

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

MAOUCHE Amel
DEMOUCHE Roza

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés
Spécialité : Sciences et Génie de l'environnement

**Adsorption d'un colorant organique par les
matériaux types Hydroxydes Doubles lamellaires**

Evaluer le 30 /09 / 2021

Devant le jury:

M ^{me} AIT ALI	Salima	MCB	UAMOB	Examineur
M ^{me} MANSOURI	Lynda	MAA	UAMOB	Examineur
M AOUDJIT	Farid	MCA	UAMOB	Encadrant

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

Avant tout, nous remercions dieu le tout puissant de m'avoir donné l'envie, le courage et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur Aoudjit Farid, à qui nous tenons à le remercier très chaleureusement pour nous avoir donné l'occasion de travailler sur un sujet de tel intérêt et pour le temps qu'il nous a consacré. ses remarques et sa patience, nous ont été d'un grand secours. Nous espérons avoir à nouveau l'occasion de travailler avec lui.

Il nous est particulièrement agréable de remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

A toi ma mère pour ton affection, ta bienveillance et à ta présence pour affronter les différents obstacles.

A mon père qui est toujours à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

A mon mari qui n'a jamais dit non à mes exigences pour continuer mes études.

*A mon précieux offre de dieu mon adorable fils **YOUCEF** qui est mon porte bonheur que j'embrasse très fort.*

A mon frère Messaoud, mes sœurs Samia, Sabrina (Ben toto) et à mes beaux-parents qui sont toujours à mes côtés dans les moments les plus difficile.

A ma sœur Naima que j'aime énormément ainsi que son mari IDIR.

A ma binôme Roza pour son soutien, sa patience et surtout pour sa compréhension durant tout le long de ce projet.

MAOUCHE Amel

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes parents, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure
bonne santé et longue vie.*

*A celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : mon mari **Wahabe**, et bien sûr A mes frères Belaide, Yacine et mes sœurs Linda, Sara, Kanza et thelafi, mes belles sœurs et mes beaux-frères, sans oublié **ma grand-mère** et mes
beaux-parents que j'aime.*

*A toute ma famille, et mes amis, A mon binôme **Amel** et toute la
famille SAOUDI*

A mes amis pour leur soutien psychologique, et en particulier :

Naima, Zouina, Ibtissam, Amel, Fatma.

A tous ceux qui me sont chers.

DEMOUCHE Roza

TAB
LE
DES
MATIÈRES

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....01

Chapitre I : Les Colorants

I. Introduction.....3

I.1. Définition des colorants.....3

I.1. Classification des colorants.....3

I.1.1. Classification chimique des colorants.....4

I.1.2. Classification tinctoriale des colorants.....4

I.2. Utilisation et application des colorants.....6

I.3. Impacts des colorants sur l'environnement.....6

I.4. Toxicité des colorants.....6

I.5. Traitement des effluents contaminés par les colorants.....7

I.5.1. Méthodes physiques.....8

I.5.1.1. Adsorption.....8

I.5.1.2. Filtration membranaire.....8

I.5.1.3. Coagulation/floculation.....8

I.5.2. Méthodes chimiques.....9

I.5.3. Méthodes biologiques.....9

I.5.3.1. Traitement aérobie.....9

I.5.3.2. Traitement anaérobie.....	10
Conclusion.....	10
Chapitre II : Phénomène d'adsorption	
Introduction.....	11
II.1. Définition de l'adsorption.....	11
II.1.1. Physisorption.....	11
II.1.2. Chimisorption.....	12
II.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	12
II.3. Paramètres influençant l'adsorption.....	13
II.3.1. Solubilité.....	13
II.3.2. Surface spécifique.....	14
II.3.3. Nature de l'adsorbant.....	14
II.3.4. pH de la solution.....	14
II.3.5. Polarité.....	14
II.3.6. Température.....	14
II.4. Isothermes d'adsorption.....	14
II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	15
II.5 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	16
II.5.1 Modèle de Langmuir.....	16
II.5.2 Modèle de Freundlich.....	17
III.5.3 Modèle de Temkin.....	18
II.6 Cinétique d'adsorption.....	19

II.6.1	Modèle du pseudo-premier ordre.....	19
II.6.2	Modèle du pseudo-second ordre.....	19
II.7.	Thermodynamique d'adsorption.....	20
 Chapitre III : Hydroxydes double lamellaire (HDL)		
	Introduction.....	21
III.1.	Description des HDL.....	21
III.1.1.	Feuillet : Nature des cations M^{+2} et M^{+3}	22
III.2.1.	Valeurs de x.....	23
III.2.	Synthèse des matériaux hydroxydes doubles lamellaires.....	23
III.2.1.	Coprécipitation.....	23
III.2.2.	Echange anionique.....	24
III.2.3.	Méthode de sol-gel.....	24
III.3.	Domaines d'applications des hydroxydes doubles lamellaires.....	25
III.3.1.	En catalyses.....	25
III.3.2.	Environnement.....	26
III.3.3.	Pharmaceutique.....	27
III.3.4.	Électrochimie.....	27
 Chapitre IV : Préparation et caractérisation de matériaux		
	Introduction.....	29
IV.1.	Préparation de matériaux type HDL.....	29
IV.2.	Caractérisation physico-chimique des HDL.....	30
IV.2.1.	Caractérisation par spectroscopie.....	30

VI.2.2. Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge.....31

IV.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)31

Chapitre V : Procédé d'adsorption de tartazine sur HDL

Introduction.....34

V .1. Polluant.....34

V.2. Protocole expérimentale d'adsorption de tartrazine.....35

V.3. Etude de la cinétique d'adsorption de tartrazine.....38

V.3.1. Pseudo 1^{ère} ordre.....38

V.3.2. Pseudo 2^{ème} ordre.....39

V.4. Etudes des isothermes d'adsorption.....41

V.4.1. Modèle de Langmuir.....42

V.4.2. Modèle de Freundlich.....42

V.4.3. Modèle de Tankim.....43

Conclusion Générale.....46

Références bibliographiques

Liste des Figures

Chapitre II : Phénomène d'adsorption

Figure II.1. Adsorption physique	12
Figure II.2. Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux.....	13
Figure II.3. Typologie des isothermes d'adsorption selon Giles (1960)	15

Chapitre III : Hydroxydes double lamellaire (HDL)

Figure III.1. Représentation schématique de la structure d'une phase HDL	22
Figure III.2. Représentation schématique de l'change anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires.....	24
Figure III.3. Différents domaines d'application des HDLs.....	25

Chapitre IV : Préparation et caractérisation de matériaux

Figure IV.1. Etape de préparation des matériaux type HDL.....	30
Figure IV. 2. Spectres FTIR de matériaux : (a) TiO ₂ , (b) ZnO/ Al-HDL,(c) TiO ₂ /Mg Al- HDL.....	30
Figure IV. 3. Diffractogrammes des rayons X du matériau TiO ₂	32
Figure IV.4. Diffractogrammes des rayons X du matériau Mg Al-HDL.....	32

Chapitre V : Procédé d'adsorption de tartazine sur HDL

Figure V.1. Structure chimique de la tartrazine. D'après Kapor et al., 2001.....	34
Figure V.2. Structure chimique en trois dimensions de la tartrazine. D'après Kapor et al., 2001.....	35
Figure V.3. Comparaison de l'adsorption du Tartrazine sur les adsorbants synthétisés (C ₀ =110 mg/l, masse adsorbant =0.02g pH= libre, T= ambiante).....	36
Figure V.4. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Tartrazine sur Mg Al-HDL (C ₀ =110 mg/l, pH= libre, T= ambiante).....	36
Figure V.5. Effet de la concentration initiale du Tartrazine et du temps de contact sur	

L'adsorption du Tartrazine sur Mg Al HDL (masse adsorbant =0.02 g, pH= libre, T=ambiante).....	37
Figure V.6. Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Tatrazine ($C_0 = 110$ mg/l, masse adsorbant = 0.02 g, T= ambiante, pH= libre).....	39
Figure V.7. Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'adsorption du Tatrazine ($C_0 = 110$ mg/l, masse adsorbant = 0.02 g, T= ambiante, pH= libre).....	40
Figure V.8. : Isothermes de Langmuir de l'adsorption de tatrazine ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.2 g, T= ambiante, pH= libre).....	42
Figure V.9. Isothermes de Freundlich de l'adsorption de tatrazine ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.2 g, T= ambiante, pH= libre).....	43
Figure V.10. Isothermes de Tamkin de l'adsorption de tatrazine ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.2 g, T= ambiante, pH= libre).....	44

La liste des tableaux

Chapitre I : Les Colorants.

Tableau I.1.1 : principaux chromophores et auxochromes.....4

Tableau I.1.2: Classification tinctoriale des colorants.....4

Chapitre V : Procédé d'adsorption de tartazine sur HDL

Tableau V.1. Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre de l'adsorption de tartazine.....40

Tableau V.2. Paramètres cinétiques de pseudo deuxième ordre de l'adsorption de tartazine.....41

Tableau V.3. Paramètres des isothermes de l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600.....44

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

La ressource en eau est une véritable richesse, à la fois précieuse, fragile et limitée, qui doit faire l'objet d'une gestion cohérente et rationnelle. Indispensable à la vie et à toute activité économique, l'eau est utilisée pour des usages domestiques, industriels ou agricoles qui requièrent tous en abondance une eau de qualité. Mais à travers ces diverses utilisations, l'eau est souvent polluée. Son rejet en milieu naturel sous forme d'effluents plus ou moins fortement pollués, peut engendrer à court ou à long terme des conséquences graves, tant sur les plans de la santé et de l'hygiène publique que sur le plan de l'environnement et avoir des répercussions économiques non négligeables.

Les eaux de rejets textiles se caractérisent également par un niveau élevé de coloration due à la présence de colorants résiduels qui ne se sont pas fixés aux fibres durant le procédé de teinture. En effet, lorsqu'on réalise un processus de teinture en industrie, une proportion importante de colorants, souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture, est rejetée dans les cours d'eau. Etant difficilement dégradables ils risquent de s'accumuler dans l'environnement où ils constituent une toxicité non négligeable vis-à-vis des organismes vivants, d'où la nécessité de mettre au point des procédés de dépollution spécifiques afin de protéger notre ressource en eau [1].

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination, facilement applicable et la plus rentable en terme de rapport performance /coût [2].

Parmi les matériaux qui ont fait l'objet de plusieurs investigations ces dernières années ; les argiles ont fait preuve d'une grande efficacité pour le traitement des eaux résiduaires colorées [3].

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à la dépollution des eaux avec l'hydroxyde double lamellaire connus aussi sous le nom d'argile anionique.

Le travail présenté dans ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre, offre un aperçu bibliographique sur les colorants et les différents modes utilisés dans leurs éliminations ainsi que leur Impacts sur l'environnement.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les bases théoriques de l'adsorption, notamment sur les modèles d'équilibre de l'isotherme et de la cinétique.
- Dans le troisième chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), leurs structures, les différentes méthodes de synthèse et leurs applications.
- Le quatrième chapitre et le cinquième chapitre de ce travail sont consacrés à l'élimination de colorant tartrazine en solution aqueuse par un matériau hydroxyde double lamellaires (HDL). Les paramètres influant sur l'élimination (temps de contact, optimisation du pH, la masse de HDL sur la solution, les isothermes d'adsorption ...) ont été étudiés dans le but d'utiliser ce matériau comme adsorbant et de le réutiliser après régénération dans le traitement des eaux polluées, ainsi ils commentent et discutent les principaux résultats obtenus.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel de nos résultats.

CHAPITRE

I

Introduction

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t'an⁻¹ et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60 -70 % [1].

I.1. Définition des colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [2]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [3].

I.1.Classification des colorants

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [5, 6, 7]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans les spectres visible (380 à 750 nm) [5, 8, 9]. En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques [5, 8]. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [5, 6, 10].

I.1.1. Classification chimique des colorants

Dans cette méthode, les colorants sont regroupés selon certains dispositifs structuraux chimiques communs. Suivant cette méthode de classification un colorant textile peut être classé selon son groupement chromophore qui lui confère la couleur ou selon son groupement auxochrome qui permet sa fixation [11]. Le tableau I.1.1 représente les principaux groupes chromophores et auxochrome.

Tableau I.1.1 : Principaux chromophores et auxochromes [12].

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

I.1.2. Classification tinctoriale des colorants

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome (Tableau I. 1.2), qui détermine le type de la liaison colorant-substrat [5,7,13-15].

Tableau I.1.2: Classification tinctoriale des colorants

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Directs	<ul style="list-style-type: none"> - Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres ; - Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton) ; - Prix modéré, facilité d'application et faible solidité

	aux traitements de lavage.
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> - Insolubles dans l'eau ; - Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> -Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines ; - Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres ; - Solubles dans l'eau.
Colorants à mordant	Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques) ; - Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres ; - Faible résistance à la lumière.
Acides ou anioniques	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates ; - Affinité élevée aux fibres textiles ; - Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> - Très peu solubles dans l'eau ; - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

I.2.Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [16 ,17] :

- L'industrie textile de la fourrure, du cuir, textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- L'imprimerie (encre, papier).

