République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE d'ADRAR
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

MASTER EN CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

Elimination du bleu de trypan par les hydroxydes doubles lamellaires et leurs produits calcinés

Soutenu le : 2 juin 2016

Présenté par :	**Membres de jury** :
Melle HIRI Fatiha	**Président** :
Mr MABROUK Aissa	Mr DAHOU Med Amine Univ.d'ADRAR

Encadreur	**Examinateurs**
Mme Djedid Kheira	Mr Habchi Abdelmadjid
Univ.d'ADRAR	Univ.d'ADRAR

Remerciement

Nous tenons pour ce modeste travail que nous avons pu effectuées, à remercier chaleureusement le président du juré Mr Dahou Mohamed Amine d'avoir accepter de présider cette soutenance de mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master, ainsi que tout particulièrement Mr Habchi Abdel Majid d'avoir aimer examiner ce travail, malgré que notre cher enseignent et chercheur Mr Habchi A. à une charge de travail colossale au sein de l'université d'Adrar, et enfin on ne peut être que admirable et humble devant l'effort et les conseils précieux de notre chère promoteur Mme. Djedid qui à bien voulu cordialement nous suivre tout en long de la réalisation de ce modeste travail.

Au nom **d'ALLAH** clément miséricordieux prière et pais sur notre prophète **MOHAMED** (Que le salut soit sur lui)

Dédicace

Je dédié Ce mémoire à:

A mes très chers parent mon père et ma chère mère

Ont toujours été à mes coté et qui m'ont donne un magnifique modèle de labeur et de persévérances j'espère qu'ils trouveront dans ce travail tout ma reconnaissances et tous mon amoure.

A tous mes frères et mes sœurs Abderrahmane, Radouane et Bouchra.

A mes tantes et à mes oncles.

A chaque cousins et cousines

A toutes la famille

A mon binôme Aissa. M

A toutes mes amies

A toute la promotion master chimie d'environnement 2016

Et surtout à mon fiancé Ishak BOUKHETACHE

H.Fatiha

Au nom **d'ALLAH** clément miséricordieux prière et pais sur notre prophète **MOHAMED** (Que le salut soit sur lui)

Dédicace

Ce mémoire est dédié;

A mes très chers parent mon père et ma chère mère

Ont toujours été à mes coté et qui m'ont donne un magnifique modèle de labeur et de persévérances j'espère qu'ils trouveront dans ce travail tout ma reconnaissances et tous mon amoure.

A ma cher mari fatima et mes chers enfantes kawthar et issam et ghoufrane.

A tous mes frères et mes sœurs tayeb, abderahmane, fatimak, khadidja.

A mes tantes et à mes oncles.

A chaque cousins et cousines

A toutes les familles mabrouk et hanini

A mon binôme H,Fatiha

A toutes mes amies

A toute la promotion de master chimie d'environnement 2016

A.Mabrouk

LISTE DE FIGURES

Chapitre I

Figure 1: modèle structurale de l'illite

Figure 2 Représentation schématique de la structure de matériaux de type Hydrotalcites

Figure 3: les étapes de décompositions de l'HDL

Figure 4 : Classification des isothermes d'adsorption

Chapitre II

Chapitre III

Figure 5:colorant C.I.mordant bleue 9

Figure 6: colorant C.I. Acid red 27

Figure 7:colorant C.I direct Bleue 1

Figure 8: colorant C.I Basic green 4

Figure 9:colorant CI Disperse Yellow

Figure 10:pigment synthétique

Figure 11:pigment synthétique

Figure 12:pigment synthétique

Chapitre IV

Figure 13: Structure de bleu de trypan

Figure 14 : Diffractogramme des rayonx X de la phase Zn/Al = 4

Figure 15 : Diffractogramme des rayonx X de la phase Zn/ Al=5

Figure 16 : Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO3] R=3

Figure 17 : Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO3] R=4

Figure 18 : Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO3] R=5

Figure 19 :Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO_3-500] calciné R=3

Figure 20 :Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO_3-500] calciné R=4.

Figure 21: Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO_3-500] calciné R= 5

Figure 22: Pourcentage de la quantité de bleu de trypan adsorbé par chaque rapport R

Figure 23 :L'influence de la masse de [Zn-Al-CO3] sur l'adsorption.

Figure 24 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-CO3] R=5

Figure 25 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-CO3] R=4

Figure 26 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-CO3] R=3

Figure 27 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=3

Figure28 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=4

Figure 29 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=5

Figure 30 : Cinétique de 2 éme ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=5

Figure 31 Cinétique de 2 éme ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=4

Figure 32 : Cinétique de 2 éme ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=3

Figure 33 : Isotherme d'dsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-CO_3]

Figure 34 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] R=5

Figure 35 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] R=4

Figure 36 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] R=3

Figure37 : Isotherme de Freundlich pour adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-CO_3] R=5

Figure 38 : Isotherme de Freundlich pour adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-CO_3] R=4

Figure 39 : Isotherme de Freundlich pour adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-CO_3] R=3

Figure 40 : L'influence de pH sur la fixation de bleu de trypan sur Zn-Al-CO_3]

Figure 41 : Pourcentage de la quantité de bleu de trypan adsorbé par chaque rapport R de [Zn-Al-500] calciné

Figure 42: L'influence de la masse de [Zn-Al-500] calciné sur l'adsorption.

Figure 43 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-500] R=5

Figure 44 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-500] R=4

Figure 45 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-500] R=3

Figure 46 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=3

Figure 47 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=4

Figure 48 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=5

Figure 49 : Cinétique de 2 éme ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=5

Figure 50 : Cinétique de 2éme ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=4

Figure 51 : Cinétique de 2 ^{éme} ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=3

Figure 52 : Isotherme d'dsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]$_{R=5}$

Figure 53 : Isotherme d'dsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]R=4

Figure 54 : Isotherme d'adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]R=3

Figure 56 : Isotherme d'adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]R=5

Figure 57 : Isotherme d'adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]R= 4

Figure 58 : Isotherme d'adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]R=3

Lise des tableaux

Tableau I-1 : les étapes de décompositions de l'HDL (C. Forano et al., 2006)

Tableau IV-2 : Paramètres de maille pour [Zn-Al-CO_3] aux rapports R = 4 et 5

Tableau IV-3 : représente les constantes de vitesse pour les différents rapports

Tableau IV-4 : Constantes d'équilibres de Langmuir et Freundlich de [Zn-Al-CO_3]

Tableau IV-5 : représente les constantes de vitesse d'adsorption pour les différents rapports molaire

Tableau IV-6 : Constantes d'équilibre de Langmuir et Freundlich [Zn-Al-500]

Liste des abréviations

HDL: **H**ydroxydes **D**ouble **L**amellaires

pH: **P**otentielle d'**H**ydrogène

°C: degré **C**ellsuce

DRX: **D**iffraction des **R**ayons **X**

IRTF: **I**nfra-**R**ouge a **T**ransformée de **F**ourier

MEB: **M**icroscopie **E**lectronique a **B**alayage

ATG: **A**nalyse **T**hermo-**G**ravimétrique

ATD : **A**nalyse **T**hermique **D**ifférentielle

Q: **Q**uantité de soluté adsorbe

Q_m: capacité d'adsorption ultime

C_e: **C**oncentration de soluté dans la phase liquide a l'**é**quilibre

K:constante d'équilibre caractéristique

D.B.O: (**D**emande **B**iologique en **O**xygène)

D.C.O: (**D**emande **C**himique en **O**xygène

F.W: la masse moléculaire

C E A: la Capacité d'Echange Anionique

Table de matière

Introduction générale……1

Chapitre I : les argiles

I-Généralités sur les argiles ……..……3

I-1- Les argiles cationiques :……3

I-2- Les argiles anioniques……..……..3

II- Les Hydroxydes Double lamellaires ……4

II-1- Description des Hydroxydes Double lamellaires ……4

II-2- Structure……4

II-3- Propriétés des HDL ……5

III- Méthodes de synthèses des HDL……6

III-1- Méthode de coprécipitation à pH constant……6.

III-2- Méthode d'échange anionique……8

III-3- Méthode de reconstruction à partir d'oxydes……9

IV Méthodes de caractérisation des HDL……11

IV-1- Diffraction des rayons X (DRX)……..11

IV-2- Spectroscopie infrarouge (IRTF)……11

IV-3- Analyse chimique élémentaire……12

IV-4- Microscopie électronique à balayage (MEB)……12

IV-5- Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG/ATD)……12

V- Applications en environnement……13

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

I-Définition……14

II Types d'adsorption…….14

III - Facteurs influençant l'adsorption…….. …….15

V- Isothermes d'adsorption…….17

VI- Modélisation de l'équilibre d'adsorption……..19

VII- Utilisations de l'adsorption…….22

VIII- Modèle cinétiques ……22.

Chapitre III : Les colorants

I- Généralité ……..23

II- Différent types des colorants……24

II-1- colorants utilisés dans le textile…….24

II-2- colorants utilisés dans l'alimentation …….27

III- Toxicité des colorants ……28

III-1- Toxicité par les rejets industriels ……28

III-2- Toxicité par les colorants alimentaires …….. ……29

IV- Méthodes d'élimination des colorants……31.

IV-1- procédé biologique …….31

IV-2- Méthodes de séparation : Echange d'ions…….....32.

Chapitre IV Méthodes et résultats

I- Introduction …… ……..34

II- Description du colorant (polluant)…….34

III- Synthèse des HDL ……. ……..35

III-1- Conditions de synthèse…….35

III-2- Préparation de [Zn-Al-CO_3]…….35

IV- Caractérisation des produits synthétisés ……. …….35.

IV-1- La diffraction des rayon X…….35

IV-2- Spectroscopie infrarouge …….38

IV-3-Les paramètres influant la fixation……..42

IV-3-1- Effet de Rapport molair…….42

IV-3-2- Effet de la Masse ……..…43

IV-4- Cinétique de Fixation du Bleu de trypan sur la phase [Zn-Al-CO_3]……44

IV-5- Ordre de la cinétique de réaction ……..46

IV-5-1- la réaction du 1er ordre……46

IV-5-2-la réaction du 2éme ordre…….47

IV-6- Isotherme d'adsorption ……50

IV-7- Modèles d'adsorption ……51

IV-6-1- Modèle de Langmuir……51

IV-6-2 Modèle de Freundlich …….53

IV-8- influence de pH sur la fixation de bleu de trypan …….54

V- Les paramètres influant la fixation sur [Zn-Al-500]……..55

V-1-Effet de Rapport molaire ……55.

V-2- Effet de la Masse …….56

V-3- Cinétique de Fixation du Bleu de trypan sur la phase [Zn-Al-CO_3] …… ……..57

V-4- Ordre de la cinétique de réaction ……..59

V-4-1- la réaction du 1er ordre……59.

V-4-2-la réaction du 2éme ordre…….61

V-5- isotherme d'adsorption ……63.

V-5-1- Modèle de Langmuir…….64

V-5-2- Modèle de Freundlich……65

VI- Conclusion générale……68

Introduction générale

Introduction générale

Un grand nombre d'activités industrielles rejettent des effluents contenant de fortes concentrations en colorants constituent une pollution visuelle et chimique qui doit être traitée avant le rejet de ces eaux en aval des industries.

C'est le cas des industries textiles, des industries de papier, des matières plastiques, des industries du cuir, des industries agroalimentaires et de chimie minérale…etc. Gulnaz .O ET All (2004) En effet, les processus industriels, de plus en plus performants, assurent la qualité des produits de consommation nécessaires à la société actuelle mais, malheureusement, sont responsables de rejets d'effluents causant une pollution des eaux.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation**,** l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide-liquide.

Depuis les années 1990, des efforts importants ont été réalisés pour fabriquer de manière contrôlée des matériaux structures. L'intérêt d'une telle structuration réside dans le fait que certaines propriétés (optiques, électriques, mécaniques, chimiques...) peuvent être modifiées voire exaltées par rapport a celles d'un matériau massif, ceci grâce a l'importante surface interne générée dans la matrice, cette structuration a ouvert de nouvelles possibilités dans des domaines d'application tels que la catalyse ou l'adsorption. Avec le développement d'un grand nombre de techniques de synthèse par chimie douce, il est maintenant possible de modeler des structures bidimensionnelles et tridimensionnelles « ouvertes », à plusieurs échelles de taille, de l'angstrom au micron.

Les recherches actuelles sont orientées vers le développement de procédés de traitement de faible coût utilisant des matériaux tels que les argiles et les charbons actifs.

Le procédé d'adsorption sur des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) montre une efficacité et une performance importantes pour l'élimination des polluants anionique.

Hydroxydes doubles lamellaires (notés, LDHs, acronyme de Layered Double Hydroxyde) qui ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années en raison de leurs propriétés électrochimiques .ou d'échange anionique**.** Plus récemment, MARTIN et PINNAVAIA ont utilisé la dénomination ''hydroxydes doubles lamellaires'' qui rend compte de la présence de deux types de cations métalliques dans les feuillets de ces composés.

Ce travail a pour objectif d'éliminer un polluant organique « bleu de trypan » des solutions aqueuses par adsorption sur les hydroxydes double lamellaire de type [Zn-Al-CO_3], et son produit calciné.

Les paramètres influant l'élimination [temps de contact, pH et concentration initiale en bleu D'Evans] ont été étudiés.

Chapitre I

Chapitre I : les argiles

V- Généralités sur les argiles

Les argiles sont des composés constitués par des particules fines du sol ayant moins de 2 µm de diamètre (D.L. Bish, 1980), (V.A.Drits et al., 1987), il existe deux grandes familles d'argiles selon l'échange ionique : les argiles anioniques et les argiles cationiques (F.Thevenot, 1989).

I-1- Les argiles cationiques :

Ce sont des composés de silicates en feuillets, chaque feuillet est constitué soit d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique accolées, soit de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique, les couches tétraédriques ou octaédriques sont formées respectivement de tétraèdre ou d'octaèdre disposé dans un plan. (J.M. Clément, 1981)

Le tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre lié à quatre atomes d'oxygènes occupant les sommets, d'autre part dans l'octaèdre un atome trivalent (Al3+, Fe3+) est entouré de six atomes d'oxygènes ou de groupement hydroxydes. (S.Caillere et al, 1982) (N. Greesh et al, 2008)

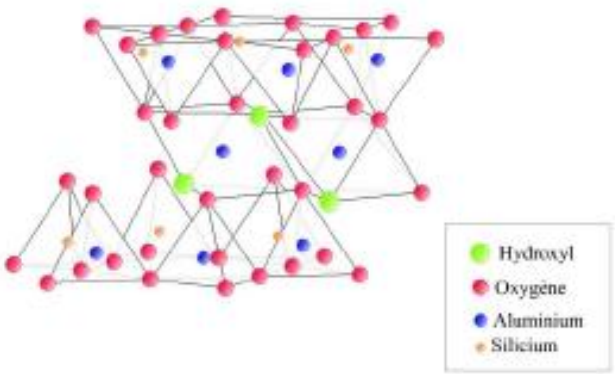


Figure I-14: modèle structurale de l'illite (Celso et al., 1998)

I-2- Les argiles anioniques

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) font d'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants, etc. (G. W.Brindley et al., 1979)(M. Lal et al., 1981). Il faut signaler à ce stade que les premiers travaux sur la préparation, la synthèse et les propriétés texturales de ces matériaux ont été étudiés par Feitkneckt en (1942) et Reichle en (1968). (Martin.K.J, 1986)(A.de Roy *et al.*, 1985).

VI- Les Hydroxydes Double lamellaires

II-1- Description des Hydroxydes Double lamellaires

Les hydroxydes double lamellaires, appelés aussi argiles anioniques, sont des matériaux peu adsorbants à l'état naturel, mais facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont l'objet de beaucoup d'études, et de nombreuses publications.

II-2- Structure

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des minéraux peu abondants à l'état naturel. Leur structure est dérivée de celle de la brucite $Mg(OH)_2$ .Les cations métalliques entourés de six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles forment des octaèdres $M(OH)_6$ .Ces derniers s'assemblent par leurs arêtes de façon coplanaire et constituent alors un feuillet plan.

Dans le cas des HDL, la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable du feuillet. Pour compenser cet excès de charge, des anions accompagnés de molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'éléctroneutralité de l'édifice. Dans le cas d'une composition à deux cations (divalent et trivalent), ces composés sont définis par la formule générale :

$$[M^{II}_{1-x}\ M^{III}_{x}\ (OH)_2]^{x+}[\ A^{m-}_{x/m},\ nH_2O]^{x-}$$

Par la suite nous utiliserons la notation abrégée : $[M_R^{II} – M^{III}\text{-}A]$, ou M^{II} et M^{III} sont les cations divalents et trivalents respectivement, A l'anion intercalé et R le rapport M^{II} / M^{III}.

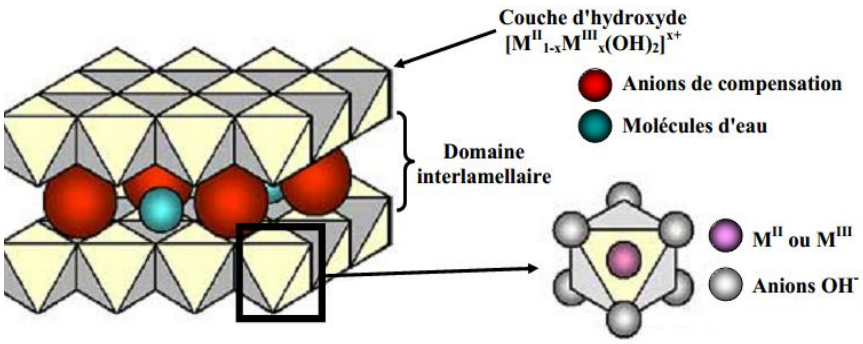


Figure I-15 Représentation schématique de la structure de matériaux de type Hydrotalcites d'après A.de Roy et coll.

II-3- Propriétés des HDL

Les propriétés les plus intéressantes des HDL peuvent être résumées comme suit (C. Del Hoyo, 2007) :

- Une haute surface spécifique (entre 100 et 300 m2/g) ;
- Une dispersion homogène des ions métalliques thermiquement stables ;
- Effets synergétiques entre les éléments, dus à la dispersion intime qui favorise, par exemple, le développement des propriétés de base ou hydrogénantes peu communes. Elle vaut de noter que les propriétés de base dépendent de manière significative de la composition et de la température de calcination ;
- « Effet mémoire », qui autorise la reconstruction sous conditions douces (après calcination jusqu'à 500°C) de la structure originale par contact avec des solutions qui contiennent plusieurs anions ; Une bonne capacité d'échanges anioniques, cette propriété est liée à la structure bidimensionnelle des HDL et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation de charge. La capacité d'échange anionique CEA., dépend de la valeur de x et peut être définie dans le cas d'un anion monovalent par l'équation suivante :

$$CEA = \frac{x.10^5}{F.W.}(meq/100g)$$ ..... **Équation 1**

Où F.W. est la masse moléculaire et est calculé par :

$$F.W. = (M_{M^{II}} + 46) + (M_{M^{III}} + M_A - M_{M^{III}})x$$ .....**Équation 2**

Ce paramètre est calculé en prenant en compte une occupation totale des sites cristallographiques inter-lamellaires restants (2/3) par les molécules d'eau, soit 0,66 H_2O/Métal

VII- Méthodes de synthèses des HDL

Plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès pour synthétiser les hydroxydes doubles lamellaires parmi ces méthode : la coprécipitation à pH constant (S. Miyata, 1975), l'échange ionique (D. L. Bish, 1980) la reconstruction basée sur le prétendu "effet de mémoire" (S. Miyata, 1975). Les caractéristiques principales de ces méthodes sont rappelées ci-dessous :

III-1- Méthode de coprécipitation à pH constant

Cette méthode est développée par Miyata (1975) (S. Miyata, 1975) et la plus utilisée actuellement (X. Pang et al., 2014 ; T. Kameda et al. 2014), elle consiste à précipiter de manière contrôlée une solution de sels des métaux par une solution basique (Bases de Bronsted : NaOH, LiOH, NH_4OH, KOH). Afin d'assurer la précipitation simultanée des différents cations métalliques, il est nécessaire de travailler à un pH supérieur – ou au moins égal – au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble (F. Cavani, 1991). Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre-ions sont généralement des ions chlorures ou nitrates car ceux -ci s'incorporent peu dans les inter-lamellaires, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate. Les ions carbonate peuvent être ajoutés à la solution ou apportés involontairement car ils résultent de la neutralisation du CO2dissous par les solutions basiques. En fait, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte si on veut synthétiser des HDL sans ions carbonate dans les inter-lamellaires. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne cristallinité des phases sous agitation magnétique ou mécanique pour homogénéiser le milieu. Après coprécipitation, un traitement thermique est souvent effectué afin d'augmenter le rendement de précipitation et/ou la cristallinité des particules. Le produit final séparé par centrifugation et mis en suspension dans l'eau décarbonatée, cette étape est répétée plusieurs fois. Le solide est finalement séché à l'air à température ambiante, ou à l'étuve, ou sous vide dans un dessiccateur. La réaction chimique (C.Forano et al., 2006) qui se produite, peut être représentée par:

$$(1-x)M^{II}A^{n-}_{2/n} + xM^{III}A^{n-}_{3/n} + 2NaOH + mH_2O \rightarrow \left[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2\right]A^{n-}_{x/n}.mH_2O + 2NaA^{n-}_{1/n}$$

Concernant la méthode de synthèse de coprécipitation, deux procédures distinctes peuvent être utilisées : l'une dite « à supersaturation élevée » et l'autre « à faible supersaturation » comme suit :

a- *Coprécipitation à supersaturation élevée*

Cette méthode consiste à ajouter, à une solution alcaline contenant l'anion à intercaler, une solution contenant les cations divalents et trivalents métalliques.

