

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS, Sétif 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : Sciences et Techniques

FILIÈRE : Genie des Procédés

OPTION : Genie chimique

Thème :

**Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles
lamellaires, adsorption du colorant anionique
« Acide red 66 »**

**Présenté Par : KERRAMI Besma
M.BOUTAHALA**

Encadré Par : Pr.

Date de soutenance: 25 /06/2014

Jury de Soutenance:

Président	:	Dr. F.AMARI	M.C.A.	U. Sétif-1
Encadreur	:	M.BOUTAHALA	professeur	U. Sétif-1
Examineur	:	H.ZAGHOANE	M.C.A.	U. Sétif-1



Je remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Je remercie, mon encadreur le Professeur Mokhtar boutahala, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et accepté de diriger ce travail.

Ses précieux conseils et son optimisme constant m'ont guidé.

Particulièrement je remercie beaucoup M^{lle} Tiar Chafia d'avoir accepté d'examiner mon travail, et d'avoir été présente dans les moments difficiles.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements aux membres de jury pour avoir accepté de faire partie de jury et juger ce travail,

J'adresse mes sincères remerciements à tous enseignants du département de génie des procédés de l'université de Ferhat Abasse Sétif.

Mes remerciements les plus vifs et sincères vont à mes parents pour leur soutien permanent.

Mes remerciements les plus féal et honnêtes vont à mon mari pour sont soutiens morales permanent et Ses précieux conseils.

Je remercie et reste reconnaissante à toutes les personnes qui m'ont facilité la tâche pour la réalisation et l'accomplissement de ce mémoire.



DÉDICACES

*Je dédie ce modeste
travail à : A mes parents*

SALAH et ***FATMA***.

*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
qui m'a soutenue tout au long de ce projet
mon mari ***DJAMEL***, et bien sur a mes
frères et soeurs, neveux. A toute ma
famille, et mes amis, surtout Sabrina et
warda et toute la famille KERRAMI
et à tous ceux qui ont
contribué de près ou de
loin pour que ce projet soit
possible, je vous dis*

Merci

Besma

Liste de Figures

Figure I-1 : exemple d'un colorant azoïque.....	6
Figure I.2 : Structurer Chimique de l'acide red.....	8
Figure I.4 : Représentation schématique des HDL.....	10
Figure I.5 : Représentation schématique de l'unité octaédrique	11
Figure I.6 : Schéma montrant les différentes méthodes de synthèse des HDLs.....	13
Figure I.7 : Principe de la méthode d'échange anionique.....	14
Figure I.8 : principe de la reconstruction (effet de mémoire).....	14
Figure I.10 : Typologie des isothermes.....	18
Figure A-1 : graphe montrant les points isoélectriques des HDLs calcinés.....	25
Figure A-2 : Spectre infrarouge de la phase Ni-Al-CO ₃ (a) avant calcination, (b) après calcination.....	27
Figure A-3 : Spectre infrarouge de la phase Ni-Mg-Al-CO ₃ (a) avant calcination, (b) après calcination.....	27
Figure A-4 : Spectre infrarouge de la phase Ni-Mg-Zn-Al-CO ₃ (a) avant calcination, (b) après calcination.....	28
Figure .A-5 : diagrammes de diffraction des rayons X des HDLs : (a) Ni-Al, (b) Ni-Mg-Al et (c) Ni-Mg-Zn-Al.....	30
Figure B.1 : molécules de l'acide red.....	33
Figure B-2 : droit d'étalonnage, pH = 6.....	33
Figure B-3: L'effet de pH _i sur l'adsorption du BS sur les trois échantillons à T = 25°C, C ₀ = 150mg/L, m =20 mg, V = 20 mL, t = 3h.....	34
Figure. B-4 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du BS sur l'HDLs non calcinées et calcinées; à T=25°C, m= 20 mg, V= 20ml, pH=6.....	36
Figure B-5 : Adsorption de l'acide red 66 sur les trois supports Ni-Al cal, Ni-Mg-Al cal et Ni-Mg-Zn-Al cal.....	37
Figure B-6: Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du l'acide red 66 sur les HDLs (a) Ni-Al cal, (b) Ni-Mg-Al cal et (c) Ni-Mg-Zn-Al cal, T= 25°C, m= 20 mg, V= 20ml, pH=6.....	38
Figure B-7: représentation graphique des différents modèles non linéaires de cinétique (pseudo-premier ordre et pseudo second ordre) de l'adsorption du BS sur les phases des HDLs : (a) Ni-Al cal; (b) Ni-Mg-Al cal;(c) Ni-Mg-Zn-Al cal.....	40

Figure B-8 : Fits linéaires pseudo second ordre et d'Elovich de BS sur ; (a) Ni-Al cal; (b) Ni-Mg-Al cal;(c) Ni-Mg-Zn-Al cal ; et: (1) Ni-Al cal; (2) Ni-Mg-Al cal;(3) Ni-Mg-Zn-Al cal...	41
Figure B-9 : L'isotherme du l'acide red 66 sur les phases des HDL (a) Ni-Al, (b) Ni-Mg-Al, (c) Ni-Mg-Zn-Al (T=25 °C ; m=20 mg ; V=20ml ; pH=6).....	45
Figure B-10 : l'isotherme du trois supports calcinées.....	46
Figure B-11 : représentation graphique des différents modèles non linéaire de l'isotherme d'adsorption du l'acide red sur les phases des HDLs : (a) Ni-Al ; (b) Ni-Mg-Al;(c) Ni-Mg-Zn-Al....	48
Figure B-12 : représentation graphique des différents modèles linéaire de ci l'isotherme de l'adsorption du BS sur les phases des HDLs : (a) Ni-Al cal; (b) Ni-Mg-Al cal;(c) Ni-Mg-Zn-Al cal ; sont des Langmuir et: (1) Ni-Al cal; (2) Ni-Mg-Al cal;(3) Ni-Mg-Zn-Al cal; sont des Freundlich.....	49

Liste de tableaux

Tableau I.1: Caractéristiques physico-chimiques de Beibrich Scarlet.....	8
Tableau I.2: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	16
Tableau A-1 : quelques points isoélectriques des différents HDLs déterminent par différentes techniques.....	26
Tableau A-2 : Paramètres de maille des phases Ni-Al, Ni-Mg-Al et Ni-Mg-Zn-Al calcinée et non calcinée.....	31
Tableau B.1: Caractéristiques physico-chimiques de Beibrich Scarlet.....	38
Tableau B-2 : les paramètres cinétiques des modèles utilisées.....	43
Tableau B-3 : constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption du BS sur les HDLs.....	51

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale

Chapitre I : étude bibliographique sur la pollution et les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

I.1. La pollution.....	3
I.1.1. Définition de la pollution	3
I.1.2. Sources de la pollution.....	3
I.2. Les colorants.....	4
I.2.1.Définition des colorants	4
I.2.2. Classification des colorants.....	4
a) Classification tinctoriale (synthétique).....	4
b) Classification chimique.....	5
I.2.3.Toxicité des colorants.....	5
I.2.4. Les colorants azoïques.....	6
I.2.4.1. Définition.....	6
I.2.4.2. Toxicité des colorants azoïques.....	6
I.2.4.3. Dégradation des colorants azoïques	7
I.2.4.4. Biebrich Scarlet (BS)	8
I.3. Les argiles	10
I.3.1. Définition.....	10
I.3.1. Les argiles cationiques	11
I.3 .3.1. La Kaolinite.....	11

a. Définition	11
b. Structure	12
c. Halloysite ($\text{Si}_2 \text{Al}_5 \text{O}_5 (\text{OH})_4 2\text{H}_2\text{O}$)	13
d. Les argiles anioniques (Les Hydroxydes Doubles Lamellaires).....	13
I.3.3.1. Définition.....	13
I.3.3.2. Structure.....	13
I.3.3.3. La nature des feuillets (M^{II} et M^{III}).....	15
I.3.3.4. L'espace inter-feuillet	16
I.3.3.5. Propriétés des HDLs	16
1. Capacité d'échange anionique (CEA)	16
2. Porosité et Surface spécifique (S_{sp})	17
I.3.3.6. Méthodes de synthèses des (<i>HDL</i>)	17
i. Coprécipitation directe (Précipitation a pH constant).....	18
ii. Echange anionique.....	18
iii. Reconstruction	19
I.3.3.7. Applications des Hydroxydes doubles lamellaires.....	19
I.4 L'adsorption.....	19
I.4.1 Définition.....	19
I.4.2 Les types d'adsorption	19
A. adsorption chimique: chimisorption	20
B. adsorption physique : physisorption.....	20
I.4.3 Mécanisme et cinétique d'adsorption	21
I.4.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	22
I.4.5 Equilibre d'adsorption	22
I.4.6 Classification des isothermes d'adsorption	22
I.5.1 Les modèles d'adsorption	23
I. Le modèle de Langmuir	24

II. Le modèle de Freundlich.....	25
Conclusion et But du travail	25
Chapitre II : Partie expérimentale	
A. Synthèses et caractérisations des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs)	
A-1. Synthèse des <i>HDL</i>	26
A-1-1. <i>Ni-Al-CO₃</i>	26
A-1-2. <i>Ni-Mg-Al-CO₃</i>	26
A-1-3. <i>Ni-Mg-Zn-Al-CO</i>	27
A-1-4. Préparation de l'Hydrotalcite calciné (HTc).....	27
A-2 Techniques de la caractérisation des HDLs	28
A-2-1 Détermination du point isoélectrique des HDLs.....	28
A-2-2 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (<i>IRTF</i>).....	31
A-2-3 Diffraction des Rayons X (DRX).....	34
B : Etude de l'élimination du Biebrich Scarlet sur les <i>HDLs</i>	
B-1. Protocoles expérimentale.....	37
B-2. Courbes d'étalonnage.....	38
B-3. Détermination de l'effet du pH sur l'adsorption du BS sur les HDLs.....	39
B-4. Détermination de l'effet de temps de contact sur l'adsorption de BS sur les HDLs....	40
B-5. L'effet de concentration sur l'adsorption de BS sur les HDLs	42
B-6. Les modèles de cinétique.....	44
B-6-1. Equation du pseudo-premier ordre (équation de Lagergren).....	44
B-6-2. Equation du pseudo-second-ordre.....	44
B-6-3. Le modèle d'Elovich	45
B-7. Isothermes d'adsorption.....	53
B-8.les modèles de l'isotherme.....	53
B-8-1. Le modèle de Langmuir.....	53
B-8-2. Le modèle de Freundlich.....	54
CONCLUSION.....	59
CONCLUSION GENIRALE.....	60

Introduction générale

L'eau est un élément essentiel dans notre vie. De ce fait sa pollution constitue le danger le plus redoutable pour l'humanité.

Les polluants qui altèrent la qualité des eaux sont divers et diversifiés notamment les colorants largement employés dans plusieurs domaines. La toxicité remarquablement élevée des colorants à inciter les services chargée de la protection de l'environnement à normaliser leurs concentrations dans l'eau afin de réduire ses impacts sur l'homme et l'environnement.

Le développement des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets de polluants.

L'un des plus grands défis de l'heure est de réduire les émissions de polluants provenant des activités industrielles.

Certains de ces polluants sont considérés comme dangereux pour l'homme et le milieu naturel de par leur toxicité et leur faible biodégradabilité.

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activité, tels la fabrication de médicaments et le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption des colorants toxiques.

L'argile peut être utilisée comme adsorbants de colorants azoïques présents à fortes concentrations dans les eaux résiduaires. Les colorants azoïques, représente un véritable danger pour l'homme, car ils sont des colorants toxiques et ayant des grand effets cancérigènes pour l'homme et l'animal. Les colorants, présents dans les rejets de l'industrie du textile ainsi que les rejets domestiques, représentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils ne soient déversés dans le réseau d'assainissement.

L'élimination des polluants à partir des évacuations industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la décantation, la coagulation-floculation, l'oxydation,...etc. Les eaux résiduaires traitées par ce procédé contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, les hydroxydes doubles lamellaires sont parmi les adsorbants les

plus communément employés grâce à leur pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants surtout anioniques

Notre travail porte sur l'élaboration de phases de type "Hydroxydes doubles lamellaires" (HDL) et leur caractérisation.

Ces matériaux, initialement connus comme minéraux naturels et dont quelques analogues synthétiques avaient ensuite été préparés, ont connu depuis maintenant plus de vingt ans un fort regain d'intérêt qui ne se dément pas.

En effet, la chimie très riche de cette classe de matériaux lamellaires est très partiellement explorée et leurs propriétés, notamment celles d'échange, d'intercalation, de conduction, de caractère redox et acido-basique,...ouvrent à des applications dans de nombreux domaines: catalyse, batteries, analyse, environnement, médicament, etc....

Dans ce travail, on s'étudie à la synthèse est la caractérisation des hydroxydes double lamellaires de type Ni-Al-CO_3 , Ni-Mg-Al-CO_3 et Ni-Mg-Zn-Al-CO_3 .

Ces matériaux ont été testés dans l'élimination de colorant BS.

Donc notre mémoire comportera les suivant :

Chapitre I : partie théorique sur les colorants et les HDLs.

Chapitre II : partie expérimentales, qui comporte la synthèse, la caractérisation et l'étude de l'élimination du colorant azoïque BS.

Et une conclusion générale qui résume ce travail.

Chapitre I : Etude bibliographique sur la pollution et les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

I-1. La pollution

I-1-1. Définition de la pollution

La pollution est une modification défavorable directe ou indirecte, à court ou longterm de milieu naturel qui apparait en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine.

La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement [1].

I-1-2. Sources de la pollution

Le problème de la pollution des eaux, représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétants de la crise globale de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les diverses activités humaines sont aujourd'hui à l'origine d'innombrables sources de pollution, les trois principales sont : la production de l'énergie, les activités industrielles et l'agriculture intensive moderne [2].

La production de l'énergie vient largement en tête des innombrables sources de pollutions propres à la civilisation industrielle moderne. L'usage des combustibles fossiles et récemment, l'énergie nucléaire. Les déchets nucléaires sont les plus dangereux des agents polluants pour l'environnement [3].

L'agriculture moderne est aussi devenue une cause importante de pollution des sols et des eaux, par suite de l'usage systématique des engrais chimiques et des pesticides.

L'activité industrielle crée des polluants très variés et a engendré selon les types de fabrication des rejets polluants qui représentent un danger évident pour la santé publique, en particuliers métallurgiques et chimiques, 20000 espèces chimiques différentes sont commercialisés à l'heure actuelle et le nombre s'accroît d'un millier environ par an, sans l'on

connaissances avec assez de précision, pour la majorité d'entre elles, leur impact environnemental potentiel. La pollution engendrée par les tensioactifs utilisés dans la formulation des détergents a augmenté considérablement ces dernières années dans notre pays [4].

I-2. Les colorants

I-2-1. Définition des colorants

On dit colorant toute matière colorée par elle-même, capable de teindre une substance d'une manière durable [5]. Et que sont un assemblage de groupes chromophores (chromogène « La molécule colorante » n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction) et auxochrome (Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant). Ayant une structure aromatique conjuguée (cycles benzéniques, etc....) [6]. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée [7].

I-2-2. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines :

- ❖ Origine naturelle : végétale, animale, minérale.
- ❖ Origine synthétique : [8]

a) Classification tinctoriale (synthétique)

Le teinturier préfère le classement par domaines d'application, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture. On spécifie différentes catégories tinctoriales définies par les groupes auxochromes.

- **Les colorants pigmentaires**
- **Les colorants solubles dans l'eau**
- **Les colorants insolubles dans l'eau** : on distingue plusieurs types de colorants insolubles dans l'eau et on peut citer

Les colorants azoïques insolubles :

Appelés aussi les colorants développables ou colorants naphthol-base, ils sont faits par une réaction chimique entre un constituant déjà fixé sur la fibre et un constituant dissous dans une solution [9] [10].

b) Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore, on peut citer les colorants suivants :

1. Les colorants azoïques
2. Les colorants anthraquinoniques
3. Les colorants indigoïdes
4. Les colorants xanthène
5. Les phtalocyanines
6. Les colorants nitrés et nitrosés
7. Les colorants triphénylméthanes [11,12].

I-2-3. Toxicité des colorants

Les effluents non traités de teinture qui sont habituellement utilisés dans l'agriculture ont un sérieux impact sur l'environnement et la santé humaine [13].

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères.

Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quand à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, Ils peuvent aussi provoquer l'irritation cutanée et oculaire et l'irritation de tractus respiratoires et digestives s'ils sont inhalés ou digérés. Ce sont aussi une source considérable de pollution de l'anesthésique, l'eutrophisation et les perturbations dans la vie aquatique. Et par exemple les colorants azoïques provoquent les cancers de la vessie, La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [14].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique

notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonâtes diminue la toxicité.

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale [15].

I-2-4. Les colorants azoïques

I-2-4.1. Définition

Les colorants azoïques sont une importante classe de colorants caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-\text{N}=\text{N}-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [10].

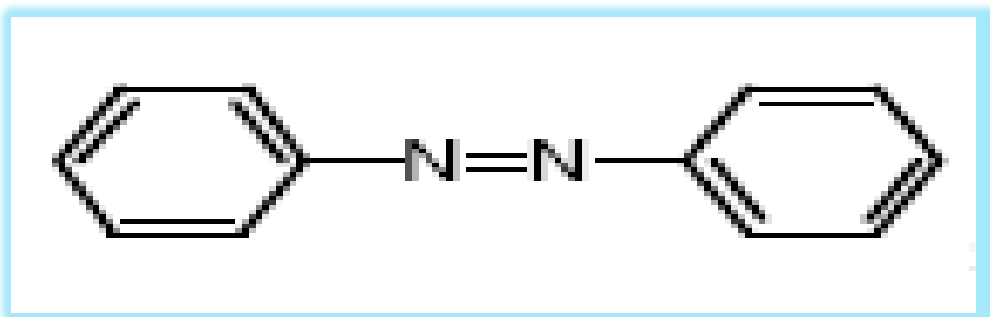


Figure I-1 :exemple d'un colorant azoïque

I-2-4-2. Toxicité des colorants azoïques

Les échelles chimiques et synthétiques des colorants, illustre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques, à cause de leur effets cancérogènes pour l'homme et l'animal, l'étude d'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de $3,1\mu\text{g/L}$ en colorant azoïque dans l'eau potable [16].