I.3.Impacts des colorants sur l'environnement

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous -produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. Une partie de ces colorants, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées [18].

I.4.Toxicité des colorants

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [19]. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants

aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [19].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [20].

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [21].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues.
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [22].

I.5.Traitement des effluents contaminés par les colorants

La présence de colorants dans les effluents industriels constitue un problème important dans plusieurs pays. Les industries qui rejettent de tels composés sont principalement les industries textiles et les industries de pâtes et papiers. La décharge de tels effluents dans le milieu récepteur cause une demande excessive en oxygène et ceux-ci doivent par conséquent être traités avant tout rejet dans l'environnement [23].

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [24], Kurbus et al [25] se divisent en trois types : (physique, chimique et biologique).

I.5.1. Méthodes physiques

I.5.1.1. Adsorption physique et chimique

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [28].

I.5.1.2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [26].

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [27].

I.5.1.3. Coagulation/floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs).

Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques, tels que l'alun, donnent les résultats les plus satisfaisants

pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [24,29].

Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.5.2. Méthodes chimiques

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique [30]. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques [31].

I.5.3. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie ; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie ; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

I.5.3.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [34]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation [35,36].

I.5.3.2. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [37,38]. Venceslau et al. [39] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, industrie chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées.

CHAPITRE

II

Introduction

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbant, il y a absorption.

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption [41].

II.1.1. Physisorption

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [42]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [43]. La physisorption est rapide et réversible.

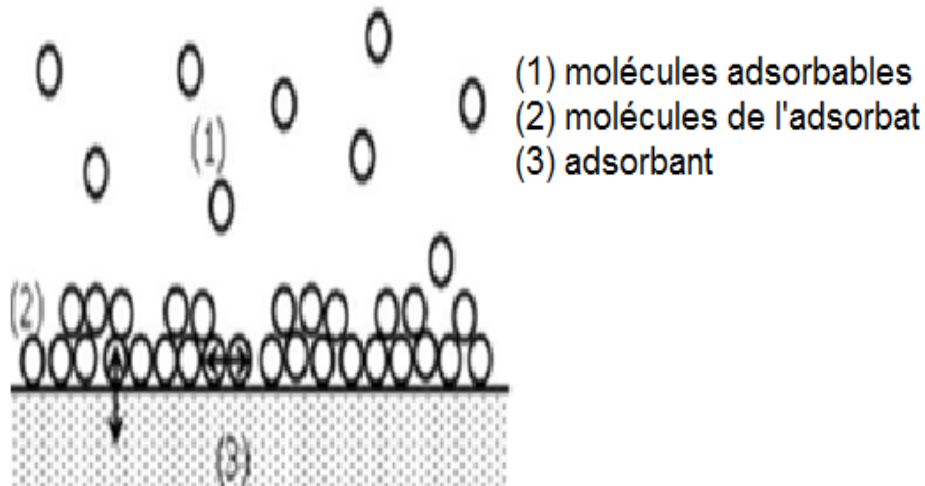


Figure II.1: Adsorption physique [45].

II.1.2. Chimisorption

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [42]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 10 et 100 Kcal/mol [44].

II.2. Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes (Figure II.2). Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [46,47] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;

- Interaction d'adsorption du colorant au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

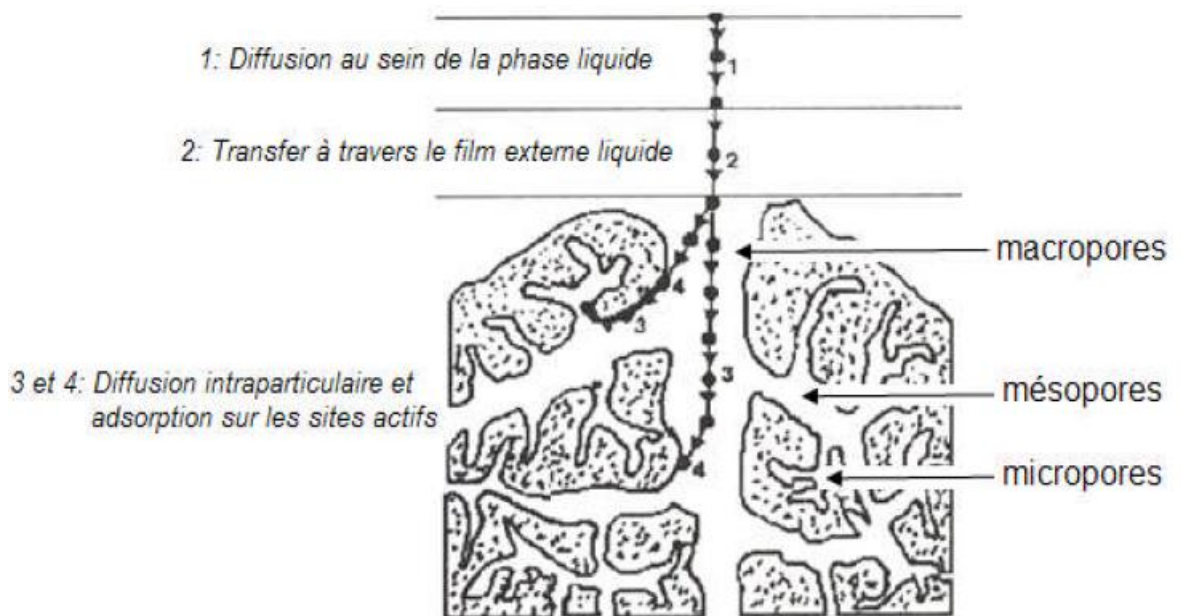


Figure II.2 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux.

II.3. Paramètres influençant l'adsorption

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé d'adsorption, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes comme la concentration du polluant en solution, les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange (notamment le temps de contact) ou encore les caractéristiques de la solution dont le pH, la force ionique et la température [48,49].

II.3.1. Solubilité

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption [54].

II.3.2. Surface spécifique

En milieu liquide les adsorbants agissent tout d'abord par leur surface externe ; quant à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz.

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption [55].

II.3.3. Nature de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécanique et surtout géométrique.

II.3.4. pH de la solution

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'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [56].

II.3.5. Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires [57].

II.3.6. Température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère/absorbe une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique/endothémique, elle est donc favorisée par les basses/hautes températures [58].

II.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [59].

II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S(Sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La Figure II.4.1 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

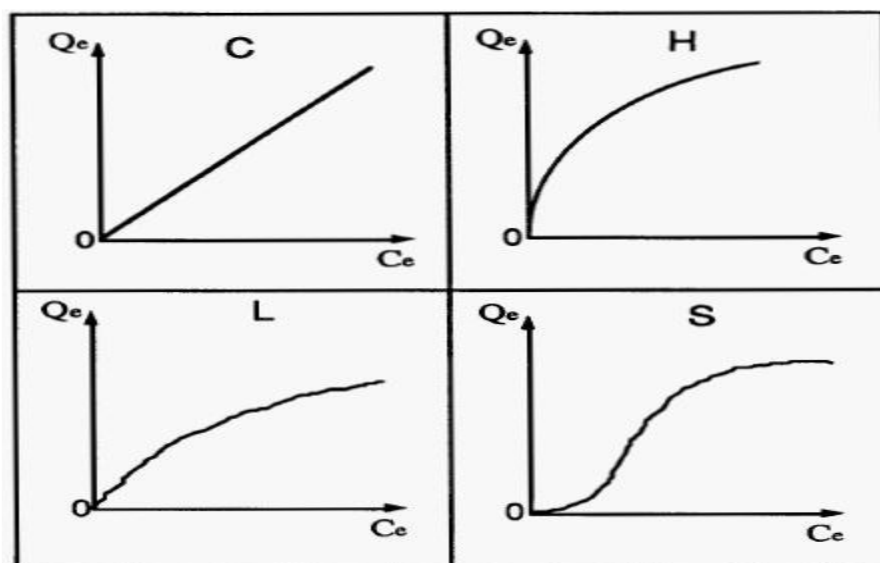


Figure II .3 : Typologie des isothermes d'adsorption selon Giles (1960).

Courbes du type C (partition Constante)

Cela signifie qu'il y a un partage linéaire du soluté entre la phase liquide et la phase solide.

Courbes du type H (courbe de haute affinité)

Il s'agit d'un cas particulier des isothermes du type L où les molécules de soluté en solution initiale diluée sont quasiment toutes adsorbées sur le solide adsorbant.

Courbes du type L (Langmuir)

Ces courbes peuvent être mathématiquement décrites par l'équation de Langmuir ou de Freundlich. Plus le nombre de sites occupés par les molécules de soluté augmente, plus l'adsorption de nouvelles molécules difficile. Les molécules se disposent en une monocouche sur la surface solide.

Courbes du type S (Sigmoide)

Le soluté est en concurrence avec le solvant pour l'occupation des sites de fixation présents sur la phase solide. Ces courbes sont caractéristiques des molécules organiques monofonctionnelles comportant des attractions intermoléculaires modérées.

II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter plusieurs paramètres.

II.5.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase gazeuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [60] :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation II.1

$$q_e = q_{max} \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.1})$$

q_e : quantité adsorbée (mg/g) de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire.

q_{\max} : quantité maximale adsorbable (mg/g)

K_L : constante de Langmuir (L.mg⁻¹)

C_e : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹)

La linéarisation de l'équation nous donnera l'équation II.2

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (\text{II.2})$$

La représentation graphique de C_e/q_e en fonction de C_e nous donnera une droite de pente $1/q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/ K_L q_{\max}$.

La constante de Langmuir k_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat par rapport à l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante [61] :

$$R_L = 1/(1 + K_L C_e) \quad (\text{II.3})$$

Si :

- $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 0$ l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$ adsorption linéaire ;
- $R_L = 0$ adsorption irréversible.

II.5.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations,

ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation II.4 [62] :

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (\text{II.4})$$

K_f = Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) qui donne une indication sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

n : coefficient de Freundlich qui caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

k_f et n sont des constantes expérimentales qu'il faut déterminer pour chaque couple (adsorbant /adsorbat) à chaque température, elles sont obtenues graphiquement en traçant $\text{Log}(q_e)$ en fonction de $\text{Log}(C_e)$, équation II.5

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_f \quad (\text{II.5})$$

III.5.3. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhev (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbat dans l'isotherme d'adsorption. En effet à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [63].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \text{Ln}(K_T C_e) \quad (\text{II.6})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = B_T \text{Ln} K_T + B_T \text{Ln} C_e \quad (\text{II.7})$$

$$B_T = RT/B \quad (\text{II.8})$$

Où ; R : la constante des gaz parfaits ($8.31 \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

T : la température absolue (K).

K_T : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

B_T : constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite $q_e = f(\ln C_e)$.

II.6. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient :

II.6.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren [64] :

$$d_{q_t}/d_t = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.9})$$

Où : k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre ;

q_t : la capacité d'adsorption à l' instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (II.10) donne :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right) t \quad (\text{II.10})$$

II.6.2. Modèle du pseudo-second ordre

L'expression du mécanisme du pseudo-second ordre est également très souvent utilisée [65]:

$$d_{q_t}/d_t = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.11})$$

Ou k_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre (mg/g.min). L'intégration de l'équation (II.12) conduit à [66] :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{II.12})$$

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivantes [67]:

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{t}{q_e}\right) + \left[\frac{1}{K_2 q_e^2}\right] \quad (\text{II.13})$$

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{1}{K_2 q_e^2}\right) \frac{1}{t} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \quad (\text{II.14})$$

$$\left(\frac{1}{t}\right) = \left(\frac{K_2 q_e^2}{q_t}\right) - (K_2 q_e) \quad (\text{II.15})$$

II.7. Thermodynamique d'adsorption

Thermodynamique d'adsorption elle permet de calculer les paramètres thermodynamiques tels que : l'entropie (ΔS), l'enthalpie (ΔH) et l'enthalpie libre (ΔG). Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH) et elles permettent de préciser la spontanéité du processus (ΔG).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température, sont déterminés à partir des relations entre eux et le coefficient de distribution K_d [59, 68].

La relation thermodynamique: ΔG , ΔH , ΔT et ΔS associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Van't Hoff.

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

R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue en Kelvin (K) et K_d est le coefficient de distribution

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

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

CHAPITRE

III

Introduction

Parmi les matériaux de structure lamellaire offrant les potentialités les plus prometteuses, on peut distinguer la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

Les hydroxydes doubles lamellaires ou argiles anioniques connaissent un succès croissant, dû surtout à la relative simplicité de leur synthèse et à la grande variété de compositions possibles, mais aussi à la succession et l'empilement de feuillets. Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à ces matériaux du fait des différents domaines d'application où ils présentent des propriétés d'échange d'ions, d'adsorption, catalytiques qui sont dues essentiellement à leur structure et à leur faible coût de production [69].

