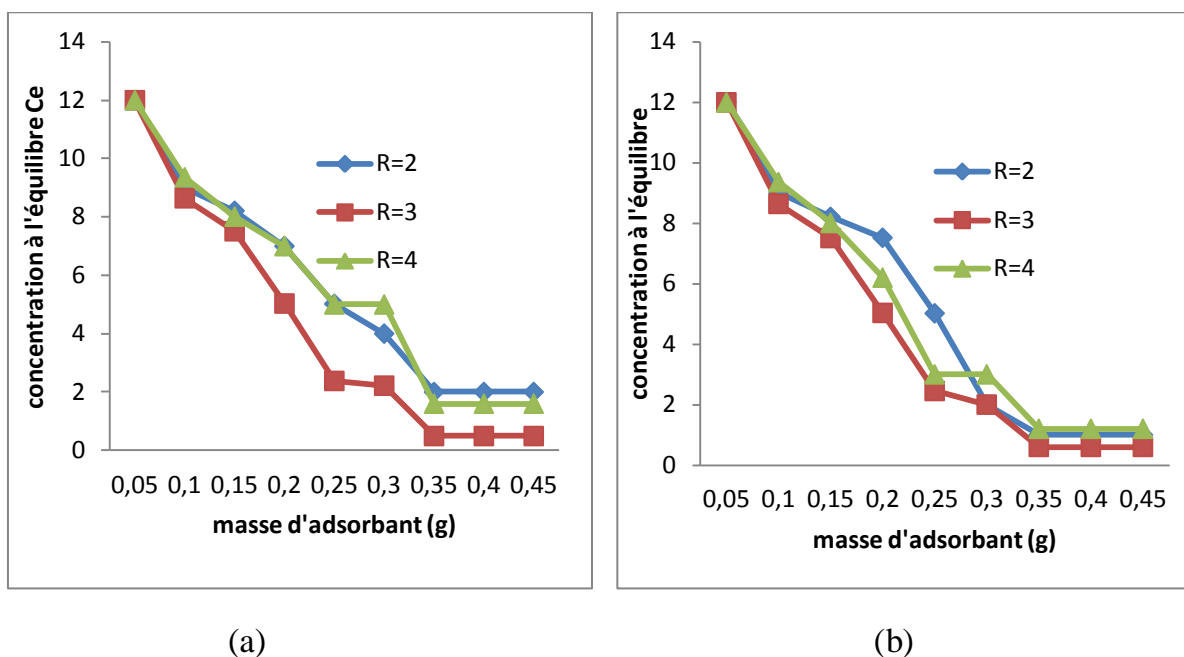


Figure V.12: concentration à l'équilibre C_e en fonction de la masse d'adsorbant (g) (a)colorant bleu, b) colorant orange

Calciné à 500C° [Mg-Al-500]

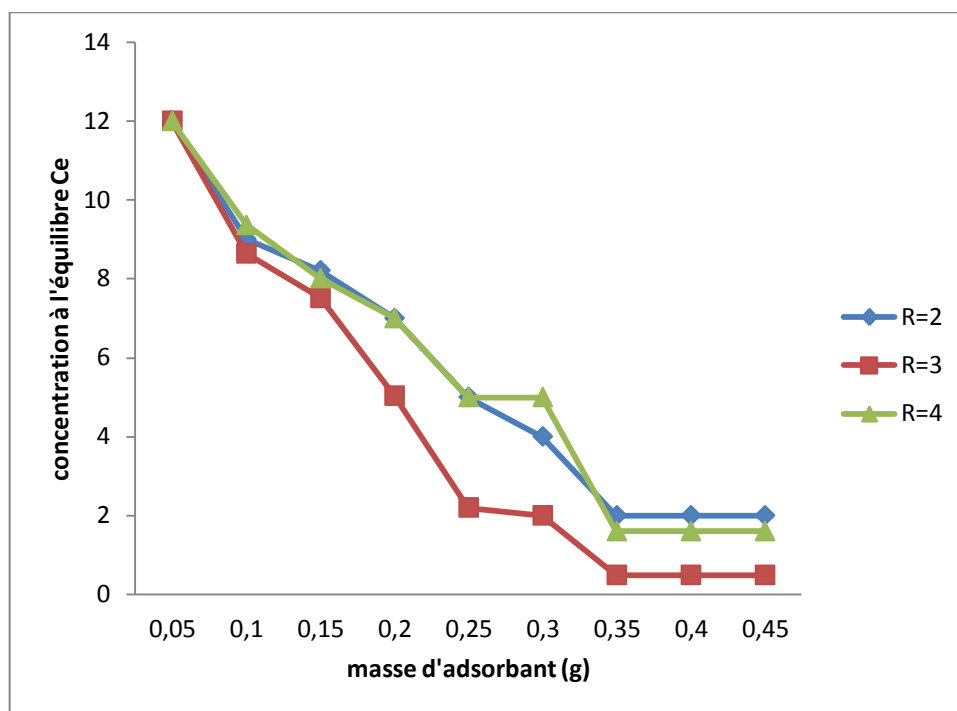


Figure V.13: concentration à l'équilibre C_e en fonction de la masse d'adsorbant (g) pour les deux colorants

Selon les figures V.9 (a), (b) ; V.10 (a), (b), V.11 (a), (b) V.12(a), (b) V.13 les quantités de colorant fixées sur les adsorbants s'amplifient avec l'accroissement de la concentration d'adsorbant d'une façon fluctuée pour certains adsorbants jusqu'à une valeur maximale ; au-delà de ces valeurs la courbe se stabilise même si on augmente la masse, on en déduit donc que ces valeurs sont les masses optimales. Nous les avons regroupées dans un tableau pour mieux les analyser.

Tableau V.2 : valeurs optimales des masses d'adsorbants (hydrocalumite et hydrotalcite)

| Adsorbant | | masse adsorbant optimale g | | |
|----------------------------------|---|----------------------------|------------|-------------|
| | | rapport | SRL150 | S-BL |
| HDL de type hydrocalumite | Mûrissement pendant 15j [Ca-Al-CO₃]₁₅ | 2 | 0.6 | 0.6 |
| | | 3 | 0.5 | 0.5 |
| | | 4 | 0.5 | 0.5 |
| | Mûrissement pendant 1 an [Ca-Al-CO₃]_{1an} | 2 | 0.2 | 0.2 |
| | | 3 | 0.1 | 0.25 |
| | | 4 | 0.2 | 0.2 |
| | Calcine à 500C° [Ca-Al-500] | 2 | 0.2 | 0.2 |
| | | 3 | 0.1 | 0.2 |
| | | 4 | 0.2 | 0.2 |
| HDL de type hydrotalcite | Mûrissement pendant 1 an [Mg-Al-CO₃]_{1an} | 2, 3,4 | 0.35 | |
| | Calciné à 500 C° [Mg-Al-500] | 2, 3,4 | 0.35 | |

D'après le tableau V.2 un meilleur rendement est obtenu avec des quantités optimales qui ne dépassent pas 0.6g/100ml soit 6 g/l1 de solution colorée pour les deux colorants avec une quantité de 41mg/g soit (95%) de colorant fixée et pour certains adsorbants une dégradation totale des colorants figure V.14.

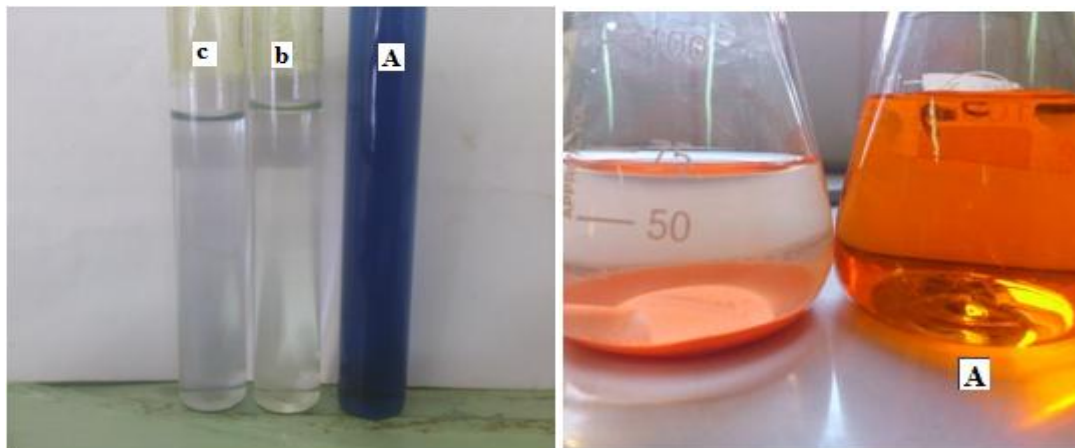


Figure V.14 : élimination des deux colorants sur les deux adsorbants :(A) solution initiale, (b) sur hydrocalumite (c) sur l'hydrotalcite

Ainsi :

Le meilleur adsorbant type hydrocalumite est celui calciné à 500C°[Ca-Al-500] et celui mûri pendant 1 an [Ca-Al-CO₃]_{1an} pour un rapport molaire égal 3 avec une masse optimale de 0.1g/100ml soit 1g/l de solution colorée pour le colorant bleu (S-BL), et une masse de 0.25g/100ml soit 2.5g/l1 de solution pour le colorant orange (SRL 150), pour diminuer le coût d'énergie de calcination (voir chapitre IV) on favorise celui mûri pendant 1 an [Ca-Al-CO₃]_{1an}

Les mêmes résultats sont obtenus avec l'adsorbant de type hydrotalcite avec une masse optimale de 0.35g/100ml soit 3.5g/l1 de solution pour les deux colorants.