Les groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des travailleurs de l'industrie textile, est relié à leur exposition prolongée aux colorants azoïques

L'azobenzène, l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays [17].

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène.

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes (particulièrement Cl) [18].

I-2-4-3. Dégradation des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupe azo ($-\text{N}=\text{N}-$) qui confère à ces produits chimiques et plus de la moitié de ces colorant sont déversées dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement [19].

Plusieurs travaux se sont intéressés au traitement des colorants azoïques et on peut utiliser plusieurs techniques et procédés pour la dégradation de ces colorants (colorants azoïques) comme les Procédés Biologiques (au moyen des bactéries et champignons) [20].

Les Procédés Biologiques n'ont pas donné de bons résultats et des fois le bio-traitement des colorants azoïques est inefficace en raison de leur résistance à la dégradation. Alors le Procédé Biologique est très difficile à dégrader et ainsi présenter un danger sur l'environnement vu ses propriétés mutagène [21]. C'est pour ça en utilisant des autres procédés exemple les Procédés Physico-chimique on peut citer la floculation, la coagulation, la filtration sur membrane, l'osmose inverse, l'adsorption..... l'adsorption sur charbon actif est plus efficace pour le traitement des eaux usées par rapport à d'autres procédés physico-chimiques et exige plus au moins une concentration en polluant relativement constante afin de prévoir le relargage du composé adsorbée [22].

Le charbon actif a été largement utilisé à cause de sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques, mais son utilisation présente un coût très cher, c'est pour cela, plusieurs auteurs ont préféré l'utilisation des argiles pour l'élimination des colorants organiques suite à leurs coût moins cher [23].

I-2-4-4. l'acide red ou Biebrich Scarlet (BS)

Le Beibrich Scarlet, est un colorant anionique synthétique de la famille azoïque, développée depuis quelques années, structuralement contient quatre atomes d'azote sous forme de deux groupements azoïques (-N=N-). leur nom scientifique est Sodium 6-(2-hydroxynaphthylazo)-3,4'-azodibenzenesulfona, et leur nom technique Acid Red 66, Beibrich Scarlet et Ponceau BS, Le Beibrich Scarlet étudié dans ce travail et fourni par sigma aldrich sous forme solide (pureté > 99 %), ayant la formule brute $C_{22}H_{14}N_4O_7S_2 \cdot 4H_2O$ [24].

La structure chimique présentée dans la Figure II.1 suivante :

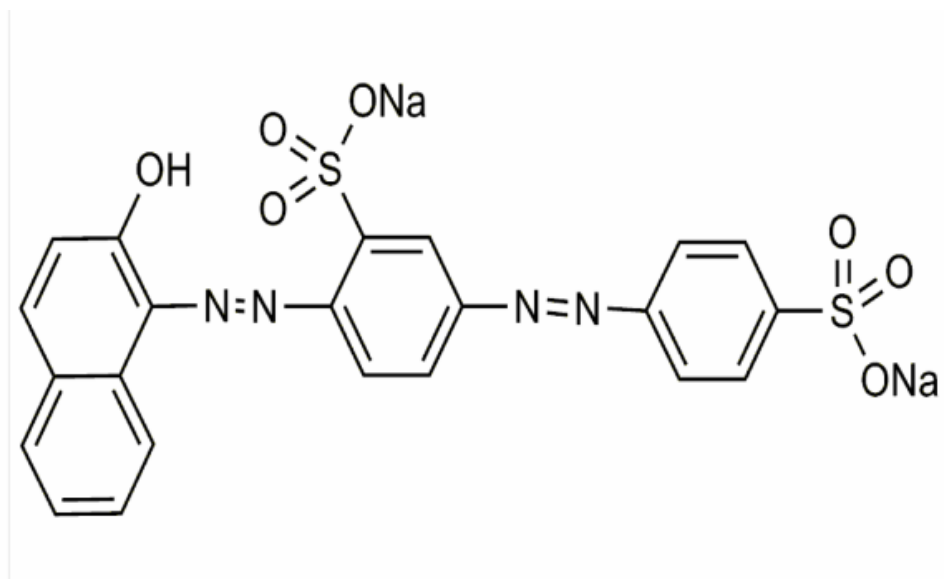


Figure I.2 : Structure Chimique de Beibrich Scarlet [21].

On peut résumer quelques caractéristiques physico-chimiques de la molécule de l'acide red dans le tableau suivant

Tableau I.1: Caractéristiques physico-chimiques de Beibrich Scarlet

	Masse molaire, g/mol	Solubilité dans l'eau à 30 °C, g/L	Point de fusion, °C	Origine	Formule brute
BS	628.53	> 62	181-188	Synthétique	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ O ₇ S ₂ .4H ₂ O

I.3. Les argiles

I.3.1. Définition

L'argile, c'est quoi ? Le nom « Argile » vient du latin « Argilla », emprunt probable au grec « Argos », de même racine qu'argenteur « d'une blancheur éclatante ». « Argus » vient le verbe arguer, archaïquement « faire briller, éclairer », puis au figuré « démontrer » et « convaincre » [25].

Il désigne un matériau de couleur blanchâtre définit un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2 µm). Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique, utilisées depuis longtemps dans différents domaines de poterie et dans certaines industries pharmaceutiques et cosmétiques [26].

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le kaolin et les argiles gonflantes. Parmi la fraction argileuse du sol, on distingue deux familles d'argiles qui présentent des propriétés d'échange d'ions, propriétés déterminantes dans la rétention des composés polluants qui portent une charge électrique. Les argiles cationiques (les plus répandues dans la nature) et les argiles anioniques (plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser) [27,28].

I-3-2. Les argiles anioniques (Les Hydroxydes Doubles Lamellaires)

I-3-2-1. Définition

Les argiles anioniques, sont en majorité, des matériaux synthétiques appelés aussi hydroxydes doubles lamellaires mixtes (ou HDLs) de métaux bi et trivalents [4].

Elles sont des adsorbants efficaces dans élimination de Variétés Polluants anioniques, Elles présentent des propriétés d'échange anioniques, des propriétés magnétiques et électrochimiques et propriétés physico-chimiques très importantes à cause de nombreuses recherches qui font ces dernières années l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs multiples applications [29].

Les HDLs de formule générale $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2] [X_{x/q} \cdot nH_2O]$ ont une structure formée d'un empilement de feuillets analogues à la brucite. La charge positive induite par la présence simultanée de deux états d'oxydation bivalents (M^{2+}) comme Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc. et trivalents (M^{3+}) comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , etc. est contrebalancée par des anions situés dans la partie inter lamellaire [30].

Dans cette partie nous allons présenter la structure, les principales propriétés physicochimiques des (HDL) ainsi que les différentes méthodes de synthèse.

I-3-2-2. Structure

Les hydroxydes doubles lamellaires (argiles anioniques) sont des minéraux existent rarement à l'état naturel. Elles présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets [31].

De type brucite ($M^{II}, M^{III})(OH)_2$ formés d'octaèdres ($M^{II}, M^{III})(OH)_6$ à arêtes communes.

Les cations métalliques entourés de six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles forment des octaèdres $M(OH)_6$. Ces derniers s'assemblent par leurs arêtes de façon coplanaire et constituent alors un feuillet plan.

L'espace qui sépare les deux feuillets s'appelle espace inter-lamellaire ou inter-foliaire, il contient des anions.

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



M^{II} et M^{III} : représentent respectivement les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques [32,35].

X : représente l'anion compensateur intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire

q: la charge d'anion

m : le nombre de molécule d'eau avec $m=1-\frac{3}{x}$

x : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est définie comme $x=\frac{M^{II}}{M^{II}+M^{III}}$

La structure et l'unité octaédrique sont montrées sur les figures (I.4) et (I.5) respectivement.

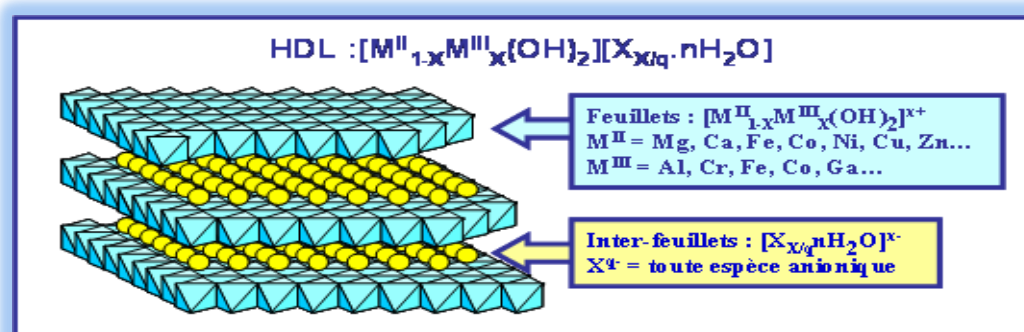


Figure I.4 : Représentation schématique des HDL [28].

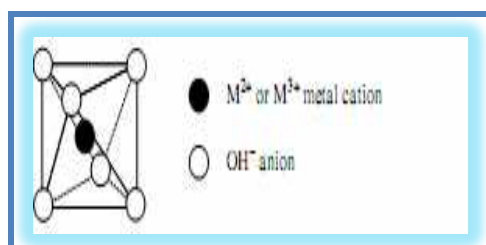


Figure I.5 : Représentation schématique de l'unité octaédrique [28].

I-3-2-3. La nature des feuillets (M^{II} et M^{III})

Tous les cations métalliques divalents et trivalents pouvant s'accommoder dans les sites octaédriques de la structure compacte des groupements hydroxyles du feuillet brucitique peuvent, en principe, former les feuillets des HDLs. Ce qui implique donc un rayon ionique limite de ces cations [33].

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés :

Métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , ...

Métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , ... [34].

Les travaux de la bibliographie permis d'obtenir que les principaux composés basé sur :

- la composition chimique des feuillets
- l'espace inter-feuillet
- ordre d'empilement des feuillets [35].

I-3-2-4. L'espace inter-feuillet :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter-feuillet. Ceci est principalement du au fait que les anions ne se structurent pas en un sous réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau et des anions, et parfois même des cations alcalins, généralement, l'espace inter-lamellaire est un milieu fortement désordonné démontrer avec les études structurales par diffraction des rayons X sur monocristal, la diffraction sur poudre, la RMN et l'EXAFS [4].

L'espace inter-feuillet est défini par la nature des anions qui le constituent [36].

I-3-2-5. Propriétés des HDLs :

Pour définir un HDL de façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles :

1. Capacité d'échange anionique (CEA) :

chaque HDL caractérise par sa «capacité d'échange anionique » (CEA) total, qui est liée à la structure bidimensionnelle des HDL et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation de charge, généralement, CEA définie comme étant le nombre total d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, les HDLs possèdent une grande capacité d'échange, elle est généralement entre 2 et 5 mmol/g , elle varie en fonction de la valeur de x et peut

atteindre jusqu'à 5 mmol/g d'argiles anioniques (valeur à peu près 4 fois supérieure à celle rencontrée pour les argiles cationiques) [31,32].

2. Porosité et Surface spécifique (S_{sp}) :

Les HDLs possèdent une porosité et surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDLs non calcinés, en littérature, varient entre 50-80 m²/g alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcinées [31,32].

I.3.2.6. Méthodes de synthèses des (HDL)

Les argiles anioniques peuvent être synthétisées par diverses techniques, et sont résumées sur la Fig. I.6 Les deux plus utilisées sont la Coprécipitation directe et l'échange anionique. Celle dite de reconstruction est moins courante.

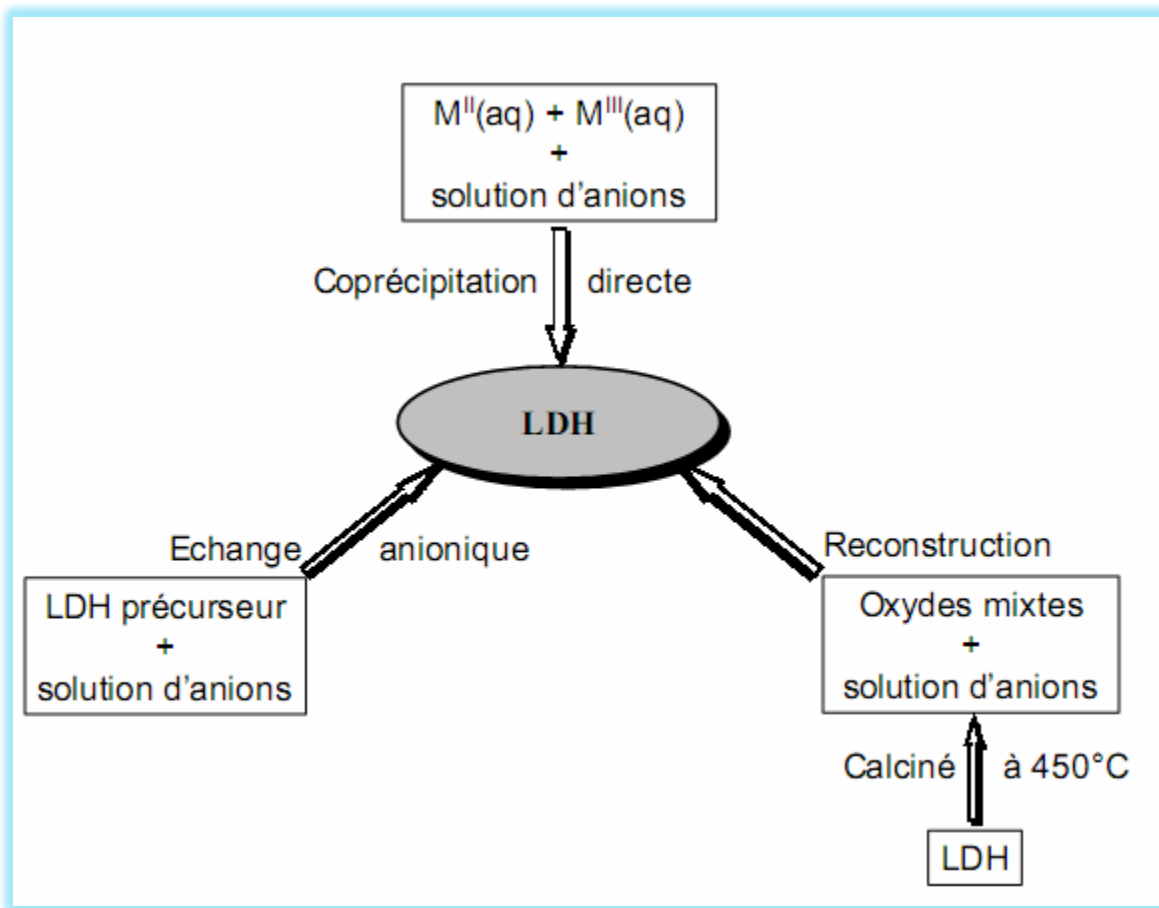


Figure I.6 : Schéma montrant les différentes méthodes de synthèse des HDLs. [4]

i. Coprécipitation directe (Précipitation a pH constant)

C'est la méthode la plus simple et la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels apportés en proportions adéquates [32].

Pour l'obtention des HDLs plus correctes en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante, et il est nécessaire de contrôler le pH et le rapport $\frac{M^{II}}{M^{III}}$ dans la solution initiale.

Une accumulation lente des réactifs est régulièrement favorable à une bonne organisation de la phase préparée.

La précipitation se réalise sous atmosphère exempte de CO₂, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés [4,37].

ii. Echange anionique

La méthode d'échange anionique est une méthode de synthèse de grande importance aussi autre que la méthode de Coprécipitation, car elle est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL, mais cette méthode est utile quand la méthode de Coprécipitation est inapplicable par exemple quand les métaux des deux cations di et trivalent ou les anions intercales sont instables. Principalement la structure ion-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées. Pour l'obtention de nouveaux matériaux, notamment hybrides, et pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés Expérimentalement, on disperse la phase HDL dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après 24 h d'agitation à température ambiante [4].

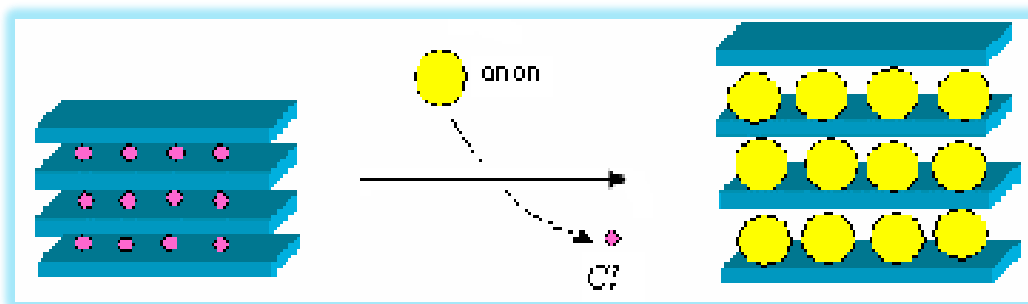


Figure I.7 : Principe de la méthode d'échange anionique [32].

iii. Reconstruction

On peut aussi produire les HDLs par la méthode de reconstruction/réhydratation mais cette méthode rarement utiliser.

Les HDLs ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors de (figure I.8)

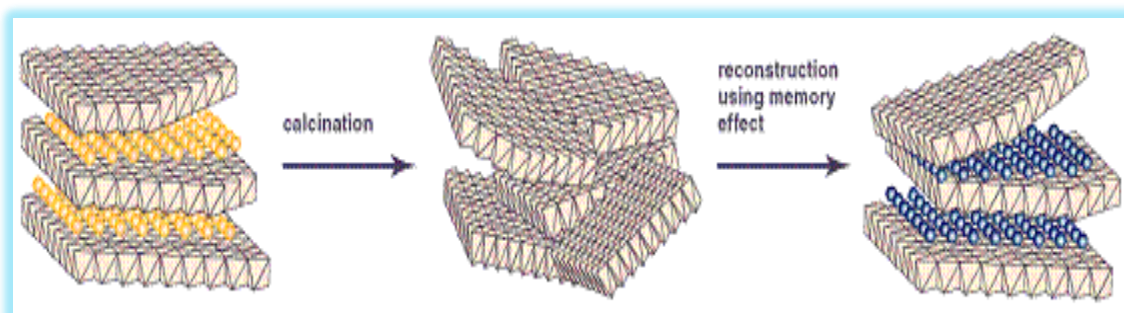


Figure I.8 : principe de la reconstruction (effet de mémoire) [4].