L'excès de base initial induit l'existence d'un nombre élevé de germes de cristallisation, ce qui conduit la formation d'HDL mal cristallisés ; il peut également favoriser dans certains cas, la formation d'autres composés (oxydes/hydroxydes métalliques).Un traitement thermique après

coprécipitation améliore la cristallinité des HDL mais il ne permet pas d'éliminer les autres composés présents. Cette coprécipitation a été ainsi utilisée pour :

- La synthèse d'HDL à base de Ni^{2+}et Ti^{4+}avec des carbonates dans les inter-lamellaire (W. H. Zhang et al., 2008), la synthèse d'HDL à base de Mg-Al avec les nitrates dans les inter-lamellaires (N. Touisni et al., 2013) ;
- La synthèse d'HDL avec des anions organiques comme le AY25 et AB25 dans les inter-lamellaires (P. Tang et al., 2013).

b- *Coprécipitation à basse supersaturation*

A la solution contenant l'anion à intercaler, on additionne, en même temps et lentement, la solution contenant les cations divalents et trivalents et la solution de base, en contrôlant le pH. Ce mode opératoire fait que l'anion à intercaler est en excès, ce qui peut conduire à sa présence quasi - exclusive dans les inter-lamellaires de l'HDL formé. Divers anions intercalés tel que CO_3^{2-} (N.Balsamo et al., 2012), NO3-(C. E. Ciocan et al., 2012), …etc. ont été ainsi préparé par coprécipitation à basse sursaturation. Un des intérêts de la coprécipitation à basse sursaturation est qu'elle conduit à des composés mieux cristallisés que la coprécipitation à sursaturation élevée grâce à l'ajout lent du (des) réactif(s) (base principalement) et au contrôle du pH. Ceci favorise la croissance de particules formées plutôt que la nucléation d'autres particules (X. Duan et al., 2006).

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

III-2- Méthode d'échange anionique

Comme il a été cité précédemment, les HDL présentent une grande capacité d'échange anionique. De ce fait, il est possible de remplacer l'anion intercalé par un autre selon la réaction suivante :

$$\left[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2\right]A^{n-}_{x/n}.mH_2O + xNaB^{m-}_{1/m} + 2NaOH \leftrightarrow \left[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2\right]B^{m-}_{x/m}.zH_2O + xNaA^{n-}_{1/n}$$

Donc cette méthode consiste à former pour une première étape un HDL avec les cations métalliques du composé final et un anion présentant une faible affinité pour l'intercalation (A^{n-}). La seconde étape correspond à l'échange anionique entre A^{n-} et B^{m-} l'anion intercalé dans le composé final (R. Rojas et al., 2009 ; R. Chitrakar et al., 2011).

Les facteurs ayant une influence sur l'échange anionique sont les suivants :

- L'affinité pour l'anion entrant

L'affinité augmente avec la densité de charge de l'anion entrant, c'est-à-dire avec une augmentation de la charge de l'anion et une diminution de son rayon ionique. Miyata et al. (S. Miyata, 1980) ont établi les séries des affinités décroissantes des anions vis-à-vis la phase HDL : OH^-> F^-> Cl^-> Br^-> NO^-> I^-pour les anions monovalents et CO_3^{2-}> $C_{10}H_4N_2O_8S^{2-}$> SO_4^{2-} pour les anions divalents. Plus l'anion a une densité de charge élevée et plus sa stabilité dans le domaine interlamellaire est importante. Il est donc conseillé de travailler avec des précurseurs nitrates ou chlorés sous une atmosphère dépourvue de CO_2 à cause de la forte affinité des HDL pour les carbonates.

- Le milieu d'échange

Un milieu aqueux favorise des anions inorganiques, un milieu organique celui des anions organique (S. P. Newman et al., 1999).

- Le pH

L'efficacité de l'échange anionique est souvent fortement dépendante du pH de la solution contenant l'anion à échanger. Certaines limitations sont à respecter : une solution trop acide conduit à une dissolution du composé et un pH trop basique conduit à l'insertion d'anion hydroxyles OH^- dans l'espace interlamellaire. La composition chimique des feuillets de l'HDL a une influence sur la densité de charge des feuillets et sur leur état d'hydratation, affectant de ce fait le procédé d'échange ionique.

- La température

En général, une augmentation de la température favorise l'échange ionique (W. Meng et al., 2004), mais celle-ci doit restée modérée pour conserver l'intégrité structurale de l'HDL. Il faut souligner que cette méthode nécessite de partir de précurseurs M-N-A où A n'est pas l'ion carbonate car il est difficilement échangeable.

III-4- Méthode de reconstruction à partir d'oxydes

Les HDL ont la propriété de pouvoir se reconstruction après une calcination modéré par simple remise en suspension dans une solution aqueuse. Certains ont parlé d' « effet mémoire » de la structure HDL. Cette aptitude est entre autre utilisé pour intercaler des molécules volumineuses

difficile à intercaler par d'autre moyens. La méthode consiste à chauffer le composé à une température inférieure à celle de formation irréversible des oxydes stœchiométriques, mais suffisamment élevée pour volatiliser l'anion intercalé et former des oxydes mixtes pré-spinelle. Ces oxydes métastables sont très réactifs et retrouvent ensuite la structure de départ par simple remise en suspension dans une solution aqueuse de l'anion à intercaler. Pour cela, une condition doit être respectée : l'espèce anionique du domaine interlamellaire doit être volatile et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les métaux présents.

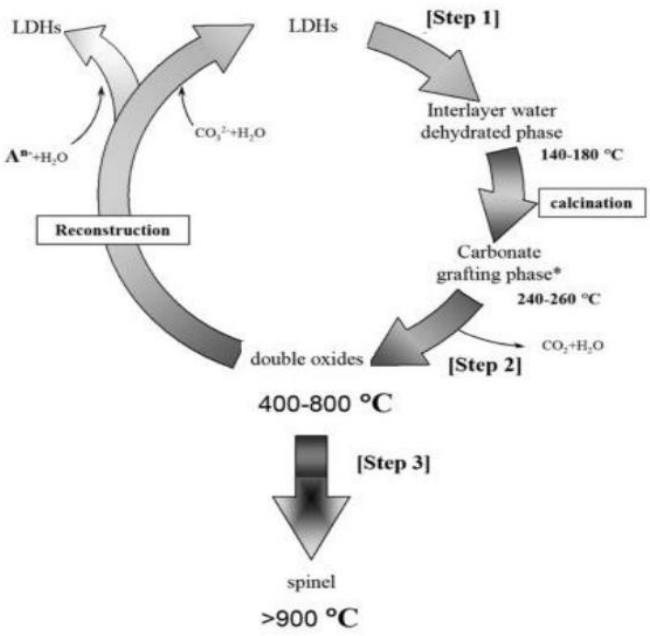


Figure I-16: les étapes de décompositions de l'HDL (C. Forano et al., 2006)

De manière générale la décomposition thermique des HDL se déroule en plusieurs étapes(Figure3) :

- Dans un premier temps, on a une déshydratation des molécules d'eau faiblement liées et préservation de la structure lamellaire ;
- Entre 200 et 600°C, l'anion se décompose amenant à la formation d'un oxyde mixte amorphe ;
- À des températures supérieures, des phases bien définies telles que des oxydes MO ou la phase très stable dite spinelle $M^{II}M^{III}{}_2O_4$ apparaissent. La température de calcination s'avère très importante pour le processus de reconstruction, car il faut éviter d'amorcer la 3ème étape

- de décomposition irréversible. La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par :

$$\left(\frac{x}{n}\right)M^{II}M_2^{III}O_4+\left(1-3\frac{x}{n}\right)M^{II}O+\left(\frac{x}{n}\right)M_n^1(A^{n-})+H_2O\rightarrow$$
$$M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH_2)(A^{n-})_{\frac{x}{n}}+\left(\frac{x}{n}\right)M_n^5(OH^-)$$

Cette propriété des HDL peut être utilisée dans le domaine de la catalyse, par exemple pour la régénération d'un catalyseur de composition simple, l'élimination de contaminants peut se faire par simple calcination. L'inconvénient de cette méthode réside dans la difficulté à obtenir une reconstruction complète des oxydes mixtes intermédiaires en HDL.

IV Méthodes de caractérisation des HDL

Pour avoir des renseignements sur les feuillets ou sur l'espace inter-lamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux, diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées.

IV-1- Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique nous permet d'évaluer la cristallinité des HDL et notamment l'écartement des feuillets, avant et après l'application. En effet, la position de la réflexion (h k l) permet, par application de la loi de Bragg, de déterminer la périodicité dhkl qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de celle de l'espace inter-lamellaire. Connaissant l'épaisseur du feuillet, il est aisé d'évaluer l'écartement des feuillets.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite de Bragg : **$2d.\sin\theta=n.\lambda$;** …….. Équation 3

Avec:d: distance inter-réticulaire hkl, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques;

θ : angle d'incidence des rayons X ; n : ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : longueur d'onde utilisée par l'appareil (c'est souvent celle de λCuKα=1,5418 Å).

IV-2- Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations

caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est en outre une technique quantitative, l'adsorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert (B. Stuart, 2004).

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace inter-lamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Ces dernières sont visibles via les petites variations de nombre d'onde entre l'anion libre et l'anion dans l'espace inter-lamellaire.

IV-3- Analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique nous permet de proposer une formulation du matériau et de confirmer le taux d'anion intercalés.

IV-4- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une autre technique assez couramment utilisée. Elle permet d'obtenir des informations sur la texture des grains, celle-ci étant importante en vue d'application des matériaux en catalyse.

IV-5- Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à suivre la perte en masse d'un composé en fonction de la température de chauffe. Une thermo-balance permet de suivre cette variation en continu. 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.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matière organique.

VI- Applications en environnement

Dans le développement de nouveaux procédés de dépollution, et en particulier de traitements des eaux de rejets ou des émissions de gaz, les recherches se focalisent sur l'élaboration de

nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation de polluants.

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires constituent une famille de matériaux présentant de fortes potentialités d'application en remédiassions environnementale (C.Forano , 2004) de par leurs propriétés uniques d'échangeurs d'anions, leurs capacités élevées d'adsorption de polluants aussi bien d'origine organiques que minérales, leurs propriétés de catalyseurs, supports ou précurseurs de catalyseurs(F.Cavani et al, 1991)(A .Vaccari, 1999) . Dans ces différentes applications la texturation des matériaux joue un rôle déterminant car elle garantit la diffusion intrastructurale des polluants et des produits de dégradation et l'accessibilité aux sites actifs, sites d'adsorption, d'échange ou catalytique.

En raison de leur propriété d'échange anionique élevée et l'importante charge de surface des feuillets, les argiles anioniques sont aussi des matrices intéressantes pour la restauration environnementale. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques telles que des oxoanions, des phosphates, des anions oxométalates (sélénates, chromates. . .). Les phases HDL se sont également avérées être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides (MCP, Dicamba), des colorants, des substances humiques. . .. etc.

Chapitre II

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

II- Définition

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, les plus usuels parmi celles-ci sont:

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide (Edeline.1992).
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles: (liquide/solide) ou (gaz/solide), on parlera donc du couples (adsorbat/adsorbant) (Robel.1989).
- L'adsorption est un phénomène de surface, qui est à distinguer de l'absorption qui est un phénomène de profondeur**.** Le terme surface doit s'étendre à la totalité des surfaces externe et interne, engendrée par les fissures, cavernes ou capillaires (Robel.1989).
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet une élimination d'une substance par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve (Jelly et *al*.1997).

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat qui est appelée plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

II Types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

- **Adsorption physique**

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique, dans ce cas, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus au moins grandes. Ces quantités étant proportionnelles à la surface réelle de l'adsorbant (Edeline.1992).

- **Adsorption chimique**

L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

Le tableau II-1 regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau II -1:les étapes de décompositions de l'HDL (C. Forano et al., 2006)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

III - Facteurs influençant l'adsorption

- **Température**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C (Cardot.1999).

- **pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH. Selon Bouchemal (2007), l'élimination optimale de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre est observée à des pH acides inférieurs à 6.

- **Présence d'espèces compétitives**

En général, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce sur l'adsorbant.

Ferrandon et Bouabane (2001), ont étudié l'influence d'alcools aliphatiques sur l'adsorption d'acides aminés (phénylalanine et tyrosine) sur charbon actif en poudre. Cette étude a montré que les alcools ramifiés provoquent l'inhibition de l'adsorption de ces acides aminés de l'ordre de 85%.

- **Surface spécifique**

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif (Bouchemal. 2007).

- **Masse de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide – solide optimal est recommandé (Riaz *et al*. 2002).

- **Distribution des diamètres des pores**

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption des composés organiques aromatiques. Le charbon macroporeux a une meilleure capacité d'adsorption que le charbon mésoporeux dans le cas de macromolécules (Le cloirec *et al*. 1983 cité par Moletta.2006).

- **Nature des groupements fonctionnels**

Bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci.

A la surface des charbons activés, on trouve principalement des sites oxygénés et des sites aminés. Lors de l'étude de l'adsorption du phénol sur charbon actif, Ania *et al.* (2002) ont constaté que l'adsorption de celui-ci sur des charbons de nature basique est plus importante que sur des charbons de nature acide.

- **Solubilité de l'adsorbat**

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Garcia-Araya *et al.* (2003) ont comparé l'adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque (solubilité = 5 $g.l^{-1}$ à 25°C), de l'acide syringique (1 $g.l^{-1}$) et de l'acide gallique (15 $g.l^{-1}$). Ils ont constaté que Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.

- **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.

- **Structure moléculaire de l'adsorbat**

Plus la structure moléculaire des particules à fixée est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

- **Masse moléculaire de l'adsorbat**

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.

IX- Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et *al*. (1960) en quatre principales classes' représentées dans la figure II-4.

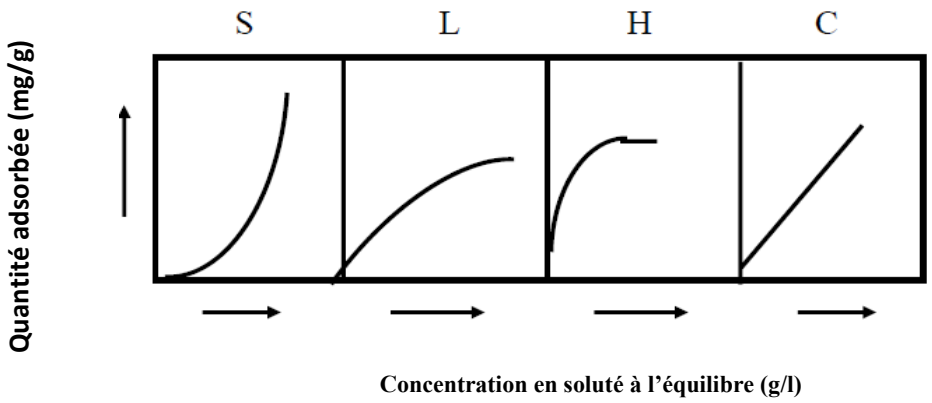


Figure II-17 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. (1960).

- **Isothermes de type L**

Les isothermes de la classe L à faible concentration de l'adsorbat en solution présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaitre quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez fortes pour rendre négligeable les interactions latérales.

- **Isotherme de type S**

Les isothermes de cette classe présentent une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est du aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en ilots dans lesquels elles se tassent les une contre les autres.

- **Isotherme de type H**

La partie initiale de cette isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée apparait importante à concentrations 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.

- **Isotherme de type C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, ceci signifie que les sites sont crées au cours de l'adsorption, ce

qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quant les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

X- Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés. Les plus utilisés sont les suivants :

- **Model de Langmuir**

Moyennant l'hypothèse suivante:

- les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant

- tous les sites sont identiques

- chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire.

- l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface. L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante:

$$\mathbf{Q} = \frac{Qm.kL.Ce}{(1+kL.Ce)} \quad \text{.....Équation II-4}$$

Q: quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$\mathbf{Q_m}$: Capacité d'adsorption ultime (mg/g).

$\mathbf{C_e}$: Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

k: La constante d'équilibre caractéristique de Langmuir de l'adsorbant; elle indique également l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (Q_m) et la constante de Langmuir $K_d = 1/kL$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat), cette linéarisation est donnée par la relation suivante:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{(Qm.kL.Ce)} + \frac{1}{\mathrm{Qm}} \quad \text{.....Équation II-5}$$

Q: quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$\mathbf{Q_m}$: Capacité d'adsorption ultime (mg/g).

$\mathbf{C_e}$: Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

$\mathbf{k_L}$: La constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant; elle indique également l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

Si on trace **Ce/ Q** en fonction de **Ce** on trouve une droite de pente $\mathbf{1/Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine$\mathbf{1/Q_m}$

- **Model de Freundlich**

La relation empirique de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire le phénomène d'adsorption des composés organiques sur le charbon actif. L'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante:

$$Q = k_F . Ce^{1/n} \quad \text{.....Équation II-6}$$

Q: quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$\mathbf{k_F}$ et **n** sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température et qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{Log}(Q) = \text{Log}\, k_F + (1/n)\, \text{Log}\, Ce \quad \text{.....Équation II-7}$$

Cette équation est celle d'une droite de pente **1/n**, et d'ordonnée à l'origine **log** $\mathbf{k_F}$. En général, **n** est compris entre 0.8 et 2, et est proportionnel à la force de l'adsorption.

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour lesquelles il est recommandé.

- **Model de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T)**

Brunauer, Emmett et Teller ont proposé une généralisation de la théorie de Langmuir appliquée à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Ces auteurs ont

adopté des hypothèses semblables à celles émises par langmuir. La principale différence

résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante:

$$X = \frac{Qm.A.Ce}{(Cs-Ce)(1+(A-1).Ce/Cs} \quad \text{..... Équation II-8}$$

X: quantité de soluté adsorbée (mg).

Ce: concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

Cs: concentration du soluté en phase liquide à la saturation de l'adsorbant t (mg/l).

A: constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

$\mathbf{Q_m}$: quantité ultime du soluté adsorbée (mg).

XI- Utilisations de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont:

- Séparations gazeuses: Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autresgaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparations liquides: Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles,

…etc.).

XII- Modèle cinétiques

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

Modèle de cinètique de 1er ordre par l'équation II-9 de lagrengien (Ho Y.S. et G. Mckay, 2000)

$$\frac{1}{Q_t} = \left(\frac{k_1}{Q_m}\right) \times \left(\frac{1}{t}\right) + \frac{1}{Q_m}$$ …… ……..Équation II-9

- Modèle de cinètique de 2ème ordre par l'équation (Ho Y.S. et G. Mckay, 2000) :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \times t$$ …….. …….Équation II-10

Avec :

Q_m et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) respectivement à l'équilibre et au temps t, k_1 et k_2 les constantes de vitesse apparente du 1ére ordre et 2éme ordre

Chapitre III

Chapitre III : les colorants

II- Généralité

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi dés l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIXème siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers (en1988, la production française a été de 46500 tonnes). Ce procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation (P. Arnauld, 1990).

Le premier colorant synthétique, la mauveine a été obtenu par Perkin en 1856.Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc.…), par des noms de minerais (vert de malachite, auramine etc. …) puis finalement selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc…). Actuellement les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres. Cette classification existe en détail dans la colour index. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acid yellow1). D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques …) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, celle-ci est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude nous nous bornons à présenter les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation (Recueil des nomes françaises de textiles, 1985) (Jean Lederer, 1986).

II- Différent types des colorants

II-1- colorants utilisés dans le textile

Nous distinguons essentiellement (Recueil des nomes françaises de textiles, 1985):

- **Les colorants à mordant**, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordançage pour pouvoir être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaires d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr).Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ».Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins. Un exemple de ce type de colorant est représenté en figure III-5 :

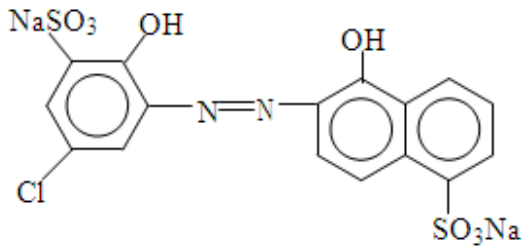


Figure III-18:colorant C.I.mordant bleue 9

- **Les colorants acides,** qui permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La figure III-6 illustre un exemple de ce colorant.

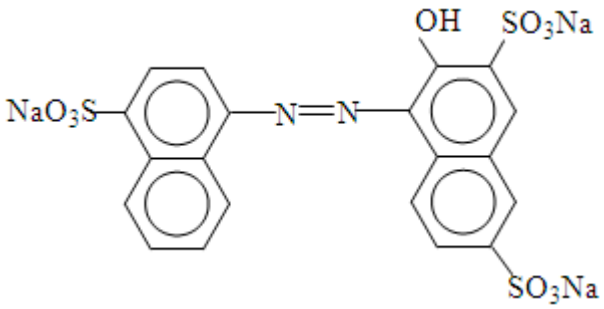


Figure III-19:colorant C.I. Acid red 27

- **Les colorants directs (ou substantifs),** qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. En outre, Ils permettent d'obtenir une grande variété de

coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé. Un exemple de structure est donné en figure III-7 :

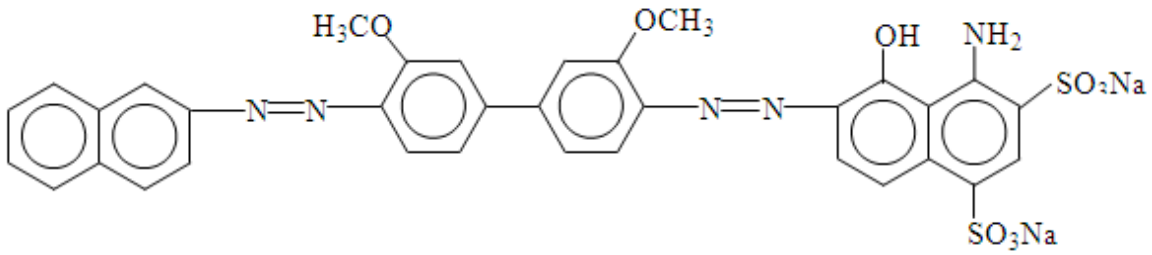


Figure III-20:colorant C.I. direct bleue 1

- **Les colorants cationiques (ou basiques)**, qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides. Un modèle de structure est représenté dans la figure III-8.