Tableau : V.3 les temps de contact et masse optimales pour les deux colorants

| Adsorbant | Rapport R | Masse d'adsorbant (g) | | Temps de contact | |
|--|-----------|-----------------------|------|------------------|-------|
| | | SRL 150 | S-BL | SRL150 | S-BL |
| [Ca-Al-CO ₃] _{1an} | 3 | 0.1 | 0.25 | 1 min | 2 min |
| [Mg-Al-CO ₃] _{1 an} | 3 | 0.35 | | 90sec | 2min |

V.2.2. Etude de l'Influence des paramètres sur l'adsorption

Influence du PH et de température :

➤ Mode opératoire :

Afin de réaliser cette étude des solutions de 50mg/l de volume 100ml sont mises en contact avec des masses spécifiques pour chaque adsorbant (voir le tableau V.3) sous une agitation de 400 tr/min à des valeurs de PH comprises entre 2 et 12. La même expérience est utilisée pour étudier l'influence de température à des valeurs comprises entre 30 C° à 70 C° ; Les prélèvements seront effectués à la fin de chaque temps de contact (voir le tableau V.1)

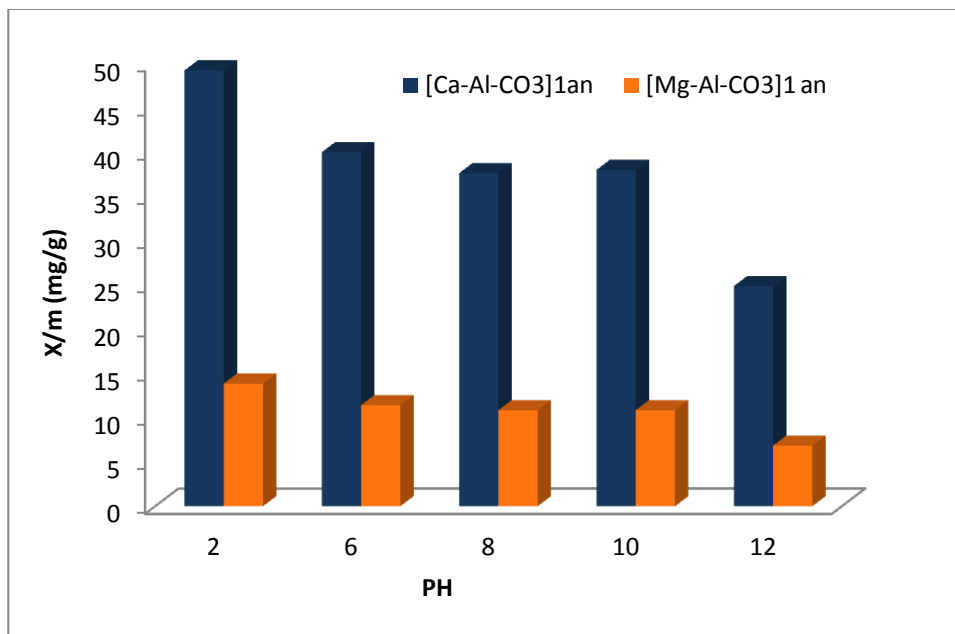


Figure V.15 : influence de PH sur adsorption du SRL 150 sur les deux adsorbants

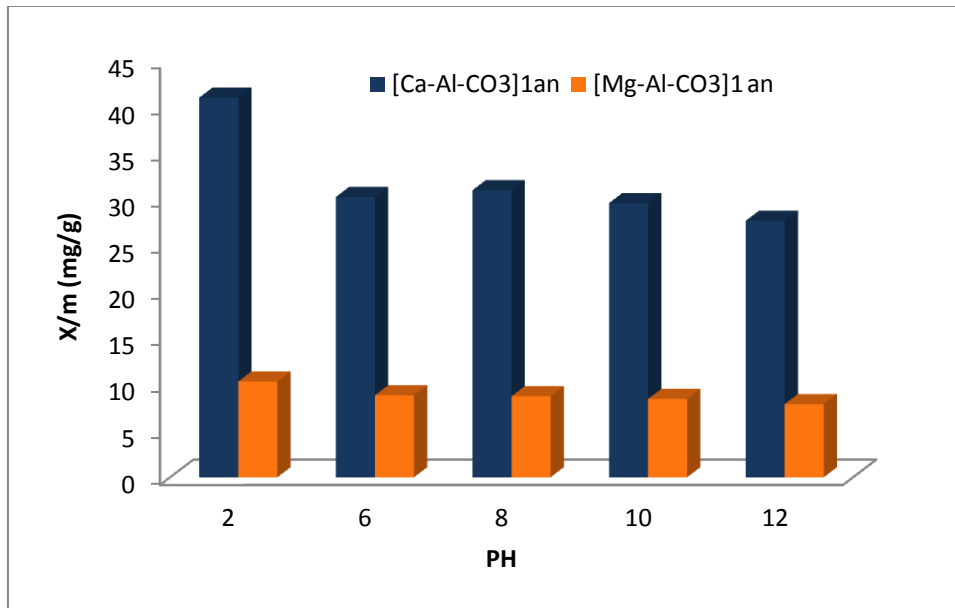


Figure V.16 influence de PH sur adsorption du S-BL sur les deux adsorbants.

D'après les figures V.15 et V.16.10 (a), (b), V.11 (a), (b) V.12(a), (b) V.13 nous constatons que la capacité d'adsorption pour les deux colorants est maximale à PH=2. Peu d'études antérieures ont été menées sur l'adsorption des colorants anioniques par les hydrocalumites, mais d'autres études ont montrées que l'adsorption sur les hydrotalcites [5] est favorisée dans un milieu acide, ceci expliquerait que le fait d'être dans un environnement acide la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface des HDL et les charges négatives des colorants.

À PH basique, malgré la présence des ions OH^- sur la surface des HDL nous observons que la capacité est supérieure à 50% ; nous pouvons dire qu'il existe toujours une attraction entre les colorants et l'adsorbant ; ainsi il n'y aurait qu'une faible compétition entre les ions OH^- et les anions des colorants [6].

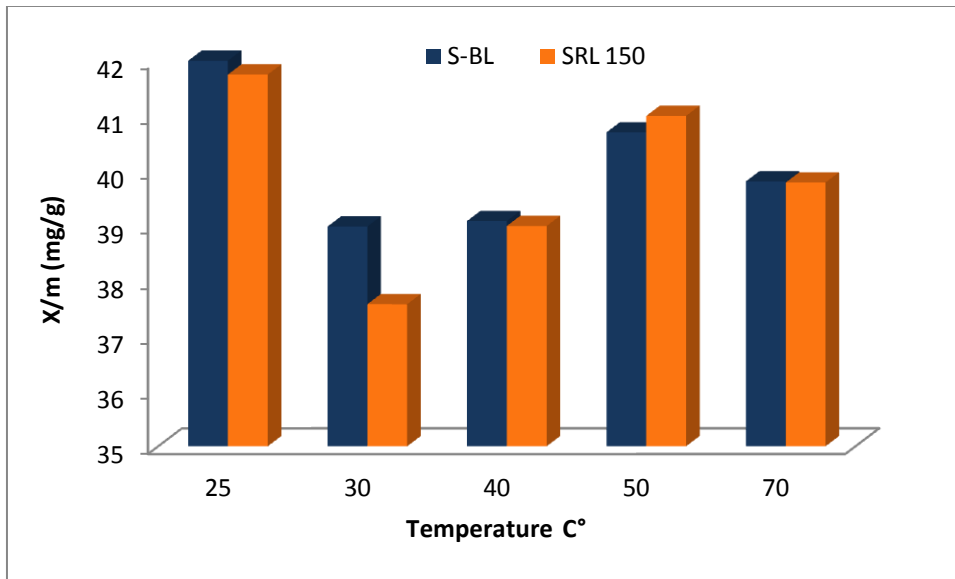


Figure. V.17 influence de la température sur les adsorbants

Pour la température, on remarque que le pourcentage de l'élimination des deux colorants atteint les 82% soit 42 mg/g de quantité fixée sur l'absorbant à 25 C° et à des températures élevées égales à 50 C°, figure V.17, avec une petite diminution de 5% pour des températures égales à 30 C°, 40 C° et 70 C°, on réalise alors que la dégradation sur les hydroxydes double lamellaire est adaptée à des températures élevées, des résultats concluants puisqu'un des problèmes rencontrés dans le traitement des rejets industriels de textiles est lié à leur température relativement élevée (voir chapitre I).

