

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 :

BEN CHEIKH Rachida

HADIDI AMEI

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière: Génie de l'environnement

Spécialité : Science et Génie de l'environnement

**Élimination d'un colorant anionique
par adsorption sur des matériaux mésoporeux**

Soutenu le : 22 / 09 / 2018

Devant le jury composé de :

Mr LOUNICI H .	UAMO, Bouira	Pr
Mme ZIANI S.	UAMO, Bouira	MCA
Mr KERNAN R .	UAMO, Bouira	MAA
Mr.AOUDJIT F .	UAMO, Bouira	MAA

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la persistance et nous a permis d'accomplir ce modeste travail.

Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

*Nous exprimons d'abord les grands remerciements et notre profonde reconnaissance à Mr **AOUDJIT** qui a encadré et dirigé ce travail depuis les premiers instants. Nous le remercions pour son sérieux et ses efforts Afin de nous aider, de nous conseiller et de nous orienter, son ouverture d'esprit et sa vision de la recherche scientifique, ont été importants pour nous que ses connaissances scientifique et ont largement contribué à l'évolution de cette étude. Nous lui exprimons notre profond respect et nos chaleureux remerciements.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à Mr **LOUNISI** pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire malgré ses nombreuses charges. Aussi, nous tenons à exprimer également notre profonde reconnaissance à Mme **ZIANI** et Mr **KERNANI** d'avoir accepté d'examiner notre travail. nous tenons à lui exprimer notre grand respect.*

*Nous tenons à remercier profondément Mme **HAMANI** ingénieur de laboratoire de la faculté des sciences et sciences appliqués, pour l'attention qu'elle a portée à ce travail, son support et ses encouragements. Nos remerciements s'adressent aussi à tous les travailleurs du laboratoire.*

*Nous tenons à remercier particulièrement Mme **BEN OKBI** pour son aide. sa bienveillance et ces conseils.*

Un grand merci à toute l'équipe de laboratoire de Génie des procédés, A tous les collaborateurs pour leur aide afin d'obtenir des bons résultats. Nos remerciements vont également à tous les enseignants et tous les responsables de la faculté de sciences et sciences appliqués, Enfin nous remercions gracieusement toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mon père

A ma mère

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille

A tout mes amis

*A toute celles et à tout ceux qui m'ont apportés leur
aidé pour la réalisation de ce travail*

*QUE LE DIEU PROTEGE ET GARDE TOUT LE MONDE EN
BONNE SANTÉ
INCHA ALLAH*





Dédicaces



Je tiens à dédier ce mémoire :

A ma très chère Mère et à mon cher Père, en témoignage et en gratitude de leurs dévouement, de leurs soutien permanent durant toutes mes années d'études, leurs sacrifices illimités, leurs réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affectations sans limite.

A ceux qui sont la source de mon inspiration et mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance :

A mes Chères Sœurs djawida ,ilheme ,nawel et sa fille roeya, A mes chérs Frères : hicheme,youcef.

A mes chères Amies :amira, khadija, et mon binôme amel

A ceux avec qui je partage de bons souvenirs A tous ce que j'aime et tous qui m'aiment.

Je vous remercie tous .



A tous le groupe de Génie de l'environnement



Rachida



Sommaire

Dédicace

Remerciements

Abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 01

Partie I:Partie théorique .

Chapitre I: Hydroxyde double lamellaire (HDL)

Introduction..... 02

I.1.Description de HDL..... 02

I.1.1.Le feuillet: Nature des cations M^{+2} et M^{+3} 04

I.2.1.Les valeurs de x..... 04

I.2.Synthèse des matériaux hydroxydes doubles lamellaires..... 04

I.2.1.Coprécipitation..... 04

I.2.2.Echange anionique..... 05

I.2.3.La méthode de sol-gel 05

I.3.Domains d'applications des hydrotalcites..... 05

I.3.1.En catalyses..... 06

I.3.2.Environnement..... 06

I.3.3.Pharmaceutique..... 06

I.3.4.Eléctrochimie..... 06

Chapitre II : Adsorption

Introduction..... 07

II.1.Types d'adsorption 07

II.1.1.Adsorption chimique (ou chimisorption)..... 07

II.1.2.Adsorption physique (ou physisorption) 07

II.2. Facteurs influençant l'adsorption 08

II.2.1 Nature de l'adsorbant 08

II.2.2.Nature de l'adsorbat 08

II.2.3.Concentration initiale 08

II.2.4. pH de solution.....	08
II.3.Mécanisme d'adsorption.....	09
II.4.Isothermes d'adsorption.....	09
Les isothermes de type C	10
Les isothermes de type L	10
Les isothermes de type H	10
Les isothermes de type S	10
II.5.Modèles d'isothermes	11
II.5.1.Isotherme modèle Langmuir	11
II.5.2.Isotherme modèle de Freundlich.....	11
II.5.3.Isotherme de Temkin.....	12
II.6.Cinétique d'adsorption	12
II.6.1.Modèle du pseudo premier ordre.....	12
II.6.2.Modèle du pseudo second ordre	13
Chapitre III : Les Colorants .	
Introduction.....	14
III.1.Classification des colorants	14
III.1.1.Classification chimique des colorants	14
III.1.1.1.Les colorants azoïques.....	14
III.1.1.2.Les colorants triphénylméthanes	15
III.1.1.3.Colorants indigoïdes.....	15
III.1.1.4.Les colorant xanthènes	15
III.1.1.5.Les colorants anthraquinoniques.....	15
III.1.1.6.Les phthalocyanines	15
III.1.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés	15
III.1.2.Classification tinctoriale des colorants	15
III.1.2.1.Les colorants acides ou anioniques.....	16
III.1.2.2.Les colorants basiques ou cationiques.....	16
III.1.2.3.Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	16
III.1.2.4.Les colorants de cuve	16
III.1.2.5. Les colorants réactifs.....	16
III.1.2.6. Les colorants directs.....	17
III.1.2.7. Les colorants à mordant.....	17

III.1.2.8. Les colorants dispersés	17
III.2.Utilisation et application des colorants	17
III.3.Impacts des colorants sur l'environnement.....	17
III.4.Toxicité des colorants.....	18
III.5.Traitement des effluents contaminés par les colorants.....	18
III.5.1.Méthodes physiques.....	18
III.5.1.1.Adsorption.....	18
III.5.1.2.Filtration membranaire.....	18
III.5.1.3.Coagulation/floculation.....	19
III.5.2.Méthodes chimiques.....	19
III.5.3.Méthodes biologiques.....	19
<i>Partie II: Partie expérimental</i>	
<i>Chapitre IV : Préparation et caractérisation des matériaux.</i>	
Introduction.....	21
IV.1.Protocole expérimental de synthèse des matériaux.....	21
IV.2.Caractérisation physicochimique des HDL et HDL modifiés.....	23
IV.2.1.Diffraction des rayons X (DRX.....	23
IV.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	23
IV.2.3.Détermination de la surface spécifique (BET)	24
IV.2.4. Détermination du point de charge nulle des HDLs.....	25
<i>Chapitre V : Adsorption de Rouge Congo .</i>	
Introduction.....	27
V.1.Le polluant (Rouge Congo).....	27
V.2 .Protocole expérimental d'adsorption.....	28
V.3.Etude paramétrique d'adsorption.....	28
V.3.1. Comparaison entre les différents HDL et organo-HDL synthétisés.....	28
V.3.2.Effet de la concentration initiale et de temps de contact.....	29
V.3.3.Effet de la masse d'adsorbant.....	31
V.3.4.Effet de la vitesse d'agitation.....	32
V.4.Etude cinétique d'adsorption.....	34
V.4.1.Réaction du 1 ^{er} ordre	34
V.4.2.Réaction du 2 ^{er} ordre.....	35
V.5. isothermes d'adsorption	37

V.5.1.Modèles de Langmuir.....	37
V.5.2. Modèle de Freundlich	38
V.5.3.Modèle de Tempkin.....	38
Conclusion générale.....	42
Annexes	
Références bibliographiques	

Liste des abréviations

HDL : Hydroxydes doubles lamellaires .

CEA: Capacité d'échange anionique.

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : quantité adsorbée au temps t(mg/g).

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

L : Langmuir .

S : Sigmoide.

H : Haute affinité.

C : partition Constante.

K_d: coefficient de distribution (L.kg⁻¹).

Q_m: Capacité d'adsorption à la saturation(maximale) (mg.g⁻¹) .

K_L: La constante de Langmuir.

K_f et **1/n**: constantes de Freundlich .

B₁ : RT/b_t(J/mol) :Constantes de Temkin relatives à la chaleur d'adsorption .

K_t:Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximal .

K₁ : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (mg. min. g⁻¹).

K₂ : Constante de vitesse du pseudo second ordre (min. g. mg⁻¹).

DCO : Demande chimique en oxygène .

DBO₅ : Demande biologique en oxygène pendant 5 jours .

DRX: La diffraction par Rayons X.

IRTF: La Spectroscopie Infrarouge à transformer de Fourier.

pH_i: pH initial.

pH_f : pH finale .

UV: Ultra violet.

RC: Rouge Congo.

C_i: La concentration initiale de la solution de Rouge Congo (mg/L).

V: Le volume de la solution (l).

m: La masse de l'adsorbant (g).

λ: Longueur d'onde.

t: temps (minutes).

T: température en C°.

pH_{pzc}:Le point de charge nulle (ZPC : Zéro Point Charge).

Liste des figures

- Figure (1):** Représentation schématique de HDL d'après Roy et al (3).
- Figure (2) :** Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain de solide(9).
- Figure (3):** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll (10).
- Figure (4):** Formule développée du rouge Congo(16).
- Figure (5) :** Les étapes de préparation des matériaux (22) .
- Figure (6):** Diffractogrammes des rayons X de Mg(2)Al-HDL(23).
- Figure (7):** Spectres infrarouge des matériaux (24).
- Figure (8) :** Détermination du pH de point de charge nulle du Mg(2)Al-HDL(26).
- Figure (9) :** Détermination du pH de point de charge nulle du cit(3)-Mg(2)Al-HDL(26).
- Figure (10):** Comparaison de différents types HDL_s(29) .
- Figure (11):** Effet de la concentration initiale et de temps de contact sur d'adsorption de Rouge Congo sur Mg(2)Al-HDL(30).
- Figure (12):** Effet de temps de contact et de concentration initiale sur cit(3)Mg(2)Al-HDL(30).
- Figure (13) :** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de Rouge Congo sur Mg(2)Al-HDL(31).
- Figure (14):** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption, de Rouge Congo sur Cit(3)Mg(2)Al-HDL(32).
- Figure (15):** Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de Rouge Congo sur Mg(2)Al-HDL(33).
- Figure (16):** Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de Rouge Congo sur Cit(3)Mg(2)Al-HDL (33).
- Figure (17):** Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption de Rouge Congo sur Mg(2)Al HDL(34).
- Figure (18):** Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption de Rouge Congo sur Ci(3)Mg(2)Al –HDL(35) .
- Figure (19):** Cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de Rouge Congo sur Mg(2)Al -HDL(Page 35).
- Figure 20 :** Cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de RC sur cit(3)-Mg(2)Al –HDL(36).
- Figure 21:** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Rouge Congo sur Mg(2)Al-HDL(37).

Liste des figures

Figure 22: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Rouge Congo sur Cit(3)Mg(2)Al-HDL Mg(2)Al –HDL(38).

Figure 23: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de RC sur Mg(2)Al- HDL(38).

Figure 24: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de RC sur Cit(3)-Mg(2)Al-HDL(39).

Figure 25: Isotherme de Temkin pour l'adsorption de Rouge Congo sur Mg(2)Al-HDL(39)

Figure 26: Isotherme de Temkin pour l'adsorption de Rouge Congo sur Cit(3)-Mg(2)Al-HDL(40).

Tableau 1: Paramètres BET.

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo.

Tableau 3: Paramètres cinétique de l'adsorption du RC sur Mg(2)Al-HDL et Cit(3)-Mg(2)Al-HDL.

Tableau 4: Paramètres des isothermes de l'adsorption du RC sur Mg(2)Al-HDL et Cit(3)-Mg(2)Al-HDL .

Introduction générale

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements...etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques où de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques. Pour leur majorité, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs [1].

L'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire où industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, coagulation, floculation) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie).

Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour la purification des eaux usées. Plusieurs adsorbants ont été testés pour cet objectif.

Cette présente étude a pour objectif la synthèse et la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires et leur application dans l'élimination d'un colorant par adsorption.

Ce mémoire comporte deux parties :

Dans la première partie, nous avons exposé une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les hydroxydes doubles lamellaires, les colorants et l'adsorption.

La deuxième partie de notre étude est consacrée à l'étude d'adsorption de Rouge Congo sur les HDL préparé. A cet effet nous commençons par une comparaison entre les HDL et les HDL modifiés, ensuite nous avons étudié l'influence de quelques paramètres opératoires sur l'adsorption. Des études sur la cinétique et les isothermes d'adsorption ont été détaillées dans ce manuscrit.

Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale résumant les principaux résultats de ce travail.

Partie I :

Partie bibliographique

Chapitre I :

Hydroxydes doubles lamillaires

Introduction :

Au vu du développement technologique prodigieux et l'impact énergétique actuel, l'industrie chimique connaît un grand essor. L'importance est donnée essentiellement à la connaissance de la chimie des matériaux lamellaires.

Les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches [2] ces dernières années. Ils comptent parmi les produits les plus répandus dans l'industrie chimique grâce à la succession et l'empilement de feuillets. Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à ces matériaux du fait, des différents domaines d'application où ils présentent des propriétés d'échange d'ions, d'adsorption, de catalyse, qui sont dues essentiellement à leur structure et à leur faible coût de production. Ces matériaux sont disponibles naturellement sous forme de minerais et aussi sous forme synthétique.

I.1.Description des hydroxydes doubles lamellaires :

L'hydroxyde double lamellaire est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions M^{2+} et les M^{3+} et les sommets par des groupements hydroxyles (figure 1).

Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns sur les autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions M^{2+} de la brucite est remplacée par des cations trivalents générant ainsi une charge positive. Cette dernière est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau.

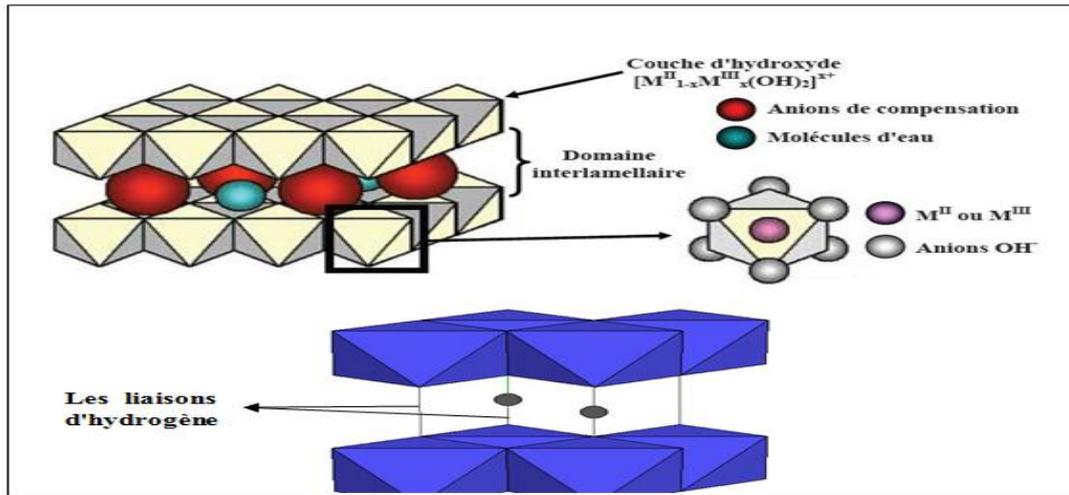
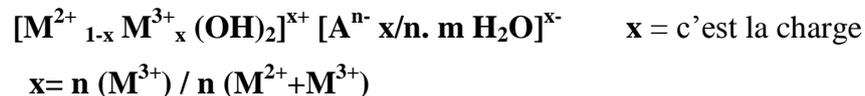


Figure 1 : Représentation schématique d'un HDL d'après Roy et al [3].

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent circuler librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons d'hydrogène.

Les groupements hydroxyles des feuillettes de brucite sont directement liés aux anions par l'intermédiaire de l'eau de compensation par des liaisons hydrogène.

D'après l'ensemble de ces considérations, les HDL ayant une structure type hydrotalcite peuvent être alors définis par la formule suivante:



M^{2+} : Métal divalent tels que : Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

M^{3+} : Métal trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}

A^{n-} : Anion de compensation CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^-

n : charge de l'anion.

m : nombre de molécules d'eau.

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur de (x) soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x comprises entre 0,20 et 0,35 [4].

En effet, avec des valeurs (x) hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases).

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

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium peuvent conduire à la formation des hydroxydes doubles lamellaires. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former des hydroxydes doubles lamellaires. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium (Mg^{+2}) et d'aluminium (Al^{+3}).

- $M^{+2} = Mg^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Ca^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Fe^{+2}, Mn^{+2}, Cr^{+2} \dots \dots \dots etc.$
- $M^{+3} = Al^{+3}, Fe^{+3}, Cr^{+3}, Co^{+3}, V^{+3}, Ca^{+3} \dots \dots \dots etc.$

I.2. Synthèse des matériaux hydroxydes doubles lamellaires :

Les principales méthodes de synthèse utilisées sont : l'échange anionique, la coprécipitation et la méthode de sol-gel :

I.2.1. Coprécipitation:

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un hydroxyde double lamellaire .Elle consiste à provoquer la précipitation par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur, la solution des sels métalliques ,la solution basique (généralement la soude et le bicarbonate de sodium) de façon à maintenir le pH à une valeur constante (pH =10) .

L'addition lente des réactifs est favorable a une bonne cristallisation.

I.2.2. Echange anionique:

La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonates, chlorures ou nitrates en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Ensuite, amener la solution à pH souhaité tout en maintenant une agitation.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des 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 celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} [5]. Cette affinité diminue dans l'ordre suivant:



I.2.3.La méthode de sol-gel :

L'approche sol gel pour la préparation de phases HDL a également été explorée. Les études ont porté dans un premier temps sur des systèmes à base de Mg et d'Al en utilisant de l'éthoxyde de magnésium et différentes sources d'aluminium (tri sec butoxyde d'aluminium, acétyl acétonate d'aluminium...) en tant que précurseurs. Les phases HDL ainsi préparées possèdent des surfaces spécifiques supérieures à celles obtenues pour des phases préparées dans l'eau ($150 \text{ m}^2/\text{g}$) [6]. Cette méthode a ensuite été étendue à d'autres compositions (NiAl, MgCr, NiCr...) [7].

I.2.4.La méthode polyol :

La méthode polyol est une autre alternative pour l'élaboration de phases HDL. Elle consiste à hydrolyser à chaud, des acétates de métaux divalents et trivalents dispersés dans un polyol liquide tel que l'éthylène glycol [8]. Ainsi des phases HDL pures intercalées par des anions acétate sont facilement préparées sans nécessiter le contrôle du pH, l'ajout de soude ou encore une atmosphère contrôlée. Cette synthèse en milieu organique permet d'accéder à des matériaux et des oxydes dérivés possédant des surfaces spécifiques de 20 % à 40 % supérieures à celles des phases obtenues par coprécipitation à pH contrôlé dans l'eau.

I.3.Domains d'applications des hydrotalcites:

Les matériaux de type HDL suscitent un intérêt grandissant aussi bien dans l'industrie que dans le milieu médical, les domaines d'application sont extrêmement variés:

I.3.1.En catalyse:

Grâce à leurs propriétés particulières, les HDL sont très utilisés dans différentes applications catalytiques, soit sous leur forme lamellaire ou sous forme d'oxydes mixtes Mg-Al-O obtenus après décomposition thermique. Par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la polymérisation [9], reformage du méthane [10,11] et la condensation aldolique [12.13.14.15].

I.3.2.Application en environnement:

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés à des fins environnementales pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques, en raison de leur capacité d'échange anionique (CEA) élevée et l'importante charge de surface des feuillets, les hydroxydes doubles lamellaires sont aussi des matrices intéressantes pour la restauration environnementale. Elles sont en effet utilisées pour le piégeage d'espèces polluantes inorganiques telles que des oxoanions, des phosphates, des anions oxométalates (sélénates, chromates...etc).

Les phases HDL se sont également avérées être de bons supports pour immobiliser des polluants organiques des milieux aquatiques comme des phénols, des pesticides, des colorants, des substances humiques...etc.

I.3.3.Application en médicaux:

La médecine a montré aussi son intérêt envers ces produits en les utilisant comme des antiacides lors des traitements des ulcères gastriques tout en montrant un faible taux d'absorption intestinal de l'aluminium [16]. Par ailleurs, la capacité d'absorption de ces composés a été mise à profit pour fabriquer des produits anti-inflammatoires. L'utilisation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant du fer a aidé à traiter les insuffisances en fer.

Les principes actifs des médicaments intercalés dans de hydroxydes doubles lamellaires sont pour la plupart des agents cardiovasculaires et anti-inflammatoires.

I.3.4.Eléctrochimie:

Le domaine de l'électrochimie s'est beaucoup intéressé aux composés de type hydroxycalcite. Ces derniers ont été utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques électrostatiques [17].

Chapitre II :

Adsorption

Introduction :

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé 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.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses isothermes et les éléments influant l'adsorption [18].

II.1.Types d'adsorption :

Deux types d'adsorption se distinguent: la chimisorption et la physisorption.

II.1.1.Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle 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. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide.

La chaleur d'adsorption est relativement élevée. Elle est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

II.1.2.Adsorption physique (ou physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, 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/mole.

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 physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorption faibles.

II.2.Facteurs influençant l'adsorption :

Les équilibres d'adsorption dépendent non seulement des paramètres de fonctionnement du procédé, mais aussi de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat .

Les différents facteurs influençant le phénomène d'adsorption sont:

- ❖ Nature de l'adsorbant.
- ❖ Nature de l'adsorbat.
- ❖ Concentration initiale en polluant.
- ❖ pH de solution.

II.2.1.Nature de l'adsorbant :

Les caractéristiques des adsorbants qui jouant un rôle important au cours d'une opération d'adsorption sont :

- surface spécifique qui est liée à la granulométrie et à la porosité.
- Distribution de tailles des pores .
- Polarité : certains adsorbants présentent une forte polarité électrique, comme le gel de silice ou l'alumine, et adsorbent préférentiellement les corps polaires, d'autres, a faibles polarité comme le charbon actif, adsorbent les corps polaires.

II.2.2.Facteurs caractérisant l'adsorbat: Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat .
- De sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration [19].

II.2.3.Concentration initiale :

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substances dissoutes suit la loi de Freundlich.

II.2.4.pH de solution :

Le pH joue un rôle prédominant dans les processus d'adsorption, et détermine notamment la charge de surface de l'adsorbant et la solubilité des composés organiques, il a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [20].

II.3.Mécanisme d'adsorption :

Un processus d'adsorption peut être décomposé en quatre étapes successives :

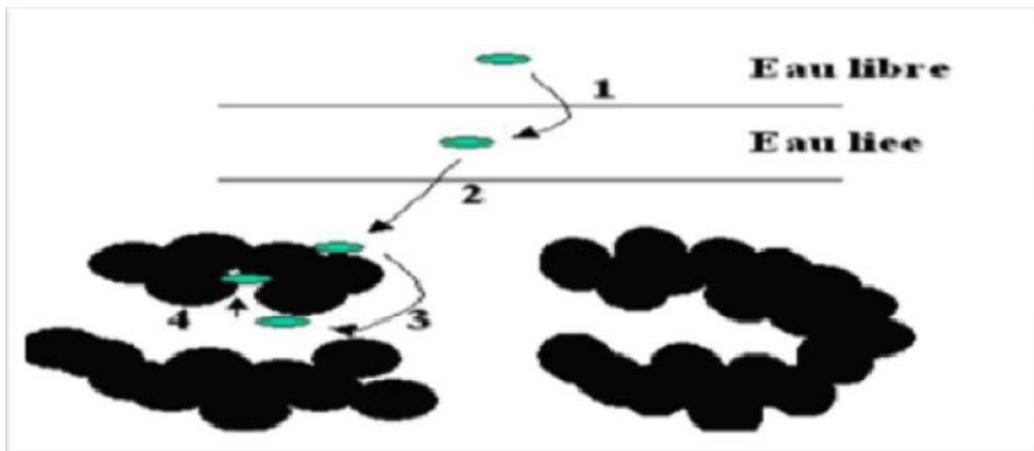


Figure 2: Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain de solide [21].

Etape 1 : Transfert de la particule → Etape très rapide.

Etape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide → Etape rapide.

Etape 3 : Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration → Etape lente.

Etape 4 : Adsorption dans un micropore → Etape très rapide.

II.4.Isothermes d'adsorption:

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) et la concentration de soluté en solution (C_e) [18].

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées:

S (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

❖ Les isothermes de Types **S** s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

❖ Les isothermes de type **L** (dites de Langmuir) se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat [19].

❖ Les isothermes de type **H** (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant [20].

❖ Les isothermes de type **C** s'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [22].

La figure 3 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

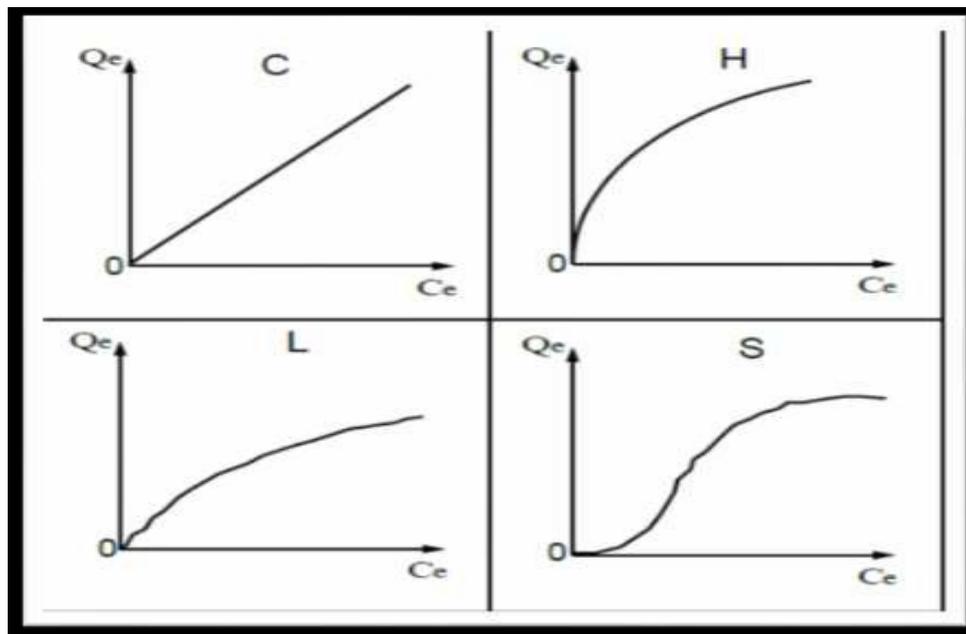


Figure 3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll [23].

II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption:

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, Nous développons ci-dessous les modèles les plus utilisées :

II.5.1. Isotherme modèle Langmuir :

La théorie de Langmuir a permis d'étudier l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques et repose sur les hypothèses suivantes [24] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés et d'égales énergies.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.

