

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



MEMOIRE

Présenté par :

M^{elle} Allouche Nour El Houda

M^{elle} Mancer Nesrine

En Vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité: Chimie Inorganique

THEME

*Contribution à l'élimination d'un colorant
anionique par un matériau synthétisé de type
HDL*

Soutenu le 04/07/2021 devant le jury composé de :

- Mr A. Guendouzi Président Maitre de conférences -A- à l' université de Saida
- Mr M. Boudinar Examineur Maitre de conférences – B – à l' université de Saida
- Mr B.Medjahed Rapporteur Maitre de conférences-A- à l'université de Saida

Année Universitaire 2020 /2021

Dédicace

À mon très cher papa, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous, vous avez cru en moi, vous m'avez donné toutes les conditions possibles pour réussir, ta fierté est la meilleure des récompenses, tu es le pilier de ma vie.

J'implore dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur.

À ma très chère maman, aucun mot ne peut exprimer l'amour que j'ai pour toi, je voulais te dire merci d'avoir été et d'être, merci d'avoir tout fait pour me garder dans le droit chemin, tes conseils permanents m'ont appris beaucoup de choses toutes ces années, tu as été toujours là pour me guider dans la bonne direction, ta prière et la bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études, même si je le montre pas souvent, je serai perdu sans toi.

Puisse Dieu, tout puissant vous comble de santé, de bonheur et une longue vie.

À Mes très chers frères : Mohamed, Wael

À Notre enseignant Mr Baghdad Medjahed

À tous mes amis surtout : I.Djamila, A.Ikram, M.Nesrine, Hanen.

À tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

Allouche Nour El Houda

Dédicace

Je tiens à remercier premièrement et avant tout Dieu le tout puissant de m'avoir donné le privilège et la chance d'étudier et qui nous a permis d'arriver un jour à la réalisation de ce travail.

Je dédie ce modeste travail à ma chère mère qui m'a encouragée à aller de l'avant, je la remercie pour tout le soutien et l'amour qu'elle m'a apporté depuis mon enfance ;

A mon très cher père qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études.

A Mes chères sœurs : Ikram, Ranim et mon frère Rachid.

A mon grand-père que dieu nous protège inchalah, sans oublier toute la famille Mancer.

A mes amis (es) : Kadighou, Imene, Chafika et Halima.

Et je remercie infiniment mon binôme : Allouche Nour El Houda pour son aide et ces efforts le long de notre travail.

A tous qui ont contribué de puis ou du loin à l'élaboration de ce travail.

Mancer Nesrine

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida au département de chimie de l'université.

Tout d'abord nous remercions Dieu tout Puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le privilège d'étudier et de suivre le chemin de la science.

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent à Monsieur le président **Gendouzi Abdelkrim** et Monsieur **Boudinar Mohamed** d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.*

*Nous tenons à remercier Professeur **Kaid M'hamed**, M^{elle} **Ikhoul Djamil** et M^{elle} **Ziani Hanane** pour leur importante aide et courage
Nous tenons à remercier notre rapporteur
Dr. Baghdad Medjahed pour son suivi et ses conseils judicieux qui nous ont amené à réaliser ce travail.*

Nous tenons également à remercier tous les enseignants du département de chimie de l'université du « Dr Moulay Tahar » et plus particulièrement l'équipe de formation spécialité chimie inorganique

Nous voudrions aussi remercier nos familles, pour le soutien et l'aide inconditionnel qu'elles nous ont apporté chaque jour.

Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction Générale	01
<i>Chapitre I : Aperçu théorique sur les HDLs</i>	2
I. Introduction	3
I.2 Généralités sur HDL	3
2. a Les argiles cationique	3
2. b Les argiles anionique	3
I.2.1 Historique	4
I.2.2 Description structurel	4
I.2.3 Synthèse des composes	5
I.2.3-1 Coprecipitation direct	5
I.2.3-2 Echange anionique	6
I.2.3-3 Reconstruction	6
I.2.4 Applications des HDL	7
Références	8
	9
<i>Chapitre II : Notions théoriques sur les colorants</i>	10
II.1 Généralités	11
II.2 Définitions	11
II.3 Nature des colorants	12
II.4 Classification des colorants	13
II.4.1 Classification chimique	13
II.4.1.a les colorants anthraquinoniques	13
II.4.1.b les colorants indigoïdes	14
II.4.1.c les colorants xanthines	14
II.4.1.d les phtalocyanines	14
II.4.1.e les colorants nitrés et nitrosés	15
II.4.2 Classification tinctoriale	15
II.4.2.a les colorants acides ou anionique	15
II.4.2.b les colorants basique ou cationique	16
II.4.2.c les colorants de cuve	16
II.4.2.d les colorants directs	17
II.4.2.e les colorants à mordants	17
II.4.2.f les colorants réactifs	17
II.4.2.g les colorants ou azoïques insolubles	17
II.4.2.h les colorants dispersés	18
II.5 Elimination des colorants	19
II.6 Application des colorants	19
II.7 Toxicités des colorants	20
Références	21
	22

Chapitre III : Etude bibliographique sur l'adsorption	23
III.1 Introduction	24
III.2 Historique	25
III.3 Définitions	25
III.4 Types d'adsorption	25
III.4.1 Adsorption chimique	25
III.4.2 Adsorption physique	25
III.5 Mécanisme d'adsorption	26
III.6 Les facteurs influençant le paramètre d'adsorption	27
III.7 Classification des isothermes d'adsorption	28
III.8 Modélisation des isothermes d'adsorption	29
III.9 Utilisation de l'adsorption	30
Références	31
Parties expérimentale	32
Introduction	33
I. appareil et réactifs utilisés	33
I.1 Appareil et instruments utilisés	33
I.2 Réactifs utilisés	33
I.3 Synthèses des HDLs	34
I.4 Caractérisations	34
I.4.1 Spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourrière	34
I.4.2 Caractérisations par diffraction des rayons X (DRX)	34
I.5 Méthodes de dosage	35
I.5.1 Principe	35
I.5.2 Colorants utilisés	35
II.1.1 Déterminations de la longueur d'onde maximal	36
II.1.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage	36
II.2 Réalisation de l'adsorption	36
III.1 Etudes cinétiques	37
III.2 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant	37
III.3 Etude de l'effet de la masse d'HDL	37
III.4 Etude de l'effet de la température	38
Partie résultats et discussions	39
Introduction	40
I. Caractérisations	40
I.1 Caractérisations par spectroscopie infra rouge	40
I.2 Caractérisations par diffraction des rayons X	41
II Etude expérimentale d'adsorption du colorants indigo carmine sur HDL	42

II.1 Déterminations de la longueur d'onde maximal	42
II.2 Courbe d'étalonnage	42
II.3 Etude cinétique	43
II.3.1 Effet du temps d'agitation	43
II.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	44
II.3.2. A Modèle du pseudo _ premier ordre	44
II.3.2 B Modèle du pseudo _ second ordre	45
II.4 Effet de concentration initiale du colorant	47
II.4.1 Isothermes d'adsorption	47
II.4.2 Modélisation d'isotherme d'adsorption	48
II.4.2.A Modèle de Langmuir	48
II.4.2.B Modèle de Freundlich	49
II.5 Effet de la masse du HDL	50
II.6 Etude thermodynamique	51
II.6.1 Effet de la température	51
II.6.2 Calculs des fonctions thermodynamique	52
Références	54
Conclusion générale	55

Abréviations

A : absorbance ou densité optique

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

IC : Indigo Carmine

HDL : hydroxydes doubles lamellaires

K₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

K₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹)

m : masse de l'adsorbant

pH_i : pH initial de la phase aqueuse.

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

q_e : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse

R : Rendement d'adsorption.

R² : Coefficient de corrélation

V : volume de la solution

λ : la longueur d'onde

DRX : Diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à Transformée de Fourier

Liste des tableaux

N	Titre	Page
1	Principaux groupements chromophores et auxochromes	11
2	Classification des colorants (chimique et tinctoriale)	13
3	Classification standard des colorants	18
4	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	26
5	Récapitulatif des réactifs utilisés	33
6	Propriétés physico-chimiques de l'indigo carmine	36
7	Paramètres de maille de la phase Ni-Al-CO ₃	41
8	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation	43
9	Résultats de la cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant	44
10	Evolution de la quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant avec le temps	46
11	Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'Indigo Carmine	46
12	Cinétique d'adsorption du colorant à différentes concentrations initiales	47
13	Evolution de quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant IC	48
14	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse du HDL	50
15	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température	51
16	Evolution de LnK en fonction de la 1/T	52
17	Valeurs des fonctions thermodynamiques	53

Liste des figures

N	Titre	Page
1	Présentation générale des hydroxydes doubles lamellaires	5
2	Méthodes usuelles de synthèse des HDL	6
3	Domaines d'application des HDLs	7
4	Structure de la molécule anthraquinone	13
5	Structure de l'indigo	14
6	Structure d'un colorant xanthine	14
7	Structure de phtalocyanine	15
8	Exemple d'un colorant nitré	15
9	Formule développée du bleu de Capri	16
10	Structure des colorants de cuve	16
11	Structure des colorants à mordants	17
12	Structure générale des colorants azoïque	18
13	Schéma représentatif du phénomène d'adsorption	24
14	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	27
15	Représentation des différentes isothermes d'adsorption	28
16	Structure chimique de l'indigo carmine	35
17	Spectre IRTF de la phase Ni-Al-CO ₃	40
18	Diffractogramme RX de la phase Ni-Al-CO ₃	41
19	Détermination de λ_{max} du colorant l'indigo carmine	42
20	Courbe d'étalonnage de l'Indigo Carmine	42
21	Evolution du rendement d'adsorption en fonction temps d'agitation	43
22	Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant IC sur HDL synthétisé	45
23	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant IC sur HDL	46
24	Isotherme d'adsorption du l'IC par HDL	48
25	Ajustement à la loi de Langmuir	49
26	Ajustement à la loi de Freundlich	49
27	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la masse du HDL	50
28	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température	51
29	Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$	53

Introduction générale

Les rejets de l'industrie constituent d'énormes nuisances pour l'environnement et la santé humaine. Parmi les polluants, on peut citer les différents colorants utilisés souvent en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui entraîne une source de dégradation de l'environnement.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Parmi les matériaux lamellaires, utilisés comme adsorbants, ce sont les hydroxydes doubles lamellaires notés HDL, qui ont fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, en raison de leurs propriétés importantes.

Dans ce contexte, cette étude a été menée dans le but synthétiser un hydroxyde double lamellaire ceci pour l'élimination d'un colorant anionique « Indigo Carmine » par adsorption.

Ce travail est structuré en trois parties :

La première partie est une synthèse bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires, les colorants ainsi que sur l'adsorption.

La deuxième partie présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les appareils utilisés dans ce travail.

La troisième partie du travail concerne la présentation des différents résultats obtenus et interprétations.

L'étude est finalisée par une conclusion générale où les principaux résultats obtenus sont mis en évidence.

Chapitre I
Aperçu théorique sur les hydroxydes doubles
lamellaires

I.1 Introduction:

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

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

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

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

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

2. a : Les argiles cationiques : sont des minéraux très abondants dans la nature, ils sont constituées de combinaisons de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulés par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédrique et tétraédriques).

