

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN MOHAMED**  
**BOUDIAF**

**FACULTE DE CHIMIE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES MATERIAUX**



## *Mémoire de Magistère*

**Option : Physico-chimie des oxydes élaborations et applications**

Présenté par :

**BOUTERAA SALIMA**

**TITRE DU MEMOIRE**  
**Synthèse et Caractérisation d'un Matériau de Type Lamellaire et**  
**Application en Environnement**

Soutenu le : / / 2014

Devant la commission d'examen :

Président	<b>BEKKA Ahmed</b>	Professeur, -USTO-MB
Rapporteur	<b>BETTAHAR Nourredine</b>	Professeur, -USTO-MB
Corapporteur	<b>BOUKRA DJELLAL SAÏAH Fatiha</b>	MCB, -USTO-MB
Examineur	<b>HADJEL Mohamed</b>	Professeur, -USTO-MB
Examineur	<b>BAHMANI Abdellah</b>	MCA, -USTO-MB

-----Année Universitaire 2013/2014-----

# DEDICACE

*À vous mon très cher papa, je dédie cette mémoire qui traduit un long travail que j'ai mis à terme pour vous et grâce à vous. Oui papa, c'est vous qui m'avez appris à avoir confiance en moi et à aller toujours de l'avant dans les études. Oui papa, vous m'avez aidé en m'ouvrant toutes les portes du bien et en protégeant de tout mal.*

*Aujourd'hui, si j'en suis arrivée à ce stade, c'est grâce au Dieu et à vous en suivant tous vos précieux conseils qui sont restés gravés dans ma mémoire à jamais.*

*Merci papa pour tout,*

*À Ma chère mère.*

*À mon fiancé.*

*À tout ma famille.*

*À mon directeur de mémoire pour son abnégation.*

*À mes chers amis.*

*À tous mes proches de près ou de loin.*

# Remerciements

*Tout d'abord je remercie mon dieu pour le courage et la volonté qu'il m'a donnée pour achever mon travail.*

*Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques et leurs Applications (LCMIA) de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran «M. BOUDIAF», sous la direction du Professeur N. BETTAHER. Je tiens à lui exprimer ma gratitude, pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire.*

*Je remercie pour sa grande gentillesse Madame F. BOUKRAA DJELJAL SAIAH Maître de Conférence à Université des Sciences et de la Technologie d'Oran «M. BOUDIAF», pour avoir codirigé cette Mémoire. Ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments de doute et la confiance qu'il m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à tous les membres de jury,*

*Monsieur A. BEKAA, Professeur à Université des Sciences et de la Technologie d'Oran «M. BOUDIAF», d'avoir accepté de présider le jury.*

*Monsieur M. HADJEL, Professeur à Université des Sciences et de la Technologie d'Oran «M. BOUDIAF», pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail.*

*Monsieur A. BAHMANI, Maître de conférences à Université des Sciences et de la Technologie d'Oran «M. BOUDIAF», pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Merci à ceux qui m'ont soutenu et encouragé et permis d'y arriver.*

## SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE .....	01
<b>CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
I-1.Introduction.....	03
I-2. Généralités sur les matériaux lamellaires .....	03
I-2-1. Les argiles cationiques.....	04
I-2-2. Les hydroxydes doubles lamellaires (abréviation: HDL).....	05
I-2-2-1. Historique.....	05
I-2-2-2. Propriétés structurales des HDL .....	06
a. Structure.....	06
b. Composition des feuillets .....	09
c. Anions interlamellaires .....	10
I-2-2-3. Méthodes de synthèse .....	11
I-2-2-3-1. Les voies directes.....	12
a. La coprécipitation à pH constant.....	12
b. Méthode « sel+oxyde ».....	12
c. Méthode de Sol gel.....	13
I-2-2-3-2. Les voies indirectes.....	13
a. Echange anionique.....	13
b. Phénomène de Reconstruction.....	13
c. Traitement hydrothermal.....	14
I-2-2-4. Applications des HDL .....	14
I-2-2-4-1. Précurseurs en catalyse.....	14
I-2-2-4-2. Applications en échange ionique et/ou adsorption .....	16
a. Adsorption des anions inorganiques sur HDL calciné et non calciné.....	16
b. Adsorption d'espèces organiques sur HDL calciné et non calciné.....	16
I-2-2-4-3. Applications médicales.....	17
I-2-2-4-4. Autres applications.....	18
I-2-2-5. Méthodes usuelles de caractérisations des HDL.....	19
I-2-2-5-1. Diffraction des rayons X.....	19
I-2-2-5-2. Spectroscopie infrarouge .....	20
I-2-2-5-3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	21
I-2-2-5-4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	21
I-2-2-5-5. Analyse thermique différentielle (ATD).....	22
I-2-2-5-6. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	22
I-2-2-5-7. Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote (BET).....	22
Bibliographies .....	30