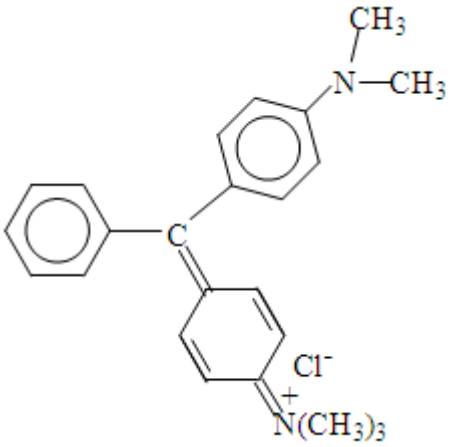
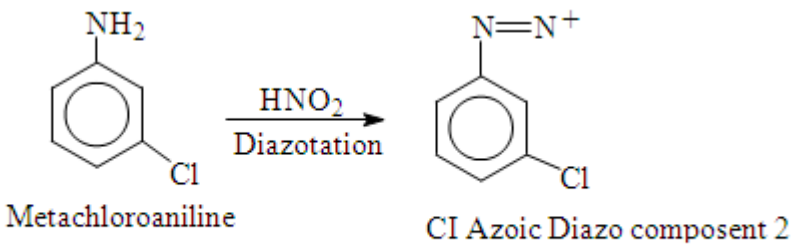
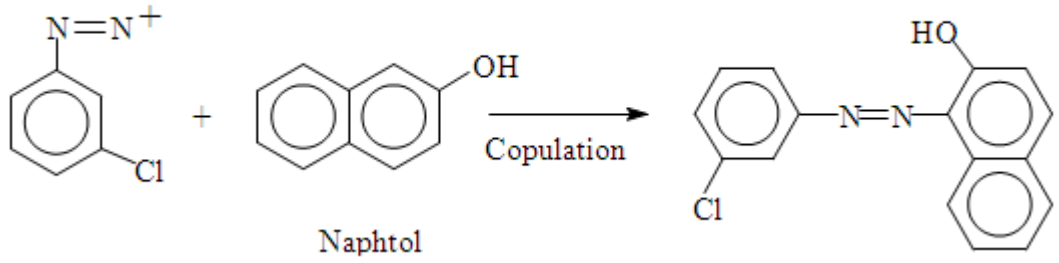


Figure III-21: colorant C.I. basic green 4

- **Les colorants azoïques insolubles**, qui sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. L'ensemble est schématisé par les réactions suivantes (P. Arnauld, 1990) :





Un exemple est représenté en figure III-9.

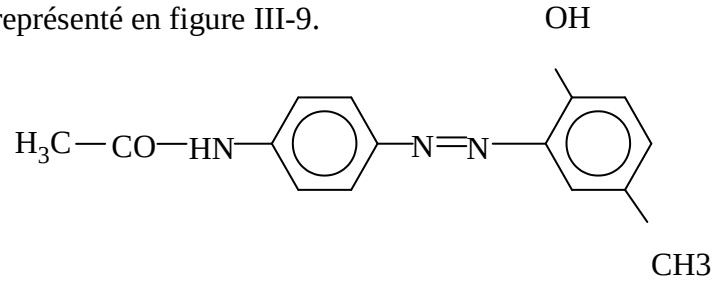


Figure III-22: colorant CI Disperse Yellow

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques. (Un exemple de pigment synthétique est montré dans la figure III-10).

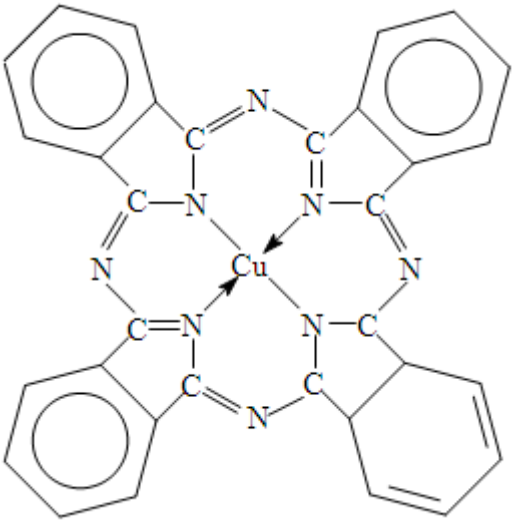


Figure III-23:pigment synthétique

II-2- colorants utilisés dans l'alimentation :

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classifier. Ainsi depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; est venue ensuite celle de shültz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils portent les numéros de100 à199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199). Cependant cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement où depuis peu de temps. Leur utilisation touche les domaines tels que (Jean Lederer, 1986):

- la confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- la liquorie telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc.…
- la pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- la siroperie et la limonaderie.
- la fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

Les figures III-11 et III-12 représentent les structures chimiques de deux variétés du colorant jaune (structure azoïque) utilisé dans les beurres et les margarines.

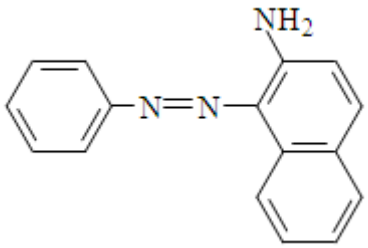


Figure III-24: Structure chimique du Jaune AB

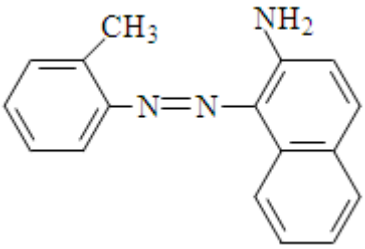


Figure III-25: Structure chimique du Jaune OB

III- Toxicité des colorants

III-1- Toxicité par les rejets industriels :

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro- organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques…) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes…). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation (Kebiche Ounissa, 1996).

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A.

- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.

- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement.

- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.

- le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l.

- les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan.

Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

III-2- Toxicité par les colorants alimentaires :

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ses produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégré plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ce qui a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait. (Jean Lederer, 1986):

LOCK (1959) a montré l'existence de réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard, **JUHLIN** (1972) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine. **GATELAIN**(1977) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant.

L'erythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de toutes sortes. **CLEMENT** a montré que ce composé a provoqué des cas importants d'allergie chez les personnes sensibles et chez celles qui en font un large produit de consommation (les enfants par exemple).

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.
- Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain :

-Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.

-Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées). Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérigènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux. Nous citons quelques exemples :

- les colorants azoïques, le rouge écarlate, le soudan III, l'orange SS (orange gras TX), l'amaranthe, le jaune AB, le jaune OB, le rouge ponceau, le soudan I, le rouge citrus etc.…
- les dérivées du triphénylméthane tels que le vert lumière SF, le vert solide, le vert guinée, le bleu patenté (V), le violet cristallisé etc. …
- les dérivées du diphénylamine comme l'auramine.
- Les dérivées de la phtaléine comme l'éosine, la fluorescéine, la rhodamine B etc. ...

Il convient de mentionner que les techniques d'innocuité pratiquées sur les animaux ne permettent pas de détecter les prédispositions de certains colorants à provoquer des réactions allergiques ou d'autres effets toxiques, indépendamment des effets cancérigènes.

VIII- Méthodes d'élimination des colorants

IV-1- procédé biologique :

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO_2 et de H_2O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation (Kebiche Ounissa, 1996).

Une décoloration de l'ordre de 22% a été obtenue par traitement biologique pour des colorants employés dans la teinture des fibres polyester et du coton (Kebiche Ounissa, 1996).

Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène). Ainsi en situation d'anaérobie, le rendement d'élimination est de 80% pour la D.C.O dans le cas des effluents chargés (0,8kg/m^3).Ce rendement n'est que de 50% pour des effluents encore plus chargés. Toutefois, il convient de signaler, qu'une élimination totale de certains colorants a pu être obtenue, en utilisant une bactérie du type "Aeromonas hydrophila Var.24B".Cependant, ce microorganisme est sensible vis-à-vis des colorants contenant les groupements COOH. Des travaux récents menés sur l'élimination de colorants industriels rouge, bleu et jaune (structure et poids moléculaire inconnues) par biodégradation sur boue activée, ont permis de montrer que l'élimination de ces substrats, par le procédé biologique, est insignifiante devant celle de l'adsorption(Kebiche Ounissa, 1996).

IV-2- Méthodes de séparation : Echange d'ions

L'échange ionique est un procédé d'élimination de polluants du type organique et inorganique existant en milieu aqueux. Il est basé sur la substitution d'un composé par un autre entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide.

$$(R\text{-}X)_{Résine} + (A\text{-}Y)_{Solution} \Leftrightarrow (R\text{-}Y)_{résine} + (A\text{-}X)_{solution}$$

Avec (X, Y) étant les espèces échangeables et A le solvant. Il existe différents types d'échangeurs :

- les échangeurs cationiques forts où les sites sont des groupements sulfonates.
- les échangeurs cationiques faibles où les sites sont des groupements carboxyliques.
- les échangeurs anioniques où les sites sont des groupements amines.
- les échangeurs inertes qui possèdent la caractéristique essentielle de fixer les composés à éliminer.

Le principe de l'échange demeure lié principalement aux interactions électrostatiques (attraction) et aux forces de Van der Waals (affinité). L'échange d'ion peut être appliqué dans les cas suivants :

- Rétention des métaux lourds toxiques (Cd^{2+}, le Pb^{2+} …).
- Rétention d'espèces anioniques tels que les nitrates, les sulfates etc.…
- Elimination des colorants cationiques et anioniques (20,21).
- Adoucissement des eaux (élimination du Ca^{2+} et Mg^{2+}).

Des travaux récents ont permis de montrer l'efficacité de l'élimination de 3 types de colorants (rouge, bleu et jaune) par échange d'ions sur une résine du type Amberlite IR 120. Rappelons que ces colorants sont utilisés dans l'usine textile de AIN DJASSER et que les quantités échangées par gramme d'échangeur sont de l'ordre de 53,42 mg/g pour le colorant rouge, de 24,00 mg/g pour le colorant bleu et enfin de 122,70 mg/g pour le colorant Jaune (Kebiche Ounissa, 1996).

Il existe d'autres méthodes d'élimination non destructives telles que l'adsorption, la floculation-coagulation, les réactions de précipitation et destructives tels que la photolyse et les

procédés d'oxydation avancés en milieu homogène et hétérogène. L'application de quelques unes de ces techniques sera présentée dans les autres parties de ce chapitre, à savoir, l'adsorption et la photochimie.

Chapitre IV

VII- Introduction

Dans notre travaille nous sommes intéressés à l'étude d'adsorption de bleu de trypan par les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) et leurs produits calcinés. Le suivie de la décoloration a été effectué par un spectrophotomètre d'adsorption moléculaire UV-Visible. Les HDL utilisés sont de types [Zn-Al-CO_3]

Les échantillons de l'HDL utilisés au cours de ce travail ont été synthétisés dans le laboratoire pédagogique de l'Université Ahmed Draia d'ADRAR en utilisant la méthode de coprécipitation à pH constant.

L'adsorption des colorant dépond de plusieurs paramètres on cite : la concentration du polluant, le temps de contact, le pH de suspensions, la masse des matériaux et la température.

VIII- Description du colorant (polluant)

Le Trypan bleu (ou Trypan blue, ou bleu trypane) est un excellent colorant microscopique et en plus c'est un grand colorant anionique du groupe des colorants azoïques. Son C.I est 23850.

- Son nom scientifique est:

2,7-Naphtalenedisulfonic acid,3,3'-((3,3'-diméthyl(1,1'-biphenyl)4,4'-diyl-) bis(azo), bis (5-amino 4-hydroxy-) tetrasodium

- Formule brute : $C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$
- Sa solubilité dans l'eau est de 10 g/Litre ; il est insoluble dans l'éthanol.
- Son pH, au point de saturation est de 9,8

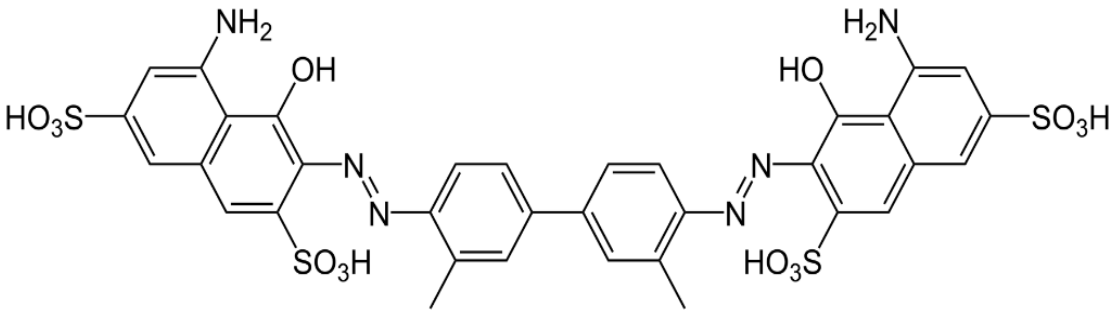


Figure IV-26: Structure de bleu de trypan

IX- Synthèse des HDL

Pour la synthèse d'un HDL à base de [Zn-Al-CO_3] les produits suivants ont été utilisés :

- Chlorures d'Aluminium $AlCl_3,6H_2O$ (Sigma Aldrich)
- Chlorures de Zinc $ZnCl_2$ (Sigma Aldrich)
- Hydroxydes de Sodium NaOH (Biochem)
- Carbonates de Sodium Na_2CO_3 (Sigma Aldrich)

III-1- Conditions de synthèse

Pour la réparation de [Zn-Al-CO_3], les paramètres suivants ont été respectés :

- Le rapport molaire (R) : Zn/Al compris entre 3 et 5 ;
- pH de la solution : 9,5 > pH ≥ 10,5 ;
- Température de cristallisation : T=70°C
- Temps de cristallisation : t= 24 h

III-2- Préparation de [Zn-Al-CO_3]

La phase [Zn-Al-CO_3] a été obtenue par la méthode de coprécipitation à pH constant. La solution des sels métalliques est préparée à partir d'un mélange de proportions adéquates de solution de chlorures de zinc et d'aluminium selon la valeur de rapport molaire (R) :

Zn/Al=3, 4 et 5.

La solution des métaux est introduite à débit constant dans un milieu réactionnel constitué de la solution de (NaOH +Na_2CO_3) de concentration 0 ,5 et 1mol/l de carbonates de sodium et de soude respectivement et sous forte agitation à température ambiante et pH entre 9,5 et 10,5 assuré par une solution de NaOH de concentration de 6 mol/l.

Le gel formé à la fin est renversé dans un flacon hermétique en verre pyrex et placé dans une étuve en vu de son traitement hydrothermale à 70°C.

Le produit de synthèse est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau distillée, filtré et séché à l'étuve pendant 24 heures à 90 °C

X- Caractérisation des produits synthétisés

IV-1- La diffraction des rayons X

IV-1-1- Les résultats :

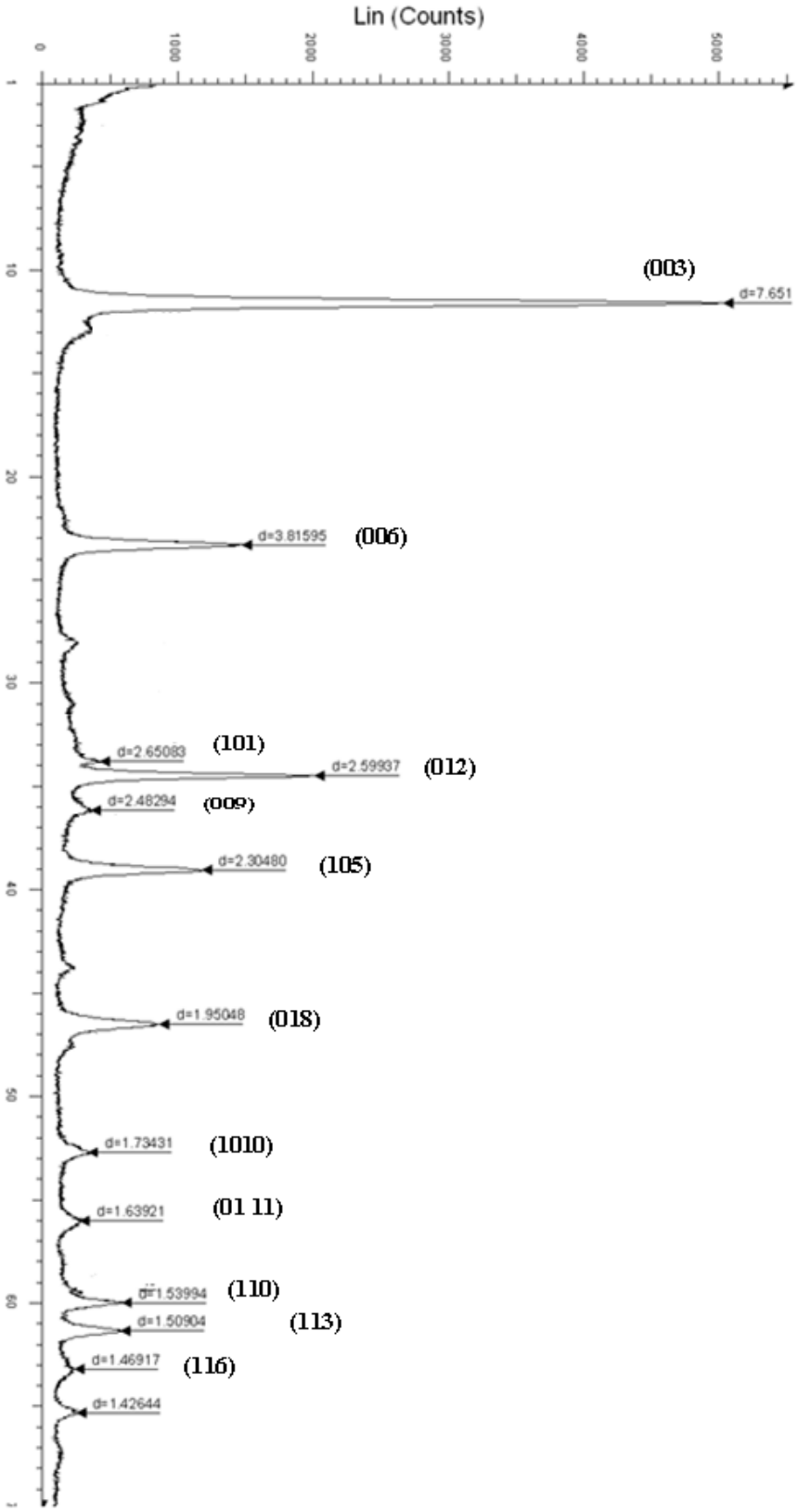


Figure IV-14 : Diffractogramme des rayonx X de la phase Zn/ Al= 4

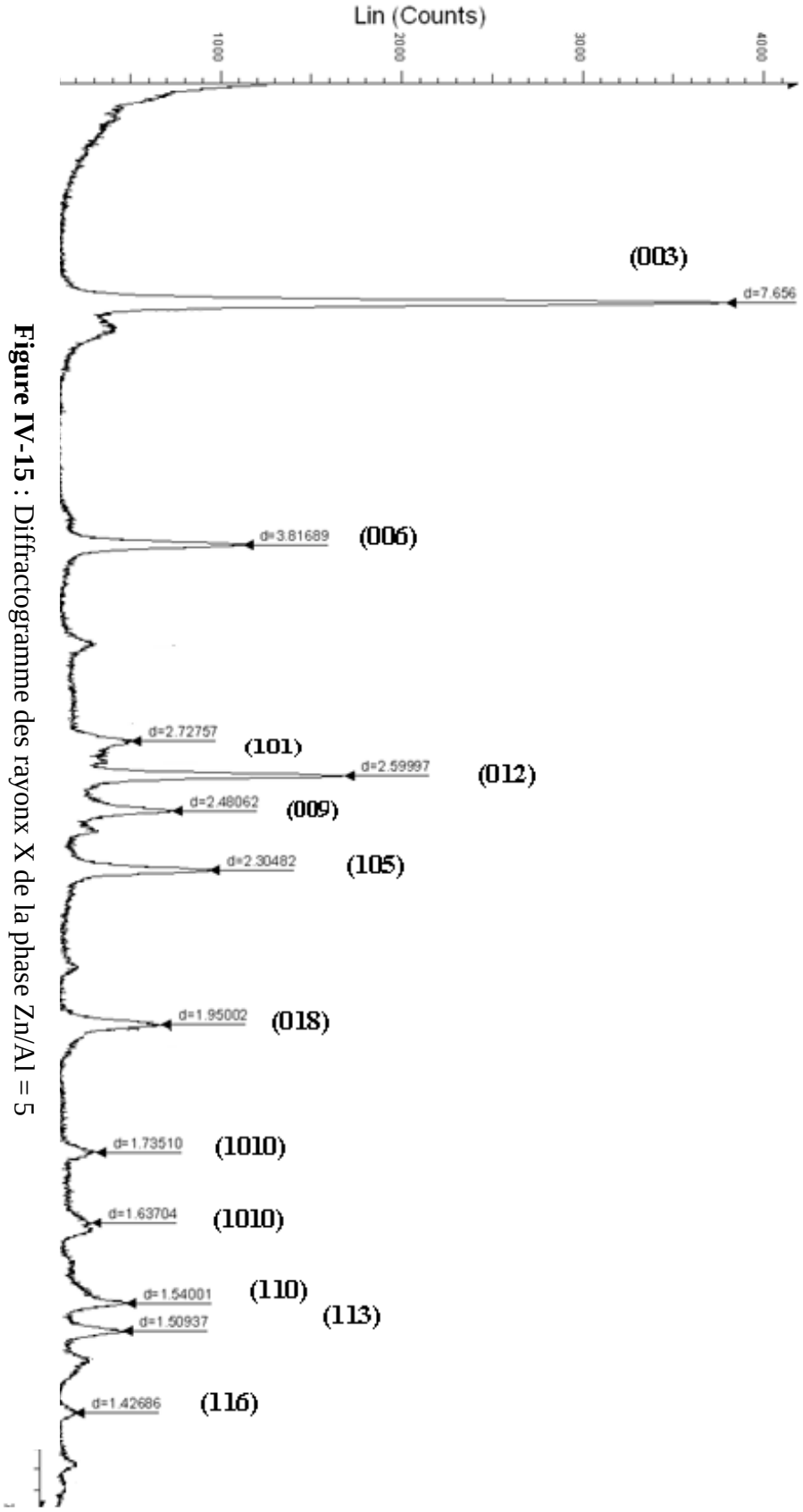


Figure IV-15 : Diffractogramme des rayonx X de la phase Zn/Al = 5

Discussion :

Les difractogrammes Rx de la phase [Zn-Al-CO_3] aux rapports R = 4 et 5 des figures respectivement, présentent une signature caractéristique à toutes les phases des hydroxydes doubles lamellaires.