Effet de la concentration initiale de la solution aqueuse :

➤ **Mode opératoire :**

Des volumes de 50 ml de solutions aqueuses à des concentrations entre 20 à 500 mg sont mis sous agitation de 400 tr/min en contact avec une masse fixe pour chaque d'absorbant (voir tableau V.2) :

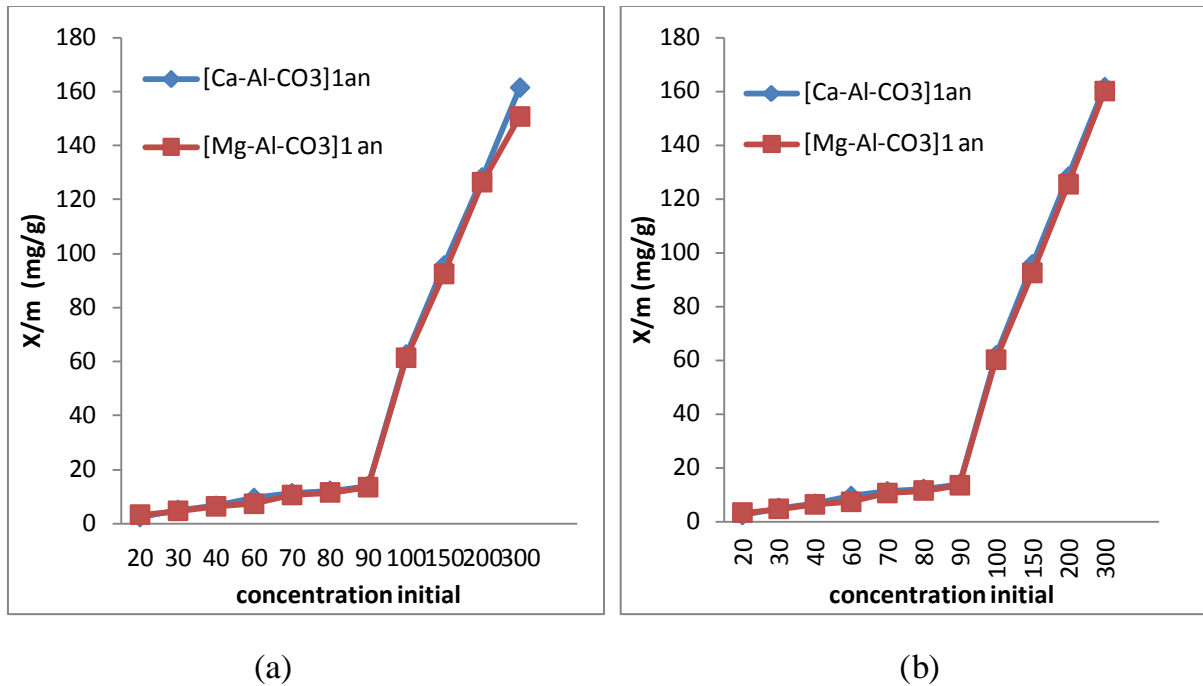


Figure V.18: quantité fixée sur l'adsorbant en fonction de la concentration initiale de la solution colorée : (a) colorant orange SRL 150, (b) colorant bleu S-BL.

On observe d'après la figure V.18 (a) ,(b) que la quantité de colorant fixée sur l'HDL augmente graduellement avec l'accroissement de la concentration à des rendements compris entre 97% et 87% sur un intervalle de concentration de 20 mg/l à 90 mg/l, au-delà de cette concentration on distingue une légère diminution pour des concentrations très élevées en colorant, on observe également qu' il n' y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées; ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que les hydroxydes double lamellaires pourraient adsorber des quantités de colorant plus importantes; pour déterminer le seuil de saturation des HDL il aurait fallu augmenter les concentrations .

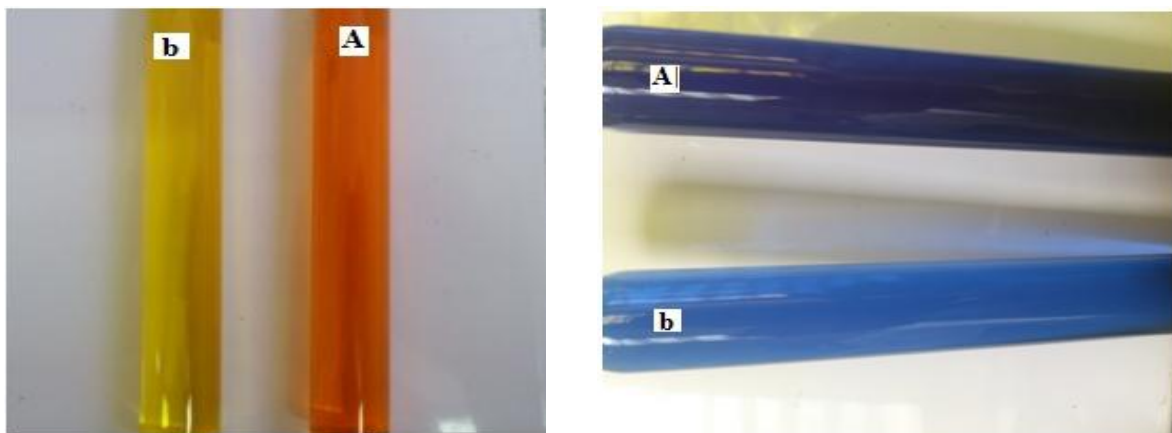


Figure V.19: Solution colorée avant et après adsorption sur $[Ca-Al-CO_3]_{1an}$: (A) solution mère des colorants rouge et bleu respectivement 100mg/l et 200mg/l ;(b) après l'adsorption



Figure V.20 l'adsorbant [Ca-Al-CO₃] avant et après l'adsorption du colorant SRL 150

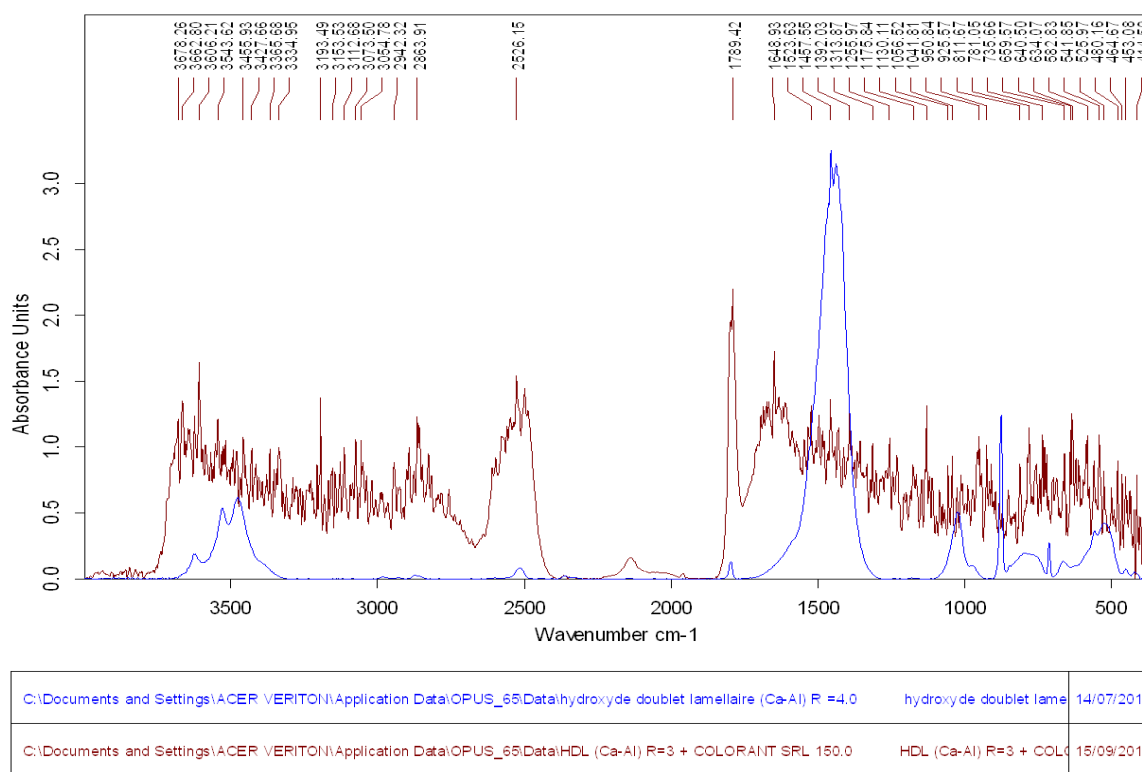
Analyse par spectroscopie IR d'hydroxyde double lamellaire après fixation du colorant SRL 150 :

Si on compare le spectre figure V.21 hydroxyde double lamellaire avant et après l'adsorption figure on note la présence des pics suivants à 2526.15cm⁻¹, 1789,42cm⁻¹, 1523 cm⁻¹ et 1648 cm⁻¹

La bande d'adsorption à 1648 cm⁻¹ située entre 1640 et 1560cm⁻¹ correspond à la vibration de la liaison N-H des amines et A 1523 cm⁻¹ et à 1648 cm⁻¹ une déformation de la liaison N-H.

La bande d'adsorption à 1789 cm⁻¹ située entre 1800cm⁻¹ et 1740cm⁻¹ qui correspond à l'élongation de la liaison C=O.

Grace à ces résultats on a des données sur le colorant SRL 150; un colorant avec des groupements de N-H et C=O les mêmes que pour le colorant S-BL.