- La réaction est réversible (il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

Son équation est la suivante [25]:

$$Q_e/Q_m = K \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e) \text{ ou}$$

$$C_e / Q_e = 1 / (K_L \cdot Q_m) + C_e / Q_e$$

L'équation de Langmuir peut être linéarisée sous (5) formes ,les plus utilisées sont :

$$(1/Q_e) = 1/Q_m + (1/K_L \cdot Q_m) \cdot 1/C_e$$

En portant $(1/Q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ on obtient une droite de pente $(1/K_L) \cdot Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Q_e : quantité adsorbée du soluté à l'équilibre.

Q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

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

K_L : Constante de Langmuir (L /mg).

II.5.2. Isotherme de Freundlich:

Pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide , Freundlich a proposé un autre modèle représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et qui ,consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et qui se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner que ce modèle s'applique dans le cas des solutions diluées et peut être décrit par l'équation suivante [26, 27] :

$$Q_e = K_f C_e^{1/nf}$$

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/nf$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant .

L'équation de Freundlich peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + 1/nf \ln C_e$$

II.5.3. Isotherme de Temkin :

L'équation de l'isotherme de Temkin contient un facteur qui prend en compte les Interactions adsorbat- adsorbant. Il suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les

molécules dans la couche adsorbée décroît linéairement avec le taux de recouvrement de l'adsorbant à cause des répulsions adsorbant-adsorbant et que l'adsorption consiste en une distribution uniforme de l'énergie de liaison maximale .

En outre, il suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme le laisse entendre l'équation de Freundlich. Le modèle de Temkin est souvent représenté par la relation suivante:

$$Q_e = RT/b_t \ln K_t C_e$$

ou sous forme :

$$Q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e$$

B₁ : RT/b_t(J/mol) : Constantes de Temkin relatives à la chaleur d'adsorption .

K_t : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximal .

II.6. La cinétique d'adsorption :

Différents modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption du soluté sur un solide. Parmi ces modèles nous en citerons les suivants :

II.6.1 Modèle du pseudo premier ordre :

Ce modèle a été proposé par Lagergren [28]. L'équation est exprimée par l'équation suivante :

$$dQ/dt = K_1(Q_e - Q_t)$$

Après intégration de l'équation précédente, on obtient l'équation ci- dessous :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1.t$$

La représentation graphique de la forme linéaire $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ permet de déterminer (**K₁**), qui représente la pente et (**Q_e**) qui représente l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe.

Q_e : Quantité adsorbée maximale (mg.g⁻¹).

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹).

K₁ : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (mg. min. g⁻¹).

t : Temps (min).

II.6.2. Modèle du pseudo deuxième ordre :

Le modèle du pseudo second ordre est donné généralement par l'équation suivante [28,29] :

$$dQ/dt = K_2.(Q_e - Q_t)^2$$

Après intégration de l'équation on obtient la forme linéaire suivant :

$$t/Q_t = 1/K_2.Q_e^2 + t/Q_e$$

La pente de la courbe $t/Q_t = f(t)$ représente $(1/Q_e)$ et l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe représente (K_2) .

K_2 : Constante de vitesse du pseudo second ordre (min. g. mg⁻¹).

Chapitre III :

Les Colorants

Introduction:

L'industrie du textile consomme des quantités considérables d'eau dans le processus de fabrication. La présence de matières colorantes dans les rejets textiles cause des dégâts à l'environnement puisqu'ils sont toxiques même à des faibles concentrations.

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants, Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrés en colorant dont la faible biodégradabilité rend les différents traitements difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Avant de citer les méthodes de traitement des effluents textiles on va tout d'abord rappeler les grandes familles des colorants qui constituent la plus part du marché des colorants textiles.

III.1.Classification des colorants :

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques etc).

III.1.1.Classification chimique des colorants :

Le classement des colorants selon les groupes chimiques présents dans leurs molécules [30].

III.1.1.1.Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elles représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [31,32]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories :les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

III.1.1.2.Les colorants triphénylméthanes :

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons .

III.1.1.3. Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [33].

III.1.1.4. Les colorant xanthènes :

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [34,35].

III.1.1.5. Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [36].

III.1.1.6. Les phthalocyanines :

Les phthalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

III.1.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés :

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂).

III.1.2. Classification tinctoriale des Colorants :

Les teinturiers ont besoin de connaître la solubilité des colorants, leur affinité pour les fibres et le mécanisme de leur fixation. Le classement qu'ils font des différents colorants se base sur la nature des groupements auxochromes contrairement au classement chimique qui se base sur la nature des groupements chromophores [37,38]. On distingue :

III.1.2.1. Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [39].

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

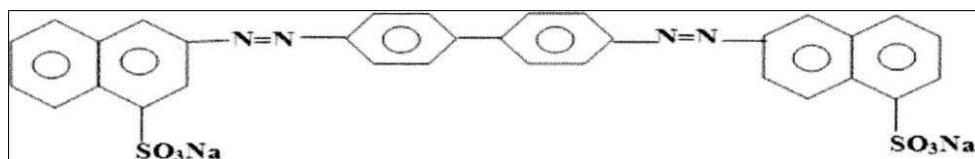


Figure 4: Formule développée du rouge Congo.

III.1.2.2. Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

III.1.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol.

III.1.2.4. Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [40]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [41].

III.1.2.5. Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive.

III.1.2.6. Les colorants directs :

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse.

III.1.2.7. Les colorants à mordant :

Les colorants à mordants contiennent généralement 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.

III.1.2.8. Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine dispersée dans le bain et teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [39].

III.2. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'industrie de bâtiment : peintures (pigments).
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie agro-alimentaire (colorant alimentaires).
- Imprimerie (encre , papier).

III.3. Impacts des colorants sur l'environnement :

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [42].

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution , d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

III.4.Toxicité des colorants :

Des travaux de recherche antérieure sur les différentes classes de colorants, montrent qu'ils peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement aquatique, sur les mammifères et sur l'être humain.

Les recherches sur divers colorants commerciaux ont montrés que les colorants cationiques, et particulièrement la famille des triphénylméthanes, sont les plus toxiques pour les algues, par exemple.

Les colorants azoïques sont non biodégradables dû à cause de leur poids moléculaire élevé et de leur structure complexe. Néanmoins, ils ne sont, généralement, pas toxiques, excepté ceux qui contiennent des groupements amines libres pouvant générer la formation d'amines aromatiques. Par contre, ils peuvent induire une diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aquatique.

La présence de substituant sur les noyaux aromatiques, notamment les halogènes (particulièrement le Chlore) et les groupes nitro ($-\text{NO}_2$), les rend peu disposés à une dégradation par oxydation dans les conditions environnementales aérobies (à cause de leurs déficiences électroniques générés par l'électro-attraction des groupes azo).

La présence de ces colorants azoïques dans l'eau potable avec des concentrations supérieures à $3,1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, risque sérieusement d'engendrer des pathologies graves pour l'être humain, comme le cancer [43,44].

III.5.Traitement des effluents contaminés par les colorants:

Le choix de la méthode de traitement des effluents aqueux contaminés par les colorants se fait sur la base de la nature chimique des polluants, les quantités à traiter ainsi que le coût et le rendement du traitement. Il existe plusieurs méthodes :

III.5.1.Méthodes physiques:

III.5.1.1.Adsorption:

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants.

III.5.1.2.Filtration membranaire :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration , ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle

de la couleur et des petites molécules organiques [45], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [46].

La nano-filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [47].

III.5.1.3.Coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [48]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

III.5.2.Méthodes chimiques:

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée

III.5.3.Méthodes biologiques:

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation

partielle ou complète des colorants par voie biologique [49,50]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

Selon Loehr [51], la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport $DCO/DBO_5 > 0,5$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DCO/DBO_5 appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Partie II :

Partie expérimentale

Introduction :

Ce chapitre a pour but en premier lieu la synthèse des matériaux hydroxydes doubles lamellaires à base de cation trivalent (Al^{3+}) et de cation divalent (Mg^{2+}), avec un rapport molaire ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}=2$), en deuxième lieu la synthèse des matériaux Mg-Al-HDL modifiés par l'incorporation de l'acide citrique .

Les résultats des analyses physico-chimiques des matériaux élaborés ont été illustrés dans ce chapitre .

IV.1. Protocole expérimental de synthèse des matériaux :

Le matériau Mg-Al-HDL a été préparé par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH=10). Cette méthode consiste à mélanger deux solutions :

Une solution (A): contenant un mélange de sels de nitrates du métal divalente $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de nitrates de l'élément trivalent $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 100 ml d'eau distillé. Le rapport molaire $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ a été fixé à 2.

Une solution (B) : contenant du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) dissous dans 100 ml d'eau distillé afin d'assurer la basicité du milieu de synthèse.

L'addition simultanée des deux solutions se fait goutte à goutte sous agitation magnétique pendant 1 heure à température ambiante, lorsque la réaction de coprécipitation est achevée le précipité résultant est mis à reflux à 60°C pendant 6 heures puis filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillé afin d'éliminer toute traces d'ions nitrates et d'ions de sodium, puis séché à l'étuve à 60°C pendant 24 heures. Le produit final est sous forme d'un solide qui doit être broyé, afin d'obtenir une poudre très fine rassemblant du talc.

Pour la préparation des matériaux HDL incorporés par l'acide citrique les mêmes étapes de préparation ont été suivies, sauf que la deuxième solution sera constituée de NaOH , Na_2CO_3 et de l'acide citrique, trois quantités différentes de l'acide citrique ont été ajoutés ($n_1=8.6 \cdot 10^{-3}$ mol, $n_2=1.72 \cdot 10^{-2}$ mol, $n_3=2.59 \cdot 10^{-2}$ mol) .

Les matériaux préparés sont nommés respectivement comme suit :

Mg(2)Al-HDL cit(1)-Mg(2)Al-HDL cit(2)-Mg(2)Al-HDL cit(3)-Mg(2)Al-HDL.

(2) : désigne le rapport molaire Mg /Al

1,2,3 : par rapport à la quantité de l'acide citrique ajouté .

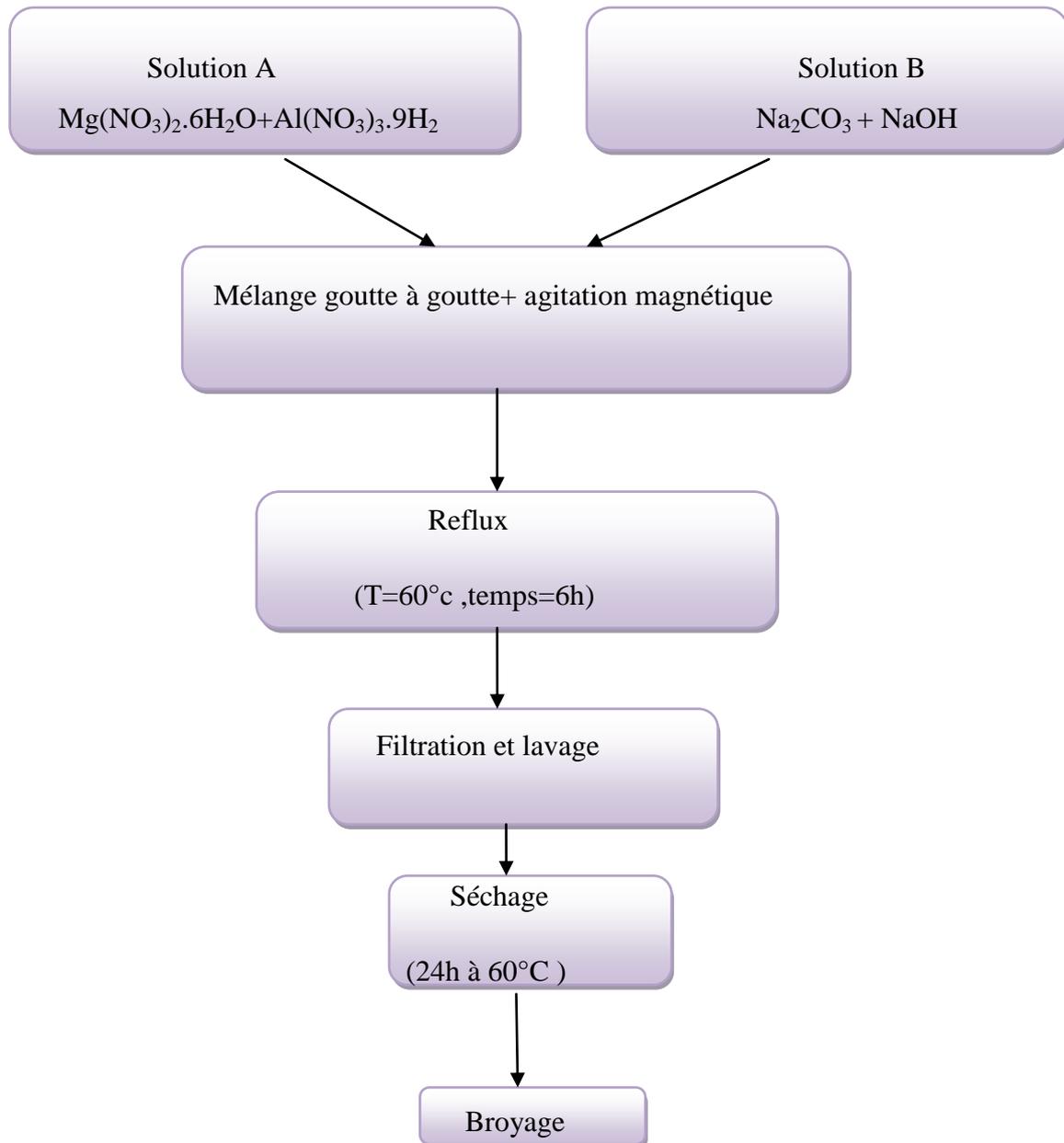


Figure 5: Etapes de préparation des matériaux .

IV.2. Caractérisation physicochimique des matériaux :

IV.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes des rayons X du matériau Mg(2)Al-HDL obtenu (figure 6) révèlent des pics de diffraction de la phase hydrotalcite aux faibles angles de diffraction, ces pics sont intenses, symétriques et correspondent aux plans réticulaires (003), (006) et (012), respectivement [52]. Des pics larges et asymétriques sont révélés aux angles de diffraction plus élevés, ces pics correspondent aux plans réticulaires (015), (018), (110) et (113) respectivement [52].