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

I.2.1 Historique :

La découverte des HDL date du milieu de XIXe siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [4].

Les premier travaux de synthèse on été initiés en 1930 par Treadwell et Bernasconi, ont remarqués que la précipitation de Mg^{2+} en présence de $Al(OH)_3$ s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipités $Mg(OH)_2$. Ainsi ils ont interprétés ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption mais non pas réalisé le lien avec le minérale correspondant (hydrotalcite) [5].

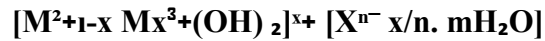
Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métallique **M(II)** et **M(III)** [6,7]. La structure a été décrite comme des couches successives des hydroxydes de magnésium et d'hydroxyde d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différentes groupes de chercheurs [8,9].

I.2.2 Description structurale :

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

La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contrebalancée par l'intercalation des espèces anioniques et molécules d'eau (la figure 1).

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



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

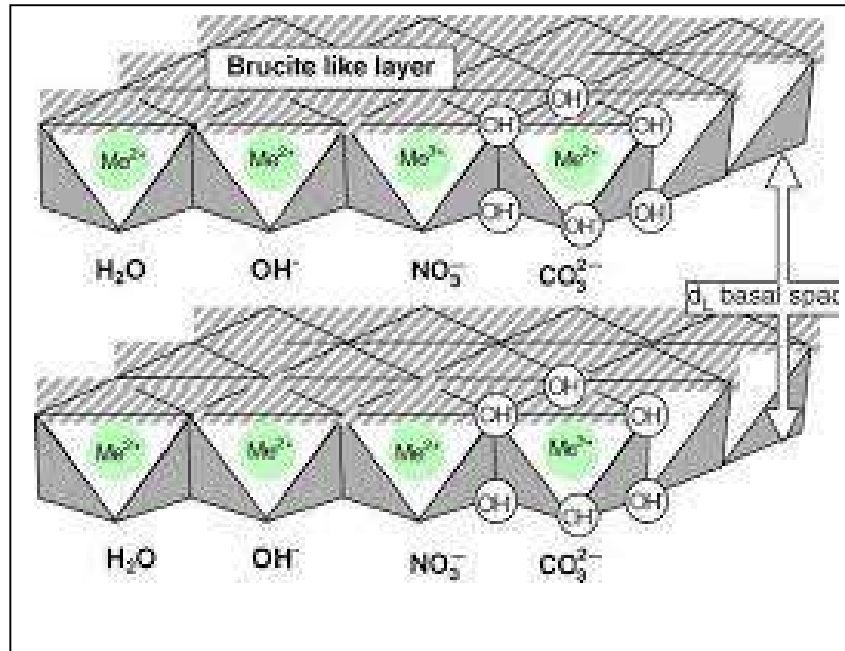


Figure 1: Présentation générale des hydroxydes doubles lamellaires.

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

Les différentes méthodes, principalement utilisées dans la synthèse des HDL sont: la coprécipitation, l'échange anionique et la reconstruction, mais la coprécipitation reste la méthode la plus utilisée [10].

I.2.3-1 Coprécipitation directe :

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels apportés en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH une valeur constante; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [11].

La précipitation se réalise sous atmosphère exempte de CO_2 , afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certaines

phases HDL ne peuvent être obtenues par coprécipitation ; cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. [12] La préparation se réalise alors par d'autres voies, comme la réaction d'échange anionique.

I.2.3-2 Echange anionique :

Dans ce cas on utilise la propriété d'un HDL : la réaction d'échange. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans la série: $\text{NO}_3^- \gg \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-}$ [13].

I.2.3-3 Reconstruction:

Les HDL ont la propriété de pouvoir «se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes .Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion lors de son contact avec une solution contenant cet autre anion. On parle alors, de façon abusive, de l'effet mémoire des HDLs. Une fois, les oxydes mixtes obtenus par calcination des HDL, sont remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , ils se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL. Cependant, il faut trouver les bonnes conditions de calcination [14].

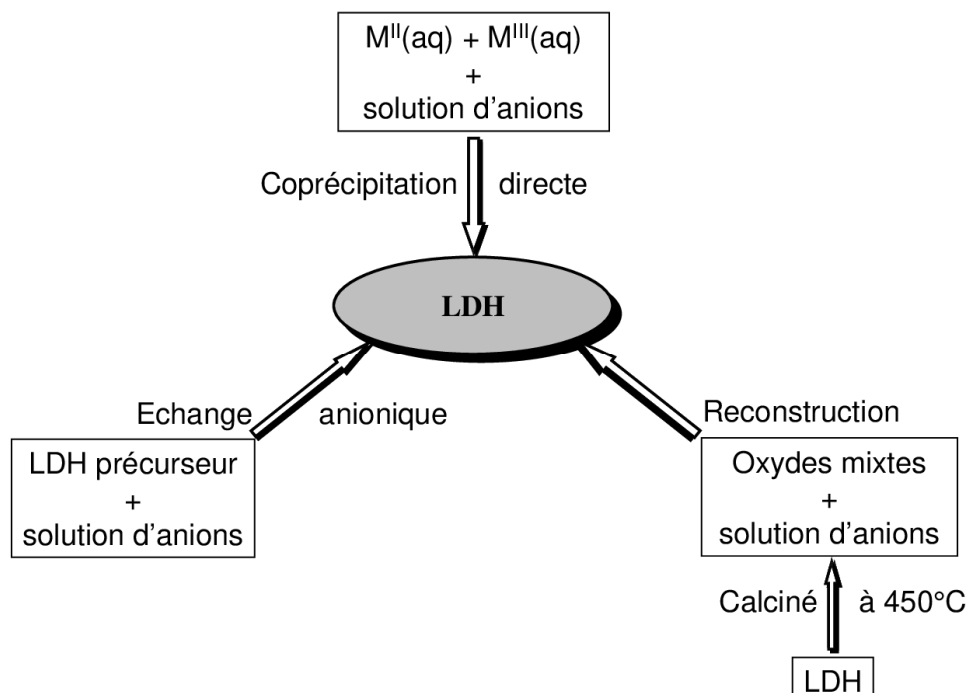


Figure 2 : Méthodes usuelles de synthèse des HDL.

I.2.4 Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) :

Les domaines d'application des phases HDL sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire : leur important potentiel d'échange anionique ou bien leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique, catalyse hétérogène et catalyse homogène supportée (catalyse basique, catalyse biomimétique), technique d'échange et de séparation, conception de membranes sélectives pour filtration et perméation, piégeage de polluants, synthèse de matériaux hybrides organiques- inorganiques.

Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant tout aussi bien de l'industrie que du domaine médical [15]. La Figure 3 schématise ces diverses applications.

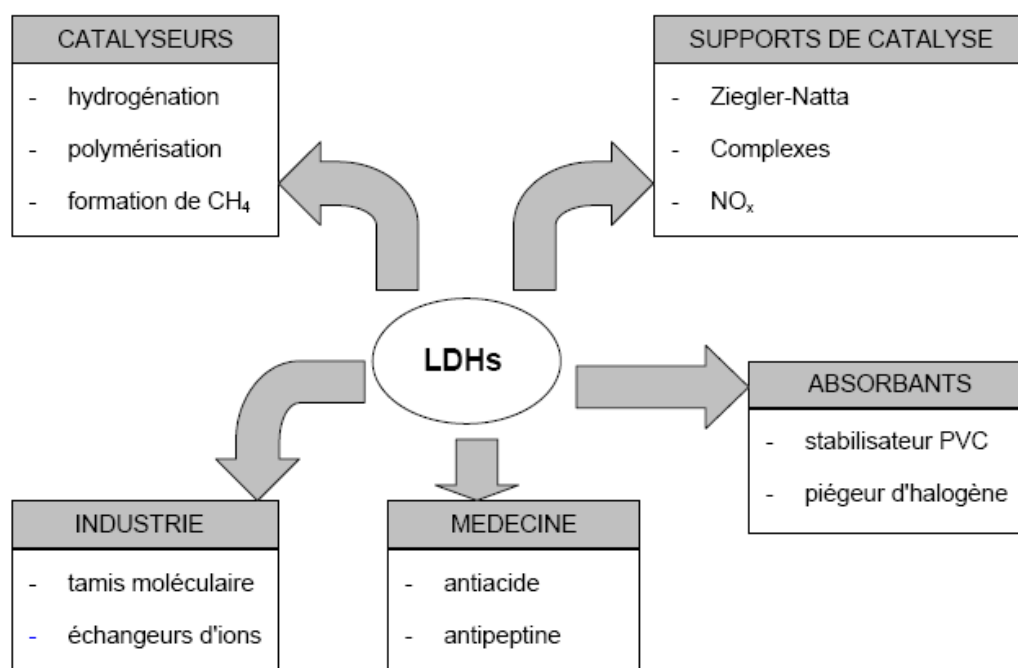


Figure 3 : Domaines d'application des HDLs [16]

Références :

- [1]. C. Vaysse, Caractérisation structurale d'hydrotalcite doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques Université Bordeaux I, (2001).
- [2]. Brain GREGOIRE, Relation composition- structure des Hydroxydes Doubles lamellaires Effet de la charge de feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, Thèse de doctorant Université de Lorraine (1994).
- [3]. M. Lakraimi, A .Barrouge, Removal of Remazol Blue 19 from wastewater by Zinc-Aluminium- Chloride-layered double hydroxydes original article (2000) 1007.
- [4]. Brian Gregoise, mémoire Doctorat Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effet de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. 2012. P24.
- [5]. Daneshvar N., Salari D. and khataee A.R., J.Photochem. Photobiol A : Chemistry, 157 (2003) 111- 116.
- [6]. G.S.Gupta, G.Prasad and V.N. Singh, J. Environ. Sci. Health, 123(1988), 205.
- [7]. Freitknecht, W. and M. Gerber, Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Uber Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd. Helvetica Chimica Acta, 1990. 25(1) : p. 131-137.
- [8]. Allmann, agnesium alumunium carbonate hydroxide tetrahydrate : A discussion American Mineralogist, 1968. 53 : p.1057-1059.
- [9]. Ross, G.J and H.Kodama, properties of a synthetic magnesium-aluminium carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminium double hydroxide, manasseite and hydrotalcite American Mineralogist, 1967. 52 : p. 1036- 1047.
- [10]. Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuan, H. He; State Chemistry 179 (2006) 708-715.
- [11]. Yongium FENG, Formation and properties of second-stage Layerd Double Hydroxyde Matériaux, Thèse de Doctorant Université Blaise Pascal (2006).
- [12]. M. Kaneyoshi, W. Jones, Formation Mg-Al layered double hydroxydes intercalated with nitrilotriacetate anions, Journal of Materials Chemistry, 9(1999) 805-811.
- [13]. A. Mendiboure, R. Schollhom, Formation and anion exchange reaction of layered transition metal hydroxydes $[\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x](\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2}(\text{H}_2\text{O})_x$ (M=Fe, Co), Revue de chimie. Minérale, 23(1986) 819-827.
- [14]. E. L. Crepaldi, J. B. Valim; Quimica. Nova 21 (1998) 300-311.