On remarque que parmi les raies (00l) seuls les deux premières (003) et (006), ont une forte intensité et sont observables. Leurs positions angulaires donnent directement accès à la distance interlamellaire d ($d=d_{(003)}=2d_{(006)}$), donc au paramètre de maille c ($c = 3d_{(003)}$).

Dans la serie (hk0), la raie (110) est la seule facilement observable de maille.Sa positon angulaire dépond directement de l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets breucetique, donc du paramètre de maille a ($a= 2d_{(110)}$) qui représente la distance cation –cation

Tableau IV.2 Paramètres de maille pour [Zn-Al-CO_3] aux rapports R = 4 et 5

Paramètre de maille	R = 4	R=5
c (A°)	3,07988	3,08002
a (A°)	22,73172	22,73164

IV-2- Spectroscopie infrarouge :

IV-2-1 – Les résultats :

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine de 4000 – 400 cm^{-1} avec un appareil Agilent Technologies cary 660 Les échantillons sont conditionnés sous forme de pastilles constituées de 2 mg de produit dilué dans 200 mg de KBr.

Les spectres des matériaux synthétisés [Zn-Al-CO_3] aux différents rapports ainsi que leurs produits calcinés sont représentés dans les figures IV-16, IV-17, IV-18, IV-19, IV-20 et IV-21.

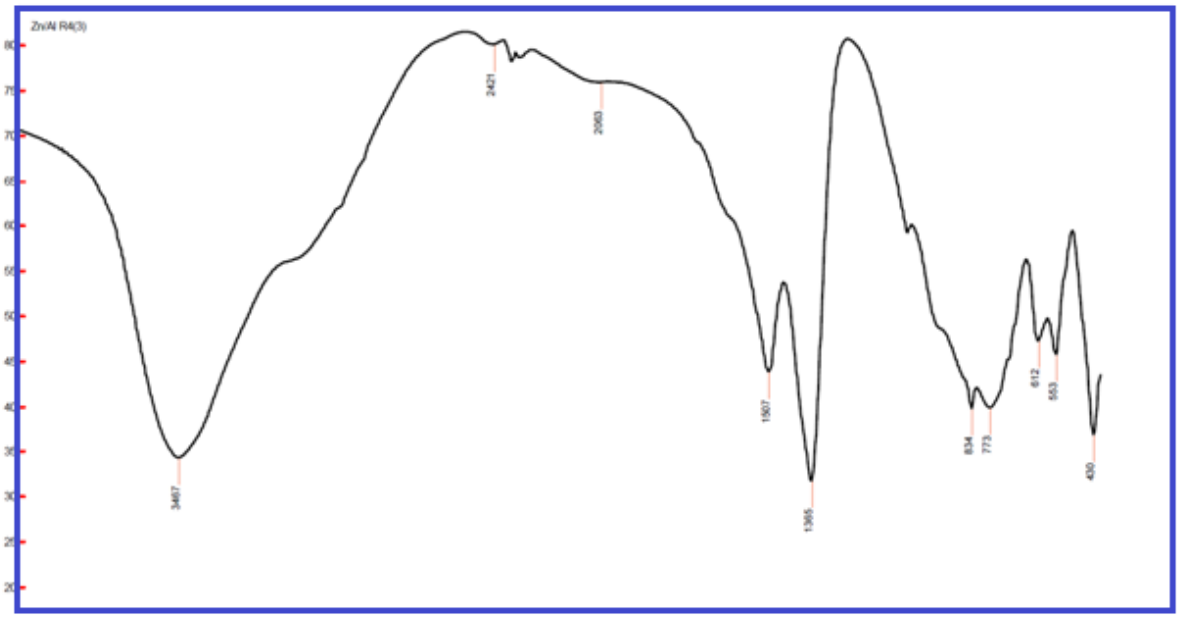


Figure IV-16 : Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO_3] R=3

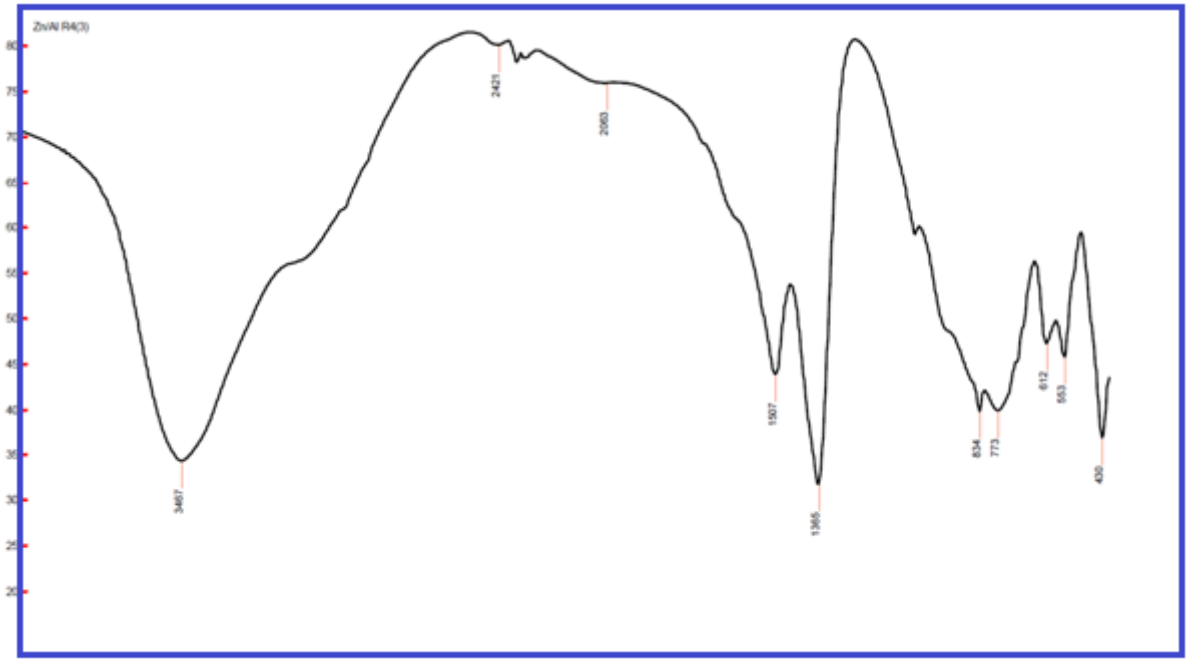


Figure IV-17 : Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO_3] R=4

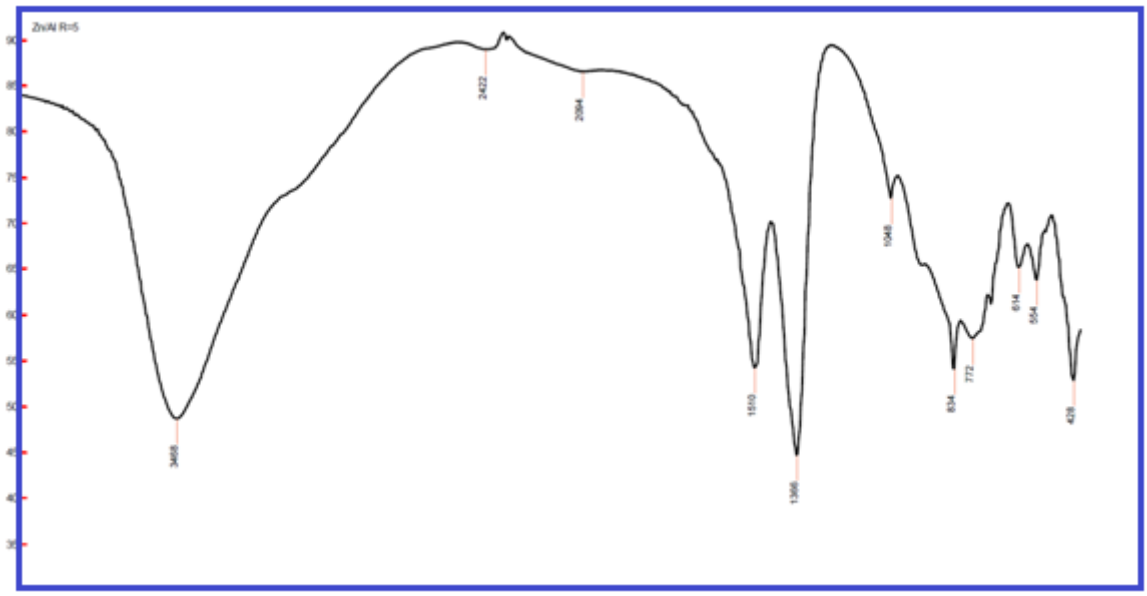


Figure IV-18 : Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO_3] R=5

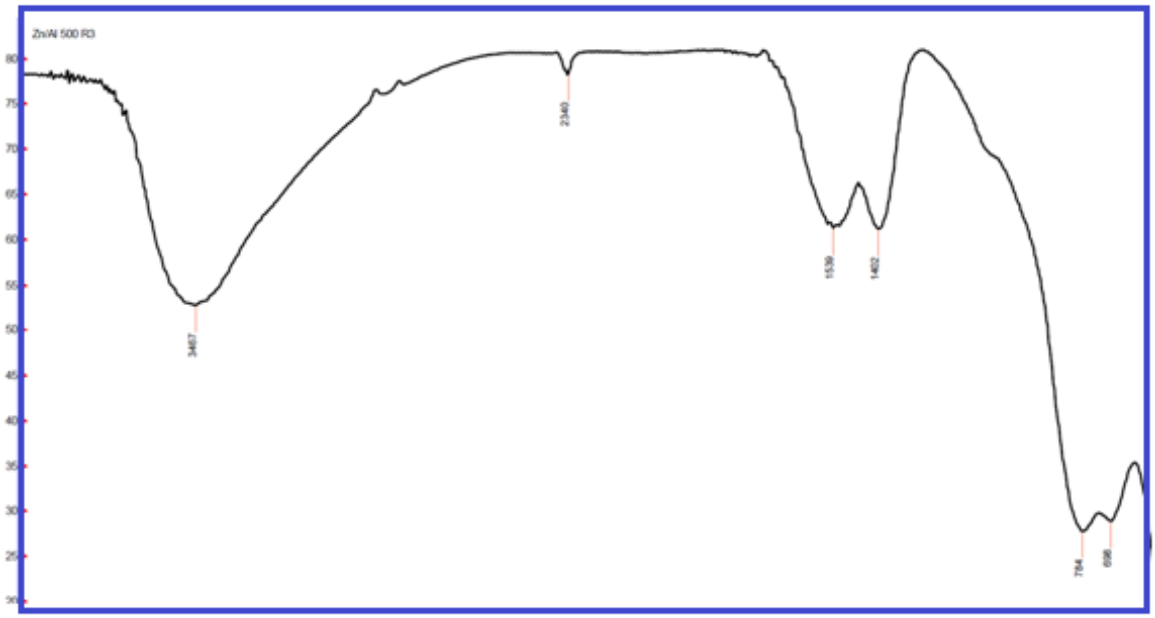


Figure IV-19 : Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO_3-500] calciné R=3.

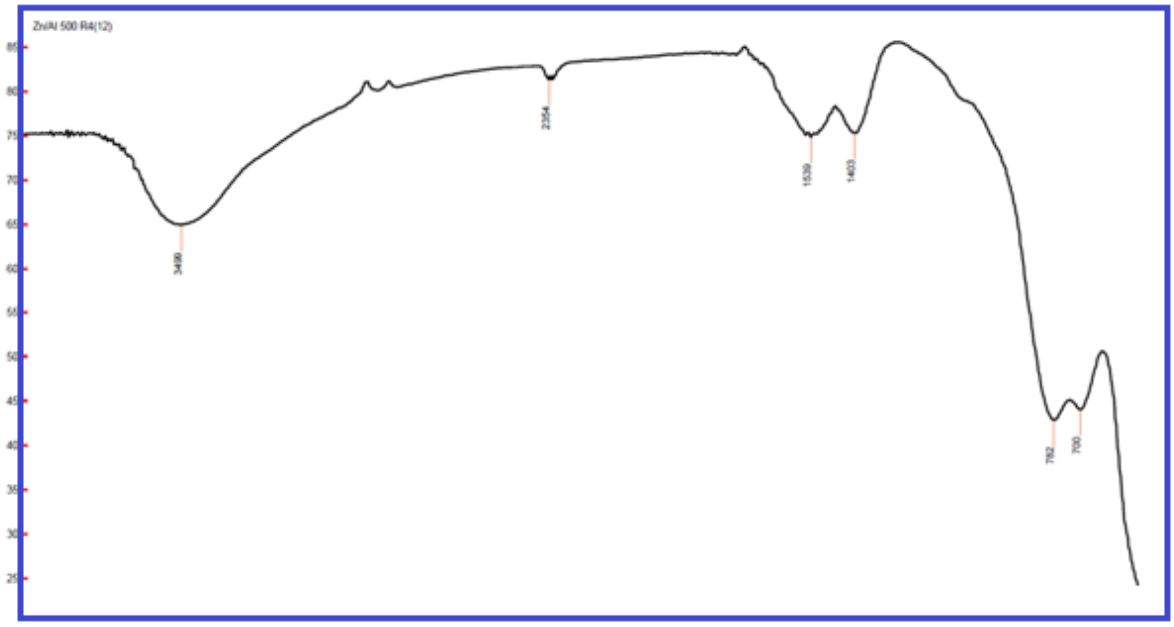


Figure IV-20 : Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO_3-500] calciné R=4.

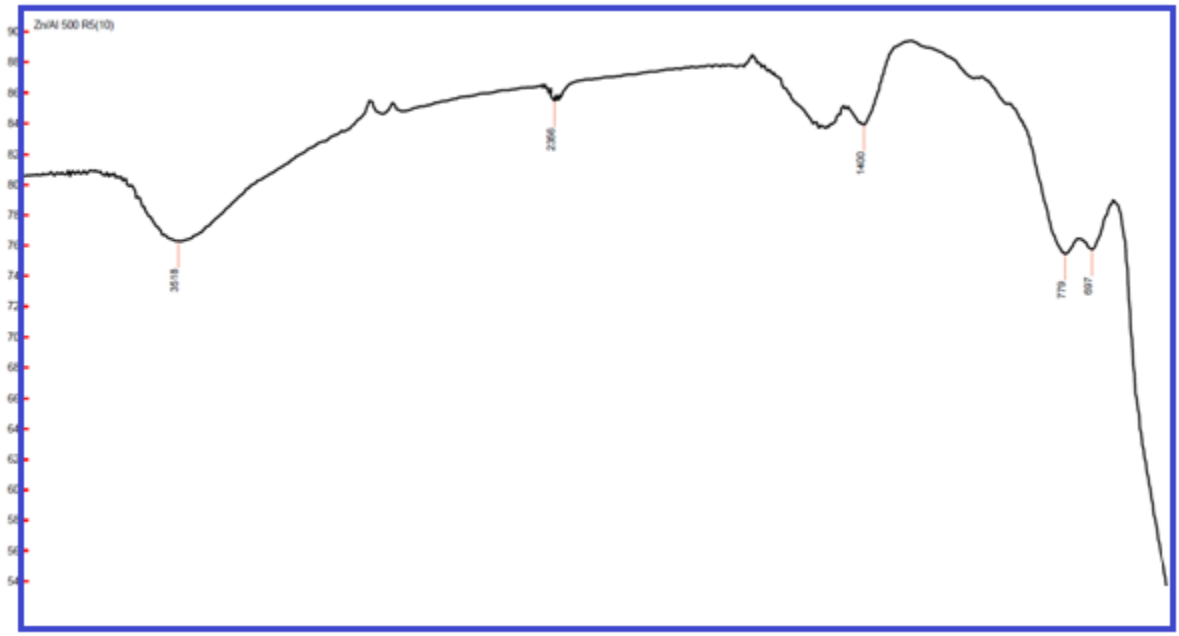


Figure IV-21 : Spectre infrarouge de la phase [Zn-Al-CO_3-500] calciné R= 5

Discussion :

L'allure générale de spectre de la phase [Zn-Al-CO_3] est tout à fait semblable pour toutes les phases hydroxyde double lamellaire (F Cavani et *al*, 1991)

Les bandes principales de vibration que l'on observe sont les suivantes :

- Une bande à 3468 et 3467 cm^{-1}, larges et intenses correspondants à la vibration de valence des groupements hydroxyles ;
- Une bande à 1507,1506 et 1510 cm^{-1} correspondant à la vibration de déformation des molécules d'eau ;
- l'anion carbonate est représenté par plusieurs bandes d'adsorption. Les plus faibles sont localisées à 2421 et 2422 cm^{-1}, à 2063,2064 et 2094 cm^{-1} et à 772 et 773 cm^{-1}, alors que les plus intenses sont situées à 1365 et 1366 cm^{-1} avec un épaulement à 888 cm^{-1} ;

Quatres autres bandes localisées à 612 cm^{-1}, 772 cm^{-1} , 553 cm^{-1} et 430 cm^{-1} correspondent à des vibrations caractéristiques des liaisons de Zn-OH, Al-OH et OH-Zn-Al-OH respectivement(F Li et al,2004) Le spectre IR de la phase calcinée à 500°C [Zn-Al-CO_3] (figures IV-19, IV-20, IV-21), montre que la bande de vibration des molécules $\delta(H_2O)$ a pratiquement disparu et l'intensité de la bande de vibration des groupements OH semble décroître. Ainsi la bande d'adsorption située à 1373cm^{-1} correspondant aux anions CO_3^- a disparu.

IV-3-Les paramètres influant la fixation

IV-3-1-Effet de Rapport molaire

Afin d'étudier l'effet du rapport molaire de Zn/Al sur la fixation de bleu de trypan, des quantités de 200 mg de chaque rapport ont été dispersé dans des solutions de 20 ml de colorant de concentrations initiales C=200 mg/l.

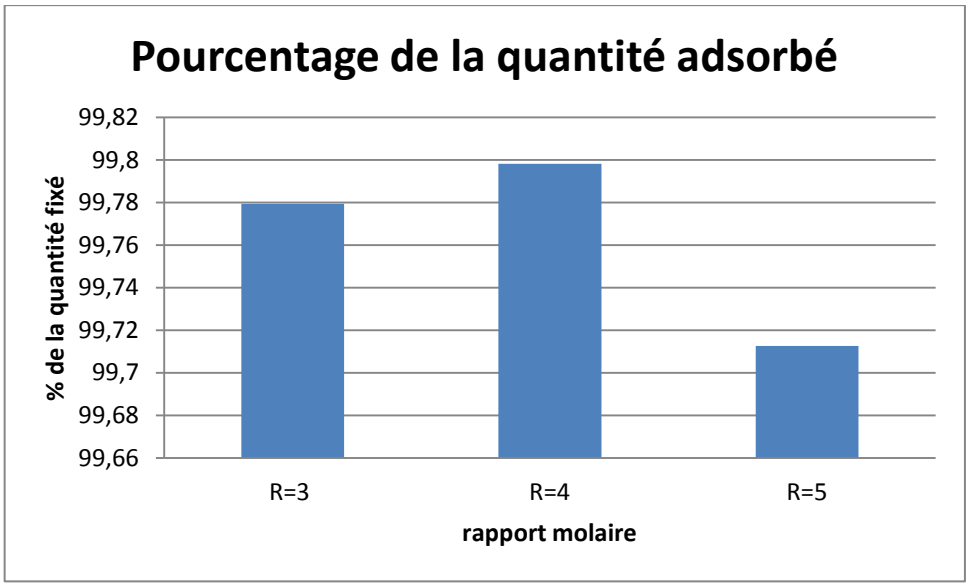


Figure IV-22 : Pourcentage de la quantité de bleu de trypan adsorbé par chaque rapport R

Discussion

Les résultats de la figure 22, montre que le rapport molaire R a un effet sur la fixation de bleu de trypan

Les valeurs de % fixé de colorant sur [Zn-Al-CO_3] à différent R = 3,4 et 5 enregistré sont respectivement 99,7794118 %, 99,7981283 % et 99,7125668 %

La meilleure fixation obtenue, suit la classification suivante :

[Zn-Al-CO_3] $_{R=4}$ > [Zn-Al-CO_3] $_{R=3}$ > [Zn-Al-CO_3] $_{R=5}$

Le matériau [Zn-Al-CO_3] avec le R=4 présente la plus grande capacité d'adsorption par rapport aux autres rapports

IV-3-2- Effet de la Masse

Afin d'étudier l'effet de la masse de l'HDL [Zn-Al-CO_3] sur la fixation de bleu de trypan des volumes de 20 ml de la solution de colorant de concentration initiale 200 mg/l ont été mis en contact avec des masses de l'HDL compris entre 10 et 300 mg.