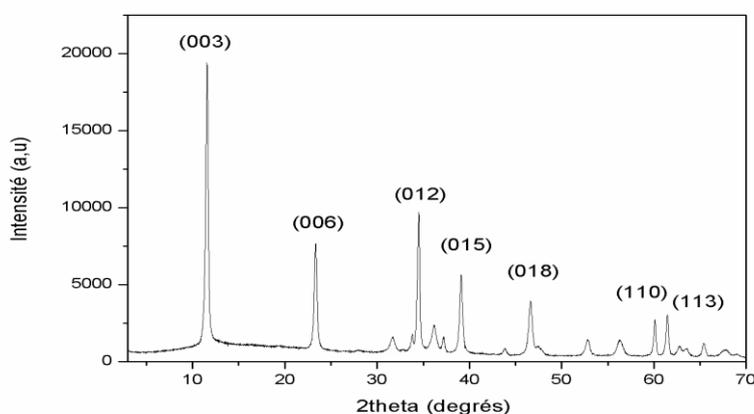


Figure 6 : Diffractogrammes des rayons X de Mg(2)Al-HDL.

IV.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Dans cette étude, les analyses infrarouges ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque JASCO, série C077561018.

Les spectres (Figure 7) sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnelle allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

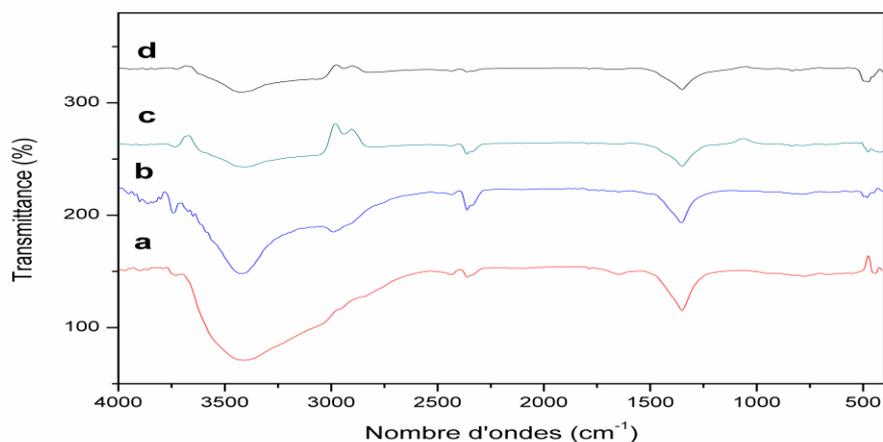


Figure 7: Spectres infrarouge des matériaux.

(a) Mg(2)Al-HDL (b) Cit(1)Mg(2)Al-HDL (c) Cit(2)Mg(2)Al-HDL (d) Cit(3)Mg(2)Al-HDL

L'allure générale des spectres obtenus est similaire ou caractéristiques d'une phase HDL intercalée par les anions carbonates.

➤ Une bande d'adsorption très large vers 3400 cm^{-1} qui correspond à vibration d'élongation des groupements hydroxyles (OH) liées aux différents cations métalliques $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ ainsi qu'aux molécules d'eau insérées dans l'espace interlamellaire ou physisorbées à la surface comme confirmé par la littérature [52.53.54].

➤ Une autre bande pressante à 1660 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau inter lamellaire $\delta(\text{H}_2\text{O})$ [52.53].

➤ La raie intense à 1360 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de l'anion carbonate (CO_3^{2-}) [52.53].

➤ La région de basse fréquence ($<1000\text{ cm}^{-1}$) est réservée aux vibrations de valence entre le métal et les atomes d'oxygène (M-O) où (O-M-O) [55].

IV.2.3. Détermination de la surface spécifique (BET) :

Afin d'accéder aux propriétés texturales des matériaux préparés, la surface spécifique, volume poreux et diamètre moyen des pores ont été déterminés à l'aide de la technique d'adsorption-désorption d'azote en utilisant la méthode dite B.E.T. L'appareil utilisé est de marque Micromeritics ASAP 2000.

La valeur de la surface spécifique, volume poreux et rayon moyen des pores sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1: Paramètres BET

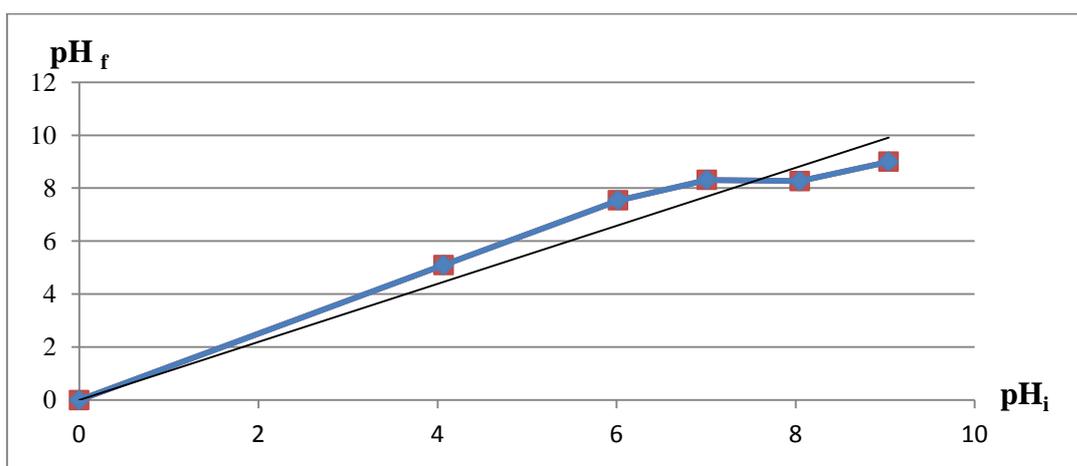
Echantillon	BET surface spécifique (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre moyen des pores (Å°)
Mg(2)Al- HDL	101.3306	0.1168	46.127

IV.2.4.Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{zpc}) :

Le point de charge nulle correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge électrique de la surface des adsorbants est nulle.

Le pH_{zpc} a été déterminé en utilisant des solutions de NaCl à 0.01M. Le pH initial de la solution est ajusté entre 4 et 9 par l'ajoute des solutions de HCl et NaOH à 0.1M. Puis 0.5g de solide est mis en suspension dans 50ml de solution de NaCl à différentes concentrations, les essais ont été réalisés dans un agitateur magnétique .On mesure ensuite la valeur du pH final de la solution après 1h d'agitation et après filtration. Le pH_{zpc} est obtenu en traçant pH_f en fonction du pH_i .

Les figures (8) et (9) représentent les résultats obtenus de pH_f en fonction de pH_i pour Mg(2)Al-HDL et cit(3)-Mg(2)Al-HDL :

**Figure (8) :** Détermination du pH de point de charge nulle du Mg(2)Al-HDL.

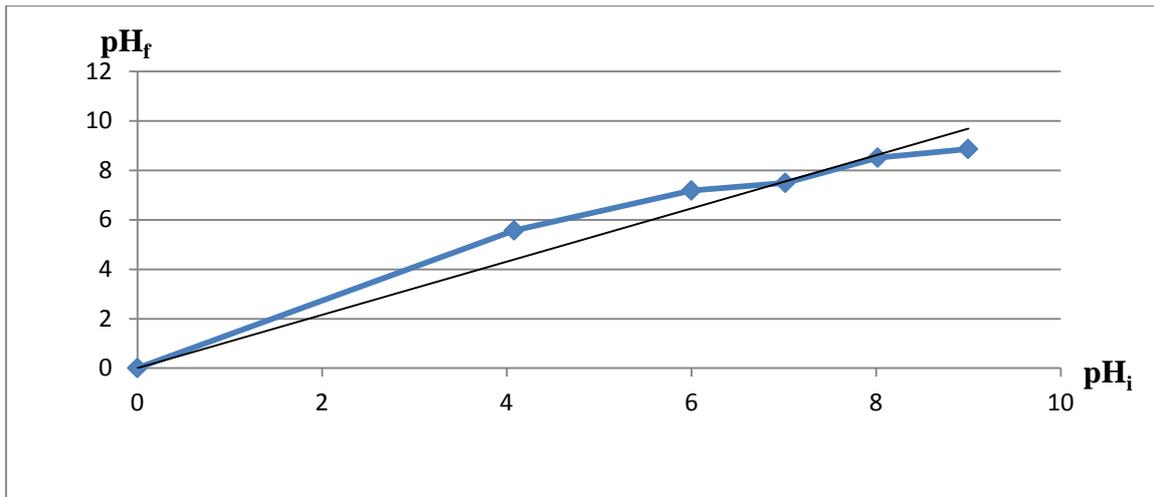


Figure (9) : Détermination du pH de point de charge nulle du cit(3)-Mg(2)Al-HDL.

Pour Mg(2)Al-HDL le $pH_{pzc}=7.8$ et pour cit(3)Mg(2)Al-HDL le $pH_{pzc}=7$.

A partir de la figure (8 et 9) nous pouvons analyser et obtenir des informations sur le comportement de l'HDL dans différentes domaines du pH :

➤ **$pH_i < pH_{pzc}$:**

pH_f augmente avec l'augmentation du pH_i , ceci est dû à la dissolution de l'HDL avec libération des ions OH^- donc l'HDL se comporte comme un échangeur anionique .

➤ **$pH_i > pH_{pzc}$:**

pH_f augmente par rapport pH_i , ceci peut être expliqué par un excès des charges négatives qui sont dues probablement à la libération des protons. Alors HDL devient un échangeur cationique.

Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons étudier et comparer l'élimination de Rouge Congo par adsorption sur les matériaux mésoporeux synthétisés.

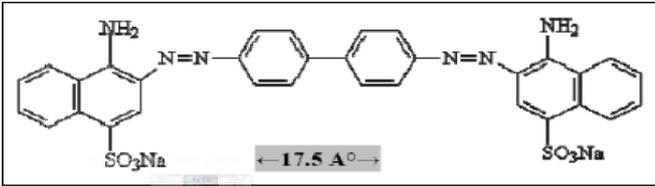
L'efficacité des matériaux synthétisés pour l'adsorption de colorant a été étudiée selon les étapes ci-dessous :

- 1-Etude paramétrique.
- 2-Etude cinétique.
- 3-Etude des isothermes d'adsorption.

V.1.Le polluant (Rouge Congo) :

Le Rouge Congo est un colorant appartenant de la famille des colorants directs. Le tableau 2 représente les principales caractéristiques physico-chimiques du colorant :

Tableau 2 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo.

Colorant	Rouge Congo
Type	Anionique
Formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse molaire (g/mol)	696,66g /mol
Utilité	Textiles
Solubilité dans l'eau	Elevé
Longueur d'onde (max)	$\lambda=500nm$
Formule développée	

V.2. Protocole expérimental d'adsorption :

Les essais d'adsorption de Rouge Congo ont été effectués en mode batch, dans des erlenmeyers de contenance 250 ml. On introduit une masse connue d'adsorbant dans un volume de 100ml d'une solution aqueuse de Rouge Congo de concentration connue .

Les erlenmeyers sont placés dans des agitateurs magnétiques, des prélèvements sont effectués aux temps de contact voulus puis centrifugés pendant 10 minutes à une vitesse de rotation de 3000 tr/min afin de séparer les deux phases et enfin le filtrat sera analysé par spectrophotomètre UV (ZUZI).

La quantité de colorant éliminée ainsi que le rendement d'élimination sont déterminés par les relations suivantes :

$$Q(\text{mg/g}) : (C_0 - C_t) / m * V.$$

$$R\% : (C_0 - C_t) / C_0 * 100.$$

C₀(mg/l) : Concentration initiale de la solution de Rouge Congo.

C_t(mg/l) : Concentration de la solution en Rouge Congo après adsorption au temps (t) .

V (l) : Volume de la solution.

m(g) : Masse de l'adsorbant.

V.3. Etude paramétrique d'adsorption :

L'objectif de l'étude paramétrique est de comprendre l'influence de différents paramètres sur l'adsorption et de mettre en évidence les interactions entre ces paramètres, en vue d'optimiser les conditions opératoires requises pour avoir un rendement maximal d'adsorption, les paramètres étudiés sont :

- ❖ Temps de contact .
- ❖ Concentration initiale de polluant .
- ❖ Masse d'adsorbant.
- ❖ Vitesse d'agitation.

V.3.1. Comparaison entre les matériaux HDL et organo-HDL :

Dans le but de comparer les différents matériaux préparés, des quantités de 0,05g de matériau sont dispersées dans 100 ml des solutions aqueuses de Rouge Congo de concentration initiale de 30 mg/l, pH de la solution est égale au pH de la solution préparée à la température ambiante et une vitesse d'agitation égale à 500tr/min.