I-3-3-7. Applications des Hydroxydes doubles lamellaires

Depuis quelques années les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches et brevets, et suscitent un intérêt grandissant aussi bien dans l'industrie que dans le milieu médical. Les domaines d'application sont extrêmement variés et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur structure lamellaire, leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur propriétés magnétiques et électrochimiques [32].

- ✚ **Précurseurs de catalyseurs** (hydrogénation, polymérisation, formation de CH_4)
- ✚ **Echangeurs anionique et adsorbants** (traitement des eaux polluées).
- ✚ **Electrolytes, conducteurs protoniques**
- ✚ **Applications médicales et pharmaceutiques** (Maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac) (antiacide, antipeptine).
- ✚ **Applications industrielle** (tamis moléculaires, échangeurs d'ions)
- ✚ **autre Applications diverses** (Immobilisation des agents colorants, d'absorption des rayonnements, piliers : par analogie avec les argiles cationiques à piliers) [37].

I-4. L'adsorption

I-4-1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [38].

I-4-2. Les types d'adsorption

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

A. Adsorption physique : physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de vander Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [39].

B. Adsorption chimique: chimisorption

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules

adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [40,41]. Le tableau 1 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.2: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [39].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal mol ⁻¹	10 à 100 K cal mol ⁻¹
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appreciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Formation d'une monocouche
Désposition	Plus ou moins parfaite	Difficile

I.4.3. Mécanisme et cinétique d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

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

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

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

4- Adsorption proprement dite [41].

I.4.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH [42,43].

I-4-5. Equilibre d'adsorption

I.4.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{(Équation 1)}$$

Où

- V : volume de la solution (l).
- C_0 : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg.l^{-1}).
- C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg.l^{-1}).
- m : masse de l'adsorbant (g).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll en quatre types principaux (Figure 11) :

- 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'adsorbat sont orientées à plat.
- Les isothermes de type H (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

➤ 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 [43,44].

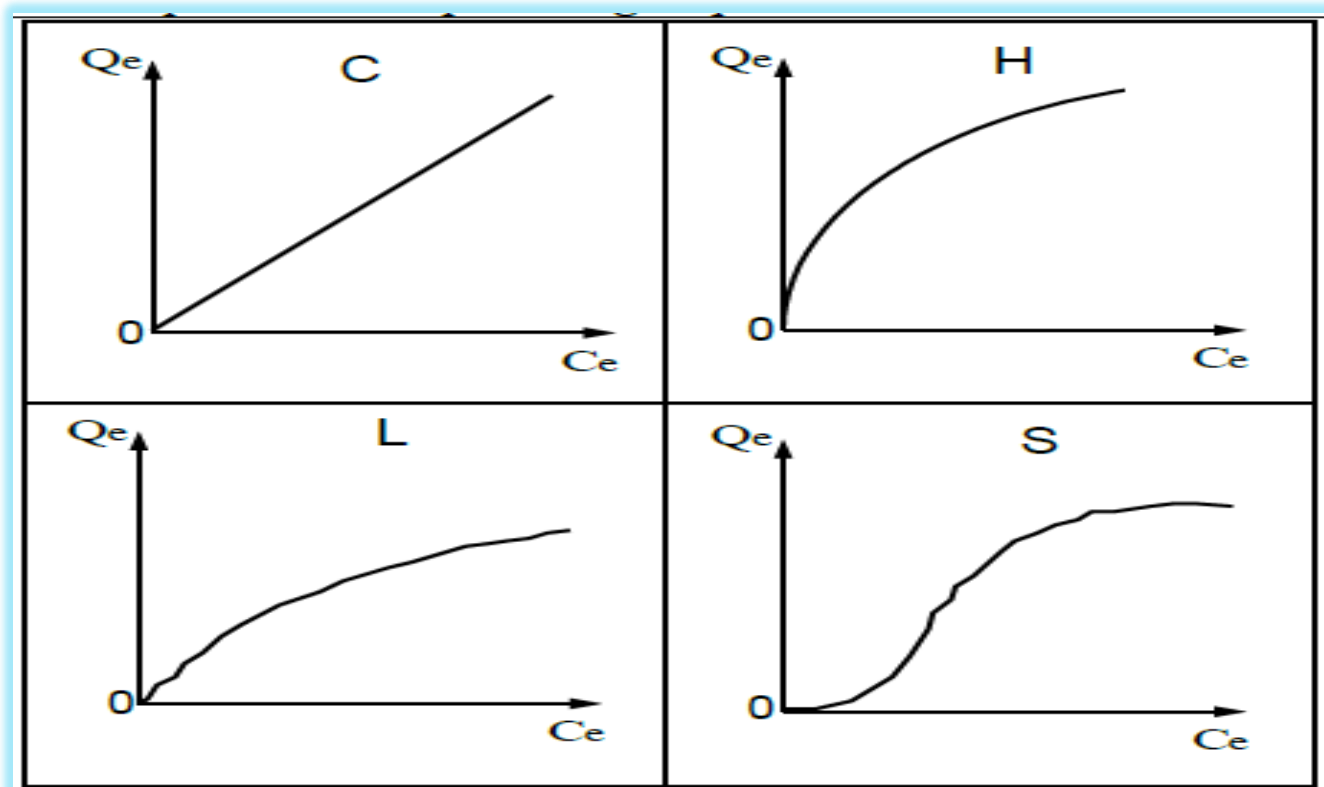


Figure I.10 : Typologie des isothermes

I-4-5-2. Les modèles d'adsorption

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

I. Le modèle de Langmuir

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

- ❖ La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- ❖ Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- ❖ L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules) [43] [44].

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (\text{Équation 2})$$

Où

- q_e : quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1}).
- X : masse de l'adsorbat adsorbés (mg).
- m : masse de l'adsorbant (g).
- q_m : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg.g^{-1}).
- b : constante de Langmuir (l/mg).
- C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L^{-1})

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (\text{Équation 3})$$

II. Le modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit:

$$Q_e = \frac{X}{m} = K_f C_B^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Équation 4})$$

K_f et n sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné. K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant [43] [44].

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit

$$\log(Q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log C_B$$

(Équation 5)

Conclusion et But du travail :

Dans cette partie, nous avons donné les définitions et quelques propriétés physico-chimiques des colorants azoïques, et nous avons présenté aussi les matériaux argileux qui sont fondamentalement divisés en deux groupes selon l'origine et la capacité d'échange.

Des travaux sur les HDLs ont trouvé beaucoup d'application dans le domaine des traitements des eaux de différentes origines, spécialement celle de l'industrie des détergents.

Notre but de travail s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux moins onéreux en vue de leurs applications dans le traitement des eaux usées chargées par des colorants azoïques tel que le BS qui est largement utilisé dans l'industries textile. Une étude cinétique et thermodynamique préciseront le mécanisme d'adsorption du BS sur les HDLs.

Chapitre II : partie expérimental

Ce chapitre a pour but de présenter la méthode de synthèse de trois types de HDLs à base de cation trivalent (Al^{3+}) et de cations bivalents (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}).et aussi nous allons décrire les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons, nous avons utilisé les techniques suivantes : la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), et on présente aussi les études de l'adsorption et leur résultats et modélisations.

A. synthèses et caractérisations des HDLS

A-1. Synthèse des HDLs

A-1-1. Ni-Al- CO_3 (2 métaux)

La synthèse de cette HDL a été réalisée par la Coprécipitation d'une solution de sels de Ni^{2+} et d' Al^{3+} et d'une solution basique contenant ($\text{Na}_2\text{OH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) selon la méthode décrite en littérature [1].

Pour la synthèse on a préparé deux solutions :

- La solution du sel : dans 500 ml d'eau distillée on met du $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.66M) et du $\text{Al}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33M)
- La solution basique : 500ml d'eau distillée contenant NaOH (2M,) et de Na_2CO_3 (1M)

A-1-2. Ni-Mg-Al- CO_3 (3 métaux)

La synthèse de cette HDL a été réalisée par la Coprécipitation d'une solution de sels de Ni^{2+} , Mg^{2+} et d' Al^{3+} et d'une solution basique contenant ($\text{Na}_2\text{OH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$).

Pour la synthèse on a préparé deux solutions :

- La solution du sel : dans 500 ml d'eau distillée on met du $\text{Mg}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33M) et $\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,33M) et du $\text{Al}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33M)
- La solution basique : 500ml d'eau distillée contenant NaOH (2M) et de Na_2CO_3 (1M)

A-1-3. Ni-Mg-Zn-Al-CO₃ (4 métaux)

De la même façon La synthèse de cette HDL a été réalisée par Coprécipitation d'une solution de sels de Ni²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ et d'Al³⁺ et d'une solution basique contenant (Na₂OH + Na₂CO₃).

Pour la synthèse on a préparé deux solutions :

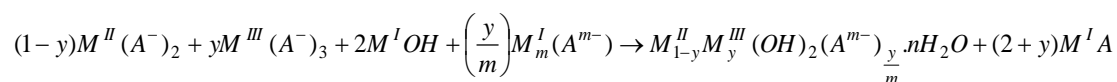
- La solution du sel : dans 500 ml d'eau distillée on met du Mg (Cl)₂ .6H₂O (0.22M) et Ni (Cl)₂ .6H₂O (0,22) et Zn (Cl)₂ .6H₂O (0,22) et du Al(Cl)₃ .6H₂ O (0.33M)
 - La solution basique : 500ml d'eau distillée contenant NaOH (2M), et de Na₂CO₃ (1M)
- Les rapports molaires égaux (M²⁺/M³⁺ = 2) des trois supports ont été fixés à 2.

L'addition simultanée des deux solutions obtenues se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures et 15mn à température ambiante.

Pour faciliter la cristallisation du précipité, les solutions ont été mises dans un bain marie à 65 °C sous agitation pendant 16 heures. Durant la synthèse, le pH a été maintenu constant à 10.

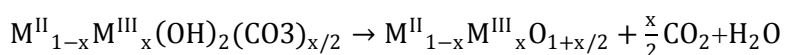
Ensuite le précipité obtenu a subi une opération de lavage dans le but d'éliminer les ions chlorures et le contenu en sodium, puis séché à 65°C pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène.

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par [3] :



A-1-4. Préparation de l'Hydrotalcite calciné (HTc)

La méthode de calcination ou le traitement thermique des HDL, qui a été réalisé à 500°C pendant 7h, conduit à leur déshydratation puis à leur déshydroxylation qui accompagnent l'effondrement de la structure lamellaire, qui provoque alors l'élimination de l'ion compensateur ainsi que les molécules d'eaux [2]. la réaction est comme suit :



A-2 Techniques de caractérisations des HDLs :

La caractérisation physicochimique des HDL est une étape décisive après la synthèse chimique. Les techniques utilisées sont la DRX et la spectroscopie IR.

Ce travail vise principalement à déterminer :

- Les propriétés structurales des argiles anioniques synthétisées Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃ et Ni-Mg-Zn-Al-CO₃.

Nous commencerons en premier lieu par la détermination des points isoélectriques des matériaux HDLs.

A-2-1 Détermination du point isoélectrique des HDLs

La connaissance du point isoélectrique et la capacité tampon des HDL est très importante dans la connaissance du mécanisme d'interaction des surfaces solides avec les solutions aqueuses et les solutés [3].

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de nos argiles anioniques, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives. Sa détermination repose sur les étapes suivantes [4]:

- préparation des solutions à différents pH initiaux allant de 2 à 12, leur pH a été ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.
- Mise en contact des masses (des différentes HDLs) de 20 mg avec 20ml des solutions sous agitation pendant 24h.

Les résultats obtenus du pHe (pH à l'équilibre) en fonction de pH_i (pH initiale) ou ΔpH= (pHe-pH_i) en fonction du pH_i sont représentés sur la figure (II-2).

Sur les courbes nous constatons trois domaines différents :

❖ Domaine des faibles valeurs de pH (2<pH_i<4) :

Dans ce domaine on observe une augmentation du pHe (pH à l'équilibre) lorsque le pH initial, augmente, cette augmentation est due probablement à la dissolution de l'HDL avec libération des ions OH⁻, due à la consommation des protons par les HDLs lors de la reconstruction de la structure en feuillets.

❖ Domaine intermédiaire de pH initial (4<pH_i<10)

Dans ce domaine on observe que le pHe demeure constant avec l'augmentation du pH initial, Ce résultat traduit l'équilibre entre les charges positives et les charges négatives et suggère que HDL a un pouvoir tampon, on déduit que le point isoélectrique se place dans ce domaine.

❖ Domaine des fortes valeurs de pH ($pH_i > 10$)

Dans ce domaine on observe que le $pH_e < pH_{initial}$; cette diminution de pH_e peut être expliquée par un excès des charges négatives qui sont dues probablement à la libération des protons. on peut schématiser ce comportement par le schéma suivant :



$\equiv SOH_2^+$: Échangeur anionique. (Support chargé positivement).

$\equiv SOH$: Neutre (Support neutre).

$\equiv SO^-$: Échangeur cationique (Support chargé négativement).

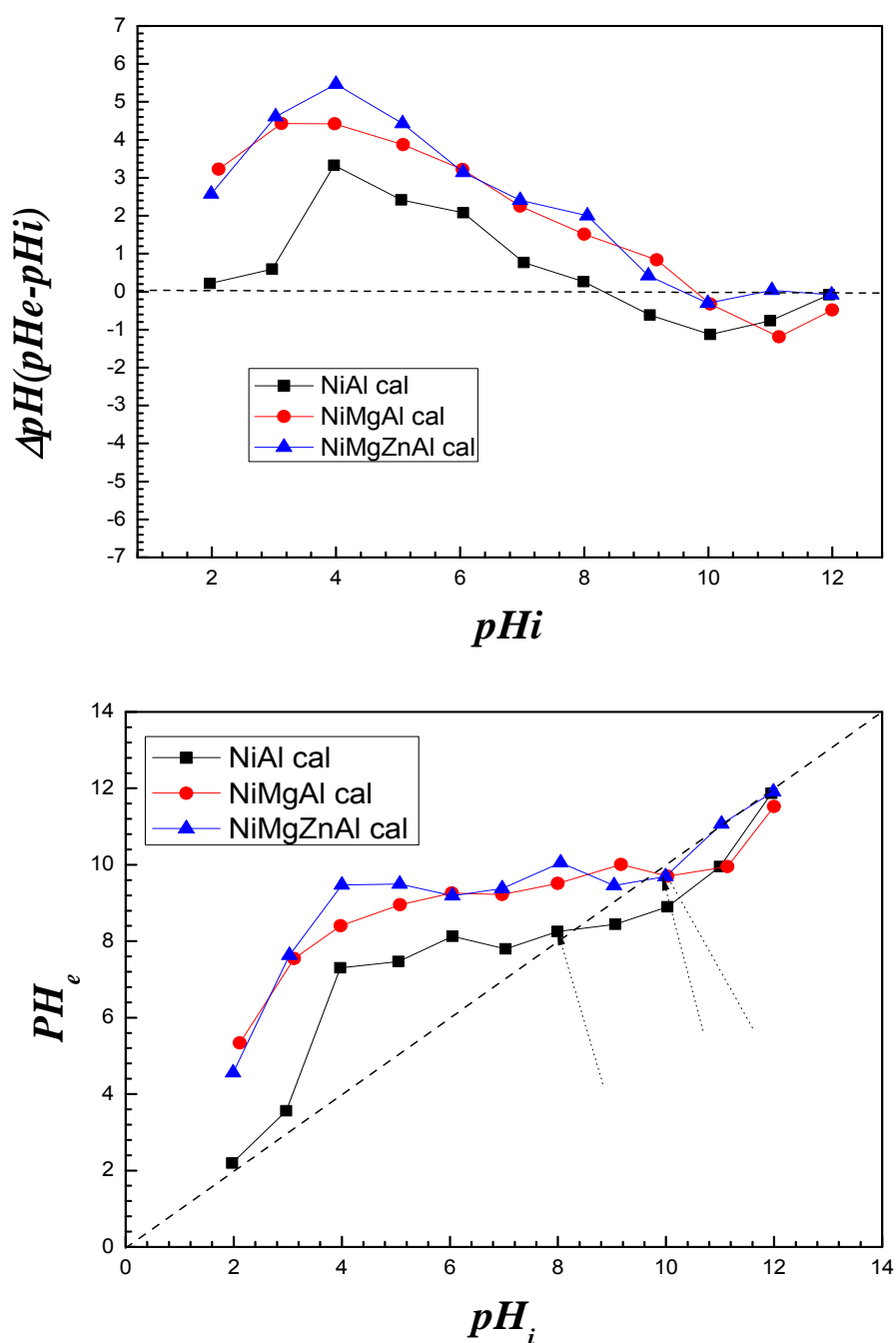


Figure A-1 : graphe montrant les points isoélectriques des HDLs calcinés

L'étude graphique de ses résultats montre la position des points isoélectriques des hydrotalcites cités dans le tableau ci-dessous (tableau II-1). Dans ce tableau nous avons donnée aussi quelques points isoélectriques mentionnés en littérature déterminés par différentes techniques.

Tableau A-1 : quelques points isoélectriques des différents HDLs déterminent par différentes techniques.