Après une forte agitation pendant 3 heures, les mélanges sont centrifugé et le surnageant a été doser par UV-Visible à une longueur d'onde λ_{max}=570 nm

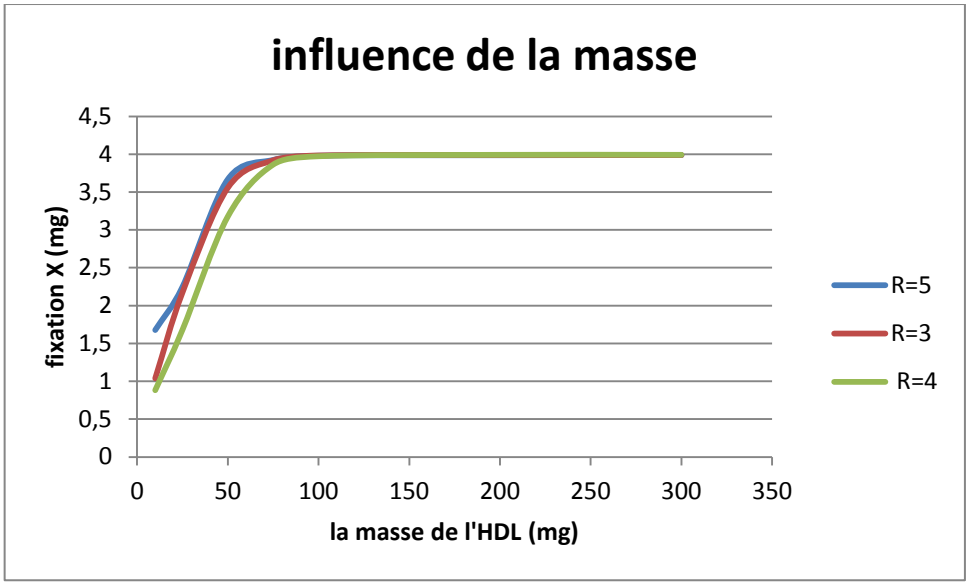


Figure IV-23 :L'influence de la masse de [Zn-Al-CO3] sur l'adsorption.

Les résultats de la figure IV-23 montre que la quantité fixée X (mg) est proportionnel à la masse du matériau c'est à dire plus la masse augmente plus la quantité fixée du colorant augmente.

Les valeurs, de la quantité fixée X (mg), enregistrées pour le bleu trypan à une concentration initiale de 200mg/l pour les rapports R = 4,3 et 5 passent de 0.884, 1.037, 1.677à 3.8634, 3.921, 3.926 respectivement.

A partir d'une masse égale à 75 mg la quantité fixée reste constante pour les trois rapports.

Cela est interprété par le fait que quand la masse du matériau augmente, les cristallites tendent à s'agglomérer, ce qui engendre une diminution de la surface totale des particules du matériau disponible à l'adsorption du colorant.

IV-3- Cinétique de Fixation du Bleu de trypan sur la phase [Zn-Al-CO_3]

La détermination de la cinétique de fixation a été réalisée à une température ambiante. Des suspensions de matériaux [Zn-Al-CO_3] dans 20 ml de solution de bleu de trypan à concentrations initiales de 200, 160 et 125 mg/l aux différentes temps de contact

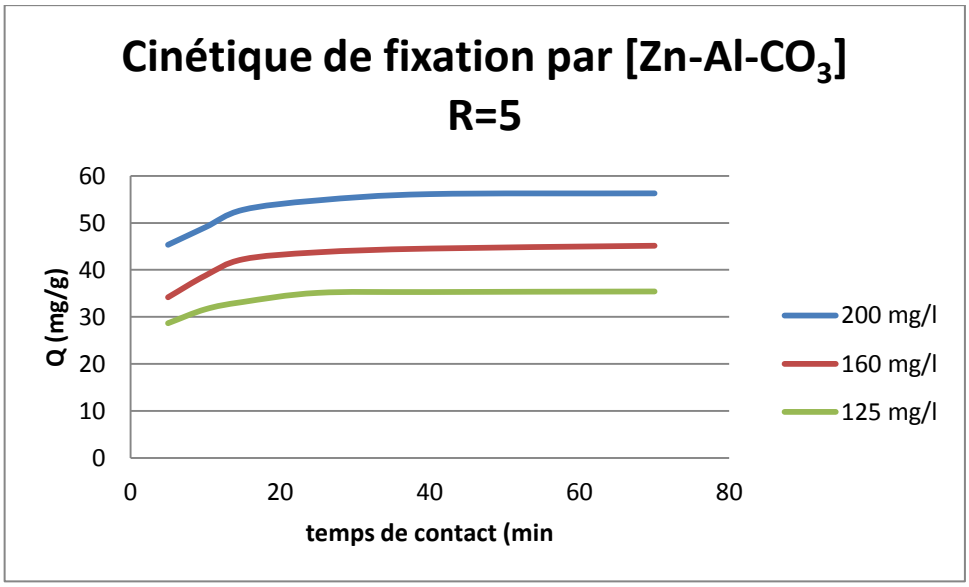


Figure IV-24 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-CO3] R=5

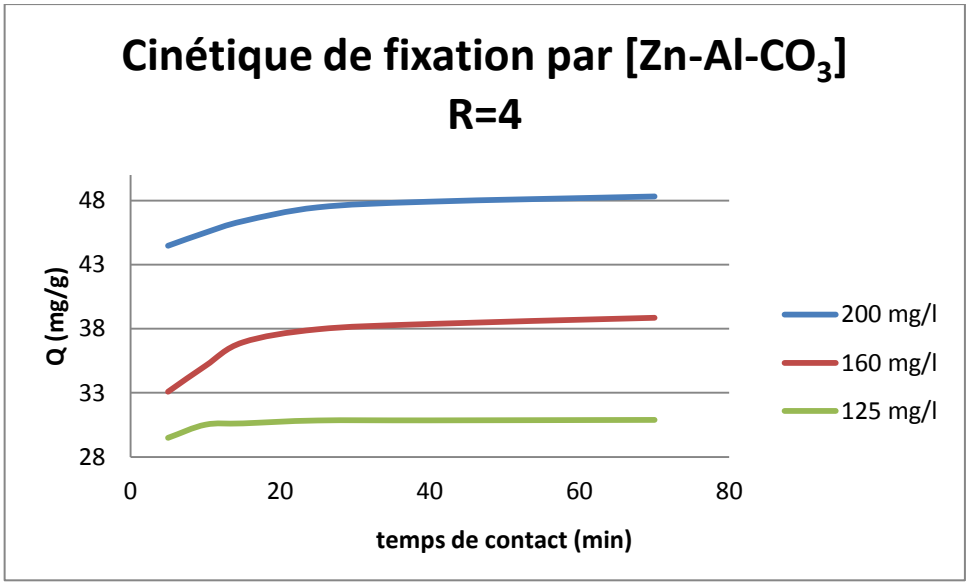


Figure IV-25 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-CO3] R=4

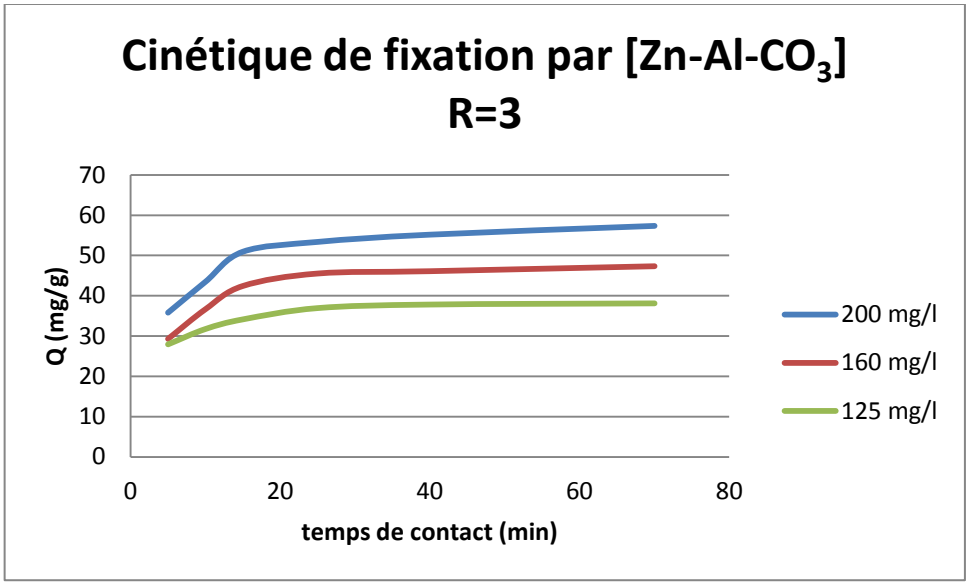


Figure IV-26 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-CO3] R=3

Discussion

Les graphiques ci-dessus représentent la variation X/m (la quantité en mg de colorant fixé par 1g de l'HDL) en fonction du temps de contact (min) montre clairement l'influence du paramètre du temps sur l'élimination de bleu de trypan par le matériau [Zn-Al-CO_3]

Le temps optimum de fixation de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] de toutes les concentrations est de 25 minutes pour touts les rapports sauf le rapport R = 4a concentration de colorant de 125 mg/l le temps optimum été 15 min.

IV-4- Ordre de la cinétique de réaction

IV-4-1- la réaction du 1er ordre

En appliquant l'équation de Lagrangien (équation 9 chapitre II)

Le tracé de 1/Q en fonction du temps 1/t donnera une droite de pente k/Q_m et d'ordonnée à l'origine $1/k_1Q_m$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_1 et la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre Q_m.

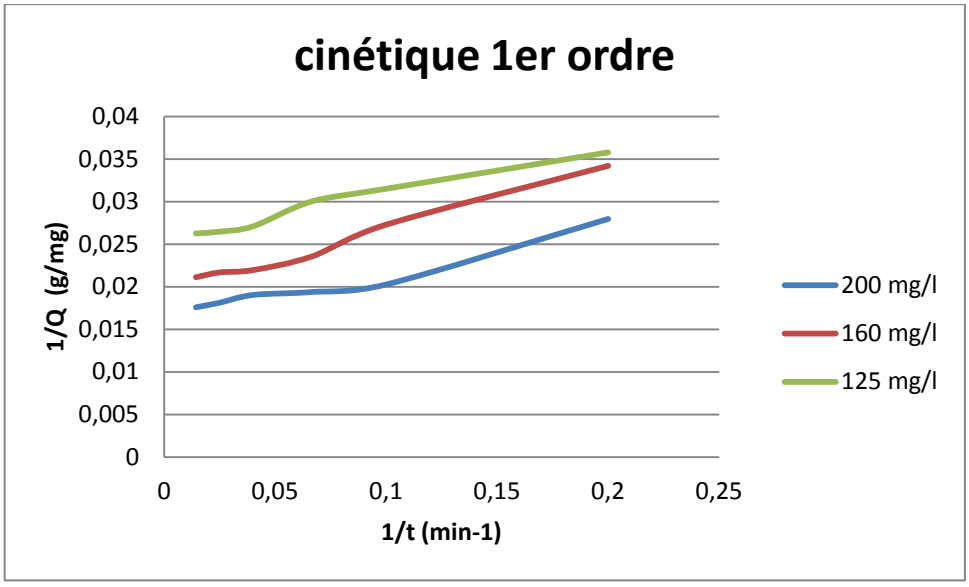


Figure IV-27 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=3

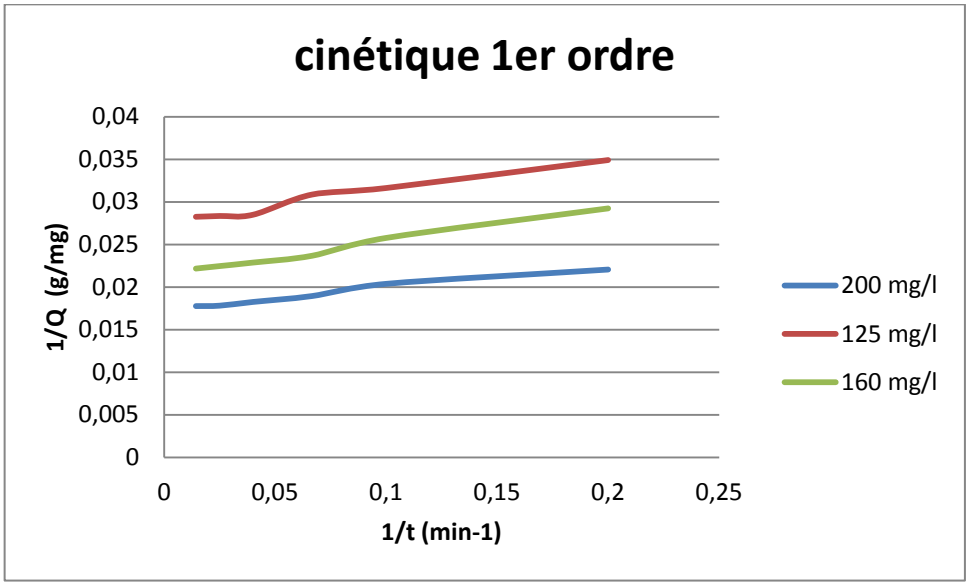


Figure IV-28 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=4

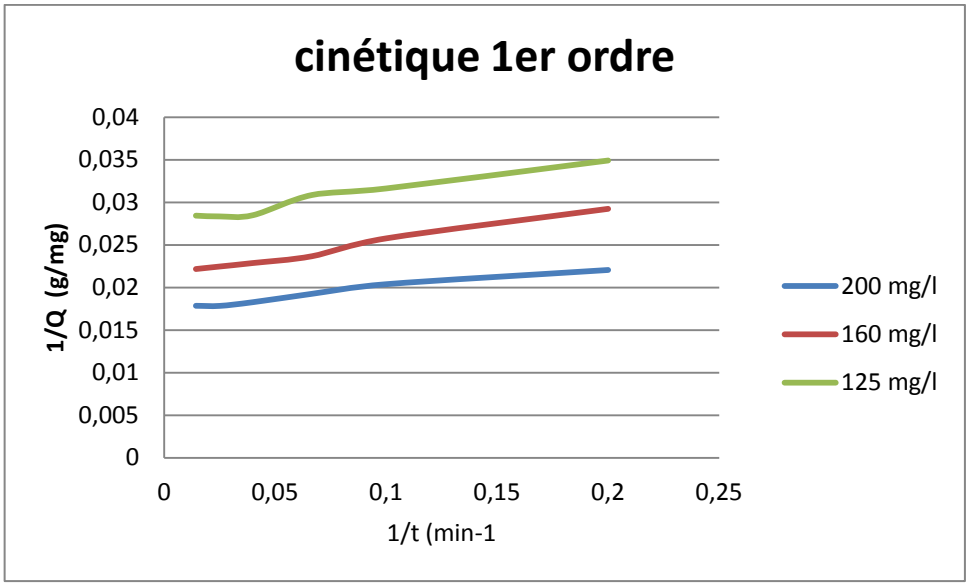


Figure IV-29 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=5

IV-4-2-la réaction du 2éme ordre

En appliquant l'équation de pseudo second ordre (équation 10, chapitre II)

Le tracé de t/Q en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine$1/k_2Q_m^2$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre Q_m.

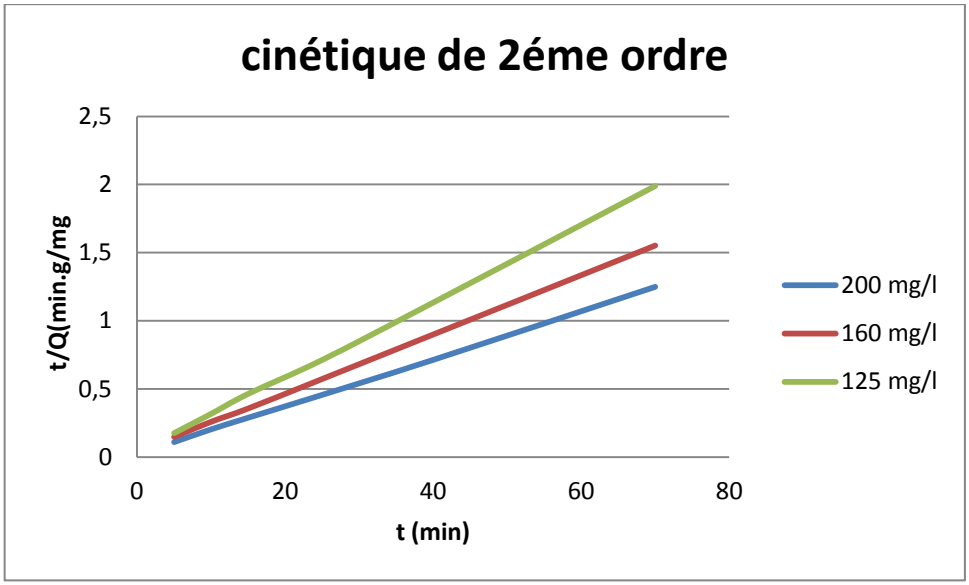


Figure IV-30 : Cinétique de 2 éme ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=5

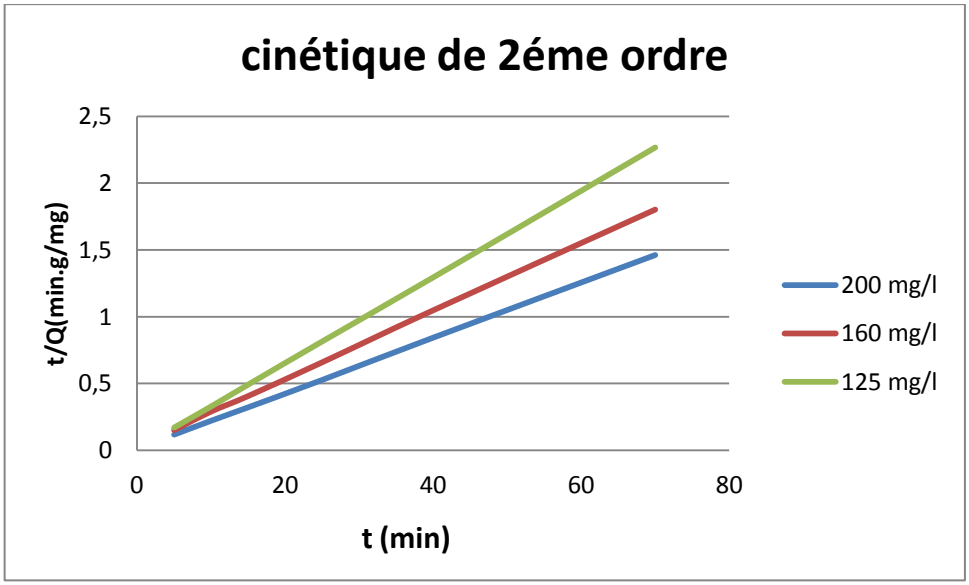


Figure IV-31 : Cinétique de 2 éme ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=4

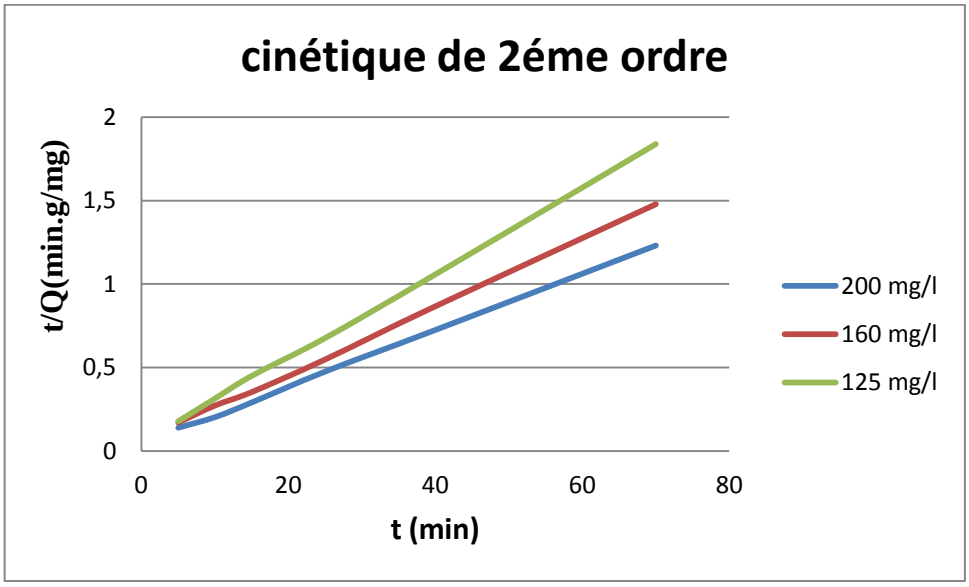


Figure IV-32 : Cinétique de 2 éme ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-CO3] R=3

Le tableau IV-3 représente les constantes de vitesse pour les différents rapports :

Tableau IV-3 : constates de vitesse d'adsortion de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3]

			1 er ordre			**2éme ordre**	
	Ci	K_1	Q_{m1}	R^2_1	K_2	Q_{m2}	R^2_2
R =3	200	0,9398529	57,3081037	0,9474	0,00450998	60,2409639	0,9996
	160	0,92841596	47,3681613	0,9878	0,00673333	49,5049505	0,9995
	125	0,97499037	38,0855615	0,9716	0,01158276	39,3700787	0,9997
R =4	200	0,98706497	47,9157754	0,99	0,02676752	48,7804878	1
	160	0,99497754	38,8663102	0,9273	0,02222535	39,5256917	0,9999
	125	0,99413195	30,8736631	0,9572	0,16050615	30,9597523	1
R =5	200	0,98145722	56,0832697	0,9698	0,012615	57,4712644	0,9998
	160	0,96573018	45,1275783	0,9903	0,01306891	46,2962963	0,9999
	125	0,97447288	35,1795264	0,9653	0,02110139	36,2318841	0,9997

Discussion :

La linéarité des courbes de lagrangien ne veut pas dire forcément que la cinétique d'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] est decrite par l'équation du 1re ordre. En effet les constantes de vitesses ne varient pas proportionnellemt avec la concentration, ce qui est en désaccord avec les condition d'appliquation du modèle cinétique. Ceci veut dire que le processus de fixation de bleu de trypan n'obeit pas à une cinétique de 1 er ordre.

En utlisant l'équation de pseudo second ordre, pour l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] à différentes concentrations, on remarque que la capacité augmente avec l'augmentation de la concentraion initiale. Par ailleur, on note la diminution des valeur de $k_2$et les coefficients de de l'ordre de 1 et 0,999.