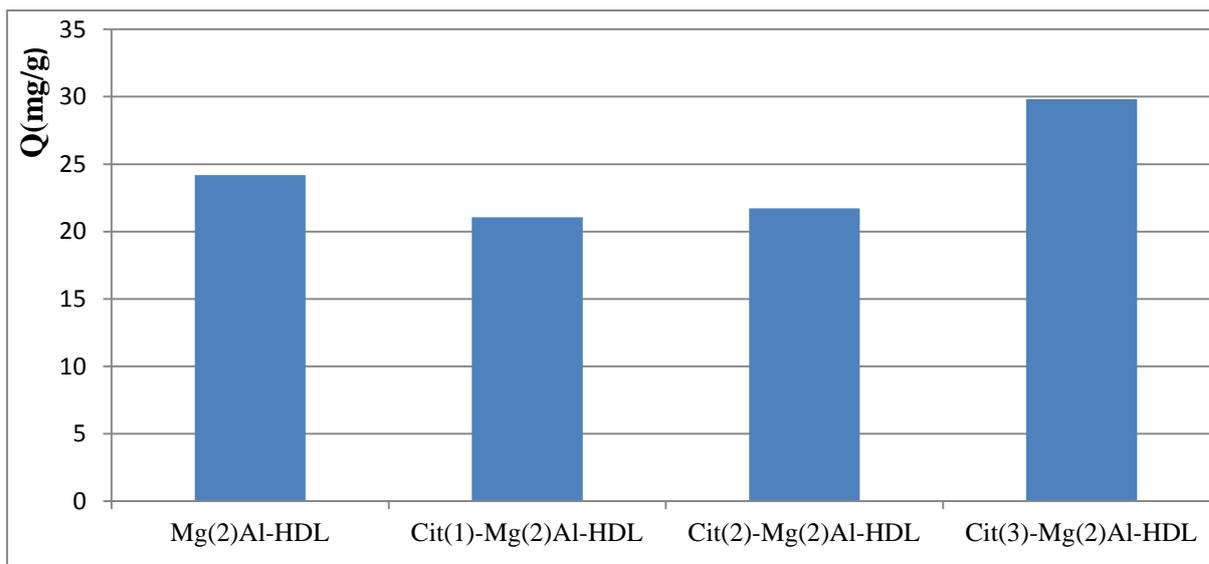


Figure 10 : Comparaison entre les différents types HDL_s (C₀=30 mg/l, T= ambiante

masse d'adsorbant =0.05g, V_a=500tr/min).

La figure 10 montre que le matériau cit(3)-Mg(2)Al-HDL présente la plus grande capacité d'adsorption par rapport aux autres matériaux.

V.3.2. Effet de la concentration initiale en RC et de temps de contact :

La détermination de temps d'équilibre nécessaire à la fixation de Rouge Congo sur Mg(2)Al- HDL et Cit(3)-Mg(2)Al-HDL ainsi que l'effet de la variation de la concentration initiale (5 à 50mg/l) en Rouge Congo sur l'efficacité de processus d'adsorption, est réalisée dans les conditions suivantes :

Masse d'adsorbant=0.05g, volume de solution =100ml, T=ambiante.

Les résultats de l'effet du temps de contact ainsi que de la concentration initiale sont montrés dans les figures suivantes :

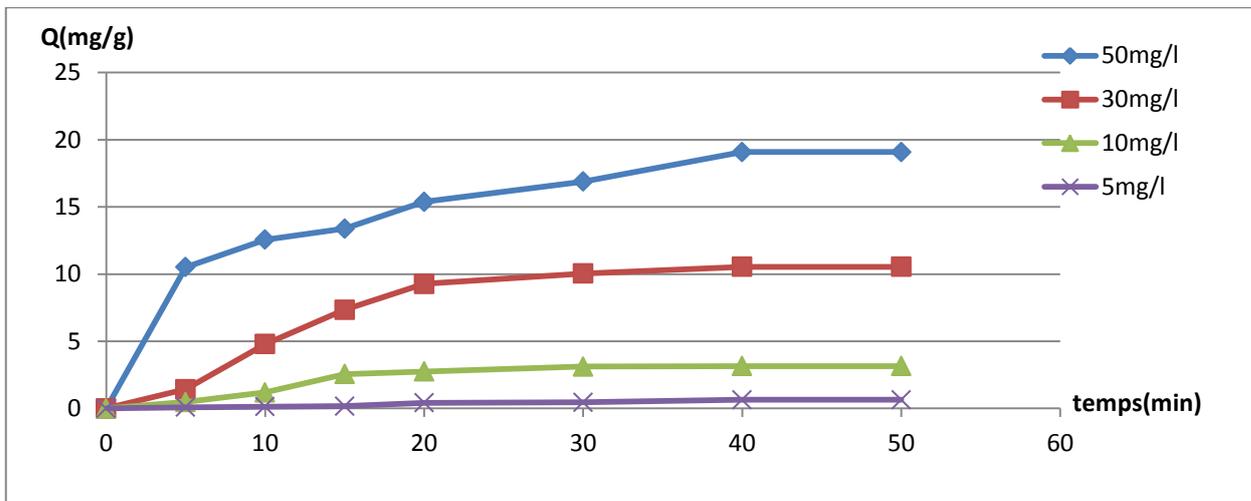


Figure 11 : Effet de la concentration initiale et de temps de contact sur d'adsorption de RC sur Mg(2)Al-HDL (masse d'adsorbant=0.05g, T=ambiante, $v_a=500$ tr/min).

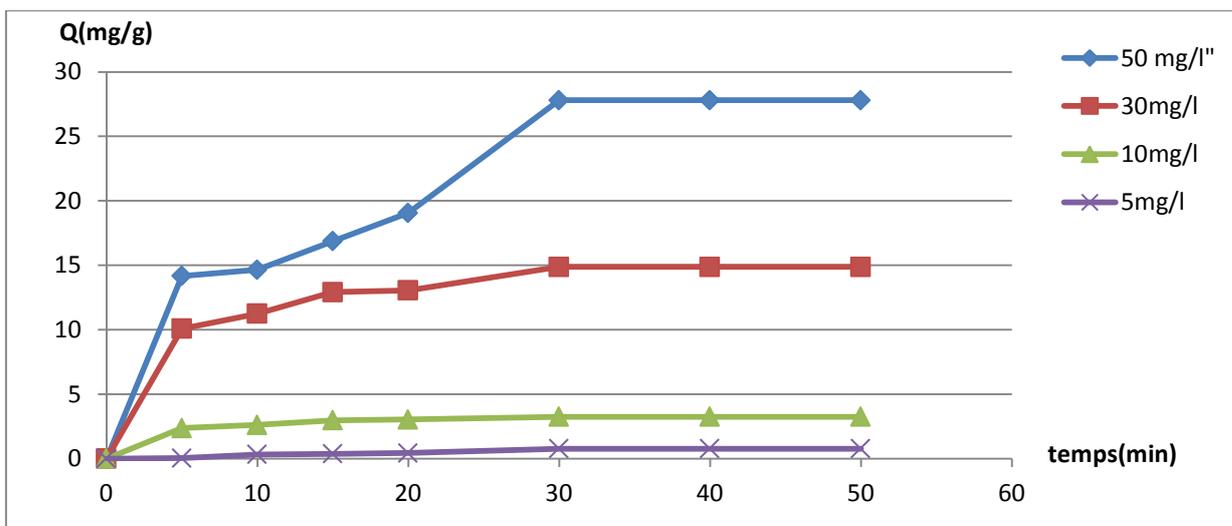


Figure 12 : Effet de temps de contact et de concentration initiale sur l'adsorption de RC sur Cit(3)-Mg(2)Al-HDL (masse d'adsorbant=0,05g, T= ambiante, $v_a=500$ tr/min) .

- D'après les résultats obtenus nous constatons que l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes pour Cit(3)-Mg(2)Al-HDL, et au bout de 40 minutes pour Mg(2)Al-HDL .

Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant, pour les deux adsorbants. Ce résultat s'explique par le

fait qu'aux grandes concentrations initiales en colorant la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant, sera plus importante. En outre, l'augmentation des concentrations initiales augmente le nombre de collisions entre les molécules de colorant et l'adsorbant, par conséquent augmentation du processus d'adsorption [56].

V.3.3.Effet de la masse d'adsorbant :

Des masses variables d'adsorbant ont été utilisées afin d'étudier l'effet de la variation de la masse sur l'efficacité de rétention de colorant, des volumes de 100 ml de solution de concentration initiale en colorant de 30 mg/l ont été mise en contacte avec des masses d'adsorbants comprises entre 0.05 g et 0.3g .Après un temps de contacte de 50 min, les échantillons sont analysés par spectrométrie UV-visible et les résultats sont reportés sur les figures (13) et (14) .

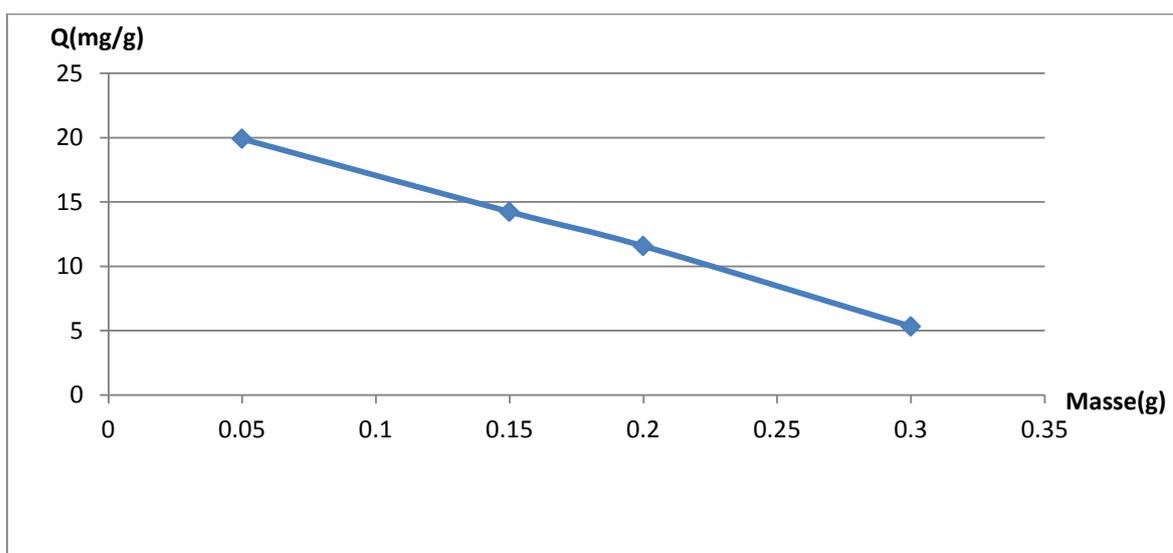


Figure 13 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de RC sur Mg(2)Al-HDL ($C_0=30\text{mg/l}$, $T=\text{ambiante}$, $V_a=500\text{tr/min}$) .

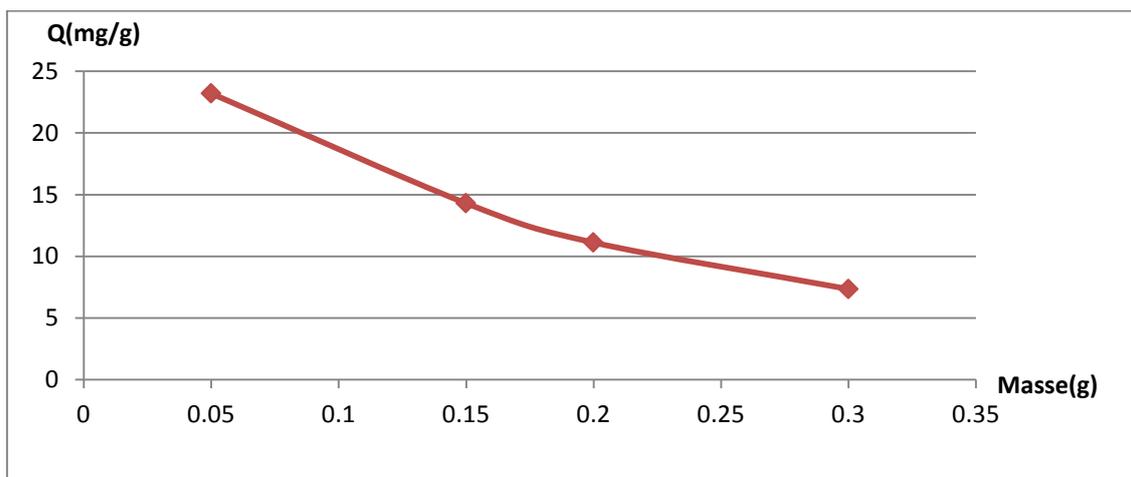


Figure 14: Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de RC sur Cit(3)-Mg(2)-HDL ($C_0=30\text{mg/l}$, $T=\text{ambiante}$, $V_a=500\text{tr/min}$).

Les courbes représentant la variation de la quantité adsorbée de RC en fonction de la masse d'adsorbant utilisée sont représentées par la figure 13 et 14. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la masse d'adsorbant conduit à la diminution de la capacité d'adsorption, ce résultat peut être attribué à l'aggrégation des molécules d'adsorbant ce qui conduit à la diminution de la surface spécifique accessible aux molécules de polluant.

V.3.4. Effet de la vitesse d'agitation :

On introduit 0,05g de l'un des deux adsorbant ,puis on ajoute 100 ml de la solution en RC de concentration initiale de 30mg/l .On à varie la vitesse d'agitation entre 100tr/min et 900 tr/min.

Après un temps d'équilibre de 50 min, des prélèvements ont été effectués puis centrifugés pendant 10 minutes dans une centrifugeuse afin d'analysés par spectrophotométrie d'absorption.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures suivantes :

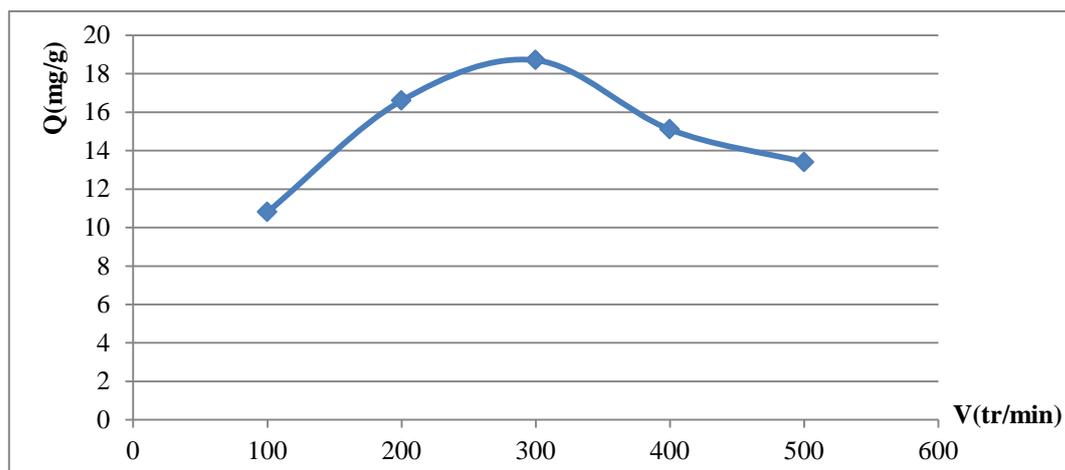


Figure 15: Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de RC sur Mg(2)Al-HDL

($C_0=30\text{mg/l}$, $T=\text{ambiante}$, masse d'adsorbant= 0.05g).