[15]. F. BoukraaDjellalSaiah., Thèse Doctorat en Sciences, « traitement des eaux de rejet par sorption de colorant organique sur des argiles anionique type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeuxhiérachisés » ; USTO ; 22, 23,24(2010).

[16]. A. Vaccari, Catal.Today,41(1998) 53-71.

Chapitre II
Notions théoriques sur les colorants

II.1 Généralités :

Aujourd'hui, les colorants utilisés pour teindre les textiles sont à peu près des produits chimiques provenant de la synthèse industrielle du goudron et du pétrole.

Depuis le début de l'humanité, les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries les produits alimentaires cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle.

Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés, ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

II.2 Définition :

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

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

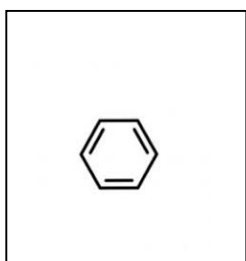
Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée les par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Le tableau 1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. (Perrin, Pierre, 1999) [1].

Tableau 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes

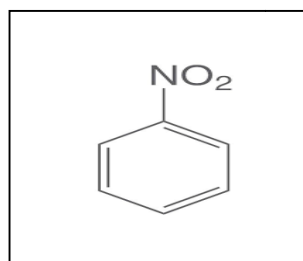
Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

II.3 Nature du colorant

La molécule colorant est un chromogènes [2]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par fixation sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupe chromophores plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. La présence du groupement NO_2 lié au noyau benzénique, lui donne une coloration jaune.



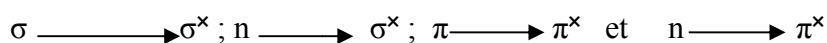
Benzène Incolore



Nitrobenzène Jaune

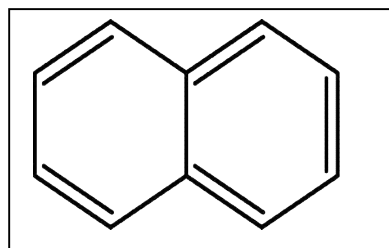
Une transition électronique s'effectue entre deux états énergétiques, le premier est dit fondamental, le second excité.

Il existe plusieurs types de transitions électroniques dans une molécule :

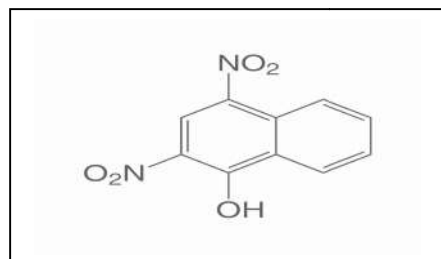


Chaque transition est caractérisée par une longueur d'onde maximale. D'autres groupements appelés auxochromes sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances dans le rôle est de déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et de rendre ainsi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

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



Naphène (incolore)



Jaune martius

II.4 Classification des colorants :

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [3].

Tableau 2 : Classification des colorants (chimique et tinctoriale)

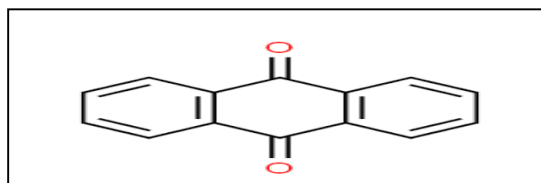
Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthène	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les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

II.4.1 Classification Chimique :

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

a. Les colorants anthraquinoniques :

D'anthraquinone sont un groupe important de colorants, le plus abondant après les colorants azoïques, qui partagent le fait de posséder un noyau d'anthraquinone dans leur structure. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [4].

**Figure 4 :** Structure de la molécule anthraquinone

a- Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes sont surtout célèbres parce que ce sont les colorants des jeans. Ils sont obtenus grâce au procédé de cuve. Ils tirent leur appellation de l'indigo provoquent d'importants effets hypochromes.

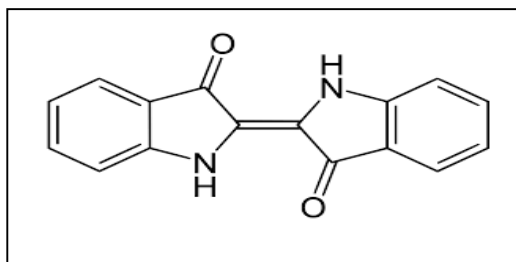


Figure 5 : Structure de l'indigo

b- Les colorants xanthines :

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [5-6].

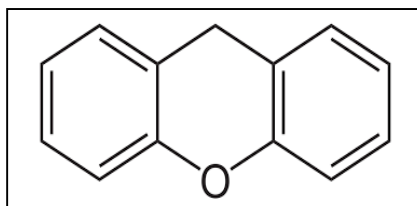


Figure 6 : Structure d'un colorant xanthine

c- Les phtalocyanines :

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

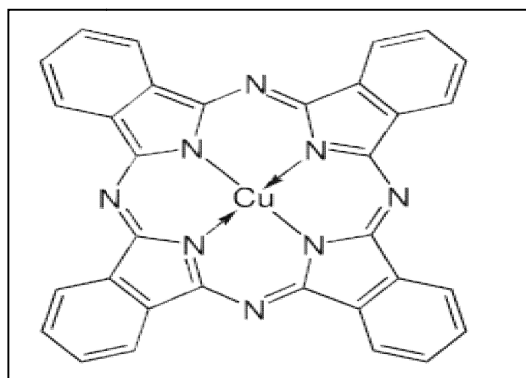


Figure 7 : Structure de phtalocyanine

d- Les colorants nitrés et nitrosés :

Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

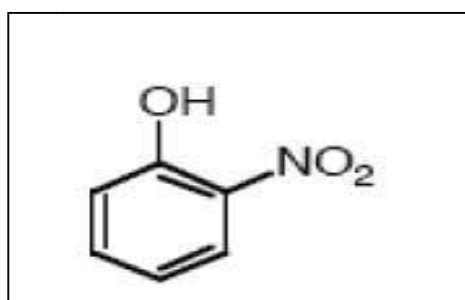


Figure 8 : Exemple d'un colorant nitré.

II.4.2 Classification tinctoriale :

On distingue différentes catégories tinctoriale définies par les auxochromes :

a- Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité

colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [7].

La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sien du solvant.

b- Les colorants basiques ou cationiques :

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres, en passant de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [8].

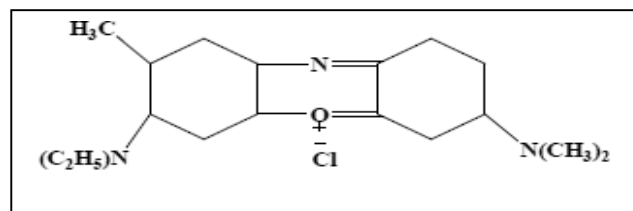


Figure 9 : Formule développée du bleu de Capri

c- Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Ils sont réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils sont utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles.

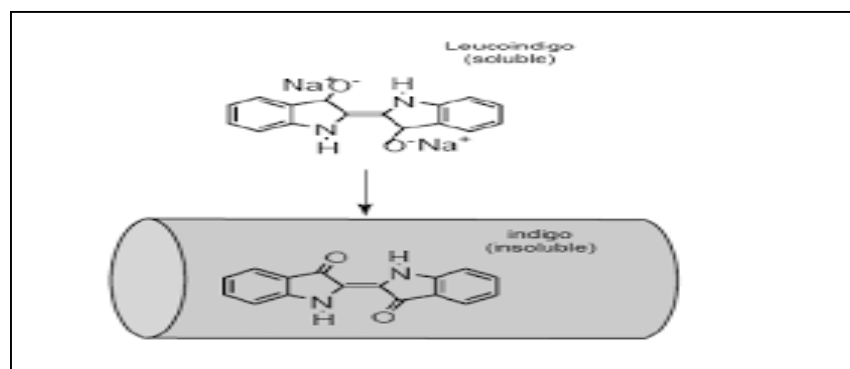


Figure 10 : Structure des colorants de cuve

d- Les colorants directs :

Ce sont pour la plus grande part, des colorants azoïques ; quelques-uns seulement font partie des colorants du thiazole, des oxazines et des colorants triphénylméthaniques. Les colorants substantifs sont des colorants solubles dans l'eau qui montent sans mordantage sur les fibres cellulosiques, telles que coton, lin, rayonne et fibranne, à l'exception de la soie à l'acétate et la fibranne à l'acétate ; ils trouvent là un large emploi.

Tous les colorants directs sont solubles dans l'eau et contiennent un ou plusieurs groupes sulfoniques acides comme solubilisant. Les groupes sulfoniques sont parfois remplacés par des groupes carboxyliques, qui n'ont que rarement pour but de solubiliser le colorant ; réunis à d'autres, ils rendent le colorant à même de former des complexes avec des sels métalliques.

e- Les colorants à mordants :

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

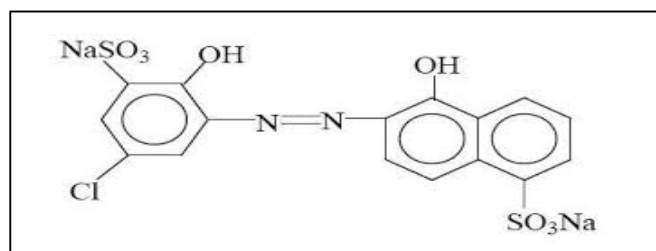


Figure 11 : Structure des colorants à mordants

f- Les colorants réactifs :

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [9].

g- Les colorants ou azoïques insolubles :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est

actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [10]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [11].

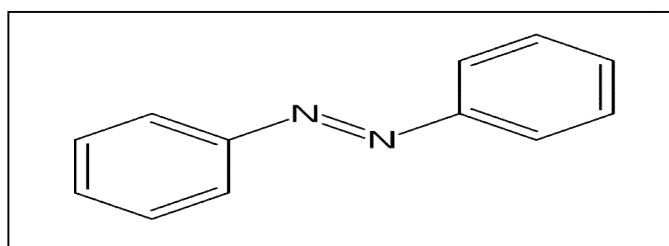


Figure 12 : Structure générale des colorants azoïques

h- Les colorants dispersés :

Ils sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [12].

Tableau 3 : Classification standard des colorants [13].

<p>Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants acides - Colorants directs - Colorants à mordants 	<p>Colorants acquérant une réaction chimique</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants de cuve - Colorants au soufre - Colorants azoïques
<p>Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants basiques 	<p>Classe spéciale des colorants</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants dispersés - Colorants solubles - Pigments - Colorants naturels

II.5 Elimination des colorants :

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

- **Traitement physico-chimique :** Il comprend la neutralisation la coagulation la floculation aux sels métallique et la décantation suivant le type de colorant et la proportion de colorants insolubles utilisés la couleur sera éliminée a raison de 50 à 90% l'inconvénient de ce type de traitement est production de boues assez hydrophile et non valorisables [14].
- **Traitement biologique :** Par l'action des boues activées ou la décoloration est faible, du fait que les colorants ne sont pas biodégradables.
La combinaison du traitement physico-chimique et traitement biologique permet dans la plupart des cas d'avoir un effluent décoloré à plus de 85% [15].
- **Adsorption :** Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs). Dans une certaine gamme de Ph et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent [16-17].

Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination des couleurs, du fonctionnement et du cout financier.