III.1. Description des HDL

La structure des HDLs de formule générale $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} [H_2O]$ est décrite par l'empilement de feuillets de type brucite $(M^{+2} M^{+3})(OH)_2$ où M^{+2} et M^{+3} sont deux cations métalliques. Ces derniers sont constitués d'un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des cations Mg^{2+} , Al^{3+} et les sommets par les groupements hydroxyles. Les octaèdres mettent leurs arêtes en commun, formant ainsi un feuillet infini.

Dans les HDL, la substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents induit un excès de charge positive du feuillet. L'électroneutralité est assurée par la présence d'espèces anioniques hydratées dans l'espace interlamellaire. La cohésion structurale de l'ensemble est assurée, d'une part, par des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part, par des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

La figure III.1 représente un schéma de la structure des hydroxydes mixtes lamellaires bicationiques de composition chimique générale [70] :

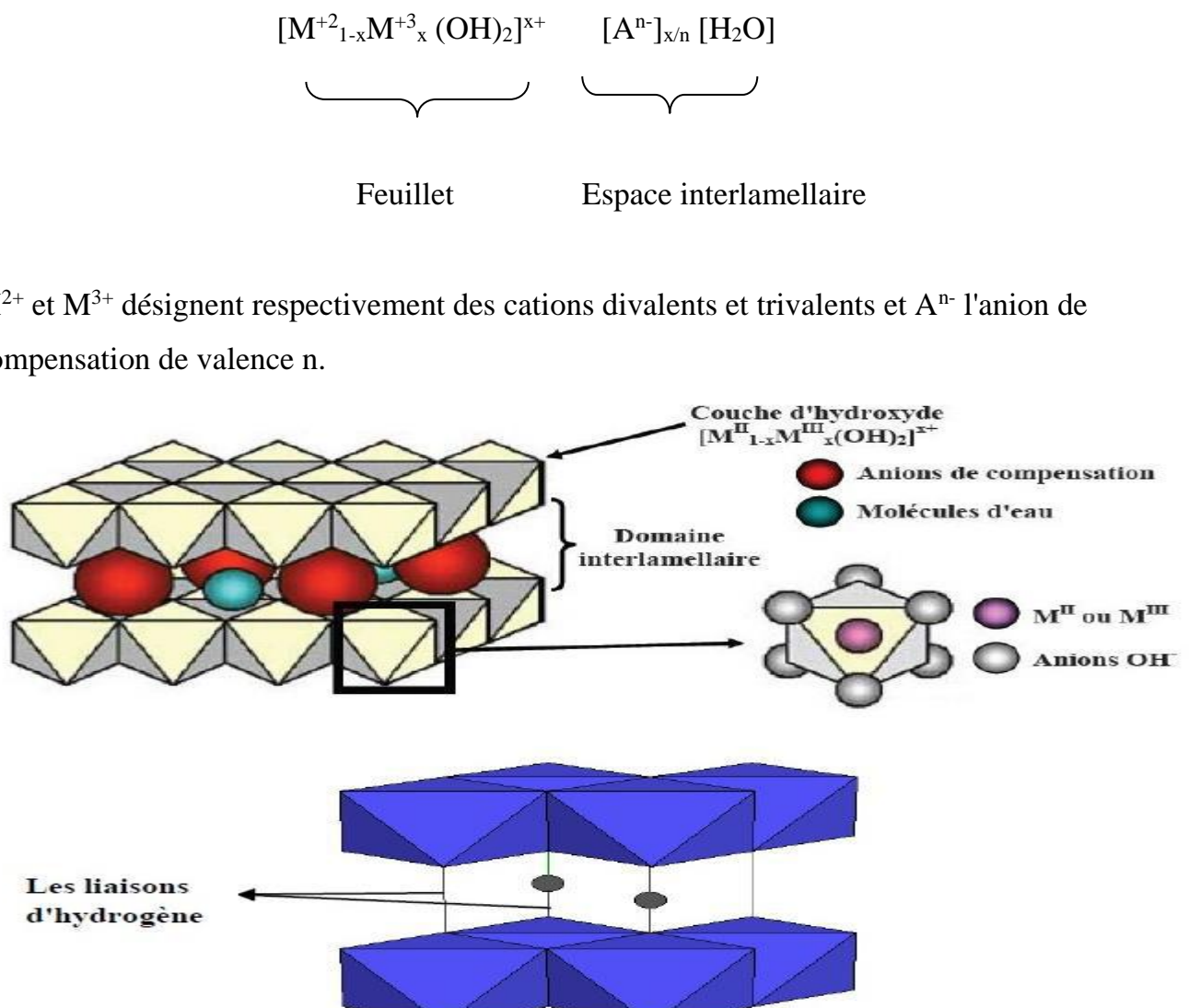


Figure III.1. Représentation schématique de la structure d'une phase HDL [71].

III.1.1. Le feuillet : Nature des cations M^{+2} et M^{+3}

Les cations M^{2+} et M^{3+} pouvant se combiner pour former des feuillets de type brucite doivent posséder un rayon ionique proche de celui de Mg^{2+} ($r = 0.66\text{\AA}$). Cependant, le réseau de la structure HDL peut accommoder d'autres cations de rayon ionique compris entre $0,5$ et $0,8\text{\AA}$ tels que :

- Métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+}
- Métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+}

Ainsi des HDL bicationiques tels que Cu/Al, Ni/Al, Co/Al, Mg/Fe et Mg/Cr et des HDL multicomposants comme Ni/Al/M³⁺ (M³⁺= Cr³⁺, Fe³⁺) sont connus pour avoir été utilisés avec succès comme catalyseurs ou précurseurs de catalyseurs dans les réactions d'oxydation [70].

III.2.1. Les valeurs de x

La valeur de x représente le taux de substitution dans le feuillet d'un cation métallique divalent par un autre trivalent, ce taux est défini par l'équation suivante :

$$x = n M^{3+} / n (M^{2+} + M^{3+})$$

III.2. Synthèse des matériaux hydroxydes doubles lamellaires

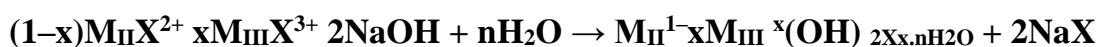
Pour préparer ou bien synthétiser un matériau HDL, on utilise plusieurs méthodes dans lesquelles on trouve :

- Coprecipitation
- Méthode d'échange anionique
- Méthode hydrothermale
- Méthode par reconstruction à partir d'oxydes
- Méthode de chimie douce
- Synthèse a la surface d'un support
- Méthode de sol gel

III.2.1. Coprécipitation

La coprecipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques, par ajout d'une espèce basique à une solution de sels de chlorures ou de nitrates pris en proportions adéquates [72,73], de façon à maintenir le pH à une valeur constante [74,77].

Afin d'éviter l'intercalation des carbonates, la synthèse est réalisée sous atmosphère exempte de CO₂, selon la réaction suivante :



III.2.2. Echange anionique

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des hydroxydes doubles lamellaires, la réaction d'échange qui est une réaction topotactique [78], C'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont rompues.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre une quantité d'argile anionique contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant. Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ [79,80].

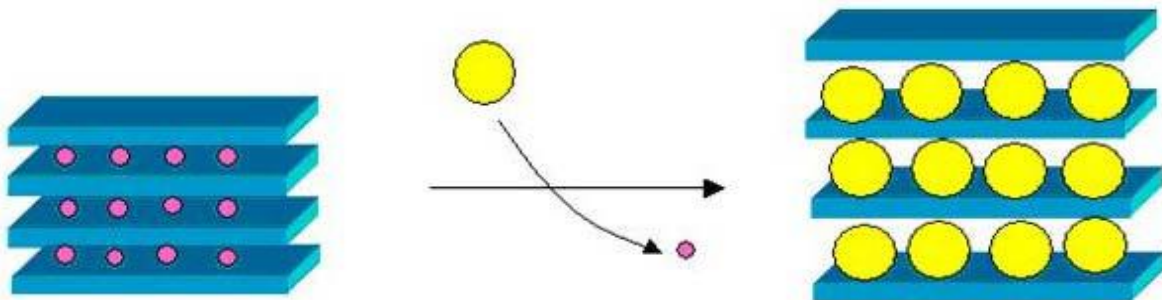


Figure III.2. Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires

III.2.3. La méthode de sol-gel

On définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel [81].

En premier l'alkoxyde est dissout dans un mélange d'alcool/acide (35% dans une solution aqueuse). La solution contenant l'acétone et l'acetylacetonate de M(III) est ensuite rajoutée, et le pH est ajusté avec une solution d'ammoniaque le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la formation d'un gel, ce dernier est isolé par filtration,

lavé et séché [82]. Récemment, certains hydroxydes doubles lamellaires ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'hydrolyse lente d'alkoxyde de métaux [83].

III.3. Domaines d'applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires tels quels ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques (composition variée, synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée,...), ce qui leur confère des potentialités d'application larges et diverses. Ils suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental [84 - 85] (Voir Figure. III.1), parmi lesquels on peut citer :

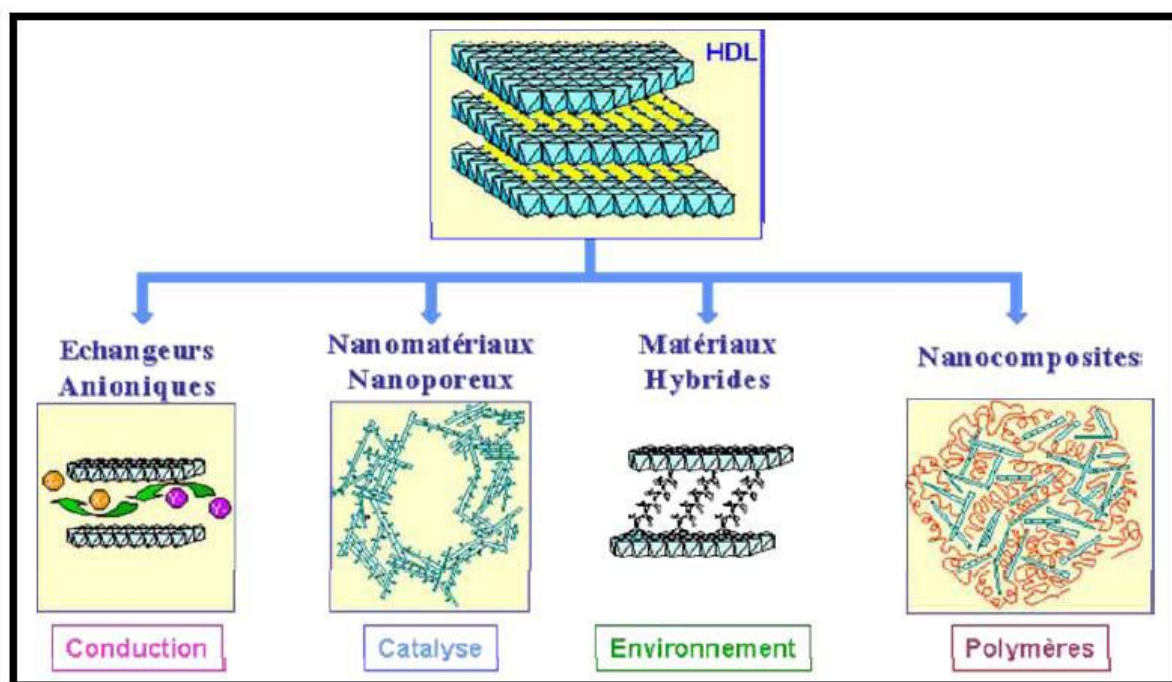


Figure III.3. Différents domaines d'application des HDLs [86].

III.3.1. En catalyses

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température [94].

Par simple activation thermique, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques (de par leur composition) [91].

Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de 100- 200 m²/g et résultent de la présence de mésopores intercrystallites.

Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les hydroxydes doubles lamellaires en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux [92,93], par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la polymérisation et la condensation aldolique [87, 88].

L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement a orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides. Les phases de types Mg-Al ont été les plus étudiées dans des réactions telles que la condensation aldolique, l'estérification et l'isomérisation de doubles liaisons. D'autre part, les hydroxydes doubles lamellaires contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir) sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnels [87-89].

Dans le même contexte, de nombreux travaux ont porté également sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques [90].

III.3.2. Environnement

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace interfeuillet [95, 96].

Cette aptitude à piéger des anions trouve son application dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux.

De même les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques ou inorganiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction [97,98].