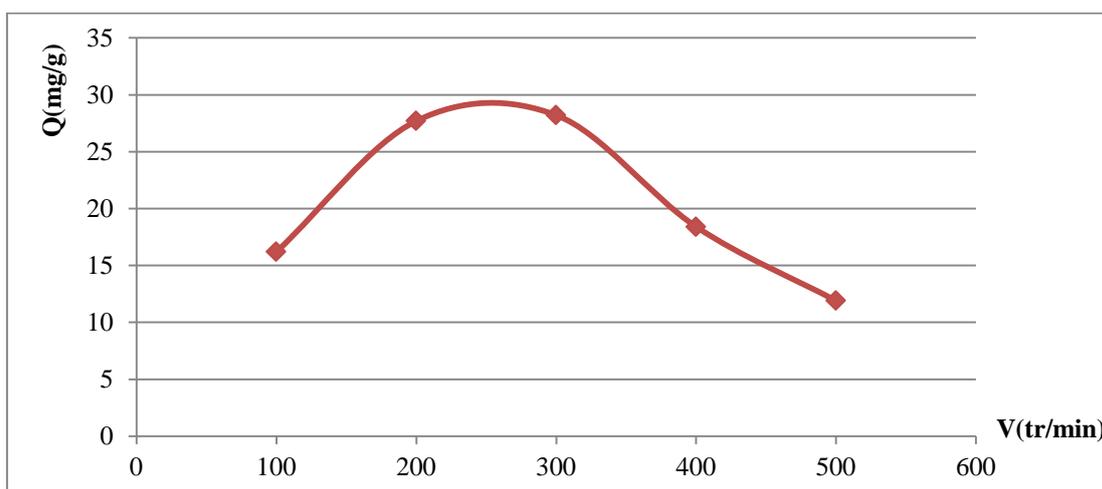


Figure 16 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de RC sur Cit(3)-Mg(2)Al-HDL

($C_0=30\text{mg/l}$, $T=\text{ambiante}$, masse d'adsorbant= 0.05g).

D'après les résultats obtenus nous remarquons que la vitesse optimale est égale à 300tr/min pour les deux matériaux (Mg(2)Al-HDL et Cit(3)Mg(2)Al-HDL).

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption de RC augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à une certaine valeur, au delà de cette valeur, la capacité d'adsorption diminue.

Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la vitesse d'adsorption agit favorablement sur la probabilité de contact des molécules de RC avec l'adsorbant, et par conséquent favorise l'adsorption jusqu'à une certaine limite. Dans le cas des vitesses élevées, les grains de l'adsorbant sont entraînés et l'adsorbant n'a pas le temps de se fixer sur la surface de l'adsorbant.

V.4.Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption de RC a été effectuée en appliquant les deux modèles connus :

- Modèle du pseudo premier ordre.
- Modèle du pseudo deuxième ordre.

V.4.1.Modèle du pseudo premier ordre :

La validité de l'équation de premier ordre est d'abord testée en traçant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de t on obtient une droite de pente (k_1) et d'ordonnée à l'origine $\ln(Q_e)$.

Les valeurs des constantes sont illustrés dans le tableau 3.

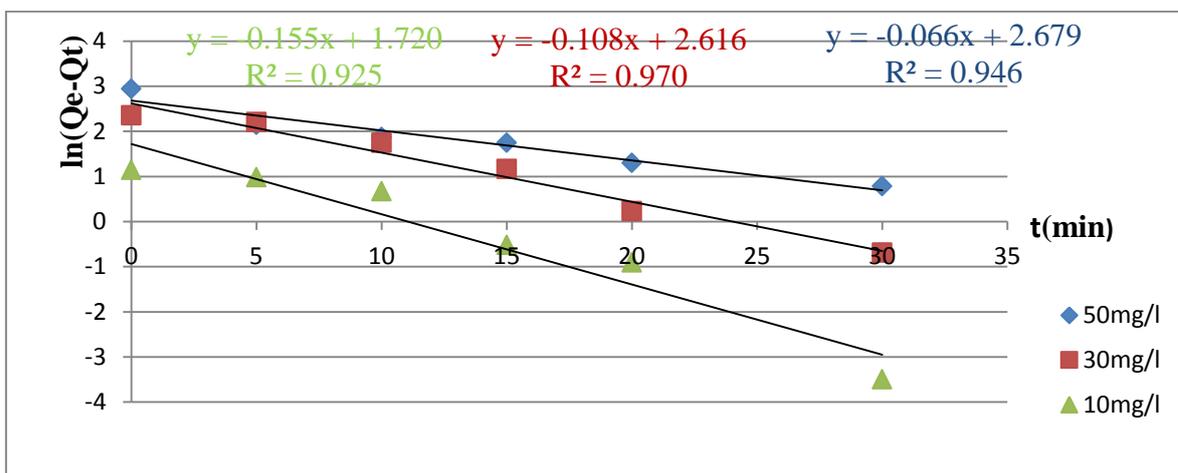


Figure 17: Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption de Rouge Congo sur Mg(2)Al HDL. (C₀=5-50mg/l, masse d'adsorbant =0.05g, T=ambiante, V_a=300 tr/min).

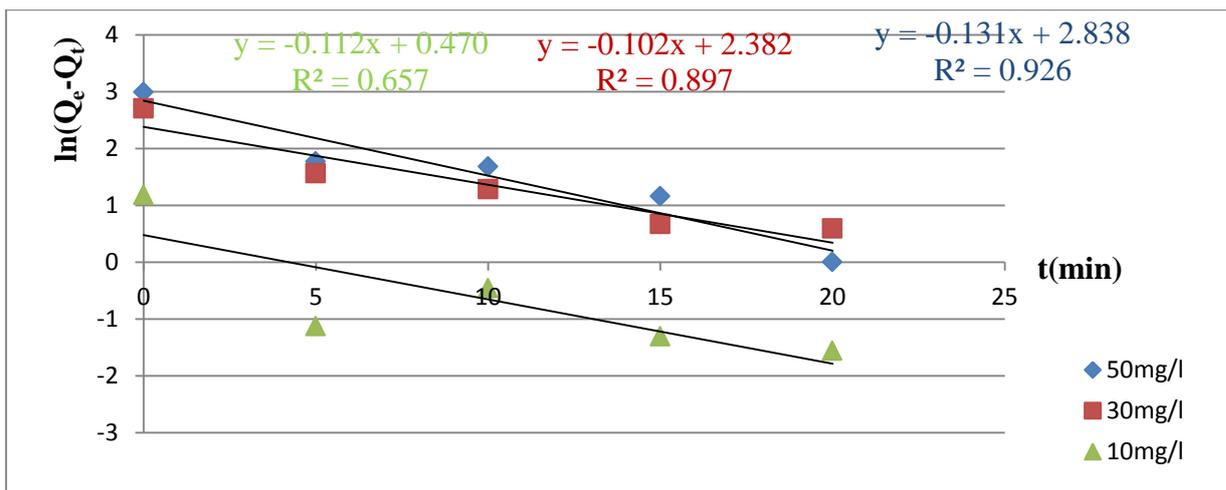


Figure 18: Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption de RC sur Ci(3)-Mg(2)Al-HDL ($C_0=5-50\text{mg/l}$, masse d'adsorbant = 0.05g, $T=\text{ambiante}$, $V_a=300\text{ tr/min}$).

V.4.2. Modèle du pseudo deuxième ordre :

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps (t) donne une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_2Q_e^2$.

A partir de ces valeurs, nous pourrions déterminer la constante de vitesse apparente K_2 et la quantité de colorant adsorbée Q_e (mg/g) à l'équilibre, ces valeurs sont illustrées dans le tableau 3.

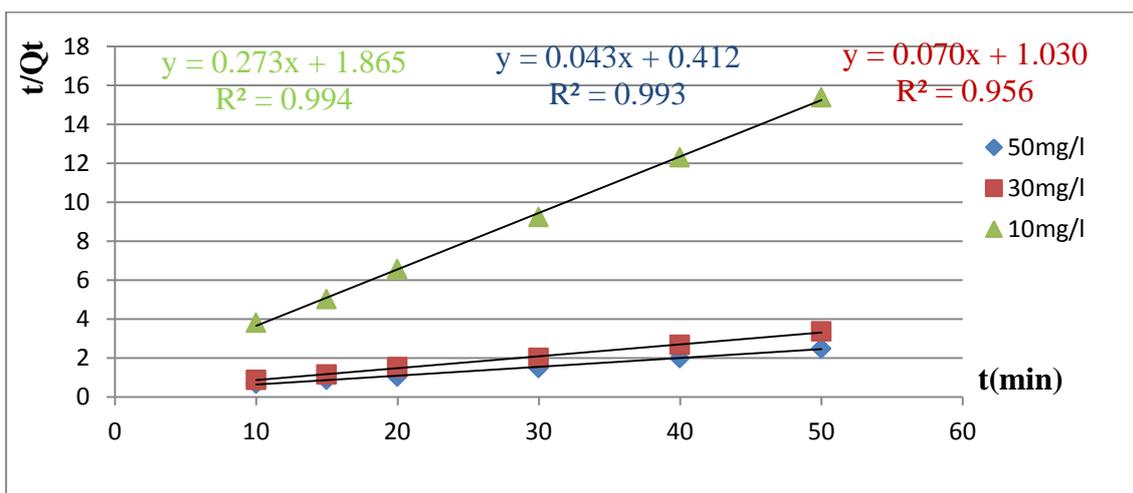


Figure 19 : Cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de RC sur Mg(2)Al-HDL ($C_0=5-50\text{mg/l}$, masse d'adsorbant = 0.05g, $T=\text{ambiante}$, $V_a=300\text{ tr/min}$).

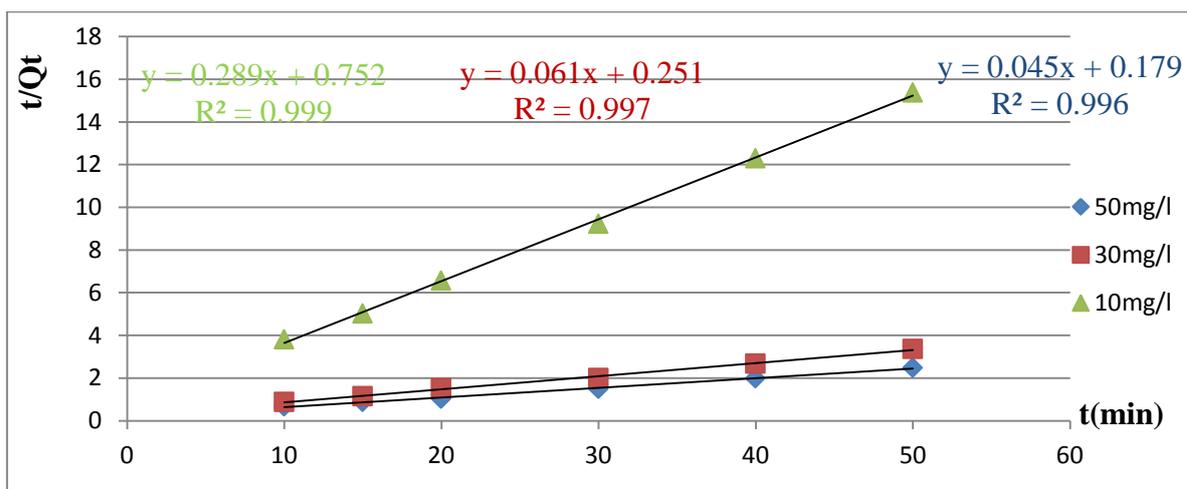


Figure 20 : Cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de RC sur cit(3)-Mg(2)Al-HDL ($C_0=5-50\text{mg/l}$, masse d'adsorbant =0.05g, $T=\text{ambiante}$, $V_a=300\text{ tr/min}$).

Tableau 3: Paramètres cinétique de l'adsorption du RC sur Mg(2)Al-HDL et Cit(3)-Mg(2)Al-HDL :

Adsorbant	C_0 (mg/l)	Réaction du pseudo premier ordre			Réaction du pseudo deuxième ordre		
		K_1 (min ⁻¹)	Q_e (mg/g)	R^2	K_2 (min ⁻¹)	Q_e (mg/g)	R^2
Mg(2)Al-HDL	50mg/l	0.086	14.87	0.976	0.0012	27.77	0.993
	30mg/l	0.186	13.46	0.970	0.0002	45.45	0.956
	10mg/l	0.078	5.46	0.925	0.02	3.52	0.994
Cit(3)-Mg(2)Al-HDL	50mg/l	0.232	16.44	0.926	0.001	31.25	0.996
	30mg/l	0.016	11.02	0.897	0.005	13.51	0.997
	10mg/l	0.052	2.22	0.657	0.031	3.24	0.999

Les valeurs illustrés dans le tableau 3 montre que les résultats obtenus suivent parfaitement la variation linéaire données par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo deuxième ordre.

V.5. Isothermes d'adsorption:

Dans le but d'étudier les isothermes d'adsorption de nos résultats expérimentaux obtenus, dans une série d'erenmeyers de 250 ml ,on mis des masses de 0.05g de solide dans 50 ml de solution de RC .Les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation de 500tr/min .La concentration initiale varie de 5 à 50 mg/l .Le temps de contact est égal à 50 min, après les mélanges ont été filtrés et les surnageant ont été prélevés et par la suite analysés par UV visible à la longueur d'onde ($\lambda_{max}= 500nm$) .Trois isothermes ont été utilisés pour décrire les résultats expérimentaux : isotherme de Freundlich, Langmuir et Temkin.