Les types des HDLs	PHpzc	Méthode	Références
Ni-Al cal	8 ,3		Ce travail
Ni-Mg-Al cal	9 ,8		Ce travail
Ni-Mg-Al-Zn cal	9,58		Ce travail
Ni-Fe cal	7,00		W.saadoune master 2014.
Mg-Fe cal	11,00		W.saadoune master 2014.
Cu-Fe cal	7,00		W.saadoune master 2014.
Mg-Fe non cal	8,9	Titration potentiométrique	Das et al (2002)
Zn-Al non cal	10,4-11,0	Titration potentiométrique	Jiao et Hou (2007)
Zn-Fe-Al non cal	9,3-10,0	Titration potentiométrique	Jiao et Hou (2007)

A-2-2 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} [5].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier certaines fonctions chimiques présentes à la surface d'un matériau ainsi que certaines phases présentes dans l'échantillon.

Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge, de 2,5 à 25 μm) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques. Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation. L'utilisation d'un IRTF

permet d'examiner de faibles quantités de matériaux argileux et d'avoir une résolution plus fine et un meilleur rapport signal sur bruit [6].

Sur les figures II.3, II.4 et II.5 nous avons donné les spectres IR des trois supports Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃ et Ni-Mg-Zn-Al-CO₃, avant et après calcination

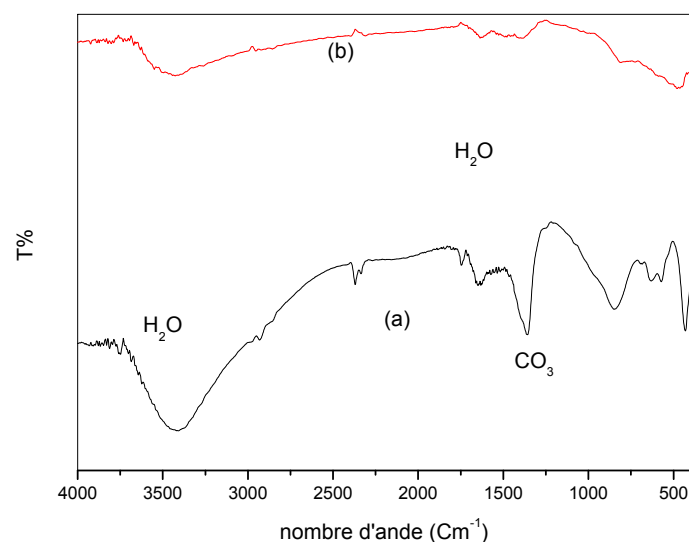


Figure A-2 : Spectre infrarouge de la phase Ni-Al-CO₃ (a) avant calcination, (b) après calcination.

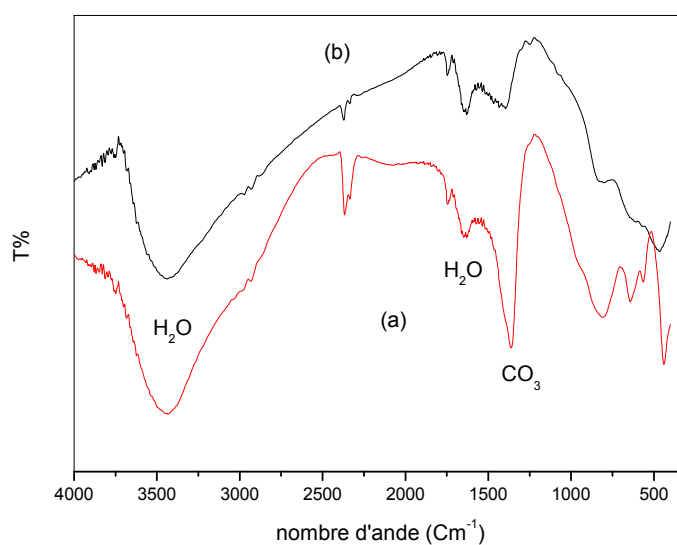


Figure A-3 : Spectre infrarouge de la phase Ni-Mg-Al-CO₃ (a) avant calcination, (b) après calcination.

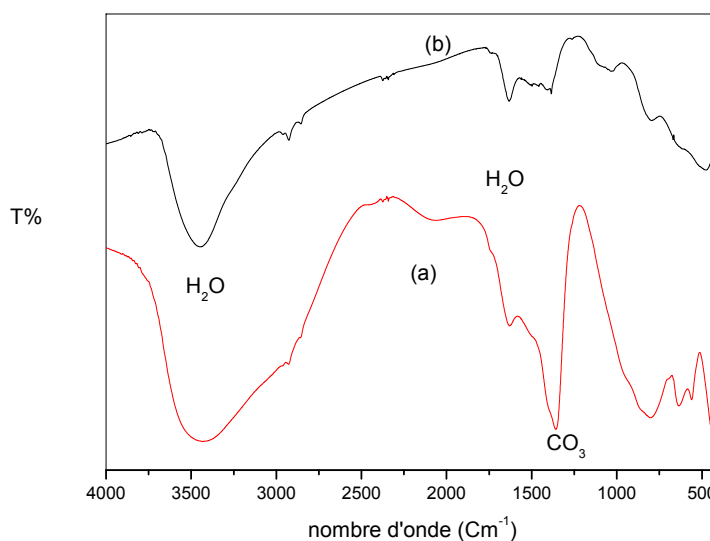


Figure A-4 : Spectre infrarouge de la phase Ni-Mg-Zn-Al-CO₃ (a) avant calcination, (b) après calcination

Groupements OH :

Les spectres (b) des trois argiles Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃, Ni-Mg-Zn-Al-CO₃ non calcinées montrent deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800 cm⁻¹ et entre 1600-1700 cm⁻¹.

- la bande qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm⁻¹, avec un pic intense, caractérisant les molécules d'eau dans l'espace inter-feuillet, cette bande est attribuée aux vibrations de valence d'OH.

Les spectres (a) des trois argiles Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃, Ni-Mg-Zn-Al-CO₃ calcinées montrent deux bandes d'absorption situées à ;

- les bandes 3417 et 1630 cm⁻¹, 3416 et 1745 cm⁻¹, 3440 et 1630 cm⁻¹ pour les trois phases Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃, Ni-Mg-Zn-Al-CO₃ respectivement caractérisant les vibrations de valence et de déformation des molécules d'eau dans l'espace inter-feuillet. Nous constatons une forte diminution de ces bandes à cause de la déshydratation et de la déhydroxylation après calcination.

Groupelements CO₃ :

On observe dans les spectres (b) des trois argiles Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃, Ni-Mg-Zn-Al-CO₃ non calcinées une bande entre 1000 et 1400 cm⁻¹ qui est absente dans les spectres (a) des trois argiles Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃, Ni-Mg-Zn-Al-CO₃ calcinées qui montre la perte des anions carbonates par la calcination.

Liaisons M-OH (M=Al, Mg, Ni, Zn) :

Les bandes entre 400 et 1000 cm⁻¹ expliquent l'existence de la liaison M-OH. Ces bandes sont influencées par la calcination. Après calcination, ils se forment des alliages mixtes des métaux.

II-2-3 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les phases cristallisées présentes dans les fractions argileuses.

La diffraction des rayons X consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde λ compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide. Dans les solides cristallins ou les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau homogène qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Avec :

λ : longueur d'onde du rayonnement utilise (nm)

d : distance (Å) entre deux plans adjacents, les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

θ : angle de diffraction (°)

Cette relation permet de déterminer les équidistances caractéristiques du réseau de l'objet périodique analysé.

Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la diffraction des rayons X et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Des raies de diffraction mal formées ou

très larges sont la marque d'une faible cristallinité (micro-cristallinité) ou même d'une structure amorphe. [6]

Nous avons représenté sur la *figure (II-4)* les diffractogrammes des échantillons Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃, Ni-Mg-Zn-Al-CO₃ avant et après calcination.

Les spectres DRX des phases non calcinées présentent des structures lamellaires bien ordonnées tandis que les spectres des phases calcinées montrent que la calcination modifie la structure cristalline des HDLs, par déshydratation et décarbonisation [1,4].

Nous avons consigné dans le tableau (II-2) les différents paramètres de diffractions des rayons X des échantillons Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃ et Ni-Mg-Zn-Al-CO₃. Dans ce tableau figure, l'angle de diffraction 2θ , les plans réticulaires (hkl) de Miler, les distances interlamellaires d_{hkl} calculées à partir la loi de Bragg ($\lambda = 2.d.\sin\theta$)

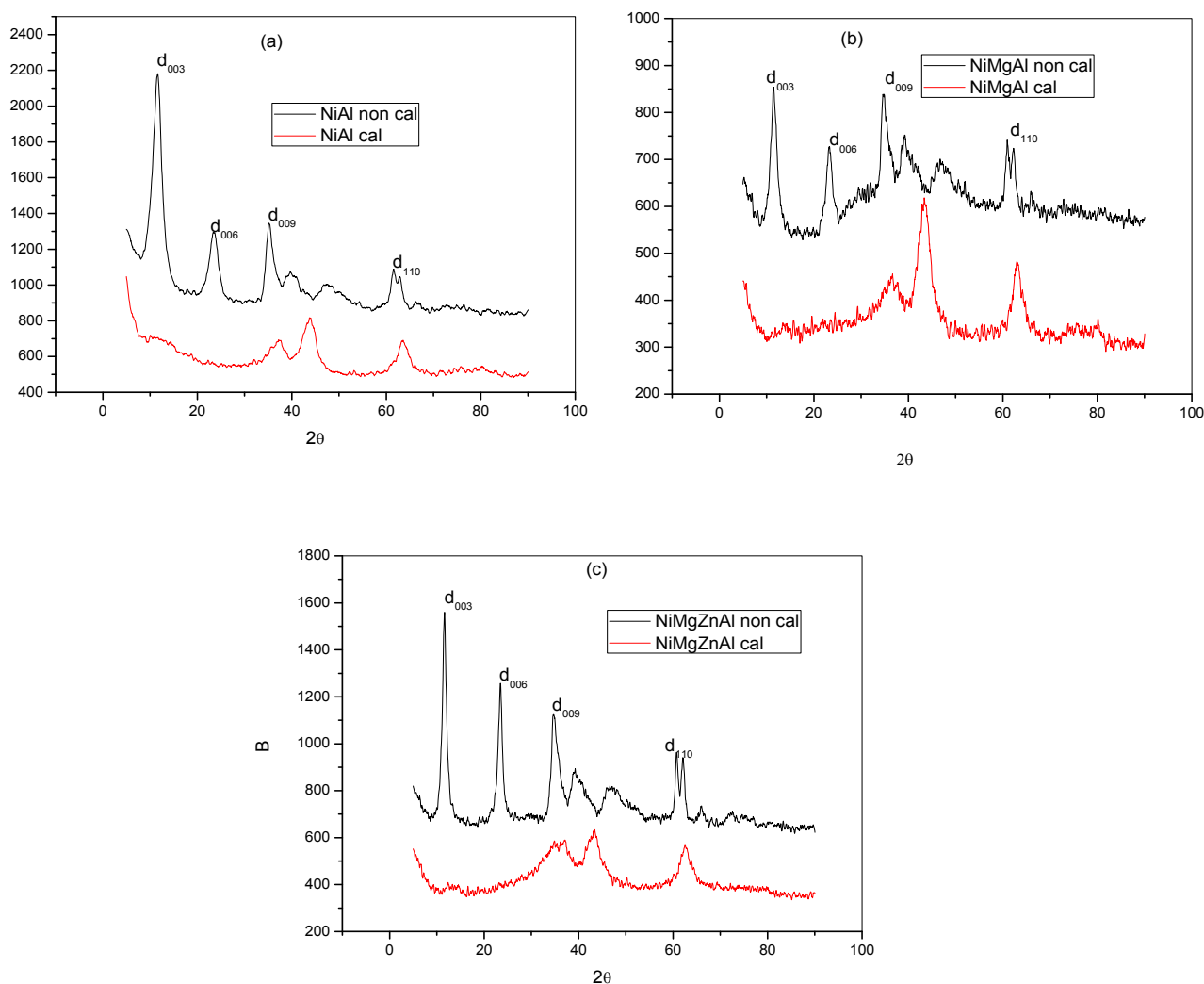


Figure .A-5 : diagrammes de diffraction des rayons X des HDLs : (a) Ni-Al, (b) Ni-Mg-Al et (c) Ni-Mg-Zn-Al

Ces paramètres sont regroupés dans le tableau (A-2)

Tableau A-2 : Paramètres de maille des phases Ni-Al, Ni-Mg-Al et Ni-Mg-Zn-Al calcinée et non calcinée.

HDLs	2 θ	Hkl	d _{hkl} (Å°) cal
Ni-Al non cal	11,65	003	7,59
	23,69	006	3,75
	35,094	009	2,556
	62,548	110	1,50
Ni-Al cal	43,48	200	2,081
	62,60	220	1,483
Ni-Mg-Al non Cal	11,443	003	7,734
	23,257	006	3,82
	34,65	009	2,711
	61,11	110	1,516
Ni-Mg-Al cal	43,25	200	2,09
	63,04	220	1,474
Ni-Mg-Zn-Al non cal	11,88	003	7,59
	23,48	006	3,82
	34,65	009	2,588
	60,46	110	1,521
Ni-Mg-Zn-Al cal	43,48	200	2,081
	62,60	220	1,483

D'après les résultats obtenus et les distances inter déterminées que les phases obtenues sont des phases HDLs.

Les distances inter-feuillets obtenues sont respectivement 7,59 ; 7,73 et 7,59 π° pour les trois phases Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃, Ni-Mg-Zn-Al-CO₃ respectivement.

Dans la partie suivante, nous présenterons les résultats de l'élimination de l'acide red 66, un colorant azoïque, sur les HDLs cités ci-dessus.

B : Etude de l'adsorption l'acide red 66 sur les *HDLs*

B-1. Protocole expérimentale

Dans cette étude, des expériences ont été effectuées pour étudier l'élimination de l'acide red par la technique de l'adsorption, on utilise les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) comme adsorbants.

Cette adsorption dépend de plusieurs facteurs comme :

- le pH de la solution.
- le temps de contact.
- la concentration initiale de la molécule adsorbée.
- La température
- La vitesse d'agitation
- La force ionique

Pour la réalisation de notre travail, on a étudié l'influence quelques facteurs sur l'adsorption de l'acide red 66 sur: Ni-Al cal et non cal, Ni-Mg-Al cal et non cal et Ni-Mg-Zn-Al cal et non cal dont les rapports molaires sont fixés à deux.

Acide red 66 (Biebrich Scarlet (BS))

L'acide red, est un colorant anionique synthétique de la famille azoïque, développé depuis quelques ans, structuralement contient quatre atomes d'azote sous forme de deux groupements azoïques (-N=N-). L'acide red étudié dans ce travail et fourni par Acro Organic sous forme solide (pureté > 99 %)

Quelques caractéristiques physico-chimiques de la molécule de Beibrich Scarlet dans le tableau suivant ;

Tableau B.1: Caractéristiques physico-chimiques de Beibrich Scarlet

	Masse molaire, g/mol	Solubilité dans l'eau à 30 °C, g/L	Point de fusion, °C	Origine	Formule brute
BS	628.53	> 62	181-188	Synthétique	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ O ₇ S ₂ .4H ₂ O

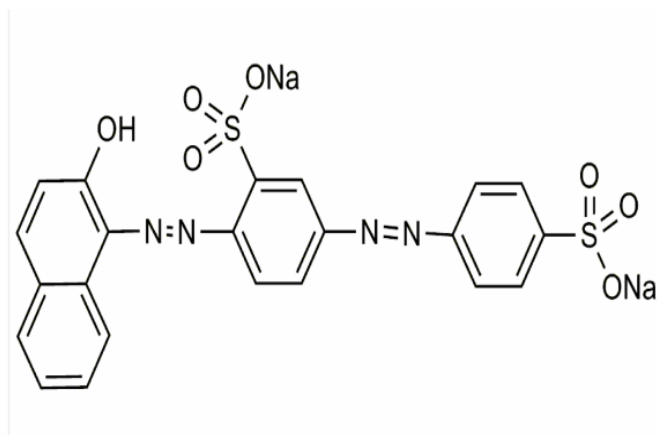


Figure B.1 : molécules de l'acide red 66

Avant d'entamer notre travail, nous avons donné en premier lieu sur le tableau (III-1) et sur la figure 1 la droite d'étalonnage donnant la densité optique en fonction de la concentration initiale.

B-2. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage obtenue à pH=6 déterminée par la mesure des densités optiques (DO) par spectrophotométrie UV-visible en fonction des différentes concentrations d'une solution mère de BS (10.20.40.60.80.100.150 mg/l) est présentée sur la figure (B-1),

L'équation de l'étalonnage obtenue est sous forme : $DO = 0.01842 C_o \text{ (mg/l)}$

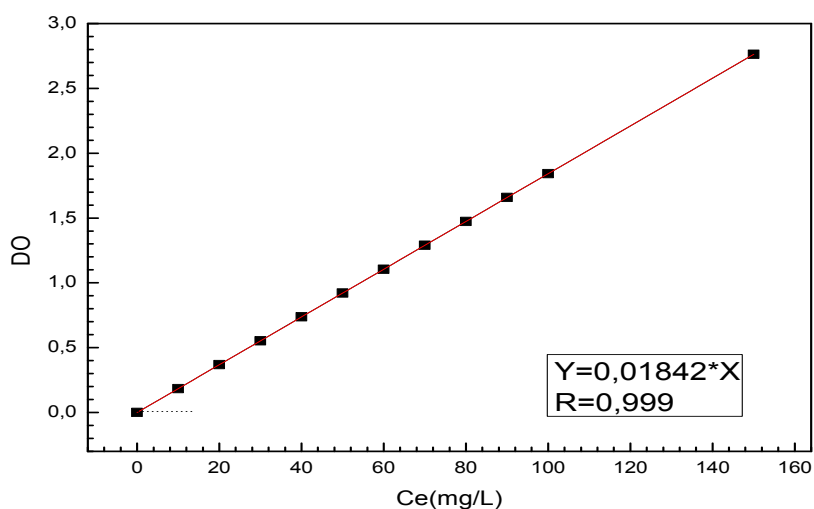


Figure B-2 : droit d'étalonnage, pH = 6.

B-3. Détermination de l'effet du pH sur l'adsorption du BS sur les HDLs :

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants anioniques sur les hydrotalcites, en effet il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition des espèces moléculaire et anionique du colorant [7].