Seite 1 von 1

Figure V.21 spectre IR de l'adsorbant $[Ca-Al-CO_3]$ avant et après l'adsorption du colorant SRL 150

V.3. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle essentiel dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption. Elles sont obtenues par la représentation graphique de $X/m=f(C_e)$; où X/m et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbée par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant.

L'isotherme d'adsorption a été réalisé pour différentes concentrations initiales de colorant Bleu S-BL et colorant orange SRL 150 pour les deux adsorbants $[Ca-Al-CO_3]_{1 \text{ an}}$; $[Mg-Al-CO_3]_{1 \text{ an}}$

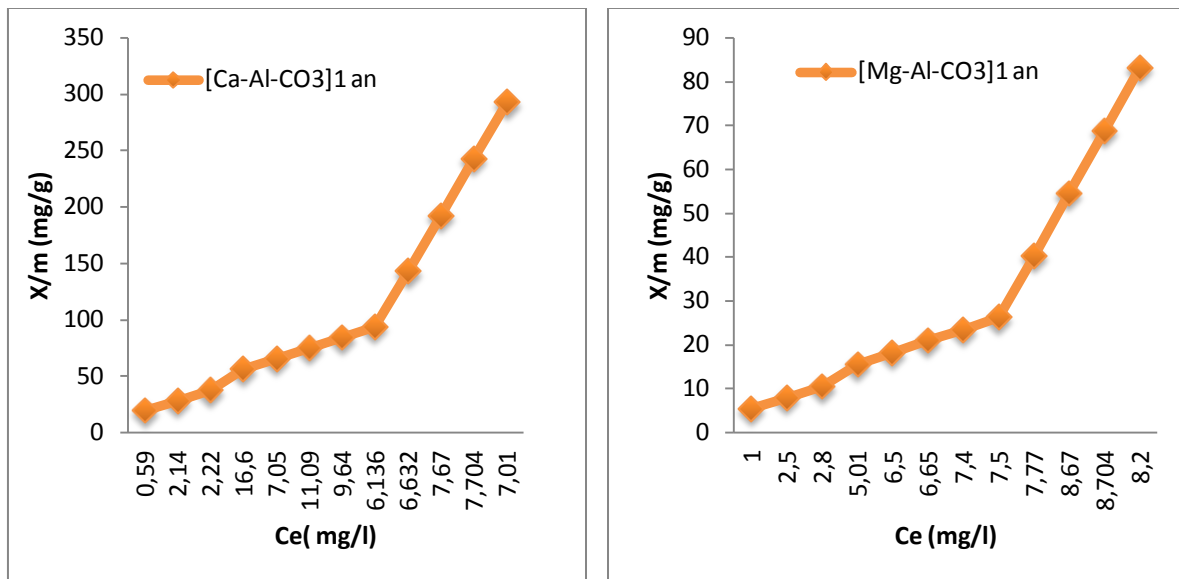


Figure V.22: Isotherme d'adsorption de l'orange SRL 150 sur les deux adsorbants

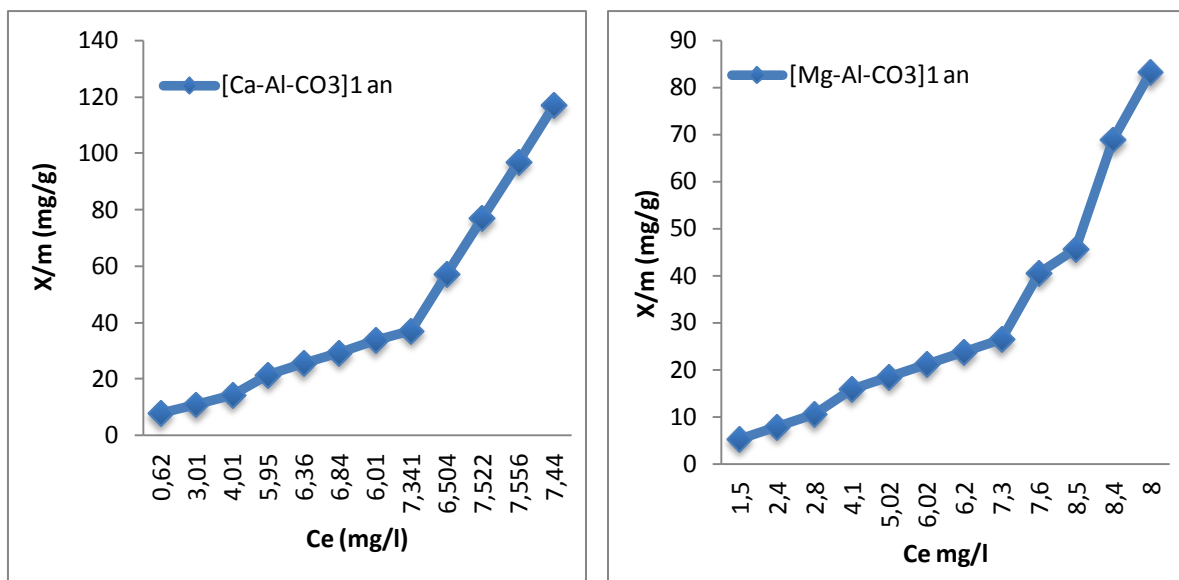


Figure V.23 : Isotherme d'adsorption du Bleu S-BL sur les deux adsorbants.

Les résultats montrent figure V.22 et V.23 que l'isotherme est de classe S_1 ; Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en blocs dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [7].

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe

fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

V.4 Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe, et de mieux comprendre le phénomène d'adsorption. Deux modèles très utilisés dans la littérature ont été choisis : le modèle de Freundlich (qui est une loi en puissance), le modèle de Langmuir (basé entre autre sur l'hypothèse d'une monocouche en surface).

Modèle de Langmuir :

Si on suppose que l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées : $\frac{1}{x/m} = f(C_e)$; ce qui nous permettra d'accéder aux constantes $(x/m)_m$ et K figure V.24 et V.25.

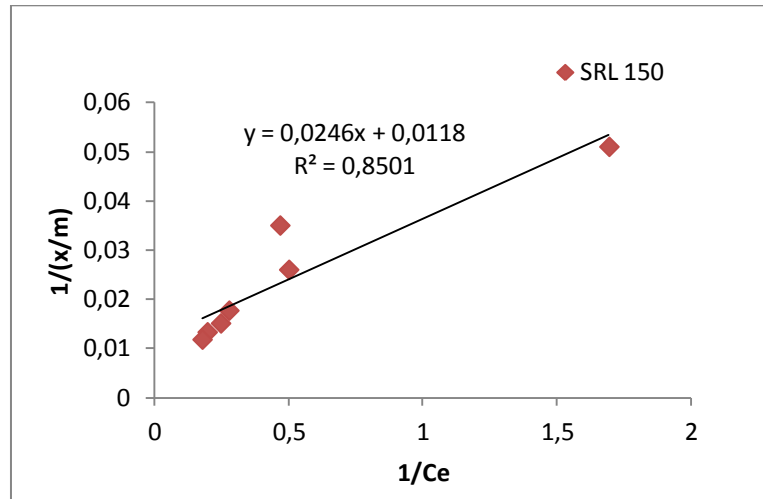


Figure V.24 Représentation linéaire de la relation de LANGMUIR pour le colorant orange sur [Ca-Al-CO₃]_{1 an}

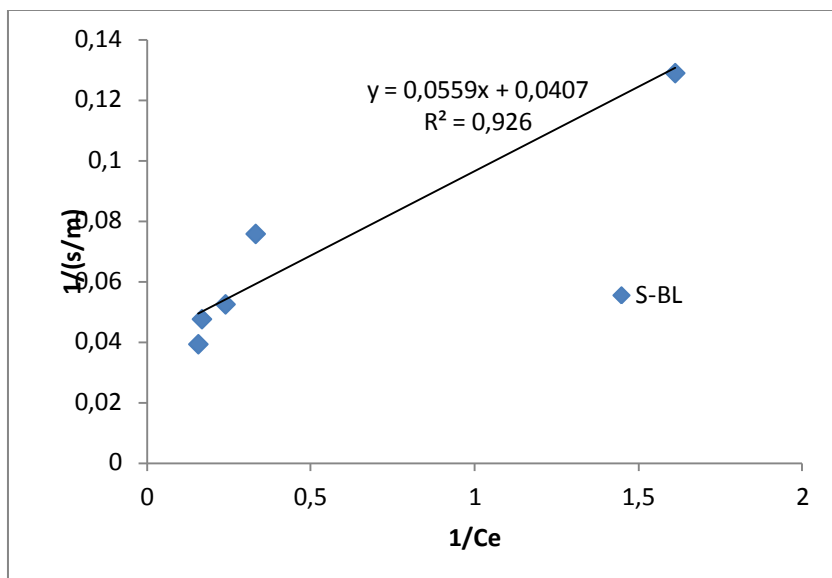


Figure V.25 Représentation linéaire de la relation de LANGMUIR pour le colorant bleu sur $[Ca-Al-CO_3]_{1 \text{ an}}$