## CHAPITRE II: GENERALITES SUR LES COLORANTS

II-1. Introduction .....	37
II-2. Nature des colorants.....	37
II-2-1. Définition.....	37
II-2-1-1. Les colorants naturels .....	38
II-2-1-2. Colorants synthétiques.....	38
II-3. Classification des colorants.....	38
II-3-1. Classification chimique.....	38
II-3-2. Classification selon leurs applications .....	40
II-3-2-1. Les colorants solubles dans l'eau .....	40
II-3-2-1-a. les colorants acides appelés aussi: anioniques .....	40
II-3-2-1-b. Les colorants basiques appelés aussi: cationiques.....	40
II-3-2-1-c. Les colorants directs ou substantifs .....	40
II-3-2-1-d. les colorants mordants .....	41
II-3-2-1-e. Les colorants réactifs.....	42
II-3-2-1-f. Les colorants métallifères.....	42
II-3-2-2. Les colorants insolubles dans l'eau.....	43
II-3-2-2-a. Les colorants de cuve.....	43
II-3-2-2-b. Les colorants dispersés .....	44
II-3-2-2-c. Les colorants pigmentaires .....	44
II-3-2-2-d. Les colorants solubles dans les solvants organiques .....	45
II-4. Les colorants et l'environnement .....	45
II-5. Elimination des colorants.....	46
Bibliographies .....	48

## CHAPITRE III: GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

III-1. Introduction.....	51
III-2. Définition .....	51
III-3. Natures de l'adsorption .....	52
III-3-1. L'adsorption chimique.....	52
III-3-2. L'adsorption physique.....	53
III-4. Description du mécanisme d'adsorption .....	53
III-5. Equilibre d'adsorption .....	54
III-5-1. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption .....	55
III-5-1-1. Effet de la surface spécifique .....	55
III-5-1-2. Effet de la porosité.....	55
III-5-1-3. Effet de la nature de l'adsorbat .....	56
III-5-1-4. Effet de la polarité .....	56
III-5-1-5. Effet du PH .....	56
III-5-1-6. Effet de la température .....	56

III-6. Isothermes d'adsorption .....	56
III-6-1. Classification des isothermes d'adsorption.....	57
III-6-1-1. Classe L .....	58
III-6-1-2. Classe S .....	58
III-6-1-3. Classe H .....	58
III-6-1-3. Classe C .....	59
III-7. Modèles d'adsorption .....	59
III-7-1. Modèle de Langmuir .....	59
III-7-2. Modèle de Freundlich.....	60
III-7-3. Coefficient de distribution .....	61
III-8. Modèles cinétiques.....	61
III-8-1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	61
III-8-2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre .....	62
III-9. Diffusion intra particulaire de molécules de soluté dans le solide.....	63
Bibliographies .....	64