II.6 Application des colorants :

- Préparation des encres.
- Préparation des craies de couleur, crayons de couleur.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teintures du caoutchouc.
- Colorants pour toutes les techniques de la teinture.
- Colorants pour les vernis à l'alcool, les résines.
- Colorants des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

II.7 Toxicité des colorants :

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

- Action du vent (poussière en été).
- Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques.
- La chaîne alimentaire (végétaux, animaux).

L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers. Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité.

Références :

- [1] B. GOUARIR, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux, thèse de magister, université de Constantine, (2014).
- [2] BELKACEM B., AICHA, Y.N., C. R. Chimie. 12 (2009)762.
- [3] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 (2013) 629-641.
- [4] H.Ben Mansour, O.Boughzala,dorra Dridi, D.Barillier, L.Chekir-Ghedira et R.Mosrati, les colorans textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, (2010).
- [5] W. J Weber, B. M. Vanvliet, In : Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1, (1979).
- [6] U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Water Res. 23 (1989) 267-273.
- [7] « Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants Thèse de Doctorat », Université MUSTAPHA STAMBOULI DE Mascara 2017.
- [8] M. Madani, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), thèse de master, université de Mohamed Khaider Biskra, (2014).
- [9] H.Ben Mansour, O.Boughzala,dorra Dridi, D.Barillier, L.Chekir-Ghedira et R.Mosrati, les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, (2010).
- [10] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [11] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A : chem. 140 (2001) 87-92.
- [12] I.Bousnoubra, Etude comparative de la photodégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimique en milieux aqueux, thèse de magister, université de Mentouri Constantine, (2010).
- [13] Inrs, {Dermatoses professionnelles aux colorants}, document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre, 2004.
- [14] Momento technique de l'eau. (1989). Neuvième édition. Tome 1. Degrémont.

[15] Edelin F. (1998). L'épuration physico-chimique des eaux. Edition Cebedoc, Liège.

[16] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, Chemosphere, 2004, 55, 1, 35-43.

[17] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).

Chapitre III
Etude bibliographique sur l'adsorption

I.1 Introduction :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waals [1]. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [2] (figure13).

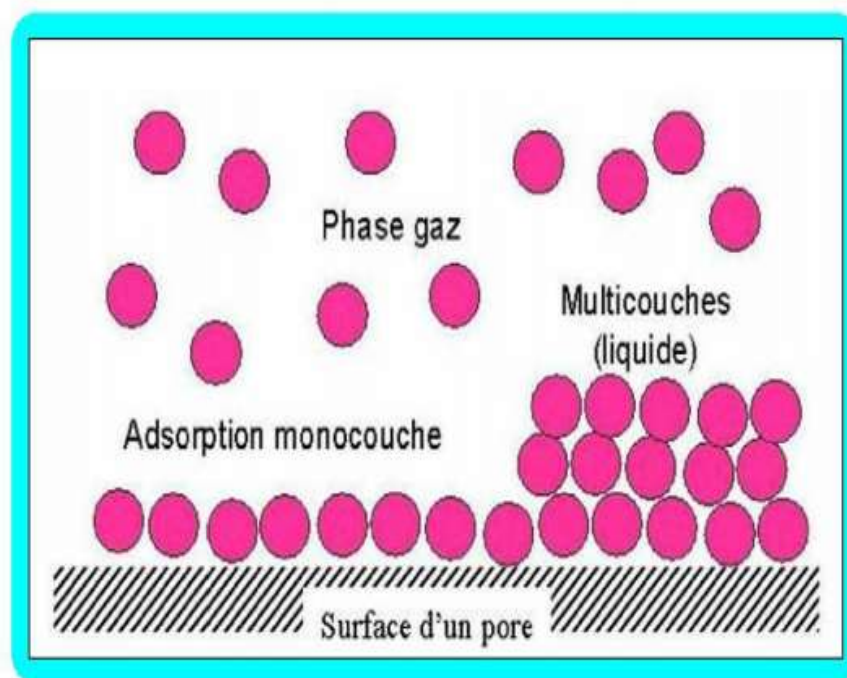


Figure 13 : Schéma représentatif du phénomène d'adsorption [3].

I.2 Historique :

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques [4].

I.3 Définition :

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation)[3].

I.4 Types d'adsorption :

I.4.1 L'adsorption chimique (ou chimie sorption)

Elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbat et l'adsorbant ; c'est -à-dire avec une transformation de la surface.

Il en résulte que dans la chimie sorption l'adhésion des molécules est beaucoup plus forte que dans l'adsorption physique. Elle mise en jeu des énergies en général supérieures à 10 Kcal/mole. Elle est favorisée en général par accroissement de la température [5].

I.4.2 L'adsorption physique (ou physisorption)

La fixation est due à des forces d'interaction physique entre l'adsorbant et l'adsorbant. Ces forces d'interactions, qui font intervenir les forces de van der Waals, ainsi que les liaisons hydrogènes sont de nature physique sans transformation de la surface. Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelque kilocalorie par mole, elle est favorisée par un abaissement de la température [6]. Le tableau suivant résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau 4 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de van der waals	Liaison chimique
Températures de processus	Relativement faible comparée a la température d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevés que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide ,indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Energie mises en jeu	faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation de monocouche

I.5 Mécanismes d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant, ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes.

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [8].

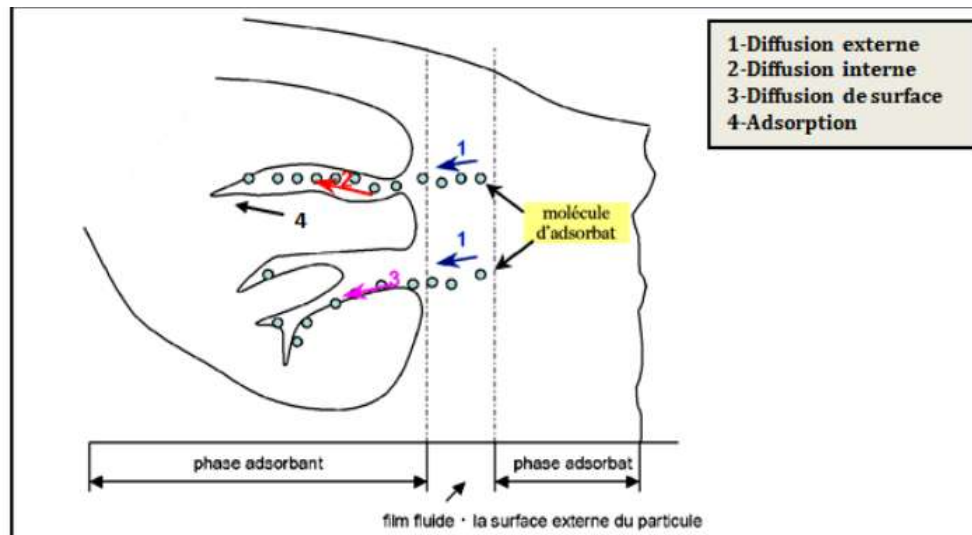


Figure14:Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain [8].

I.6 Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont, l'adsorbant, l'adsorbé, et la température l'absorbance.

❖ L'adsorbant :

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique.

❖ Dimension des pores :

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus que les dimensions des particules des gaz.

❖ Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du graphites talc, etc.)

Adsorbant polaires, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixes. Parmi ces adsorbants polaires, on cite les gels de silice.

❖ Influence de l'adsorbé :

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [9].

I.7 Classification des isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption représente les quantités adsorbées de soluté en fonction de la concentration de ce dernier en solution à une température donnée. L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes [10] :

- **Les isothermes de type S** (dit sigmoïde): Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- **Les isothermes de type L** (dite Langmuir): sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type H** (haute affinité) : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Les isothermes de type C**: sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

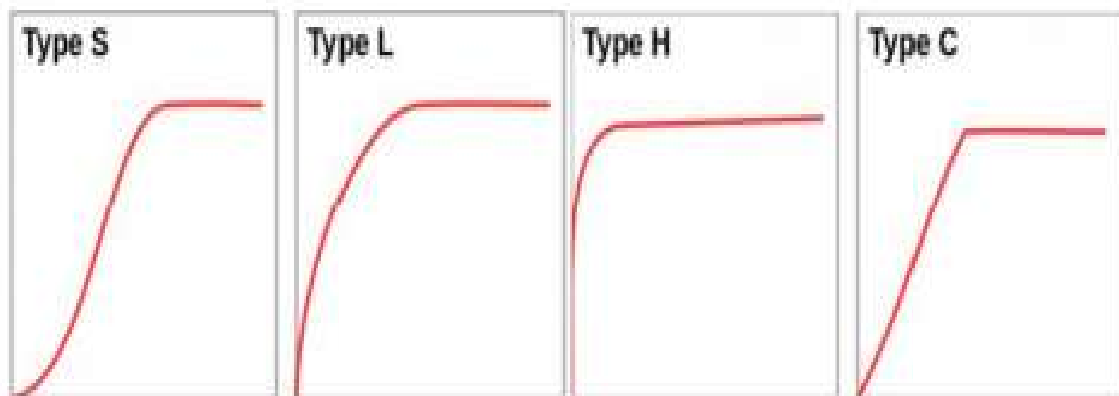


Figure 15 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption [11]

I.8 Modélisation des isothermes d'adsorption

❖ Modèle de Langmuir

Langmuir [12] propose le modèle suivant :

$$q_e = q_m \frac{b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e} \quad (1)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard donne :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (2)$$

Où: **b**: la constante de Langmuir

qm: La capacité maximale d'adsorption

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant $\frac{c_e}{q_e}$ en fonction de C_e une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m \cdot b}$, les paramètres de Langmuir sont q_m et KL ; le facteur de séparation RL est défini par la relation suivante:

$$RL = \frac{1}{1 + C_0 \cdot KL} \quad (3)$$

Où:

RL : facteur de séparation (adimensionnel).

KL : constante de Langmuir (L/mg)

❖ Modèle de Freundlich

Ce modèle est utilisé pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [12,13]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = k \cdot c_e^n \quad (4)$$

Où :

qe: Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et 1/n : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (5)$$

I.9 Utilisation de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Les séparations gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz ; la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparation liquide : Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, les fractionnements des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles, ect) [14]

Références :

- [1] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [2] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.4
- [3] Desjardins, P., & Morais, R. (1990). Sequence and gene organization of the chicken mitochondrial genome: a novel gene order in higher vertebrates. *Journal of molecular biology*, 212(4), 599-634.
- [4] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [5] D. M. Ruthven., principal of adsorption and adsorption process, New York, J.Wiley,(1984) .
- [6] T.Vermulin et M. D. LEVARL. , Adsorption and Ion Exchange, In perry's Chemical Engineers' Hand Book : Section 16.6 eme Editions, New York,Mc Graw .HI 11 ,(1984) .
- [7] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [8] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [9] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [10] C. Giles, D. Smith, J. *Colloid interf. Sci.*(1974).47,755-765.
- [11] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 15/11/2011.
- [12] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [13] Lamri N. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri- Constantine, 02/12/2010.
- [14] N.Yahia oui., 2012. Mémoire étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydrox apatite et charbon actif, université mouloud Mammeri Tizi ouzou.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

Introduction

Dans cette partie, les différents réactifs et appareils sont présentés ainsi que les différentes méthodes de caractérisation et d'analyse.