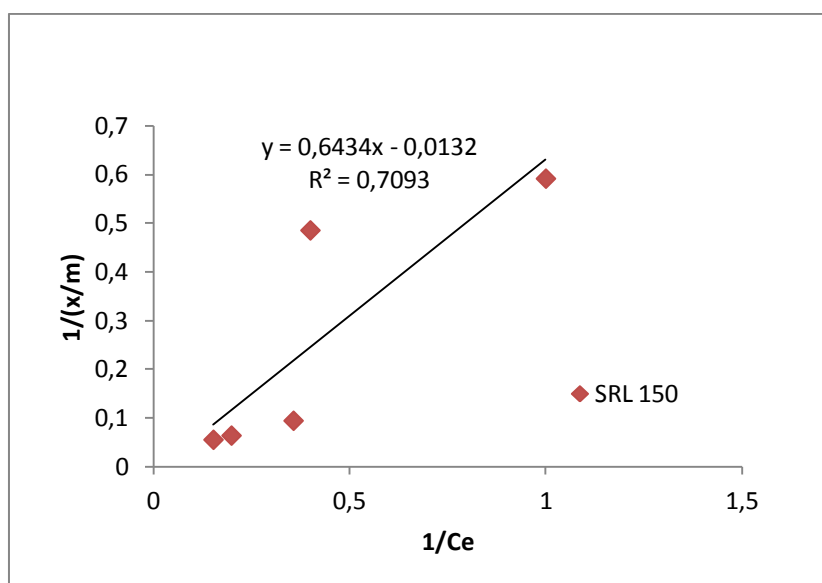


Figure V.26 Représentation linéaire de la relation de LANGMUIR pour le colorant orange sur $[Mg-Al-CO_3]_{1 \text{ an}}$

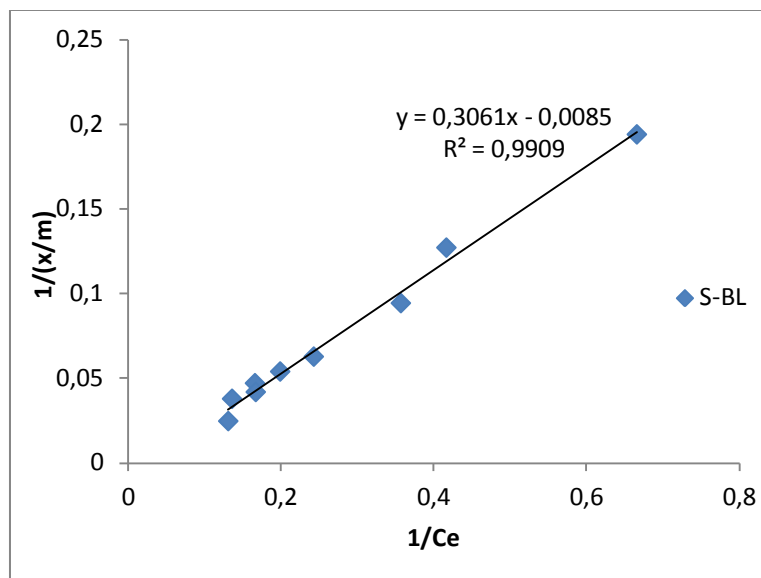


Figure V.27 Représentation linéaire de la relation de LANGMUIR pour le colorant bleu sur $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$

Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau V.4

Tableau V.4: différents coefficients de LANGMUIR obtenus à partir des résultats expérimentaux, pour les deux colorants sur les HDL

| Adsorbant | Paramètres de LANGMUIR | | | | | |
|--------------------------------------|------------------------|-----------|-------|----------|-----------|-------|
| | SRL 150 | | | S- BL | | |
| | K | $(x/m)_m$ | R^2 | K | $(x/m)_m$ | R^2 |
| $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$ | 0.415 | 84.74 | 0.85 | 0.834 | 24.57 | 0.92 |
| $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$ | 0.021 | 75,75 | 0.70 | 0.0271 | 117.64 | 0.99 |

Le tableau V.4 montre que les coefficients de corrélation linéaire pour le modèle LANGMUIR sont plus proches de 1 pour les deux adsorbants (hydrocalumite et hydrotalcite) pour le colorant bleu (S-BL) mieux que pour le orange (SRL 150) mais ceci ne déduit pas que la relation de Langmuir est vérifiée ,La forme de l'isotherme de Langmuir est indiquée par un terme adimensionnel R_L dit facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,[8.9] définit par:

$$R_L = \frac{1}{1 + K * C_0}$$

Ou :

- ❖ K: la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (en l.mg-1)
- ❖ C₀, la concentration de la solution colorée

Pour :

- R_L > 1 l'adsorption est défavorable
- R_L = 1 l'adsorption est Linéaire
- 0 < R_L < 1 l'adsorption est Favorable
- R_L = 0 Irréversible

Tableau V.5 : Rapport R_L en fonction de la concentration initiale des deux colorants sur [Ca-Al-CO₃]_{1 an}

| C ₀ | | 40 | 50 | 70 | 80 | 90 | 100 | 150 |
|----------------|----------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| R _L | SRL 150 | 0.056 | 0.045 | 0.0332 | 0.029 | 0.026 | 0.023 | 0.015 |
| | S-BL | 0.056 | 0.023 | 0.016 | 0.014 | 0.013 | 0.011 | 0.006 |

Tableau V.6 : Rapport R_L en fonction de la concentration initiale des deux colorants sur [Mg-Al-CO₃]_{1 an}

| C ₀ | | 40 | 50 | 70 | 80 | 90 | 100 | 150 |
|----------------|----------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| R _L | SRL 150 | 0.54 | 0.487 | 0.404 | 0.373 | 0.342 | 0.322 | 0.310 |
| | S-BL | 0.56 | 0.49 | 0.41 | 0.381 | 0.345 | 0.352 | 0.321 |

Sur les Tableau V.5 et V.6, nous constatons que la valeur du rapport R_L décroît avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce résultat nous permet de conclure que le solide utilisé présente une bonne capacité d'adsorption. Nous remarquons aussi que 0 < R_L < 1, donc il

apparaît, à travers ces résultats, que l'isotherme de Langmuir est favorable pour les deux colorants.

La plupart du temps la relation de Langmuir est plus au moins vérifiée, l'écart provient d'une part, de l'hétérogénéité de la surface de la plupart des adsorbants, et d'autre part, des phénomènes inévitables d'attraction ou de répulsion entre les molécules adsorbées.

Modèle de de FREUNDLICH

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich (voir chapitre II), il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$. figure V.26 et V.27

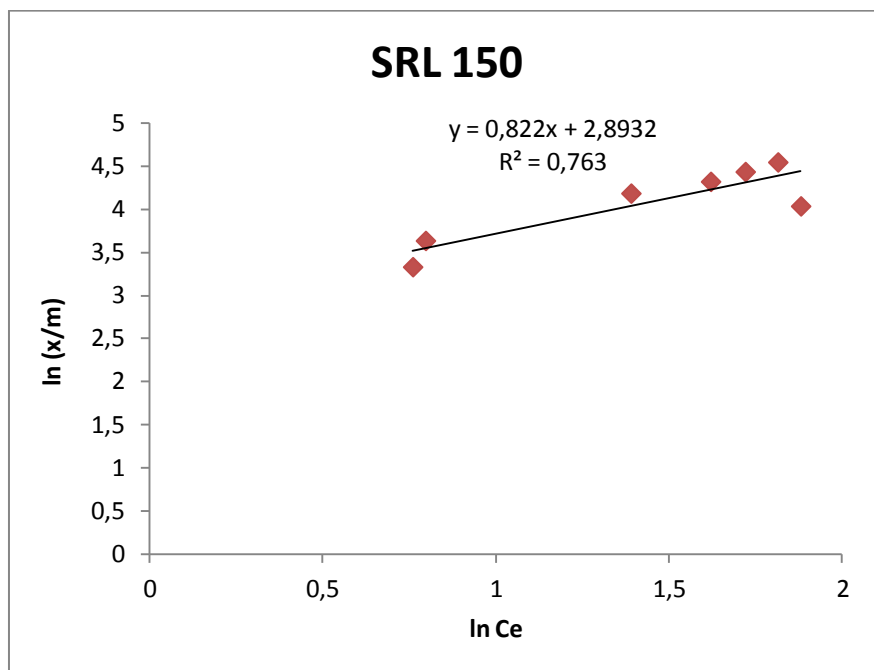


Figure V.28 Représentation linéaire de la relation de FREUNDLICH pour le colorant orange sur $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$

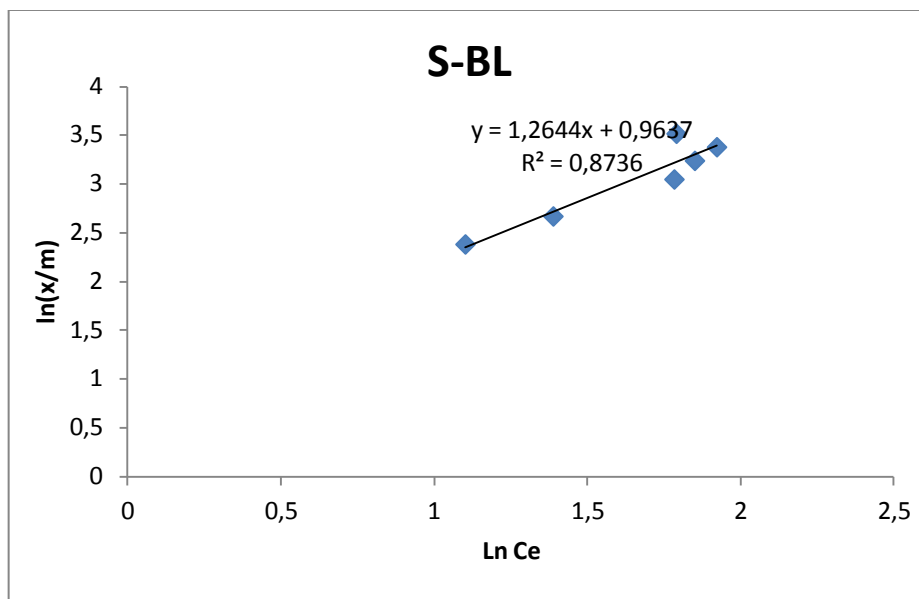


Figure V.29 Représentation linéaire de la relation de FREUNDLICH pour le colorant bleu sur $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$