L'efficacité de ces composés dans le traitement des eaux polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates a déjà été démontrée [99, 100], ainsi que le piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture (MCPA82 etc....) [101] et de même pour la sorption du Ni sur le minéral pyrophyllite [102].

Dans une autre étude, Seida et al, 2000 démontrent l'efficacité des hydroxydes doubles lamellaires riches en fer pour l'élimination de la substance humique [103].

III.3.3. Pharmaceutique

Grace à leurs propriétés acido-basiques, les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisés comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique [104], et pour lutter contre les ulcères. Par exemple l'hydrotalcite $MgAlCO_3$ est utilisée comme agent antiacide, en ramenant le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6 après une administration par voie orale [105]. De même la phase $[Mg-Al, Fe]$ s'avère très efficace pour la prévention et le traitement des maladies associées à des déficiences en fer [106, 108].

III.3.4. Électrochimie

Le but de ce paragraphe n'est pas de donner une liste exhaustive des possibles applications mais plutôt de montrer quelques exemples d'applications diverses pour lesquelles les phases HDL ont été proposées avant de nous concentrer sur les applications électrochimiques. Toutes ces applications, qu'elles soient potentielles ou déjà mises en œuvre dépendent de la composition chimique, de la structure et de la morphologie et des propriétés qu'elles confèrent au matériau. Les HDL sont ainsi utilisés pour diverses applications décrites dans plusieurs articles de revues, comme par exemple :

La remédiation et le piégeage de polluants

Les propriétés d'échange des HDL permettent en effet de piéger des molécules présentes dans l'environnement que ce soit des pesticides comme par exemple le glyphosate ou d'autres herbicides [110].

La catalyse de réactions chimiques ou le support de catalyseur

L'utilisation de composés HDL a été proposée dans des domaines très divers comme les réactions de chimie organique, la production de biocarburant, la production d'hydrogène ou encore la synthèse de nanotubes de carbone [111].

L'insertion de charges réactives dans les polymères

Les HDL sont en particulier utilisés comme charge dans le PVC, le PMMA ou encore le PS et le PVA afin d'amener des propriétés de retard au feu. Ils sont aussi de plus en plus couramment employés dans les revêtements automobiles et aéronautiques pour apporter des propriétés antichocs et anticorrosion [109, 112, 113].

La vectorisation et la libération contrôlée de molécules médicamenteuses

Dans le domaine biomédical, les HDL ont été proposés comme vecteurs de médicaments pour le traitement de maladies cardiovasculaires, des molécules comme le Voltaren® ou enfin des portions de gènes, par exemple [114, 115].

L'élaboration d'électrodes

En modulant leur composition chimique et leur morphologie, il est possible de faire apparaître des propriétés électrochimiques intéressantes laissant envisager leur utilisation en tant que matériau ou précurseur de matériau d'électrode. Ces applications étant l'un des objectifs de cette thèse, deux exemples particuliers vont être présentés ici : les super condensateurs et les biopiles [116].

CHAPITRE

IV

Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation et les caractérisations des adsorbants utilisés, ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption.

IV.1. Préparation de matériaux type HDL

La synthèse des hydroxydes double lamellaires a été réalisée par la méthode de co-précipitation d'une solution de sel de Mg^{2+} et d' Al^{3+} et une solution basique de NaOH et Na_2CO_3 selon la méthode de Youwen You, Hongting Zhao, George F. Vance, (2002) [1]. On ajoute une solution de NaOH dissous dans l'eau distillée, l'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 2 heures à (Température ambiante,). Pour faciliter la cristallisation du précipité, le contenu de flacon (produit blanc amorphe) a été chauffé à $65^{\circ}C$ sous agitation dans le bain durant 4 heures. Par la suite le précipité a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorures et le contenu en sodium. Après purification le produit a été séché à $65^{\circ}C$ / 1 jours et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène [1]. Les produits finaux (avant et après calcination à $500^{\circ}C$ pendant 3 heures) ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, IRTF).

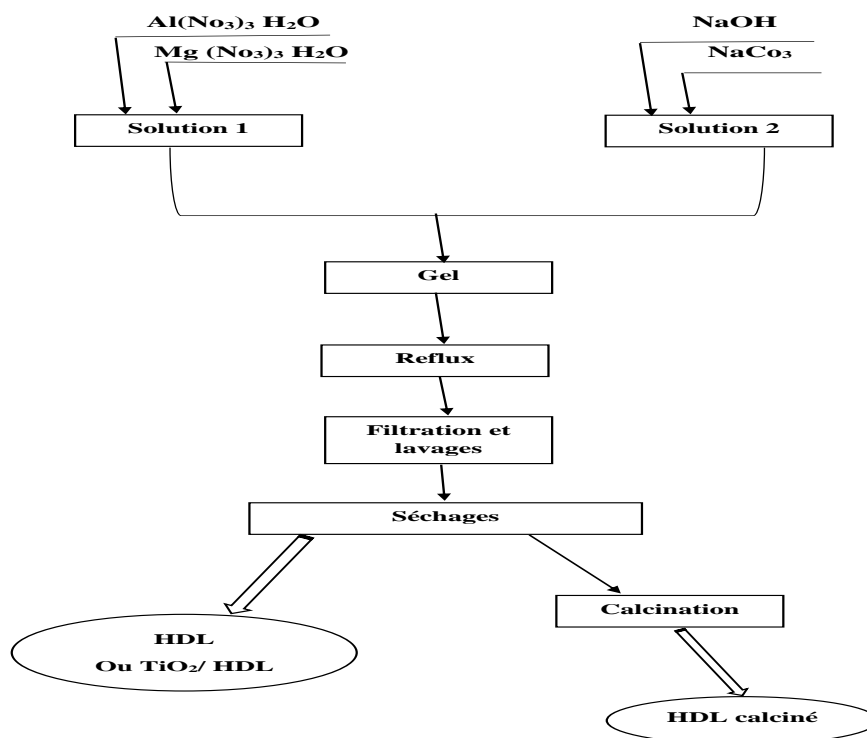


Figure IV.1. Etape de préparation des matériaux type HDL

IV.2. Caractérisation physico-chimique des HDL

Nous présentons dans ce chapitre les caractérisations physicochimique (DRX et IR) de matériaux HDL.

IV.2.1. Caractérisation par spectroscopie

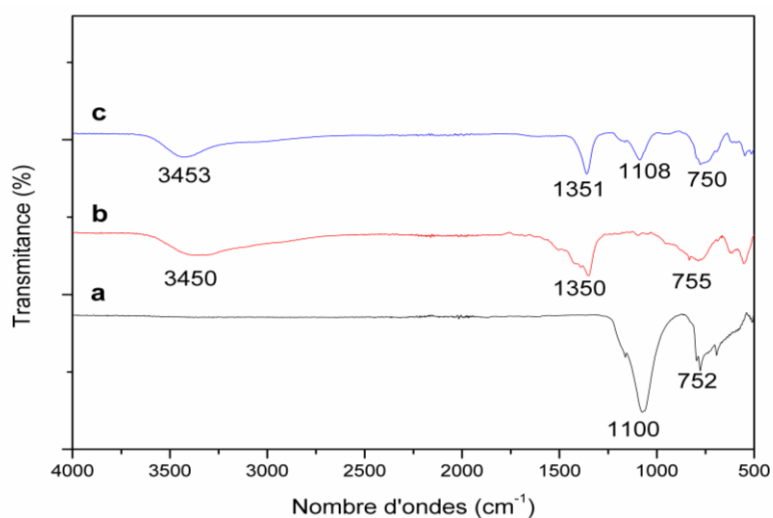


Figure IV. 2. Spectres FTIR de matériaux : (a) TiO₂, (b) ZnO/ Al-HDL, (c) TiO₂/Mg Al- HDL

IV.2.2. Caractérisation spectroscopique par Infra-Rouge

Les spectres infrarouges des HDL sont présentes sur la figure 2. L'allure des spectres IR enregistrés est globalement similaire à celle décrite dans les chapitres précédents mais avec l'apparition de certaines modifications :

- Dans la région $< 1000 \text{ cm}^{-1}$, aucun changement n'est observé dans les modes de vibrations du réseau brucitique des phases obtenues.
- Dans la région $1600-1000 \text{ cm}^{-1}$, la bande d'élongation asymétrique des carbonates vers 1385 cm^{-1} est remplacée par une raie fine dans la phase Mg-Al/HDL, dont la fréquence pointe à 1400 cm^{-1} caractéristique du mode d'élongation asymétrique des an.
- Dans la région $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$, l'intensité observée des modes d'élongations des groupements hydroxyles du feuillet est moins importante sur la phase $\text{Tio}_2\text{-Mg-Al/HDL}$.

Cette observation implique une présence moins importante des groupements hydroxyles à cause de l'absence de la base forte, mais elle permet d'indiquer que la structure est riche en molécules d'eau ions nitrates intercales.

- Dans la région $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$, l'intensité observée des modes d'élongations des groupements hydroxyles du feuillet est moins importante sur la phase $\text{Tio}_2\text{-Mg-Al/HDL}$.

Cette observation implique une présence moins importante des groupements hydroxyles à cause de l'absence de la base forte, mais elle permet d'indiquer que la structure est riche en molécules d'eau.

IV.2.3. DRX

L'analyse par diffraction des rayons X de poudre (DRX) nous a permis de vérifier la bonne cristallinité du matériau synthétisé.

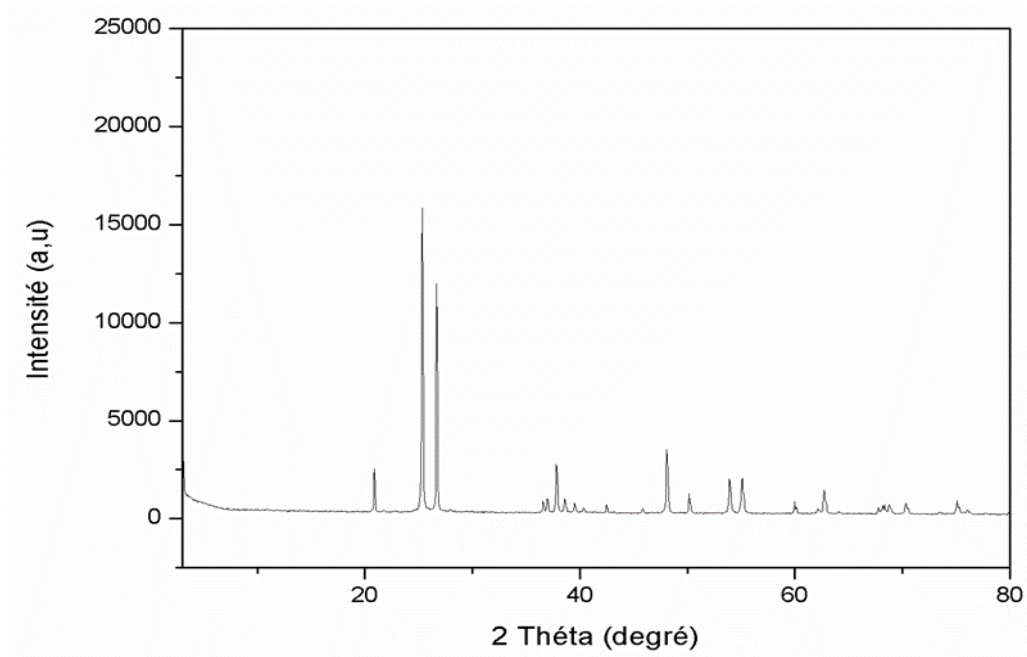


Figure IV. 3. Diffractogrammes des rayons X du matériau TiO₂

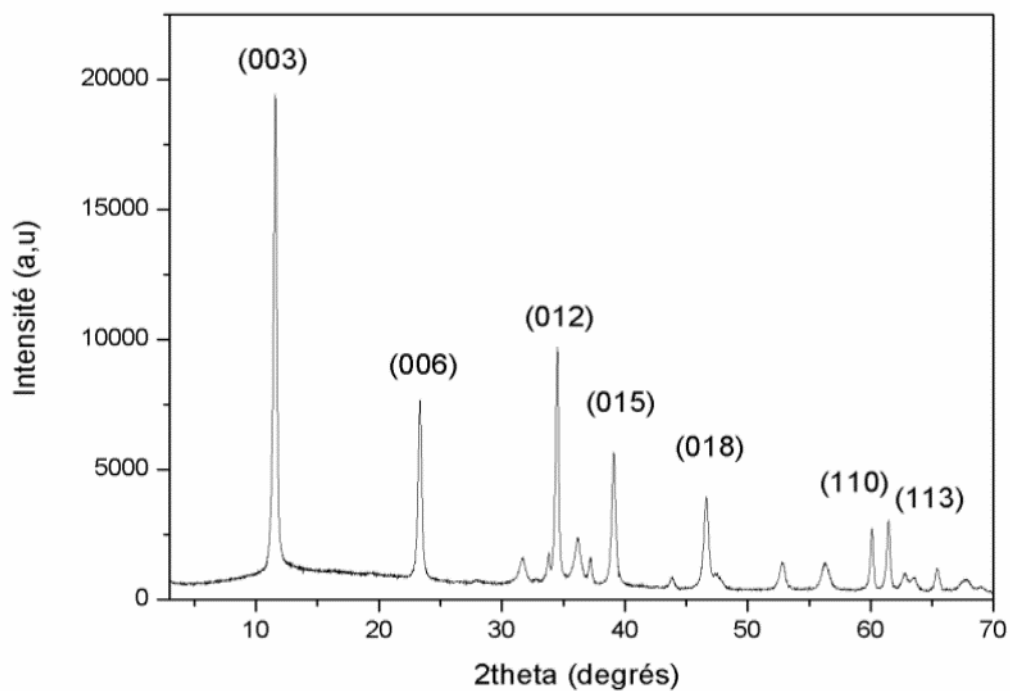


Figure IV.4. Diffractogrammes des rayons X du matériau Mg Al-HDL

Les diffractogrammes des différentes phases synthétisées sont présentes sur la figure VI.1. Il apparaît clairement l'obtention de la structure des hydroxydes doubles lamellaires dont le degré de cristallinité varie d'un solide à l'autre. La position des raies de diffraction peut être assignée à une structure rhomboédrique, la présence des raies (012), (015) et (018) témoigne d'un poly type 3R1. Les raies (003) et (006) qui permettent d'estimer la dimension inter foliaire sont fortement dépendantes de la nature anionique. L'absence des carbonates dans la phase TiO_2/HDL entraîne un déplacement des raies de diffraction basales (003) et (006) vers les bas angles de 2θ .