Donc l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] suit une expression de vitesse de pseudo second ordre.

IV-5- Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption a été réaliser a tempétature ambiante (25°C), en dispersant une quantité de 65 mg de [Zn-Al-CO_3]$_{R=3}$, 80 mg de [Zn-Al-CO_3]$_{R=4}$ et 75 mg de [Zn-Al-CO_3]$_{R=5}$ dans des solution de bleu de trypan de concentrations varient de 125 à 500 mg/l. après un temps d'équilibre, les suspension centrifugé et les surnageants sont dosés par UV-Visible à longueur d'onde λ=570 nm ; l'isotherme est representé ci-dessous :

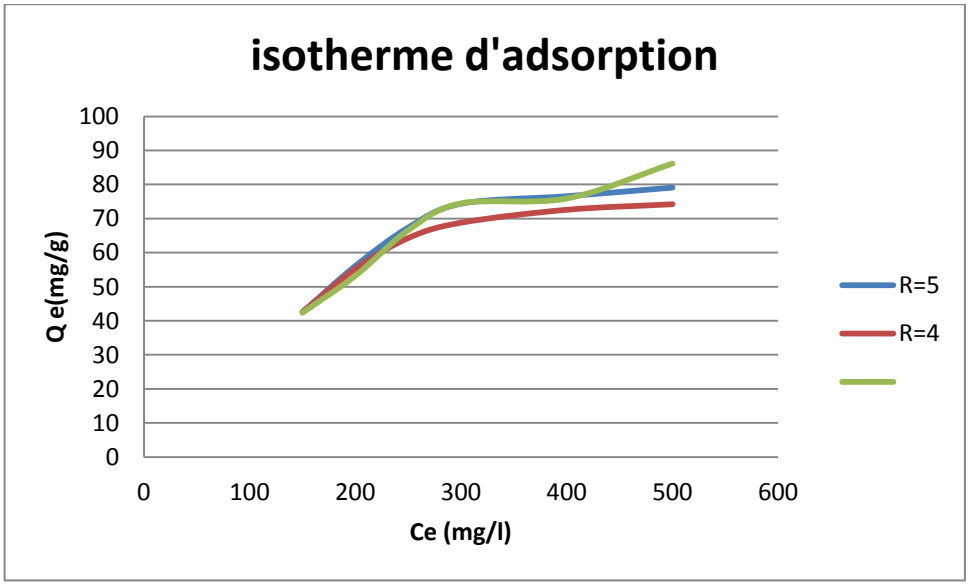


Figure IV-33 : Isotherme d'dsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-CO_3]

Discussion

Les courbe représenté ci-dessus sont des isotherme de type L de la classification de Langmuir. L'adsorption semble être de type monomoléculaire, le solide étant saturé lors du remplissage de la monocouche.

IV-6- Modèles d'adsorption

Les données de l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] sont traitées suivant les équation linéaires de **Langmuir** et de **Freundlich**

IV-6-1- Modèle de Langmuir

En traçant 1/Qe en fonction de 1/Ce on obtient la courbe correspondante à l'expression linéaire du modèle de Langmuir

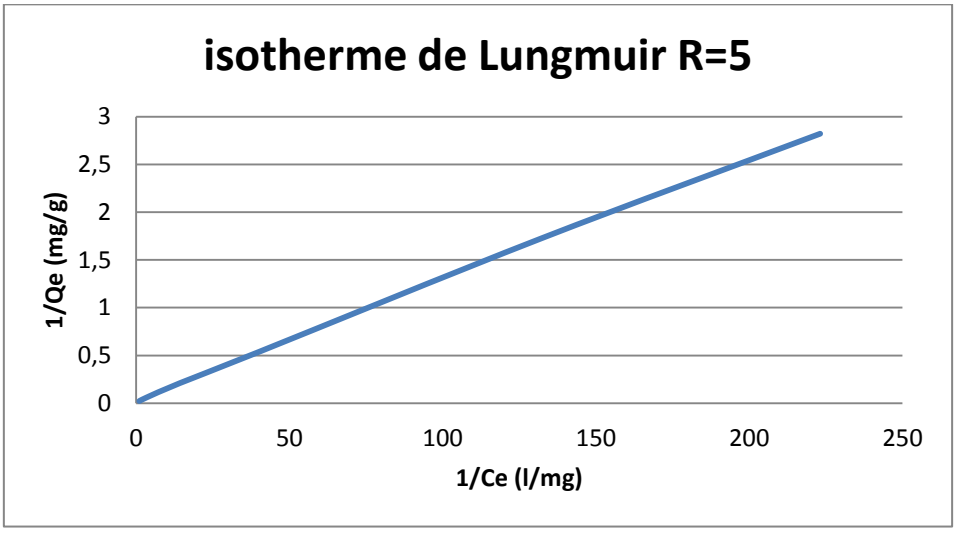


Figure IV-34 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] R=5

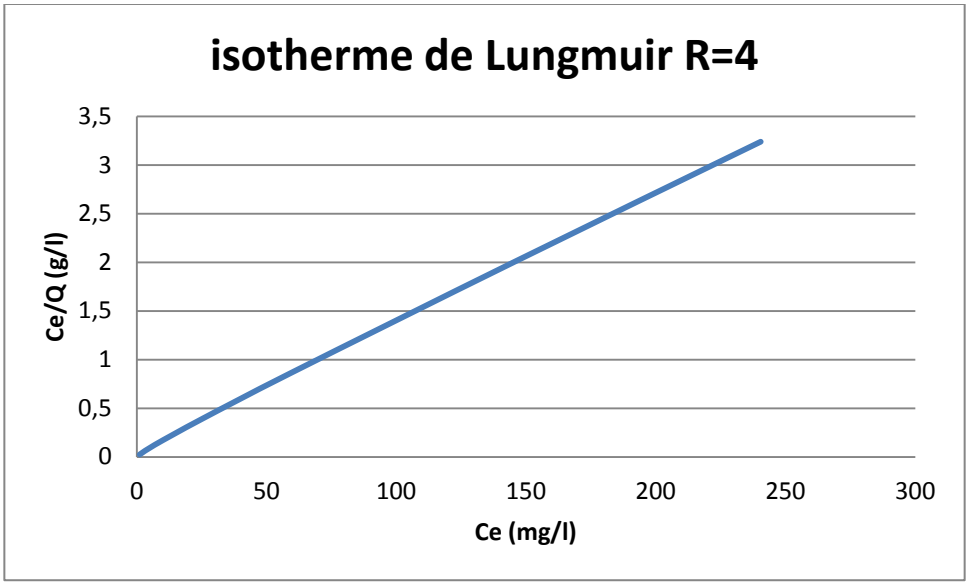


Figure IV-35 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] R=4

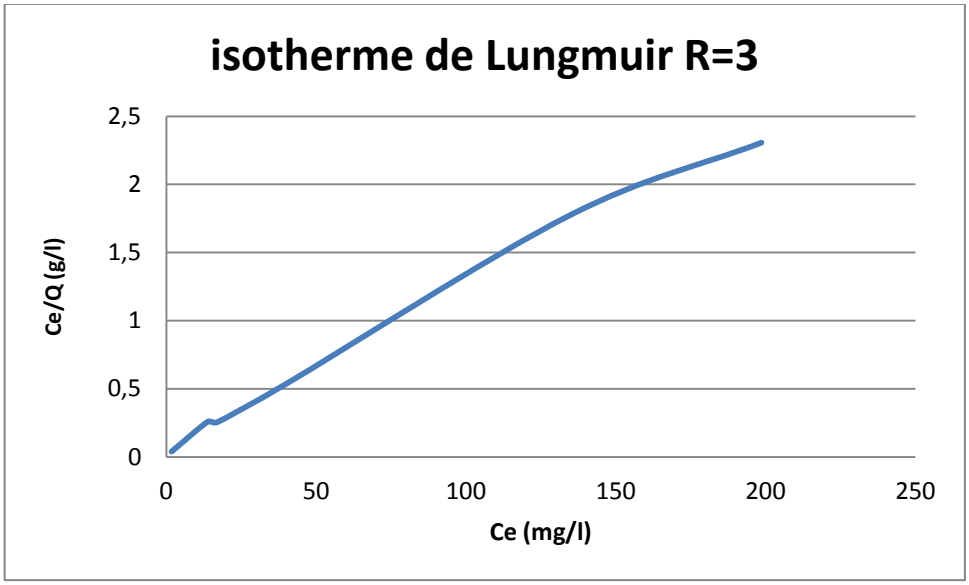


Figure IV-36 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-CO_3] R=3

IV-6-2 Modèle de Freundlich

En traçant Log(Qe) en fonction de Log(Ce) on obtient la courbe correspondante à l'expression linéarisée du modèle de Freundlich

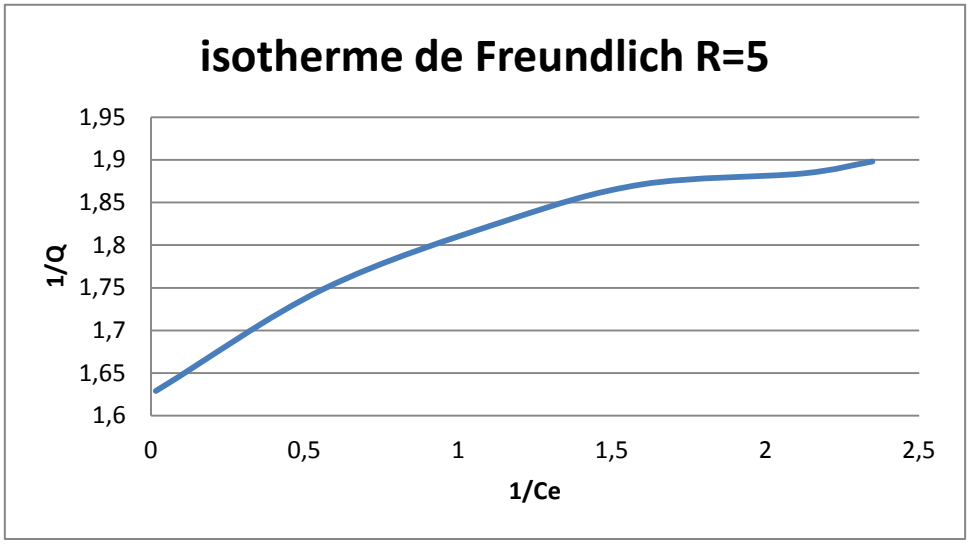


Figure IV-37 : Isotherme de Freundlich pour adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-CO_3] R=5

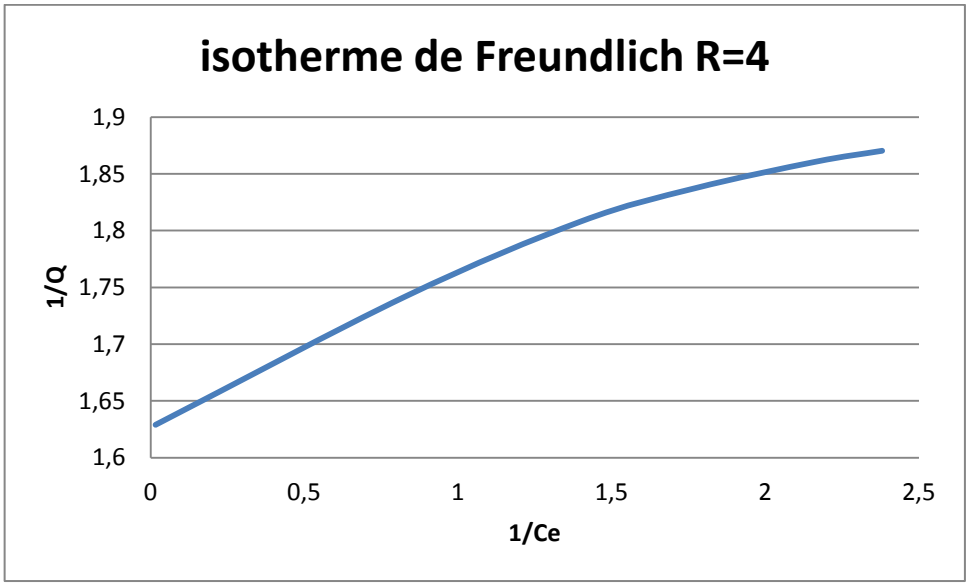


Figure IV-38 : Isotherme de Freundlich pour adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-CO_3] R=4

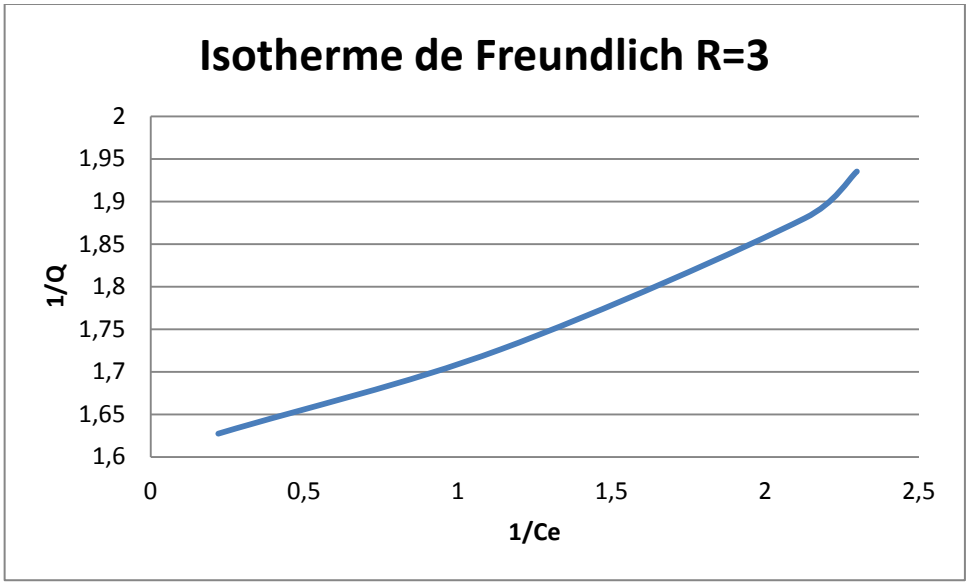


Figure IV-39 : Isotherme de Freundlich pour adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-CO_3] R=3

Le tableau (IV-4) représente les constantes d'équilibres de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-CO_3] :

Tableau IV-4 Constantes d'équilibres de Langmuir et Freundlich de [Zn-Al-CO_3]

	Langmuir			Freundlich		
	Qm	kL	R	1/n	kF	R
R5	384,3401	0,097084	0,9997	0,1095	5,299434	0,9075
R4	464,8797	0,052338	0,9997	0,1021	5,183601	0,9682
R3	364,6096	0,234415	0,9938	0,145	4,866622	0,9812

IV-7- influence de pH sur la fixation de bleu de trypan

L'influence de pH a été étudiée dans une gamme des valeurs de pH entre 3 et 12 sur des suspensions de [Zn-Al-CO3] dans 20 ml des solutions de bleu de trypan dont le pH est ajusté à la valeur désirer par l'acide chlorhydrique ou la soude .

Après agitation et centrifugation le surnageant a été dosé par UV-Visible à λ=570 nm la courbe obtenue est représenté ci-dessous :

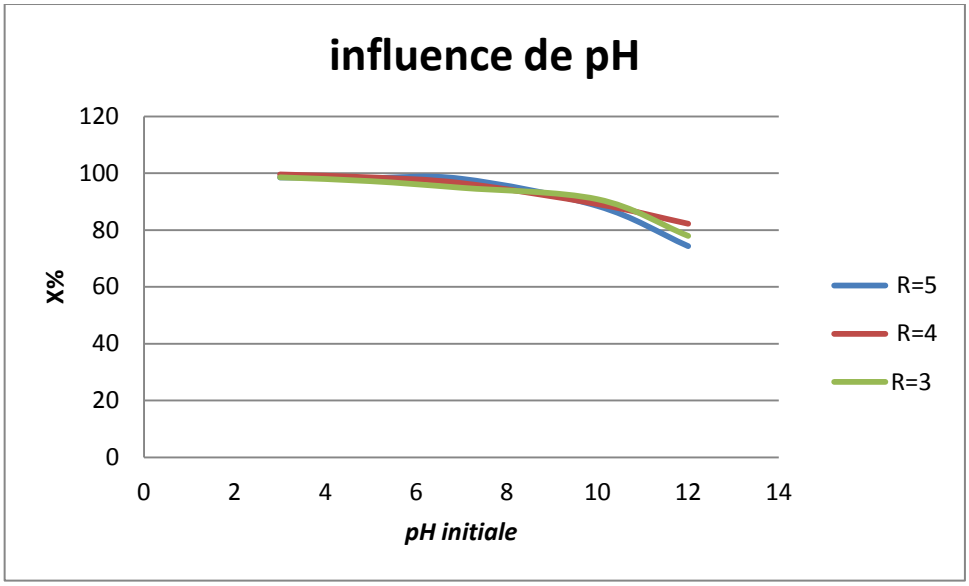


Figure IV-40 : L'influence de pH sur la fixation de bleu de trypan sur Zn-Al-CO_3]

La figure ci-dessus montre que le pH de la solution initiale a un effet sur la fixation du colorant sur le matériau considéré. En effet, dans la gamme de pH 7 à 12, on enregistre un effet négatif sur la fixation, cela s'est traduit par les diminutions de pourcentage de quantité fixée (X%) de 98% à 74% pour R=5, de 96% à 82% pour R=4 et de 94% à 77% pou R=3 ceci est impliqué par la présence des ions OH^- et CO_3^{-2}.

Par contre, dans la gamme de pH de 3 à 7 le pourcentage de quantité fixée reste presque stable.

V-Les paramètres influant la fixation sur [Zn-Al-500]

Le matériau [Zn-Al-500] est le produit qui a été obtenu après la calcination de [Zn-Al-CO_3].

La calcination des HDL précurseurs provoque une déshydratation (perte des molécules d'eau interstitielles), une déshydroxylation et une perte des anions de compensation.
Les oxydes mixtes ainsi produits ont l'avantage d'être très stables thermiquement, d'avoir des surfaces spécifiques importantes (Reichle. W.T et *al*, 1986) et de présenter une répartition homogène des cations métalliques à la surface. De plus, la flexibilité de composition des HDL précurseurs, permet l'obtention d'oxydes de composition variable et donc de propriétés modulables utilisables en catalyse acide (Di Cosimo J. I et *al*, 2000), basique (Beres. A et *al*, *1999*) ou d'oxydoréduction (Carja. G et *al*, 2004).

La calcination de [Zn-Al-CO_3] a été effectuée dans un four à moufle réglé d'augmenter la température de 1°C/min jusqu'à 500°C puis stabiliser la température à 500°C pendant 5 heurs.

V-1-Effet de Rapport molaire

Afin d'étudier l'effet du rapport molaire de Zn/Al-500 sur la fixation de bleu de trypan, des quantités de 100 mg de chaque rapport ont été dispersé dans des solutions de 20 ml de colorant de concentrations initiales C=200 mg/l.

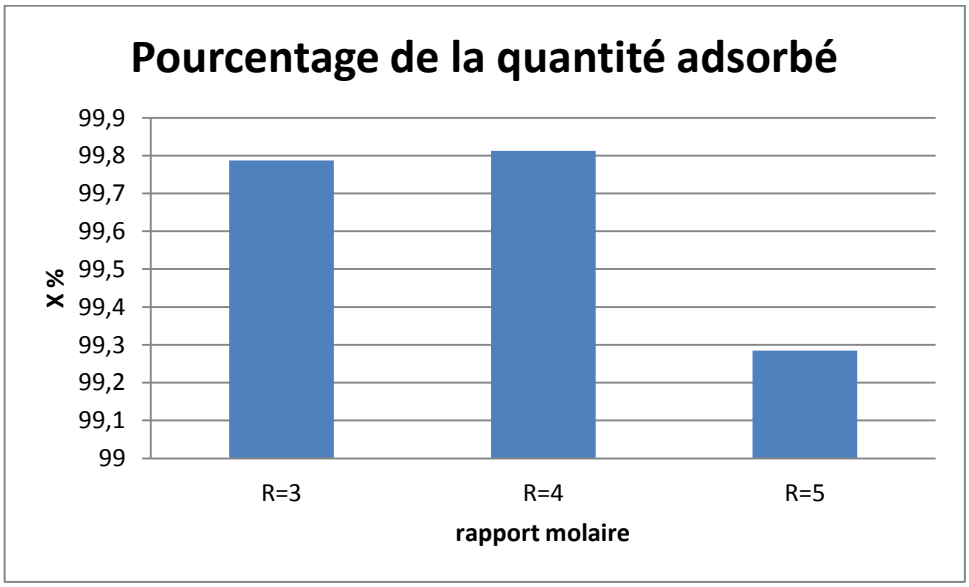


Figure IV-41 : Pourcentage de la quantité de bleu de trypan adsorbé par chaque rapport R de [Zn-Al-500] calciné

Discussion

Les résultats de la figure IV-41, montre que le rapport molaire R a un effet sur la fixation de bleu de trypan

Les valeurs de % fixé de colorant sur [Zn-Al-500] à différent R = 3,4 et 5 enregistré sont respectivement 99,7874332%, 99,8128342% et 99,2847594%

La meilleure fixation obtenue, suit la classification suivante :

[Zn-Al-CO_3] $_{R=4}$ > [Zn-Al-CO_3] $_{R=3}$ > [Zn-Al-CO_3] $_{R=5}$

Le matériau [Zn-Al-500] avec le R=4 présente la plus grande capacité d'adsorption par rapport aux autres rapports

V-2- Effet de la Masse

A fin d'étudier l'effet de la masse de l'HDL [Zn-Al-500] sur la fixation de bleu de trypan des volumes de 20 ml de la solution de colorant de concentration initiale 200 mg/l ont été mis en contact avec des masses de l'HDL compris entre 5 et 100 mg.