Pour étudier l'effet du pH sur l'élimination de BS par adsorption sur nos matériaux, nous avons, dans un erlenmeyer de 50 ml, introduit dans une solution de 20 ml et de concentration 150 mg/L en BS, 20 mg d'HDLs calciné et nous avons fait varier le pH de 3 à 11, en maintenant l'agitation pendant 3 heures.

Les valeurs de pH ont été ajustées avec des solutions de 0,1M de HCl et de NaOH. Après agitation la suspension argileuse est séparée du solide par centrifugation et analysée par absorption au Spectroscopie UV-Visible.

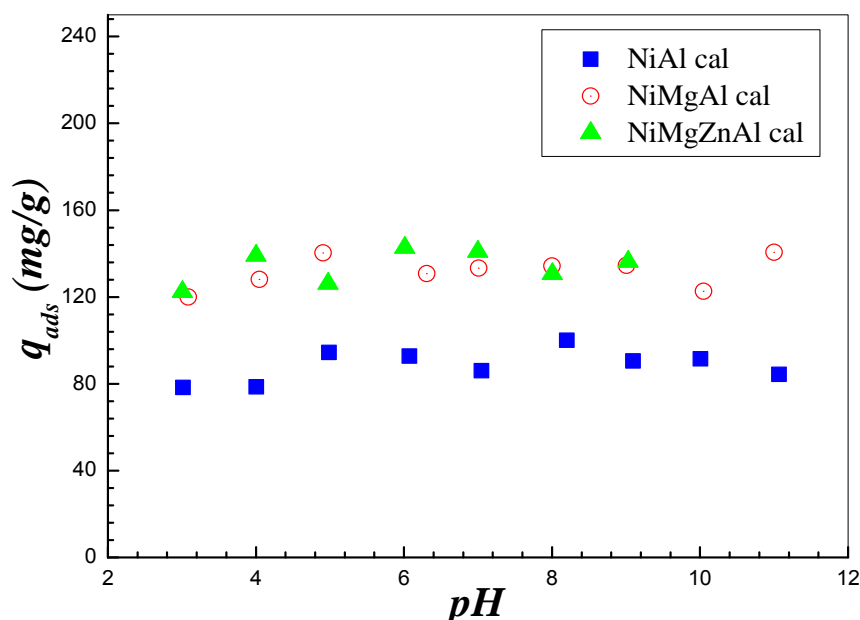


Figure B-3: L'effet de pH sur l'adsorption du BS sur les trois échantillons à $T = 25^{\circ}\text{C}$, $C_0 = 150\text{mg/L}$, $m = 20\text{ mg}$, $V = 20\text{ mL}$, $t = 3\text{h}$.

Comme prévu, le traitement des colorants par des HDLs calcinées en fonction du pH ne changent pas beaucoup leurs capacités d'adsorption. En effet, la concentration du BS adsorbée par les argiles anioniques (Ni-Al, Ni-Mg-Al et Ni-Mg-Al-Zn) calcinées varie aléatoirement de 84 à 100 mg/l, 124 à 140 mg/l 122 à 142 mg/l respectivement pour Ni-Al, Ni-Mg-Al et Ni-Mg-Al-Zn.

La quantité du BS adsorbée reste constante, on déduit qu'il n'y a pas un grand effet du pH sur l'adsorption du Biebrich Scarlet.

B-4. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BS sur les HDLs

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention

Cette étude a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes : le temps de contact fixé à 6 heures à une température de 25°C, Une masse de 20mg de l'adsorbant est mise dans un volume de 20ml de la solution du BS de concentration initiale de 50mg/L, 100mg/L, et 200mg/L.

Les échantillons ont été prélevés à intervalle de temps bien définis. Les solutions ont été ensuite centrifugées, puis la concentration en BS a été déterminée par spectrométrie d'adsorption UV Visible à une longueur d'onde $\lambda = 507\text{nm}$.

Les différents résultats obtenus tracés sous forme des courbes $q_{ads}=f(t)$ et/ou sous forme

$$q_{ads} = \frac{(c_i - c_t).V}{m}$$

C_i : La concentration initiale de BS dans la solution aqueuse (mg/l)

C_t : La concentration à l'instant t du BS dans la solution aqueuse (mg/l).

La comparaison entre les HDLs calcinées et les HDLs non calcinées pour la même concentration de 100mg/l est présentée sur la figure B-4

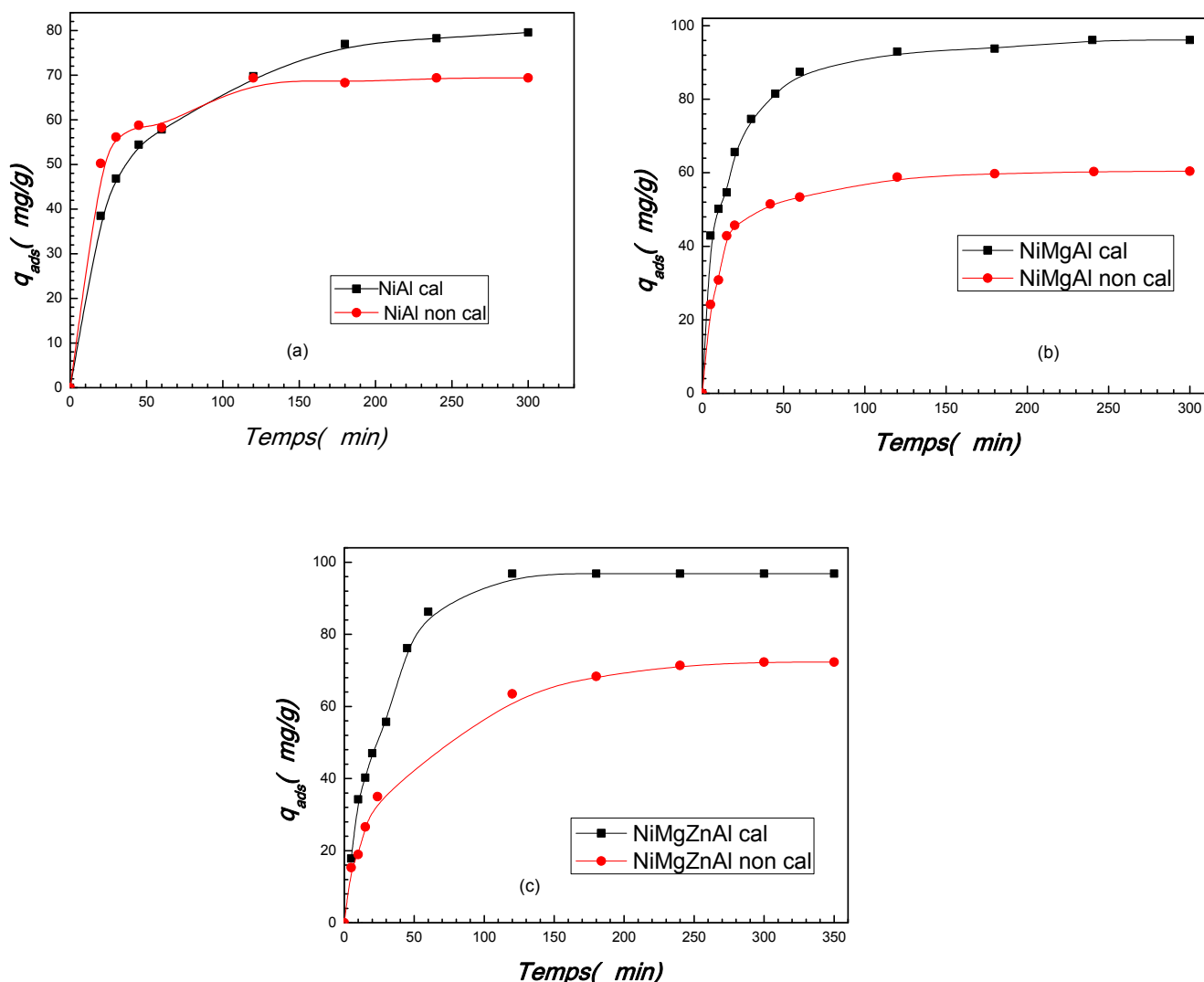


Figure. B-4 : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du BS sur l'HDLs non calcinées et calcinées; à $T=25^{\circ}\text{C}$, $m=20\text{ mg}$, $V=20\text{ml}$, $\text{pH}=6$.

D'après les trois figures, nous remarquons que les temps d'équilibres changent d'une structure à une autre. Nous observons aussi que la quantité adsorbée augmente lorsque le temps d'agitation augmente. Les temps d'équilibres pour les trois HDLs Ni-Al, Ni-Mg-Al et Ni-Mg-Zn-Al sont respectivement 180, 120 et 190 min.

Nous observons aussi que les phases calcinées adsorbent mieux que les phases non calcinées. On peut expliquer ceci par le fait que pour les phases calcinées, les surfaces spécifiques et les porosités augmentent car les anions initiaux de compensation et l'eau sont éliminés, ce qui laisse beaucoup de surface et de porosité et ceci augmente la capacité d'adsorption.

Sur la figure B. 5, nous avons représenté la cinétique d'adsorption de l'acide red 66 sur les 03 phases que nous avons synthétisées à savoir le Ni-Al, le Mg-Ni-Al et le Zn-Mg-Ni-Al. Les quantités adsorbées sont respectivement de 76mg/g, 94mg/g et 96mg/g à l'équilibre. Nous remarquons que l'addition d'un autre métal peut améliorer la capacité d'échange et d'adsorption. Il est connu que l'ajout d'un autre métal peut améliorer les propriétés catalytiques, redox et d'adsorption. Des HDLs ce paramètre d'ajoute d'un autre métal et très exploité en catalyse hétérogène ou les réactions catalytiques se font à haute température, comme les réactions de reformage du méthane.

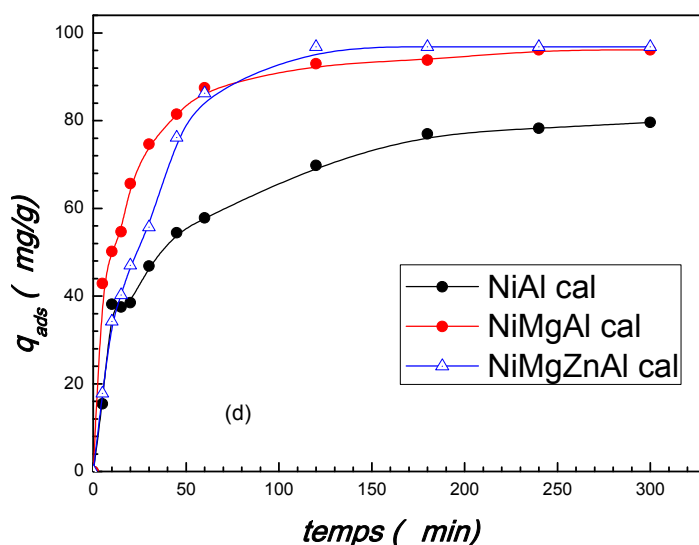


Figure B-5 : Adsorption de l'acide red 66 sur les trois supports Ni-Al cal, Ni-Mg-Al cal et Ni-Mg-Zn-Al cal

B-5. L'effet de la concentration sur l'adsorption de l'acide red 66 sur les HDLs

Dans les trois figures suivantes, nous avons étudié l'influence de la concentration sur l'adsorption de l'acide red 66 sur les trois structures, les trois concentrations étudiées sont 50, 100 et 200 mg/L.

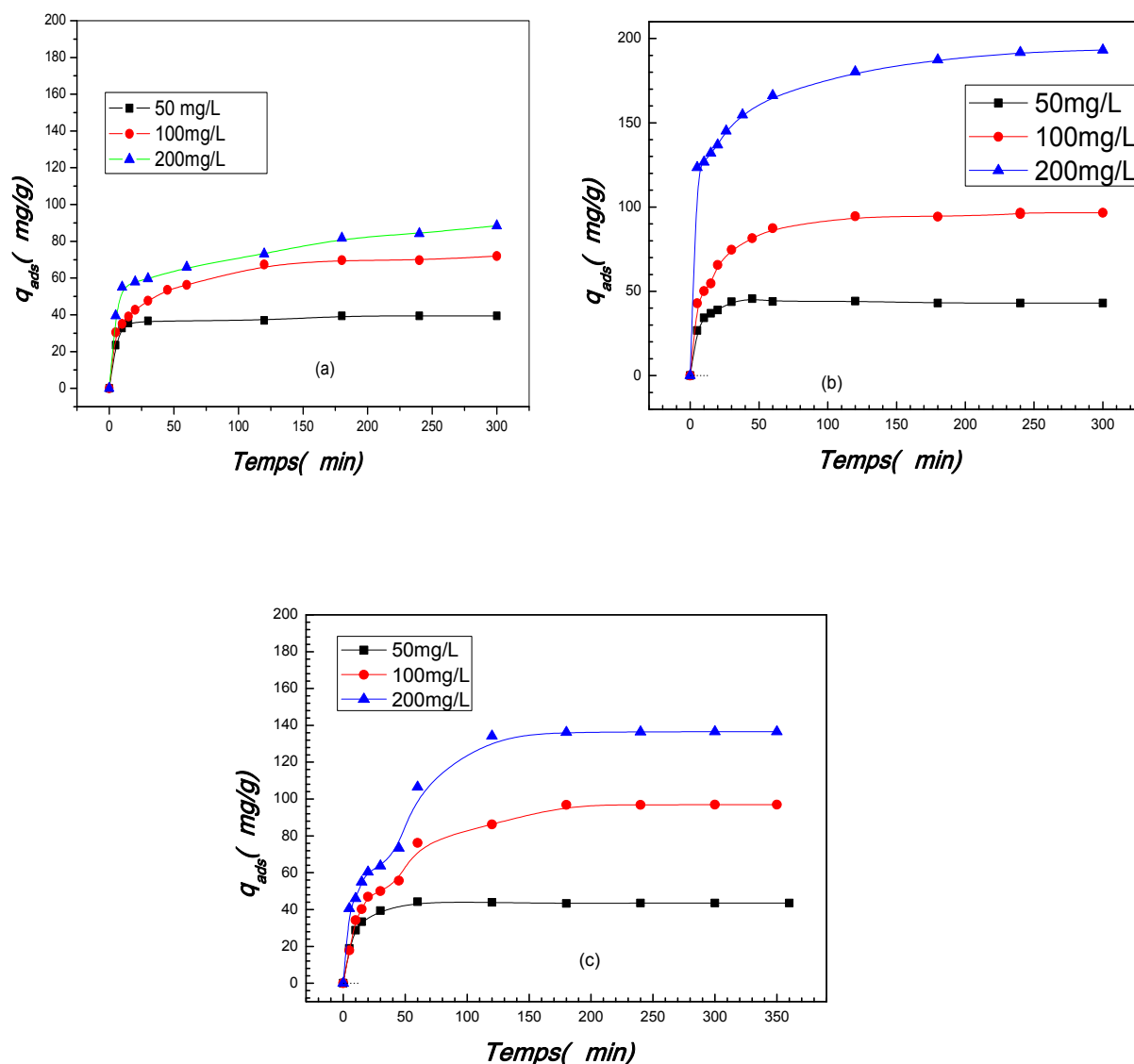


Figure B-6: Influence du temps d'agitation sur l'adsorption de l'acide red 66 sur les HDLs (a) Ni-Al cal, (b) Ni-Mg-Al cal et (c) Ni-Mg-Zn-Al cal, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $m = 20 \text{ mg}$, $V = 20 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6$

Cette figure nous montre que dans les trois argiles (Ni-Al, Ni-Mg-Al et Ni-Mg-Zn-Al) calcinées la quantité du BS adsorbée dans le cas de 200 mg/L est 2 fois plus grande que celle adsorbée dans le cas de 100 mg/L et la quantité du BS adsorbé dans le cas de 100 mg/L est 2 fois plus grande que celle adsorbée dans le cas de 50 mg/L. On peut expliquer ceci par l'augmentation des concentrations initiales. Pour la même concentration de 200mg/L, nous voyons que le support à trois métaux Ni-Mg-Al calcinée adsorbe mieux que les autres HDLs à deux et quatre métaux.

III-6. Les modèles de cinétique

L'élimination du l'acide red 66 par adsorption sur les HDLs est déterminée à partir des équations du pseudo-premier ordre (équation de Lagergren) et du pseudo- second ordre.

III-6-1. Equation du pseudo-premier ordre (équation de Lagergren)

L'équation du pseudo-premier ordre (équation de Lagergren) est donnée par l'expression (1)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

K_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre (min^{-1}).

q_e : quantité de l'acide red 66 adsorbée à l'équilibre (mg/g);

q_t : quantité de l'acide red 66 adsorbée à l'instant t (mg/g);

t : temps de contact (min).

Après intégration, la linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Le tracé de $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, donne une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine $\ln.q_e$ [9]

B-6-2. Equation du pseudo-second-ordre

L'équation du pseudo- second ordre est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre (g/mg/min);

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g);

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g); t : temps de contact (min).

Après intégration, la linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Le tracé de $(\frac{t}{q_t} = f(t))$ donne une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 * q_e^2}$ [10].

B-6-3. Le modèle d'Elovich :

Ce modèle est basé sur un développement cinétique faisant l'hypothèse que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches. Quand il est utilisé, il est représenté par l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (5)$$

L'équation d'Elovich sera simplifiée en supposant : $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$

Donc l'équation devient : $q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t)$ (6)

où α : la vitesse initiale (mg/g.min) ; β : la constante de désorption (mg/g).

graphiquement ce modèle est représenté sous forme : $q_t = f(\ln t)$ dont β est la pente et $\beta \ln(\alpha \cdot \beta)$ est l'intersection.

Sur les figures suivantes nous avons représenté les fits non linéaires des deux modèles cité ci-dessus en utilisant le logiciel origine-8.