A noter que la charge et la dimension des anions nitrates à la place des anions carbonates modifient l'espacement inter foliaire. Ainsi, la présence des raies larges sur le même solide confirme l'absence de l'espèce carbonate dans l'espace inter foliaire conduit à la formation d'une structure HDL faiblement cristallisée sous forme de petites particules.

Plus surprenant, pour la phase $\text{TiO}_2\text{-Mg-Al}/\text{HDL}$ comme base unique, la finesse et la symétrie des raies témoignent d'une structure mieux cristallisée et ordonnée.

La présence de la structure HDL est clairement identifiable qui pourrait être formée de particules de taille importante.

De plus, une raie supplémentaire vers $2\theta = 30^\circ$ aisément identifiée est assignée à une phase HDL qui proviendrait vraisemblablement d'un sel carbonate de type MgCO_3 (JCPDS 08-0479). La présence d'un mélange des ions carbonates et OH^- provenant de la soude dans le domaine inter foliaire du solide TiO_2 a conduit à la formation d'une phase cristallisée et pure avec la présence de particules de taille moins importante que celles formées dans le solide $\text{TiO}_2\text{-Mg-Al}/\text{HDL}$.

La présence des anions carbonates joue un rôle structurant et permet la formation d'un poly type unique, comme témoigne les raies symétriques dans la région 2θ entre 30° et 50° .

La valeur du paramètre c est clairement influencée par la nature de l'anion inter foliaire.

CHAPITRE

V

Introduction

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des résultats obtenus lors de l'adsorbant de tartrazine obtenus de l'analyse du HDL, de l'étude des effets des paramètres opératoires sur le phénomène d'adsorption du colorant tartazine, de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

V.1. Polluant

Ce colorant fait partie des colorants synthétiques mono azoïques. C'est le sel trisodique de 4,5-dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophenyl)-4-[4-sulfophenyl-azo]-1H-pyrazole-3-acide carboxylique. Sa formule chimique est : $C_{16}H_{12}Na_4O_9S_2$ et son poids moléculaire $PM = 534,37$ g/mole (Kapor et al, 2001, Agité et de Saint Blanquat, 2002). Elle se présente sous forme de poudre jaune orange inodore (Agité et De Saint Blanquat, 2002) (figures V1 et 2).

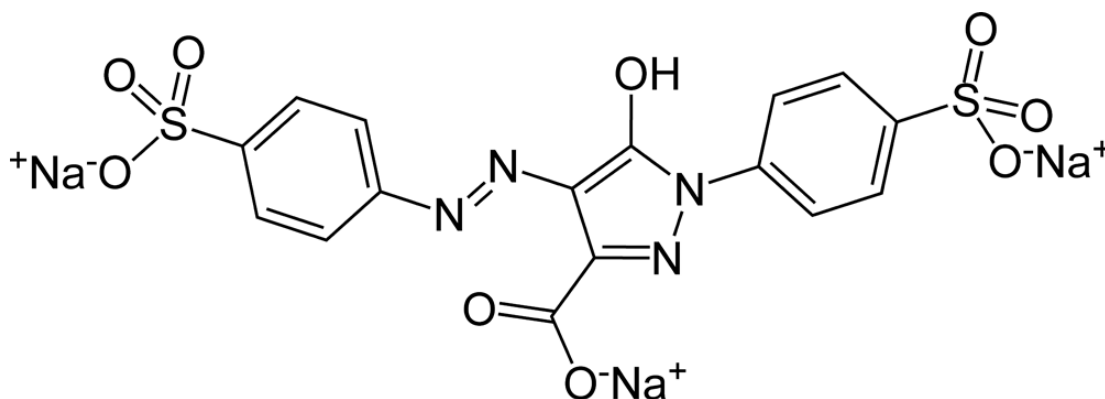


Figure V.1. Structure chimique de la tartrazine. D'après Kapor et al., 2001.

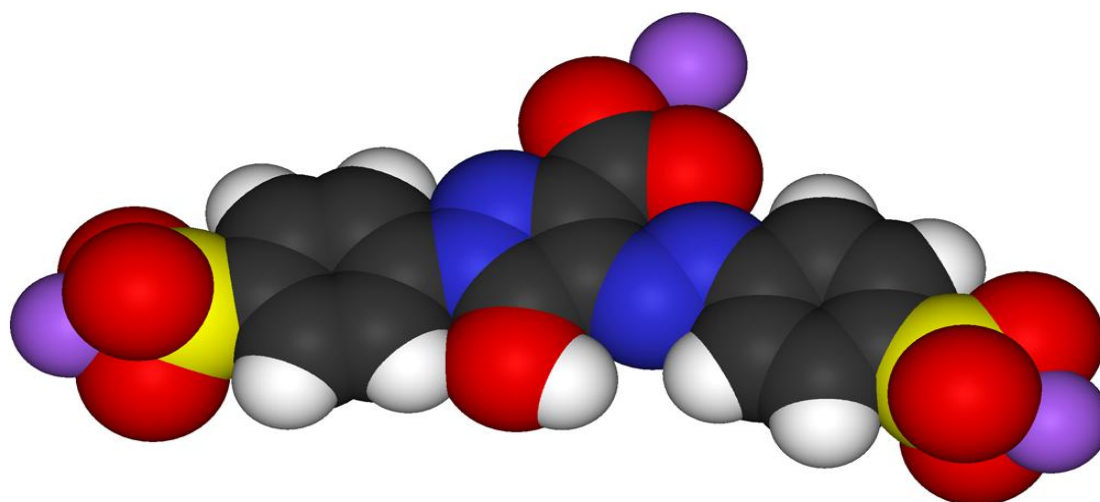


Figure V.2. Structure chimique en trois dimensions de la tartrazine.

D'après Kapor et al., 2001

V.2. Protocole expérimentale d'adsorption de tartrazine

Les expériences de photo dégradation ont été effectuées dans un bécher à double enveloppe, à travers laquelle circule une eau provenant d'un robinet, afin de maintenir le milieu réactionnel à une température constante.

Le bécher (diamètre = 20 mm, hauteur = 25 cm) est placé sur une plaque à agitation magnétique, afin d'assurer une bonne homogénéisation de la suspension à dégrader.

La source d'irradiation lumineuse est une lampe UV). La lampe se trouve au-dessus du bécher, la distance entre la surface libre de la solution et la lampe est de 10 cm. 200ml d'une solution de tartrazine de concentration donnée est ajoutée avec une masse donnée de photo catalyseur dans le bécher à double enveloppe à l'abri de la lumière et sous agitation pendant deux heures en absence d'irradiation afin de permettre à l'équilibre d'adsorption des espèces sur la surface de photo catalyseur de s'établir.

Après une heure d'agitation, la lampe est allumée. Des échantillons de 5 ml sont prélevés à des intervalles de temps réguliers (10 min). L'analyse est effectuée par

spectrophotométrie UV-visible, afin de déterminer la concentration résiduelle du tartrazine par spectroscopie UV à la longueur d'onde de 256.5 nm.

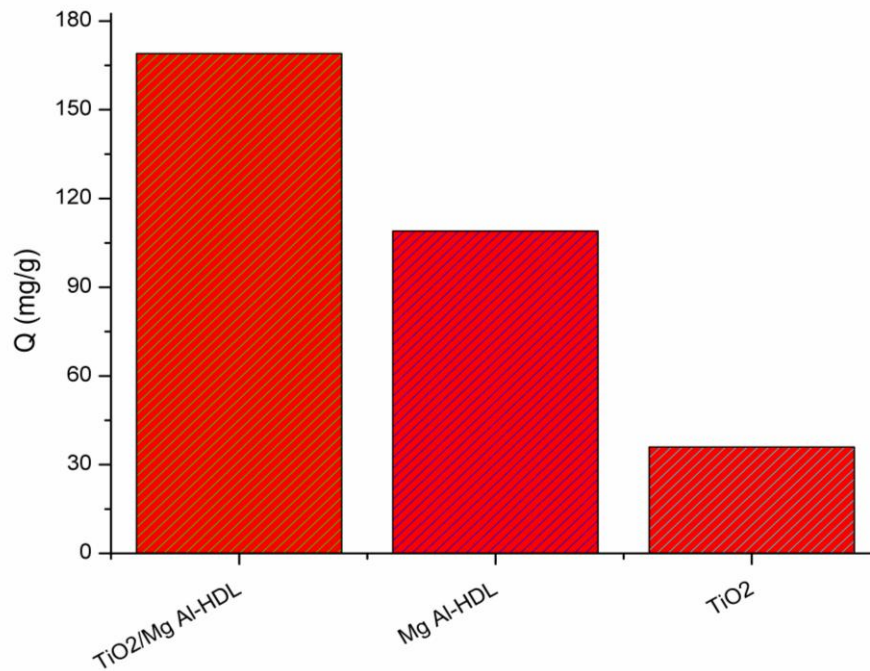


Figure V.3. Comparaison de l'adsorption du Tartrazine sur les adsorbants synthétisés ($C_0 = 110$ mg/l, masse adsorbant = 0.02g pH= libre, T= ambiante).

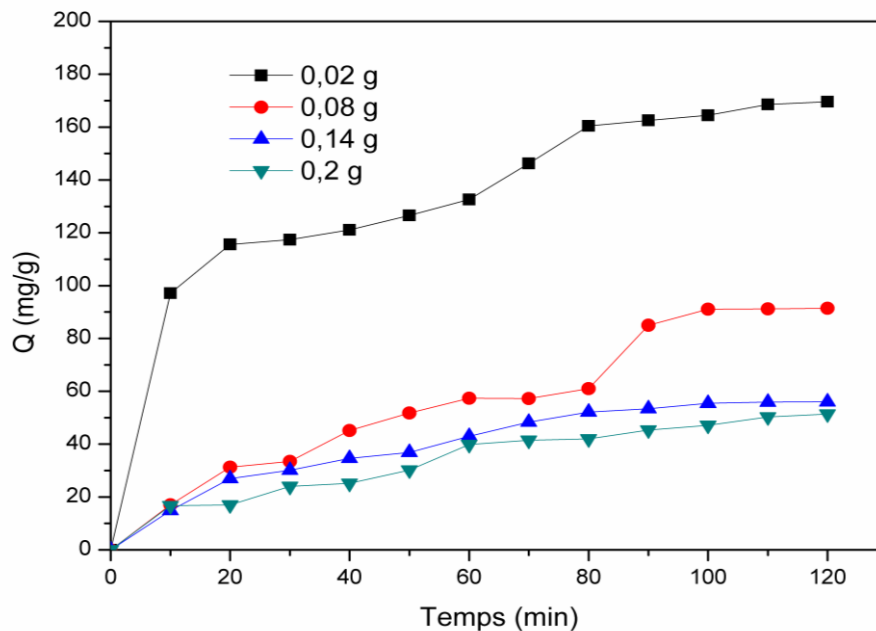


Figure V.4. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Tartrazine sur Mg Al-HDL ($C_0 = 110$ mg/l, pH= libre, T= ambiante)

Pour la dégradation photo catalytique de tartrazine par le phot catalyseur $\text{TiO}_2\text{-Mg-AL/HDL}$, le la quantité d'absorbance phot catalytique décroît en fonction de la masse du photo catalyseur jusqu'à la dose 0,2 g/l, alors qu'il diminue lorsque la dose de TiO_2 dépasse cette valeur.