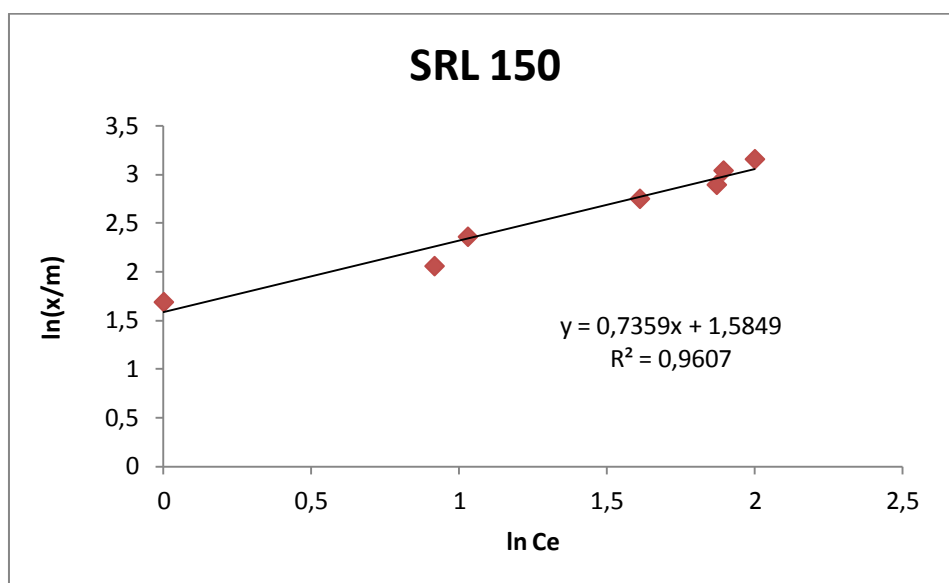


Figure V.30 Représentation linéaire de la relation de FREUNDLICH pour le colorant orange sur $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$

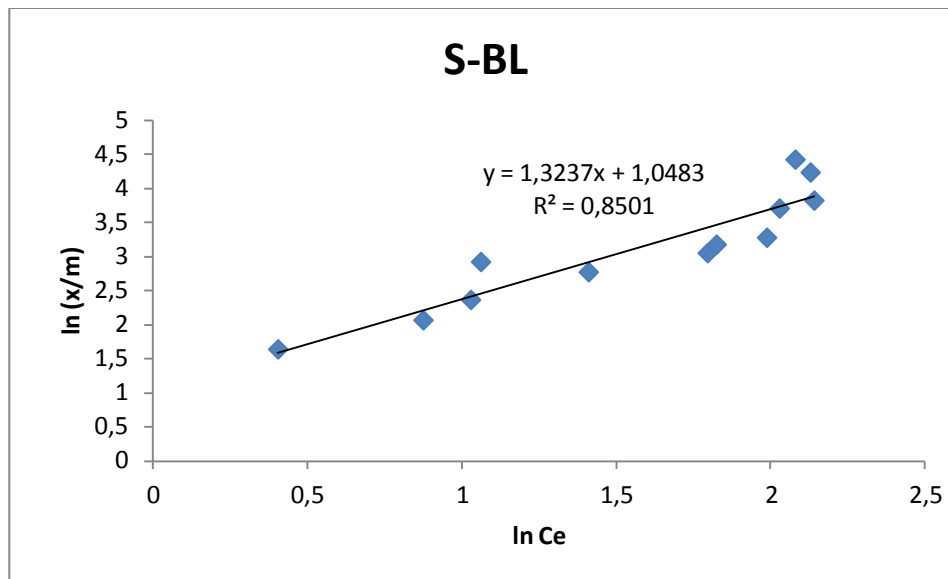


Figure V.31 Représentation linéaire de la relation de FREUNDLICH pour le colorant bleu sur $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$

Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau V.5

Tableau V.5 : différents coefficients de FREUNDLICH obtenus à partir des résultats expérimentaux, pour les deux colorants sur les HDL

| Adsorbant | Paramètres de FREUNDLICH | | | | | |
|--------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | SRL 150 | | | S- BL | | |
| | K_f | $1/n$ | R^2 | K_f | $1/n$ | R^2 |
| $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$ | 18.05 | 0.024 | 0.763 | 2.621 | 0.055 | 0.873 |
| $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$ | 4.87 | 0.735 | 0.96 | 2.852 | 1.32 | 0.85 |

les valeurs du paramètre d'intensité, $1/n$ indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

La modélisation des résultats expérimentaux montre que l'adsorption est favorable pour les deux colorants sur les deux hydroxydes double lamellaires sauf pour le bleu (S-BL) sur l'adsorbant $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$; de plus elle montre une bonne concordance avec le modèle de FREUNDLICH, en effet le coefficient de corrélation trouvé est proche de 1 pour le colorant orange sur $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1 \text{ an}}$.

Référence bibliographique

Chapitre V

Référence bibliographique

Chapitre V : Elimination des colorants synthétiques par les HDL

- [1] BENGRINE ASMA «Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane Bentonite» mémoire de magister Université ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM 2011
- [2] OUBAGHA NOURA «décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique» mémoire de magister Université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU 2011
- [3]AZIRI SABRINA «étude de l'adsorption du nickel par des biosorptions » mémoire de magister Université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU 2012
- [4] EMMA ERRAIS « réactivité de surface d'argile naturelle étude de l'adsorption de colorant anionique »thèse de doctorat université de STRASBOURG 2011.
- [5] T. KODOM, G. DJANEYE-BOUNDJOU, L. M. BAWA, B. GOMBERT et N. ALONSO-VANTE «Etude de la photodégradation du reactive black 5 et du réactive orange 16 en solution aqueuse en utilisant des couches minces de TiO₂» international journal of biological and chemical sciences pp 232-246, 2011
- [6] BARKA NOUREDDINE, QOURZAL SAMIR, ASSABBANE ALI, NOUNAH ABEDERRAHMAN, A`IT-ICHOU YHYA «Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite» Journal of Environmental Sciences pp 1268–1272 2008
- [7] ASMAA BENNANI KARIM, BADIA MOUNIR, MOHSINE HACHKAR, MINA BAKASSE ET ABDELGHANI YAACOUBI « Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi » Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science,vol. 23, pp 375-388
- [8] J. BALITI ; A. ASNAOUI ; S. ABOUARNADASSE «l'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux» International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering Vol 1 pp 313-321 (2014)
- [9] T. CHOUCANE, S. CHOUCANE, A. BOUKARI «Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique» Revue des Energies Renouvelables Vol. 16 N°2 (2013) 313 – 335

Référence bibliographique

Chapitre V : Elimination des colorants synthétiques par les HDL

- [1] BENGRINE ASMA «Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane Bentonite» mémoire de magister Université ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM 2011
- [2] OUBAGHA NOURA «décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique» mémoire de magister Université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU 2011
- [3] AZIRI SABRINA «étude de l'adsorption du nickel par des biosorptions » mémoire de magister Université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU 2012
- [4] EMMA ERRAIS « réactivité de surface d'argile naturelle étude de l'adsorption de colorant anionique » thèse de doctorat université de STRASBOURG 2011.
- [5] T. KODOM, G. DJANEYE-BOUNDJOU, L. M. BAWA, B. GOMBERT et N. ALONSO-VANTE «Etude de la photodégradation du reactive black 5 et du réactive orange 16 en solution aqueuse en utilisant des couches minces de TiO₂» international journal of biological and chemical sciences pp 232-246, 2011
- [6] BARKA NOUREDDINE, QOURZAL SAMIR, ASSABBANE ALI, NOUNAH ABEDERRAHMAN, AÏT-ICHOU YHYA «Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite» Journal of Environmental Sciences pp 1268–1272 2008
- [7] ASMAA BENNANI KARIM, BADIA MOUNIR, MOHSINE HACHKAR, MINA BAKASSE ET ABDELGHANI YAACOUBI « Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi » Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 23, pp 375-388
- [8] J. BALITI ; A. ASNAOUI ; S. ABOUARNADASSE «l'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux» International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering Vol 1 pp 313-321 (2014)
- [9] T. CHOUCANE, S. CHOUCANE, A. BOUKARI «Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique» Revue des Energies Renouvelables Vol. 16 N°2 (2013) 313 – 335

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude avait pour objectif principal, l'application des argiles anioniques noté hydroxydes doubles lamellaires carbonatée synthétisées dans l'adsorption des colorants synthétiques anioniques susceptibles d'être présents dans les rejets industrielles textile.