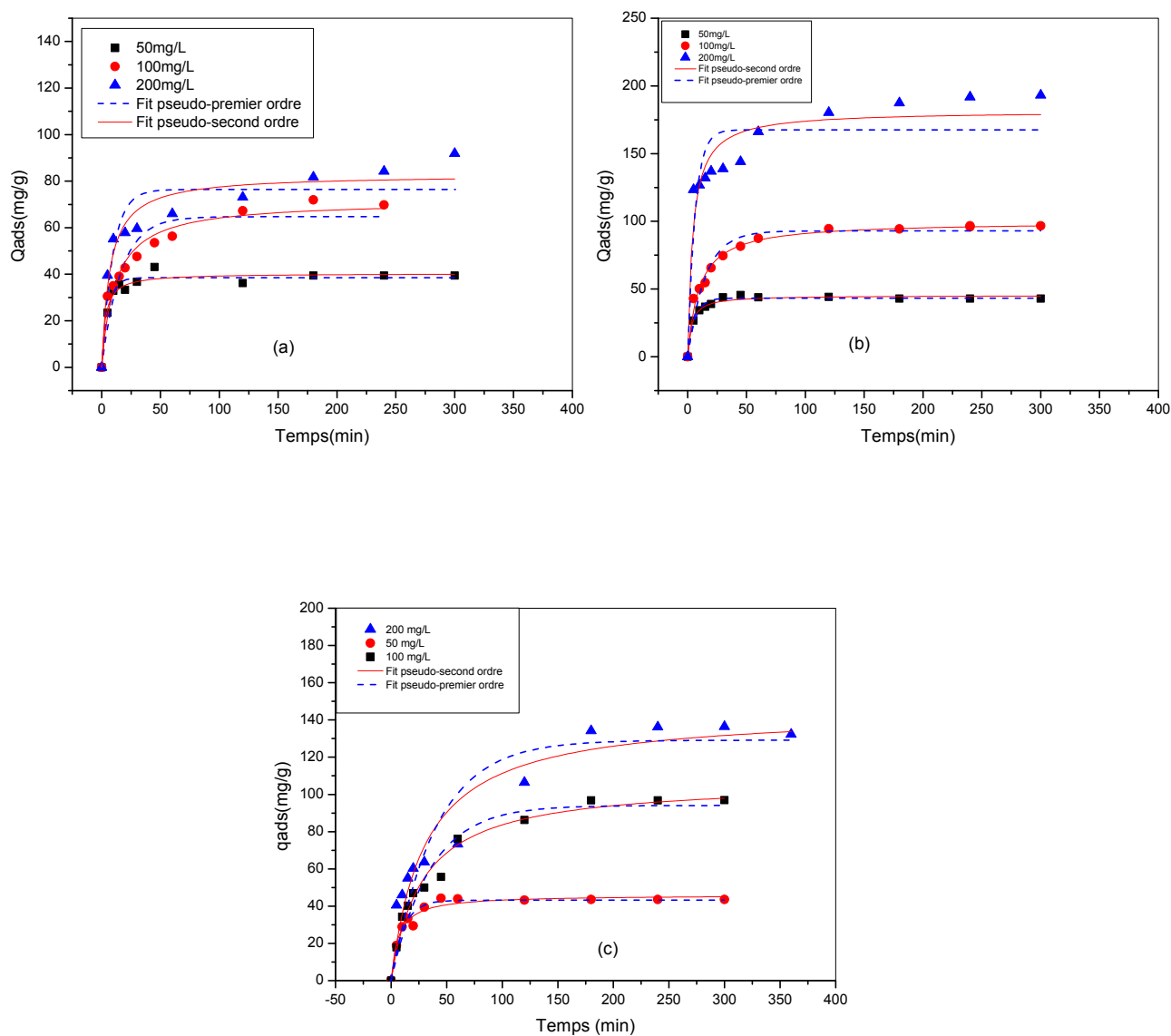


Figure B-7: représentation graphique des différents modèles non linéaires de cinétique (pseudo-premier ordre et pseudo second ordre) de l'adsorption du BS sur les phases des HDLs : (a) Ni-Al cal; (b) Ni-Mg-Al cal; (c) Ni-Mg-Zn-Al cal.

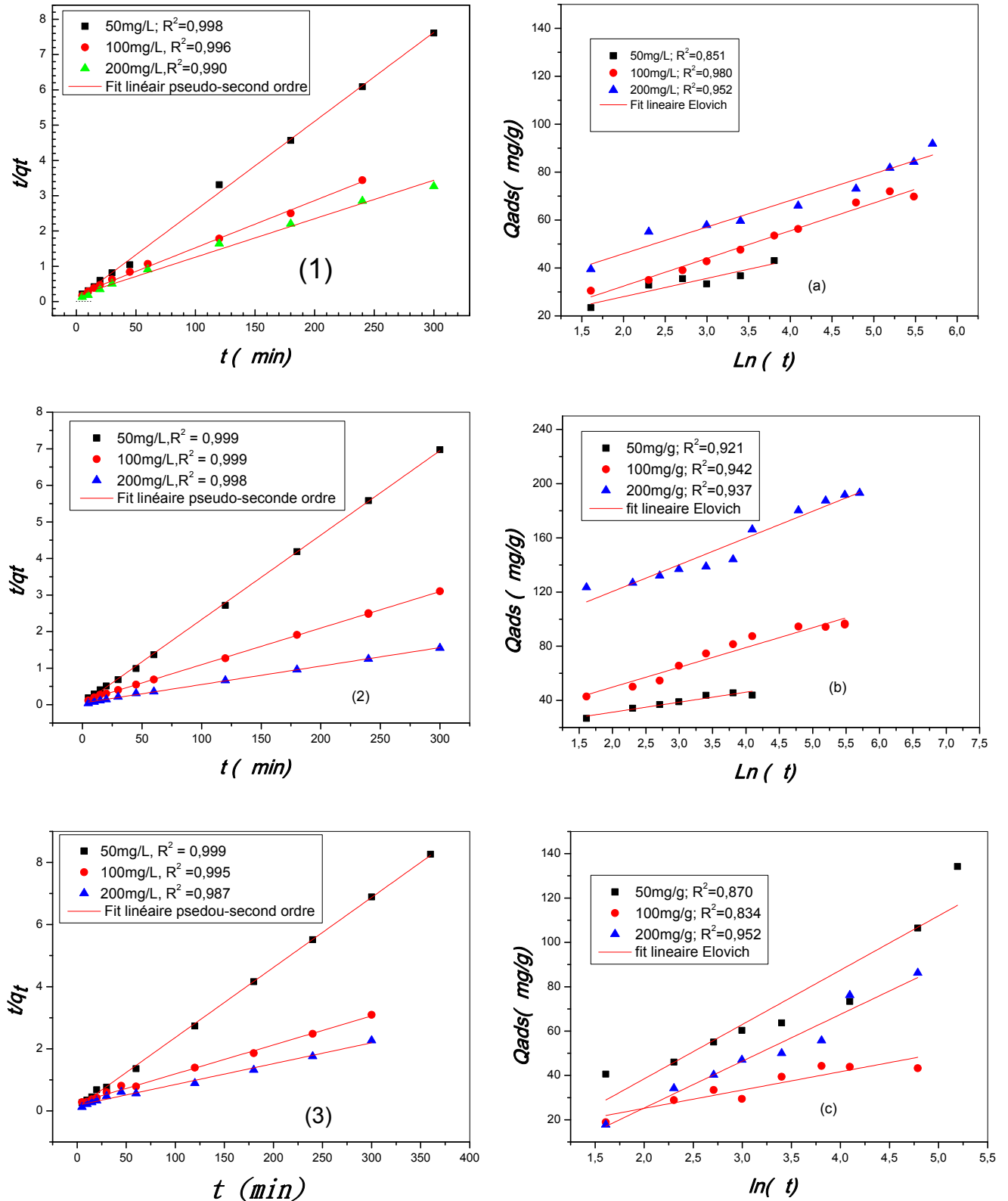


Figure B-8 : Fits linéaires pseudo second ordre et d'Elovich de BS sur ; (a) Ni-Al cal; (b) Ni-Mg-Al cal;(c) Ni-Mg-Zn-Al cal ; et: (1) Ni-Al cal; (2) Ni-Mg-Al cal;(3) Ni-Mg-Zn-Al cal

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre (linéaire et non linéaire) et le modèle d'Elovich. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur ces HDLs pour le pseudo premier, et second ordre (linéaire et non linéaire) sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses pour les trois modèles à partir des courbes obtenues.

D'après les résultats obtenus indiqués dans le Tableau B-2, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant du acide red 66 par l'HDLs puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ($R^2 = 0,999$). De même, et d'après les valeurs de q_e citées dans le Tableau B-2, nous remarquons que ces valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proches de celle déterminées expérimentalement. Ceci justifie que la cinétique d'adsorption du colorant par l'HDLs peut être modélisée par le modèle du pseudo second ordre.

Nous observons dans le tableau que lorsque la concentration augmente, les constantes de vitesses diminuent.

L'étude de Errais et *al.*, en 2011, montre que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant rouge RR 120 par l'argile naturel « fouchana » avec coefficient de corrélation plus élevé ($R^2 = 0,99$). [11]

Tableau B-2 : les paramètres cinétiques des modèles utilisées

NiMgZnAl cal			NiMgAl cal			NiAl cal			HDLs									
200	100	50	200	100	50	200	100	50	Ci (mg/l)									
137,37	96,5	43,54	192,75	96,51	42,00	88,29	71,82	38,86	qe max (mg/g)									
Le model pseudo-premier ordre	Fit linéaire	qe (mg/g)	K ₁ (l. mn ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	K ₁ (l. min ⁻¹)	R ²	Qe(m g/g)	K ₂ (l. min ⁻¹) *10 ³	R ²	Vi (mg/g. min ⁻¹)	qe (mg/g)	K ₂ (lmin ⁻¹)	Vi (mg/g. min ⁻¹)	R ²	A	B	R ²
		20,26	0,05	0,894	38,5	0,17	0,961	39	9,94	0,998	15,62	40,3	0,008	13,84	0,960	0,02	24,5	0,960
		150,9	0,06	0,884	64,7	0,06	0,887	74	0,96	0,996	5,73	71,5	0,001	6,14	0,959	0,34	8,25	0,959
	159,8	0,34	0,515	76,3	0,10	0,856	91	0,71	0,990	5,99	82,7	0,001	11,64	0,856	0,02	21,1	0,856	
	13,82	0,06	0,919	43,2	0,16	0,982	43	2,65	0,999	4,96	45,2	0,007	14,34	0,982	1024	7,40	0,982	
	47,72	0,01	0,903	92,9	0,06	0,95	100	1,04	0,999	10,4	99,7	0,001	9,949	0,986	0,27	14,6	0,986	
	94,07	0,01	0,953	167	0,16	0,813	198	0,53	0,998	20,89	181,4	0,001	39,51	0,916	3,04	19,7	0,916	
	30,20	0,04	0,905	43,1	0,09	0,961	44	4,67	0,999	9,18	46,01	0,003	6,988	0,966	0,69	7,64	0,966	
	112,0	0,03	0,917	94,0	0,02	0,957	101	0,33	0,995	3,88	107,1	3,32		0,979	0,19	11,5	0,979	
	115,4	0,02	0,855	129	0,88	0,884	148	0,25	0,987	5,64	144	2,283		0,932	0,76	11,1	0,932	
Le model pseudo-second ordre										Le model								
										d'Elovich								
										Fit linéaire								

Ces résultats corroborent plusieurs études (Li et *al.*, 2009, Yue et *al.*, 2009, Yener et *al.*, 2006, Wang et Li, 2005), qui ont trouvé que les cinétiques d'adsorption des colorants sur les supports argileux obéissent au pseudo-seconde ordre.[11]

B-7. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption peut aidée pour décrire un processus d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe présentant la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution. A partir des résultats d'essais en laboratoire successifs effectués à une température constante on peut obtenir une courbe représentative de ce type d'adsorption. Pour le faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau distillé traité, et après un temps de contact donné, on mesure la quantité d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (7)$$

C_0 : concentration initiale d'impureté (mg/L)

C_{eq} : concentration finale d'impureté (mg/L)

V : volume de la solution(L)

q : masse d'impureté adsorbée (mg)

Un nombre conséquent d'auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique, que l'on nomme isotherme.

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité de substance: elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliquer pour toutes les formules d'isothermes.les deux isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich [12]

Les résultats d'isotherme obtenus sont présentés graphiquement sur la figure III- 9 suivante

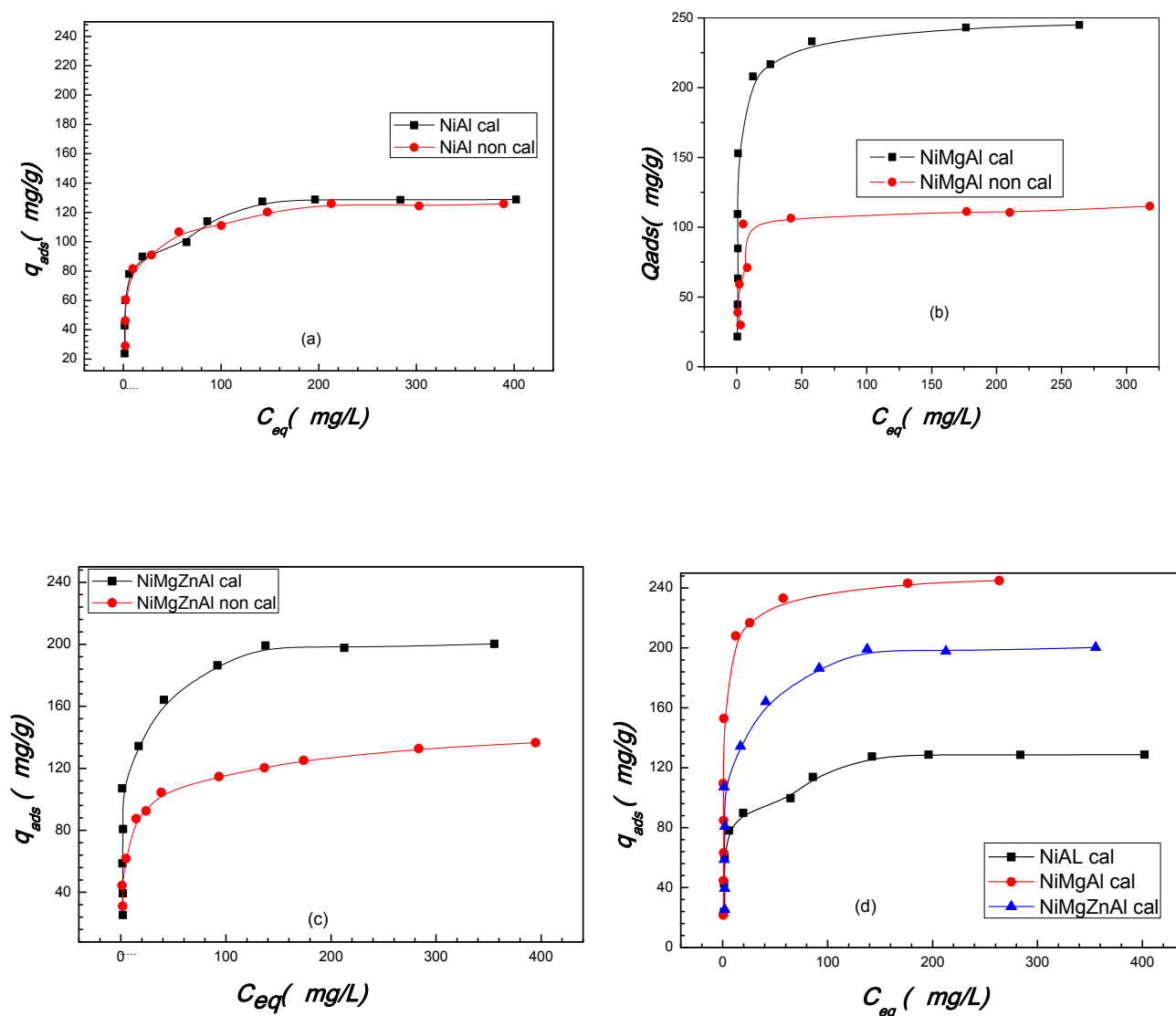


Figure B-9 : L'isotherme du l'acide red 66 sur les phases des HDL
(a) Ni-Al, (b) Ni-Mg-Al, (c) Ni-Mg-Zn-Al ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $m=20\text{ mg}$; $V=20\text{ ml}$; $\text{pH}=6$).

Les isothermes sont de type L de la classification de Gilles. Ces isothermes décrivent une attraction forte entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration initiale augmente jusqu'à saturation des sites d'adsorption.

Si nous comparons les deux isothermes à savoir les hydroxydes doubles lamellaires calcinées et les hydroxydes doubles lamellaires non calcinée, nous remarquons que, la quantité adsorbée par les trois hydroxydes doubles lamellaires calcinés est beaucoup plus

importante que la quantité adsorbée par les trois hydroxydes doubles lamellaires non calcinées.

On peut interpréter ceci par l'augmentation de la surface spécifique et la disponibilité des sites d'adsorption après calcination, et l'élimination des ions CO_3^{2-} et les molécules d'eau.

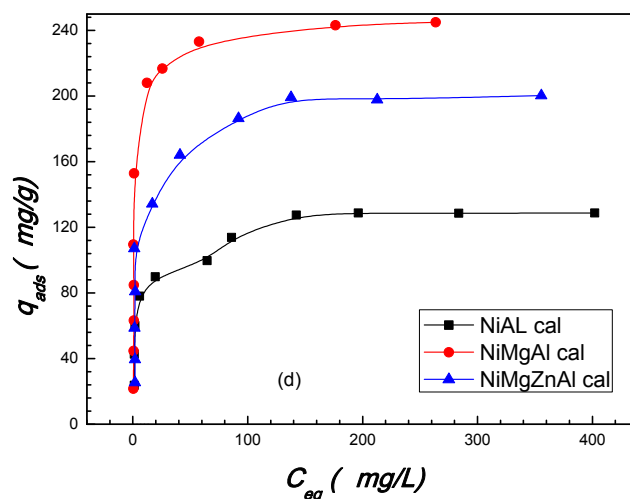


Figure B-10 : l'isotherme du trois supports calcinées

Nous observons d'après la figure B-10 que la quantité adsorbée pour Ni-Al est plus faible que pour les autres structures à 03 et 04 métaux. Il est connu que les propriétés catalytiques, redox et d'adsorption sont améliorées lorsque on modifie la nature des métaux qui provoquent une augmentation de la capacité d'échange et d'adsorption.