Des équations définissant ces modèles ainsi que leurs transformées linéaires sont représentés précédemment dans le chapitre II.

V.5.1. Modèle de Langmuir :

L'application du modèle de Langmuir sur les deux matériaux(Mg(2)Al-HDL et Cit(3)-Mg(2)- HDL) a donné les résultats illustrés sur les figures suivantes:

$$1/Q_e = 1/Q_m + (1/K_L \cdot Q_m) \cdot 1/C_e$$

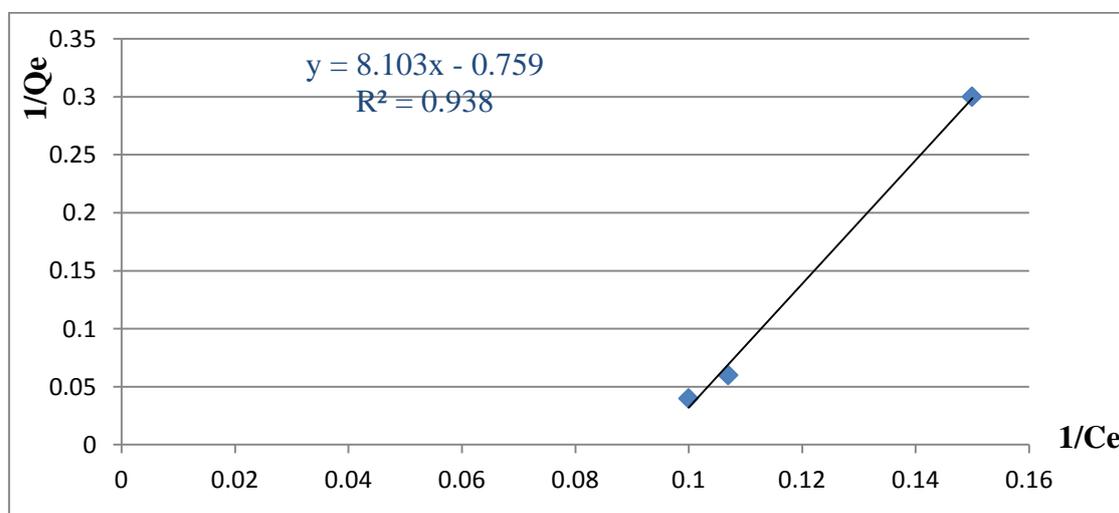


Figure 21: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Rouge Congo sur Mg(2)Al-HDL ($C_0=5-50mg/l$, masse d'adsorbant =0.05g, T=ambiante, $V_a=300$ tr/min).

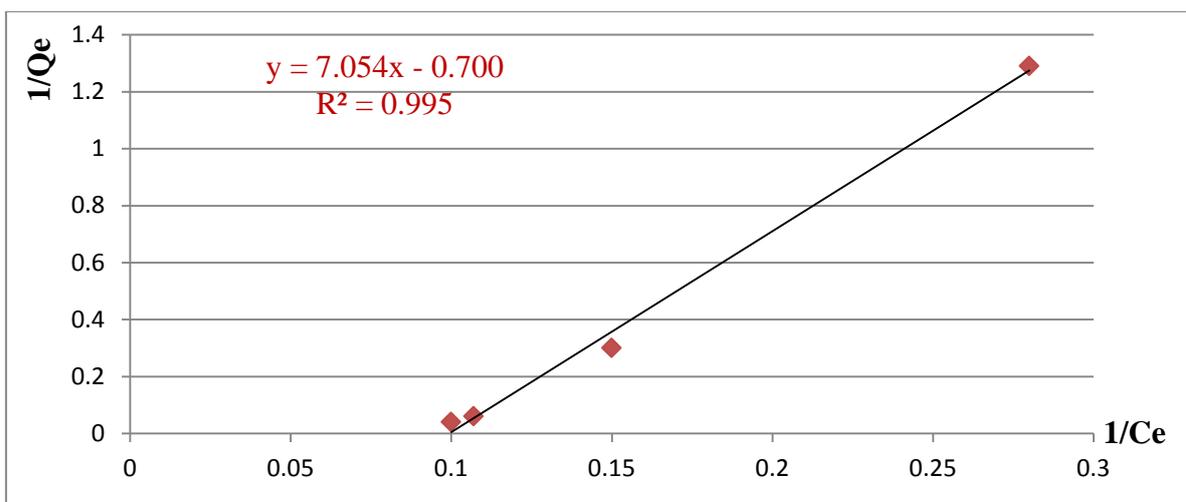


Figure 22: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de Rouge Congo sur Cit(3)Mg(2)Al-HDL ($C_0=5-50\text{mg/l}$, masse d'adsorbant = 0.05g, $T=\text{ambiante}$, $V_a=300\text{ tr/min}$).

V.5.2 Modèle de Freundlich :

La linéarisation de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\ln Q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_f$$

La transformée linéaire de Freundlich a été appliquée aux isothermes obtenues et les résultats sont représentés sur les figures suivantes :

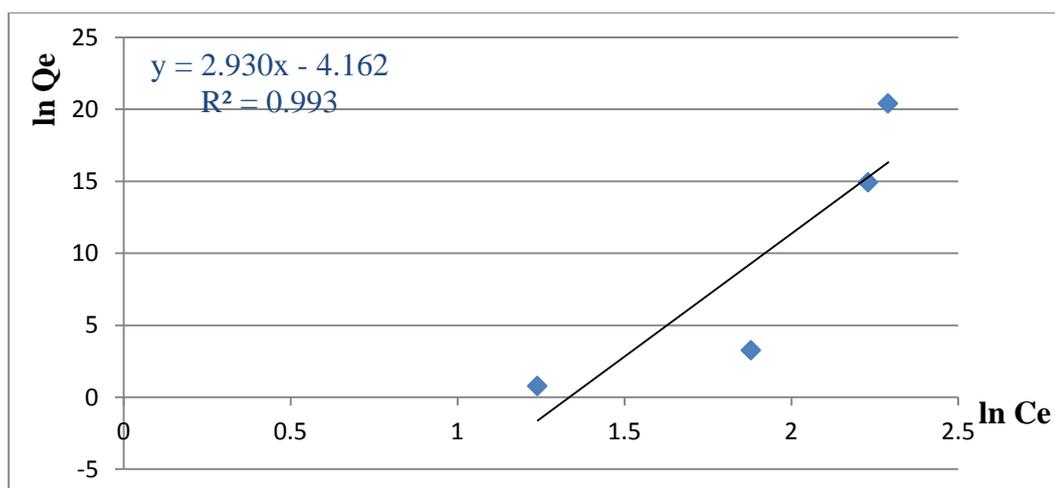


Figure 23: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de RC sur Mg(2)Al-HDL. ($C_0=5-50\text{mg/l}$, masse d'adsorbant = 0.05g, $T=\text{ambiante}$, $V_a=300\text{ tr/min}$).

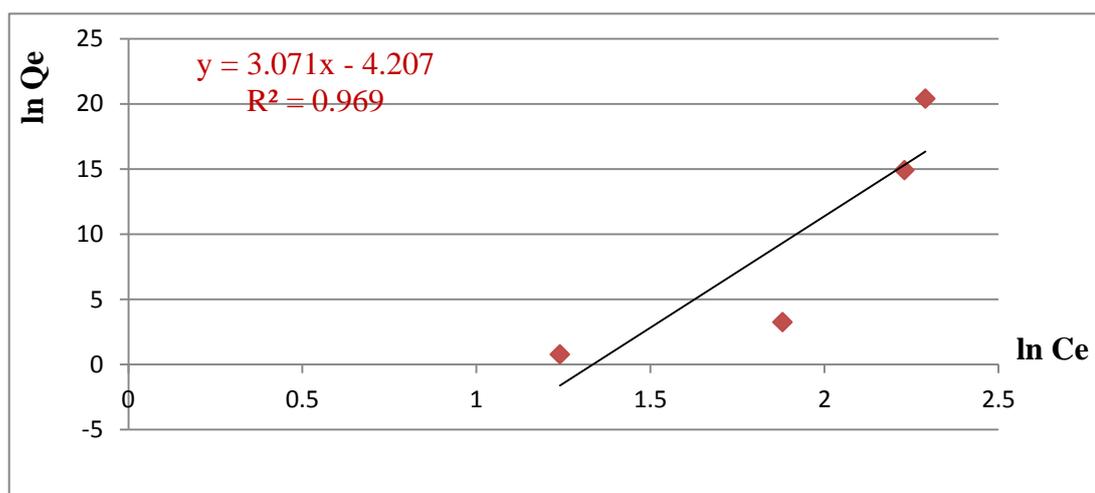


Figure 24: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de RC sur Cit(3)-Mg(2)Al-HDL ($C_0=5-50\text{mg/l}$, masse d'adsorbant =0.05g, T=ambiante, $V_a=300\text{ tr/min}$).

V.5.3. Modèle de Temkin:

L'application du modèle de Temkin sur les deux matériaux (Mg(2)Al-HDL et Cit(3)Mg(2)-HDL) à donné les résultats illustrés sur les figures suivantes:

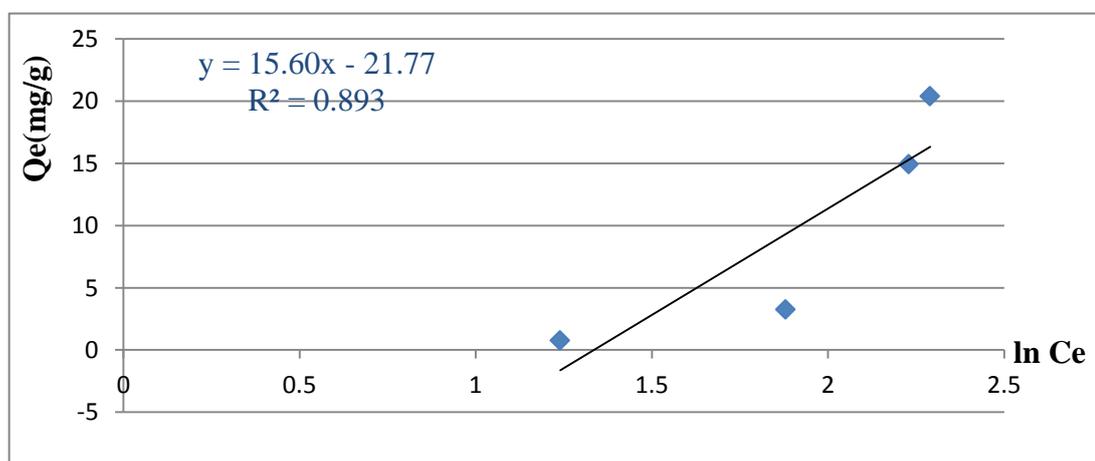


Figure 25: Isotherme de Temkin pour l'adsorption de Rouge Congo sur Mg(2)Al-HDL. ($C_0=5-50\text{mg/l}$, masse d'adsorbant =0.05g, T=ambiante, $V_a=300\text{ tr/min}$).

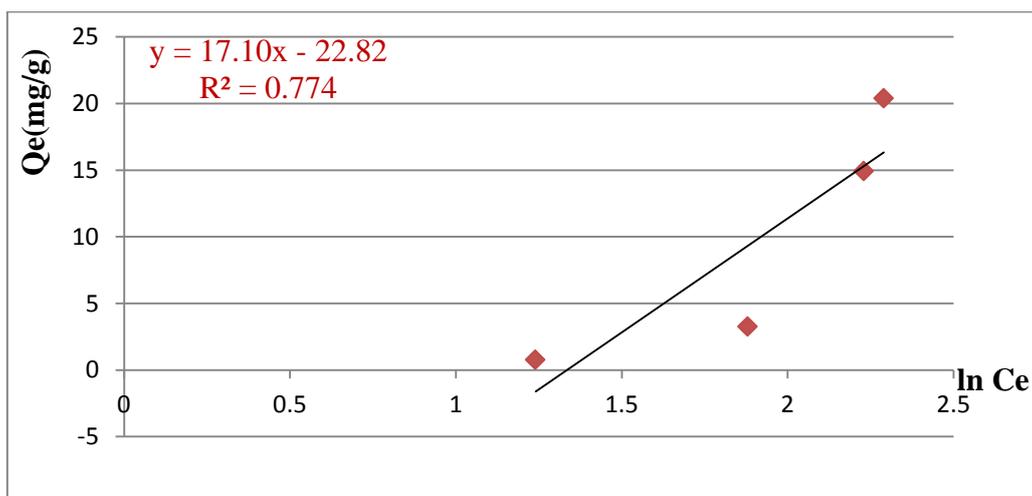


Figure 26: Isotherme de Temkin pour l'adsorption de Rouge Congo sur Cit(3)-Mg(2)Al-HDL ($C_0=5-50\text{mg/l}$, masse d'adsorbant = 0.05g, $T=\text{ambiante}$, $V_a=300\text{ tr/min}$).

Les valeurs des paramètres des trois modèles ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont représentées dans le tableau 4.

Tableau 4: Paramètres des isothermes de l'adsorption du RC sur Mg(2)Al-HDL et Cit(3)-Mg(2)Al-HDL :

Absorbant	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
	K_l (L/mg)	Q_m (mg/g)	R^2	K_f (mg/g)	$1/n$	R^2	B (j/mo)	K_t (L/g)	R^2
Mg(2)Al-HDL	0.093	1.31	0.938	0.015	2.03	0.993	15.6	0.24	0.893
Cit(3)Mg(2)Al-HDL	0.099	1.42	0.995	0.014	5.25	0.969	17.1	0.26	0.774

D'après la représentation graphique de chaque isotherme et les coefficients de corrélation (R^2) portés dans le tableau 4, il est évident que le mécanisme de rétention de RC est mieux représenté par l'isotherme de Freundlich qui a le coefficient de corrélation le

Chapitre V : Adsorption de RC sur les matériaux HDL et HDL modifiés

plus élevé par rapport aux autres modèles. Donc d'après la théorie de Freundlich, le cas d'une formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface de solide peut être possible et les sites sont hétérogènes.