En premier lieu, on va présenter la méthode de préparation des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) et les techniques de caractérisation puis on s'intéressera à la présentation des méthodes de dosage du colorant ainsi qu'au protocole expérimental utilisé pour les expériences d'adsorption.

I. Appareils et réactifs utilisés

I.1 Appareils et instruments utilisés :

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle « Perkin Elmer » a transformé de Fourier (FTIR-8300CE)
- Agitateur magnétique a plateforme agitatrice type ARE (HeatingMagnetiquestirer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- PH-mètre type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20

I.2 Réactifs utilisés :

Dans ce travail, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Indigo carmine	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	Biochem	100
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Heam	100
Bicarbonate de sodium	Na_2CO_3	Biochem	100
Chlorure de Nickel Hexahydraté	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Biochem	100
Chlorure d'aluminium	$AlCl_3$	SiGma aldrich	98

Partie expérimentale

1.3 Synthèse des HDLs

Dans cette partie du travail, on décrit le protocole expérimental de la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs).

La phase [Ni-Al-CO₃] est obtenue par la méthode de co-précipitation en maintenant le pH constant égale à 10. La solution des sels métalliques est préparée à partir d'un mélange de proportions adéquates de NiCl₂.6 H₂O et AlCl₃ avec un rapport molaire Ni²⁺/Al³⁺ = 3 dans 100 ml d'eau distillée, la solution obtenue est notée solution (A). La solution (B) constitué d'un mélange de NaOH (1M) + Na₂CO₃ (2M) est introduite à débit constant dans la solution (A), sous forte agitation à température ambiante. La solution est rigoureusement agitée pendant 6h et la laisser par la suite au repos (sans agitation) pendant 12 heures à la température ambiante. Le surnageant est éliminé par la suite, le précipité est lavé abondamment à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH du surnageant sera proche de celui de l'eau distillée [1-3].

1.4 Caractérisation :

1.4.1 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

Les analyses des échantillons par spectroscopie infrarouge ont été effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre de type SHIMADZU FTIR 8400 au sein de Laboratoire physico chimique d'université de Saida.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau module est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

1.4.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre du type "Expert Prof Panalytical, type MPD et système vertical θ - θ ". Il est doté d'un tube à anticathode en Cu, un

Partie expérimentale

PDS pass (programme divergence Slit, programme antiscatèr Slit) et une plateforme Spiner à l'université Oran1.

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné.

1.5 Méthode de dosage

1.5.1 Principe

La concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible qui est une technique d'analyse très utilisée pour le dosage des substances qui absorbent dans le domaine de l'Ultra_Violet et le visible comme les colorants. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution aqueuse de colorant, qui est proportionnelle à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon L C \quad (6)$$

Avec :

ϵ : Coefficient d'extinction

L : trajet optique

C : Concentration de la solution

1.5.2 Colorant utilisé

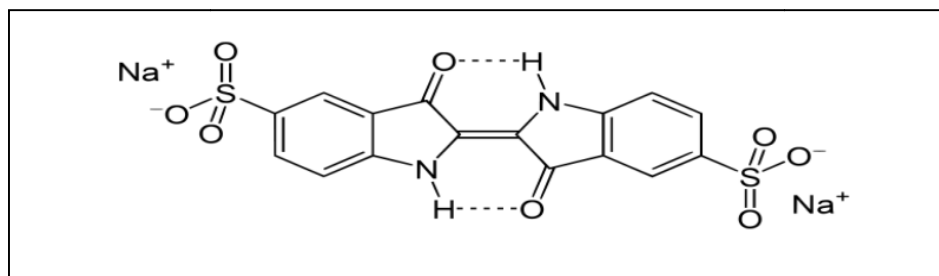


Figure 16 : Structure chimique de l'indigo carmine

Tableau 6 : Propriétés physico-chimiques de l'indigo carmine

Nom de colorant	Indigo carmine
Formule brute	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Appellation chimique	5,5'-indigosulfonate de di sodium
Masse molaire	466,35 g/mol
Solubilité	10 g/l dans l'eau à 25°C ; très soluble dans l'éthanol
Longueur d'onde maximale, λ max	610 nm

IV.1.1 Détermination de la longueur d'onde maximale :

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé la valeur de la longueur d'onde (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale. Une concentration de 40 mg/L (préparée par dilution à partir d'une solution mère du colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du colorant.

IV.1.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage afin de vérifier la loi de Beer-Lambert. Les mesures des absorbances ont été effectuées pour chaque solution aqueuse en colorant de concentration connue.

IV.2 Réalisation de l'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 10 mL de la solution aqueuse du colorant est une masse bien déterminée de la phase solide, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 5 min à une vitesse de 3000 tr/min. Le pH initial des solutions (pHi) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant est déterminée par le calcul du rendement d'adsorption R.

Partie expérimentale

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (7)$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'HDL (adsorbant) et donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (8)$$

Où

q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1})

C_0 et C_t : sont respectivement des concentrations initiale et instantanée (mg/l)

V : le volume de la solution aqueuse (L)

m : la masse de l'adsorbant (g)

V.2 Etude cinétique

L'étude de l'effet du temps d'agitation, des phases adsorbant/adsorbat sur le rendement d'adsorption du colorant IC, a été menée. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$$C_0 = 400 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} ; m/v = 2 \text{ g/l} ; \text{phi} = 6.35 , V_a = 600 \text{ t/min}$$

Les résultats trouvés ont été utilisés par la suite pour déduire le modèle de la cinétique d'adsorption pseudo- premier ou second ordre.

V.3 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant IC sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le domaine allant de 40 à 500 mg/L ceci en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes qui sont les suivantes :

$$T = 293 \text{ K} ; m/v = 2 \text{ g/l} ; \text{phi} = 6.35 , V_a = 600 \text{ t/min}, t_e = 5 \text{ min}$$

Les résultats trouvés, suite à cette étude, ont été utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption et vérifier la validité des modèles de Langmuir et Freundlich.

V.4 Etude de l'effet de la masse d'HDL

L'étude de l'effet de la variation de la quantité du HDL synthétisé sur le rendement d'adsorption a été menée dans un domaine allant de 5 à 40 mg pour un volume de phase aqueuse constant égal à 10ml. Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes qui sont les suivants :

$$C_0 = 400 \text{ mg/L}, V = 10 \text{ ml} , t_e = 5 \text{ min} , \text{pHi} = 6.35$$

Partie expérimentale

V.5 Etude de l'effet de la température

L'étude de l'effet de la variation de la température de la phase aqueuse sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le but de mener une étude thermodynamique. Le domaine de variation est 20°C jusqu'à 60°C.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$$C_0 = 400 \text{ mg/l} ; m = 20 \text{ mg (pour } V = 10 \text{ ml) et } t_e = 5 \text{ min}$$

Partie
Résultats et discussions

Résultats et discussions

Introduction

Dans cette partie, les résultats de la caractérisation de l'échantillon Synthétisé HDI ainsi que ceux des expériences d'adsorption du colorant, dans les différentes conditions opératoires, sont présentés et discutés.

I Caractérisation

I.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La phase HDL Ni-Al-CO₃ a été analysée par un spectrophotomètre à transformée, le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹ après pastillage avec le KBr. Le spectre Infra rouge de l'échantillon synthétisé est présenté dans la figure ci-dessous

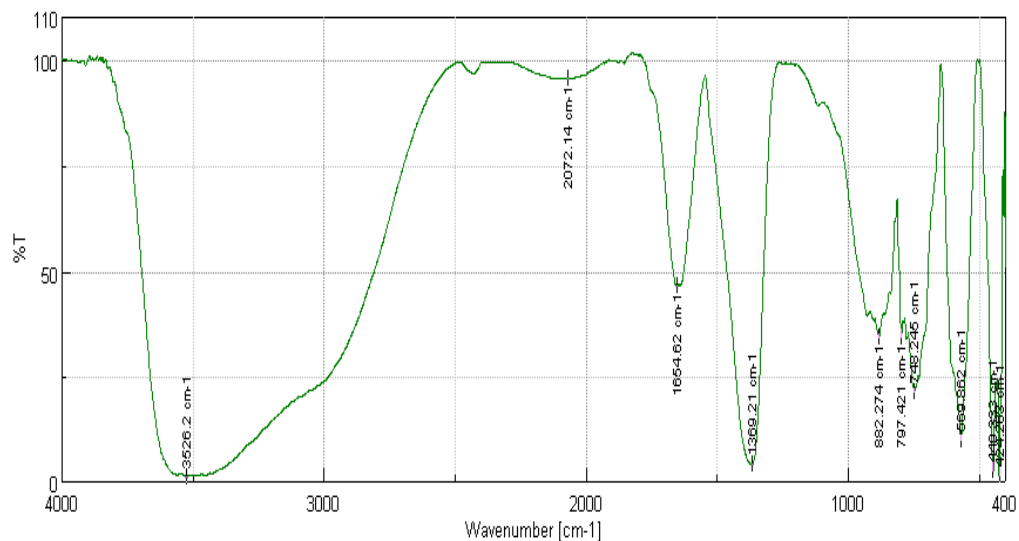


Figure 17 : Spectre IRTF de la phase Ni-Al-CO₃

On distingue les bandes et les pics caractéristiques suivantes :

- Une large et intense bande vers 3500 cm⁻¹ associée à la vibration de valence des groupements hydroxyles libre ou à celle des molécules d'eau interlamellaire liées aux groupements hydroxyles par des liaisons hydrogènes [4].
- Une bande au voisinage de 1600 cm⁻¹ attribuée à la déformation des molécules d'eau inter-lamellaire [5].
- Au voisinage de 1300 cm⁻¹, une bande de vibration apparaît, elle est due au mode de vibration asymétrique des anions carbonatés des couches intercalaires [6].
- Pour les valeurs inférieures à 800 cm⁻¹, on observe une série de bandes de vibrations qui peut être associée aux vibrations de valence entre le métal et les atomes d'oxygène (M-O) ainsi que les vibrations de déformations des liaisons (O-M-O) [5-7].

Résultats et discussions

I.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme RX de la phase Ni-Al-CO₃ (Figure 18) a été enregistré à l'aide d'un appareil de type Siemens D-5000. La plage de diffraction angulaire 2θ était comprise entre 5 et 70°. Les données ont été recueillies avec un pas angulaire de 0,05° à 3 secondes par pas et une rotation de l'échantillon. La radiation Cu-ka a été obtenue à partir d'un tube à rayons X en cuivre fonctionnant à 40 kV et 30 mA. L'allure générale est typique des matériaux de type hydrotalcite [8,9] . Ils présentent des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ ainsi que des pics moins intenses et asymétriques aux valeurs plus élevées des 2θ.