Expérimentalement, nous obtenons les quantités adsorbées suivantes : 127,9mg/g, 244,5 mg/g et 199,9mg/g pour les 03 phases Ni-Al, Ni-Mg-Al, Ni-Mg-Zn-Al respectivement.

III-8.les modèles de l'isotherme

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

III-8-1. Le modèle de Langmuir

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes :

- ❖ La molécule est adsorbée sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).

- ❖ Chaque site ne peut fixer qu'une molécule.
- ❖ L'énergie d'adsorption est identique pour chaque site et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre les molécules) [13] [14].

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m b C_e}{(1+b C_e)} \quad (8)$$

Où

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

X : masse de l'adsorbat adsorbée (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

q_m : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg/g).

b : constante de Langmuir (l/mg).

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L) [13] [14].

La linéarisation de cette équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \quad (9)$$

B-8-2. Le modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution diluée. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit:

$$Q_e = \frac{X}{m} = K_f C_B^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

K_f et n sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné. K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant [13,14].

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit

$$\log(Q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log C_B \quad (11)$$

B-8-3. Model de Sips:

Le model de l'isotherme de Sips c'est un model conclue par l'injection de modèle de Freundlich dans le modèle de Langmuir.

L'équation non linéaire de l'isotherme de Sips s'écrit comme suit [15]:

$$q_e = \frac{q_{max}(K_S C_e)^m}{1 + (K_S C_e)^m} \quad (12)$$

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

q_{max} : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg/g).

K_S et **m** : sont des constantes de Sips.

C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

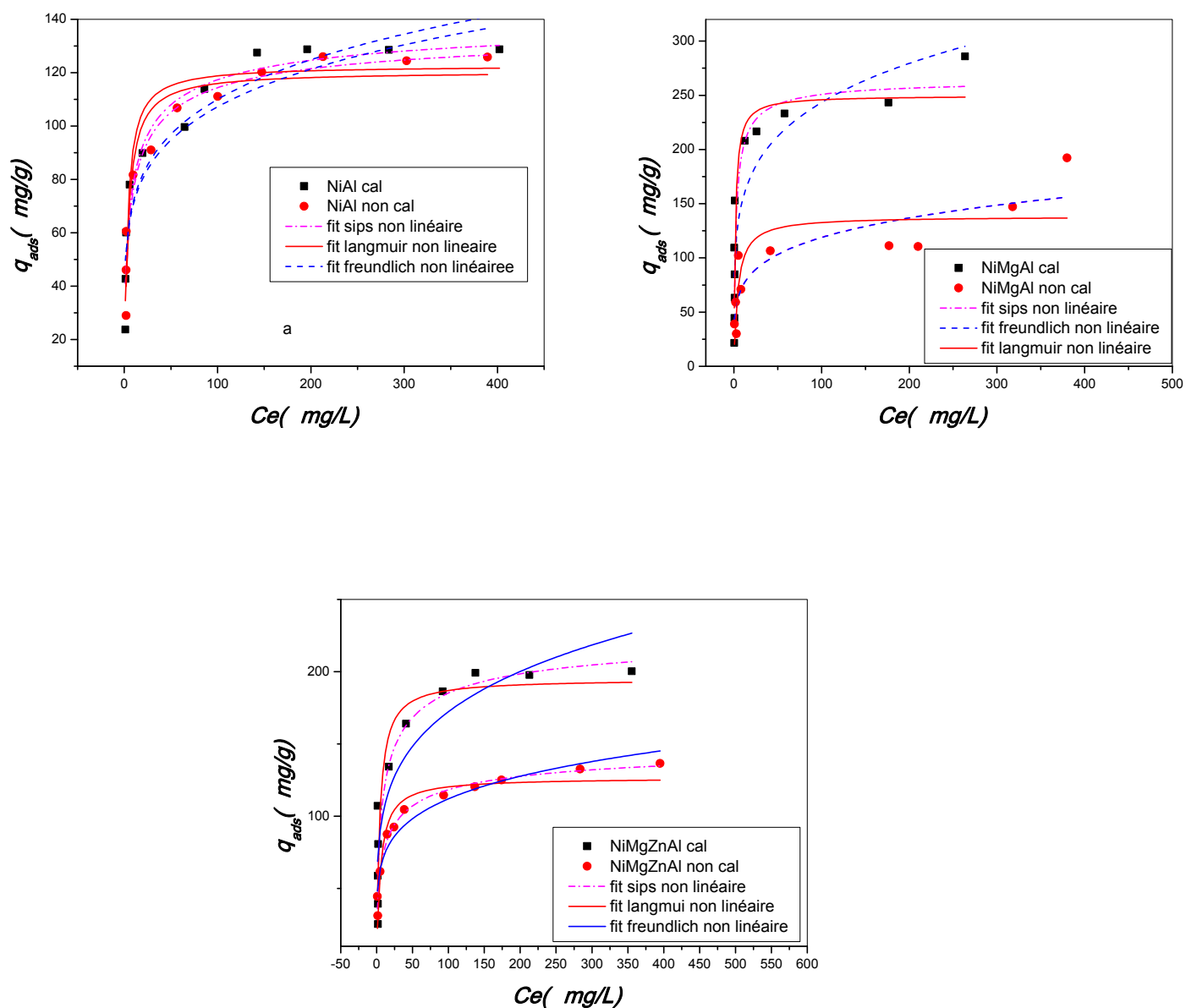


Figure B-11 : représentation graphique des différents modèles non linéaire de l'isotherme d'adsorption du l'acide red sur les phases des HDLs : **(a)** Ni-Al ; **(b)** Ni-Mg-Al; **(c)** Ni-Mg-Zn-Al.

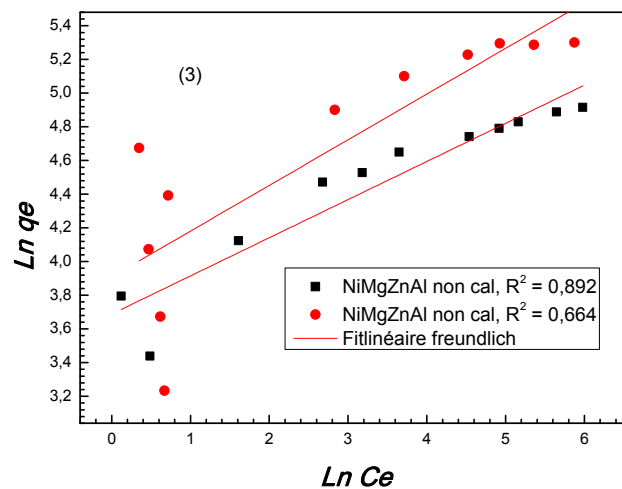
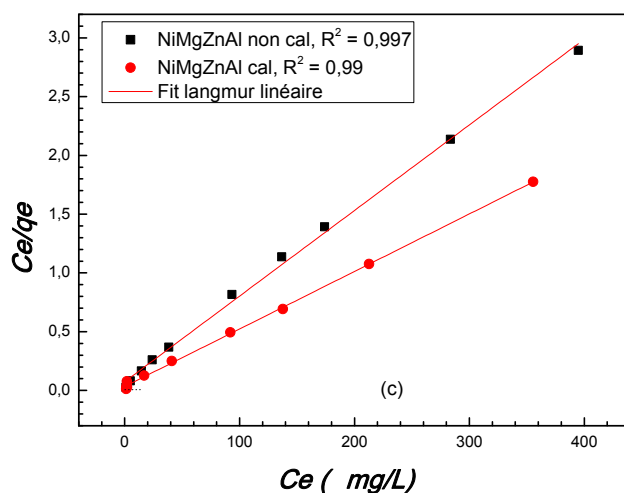
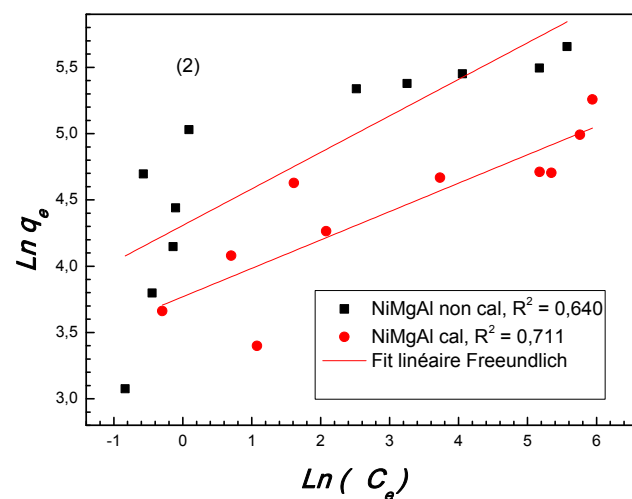
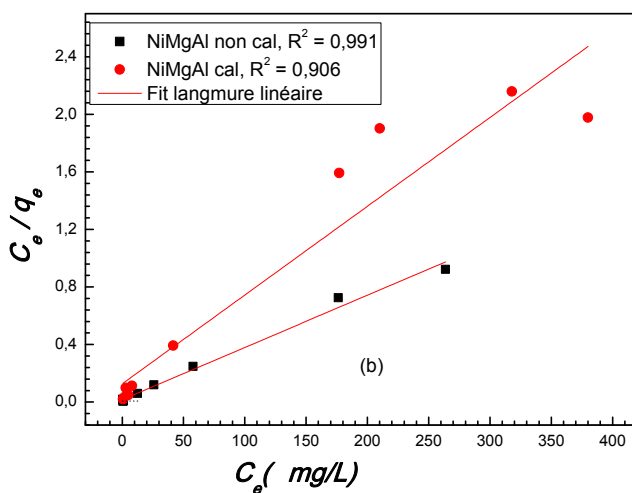
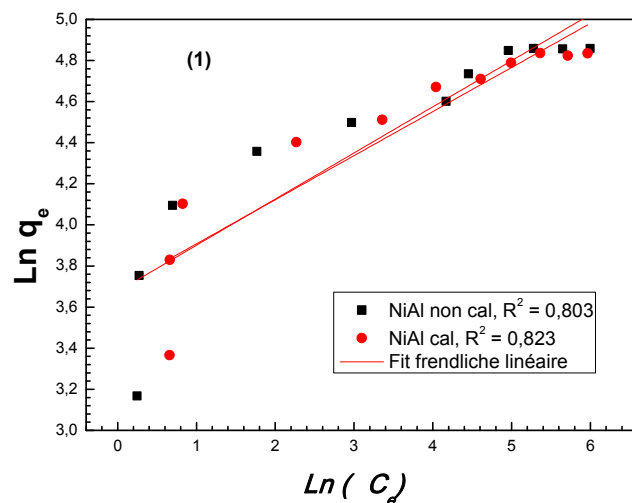
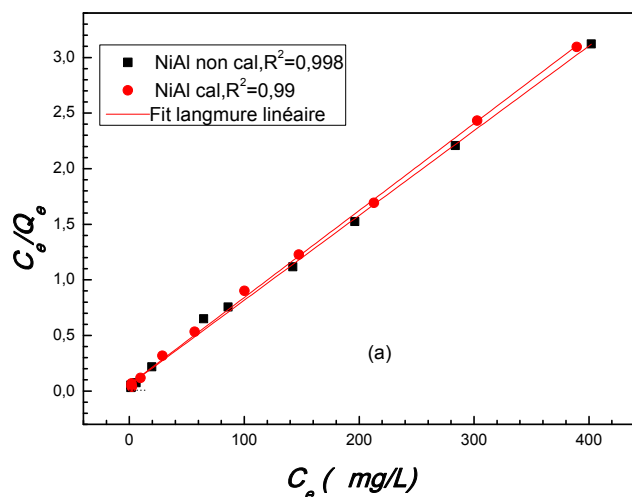


Figure B-12 : représentation graphique des différents modèles linéaire de ci l'isotherme de l'adsorption du BS sur les phases des HDLs : (a) Ni-Al cal; (b) Ni-Mg-Al cal; (c) Ni-Mg-Zn-Al cal; sont des Langmuir et (1) Ni-Al cal; (2) Ni-Mg-Al cal; (3) Ni-Mg-Zn-Al cal; sont des Freundlich.

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du Langmuir, Freundlich et Sips. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur ces HDLs pour les trois modèles sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses pour les trois modèles à partir des courbes obtenues.

D'après les résultats obtenus indiqués dans le Tableau B-3, nous remarquons que le modèle de Langmuir est le plus fiable pour l'adsorption du colorant Biebrich Scarlet par l'HDLs puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ($R^2 = 0,999$). De même, et d'après les valeurs de q_{\max} citées dans le Tableau B-3, nous remarquons que ces valeurs calculées par le modèle de Langmuir est très proche de celle déterminées expérimentalement. Ceci justifie que l'isotherme d'adsorption du colorant par l'argile peut être modélisée par le modèle du Langmuir.

Tableau B-3 : constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption du BS sur les HDLs.

<i>Model de l'isotherme</i>		<i>Ni-Al</i>		<i>Ni-Mg-Al</i>		<i>Ni-Mg-Zn-Al</i>	
		<i>Cal</i>	<i>Non cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Non cal</i>	<i>Cal</i>	<i>Non cal</i>
<i>Linéaire</i>	<i>Langmuir</i>						
	q max (mg/g)	127,71	131,23	163,93	275,48	204,49	137,36
	K _L (L/mg)	0,133	0,14	0,048	0,217	0,065	0,0972
	R ²	0,990	0,998	0,991	0,991	0,990	0,990
	<i>Freundlich</i>						
	1/n	0,214	0,224	0,214	0,275	0,271	0,226
	K _F (mg/g)	40,165	39,48	43,33	74,21	49,79	39,96
	R ²	0,803	0,823	0,711	0,640	0,664	0,892
<i>Non linéaire</i>	<i>Langmuir</i>						
	q max (mg/g)	122,67	120	249,75	138,31	194,94	126,61
	K (L/mg)	0,305	0,256	0,632	0,232	0,234	0,19
	R ²	0,944	0,952	0,904	0,741	0,885	0,951
	<i>Freundlich</i>						
	K (L/mg)	47,46	47,145	97,53	46,33	63,7	46,98
	N	0,182	0,178	0,198	0,204	0,216	0,188
	R ²	0,932	0,938	0,846	0,822	0,870	0,958
	<i>Sips</i>						
	A	143,93	139,060	265,0	3853,97	230,98	154,901
	B	0,146	0,142	0,441	7,211	0,105	0,092
	M	0,552	0,577	0,748	0,209	0,592	0,528
	R ²	0,935	0,946	0,867	0,714	0,862	0,978

CONCLUSION

Au terme de cette partie nous pouvons dire, que le matériel argileux que nous avons utilisé dans ce travail a été efficace dans la décoloration des eaux sous deux aspects: cinétique et à l'équilibre. Les expériences ont montré que le colorant étudié s'adsorbe bien sur les argiles anioniques. Les cinétiques d'adsorption des colorants sur les argiles suivent même ordre (pseudo second ordre) et les isothermes d'adsorption des colorants par les argiles HDLs sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif une contribution à l'étude de l'élimination d'un colorant synthétique azoïque *l'acide red 66* susceptible d'être présent dans les eaux usées par adsorption sur différents argile anioniques préparés au LGPC de l'université de Ferhat Abbas de Sétif.

Ainsi, notre travail comporte deux volets. Le premier s'est axé sur la synthèse et la caractérisation des HDLs. tandis que, dans le deuxième volet nous nous sommes intéressés à l'adsorption des colorants du l'acide red 66 sur ces HDLs.

En premier lieu, nous avons synthétisé des argiles anioniques ou des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) de type Ni-Al-CO₃, Ni-Mg-Al-CO₃ et Ni-Mg-Zn-Al-CO₃ par la méthode de Coprécipitation directe, cette méthode consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates, le rapport molaire $\frac{M^{II}}{M^{III}} = 2$ et le pH = 10.