Les travaux présentés dans ce mémoire se scindent en deux grandes parties :

La première sur une synthèse par la méthode de co-précipitation à pH constant et température ambiante de deux types hydroxydes doubles lamellaires carbonatés le premier hydrocalumite plus connu dans le domaine du ciment sous les phases AFm, des aluminates calciques hydratés et le deuxième l'hydrotalcite, où leur structures sont composées de feuillets principaux chargés positivement ; cette synthèse est complétée par une analyse spectroscopie IR et diffraction par rayon X et d'une calcination de ces phases à 500 °C où elle nous a permis de dégager quelques conclusions sur :

- ✓ L'avantage d'une synthèse par co-précipitation pour une meilleure étude structurale de ces composés
- ✓ La mise en évidence par l'IR et DRX pour les hydrocalumites ; qu'une partie des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuille est liée directement au feuillet principal ce dernier aurait comme composition $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6.n\text{H}_2\text{O}]^+$.
- ✓ L'importance de leur structure et leur rôle déterminant dans la suite de notre étude à mesure que le temps passe (stockage)

Le second volet de cette étude est fondé sur l'application de ces phases dans l'élimination de deux colorants synthétiques anioniques l'orange SRL 150 et le bleu S-BL par la technique de l'adsorption premièrement par une optimisation de la masse de l'adsorbant et le temps de contact pour différents rapports de chaque adsorbant où on a conclu que :

Une meilleure capacité d'adsorption est obtenue pour le rapport molaire $R=3$ et après 1 an de mûrissement à l'abri de la lumière pour les deux adsorbants avec des masses et des temps de contact optimaux de :

- ✓ 0.1g/100ml soit 1 g/ 1l de solution colorée orange ; et 0.25g/100ml soit 2.5g/1l pour le colorant bleu pour adsorbant $[\text{Ca-Al-CO}_3]$ avec un temps de contact respectivement égale à 1min et 2 min.

- ✓ Pour le deuxième adsorbant [Mg-Al-CO₃] on a obtenu une masse égale à 3.5g/l avec un temps de 90sec et 2min respectivement pour le colorant orange et bleu.

On obtient aussi de meilleurs résultats pour les adsorbants calcinés mais vue l'énergie utilisé pour la calcination on a favorisé les adsorbant après 1 an de mûrissement.

Cette étude de l'adsorption nous a permis également d'identifier des facteurs externes aux adsorbants c'est-à-dire les conditions du milieu favorisant l'adsorption des deux colorants, nous avons pu constater que l'élimination des colorants SRL150 et S-BL par les hydroxydes double lamellaire [Ca-Al-CO₃] et [Mg-Al-CO₃] est importante en milieu fortement acide (pH=2) et à des températures $25\text{ °C} \leq T \leq 50\text{ °C}$; de plus la modélisation des isothermes par des model de LANGMUIR et FREUDLICH de nous résultats expérimentaux décrivent bien l'adsorptions des chaque colorants sur les HDL de plus elle dévoilent aussi qu'il y a une petite préférence d'adsorption pour le bleu S-BL .

Pour couronner notre étude et d'après les résultats obtenus la comparaison entre les deux type d'hydroxyde double lamellaire nous a permis de dire que le meilleur adsorbant pour l'élimination des colorants orange SRL 150 et bleu S-BL est l'hydroxyde double lamellaire carbonatée de type hydrocalumite [Ca-Al-CO₃]

Les perspectives à long terme sont d'une part l'étude la synthèse de l'hydroxyde double lamellaire de type hydrocalumite par deux méthodes la co-précipitation à pH constant et une synthèse hydrothermale (T= 65C°) et d'autre part une caractérisation en fonction du temps par IR et DRX des phases [Ca-Al-CO₃] vues la satisfaction de nos résultats expérimentaux.

Annexe

Annexe A :

Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Produits utilisés :

- Hydroxyde de sodium en pastille NaOH

Pureté 97%

Masse molaire : 40 g/mol

Labo :carlo ERBA reagents

- Chlorure de calcium granulé environ 5-15 mm sec pur CaCl₂.

Masse molaire : 110.99 g/mol

Labo : LABOSI

- Carbonate de sodium Na₂CO₃

Pureté 99.8%

Masse molaire 105.99 g/mol

Labo :Biochem chemopharma

Matériel utilisé :

- ✚ Un montage complet pour un titrage
- ✚ Agitateur magnétique modèle VELP SCIENTIFICA
- ✚ PH-mètre model HANNA INSTRUMENTS
- ✚ Balance de précision model OHAUS
- ✚ 2 Bêchers capacité 250 ml



Agitateur magnétique



PH-mètre



Balance

Annexe B :

Détermination de la courbe d'étalonnage

On utilise un spectrophotomètre modèle LIBRA S6 marque BIOCHROM pour déterminer la longueur d'onde pour chaque colorant et aussi leurs courbes d'étalonnage à partir des concentrations connues.



Spectrophotomètre model LIBRA S6

Pour cela on prépare d'abord une solution mère concentrée de 1g/l pour les deux colorants a partir de cette solution on prépare une série de solutions (1, 3, 5, 7, 9,10 mg/l) par dilution de la solution mère dans des fioles jaugées de 50 ml.

Courbe d'étalonnage pour le colorant rouge SRL 150

| | | | | | | |
|----------|-------|-----|-------|-------|-------|-------|
| C (mg/l) | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 10 |
| ABS | 0.106 | 0.3 | 0.443 | 0.621 | 0.755 | 0.905 |

Courbe d'étalonnage pour le colorant bleu S-BL

| | | | | | | |
|----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C (mg/l) | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 10 |
| ABS | 0.12 | 0.338 | 0.457 | 0.559 | 0.781 | 0.861 |

Annexe C :

Caractérisation des HDL par la spectroscopie IR

Les mesures ont été réalisées en sein de notre laboratoire à l'aide d'un spectromètre IR model TENSOR 27 marque BRUKER. Cet appareil mesure uniquement les spectres des solides, puisque les échantillons sont conditionnés sous la forme de pastilles de 13 mm de diamètre.



L'appareil TENSOR 27



Compartiment d'échantillon

Annexe D :

Optimisation de la masse d'adsorbant et du temps de contact

Optimisation de temps de contact :

Adsorbant type hydrocalumite pour le colorant orange

a) Mûrissement pendant 15 jours à température ambiante

R=2

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|-----|------|------|
| Temps (min) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 |
| Ce (mg/l) | 14.93 | 6.79 | 6.09 | 3.79 | 5.8 | 5.65 | 5.01 | 5.08 | 5.1 | 5.06 | 5.06 |

R=3

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|-----|------|------|------|------|------|----|------|------|------|-----|
| Temps (min) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 |
| Ce (mg/l) | 6.8 | 5.69 | 5.53 | 5.03 | 4.48 | 4.14 | 4 | 3.45 | 2.67 | 2.65 | 2.7 |

b) Mûrissement pendant 1 an à température ambiante:

R=2

| | | | | |
|-------------|---|-----|------|-----|
| Temps (min) | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ce (mg/l) | 2 | 1.5 | 1.55 | 1.3 |

R=3

| | | | | |
|-------------|------|------|------|------|
| Temps (min) | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ce (mg/l) | 1.31 | 1.28 | 1.49 | 1.32 |

Adsorbant type hydrotalcite pour le colorant orange

a) Mûrissement pendant 1 an à température ambiante :

R=2

| | | | | |
|-------------|-----|-----|------|------|
| Temps (min) | 1 | 2 | 4 | 5 |
| Ce (mg/l) | 0.4 | 0.3 | 0.41 | 0.39 |

R=3

| | | | | |
|-------------|------|------|-------|-------|
| Temps (min) | 1 | 2 | 4 | 5 |
| Ce (mg/l) | 0.37 | 0.28 | 0.322 | 0.323 |

Optimisation de la masse d'adsorbant

a) **Adsorption de type hydrocalumite :**

Mûrissement pendant 15 jours à température ambiante

Le colorant orange :

R=2

| | | | | | | | |
|-------------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse m (g) | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 |
| Ce (mg/l) | 40 | 30 | 27.69 | 21.06 | 12.06 | 11.13 | 11.03 |

R=3

| | | | | | | | |
|-------------|-----|-----|------|-------|-----|------|-----|
| Masse m (g) | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 |
| Ce (mg/l) | 35 | 25 | 1525 | 11.62 | 9.1 | 9.05 | 9 |

Mûrissement pendant 1 an à température ambiante :

Le colorant orange :

R=2

| | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|-----|------|-----|------|
| Masse m (g) | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.25 | 0.3 | 0.35 |
| Ce (mg/l) | 3 | 2.01 | 1 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |

R=3

| | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Masse m (g) | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.25 | 0.3 | 0.35 |
| Ce (mg/l) | 1.2 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 |

Le colorant bleu :

R=2

| | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Masse m (g) | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.20 | 0.25 | 0.3 | 0.35 |
| Ce (mg/l) | 10 | 6.25 | 4.21 | 3 | 2.12 | 2.01 | 2 |