## CHAPITRE IV : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES HDL

IV-1. Introduction.....	66
IV-2. Synthèses Des phases: $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ , $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$ et $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$ .....	66
IV-2-1. Conditions de la synthèse.....	66
IV-2-2. Méthodes de synthèse.....	67
IV-2-2-1. Préparation de phases carbonatées $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$ , $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ et $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$ .....	67
IV-2-2-2. Préparation des phases calcinées.....	69
IV-3. Caractérisation des HDL synthétisés .....	73
IV-3-1. Caractérisation par diffraction des rayons X «DRX».....	73
IV-3-1-1. Caractérisation des produits carbonatés.....	73
IV-3-1-1-1. Phase $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ avec le rapport molaire $R=2$ .....	74
IV-3-1-1-2. Phase $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$ avec le rapport molaire $R=2$ .....	75
IV-3-1-1-3. Phase $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$ avec le rapport molaire $R=2$ .....	76
IV-3-1-2. Caractérisation des produits calcinés.....	78
IV-3-1-2-1. Phase $[\text{Zn-Cr-330}]$ .....	78
IV-3-1-2-2. Phase $[\text{Mg-Cr-350}]$ .....	79
IV-3-1-2-3. Phase $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-330}]$ .....	80
IV-3-2. Caractérisation des HDL par Spectroscopie Infrarouge.....	81
IV-3-2-1. Caractérisations des phases $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ , $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$ et $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$ .....	82
IV-3-2-1. Caractérisations des phases $[\text{Zn-Cr-330}]$ , $[\text{Mg-Cr-350}]$ et $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-330}]$ ... ..	83
IV-3-3. Caractérisation par analyses thermiques des échantillons.....	84
IV-3-3-1. Caractérisation de l'échantillon $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ .....	84
IV-3-3-2. Caractérisation de l'échantillon $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$ .....	85
IV-3-3-3. Caractérisation de la phase $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$ .....	86

IV-3-4. Analyse texturale : méthode BET.....	87
Bibliographies.....	91
<b>CHAPITRE V : ELIMINATION DES COLORANTS PAR LES HDL</b>	
<b>SYNTHESES</b>	
V-1. Introduction.....	93
V-2. Elimination des colorants .....	93
V-2-1. Matériaux et méthodes.....	93
V-2-1-1. L'adsorbant .....	93
V-2-1-2. Les adsorbats.....	94
a. Le Rouge d'Alizarine S (abréviation « ARS »).....	94
b. Le Carmin d'Indigo (abréviation « CI »).....	94
V-2-1-3. Technique d'analyse.....	94
V-2-1-4. Préparation de la solution mère du colorant .....	96
V-3. Résultats et discussions .....	96
V-3-1. Influence du pH sur la longueur d'onde maximum .....	96
V-3-2. Courbes d'étalonnages .....	99
V-3-3. Concentrations résiduelles (Ce) et quantités adsorbées (X/m).....	101
V-3-4. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du colorant par les différentes matrices synthétisées .....	101
V-3-4-1. Influence de la masse d'HDL sur la fixation des colorants.....	102
V-3-4-2. L'étude cinétique .....	107
V-3-4-3. Les Isothermes d'adsorption .....	112
V-3-4-4. Influence du pH sur la fixation du colorant.....	115
V-3-5. Modèles d'adsorption .....	117
V-3-5-1. Modèle de Langmuir.....	117
V-3-5-2. Modèle de Freundlich.....	119
V-3-6. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	122
V-3-6-1. Réaction du 1 <sup>ère</sup> ordre.....	122
V-3-6-2. Réaction du 2 <sup>ème</sup> ordre.....	124
V-3-6-3. Modèle de la diffusion intra particule .....	128
Bibliographies.....	132
CONCLUSION GENERALE .....	134