Au-delà de la dose 0,2 g/l le rendement photo catalytique diminue et ceci suite à la saturation des sites actifs due à l'adsorption de la totalité, des molécules de tartrazine sur la surface des particules de TiO_2 . L'excès en particules de TiO_2 augmente aussi l'opacité de la suspension, représentant ainsi un obstacle inhibiteur de l'émission du champ lumineux [59,60].

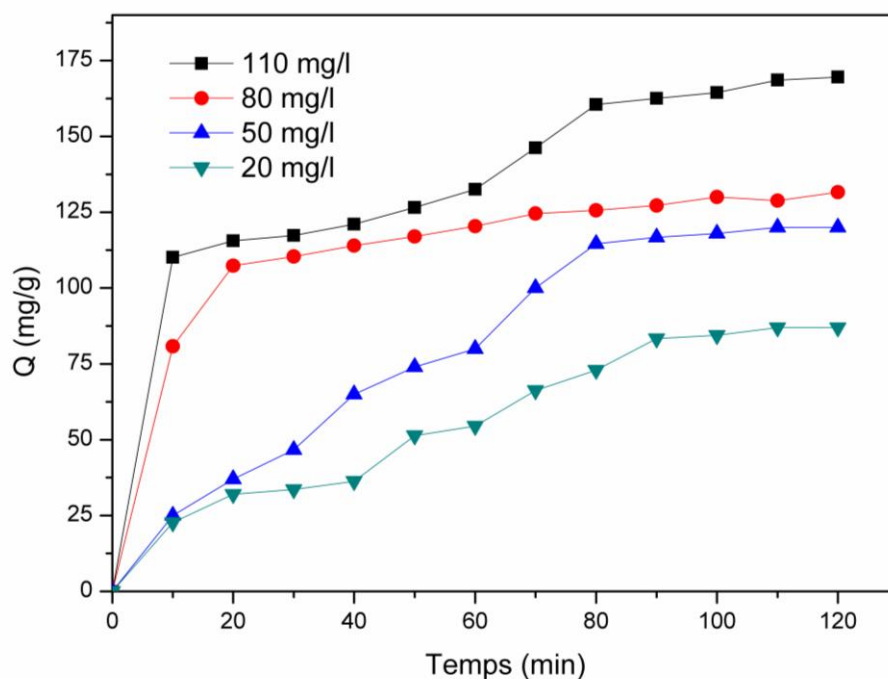


Figure V.5. Effet de la concentration initiale du Tartrazine et du temps de contact sur L'adsorption du Tartrazine sur Mg Al HDL (masse adsorbant =0.02 g, pH= libre, T= ambiante).

La variation de l'efficacité de la dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation pour le photocatalyseurs TiO_2 est illustrée dans la figure V.3. montre la variation de la concentration résiduelle en tartrazine en fonction du temps d'irradiation pour chaque concentration initiale en polluant.

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du tartrazine dépend inversement de la concentration initiale.

En effet plus la concentration initiale en tartrazine est importante, plus l'efficacité de la photo dégradation diminue. Pour les fortes concentrations en tartrazine, la génération de radicaux OH à la surface du photo catalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules du tartrazine, et comme déjà mentionné l'efficacité de la photo catalyse est liée directement aux nombres de radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. D'autre part on peut signaler l'effet d'écran UV du tartrazine lui-même. A une forte concentration en métronidazole, une quantité importante de rayons UV peut être absorbée par les molécules du polluant plutôt que par les particules de photocatalyseur ce qui augmente la quantité d'adsorbance car les concentrations des espèces OH diminuent [61, 65].

V.3. Etude de la cinétique d'adsorption de tartrazine

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés comme la vitesse d'adsorption et la diffusion inter particulaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux [3].

V.3.1. Pseudo 1^{ère} ordre

La cinétique d'adsorption de Pseudo 1^{ère} ordre est présente par obtenus les graphes obtenus on traçant la courbe $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps:

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme [4]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{V.16})$$

Q_e : la quantité de biomolécule adsorbée à l'équilibre (mmol/g).

Q_t : la quantité de biomolécule adsorbée (mmol/g) à l'instant t.

K_1 : constant de vitesse du premier ordre (h^{-1}).

t : temps de contacte(h).

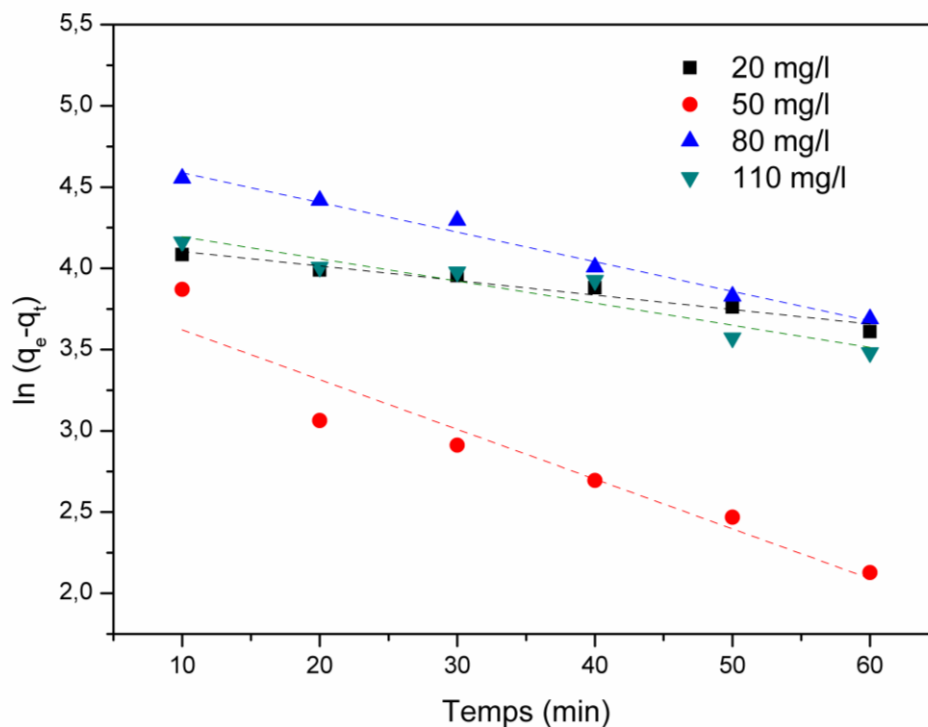


Figure V.6. Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption du Tatrazine
($C_0 = 110$ mg/l, masse adsorbant = 0.02 g, T= ambiante, pH= libre)

V.3.2. Pseudo 2^{ème} ordre

En traçant t/q en fonction de temps, il est facile de calculer, par extrapolation, les valeurs des constantes du Pseudo 2^{ème} ordre k_2 et q_e ainsi que le coefficient de corrélation R^2 . La figure suivante représente le second ordre de la cinétique de pseudo.

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme [5,6]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{V.17})$$

Avec k_2 (mmol/g.h) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad (\text{V.18})$$

Ou :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \tag{V.19}$$

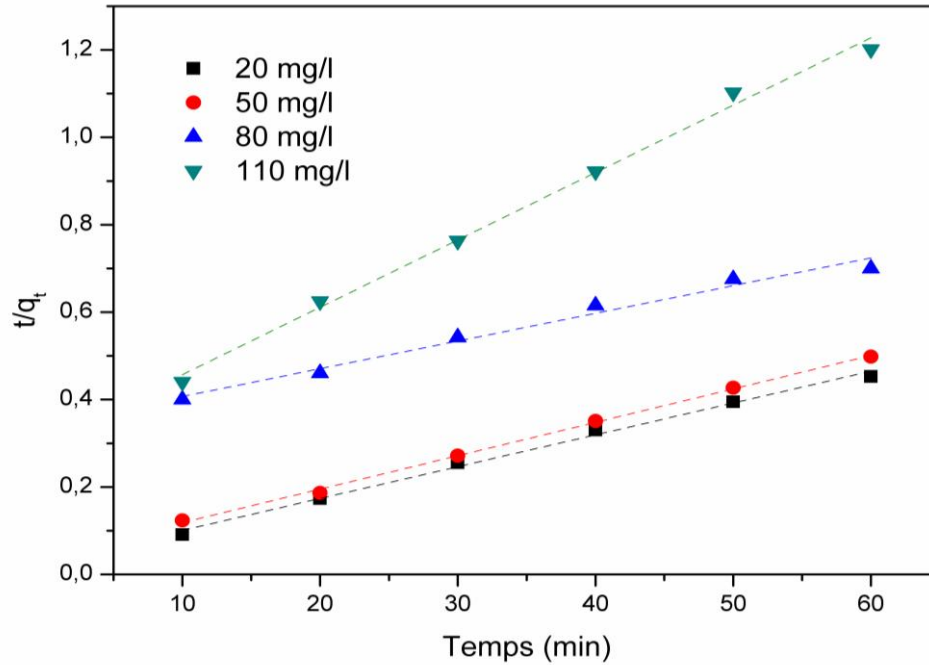


Figure V.7. Cinétique du pseudo deuxième ordre de l'adsorption du Tatrazine ($C_0 = 110 \text{ mg/l}$, masse adsorbant = 0.02 g, T= ambiante, pH= libre).

Tableau V.1. Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre de l'adsorption de tatrazine

C0	K ₁ .	q _{e, cal} (mg/g)	q _{e, exp} (mg/g)	R ²
20	0.00894	0.00894	0.00894	0.9452
50	0.0306	0.0306	0.0306	0.9006
80	0.04318	0.04318	0.04318	0.9817
110	-0.8839	-0.8839	-0.8839	0.8839

Tableau V.2. Paramètres cinétiques de pseudo deuxième ordre de l'adsorption de tartazine

C0	K ₂	q _{e, cal} (mg/g)	q _e , (mg/g)	R ²
20	0.00020	30.1897	138.88	0.9937
50	0.1802	131.017	131.57	0.9984
80	0.01832	153.454	158.73	0.9763
110	0.0783	160.738	164.935	0.9939

A partir des résultats obtenus, en pouvant dire que le modèle du pseudo – seconde ordre traduit d'une manière efficace le processus d'adsorption, apparait que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de concentration initiale tandis que la constante k_2 est relativement constante par ailleurs les valeurs de R^2 sont supérieures à 0.95 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle pseudo-premier ordre.

V.4. Etudes des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption exprime la relation entre la concentration de l'adsorbant et son degré d'accumulation sur la surface de l'adsorbant. L'étude a été menée avec une masse $m=100$ mg et de volume $V= 100$ ml de solution du tartrazine.

Les essais ont été effectués à la température $T=25^\circ\text{C}$, la concentration initiale varie de 20-50 M à 110 M, le temps de contact pris est égal à 3 heures, au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est atteint

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads} = f(C_e)$ et modélisés par :

V.4.1. Modèle de Langmuir

le modèle de Langmuir traduit une fixation en monocouche de l'adsorption sur des sites de même énergie et sans interaction entre les molécules adsorbées.

Le tracé $(1/q_e)$ en fonction $(1/c_e)$ est représenté dans la figure (8) et appliqué au modèle pour déterminer q_m et R_L à la capacité maximale d'adsorption et à la constante de l'équilibre d'adsorption.

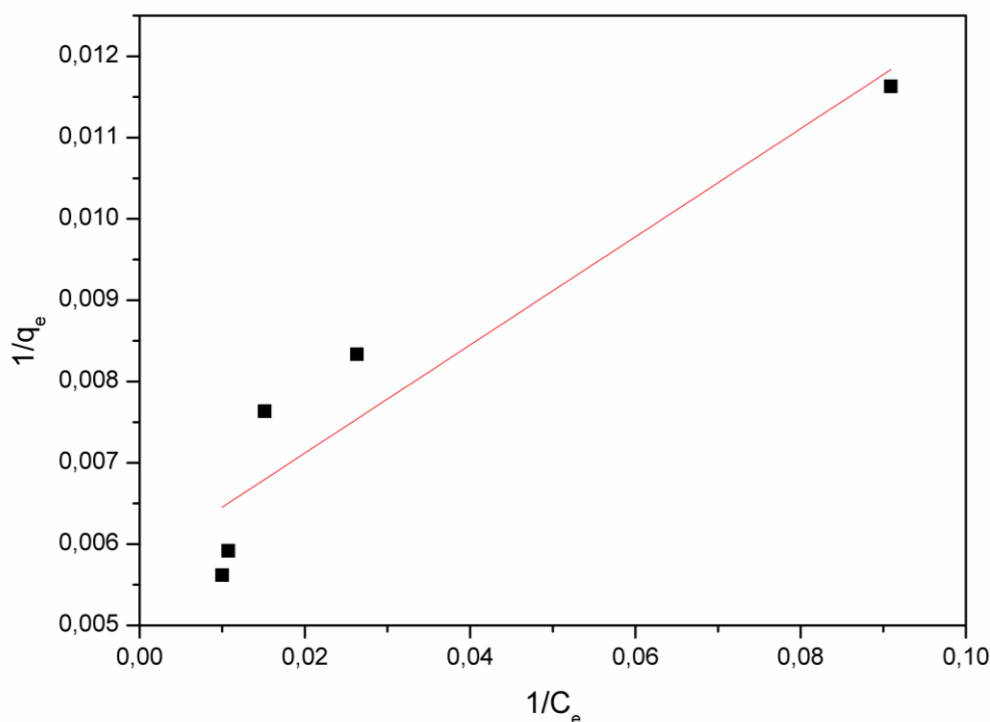


Figure V.8. : Isothermes de Langmuir de l'adsorption de tartazine ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.2 g, T= ambiante, pH= libre).