Après une forte agitation pendant 3 heures, les mélanges sont centrifugé et le surnageant a été doser par UV-Visible à une longueur d'onde λ_{max}=570 nm

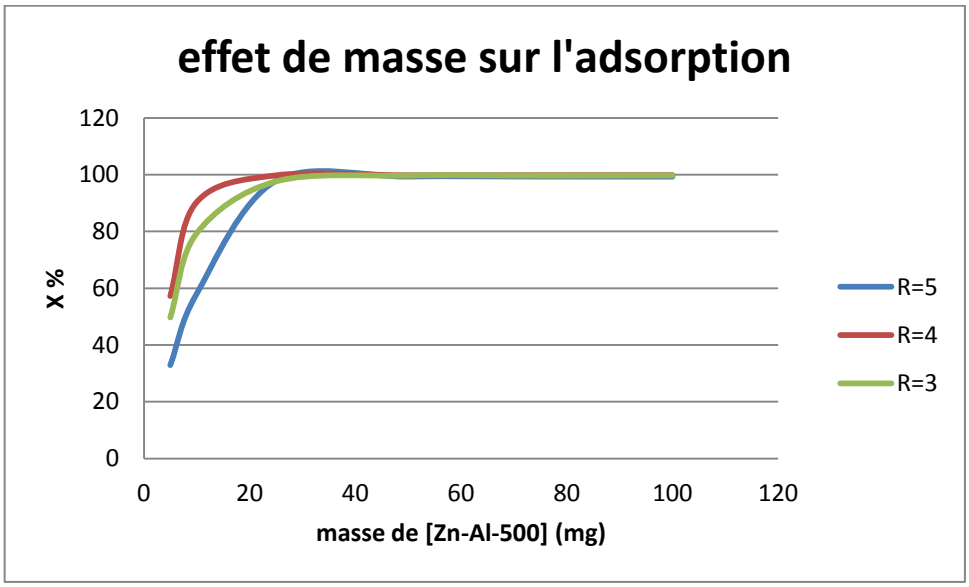


Figure IV-42: L'influence de la masse de [Zn-Al-500] calciné sur l'adsorption.

Discussion

Les résultats de la figure IV-42 montre que la quantité fixée X% est proportionnel à la masse du matériau c'est à dire plus la masse augmente plus la quantité fixée du colorant augmente.

Les valeurs, de la quantité fixée X %, enregistrées pour le bleu trypan à une concentration initiale de 200 mg/l pour les rapports R = 3, 4 et 5 passent de 49.73%, 57.30%, 32.85%, à 97.68%, 99.75 et 97.82 % respectivement.

A partir d'une masse égale à 25 mg la quantité fixée reste constante pour trois les rapports.

Cela est interprété par le fait que quand la masse du matériau augmente, les cristallites tendent à s'agglomérer, ce qui engendre une diminution de la surface totale des particules du matériau disponible à l'adsorption du colorant.

V-3- Cinétique de Fixation du Bleu de trypan sur la phase [Zn-Al-CO_3]

La détermination de la cinétique de fixation a été réalisée à une température ambiante. Des suspensions de matériaux [Zn-Al-CO_3] dans 20 ml de solution de bleu de trypan à concentrations initiales de 200, 160 et 125 mg/l aux différentes temps de contact

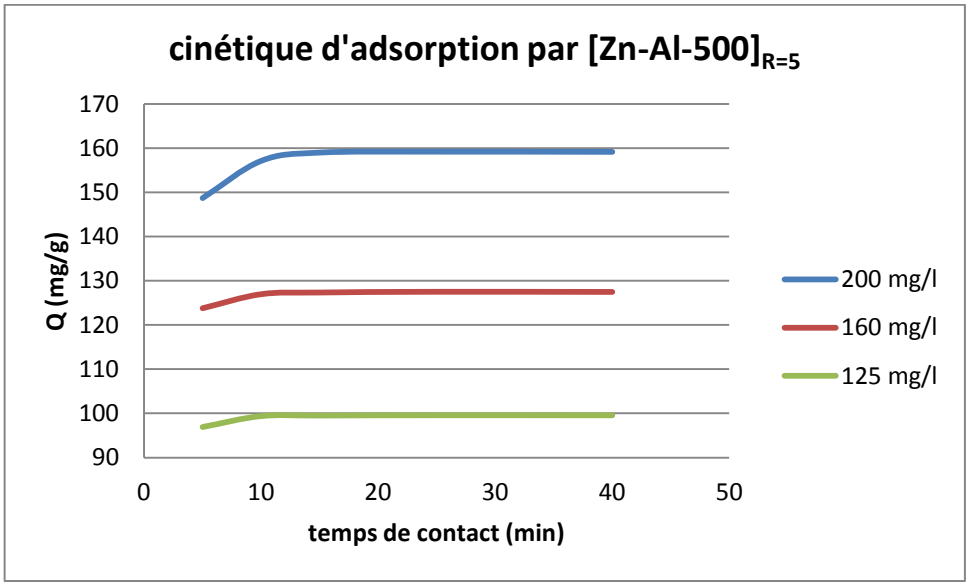


Figure 43 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-500] R=5

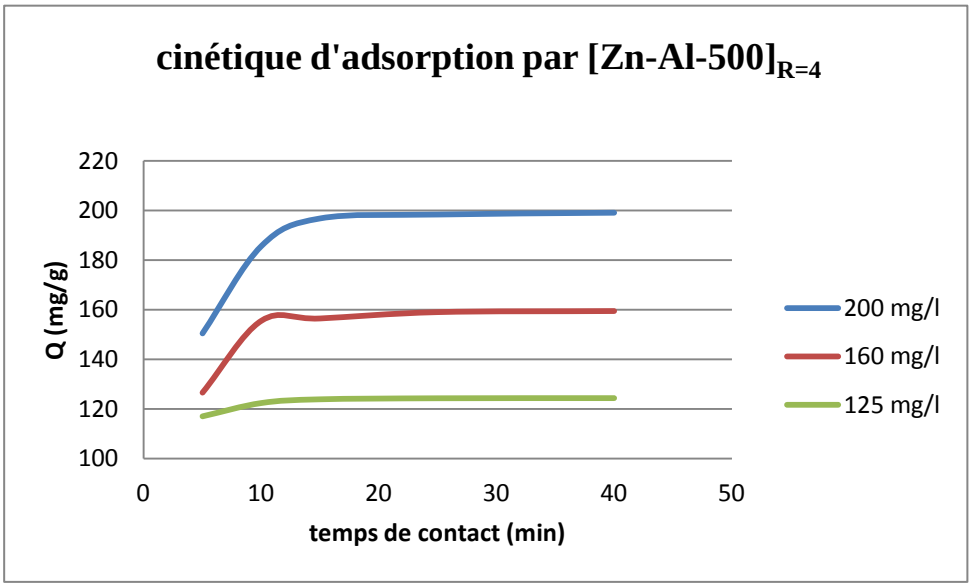


Figure 44 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-500] R=4

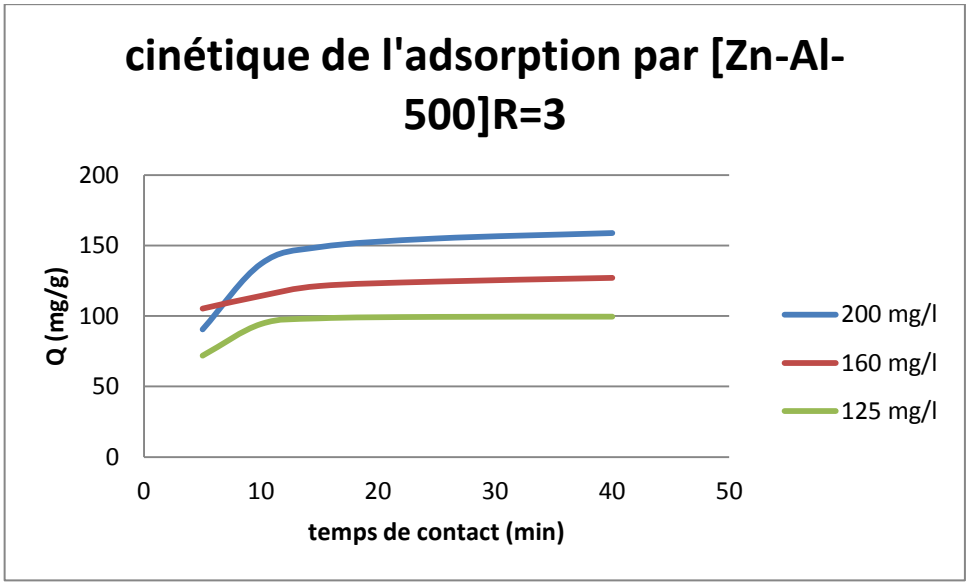


Figure IV-45 : Cinétique de fixation par [Zn-Al-500] R=3

Discussion

Les graphiques ci-dessus représentent la variation X/m (la quantité en mg de colorant fixé par 1g de produit calciné de l'HDL) en fonction du temps de contact (min) montre clairement l'influence du paramètre du temps sur l'élimination de bleu de trypan par le matériau [Zn-Al-500]

Le temps optimum de fixation de bleu de trypan sur [Zn-Al-500] de toutes les concentrations est de 10 minutes pour touts les rapports sauf les rapports R = 4 et R=3 a concentration de colorant de 200 mg/l le temps optimum été 15 min.

V-4- Ordre de la cinétique de réaction

V-4-1- la réaction du 1er ordre

En appliquant l'équation de lagrangien (équation9 chapitre II)

Le tracé de 1/Q en fonction du temps 1/t donnera une droite de pente k/Q_m et d'ordonnée à l'origine $1/k_1Q_m$. Ces valeurs obtenues permettent d déterminer la constante de vitesse apparente k_1 et la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre Q_m.

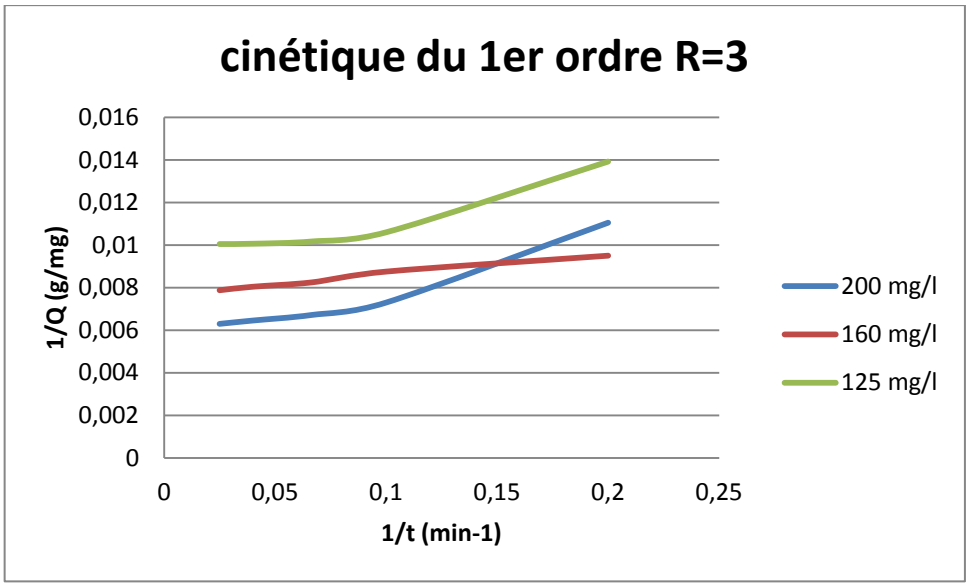


Figure IV-46 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=3

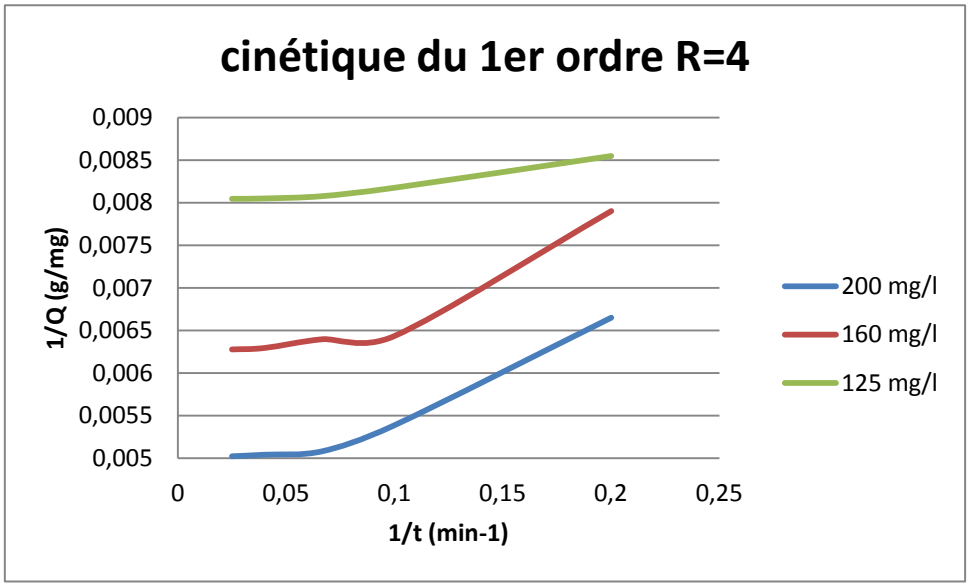


Figure IV-47 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=4

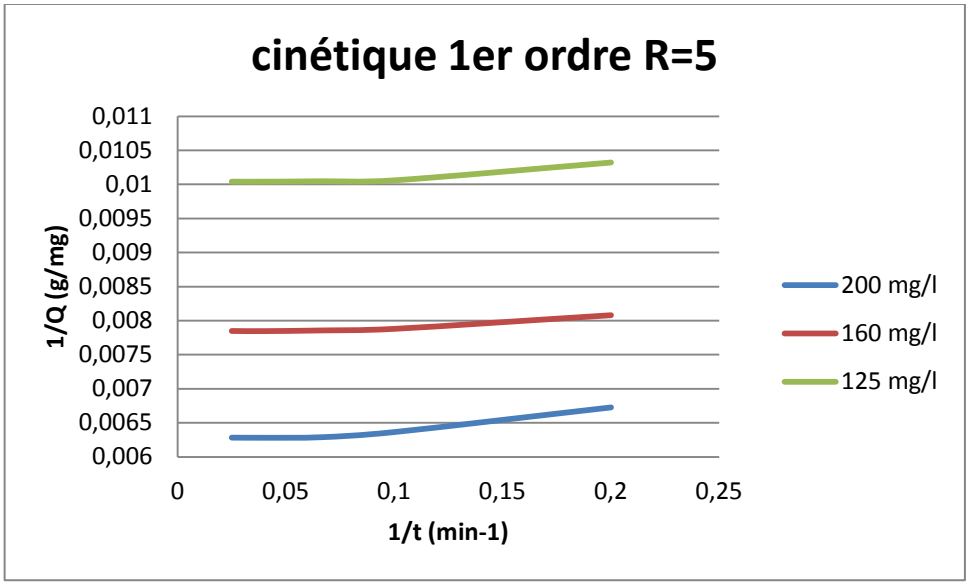
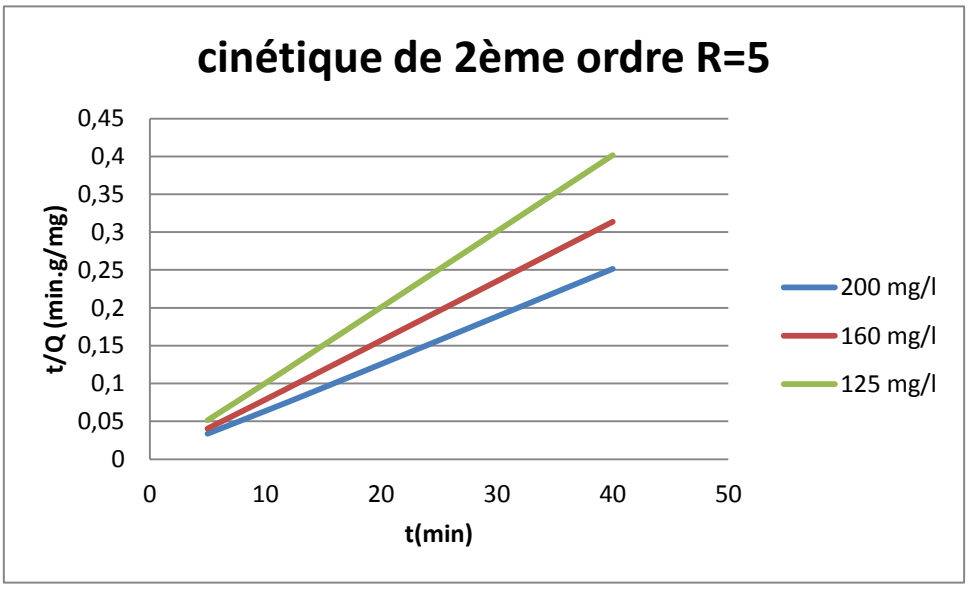


Figure IV- 48 : Cinétique de 1 er ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=5

V-4-2-la réaction du 2éme ordre

En appliquant l'équation de pseudo second ordre (équation 10 chapitre II)

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine$1/k_2Q_m^2$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre Q_m.



IV-49 : Cinétique de 2 éme ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=5

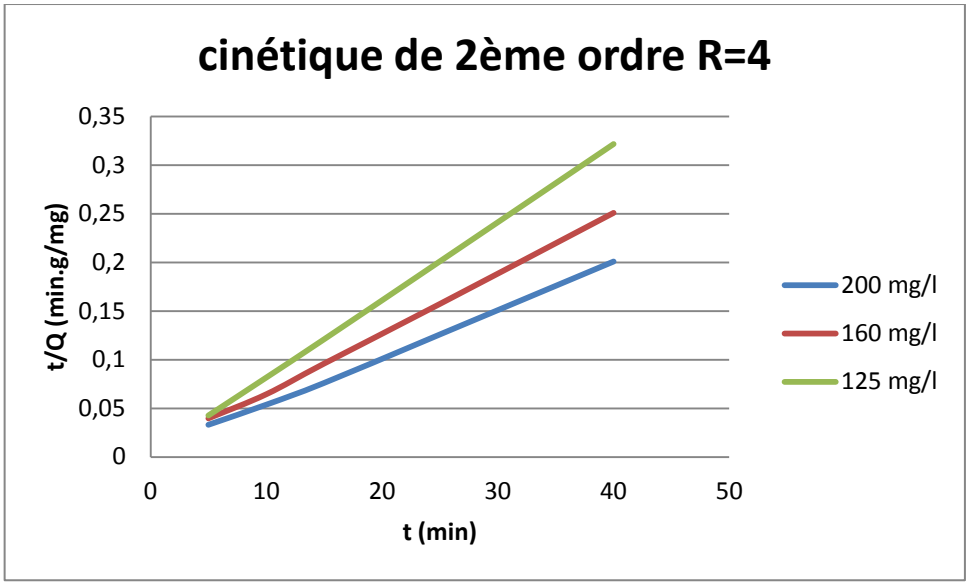


Figure IV-50 : Cinétique de 2éme ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=4

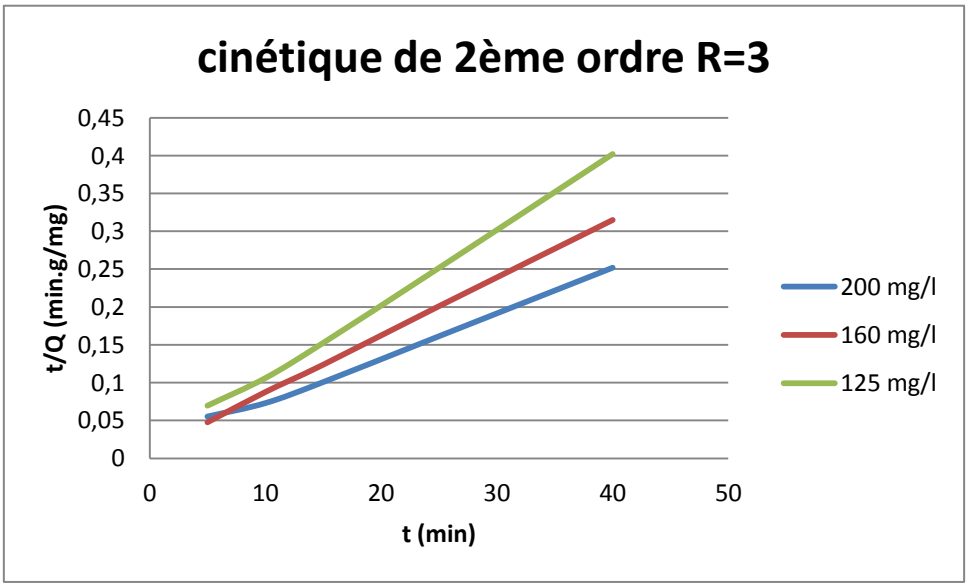


Figure IV-51 : Cinétique de 2^{éme} ordre de fixation de bleu de trypan par [Zn-Al-500] R=3

Le tableau IV-5 représente les constantes de vitesse d'adsorption pour les différents rapports molaire

Tableau IV-5 constates de vitesse d'adsortion de bleu de trypan sur [Zn-Al-500]

		1er ordre			2ème ordre		
	Ci(mg/l)	K_1	Q_{m1}	R^2	K_2	Q_{m2}	R^2
R=3	200	0,82582674	158,812834	0,9469	0,00203501	159,98	0,9961
	160	0,97855059	127,084492	0,985	0,00604497	127,98	0,9999
	125	0,89549519	99,4994652	0,9134	0,00741037	99,98	0,9983
R=4	200	0,91587968	199,104278	0,944	0,00396925	199,975	0,999
	160	0,92429358	159,360963	0,9273	0,00685521	159,975	0,9993
	125	0,98215588	124,323529	0,9572	0,03048838	124,975	1
R=5	200	0,9869339	159,182888	0,9279	0,02442017	159,98	0,9999
	160	0,99412877	127,452406	0,9134	0,07631779	127,98	1
	125	0,99593583	99,5935829	0,8745	0,11115557	99,98	1

Discussion

La linéarité des courbes de lagrangien ne veut pas dire forcément que la cinétique d'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-500] est decrite par l'équation du 1re ordre. En effet les constantes de vitesses ne varient pas proportionnellemt avec la concentration, ce qui est en désaccord avec les condition d'appliquation du modèle cinétique. Ceci veut dire que le processus de fixation de bleu de trypan n'obeit pas à une cinétique de 1 er ordre.