Ces matériaux ont été calcinés pour améliorée leurs propriétés d'adsorption la caractérisation par deux méthodes **IRTF et DRX**

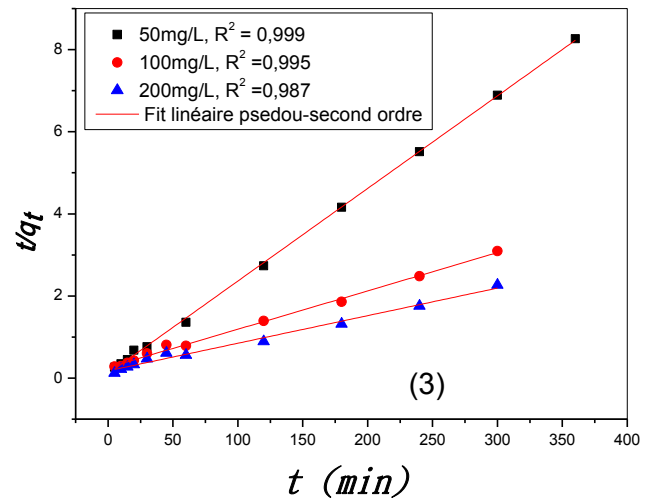
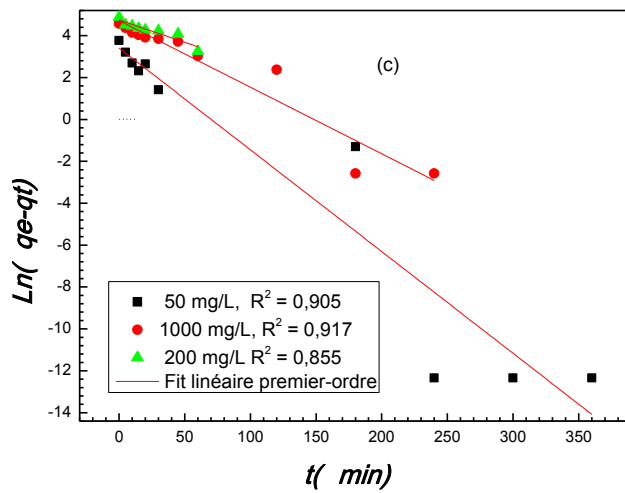
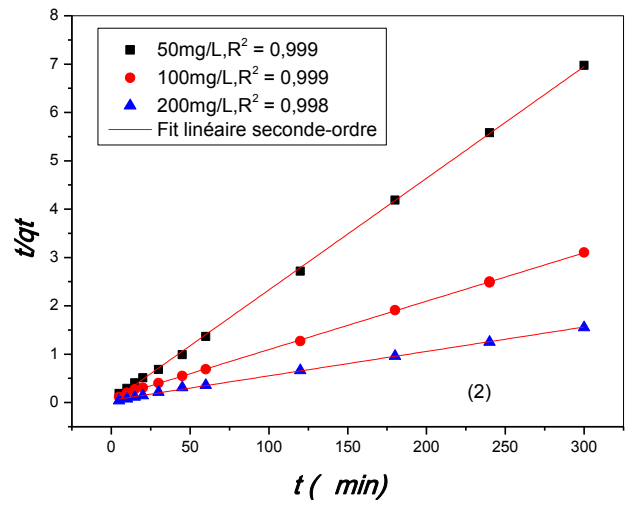
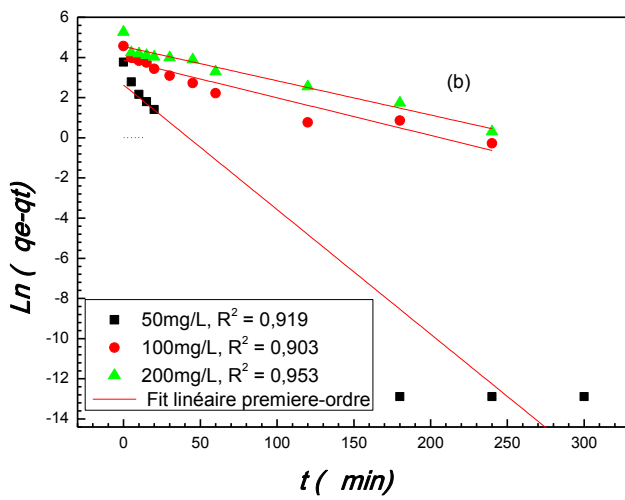
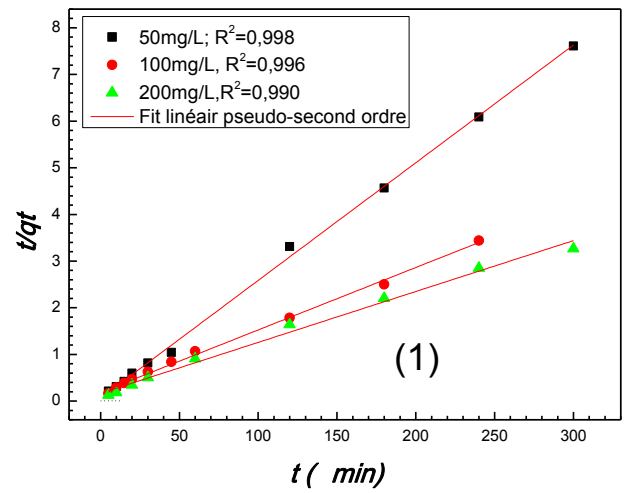
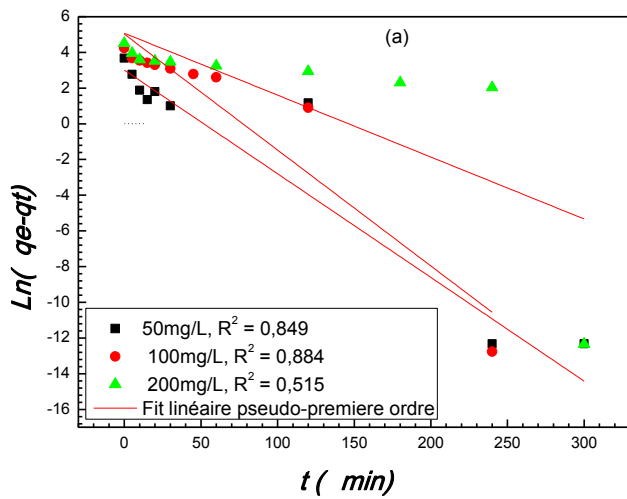
Par IR et DRX, nous avons pu montrer que nos matériaux synthétisés sont similaires à ceux présenté en bibliographie et appartiennent à la famille des HDLs.

Par DRX nous avons obtenu les distances d₀₀₃ dans trois phases Ni-Al, Ni-Mg-Al, Ni-Mg-Zn-Al respectivement 7,59 et 7,73 et 7,59.

L'adsorption de colorant synthétique azoïque * l'acide red 66* par les argiles synthétiques anioniques à un pH et température ambiante et une vitesse d'agitation constante est conforme à une cinétique de pseudo-second ordre, et l'isotherme suit le modèle de Langmuir.

Les études cinétiques et d'équilibres ont montré que les modèles cinétiques de deuxième ordre et le modèle de Langmuir sont les modèles les plus représentatives des résultats expérimentaux

Les quantités adsorbées sont respectivement de 85 mg/g, 194 mg/g, 136 mg/g pour les phases Ni-Al, Ni-Mg-Al, Ni-Mg-Zn-Al après calcination.



L'HALLOYSITE

La purification d'échantillon brut d'halloysite naturel, réalisée par un série d'opérations à laboratoires, On commence d'abord par le séchage et le broyage à l'aide d'un mortier spécifique en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de leurs compositions chimiques. Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées à 20 μm . Cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés en éliminant les grosses particules correspondantes; ce qui facilite par conséquent la suite des opérations de purification, et lorsque lavages successifs de l'halloysite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les suspensions (êtres vivants, sel ...) Et ainsi que la séparation solide/liquide devient très difficile, nous procédons à une séparation par centrifugation, sous une température ambiante à chaque fois nous soumettons à une forte agitation de 50g de poudre d'halloysite et 1 litre d'eau pendant 20min (jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension) et nous séparons dans la centrifugeuse, trois à quatre fois, nous le entrons dans l'étuve pendant 24heures et température élevée (120°C) après on fait une deuxième broyage et tamisage .

On calcine

- 50g à 400°C pendant 2heures
- 50g à 600°C pendant 2heures
- 50g à 800°C pendant 2heures
- 50g à 1000°C pendant 2heures
- 50g à 1200°C pendant 2heures

Chapitre II. Partie expérimentale

• II-1 Synthèse de Mg-Al-CO ₃ « hydrotalcite	22
• II-2 Techniques de caractérisation des HDLs	24
• Introduction	24
• II-2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	24
• II-2.1.1 Résultats et discussions	24
• II-2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	29
• II-2.2.1 Protocole expérimental	29
• II-2.2.2 Résultats et discussion	30
• II-2.3 Mesures texturales (méthode BET)	34
• II-2.3.1 Protocole expérimental	34
• II-2.3.2 Résultats et discussion	35
• II-2.3.3 Distribution de la taille des pores (méthode BJH)	41
• II-2.3.4 Dimension fractale de la surface (D) (Théorie F.H.H)	41
• Conclusion	44
• Références du chapitre II	45

Bibliographiques chapitre I

- [1] M. Flandrin-Bletty, «Technologie et chimie des textiles». 2ème Editions CEPADUES, Toulouse, 1991, 185.
- [2] N. Hadj Salah, « Etude de la dégradation photo-catalytique de polluants organiques en suspension et en lit fixe de dioxyde de titane », thèse de doctorat en Génie des procédés, Université de Savoie, France, (2012).
- [3] P. Gossart, « contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds, études structurale et analytique de molécule modèle », thèse de doctorat, Université des sciences et technologique de Lille, (2000).
- [4] N. Rouahna, «Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-CO₃. Adsorption des tensioactifs », mémoire de magister en Génie des procédés, Université de Ferhat Abbas, Sétif.
- [5] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO₂ supporté », Université de Ibn Zohr, Agadir, (2008).
- [6] L.NAIDJA, « Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption », mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, 2010, p8-14 et p23.
- [7] J. Levi salles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, 1974, 232-235.
- [8] M. Lemonnier, M. Viguié, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lenore, Paris 7e, 2002, 104-105.
- [9] Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone) -layered silicate nanocomposites. J. Polym. SCI., Part A, 33, 1047–1057 (1995).
- [10] B. Trifi« Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc) », Thèse d'Ingénieur en Chimie Analytique et Instrumentation laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie et le Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas.
- [11] A. Bengrine « Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite », mémoire de magistère en chimie, Université de Abou bekre belkaid, Tlemcen, (2011).
- [12] F.Bouazza, « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées », mémoire de magistère en chimie, Université de Abou bekre belkaid, Tlemcen(2012).
- [13] Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Quiroz M. J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bio-accessible reactive azo dyes, Chemosphere 52-967–973, 2003.
- [14] Wong. P, Yuen. P., J. Appl. Microbial. 1998, Vol. 85, 79-87.
- [15] Sauer. T, Nero. G. C, Jose. H. J, Moreira. R. F. P. M, J. Photochem. Photobiol, A. 2002, Vol. 149, 147-154.
- [16] J.P. Chen, L. Wang, Chemosphere 54 (2004) 397-404.
- [17] S. Sirianuntapiboon, P. Srisornsak, Bioresource Technol. 98 (2007) 1057-1066.
- [18] S.J. Allen, G. McKay, J.F. Porter, J. Colloid Interf. SCI. 280 (2004) 322-333.
- [19] A. Talidi, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », thèse de doctorat en Electrochimie et Chimie analytique, Université MOHAMMED V – AGDAL, Rabat, (2006).
- [20] Liu. G, Zhou. J, Wang. J, Song. Z, Qv. Y., World J. Microbiol. Biotechnol. 2006, Vol. 22, 1069-1074.

- [21] D. CHEBLI, «Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique », thèse de doctorat en Génie des procédés, Université de Ferhat Abbas, Sétif, (2012).
- [22] Jadhav. S. U, Kalme. S. D, Govindwar. S. P., *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2008, Vol. 62, 135-142.
- [23] Ramalho. P. A, Cardoso. M. H, Cava-co-Paulo. A, Ramalho. M. T., *Appl. Environ. Microbiol.* 2004, Vol. 70, 2279-2288.
- [24] Y.Guo, Z.Zhu, Y.Qiu, J.Zhao, «Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect», *Journal of Chemical Engineering Journal* 219 (2013) 69–77.
- [25] K. Batouche, « intercalation de liquides ioniques dans les argiles », mémoire de magistère en chimie analytique et physique, université de Mentouri, Constantine, (2010).
- [26] J-L. Petit, *Extrait d'arbo bio infos*, conseillé en arboriculture biologique.
- [27] Khaled Charradi, « Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'Hémoglobine avec des Argiles et des Hydroxydes Doubles Lamellaires », thèse de doctorat en Biologie – Chimie Inorganique et Bio Inorganique, l'Université 7 Novembre de Carthage et l'Université de Grenoble, 2010.
- [28] S. Souki, « Les argiles du bassin de Mila-Constantine: Composition minérale, chimique, caractéristiques géotechniques et répartition des gisements », mémoire de magistère en Géologie, université de Mentouri, Constantine, (2007).
- [29] Jiao Fei-peng, Fu Zhao-di, Shuai Li, Chen Xiao-qing, «Removal of phenylalanine from water with calcined CuZnAl₂CO₃ layered double hydroxides» *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22, 476-482, (2012).
- [30] Stéphanie Vial, « Immobilisation d'Enzymes dans des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Réalisation de Biocapteurs pour la détection de polluants organiques », thèse de doctorat en Chimie, Sciences des Matériaux université de Blaise Pascal, (2005).
- [31] C. TIAR, «Etude de l'élimination du 2, 4,5 trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles », mémoire de magistère en chimie, Université de Ferhat Abbas, Sétif, (2010).
- [32] Aloisi, G.G., Costantino, U., Elisei, F., Latterini, L., Natali, C., & Nocchetti, M. Preparation and photo-physical characterization of nanocomposites obtained by intercalation and co-intercalation of organic chromophores into hydrotalcite-like compounds. *J.Mater. chem.*12, p.3316-3317 (2002).
- [33] Miyata, S. Physical-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clay Clay Miner.* 28, p.50-55 (1980).
- [34] Van Der Pol, A., Mo-jet, B.L., van de VEN, E., de Boer, E. J. *Phys. Chem.*, 98, 4050 (1994).
- [35] D. Roy, Thèse d'Etat, Université Clermont-Ferrand II (1990)
- [36] R. Mostari, «élaboration de phase hydroxydes doubles lamellaires intercalation des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique », thèse de doctorat en Chimie, Sciences des Matériaux, université de Blaise Pascal, 2006.
- [37] I. Bounour, « Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain », mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009, p 3.
- [38] S. Arris, Chebira, « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales », thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008 p 26.
- [39] S.Bendou, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », mémoire de magistère, université M'Hamed Bougera Boumerdes, 2009, p 32.

- [40] C. Ayral, « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009 p 42.
- [41] A. Reffas, « Etude de l'adsorption de colorants organique (Rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café », thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2010, p 48.
- [42] A.Boucif, Allan, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008, pp 13-14.
- [43] A.Boucif, Allan, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008, pp 13-14.
- [44] L.Amirouche, Outioua, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des poly-phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011, p 20.

Bibliographies du chapitre II

- [1] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, *Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides*. Coll and Surf A: Physicochemical & Engineering Aspects 205 (2002) 161–172.
- [2] C. TIAR, «Etude de l'élimination du 2, 4,5 trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles », mémoire de magistère en chimie, Université de Ferhat Abbas, Sétif, (2010).
- [3] N. Rouahna, «Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al- CO_3 . Adsorption des tensioactifs », mémoire de magister en Génie des procédés, Université de Ferhat Abbas, Sétif.
- [4] Y.W.You, H.T.Zhao, G. F. Vance, *Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide*. Appl. Clay Sci. 21 (2002) 217–226.
- [5] O.BOURAS « propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisations », thèse de doctorat, en Chimie et Microbiologie de l'Eau université de LIMOGES, 2003
- [6] N.MBOUGA « Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopi aethiopica* et de *Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées », thèse de doctorat en cotutelle, université de NGAOUNDERE, 2012
- [7]K.BATOUCHE, « intercalation de liquides ioniques dans les argiles », mémoire de magistère en chimie de l'environnement, Université de Menouri de Constantine, (2010).
- [8] Sandro Altenor, Betty Carene, Evens Emmanuel, Jacques Iamher, Jean-Jacques Ehardt, Sarra Gaspard, *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 1029-1039.
- [9]- G. Bereket, A.Z. Aroguz and M.Z. Ozel, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* 187, (1997)338-343.
- [10]- C. H. Gilles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhawa, D. Smith, *Journal of Chemical Society* (1960) 3973-3.
- [11] E.ERRAIS, «Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques », thèse de doctorat en Géochimie de l'Environnement, Université de STRASBOURG (2011) 120-128.
- [12] D.J.GREENLAND, J.P. Quirk. Adsorption of 1-n-alkylpyridinium bromides by montmorillonite. p 485-499
- [13] A.Boucif, Allan, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008, pp 13-14.
- [14] L.Amirouche, Outioua, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des poly-phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011, p 20.
- [15] S.K.Kansal, A.H.Ali, S.Kapoor, « Photocatalytic decolorization of biebrich scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts » *Journal of Desalination* 259 (2010) 147–155.

Résumé
<p>A cause de l'augmentation très élevé des déchets industriels et ménagers, surtout ceux qui contiennent des couleurs et des colorants, qui provoquent des grands risques pour l'environnement et la santé. Plusieurs recherches ont été faites pour trouver les meilleurs matériaux pour l'élimination de ces polluants.</p> <p>Dans cette étude, on a préparé les argiles ioniques : Ni-Al, Ni-Mg-Al et Ni-Mg-Zn-Al de rapport molaire égal à 2 par le mélange des sels minéraux à base de cation bivalents et trivalent, puis en sélectionnant les caractéristiques de cette argile à l'aide de diverses techniques et méthodes et testé pour absorber le colorant acide red 66, était une grande capacité d'absorption, en particulier ceux Ni-Mg-Al.</p>
Mots Clés : l'adsorption, hydrotalcite, colorant, Biebrich Scarlet, Acide red 66.
Abstract
<p>To increase high industrial and household waste, especially ones that contain the colors and colorants, which cause environmental hazards and significant health, several studies researchers to reach an make materials have to get rid of these contaminants.</p> <p>Ni-Mg-Zn-Al, Ni-Mg-Al and Ni-Al in this note, we manufacture a quality clay ion Molar rate equal to 2 by any wave mineral salts two-and three parity, and then selecting the features and characteristics of this clay using various techniques and methods and tested to absorb color industrial pollutants, was a high absorption capacity, especially ones.</p>
Keyword: layered double hydroxide, adsorption, anionic surfactant, Biebrich Scarlet, acid red 66.
ملخص
<p>نظرًا للزيادة المرتفعة للمخلفات الصناعية و المنزلية خاصة منها التي تحتوي على الألوان و الملونات و التي تسبب أخطارا بيئية و صحية كبيرة, قام عدة باحثين بدراسات قصد التوصل إلى مواد لها القدرة على التخلص من هذه الملوثات.</p> <p>في هذه المذكرة قمنا بصناعة الطين الأيوني ذو النوعية Ni-Mg-Zn-Al, Ni-Mg-Al و Ni-Al بنسبة مولية تساوي 2 أي عن طريق مزج أملاح معدنية ثنائية وثلاثية التكافؤ, ثم تحديد مميزات و خصائص هذا الطين باستعمال طرق و تقنيات مختلفة و اختباره على امتصاص الملوثات اللونية الصناعية, فكانت لها قدرة امتصاص عالية و خاصة منها Ni-Mg-Al</p>
الكلمات المفتاحية الامتصاص, الطين الأيوني, الملونات