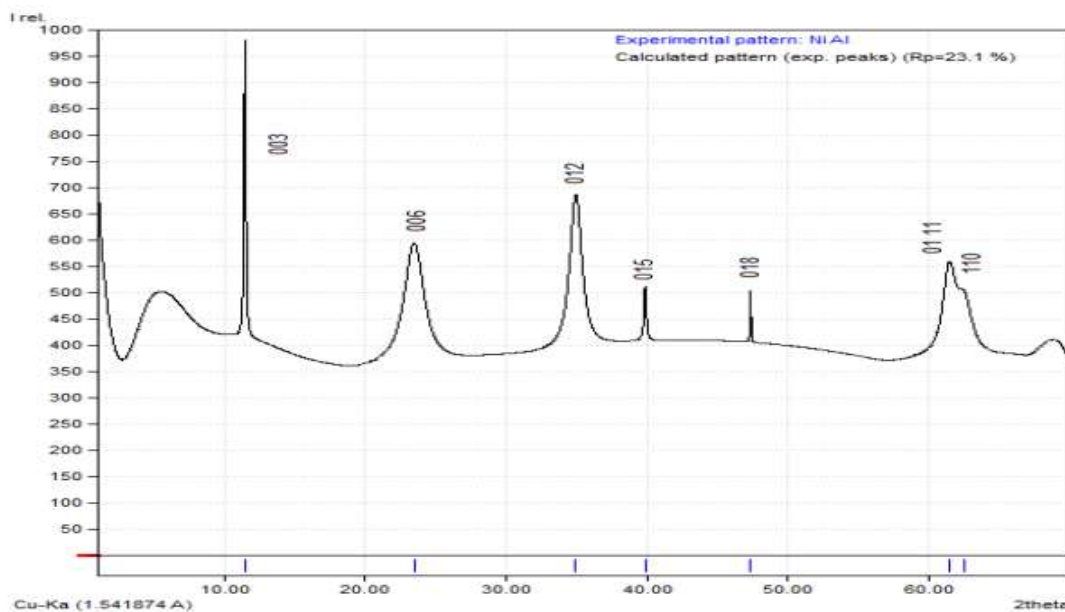


Figure 18 : Diffractogramme RX de la phase Ni-Al-CO₃

Les trois premières réflexions (003), (006) et (009), ont une intensité relativement élevée et leurs positions (en 2θ) donnent directement accès aux valeurs des distances inter-réticulaires et donc au paramètre de la maille rhomboédrique $c(\text{Å}) = 3 \cdot d_{003}$ et $a = 2 \cdot d_{110}$.

Les pics caractéristiques de notre composé synthétisé sont observés dans la figure 18 avec les paramètres de maille calculés de la phase Ni-Al-CO₃ et présentés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres de maille de la phase Ni-Al-CO₃

	c (Å)	a (Å)
Ni-Al-CO ₃	21.413	3.038

Résultats et discussions

II Etude expérimentale d'adsorption du colorant Indigo carmine sur HDL

II. 1 Détermination de la longueur d'onde maximale

Une concentration de 40 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du colorant. La bande obtenue correspond à une absorbance maximale pour une longueur d'onde égale à 610 nm notée λ_{max} .

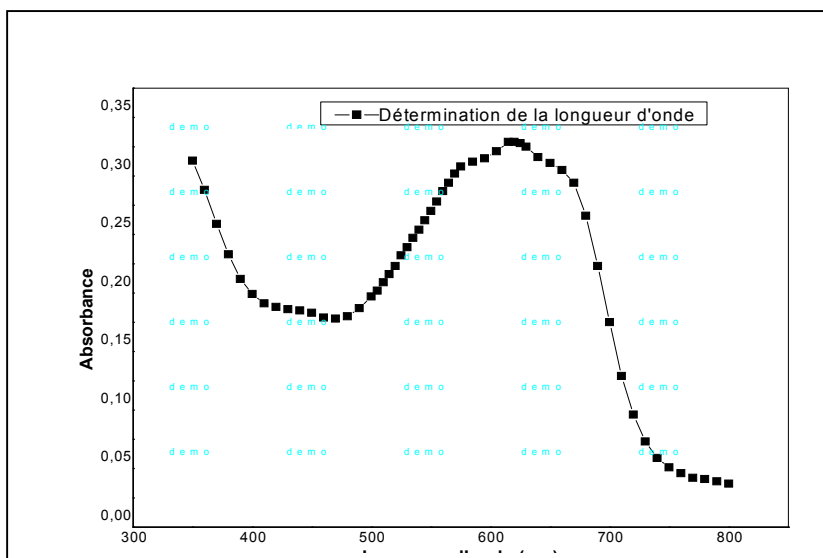


Figure 19 : Détermination de λ_{max} du colorant l'indigo carmine

II.2 Courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues en colorant Indigo carmine ceci à la même longueur d'onde maximale.

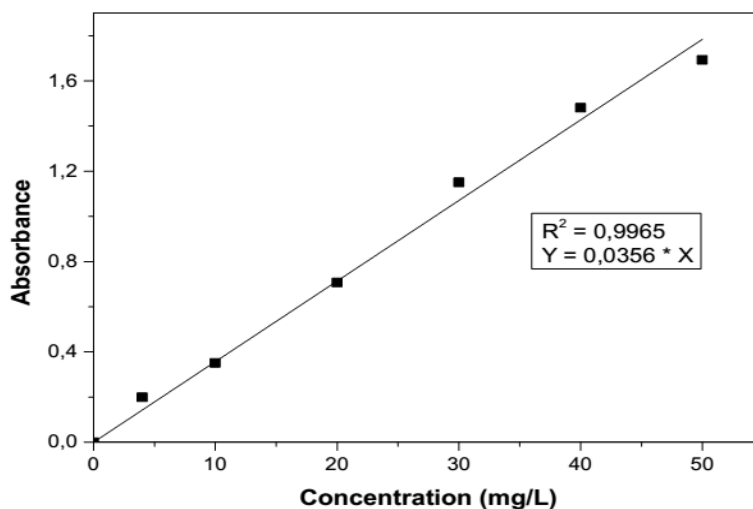


Figure 20 : Courbe d'étalonnage de l'Indigo Carmine

Résultats et discussions

La courbe d'étalonnage, réalisée expérimentalement, est représentée dans la figure 20, elle nous permettra de vérifier la validité de la méthode de dosage choisie. C'est une droite qui passe par l'origine ($R^2 = 0.996$) et donc la relation entre l'absorbance et la concentration du colorant obéit à la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentration étudié à savoir de 0 à 50 mg/L.

II.3 Etude cinétique

II.3.1 Effet du temps d'agitation

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant sur notre composé synthétisé HDL, une étude expérimentale de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases (phase aqueuse et phase solide du HDL Ni-Al- CO_3) a été menée.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation

Temps (min)	2	3	5	8	10	20	30
R (%)	91.27	93.15	95.69	95,61	94.82	94.95	95.72
q (mg/g)	182.54	186.3	191.38	191.22	189.64	189.9	191.44

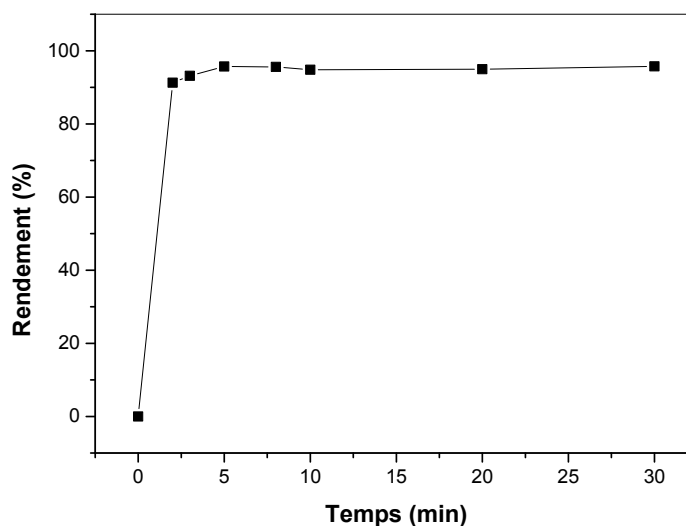


Figure 21 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction temps d'agitation
 $C_0=400$ mg/l ; $T= 293$ k ; $m/v= 2$ g/l ; $pHi= 6.35$, $Va= 600$ t/min

Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux de l'étude de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'adsorption sont présentés dans la figure 21, ils montrent que le temps d'équilibre est de 5 minutes, la cinétique est donc très rapide. La valeur expérimentale de la quantité maximale adsorbée du colorant est égale à 191.38 mg/g.

II.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi ces modèles nous citerons le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle de pseudo-second ordre [10].

A- Modèle du pseudo-premier ordre

Pour pouvoir modéliser la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat dit temps d'équilibre.

Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren [11].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (11)$$

Tableau 9 : Résultats de la cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant

Temps (min)	2	3	10	20	30
R (%)	91.27	93.15	94.82	94.95	95.09
q (mg/g)	182.54	186.3	189.64	189.9	190.18
q _e - q _t	8.84	5.08	1.74	1.48	1.2
Log (q _e - q _t)	0.9464	0.7058	0.2405	0.1702	0.079

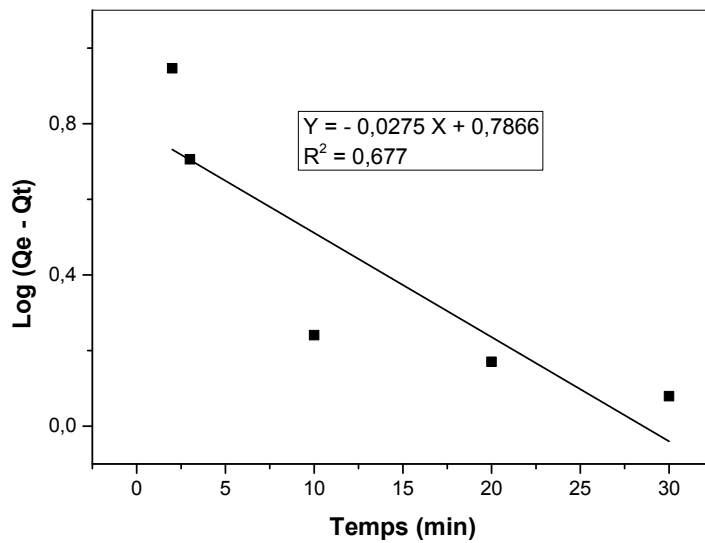


Figure 22 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant IC sur HDL synthétisé

B- Modèle du pseudo-second ordre (PSO) :

Le modèle PSO est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K_2 est donnée par la relation suivante :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Avec : **t** : temps de contact (minutes)

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

k₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

k₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

Résultats et discussions

Tableau 10 : Evolution de la quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant avec le temps

Temps(min)	2	3	5	8	10	20	30
R (%)	91.27	93.15	95.69	95,61	94.82	95.53	95.59
q (mg/g)	182.54	186.3	191.38	191.22	189.64	191.06	191.18
t/qt (min.g.mg ⁻¹)	0.0109	0.0161	0.0261	0.0418	0.0527	0.1046	0.1569

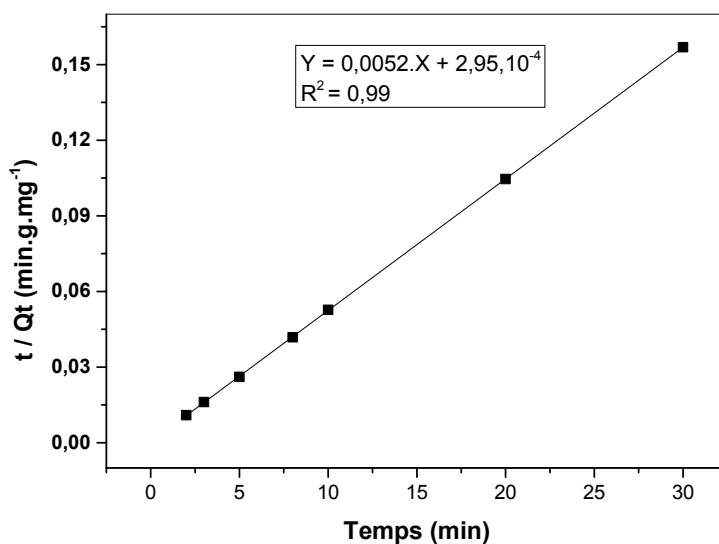


Figure 23 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant IC sur HDL

Tableau 11 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'Indigo Carmine

R ²	q _e (mg/g)	K (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
0.99	192.30	17.63

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau 11 et d'après la figure 23 où la facteur de corrélation est $R^2 = 0.99$, on remarque que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du colorant

On remarque aussi que les valeurs de q_e calculées par le modèle de pseudo second ordre sont proches à celles déterminées expérimentalement, ce que justifié la validité de ce modèle.