V.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich assume que la distribution des sites de l'adsorbant se fait sur des sites de différentes énergies, avec possibilité d'interactions entre les sites de l'adsorbant.

$1/n$ entre 0 et 1 donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbant.

Le graphique suivant représente $\ln q_e$ en fonction de $\ln c_e$, qui permet de déterminer les constantes de Freundlich k_f et n .

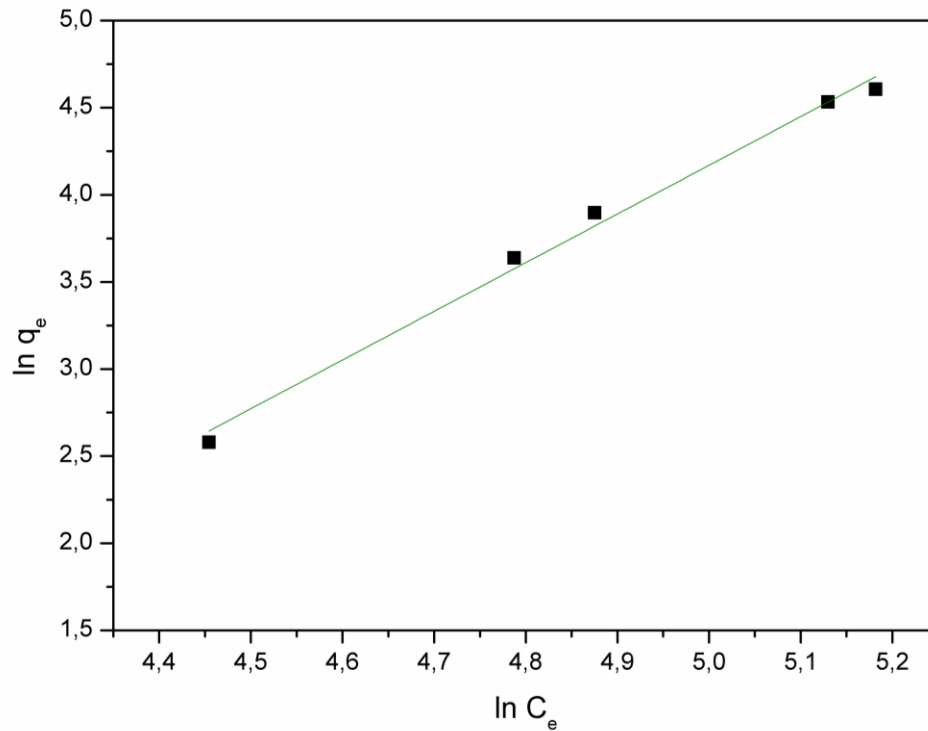


Figure V.9. Isothermes de Freundlich de l'adsorption de tartazine ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.2 g, T= ambiante, pH= libre)

V.4.3. Modèle de Tankim

L'isotherme de Tamkin suppose que la chaleur d'adsorption due aux interaction avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement, dans ce modèle on déterminer les constantes de Tamkin A ,B ,et b.

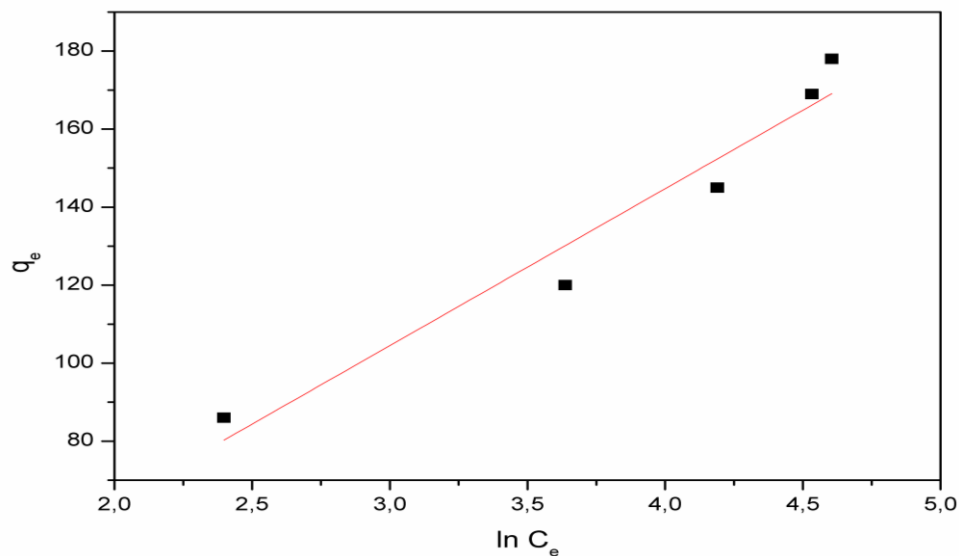


Figure V.10. Isothermes de Tamkin de l'adsorption de tartazine ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.2 g, T= ambiante, pH= libre).

Tableau V.3. Paramètres des isothermes de l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600

Adsorbant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir				Modèle de Temkin		
	K_f (mg/g)	n	R^2	K_L (L/ mg)	q_m (mg/g)	R^2	R_L	B (j/mol)	K_t (L/g)	R^2
	$5.53 \cdot 10^{-5}$	0.357 8	0.9905	172.71	0.00207	0.96	0.86146	40.23	$2.95 \cdot 10^{-25}$	0.92125

Les tracés des figures V8, 9 et 10 sont des droites avec des coefficients de détermination proches de l'unité, indiquant que les trois modèles sont appropriés pour décrire l'adsorption du colorons sur les matériaux étudiés, l'adsorption obéit non seulement au modèle de Freundlich et Langmuir mais aussi au modèle de Temkin. Cependant le modèle de Freundlich semble plus approprié au regard des valeurs des

Coefficients de corrélation plus élevés, ce dernier permet le calcul de la capacité d'adsorption maximale du matériau.

L'exploitation des équations des droites de l'isotherme de Freundlich permet de Calculer les constantes **KF** et **n** qui varient selon le type de matériau. D'après les valeurs de **n** qui sont supérieures à **1**, on peut dire que l'adsorption est favorable dans tous les cas.

L'efficacité d'adsorption des matériaux est d'autant plus élevée que le coefficient **n** est petit [18].

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif la maîtrise de la méthodologie de synthèse et la recherche de nouvelles matrices adsorbants à base hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Cette étude a été réalisée au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux : Catalyse et Environnement, et s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux hybrides organiques inorganiques, parmi les matériaux hôtes utilisés les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) de type Mg/Al.

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

Le matériau $\text{TiO}_2\text{-Mg-Al-HDL}$ a été préparé par une méthode simple en utilisant une solution d'acétate de l'oxyde de zinc en poudre. Le matériau synthétisé obtenu a été caractérisé par différentes techniques (DRX, IRTR). Les résultats de différentes caractérisations montrent que le $\text{TiO}_2\text{-Mg-Al-HDL}$ synthétisé appartient à la famille des hydrotalcites.

A travers cette étude intéressante des HDL, on a constaté que du point de vue synthétique, ce matériau lamellaire est facile à préparer au laboratoire avec un faible coût du procédé. Il importe de signaler que le matériau adsorbant élaboré a l'avantage de loger plusieurs types et formes d'espèces anioniques pourvu qu'ils ne causent pas la destruction de la structure lamellaire mère.

Le matériau obtenu a été appliqué à l'élimination de colorant textile en solutions aqueuses. L'élimination a été suivie en fonction des paramètres physico-chimiques tels que : le pH de la solution, le temps de contact, sur solution. Des études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées afin de suivre le processus d'élimination des de colorant tartrazine.

Différents modèles mathématiques tels que (Langmuir, Freundlich, pseudo premier ordre, pseudo second ordre, et la diffusion intra particule) ont été appliqués. Les principaux résultats de cette étude montrent que :

L'effet du pH des solutions de colorant) une influence sur la capacité de sorption par ce matériau $\text{TiO}_2\text{-Mg-Al-HDL}$. Les quantités des colorants éliminées par unité de masse de solide sont constantes ce qui prouve que le pH de la solution n'influe sur l'élimination et, elle est favorisée par un milieu basique. $\text{pH}=9$ et 11 respectivement. Les temps d'équilibre de l'élimination ont été estimés à 3 heures pour une concentration de 110 mg/l .

La modélisation de la cinétique a montré que le modèle de pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'élimination de tartrazine. Dans ce modèle, les coefficients de détermination R^2 sont supérieurs à $0,99$.

La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich est le modèle le plus plausible pour décrire l'isotherme des colorants anioniques sur le matériau $\text{TiO}_2\text{-Mg-Al-HDL}$ avec des valeurs des coefficients de détermination supérieures à $0,99$. Cette élimination est due probablement à des phénomènes d'échange ionique.

De cette étude, nous pouvons conclure que ce matériau synthétisé $\text{TiO}_2\text{-Mg-Al-HDL}$ est un matériau réutilisable et peut être un bon candidat dans les processus de l'élimination des colorants anioniques à des fins environnementales et de purification.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] **Hedi Ben MANSOUR^{a,b,c*}, Oualid BOUGHZALA^a, Dorra DRIDI^c, Daniel BARILLIER^a, Leila CHEKIR-GHEDIRA^b, Ridha MOSRATI^a** « LES COLORANTS TEXTILES SOURCES DE CONTAMINATION DE L'EAU : CRIBLAGE DE LA TOXICITÉ ET DES MÉTHODES DE TRAITEMENT » le 14/10/2010.
- [2] **J.A. Moore**, «Chimie organique moderne, travaux pratiques». Université de Delaware – Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON, 1975.
- [3] **K. Mehdjoubi, M. Belmimouni**, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2010.
- [4] **F. Ramade**, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
- [5] **Aguado M.A., Anderson M.A.**, Degradation of formic acid over semiconducting membranes supported on glass: effects of structure and electronic doping, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 28 (1993) 345–361.
- [6] **Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., Lhadi E. K.**, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, (2005) 55–62.
- [7] **Alaton I.A., Balcioglu I.A.**, Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed Reactive Black 5, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001) 247–254.
- [8] **Arslan I. and Akmehmet Balcioglu I.**, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes: a comparative study. *Dyes and Pigments*, 43 (1999) 95–108.
- [9] **Palmisano L., Pazzi M., Pramauro E.**, Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation, *Chemosphere* 49 (2002) 1223–1230.
- [10] **Al-Qaradawi S., Salman S.R.**, Photocatalytic degradation of methyl orange as a model, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (2002) 161-168.
- [11] **K. Hunger**, « **industrial dyes** : chemistry, properties, applications », Edition : Wiley vch (2003).
- [12] **N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu**, *Chemosphere* 55 (2004)35-43.
- [13] **N. Bouchrit**, Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme, Thèse de Doctorat, Universités de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 2016.
- [14] **Y. Nagata, M. Nakagawa, H. Okuno, Y. Mizukoshi, B. Yim, Y. Maeda**, Sonochemical degradation of chlorophenols in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 115-120.
- [15] **S. HAMMAMI**, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Marne la Vallée, 2008.
- [16]. **Tunay O., Kabdasli I., Ohron D., Cansever G.**, Use and mineralization of water in leathertanning processes, *Water Sci. Technol.*, 40; 1999: 237-44.