En utlisant l'équation de pseudo second ordre, pour l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-500] à différentes concentrations, on remarque que la capacité augmente avec l'augmentation de la concentraion initiale. Par ailleur, on note la diminution des valeur de $k_2$et les coefficients de l'ordre entre 0,9961 et 1.

Donc l'adsorption de bleu de trypan sur [Zn-Al-500] suit une expression de vitesse de pseudo second ordre.

V-5- isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption a été réaliser a tempétature ambiante (25°C), en dispersant une quantité de 25 mg de $[Zn\text{-}Al\text{-}500]_{R=3}$ et de $[Zn\text{-}Al\text{-}500]_{R=5}$ et 20 mg de $[Zn\text{-}Al\text{-}CO_3]_{R=4}$ dans des solution de bleu de trypan de concentrations varient de 200 à 500 mg/l. après un temps d'équilibre, les suspension centrifugé et les surnageants sont dosés par UV-Visible à longueur d'onde λ=570 nm ; l'isotherme est representé ci-dessous :

V-5-1- Modèle de Langmuir

En traçant 1/Qe en fonction de 1/Ce on obtient la courbe correspondante à l'expression linéaire du modèle de Langmuir

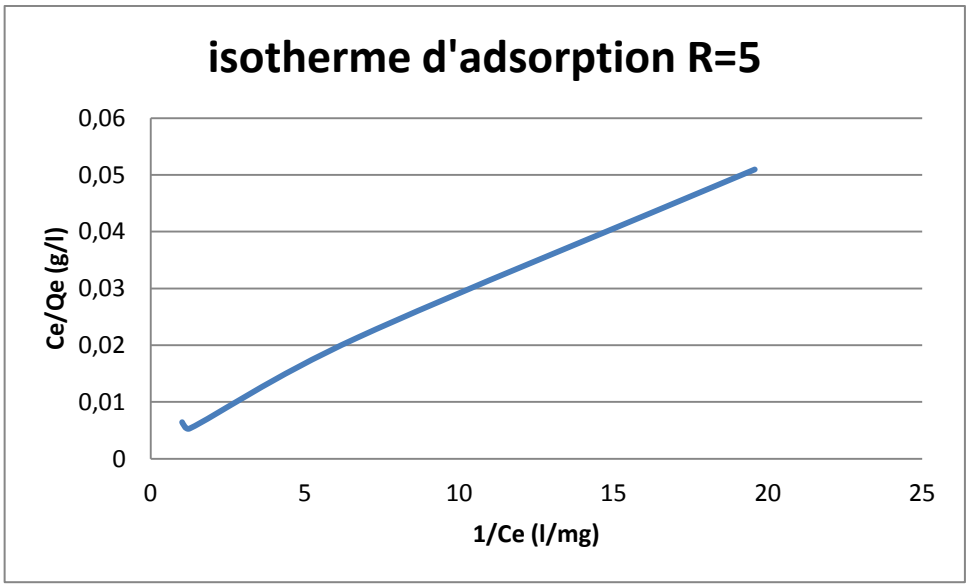


Figure IV-52 : Isotherme d'dsorption de bleu de trypan par $[Zn\text{-}Al\text{-}500]_{R=5}$

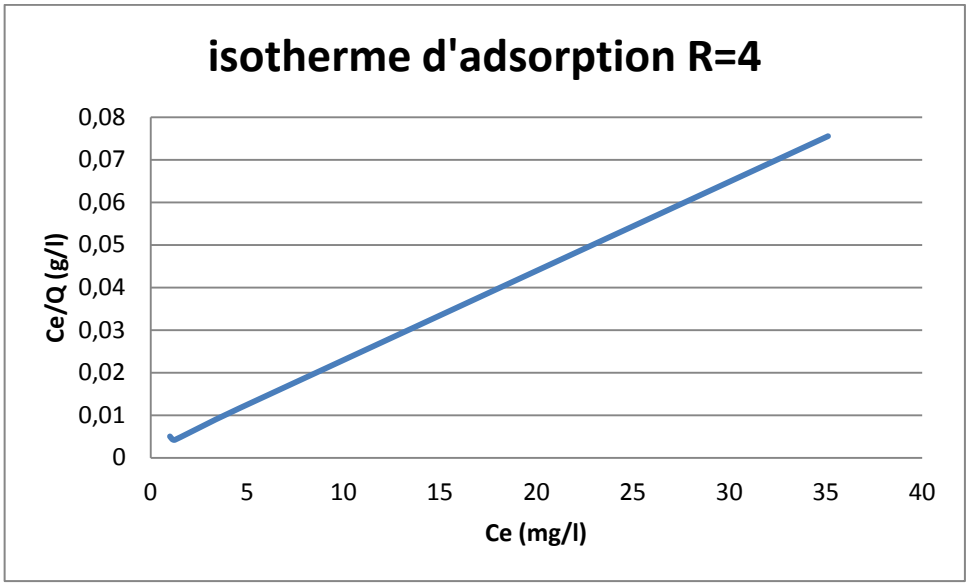


Figure IV-53 : Isotherme d'dsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]R=4

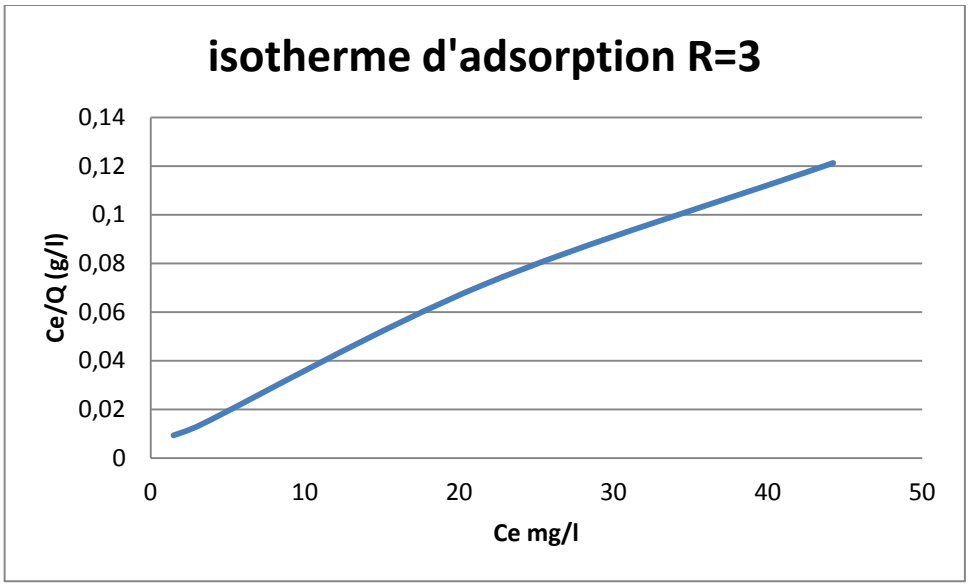


Figure IV-54 : Isotherme d'adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]R=3

Discussion

Les courbe représenté ci-dessus sont des isotherme de type L de la classification de Langmuir. L'adsorption semble être de type monomoléculaire, le solide étant saturé lors du remplissage de la monocouche.

V-5-2- Modèle de Freundlich

En traçant Log(Qe) en fonction de Log(Ce) on obtient la courbe correspondante à l'expression linéarisée du modèle de Freundlich

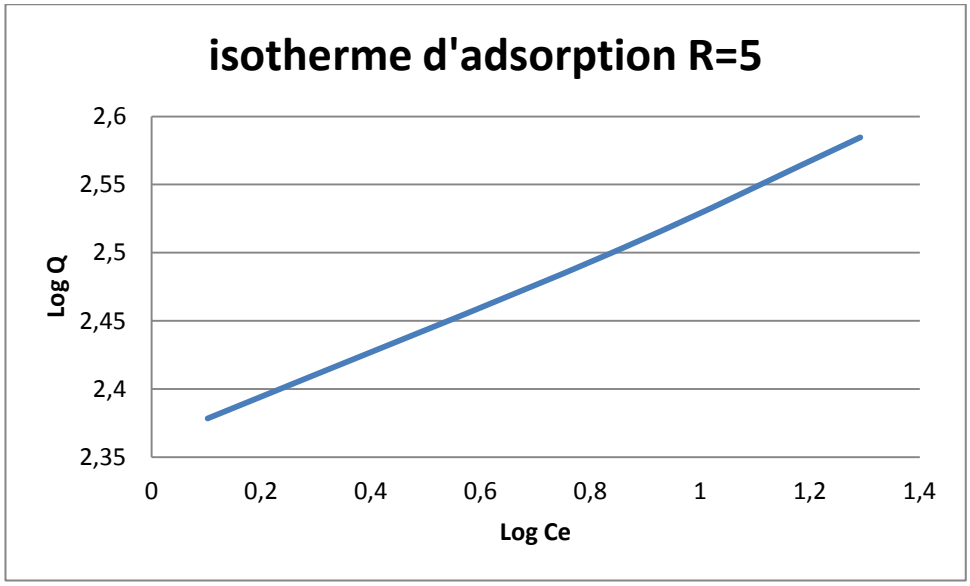


Figure IV-56 : Isotherme d'adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]R=5

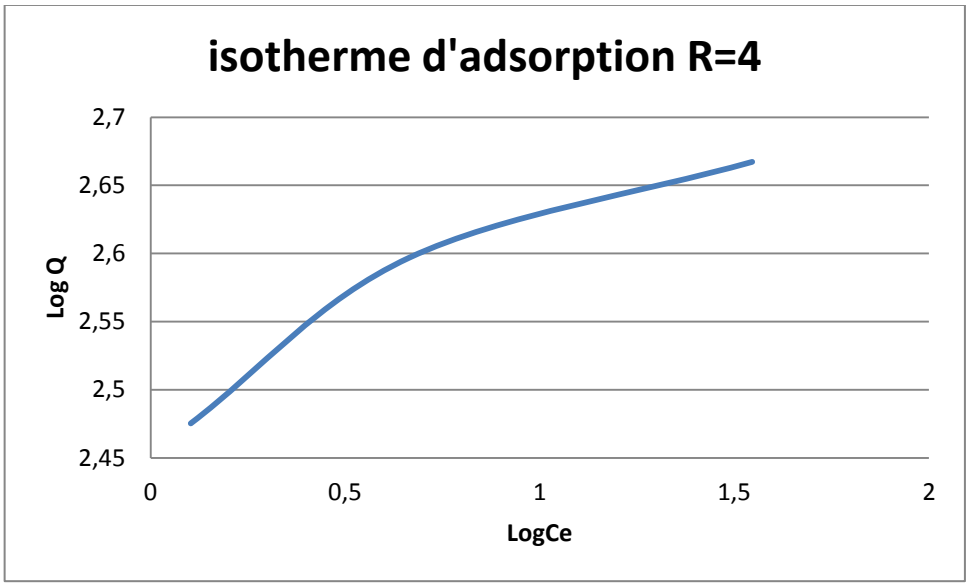


Figure IV-57 : Isotherme d'adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]R= 4

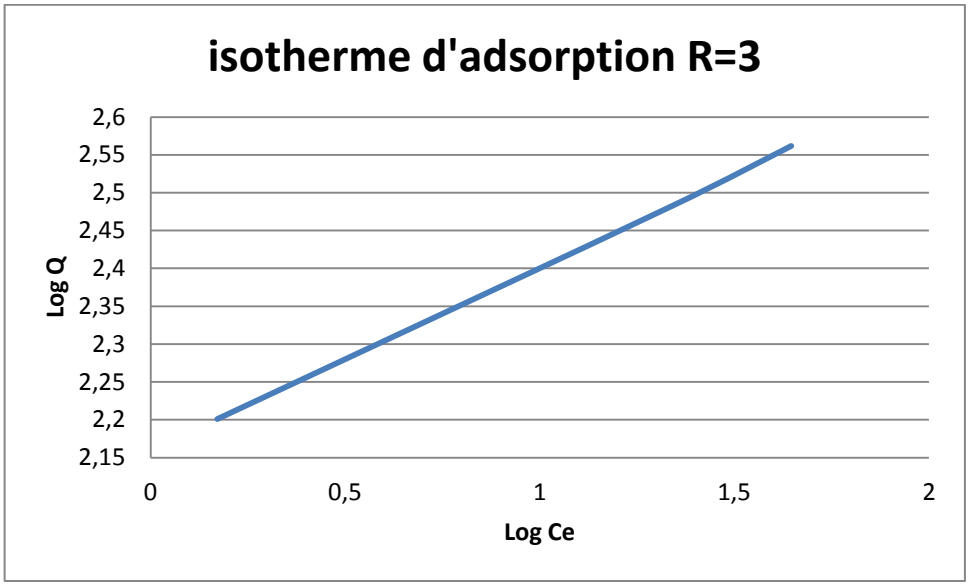


Figure IV-58 : Isotherme d'adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500]R=3

Le tableau IV-6 représente les constantes d'équilibres de Langmuir et Freundlich de l'isotherme d'adsorption de bleu de trypan par [Zn-Al-500] :

Tableau IV-6 Constantes d'équilibre de Langmuir et Freundlich [Zn-Al-500]

	Langmuir			Freundlich		
	Q_m	k_L	R^2	1/n	k_F	R^2
R=5	384,340107	0,7227395	0,997	0,1727	10,5824821	0,9988
R=4	464,879679	0,97777011	0,9997	0,1284	11,9520164	0,9234
R=3	364,609626	0,38629005	0,9923	0,2438	8,6581407	0,9998

Conclusion

Général

Conclusion générale

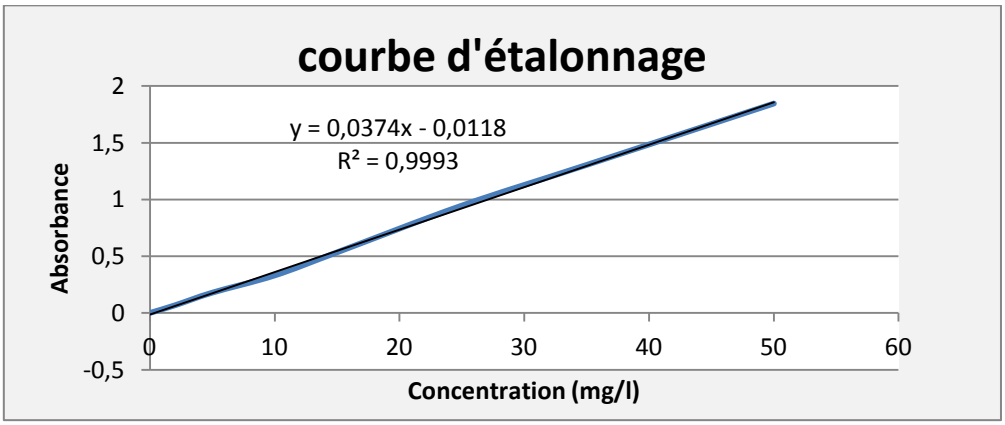
Les produits de synthèse obtenus des rapports molaires Zn/Al = 4 et 5 ont été caractérisé par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge (IRTF), ce qui a permis de confirmer que les matériaux synthétisés sont bien des (**HDLs**).

Les cinétiques d'adsorptions de colorant sur [Zn-Al-CO_3] sont relativement lentes par rapport aux cinétiques du même produit calciné. Elles suivent une expression de vitesse d'adsorption du second ordre et sont régies par des phénomènes de diffusion intra particulaire.

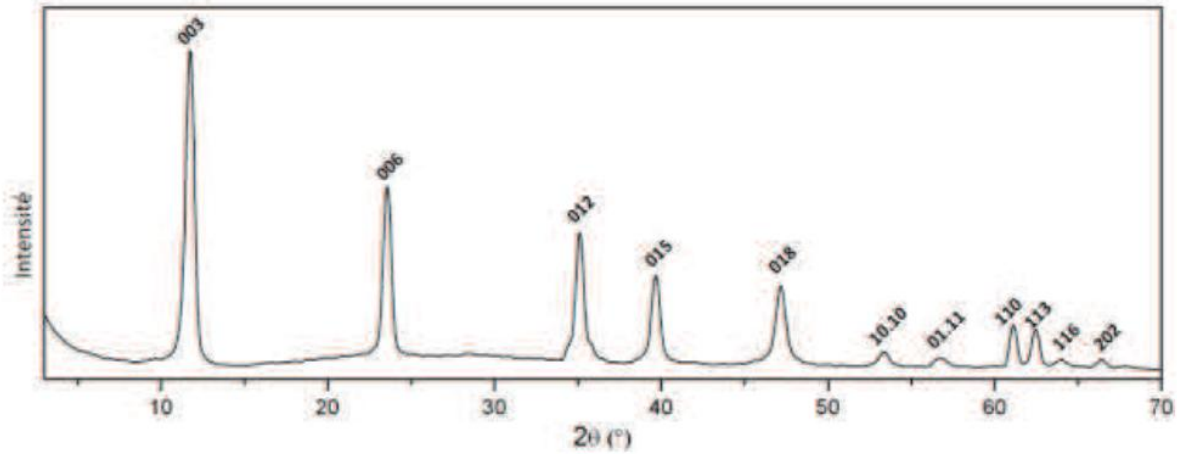
La capacité d'adsorption dépend du pH initial de la solution ; dans la gamme de pH comprise entre 7 et 12, il y a diminution de la fixation par rapport au pH optimal de 7 où la fixation est maximale. Par contre, dans la gamme de pH de 3 à 7 le pourcentage de quantité fixée reste presque stable.

Les isothermes d'adsorption sur les matériaux utilisés montrent que les quantités des colorants fixés sur [Zn-Al-500], matériau calciné, sont significativement supérieures à celles observées sur [Zn-AL-CO_3], matériau carbonaté et les isothermes sont de type L, et le modèle de Langmuir convenable pour décrire l'adsorption du colorant.

Annexe 1 : La courbe d'étalonnage de bleu de trypan



Annexe 2 : Diffractogramme des rayons X de la phase [Mg-Al –CO_3] selon ASTM.



Diffractogramme des rayons X d'une phase Mg2Al–CO3

Annexe 3 **Les différents distances intirréculaires et leur indexation selon les plans (hkl) pour l'hydrotalcite à base de [Zn-Al- CO_3] selon fichier ASTM**

Distance (A°)	Intensité%	h k l
7.596	100	0 0 3
3.800	44	0 0 6
2.644	9	1 0 1
2.593	42	0 1 2
2.412	11	1 0 4
2.299	33	0 1 5
2.062	5	1 0 7
1.946	30	0 1 8
1.732	11	1 0 10
1.636	5	0 1 11
1.538	13	1 1 0
1.507	15	1 1 3
1.464	5	1 0 13
1.425	7	1 1 6

Résumé

Dans ce travail on été intéresser d'étudier le phénomène d'adsorption d'un colorant par un hydroxyde double lamellaire (HDL), afin d'enrichir les possédés des traitements des eaux usées.

Le colorant bleu de trypan est un colorant toxique ce trouve généralement dans les eaux des regét industrielles. Ces eaux colorées infectent l'environnement pour cela leur élimination est obligatoire.

Cette étude on a comparé l'efficacité d'adsorption d'un colorant par les HDLs et leurs produits calcinés et on a abouti à des résultats expérimentales que la capacité d'adsorption de bleu de trypan par le produit calciné est supérieur à celle de l'HDL lui-même.

Parmi les résultats trouvés, l'influence de la masse qui a été étudier pour trouvé la masse optimale de [Zn-Al-CO_3] et de [Zn-Al-500] nécessaire pour purifier certaines concentrations de bleu de trypan dans l'eau, aussi le pH optimale de l'adsorption a été étudier pour avoir meilleur résultats de l'adsorption.

Mots clés: HDLs, adsorption, colorants, isotherme, cinétique.

Abstract

In this work we were interested in studying the adsorption of a dye with a layered double hydroxide (HDL), to enrich owned wastewater treatment.

The trypan blue dye is a toxic dye that usually found in the waters industrial ReGet. These colored waters infect the environment for that disposal is mandatory.

This study we compared the efficacy of adsorption of a dye by HDLs and their calcined products and yielded experimental results that the adsorption capacity of trypan blue by the calcined product is greater than that of HDL itself.

Among the results, the influence of the mass was found to study the optimal mass [Zn-Al-CO3] and [Zn-Al-500] necessary to purify certain concentrations of trypan blue in water , as the optimum pH for adsorption was studied for best results adsorption.

Key words: LDHs, adsorption, dyes, isotherm, kinetic.

ملخص

في هذا العمل نحن مهتمون لدراسة ادمصاص صبغة مع هيدروكسيد مزدوج الطبقات(HDL) ، لإثراء طرق معالجة مياه الصرف الصحي.

الصبغة ازرق التريبان هو صبغة سامة توجد عادة في مياه الصرف الصناعية. هذه المياه الملونة تسبب اضرار للبيئة، لهذا التخلص منها ضروري.

في هذه الدراسة قمنا بمقارنة فعالية امتصاص صبغة من قبل HDLs ناتجها المكلس وأسفرت النتائج التجريبية أن قدرة الامتصاص أزرق التريبان من قبل المنتج المكلس أكبر من HDL نفسه.

من بين النتائج المتحصل عليها, تأثير الكتلة الذي درس من اجل ايجاد الكتلة المثلى من [Zn-Al-CO_3] و [Zn-Al-500] اللازمة لتصفية بعض التركيزات المختلفة من صبغة ازرق التريبان في الماء, و ايضا ال pH الأمثل للإدمصاص الذي درس ايضا من اجل الحصول على نتائج إدمصاص افضل.

الكلمات المفتاحية : LDHs، ادمصاص، والأصباغ، الأيسوثرم، الحركية