Résultats et discussions

II.4 Effet de la concentration initiale du colorant :

L'adsorption de l'IC est considérablement influencée par sa concentration initiale dans les solutions aqueuses. Pour cette raison, on a fait varier la concentration initiale du colorant dans le domaine de 40 à 500 mg/l en maintenant la température constante ainsi que la valeur du pH à 6,35.

II.4.1 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour les deux échantillons utilisés. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$: q_e : étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant.

C_e : la concentration à l'équilibre.

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation, les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau suivant.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \quad (14)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L).

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

q_e : quantité soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ; $X = (C_0 - C_e) * V$.

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

Tableau 12 : Cinétique d'adsorption du colorant à différentes concentrations initiales

C_0 (mg/L)	40	200	300	400	450	500
R (%)	72	93.25	94.50	95.69	95.81	94.19
q_e	14.40	93.25	141.75	191.38	215.58	248.35
C_e	11.2	13.5	16.5	17.24	18.85	29.05

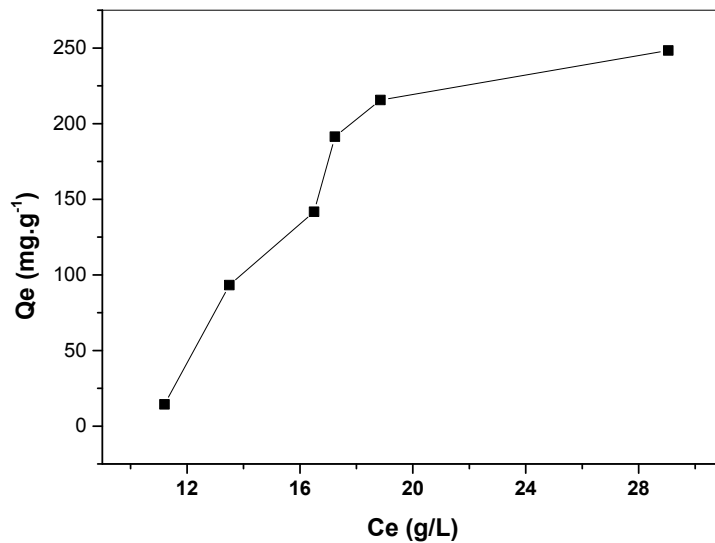


Figure 24: Isotherme d'adsorption du l'IC par HDL

II.4.2 Modélisation d'isotherme d'adsorption :

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich, caractérisant la formation d'une monocouche.

A-Modèle de Langmuir :

L'équation linéaire de Langmuir est la suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{bqm} \frac{1}{C_e} \quad (15)$$

Tableau 13 : Evolution de quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant IC

C ₀ (mg/L)	40	200	300	400	450	500
R (%)	72	93.25	94.50	95.69	95.81	94.19
q _e	14.40	93.25	141.75	191.38	215.58	248.35
1/q_e	0.069	0.010	0.007	0.005	0.004	0.004
Ln q _e	2.667	4.535	4.954	5.254	5.373	5.514
C _e	11.2	13.5	16.5	17.24	18.85	29.05
1/C_e	0.089	0.074	0.060	0.058	0.053	0.034
lnC _e	2.415	2.602	2.803	2.847	2.936	3.369

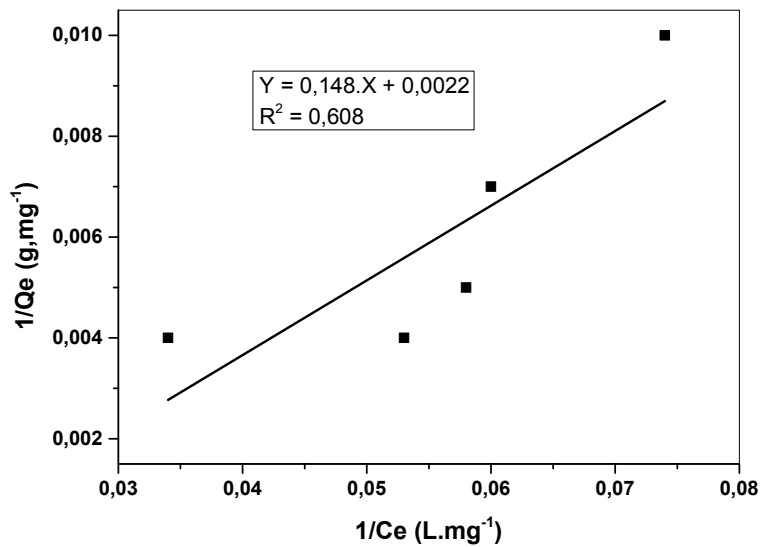


Figure 25 : Ajustement à la loi de Langmuir

Le tracé de la droite correspondante à la loi de Langmuir présenté dans la figure 25 nous permet de déduire la valeur du facteur de corrélation $R^2 = 0.608$ qui reflète que le modèle de Langmuir n'est pas très adéquat.

B-Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est :

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (16)$$

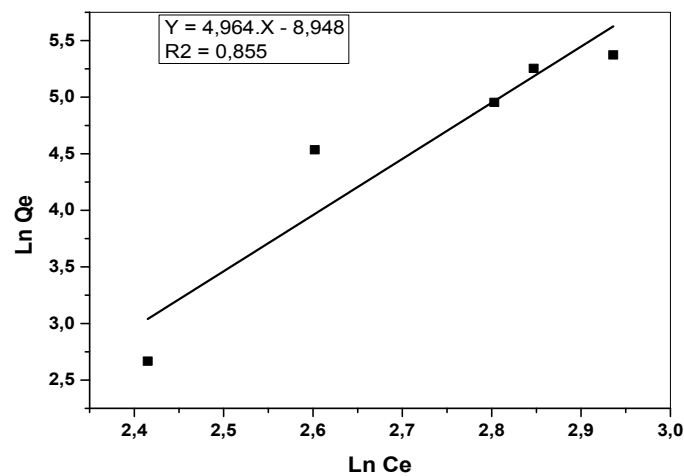


Figure 26 : Ajustement à la loi de Freundlich

Résultats et discussions

La valeur du facteur de corrélation ($R^2 = 0.855$), déduite du tracé de la droite (figure 26) qui correspond à la loi de Freundlich, nous permet de déduire que cette loi est plus adéquate par rapport à celle de Langmuir.

II.5 Effet de la masse du HDL :

L'étude de l'effet de la variation de la quantité d'adsorbant $[\text{Ni-Al-CO}_3]$ pour un volume donné sur le rendement d'adsorption du colorant a été menée en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes qui sont les suivants :

$$T = 293 \text{ K} ; \quad m/v = 2 \text{ g/L} ; \quad \text{pHi} = 6.35 ; \quad t = 5 \text{ min}$$

Tableau 14 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse du HDL

m (mg)	5	10	15	20	30	40
R (%)	85.86	89.57	95.91	97.25	97.65	96.78

L'effet de la variation de la masse de notre HDL synthétisé sur le rendement d'adsorption est présenté dans la figure 27, les résultats expérimentaux montrent qu'une valeur de la masse de l'HDL égale à 20 mg correspond à un rendement maximal d'adsorption, au-delà de cette valeur le rendement ne s'améliore que très légèrement.

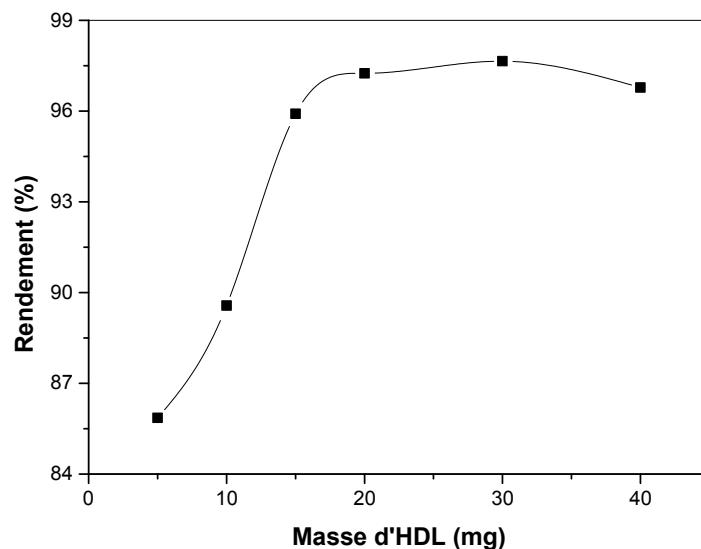


Figure 27 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la masse du HDL
 $C_0 = 400 \text{ mg/L}$, $V = 10 \text{ ml}$, $t_e = 5 \text{ min}$, $\text{pHi} = 6.35$

Résultats et discussions

II.6 Etude thermodynamique :

II.6.1 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température de la phase aqueuse, sur le processus d'adsorption du colorant, a été menée dans le domaine allant de 20°C à 60°C. Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 15 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température

Température, K	293	303	313	333
Rendement (%)	97.69	88.31	75.81	58.49

Les résultats présentés dans la figure ci-dessous montrent que l'augmentation de la température initiale de la phase aqueuse contenant le colorant est accompagnée par une diminution du rendement ceci s'explique par le fait que le processus d'adsorption est généralement exothermique et donc favorisé plutôt par une diminution de température. Le calcul des fonctions thermodynamiques par la suite nous permettra de confirmer cette déduction.