Références bibliographiques

- [17]. **Hunger, K. (éd.) 2003.** Industrial dyes: Chemistry, properties, applications. Weinheim (Allemagne): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [18]. Mémoire de la licence professionnelle présenté par **FGHIRE R., ELBOUHALI H., ESSHAIMI M., KHOUHADDO** : Caractérisation d'un Colorant Naturel ; Université CadiAyad ; Marrakech, Maroc (2006).
- [19] **A. Abouzaid**, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [20] **H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter**, « Précis de médecine du travail ». 5ème Edition Masson, 1987, 838-845.
- [21] **T. Norseth**, « The carcinogenicity of chromium ». Environ. Health prespect, 15, 1981, 255270.
- [22] **H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto**, « Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon ». Langmuir, 15, 1985, 5997-6003.
- [23] **François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais** « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires » (Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 4, 2009, p. 535-564).
- [24] **S. Barclay, C. Buckley, (2000)**, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [25] **T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal**, Dyes Pigments P 67-78. (2002).
- [26] **J.S. Taylor, E.P. Jacobs**, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, (1996) p. 9.1-9.70.
- [27] **E. Zawlotzki Guivarch**, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 2004.
- [28] **N. Yeddou, A. Bensmaili**, Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution

Références bibliographiques

by clay-wood sawdust mixture, *Desalination*, Vol. 185, pp. 499-508, 2005.

[29] **P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J.** *Chem. Technol. Biotechnol.*

72(1998), 289-302.

[30] **Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., and Ahmad, M.N.A;** *Sep. Sci. Technol.*,

36, (2001) 91.

[31] **Hu, J., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T., and Magara, Y;** *Water Res.*, 32, (1998) 2593.

[32] **Lalezary, S., Pirbazari, M., and McGuire, M.J;** *J. Am. Water Works Assoc.*, 78, (1986) 76.

[33] **Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, M., Adrian, D.D.,** *Water Res.* 33, (1999) 2469–2479.

[34] **R.K. Sani, U.C. Banerjee,** *Enzyme and microbial Tech.* 24 (1999) 433-437.

[35] **U. Pagga, K. Taeger,** *Wat. Res.* 28(5) (1994) 1051-1057.

[36] **H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed,** *J. Soc. Dyers and colorists* 94(2) (1978) 71-76.

[37] **E. Weber, N.L. Wolfe,** *Environ. Toxicol. Techn.* 6 (1987) 911-920.

[38] **C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo,** *Water SA* 21(1) (1995) 61-69.

[39] **M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon,** *Environ. Technol.* 15 (1994) 917-929.

[40] **A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya.** Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Colloid and interface science* 293 (2006) 303-311.

[41] **Lian-Ming SUN , Francis MEUNIER,** Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie Expert, Centre de Recherche Claude Delorme - Air Liquide, Professeur au Conservatoire national des arts et métiers (CNAM), Chaire Froid et Climatisation, Directeur de l'Institut français du froid industriel (IFFI), (J 2 730).

[42] **B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait.** Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.

[43] **B.H. Hameed,** Evaluation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *J. Hazard. Mater.* 162 (2010) 939-994.

[44] **F. Colak, N. Atar, A. Olgun.** Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 122-130.

Références bibliographiques

- [45] **E. Koller.** (2005). Aide-mémoire Génie chimique. Livre 2ème Edition DUNOD. 364-366.
- [46] **N. Barka,** «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté», thèse doctorat, Agadir, (2008).
- [47] **B.K.Nandi, A. Goswami, M.K Purkait,** Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 387-395.
- [48] **D A John Wase, John Wase.** (1997). Biosorbents for Metal Ions. Editor CRC Press, Londres, UK, 238 p.
- [49] **McKay G.** (1996). Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters. Ed.: CRC Press, Boca Raton, USA, p 186.
- [50] **Dulman V., Cucu-Man S.M.** (2009). Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust. Journal of Hazardous Materials 162, 1457-1464.
- [51] **Goswami A, Purkait M.K.** (2010). Kaolin as an Adsorbent for Color Removal. In: Sorption Processes and Pollution. Ed.: Presses Universitaires de Franche-Comté, chapitre 8, p131-160.
- [52] **Crini G., Badot P.M.** (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. Progress in Polymer Science 33, 399-447. Journal Elsevier.
- [53] **Allen S.J., Koumanova B.** (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy 40, 175-192.
- [54] **Gharsallah N.** production of single cell protein from olive mill wastewater by yeasts. Environ.
- [55] **I Salam, T.J. Bandoz.** (2003). Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon, Journal of colloid and interface Science vol264 p.307-312.
- [56] **Bouchemal F et Achour S.** Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (2007).
- [57] **Chitour Chems Eddine.** (2013). Physico-chimie des surface: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, livre tome 2, Office des publications universitaires. p415-17.
- [58] **H. Boulkrah.** (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de master de l'université de Skikda. p59.
- [59] **A.K. Samanta, A. Konar,** (2011). Dyeing of textiles with natural dyes, in Natural Dyes, ed. by E.P.A. Kumbasar InTech Open Access Publisher, Rijeka Croatia, p. 29–52.

Références bibliographiques

- [60] **R. Baccara et al**, Journal of Hazardous Materials 162(2009) 1522-1529.
- [61] **F. Rouesac, A. Rouesac**, «Analyse chimique, méthode et technique instrumentales modernes », édition Dunod, Paris (2000).
- [62] **C.E. Chitour**, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPUA Alger(1979).
- [63] **O. Hamdaoui, J. Hazard. Materials. B135 (2006) 264–273.**
- [64] **David Bousquet**, Modélisation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles, Chimie théorique et/ou physique, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013.
- [65] IUPAC Recommendations Pure Appl. Chem. 1994, 66, 1739.
- [66] Termwiki.com/FR: adsorption isotherm (12/06/2013).
- [67] **Jungers P**, Daudon M, Le Duc A (1989) lithiases calcique secondaires.
- [68] **Yves Mottot**. (2000). Coagulants et flocculants, Texte de la 279 e conférences de l'Université de tous les savoirs.
- [69] **LARABI Chahrazed**. SYNTHÈSE D'UN MATÉRIAU ARGILEUX DU TYPE HYDROTALCITE ET SON APPLICATION DANS LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS LIQUIDES.
- [70] **A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.P. Besse**. Anionic Clays: Trends in pillaring chemistry. In Expanded clays and other microporous solids. (1992), 2, 108.
- [71] **F. Thevenot** (1994) Elaboration de phases Hydroxydes Doubles Lamellaires Intercalant des Anions Sulfate : Etude de Leur Evolution Structurale Thermique et Hygrometrique, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France.
- [72] **T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada and A. Tsunashima**, React. Solids, 5(1988)219.
- [73] **R. M. Taylor, U. Schwertmann and H. Fechter**, Clay Miner, 20(1985)147.
- [74] **M. C. Gastuche, G. Brown and M. M. Mortland**, Clay Miner, 7(1967)177.
- [75] **S. Miyata**, Clays Clay Miner, 23 n°5 (1975) 369.
- [76] **S. Miyata and A. Okada**, Clays Clay Miner, 25(1977)14.
- [77] **S. Miyata, and T. Hirose**, Clays Clay Miner, 26 n°6 (1978) 441.
- [78] **S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, J. Mater. Chem.**, 8 (6) (1998)1329-1331.
- [79] **W. T. Reichle**. Solid states Ionics 22 (1986) 135 – 141].
- [80] **A. Mendeboure, R. Schollhorn, Rev. Chim. Miner** 23 (1986) 819.

Références bibliographiques

- [81] **D.L. Segal**, *J. Non-Cryst Solids* 63 (1984) 183-191.
- [82] **F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit**. *Microp. Mesop Mater*, 39 (2000) 229–247.
- [83] **D. Tichit, N. Das, B. Coq. Durant**. *Chem. Mater.* 14 (2002) 1530.
- [84] **W.T. Reichle**. *J. Catal.* 101 (1986).
- [85] **W. T. Reichle**. *Solid states Ionics* 22 (1986) 135 – 141].
- [86] **[R. SEGNI**, Thèse de l'Université Blaise Pascal, 2005, Clermont – Ferrand
- [87] **C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari**, *J. Catal.*, 85(1984)260.
- [88] **E. Suzuki, M. Okamoto and Y. Ono**, *Chem. Lett*, (1989)1485-1487.
- [89] **W. T Reichle, J. Catal.**, 94(1985) 547.
- [90] **C.S. Swamy, S. Kannan, S.Velu**, *Main Group Elements and their Compounds*. Kumar Das V.G. (Ed.), New Delhi(1996).
- [91] **M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm**, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 8535.
- [92] **W.T. Reichle, S.Y. Kang and D. S. Everehardt**, *J. Catal.*, 101 (1986)352
- [93] **F. Lepeltier**, Rapport IFP, n°33455(1985).
- [94] **M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse**. *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 1007-1011.
- [95] **S. P. Newman, W. Jones**. *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 26–40.
- [96] **T. Toraishi, S. Nagasaki, S.Tanaka**. *Clay Sci.* 22(2002)17–23.
- [97] **R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G Bhattacharyya, D. K. Dutta**. *Appl Clay Sci.* 13 (1998) 21–34.
- [98] **T. Kameda, F. Yabuuchi, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki**. *Water Res.* 37(2003)1545–1550.
- [99] **B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J.P. Besse**, *Czech.Chem.Comm.*, 63 (1998) 732-740.
- [100] **L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(1995)1196-1202.
- [101] **J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse**,. *Appl Clay Sci* 18 (2001) 255-264.

Références bibliographiques

- [102] **R. G. Ford, A.C.Andreas, K. G. Schekel, D. L. Sparks**, Environmental Sci. Techn. 33 (1999) 3140.
- [103] **Y. Seida, Y. Nakano**, Water Res. 34 (2000) 1487.
- [1044] **H. Stass**, German Patent DE 4 (1996) 424-676.
- [105] **A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Liewellyn**, Pharma. Acta. Helv. 49(1974) 298.
- [106] **W.T. Reichel**, Chem Tech, 16(1) (1986), 58.
- [107] **H. Anabuki, and S. Mayata**, Eur. Patent, , 611(1982) 75.
- [108] **S. Miyata and A. Okada**, Clays Clay Miner., 25(1977)14.
- [109] **F. Leroux, J.P. Besse**, Chem. Mater., 13 (2001) 3507-3515.
- [110] **J. Cornejo, R. Celis, I. Pavlovic, M.A. Ulibarri**, Clay Miner., 43 (2008) 155-175.
- [111] **Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou**, Appl. Clay Sci., 53 (2011) 139-150.
- [112] **J. Tronto, A. C. Bordonal, Z. Naal, J.B. Valim**, Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites, Materials Science - Advanced Topics, in: Y. Mastai (Ed.), InTech, 2013.
- [113] **Z. Matusinovic, C.A. Wilkie, J. Mater. Chem.**, 22 (2012) 18701-18704.
- [114] **C. Del Hoyo**, Appl. Clay Sci., 36 (2007) 103-121.
- [115] **V. Rives, M. del Arco, C. Martín, J.** Controlled Release, 169 (2013) 28-39.
- [116] **C. Mousty, F. Leroux**, Recent Pat. Nanotechnol., 6 (2012) 174-192.
- [117] **DEFARGES, T, GUERBET, M, MASSOL, J, et al.** Impact des médicaments sur l'environnement: état des lieux, évaluation des risques, communication. Therapies, 2011, vol. 66, no 4, p. 335-340.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier la rétention du colorant tartrazine, par un hydroxyde double lamellaire (HDL). Cette rétention a nécessité l'optimisation de divers paramètres tels que le temps, le pH, la dose d'adsorbant et la concentration initiale de colorant. HDL utilisée comme adsorbant dans cette étude est à base de (TiO₂/MgAL/HDL), et a été synthétisée par coprécipitation à pH constant. L'élimination du colorant à température ambiante est un processus rapide. L'équilibre cinétique est atteint après 60 min. La modélisation de l'équilibre d'adsorption a montré qu'il est subi en monocouches selon le modèle de Langmuir.

Abstract

The aim of this work is to study the retention of the tartrazine dye, by a double lamellar hydroxide (HDL). This retention required optimization of various parameters such as time, pH, adsorbent dose and initial dye concentration. HDL used as adsorbent in this study is based on (TiO₂ / MgAL / HDL), and was synthesized by coprecipitation at constant pH. Removing the dye at room temperature is a quick process. Kinetic equilibrium is reached after 60 min. Modeling of the adsorption equilibrium has shown that it is undergone in monolayers according to the Langmuir model.

ملخص:

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة مدى حفظ ملون التارترازين، بواسطة هيدروكسيد صفائحي مزدوج (HDL). ومن أجل الاحتفاظ يستوجب تحسين الإعدادات المختلفة مثل الوقت و (PH) ، وجرعة الامتصاص ومدى التركيز الأولي للصبغة. يعتمد HDL المستخدم كماص في هذه الدراسة على (TiO₂ / MgAL / HDL) ، وتم تصنيعه عن طريق الترسيب المشترك في درجة حموضة ثابتة. تعد إزالة الصبغة في درجة حرارة الغرفة عملية سريعة. إذ يتم الوصول إلى التوازن الحركي بعد 60 دقيقة. أظهرت نمذجة توازن الامتصاص أنه يتم إجراؤه في طبقات أحادية وفقاً للنموذج الكيميائي لانغموير.