R=3

| | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Masse m (g) | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.20 | 0.25 | 0.3 | 0.35 |
| Ce (mg/l) | 9.65 | 5.59 | 3.64 | 1.2 | 1.53 | 1.45 | 1.4 |

b) Adsorption de type hydrotalcite :

Mûrissement pendant 1 an à température ambiante:

Le colorant orange :

R=2

| | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-----|------|-----|------|------|------|------|------|
| Masse (g) | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.25 | 0.30 | 0.35 | 0.40 | 0.45 |
| Ce (mg/l) | 21.01 | 9 | 8.21 | 7 | 5.02 | 4 | 2 | 2 | 2 |

R=3

| | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Masse m (g) | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.25 | 0.30 | 0.35 | 0.40 | 0.45 |
| Ce (mg/l) | 12 | 8.64 | 7.51 | 5.03 | 2.38 | 2.21 | 0.49 | 0.49 | 0.49 |

Le colorant bleu :

R=2

| | | | | | | | | | |
|-------------|-------|------|------|------|------|-----|------|-----|------|
| Masse m (g) | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.25 | 0.3 | 0.35 | 0.4 | 0.45 |
| Ce (mg/l) | 12.05 | 9.01 | 8.24 | 7.55 | 5.02 | 2 | 1 | 1 | 1 |

R=3

| | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|-----|------|-----|------|
| Masse m (g) | 0.05 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.25 | 0.3 | 0.35 | 0.4 | 0.45 |
| Ce (mg/l) | 12 | 8.64 | 7.51 | 5.03 | 2.45 | 2 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |

Annexe E:

Modélisation des isothermes d'adsorption par modèle de Langmuir et Freundlich

Le colorant orange sur $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$

| Ci [mg/l] | Ce[mg/l] | Ci-Ce[mg/l] | v/m | X/m | 1/Ce | 1/x/m | Ln Ce | Ln(X/m) |
|-----------|----------|-------------|-----|--------|-------|----------|--------|---------|
| 20 | 0.59 | 19.38 | 1 | 19.38 | 1.694 | 0.051 | -0.527 | 0.051 |
| 30 | 2.14 | 26.99 | 1 | 26.99 | 0.467 | 0.035 | 0.760 | 0.035 |
| 40 | 2.22 | 35.99 | 1 | 35.99 | 0.45 | 0.026 | 0.797 | 0.026 |
| 60 | 3.60 | 54.09 | 1 | 54.09 | 0.277 | 0.0177 | 1.88 | 0.0177 |
| 70 | 4.05 | 63.64 | 1 | 63.64 | 0.246 | 0.0151 | 1.39 | 0.0151 |
| 80 | 5.09 | 73.16 | 1 | 73.16 | 0.196 | 0.013 | 1.62 | 0.0133 |
| 90 | 5.64 | 89.99 | 1 | 89.99 | 0.177 | 0.011 | 1.729 | 0.0118 |
| 100 | 7.34 | 92.65 | 1 | 92.65 | 0.162 | 0.0106 | 1.814 | 0.0106 |
| 150 | 6.50 | 143.49 | 1 | 143.49 | 0.150 | 0.00695 | 1.872 | 0.00695 |
| 200 | 7.52 | 192.47 | 1 | 192.47 | 0.130 | 0.00695 | 2.032 | 0.00519 |
| 250 | 7.55 | 242.44 | 1 | 242.44 | 0.129 | 0.004128 | 2.041 | 0.0041 |
| 300 | 7.44 | 292.56 | 1 | 292.56 | 0.142 | 0.00341 | 1.947 | 0.0034 |

Le colorant bleu sur $[\text{Ca-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$

| C _i [mg/l] | C _e [mg/l] | C _i -C _e [mg/l] | v/m | X/m | 1/Ce | 1/x/m | Ln Ce | Ln(X/m) |
|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|-----|--------|-------|----------|--------|---------|
| 20 | 0.62 | 19.38 | 0.4 | 7.752 | 1.612 | 0.128 | -0.478 | 2.047 |
| 30 | 3.01 | 26.99 | 0.4 | 10.79 | 0.33 | 0.092 | 1.101 | 2.379 |
| 40 | 4.01 | 35.99 | 0.4 | 14.39 | 0.24 | 0.075 | 1.388 | 2.67 |
| 60 | 5.95 | 54.05 | 0.4 | 21.02 | 0.16 | 0.054 | 1.783 | 3.045 |
| 70 | 6.96 | 63.64 | 0.4 | 25.45 | 0.157 | 0.044 | 1.850 | 3.236 |
| 80 | 6.84 | 73.16 | 0.4 | 29.26 | 0.146 | 0.0383 | 1.922 | 3.37 |
| 90 | 6.01 | 83.99 | 0.4 | 33.59 | 0.166 | 0.032 | 1.79 | 3.514 |
| 100 | 7.341 | 92.65 | 0.4 | 37.06 | 0.136 | 0.0269 | 1.993 | 3.612 |
| 150 | 6.504 | 143.496 | 0.4 | 57.39 | 0.153 | 0.0117 | 1.887 | 4.05 |
| 200 | 7.522 | 192.47 | 0.4 | 76.98 | 0.132 | 0.0129 | 2.017 | 4.343 |
| 250 | 7.55 | 242.44 | 0.4 | 96.97 | 0.132 | 0.0103 | 2.022 | 4.574 |
| 300 | 7.44 | 292.56 | 0.4 | 117.02 | 0.134 | 0.000845 | 2 | 4.762 |

Le colorant bleu sur $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$

| C_i [mg/l] | C_e [mg/l] | C_i-C_e [mg/l] | v/m | X/m | $1/C_e$ | $1/x/m$ | $\text{Ln } C_e$ | $\text{Ln } X/m$ |
|--------------|--------------|------------------|-------|--------|---------|---------|------------------|------------------|
| 20 | 1.5 | 18 | 0.285 | 5.13 | 0.66 | 0.194 | 0.405 | 1.635 |
| 30 | 2.40 | 27.6 | 0.285 | 7.866 | 0.4166 | 0.127 | 0.875 | 2.062 |
| 40 | 2.8 | 37.2 | 0.285 | 10.602 | 0.357 | 0.0943 | 1.029 | 2.361 |
| 60 | 4.10 | 58.9 | 0.285 | 15.931 | 0.243 | 0.627 | 1.41 | 2.768 |
| 70 | 5.02 | 64.98 | 0.285 | 18.51 | 0.199 | 0.0539 | 1.613 | 2.918 |
| 80 | 6.02 | 73.98 | 0.285 | 21.084 | 0.166 | 0.047 | 1.795 | 3.048 |
| 90 | 6.20 | 83.8 | 0.852 | 23.883 | 0.161 | 0.0418 | 1.824 | 3.173 |
| 100 | 7.30 | 92.7 | 0.285 | 26.419 | 0.136 | 0.0378 | 1.987 | 3.274 |
| 150 | 7.60 | 142.4 | 0.285 | 40.58 | 0.131 | 0.0246 | 2.028 | 3.703 |
| 200 | 8.50 | 191.5 | 0.285 | 45.57 | 0.117 | 0.0219 | 2.140 | 3.819 |
| 250 | 8.40 | 241.6 | 0.285 | 68.85 | 0.119 | 0.0145 | 2.128 | 4.232 |
| 300 | 8 | 292 | 0.285 | 83.22 | 0.125 | 0.0120 | 2.079 | 4.42 |

Le colorant orange sur $[\text{Mg-Al-CO}_3]_{1\text{an}}$

| C_i [mg/l] | C_e [mg/l] | C_i-C_e [mg/l] | v/m | X/m | $1/C_e$ | $1/x/m$ | $\text{Ln } C_e$ | $\text{Ln } X/m$ |
|--------------|--------------|------------------|-------|--------|---------|---------|------------------|------------------|
| 20 | 1 | 19 | 0.285 | 5.30 | 1 | 0.592 | 0 | 1.689 |
| 30 | 2.50 | 27.5 | 0.285 | 7.73 | 0.4 | 0.485 | 0.916 | 2.0589 |
| 40 | 2.80 | 37.2 | 0.285 | 10.50 | 0.35 | 0.094 | 1.029 | 2.361 |
| 60 | 5.01 | 54.99 | 0.285 | 15.67 | 0.199 | 0.063 | 1.611 | 2.751 |
| 70 | 6.50 | 36.50 | 0.285 | 18.054 | 0.153 | 0.0552 | 1.874 | 2.895 |
| 80 | 6.65 | 73.25 | 0.285 | 20.90 | 0.150 | 0.0478 | 1.894 | 3.039 |
| 90 | 7.40 | 82.6 | 0.852 | 23.54 | 0.135 | 0.042 | 2 | 3.158 |
| 100 | 7.50 | 92.5 | 0.285 | 26.36 | 0.133 | 0.0379 | 2.014 | 3.271 |
| 150 | 7.77 | 142.23 | 0.285 | 40.535 | 0.128 | 0.024 | 2.050 | 3.702 |
| 200 | 8.67 | 191.33 | 0.285 | 54.52 | 0.115 | 0.0183 | 2.159 | 3.998 |
| 250 | 8.704 | 241.29 | 0.285 | 68.76 | 0.114 | 0.0145 | 2.163 | 4.230 |
| 300 | 8.20 | 291.8 | 0.285 | 83.16 | 0.121 | 0.0120 | 2.10 | 4.420 |