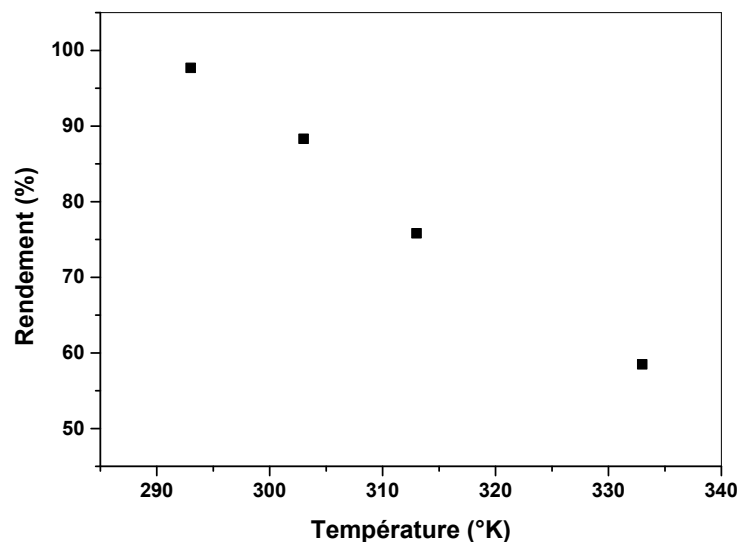


Figure 28 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température

$C_0 = 400 \text{ mg/l}$; $m = 20 \text{ mg}$ (pour $V = 10 \text{ ml}$), $t_e = 5 \text{ min}$, $\text{pHi} = 6.35$, $V_a = 600 \text{ tpm}$

Résultats et discussions

II.6.2 Calcul des fonctions thermodynamiques

Une étude thermodynamique nécessite le calcul des fonctions thermodynamiques standards à savoir l'enthalpie, l'entropie ainsi que l'enthalpie libre. Ceci afin de pouvoir décrire énergétiquement le processus d'adsorption dans notre cas.

Les équations utilisées pour la détermination de ces fonctions sont les suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (17)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (18)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (19)$$

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} = R / (1-R) \quad (20)$$

Avec :

ΔG° : Enthalpie libre standard ; ΔH° : enthalpie standard ; ΔS° : Entropie

K_d : Coefficient de distribution et R : Constante des gaz parfaits

Le tracé de la droite représentante $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, dont les valeurs sont présentées dans le tableau 18, nous permet de déduire la valeur de ΔH° à partir de la pente de la droite et ΔS° à partir de l'ordonnée à l'origine.

Concernant la valeur de ΔG , elle est calculée pour une température donnée en utilisant l'équation (18) et en remplaçant ΔH° et ΔS° par leurs valeurs déduites graphiquement.

Tableau 16 : Evolution de $\ln K$ en fonction de la $1/T$

T (K)	293	303	313	333
R (%)	97.69	88.31	75.81	50.24
$1/T (K^{-1}).10^4$	34.1	33	31.9	30.03
$K = R / (1-R)$	42.29	7.55	3.13	1.01
$\ln K$	3.744	2.021	1.141	0.099

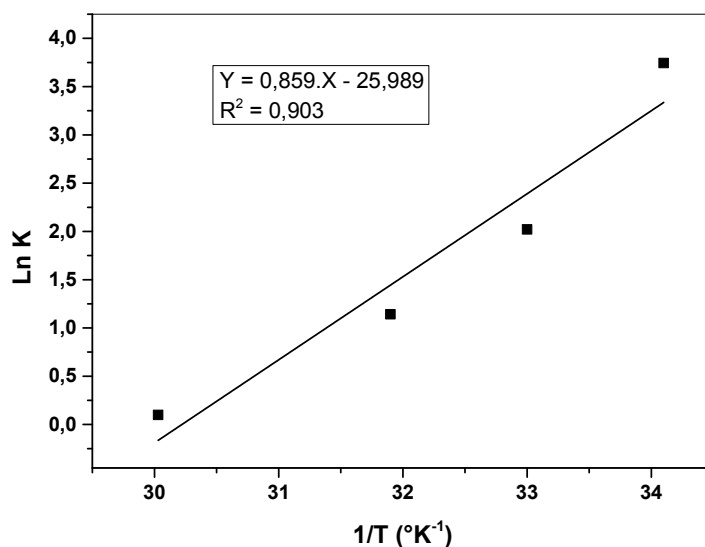


Figure 29 : Variation de LnK en fonction de 1/T

Tableau 17 : Valeurs des fonctions thermodynamiques

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol) à 293 °K
-71.38	-215.91	-8.11

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'adsorption est spontané, la valeur négative de l'enthalpie ΔH montre que le processus est exothermique.

Enfin, le signe et la valeur de la fonction entropie indiquent la stabilité du complexe formé.

L'ordre de grandeur de la valeur de l'enthalpie de la réaction qui est égale à $-71,38$ KJ/mol indique dans ce cas il s'agit d'une adsorption physique .

Résultats et discussions

Références (Partie expérimentale et résultats)

- [1] Armor, J. N., Braymer, T. A., Farris, T. S., Li, Y., Petrocelli, F. P., Weist, E. L., ... & Swamy, C. S. (1996). Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7(3-4), 397-406.
- [2] Illaïk A. (2008). Synthèse et caractérisation de nano-composites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- [3] Kruissink, E. C., Alzamora, L. E., Orr, S., Doesburg, E. B. M., Van Reijen, L. L., Ross, J. R. H., & Van Veen, G. (1979). en "Preparation of Catalysts II". *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3, 143.
- [4] Barquera, S., Flores, M., Olaiz-Fernández, G., Monterrubio, E., Villalpando, S., González, C., & Sepúlveda, J. (2007). Dyslipidemias and obesity in Mexico. *salud pública de méxico*, 49(S3), 338-347.
- [5] Kannan, S., Narayanan, A., & Swamy, C. S. (1996). Effect of composition on the physicochemical properties of nickel aluminium hydrotalcites. *Journal of materials science*, 31(9), 2353-2360.
- [6] Auxilio, A. R., Andrews, P. C., Junk, P. C., Spiccia, L., Neumann, D., Raverty, W., & Vanderhoek, N. (2007). Adsorption and intercalation of Acid Blue 9 on Mg–Al layered double hydroxides of variable metal composition. *Polyhedron*, 26(14), 3479-3490.
- [7] Khenifi, A., Derriche, Z., Mousty, C., Prévot, V., & Forano, C. (2010). Adsorption of glyphosate and glufosinate by Ni₂AlNO₃ layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 362-371.
- [8] Cavani, F., Trifiro, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301.
- [9] Pesic, L., Salipurovic, S., Markovic, V., Vucelic, D., Kagunya, W., & Jones, W. (1992). Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like material. *Journal of Materials Chemistry*, 2(10), 1069-1073.
- [10] Dos Santos, R. M. M., Gonçalves, R. G. L., Constantino, V. R. L., da Costa, L. M., da Silva, L. H. M., Tronto, J., & Pinto, F. G. (2013).
- [11] Srivastava, D. (2006). Making or breaking the heart: from lineage determination to morphogenesis. *Cell*, 126(6), 1037-1048.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude expérimentale a été menée dans le but de synthétiser un HDL Ni-Al-CO₃ et de l'utiliser comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant « Indigo Carmine »

La première partie concerne alors la synthèse du matériau Ni-Al-CO₃ par la méthode de co-précipitation. Des méthodes spectroscopiques de caractérisation ont été utilisées pour vérifier la structure du composé synthétisé.

La seconde partie concerne l'application du HDL synthétisé pour l'adsorption du colorant « Indigo Carmine », pour ceci une étude expérimentale paramétrique a été menée dans le but d'examiner les effets des différents paramètres sur le rendement d'adsorption du colorant.

Les principaux paramètres étudiés sont le temps d'agitation d'où l'étude cinétique, la concentration initiale du colorant, la masse de l'HDL pour un volume de la phase aqueuse constant et la température qui nous a permis de réaliser l'étude thermodynamique en déterminant expérimentalement les différentes fonctions thermodynamiques.

L'étude de l'effet de la variation du temps de contact adsorbant/adsorbant a montré que la cinétique d'adsorption du colorant est rapide et que le temps d'équilibre est de l'ordre de 5 minutes. L'étude, des effets de la variation des autres paramètres, a permis de déterminer les conditions optimales d'adsorption et a montré aussi que le temps d'équilibre est pratiquement constant. L'application des formes linéaires des lois de Freundlich et Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du colorant par le HDL synthétisé dans le domaine des concentrations étudié.

L'étude thermodynamique nous a permis de déduire que le processus d'adsorption, du colorant IC par l'HDL synthétisé Ni-Al-CO₃ est spontané, vu la valeur négative de l'enthalpie libre trouvée expérimentalement. La valeur négative de l'enthalpie ΔH montre que le processus est exothermique.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse d'un hydroxyde double lamellaire Ni-Al-CO₃ par la méthode de coprécipitation et son utilisation comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant « Indigo Carmine ». Des méthodes spectroscopiques Infrarouge et DRX ont été utilisées pour caractériser et vérifier la structure cristalline et typique des HDLs du composé synthétisé.

L'étude paramétrique d'adsorption du colorant Indigo Carmine sur le HDL synthétisé Ni-Al-CO₃ avec un rapport molaire Ni(II)/Al(III) = 3 a permis de déterminer les conditions optimales de l'élimination du colorant et a montré que la cinétique d'adsorption est très rapide. L'application des formes linéaires des lois des isothermes d'adsorption a permis de vérifier que le modèle de Freundlich et le plus adéquat pour modéliser le processus d'adsorption. L'étude thermodynamique a permis de déduire que le processus d'adsorption, du colorant par l'HDL synthétisé Ni-Al-CO₃ est spontané et que le processus est exothermique.

Mots clés : Colorant, HDL, Adsorption, Dépollution, Indigo Carmine

Abstract:

This work focuses on the synthesis of a double lamellar hydroxide Ni-Al-CO₃ by the coprecipitation method and its use as an adsorbent for the removal of an "Indigo Carmine" dye. Infrared and DRX spectroscopic methods were used to characterize and verify the crystalline and typical structure of the HDLs of the synthesized compound.

The parametric study of adsorption of the dye Indigo Carmine on the synthesized HDL Ni-Al-CO₃ with a molar ratio Ni (II) / Al (III) = 3 made to determine the optimal conditions for the elimination of the dye and to showed that the adsorption kinetics are very fast. The application of the linear forms of the laws of adsorption isotherms made to verify that the Freundlich model is the most adequate to model the adsorption process. The thermodynamic study allowed to deduce that the adsorption process of the dye by the HDL synthesized Ni-Al-CO₃ is spontaneous and that the process is exothermic.

Keywords: Colorant, HDL, Adsorption, Depollution, Indigo Carmine

ملخص

يركز هذا العمل على تصنيع هيدروكسيد صفائحي مزدوج Ni-Al-CO₃ بطريقة الترسيب المشترك واستخدامه في عملية الامتزاز لإزالة ملون صناعي "Indigo Carmine". تم استخدام طرق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء و DRX لتوصيف والتحقق من البنية البلورية والنموذجية لـ HDLs للمركب المتحصل عليه. أدت الدراسة التجريبية لامتناس الملون اصناعي Indigo Carmine على Ni-Al-CO₃ المركب مع نسبة مولارية 3 = Ni (II) / Al (III) ، الى تحديد الظروف المثالية لإزالة الملون و أظهرت أن حركية الامتزاز سريعة جدًا. أتاح تطبيق الأشكال الخطية لقوانين مساواة الامتزاز التحقق من أن نموذج Freundlich هو الأنسب لنموذج عملية الامتزاز. سمحت الدراسة الديناميكية الحرارية باستنتاج أن عملية امتناس الملون بواسطة Ni-Al-CO₃ المصنَّع هي عملية تلقائية وأن العملية طاردة للحرارة.

الكلمات المفتاحية: ملون صناعي ، HDL - امتناس -، إزالة التلوث - انديكو كارمين