Conclusion générale

Notre présente étude a pour objectif principal l'application des hydroxydes doubles lamillaires synthétisées aux niveaux de notre laboratoire dans l'adsorption d'un colorant présents dans les eaux résiduaires de l'industrie particulièrement l'industrie de textiles.

Le premier volet de cette étude consiste à la synthèse par la méthode de coprécipitation des hydroxydes doubles lamillaires, ainsi que la caractérisation par divers techniques d'adsorption d'analyses des matériaux préparés .

Cette caractérisation nous a permis de dégager quelques conclusions :

- L'analyse structurale par DRX confirme l'obtention de la structure HDL par la présence de pics caractéristique avec notamment les raies (003) ,(006) et (012) .
- Dans l'analyse IR nous avons trouvés les mêmes bandes publiées en littérature concernant des HDL.

Le seconde volet consiste à l'application des HDL préparés dans l'élimination d'un colorant par adsorption.

Premièrement par une optimisation des paramètres opératoire, couronner notre travail une étude cinétique a été faite et les résultats obtenus nous a permis de conclure que la meilleure corrélation revient à la cinétique de deuxième ordre. La modélisation des isothermes de nos résultats expérimentaux conduit à conclure que les résultats obtenus sont bien adaptés au modèle de Freundlich.

Compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus, les HDL peuvent être considérés comme des matériaux assez importants pour être utilisés en tant qu'adsorbant efficace pour l'élimination des colorants textiles .

En terme de perspectives nous proposons d'approfondir cette étude par:

- Analyse approfondie des matériaux préparés .
- Régénération des matériaux (adsorbants) après adsorption.
- Réalisation d'une étude thermodynamique .
- Réalisation des essais d'adsorption sur des rejets industriels .

Courbes d'étalonnage :

A partir d'une solution mère de concentration initiale $C_i=100\text{mg/l}$, d'autres solutions ont été préparées dans des fioles de 100 ml avec des concentrations comprises entre 5mg/l et 100mg/l, Les solutions sont dosées par UV-Visible, Notons que l'absorbance de RC est de 500 nm.

La figure ci-dessous représente le courbe d'étalonnage de RC.

Courbes d'étalonnage :

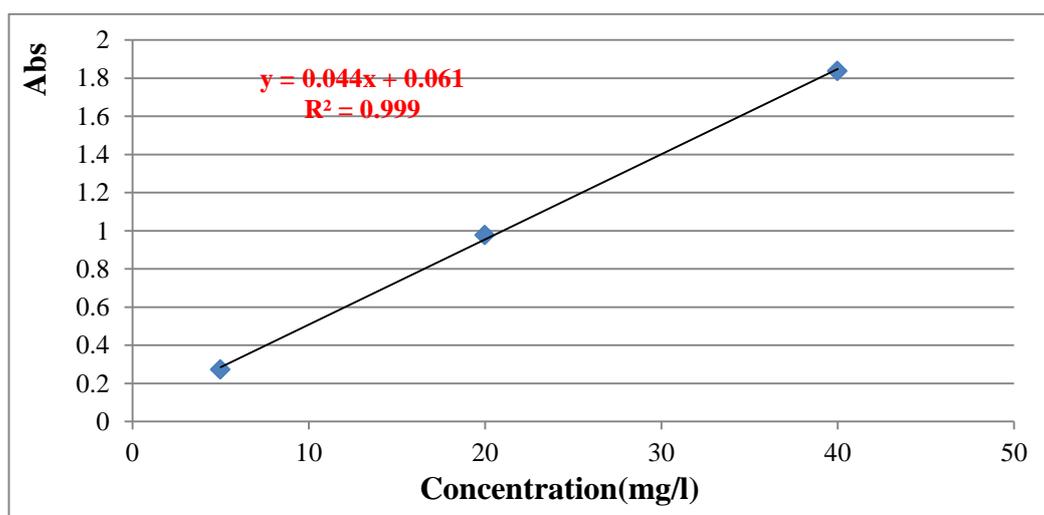


Figure 28: Courbe d'étalonnage pour Cit(3)Mg(2)Al-HDL.

Tableau (5): données expérimentales du point de charge nulle de Mg(2)Al-HDL :

pH_i	4.07	6.02	7.01	8.05	9.04
pH_f	5.10	7.54	8.31	8.27	9

Tableau (6): données expérimentales du point de charge nulle de Cit(3)-Mg(2)Al-HDL :

pH_i	4.04	6	7.02	8.08	9
pH_f	5.57	7.18	7.49	8.51	8.86

Références bibliographiques

- [1] H.Sadki, K.Zait ,M.Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activé, Rapport bibliographique, Université Abdelmalek Essaïdi - Maroc, 2014.
- [2] A.Benjama, Thèse de Magister, Université d'Alger, Algérie (1981).
- [3] A. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Occelli, H. E.Robson. Ed. Clays and Micropor. Solids, 2 (1992) 108.
- [4] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette. Clays and Clay Miner, 37 (1989) 396.
- [5] A. De Roy. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 311 (1998) 173.
- [6] M. Jitianu, M. Zaharescu, M. Balasoiu, A. Jitianu, Journal of Sol-Gel Science and Technology 26 (2003) 217-221.
- [7] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, Micropor. Mesopor.Mater. 39 (2000) 229-247.
- [8] V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, Hydrolysis in Polyol: Chemistry of Materials 17(2005)6695-6701.
- [9] A. Schutz, and P. Biloen, Interlamellar chemistry of hydrotalcites. I. Polymerization of silicate anions, Journal of Solid State Chemistry, 68 (1987) 360– 368.
- [10] Fouzia Touahra , Moussa Sehailia, Djamilia Halliche,KhaldounBachari, Adel Saadi, OuizaCherifi.(MnO/Mn₃O₄)-Ni Al nanoparticles as smart carbon resistant catalysts for the production of syngas by means of CO₂ reforming of methane: Advocatingthe role of concurrent carbothermic redox looping in the elimination of coke. International Journal of hydrogenenergy 4 1 (2016) 2 1 1 4 0 2 1 1 5 6
- [11]U.costontino,F.Marmottini,M.Nochetti,R.Vivani,European.J.Inorganic.chem,(1998) 1439-1446.
- [12]Abelló S, Vijaya-Shankar D., Pérez-Ramírez J., *Applied Catalysis A*, 342 (2008) 119
- [13] A. Corma, V. Fornes, R. M. Martin-Aranda, F. Rey, « Determination of base properties of hydrotalcites : condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate », J. Catal, 134 (1992) 58-65.
- [14] C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari, J. Catal., 85(1984)260.
- [15] E. Suzuki, M. Okamoto and Y. Ono, Chem. Lett., (1989)1485-1487.
- [16] B. Hepburn and B. Goldlust. Brevet Wo Patent, 2004-US 5170 (2004).
- [17] Z. Ming Ni, G.X. Pan, L.G. Wang, W.H. Yu, C.P. Fang,D.Li. J. Chem. Phys. 19

- [18] N. Sedira , Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras,(2013).
- [19] Allinger et al, Chimie organique : T1, T2, T3, Edition McGraw Hill, 1979.
- [20] A.Benjama, Thèse de Magister, Université d'Alger, Algérie (1981).
- [21] C. Manole Creangă, « Procédé adsorption-oxydation d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [22] A.De Roy, C.Forano, K.El Malki, J.P.Besse, Anionic clays : trends in pillaring chemistry. In « Synthesis of microporous materials » (M.L Occelli, H.E Robson, Eds) Van Nostrand Reinhold, New york, (1992) pp 108-169.
- [23] C .TIAR , Etude de l'élimination du 2, 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles , Magister , Université ferhat abbas- Sétif (2010).
- [24] W.J. Weber, R.M. Mc Ginley and L.E. Katz, Water Research. 32 (1991) 2169-2169.
- [25] G. Dipa and G.B. Krishna, J. Applied Clay Science, 20 (2002) 295–300
- [26] A.Demirbas, A.Sari, O Isildak., J. Hazardous Materials B, 135 (2006) 226-231.
- [27] H. Freundlich : Colloid and capillarychemistry,(1926) 33-34.
- [28] E. Daneshvar, M. Kousha, M. S. Sohrabi, A. Khatae, A. Convertei, Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga stoechospermum marginatum: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies, Chemical Engineering Journal. Vol. 195&196, pp. 297–306,2012.
- [29] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat,Université de Ibn Zohr Agadir, 2008.
- [30] ShoreJ., Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3), in Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties. Vol.1: Colorants, ShoreJ., Ed., Society of Dyers and Colourists: Bradford (1990).
- [31] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azodyes(2000).
- [32] Bauer C., Jacques P., Kalt A., PhotochemJ. Photobiol. A: chem. 140, 87-92 (2001).
- [33] Moncada S., Palmer R.M., Higgs E.A., Pharmacol. Rev. 43, 109–142 (1991).
- [34] ColinA.,Chimie organique. Tome 2 éditions Paris (1970).
- [35] NestmannE.R., DouglasG.R.,MatulaT.I., GrantC.E., Kowbel D.J., Cancer Res.

39, 4412-4417(1979)

[36] Weber W.J., Vanvliet B.M., In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1.

[37] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 209, pp.172–184, 2014.

[38] J. J. Donzé, *Colorants textiles*, Technique de l'Ingénieur, vol. K350, 1988.

[39] Tragneg U.K., Suiclan M.T., *Water Res.* 23, 267-273 (1989).

[40] Perrin R., Scharef J.P., *Chimie industrielle*. Tome 2. Edition Masson Paris (1995).

[41] Wallace T.R., *Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds*. Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).

[42] Zollinger H., *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed, VCH, 1991.

[43] J. S. Bae, H. S. Freeman, Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*, *Dyes and Pigments*. Vol. 73, pp 126-132, 2007.

[44] L. Zidani, Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse comparaison avec d'autre procédé d'oxydation avancée (POA), Université de Batna.

[45] Taylor J.S., Jacobs E.P. *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.

[46] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277.

[47] Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 (2003) 3733-3738.

[48] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358.

[49] Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52 (2003) 967–973.

[50] López C., Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by exsitu

¹H nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry ,
Anal. Biochem. 335 (2004) 135–149.

[51] Loehr R.C., Pollution Control for Agriculture. Academic Press, 1977, New York, NY, p. 382.

[52] :J.H.Thomassin,J.C.Touray.Bull,Miner .105(1982)312.

[53] R.Allmann.Acta Cryst.,B24(1968)972.

[54] H.F.W.Taylon.Miner.Mag.,37(1969)338.

[55]Jule C.A.A ,Roelafs,Jeroen*A.VanBoKhover,A.Jos Dillen,John.W Gews.Krijn,P.de Jong,chen Eir.J.,(2002)5571-5579.

[56] R. Liu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu, Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes, Desalination 268 (2011) 111-116.

Résumé:

La pollution des eaux, en particulier les eaux de surfaces, due au développement des industries du textile est devenue un problème majeur pour l'environnement. Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux polluées sont utilisées pour les décontaminer. Parmi ces techniques, l'adsorption sur les hydroxydes doubles lamellaires. Cette technique a montré de grandes capacités de dépollution des eaux industrielles. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination de certains colorants.

Notre présent travail a pour objectif principal l'étude de l'adsorption de colorant *Rouge Congo* en solution aqueuse par l'hydrotalcite. Nous avons préparé un matériau de type Mg-Al-HDL de rapport molaire 2. Ce matériau préparé a été caractérisé par différentes techniques (*DRX, IRTF et BET*). Des études cinétiques ont été réalisées pour estimer la capacité de la rétention de ce colorant et les résultats expérimentaux obtenus montrent que les argiles traitées sont de bons adsorbants qui présentent des caractéristiques d'adsorption favorables à l'élimination de ces colorants textiles de synthèse.

Mots clés: colorant, *Rouge Congo*, hydroxyde double lamellaire, adsorption, isotherme.

Abstract:

Water pollution, particularly surface water, due to development textile industries has become a major environmental problem. Several methods and techniques of treating these polluted waters are used for decontamination. Among these techniques, adsorption on the synthetic clay. This technique has shown great industrial water pollution control capacities. It is also very simple and effective for the removal of certain dyes.

Our present work has as main objective the study of Congo Red dye adsorption in aqueous solution by layered clay. We have prepared an Mg-Al molar ratio of 2. The prepared clay was characterized by different techniques (XRD, IRTF and BET). Isotherm studies were carried out to estimate the capacity of the retention of the dye and the experimental results obtained show that the synthetic clays are good adsorbents which exhibit adsorption characteristics favor the elimination of these textile synthetic dyes.

Keywords: dye, adsorption, anionic clay, layered double hydroxide, adsorption, Red Congo, isotherm.

ملخص:

أصبح تلوث المياه لاسيما المياه السطحية الناتج عن تطور و انتشار بعض الصناعات لصناعة الغزل و النسيج من بين المخاطر الأساسية على البيئة عدة طرق و تقنيات لمعالجة المياه استعملت للتخلص من الملوثات و التي من بينها الامتصاص بواسطة الطين الاصطناعي الذي له قدرة عالية على إزالة تلوث المياه المستعملة خاصة الصناعية، فهي سهلة و فعالة لإزالة بعض الأصباغ.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة إمتصاص الصبغة Rouge Congo بواسطة الطين الأنوني، حضرنا عينة من Mg-Al وقمنا بمعاينة هذه المادة المنجزة بإستخدام تقنيات مختلفة (DRX.IRTF.BET) وقد أجريت دراسات لتقدير قدرة إحتباس هذه الصبغة، النتائج التجريبية المحصل عليها بينت أن الطين المصنع جاذب جيد وله خواص إمتصاصية إيجابية لنزع ملونات النسيج المصنعة.

الكلمات المفتاحية: ملون، الإمتصاص، الطين الإصطناعي، Rouge Congo .