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I-1.</b> Représentation des feuilles de phyllosilicate (2/1).....	05
<b>Figure I-2.</b> Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite d'après A. de Roy et coll.....	07
<b>Figure I-3-1.</b> Evolution de paramètre a en fonction du rayon trivalent.....	10
<b>Figure I-3-2.</b> Evolution du paramètre a en fonction du taux de substitution.....	10
<b>Figure I-4.</b> Les différents domaines d'application des HDL.....	15
<b>Figure I-7.</b> Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL.....	21
<b>Figure I-8.</b> Allures des courbes isothermes selon l'IUPAC.....	26
<b>Figure I-9.</b> Allures des boucles d'hystérésis selon l'IUPAC.....	28
<b>Figure II-1.</b> Structure développée du benzopurpurine 4B.....	41
<b>Figure II-2.</b> Formule développée de l'alizarine avec mordantage.....	41
<b>Figure II-4-(a).</b> Structure de colorant à complexe métallifère 1/1.....	43
<b>Figure II-4 -(b).</b> Structure de colorant à complexe métallifère 1/2.....	43
<b>Figure II-5.</b> Structure du colorant de cuve "Indigo".....	44
<b>Figure II-6.</b> Structure du colorant dispersé (1-amino, 2-hydroxy anthraquinone).....	44
<b>Figure-III-1.</b> Principales interactions entre un atome ou une molécule un solide à l'interface solide liquide.....	52
<b>Figure III-2.</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	54
<b>Figure III-3.</b> Représentation graphique de l'équilibre d'adsorption.....	55
<b>Figure III-4.</b> Classification des isothermes d'adsorption.....	57
<b>Figure IV-1.</b> Représentation schématique du dispositif expérimentale de synthèses des phases [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].....	70
<b>Figure IV-2.</b> Organigramme des différentes opérations lors de la synthèse des matériaux [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [Mg-Cr-350].....	71
<b>Figure IV-3.</b> Organigramme des différentes opérations lors de la synthèse des matériaux [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [Zn-Cr-330].....	72
<b>Figure IV-4.</b> Organigramme des différentes opérations lors de la synthèse des matériaux [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-330].....	73
<b>Figure IV-5.</b> Diffractogramme des RX de la phase [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ] (R=2).....	74
<b>Figure IV-6.</b> Diffractogramme des RX de la phase [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] (R=2).....	75
<b>Figure IV-7.</b> Diffractogramme des RX de la phase [Zn-Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] (R=2).....	77
<b>Figure IV-8.</b> Diffractogramme des RX de la phase [Zn-Cr-330] (R=2).....	78
<b>Figure IV-9.</b> Diffractogramme des RX de la phase [Mg-Cr-350] (R=2).....	79
<b>Figure IV-10.</b> Diffractogramme des RX de la phase [(Zn-Mg)-Cr-330] (R=2).....	81
<b>Figure IV-11.</b> Spectres infrarouges de [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ] (R=2).....	82
<b>Figure IV-12.</b> Spectres infrarouges des HDL : [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg) Cr-330].....	83
<b>Figure IV-13.</b> Thermogramme ATD/TG du matériau [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ].....	85
<b>Figure IV-14.</b> Thermogramme ATD/TG du matériau [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ].....	86

<b>Figure IV-15.</b> Thermogramme ATD/TG du matériau [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].....	87
<b>Figure IV-16.</b> Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et distribution de la taille des pores des phases HDL carbonates : [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]...	89
<b>Figure IV-17.</b> Distribution de la taille des pores des phases HDL carbonaté [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].....	89
<b>Figure V-1-(a).</b> Structures moléculaires du Carmin d'Indigo.....	93
<b>Figure V-1-(b).</b> Le Rouge d'Alizarine S.....	93
<b>Figure V-2.</b> Effet de pH initial sur la longueur d'onde maximum du colorant «Carmin d'indigo».....	97
<b>Figure V-3.</b> Effet de pH initial sur la longueur d'onde maximum du colorant « Rouge Alizarine S ».....	97
<b>Figure V-4.</b> La capacité du pH tampon du [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] pour le Rouge d'Alizarine S. ....	98
<b>Figure V-5.</b> Spectre d'absorption expérimental de colorant «CI» dans le visible pour (C <sub>initiale</sub> = 50 mg/l, pH de solution), λ <sub>max</sub> =610 nm.....	98
<b>Figure V-6.</b> Spectre d'absorption expérimental de colorant « ARS » dans le visible pour différentes valeurs de pH (C <sub>ARS</sub> =50 mg/l).....	99
<b>Figure V-7.</b> Courbe d'étalonnage du l'Indigo Carmine.....	100
<b>Figure V-8.</b> Courbes d'étalonnages du colorant « ARS » aux différents maximums d'absorptions.....	100
<b>Figure V-9.</b> Influence de la masse de [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [Zn-Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] sur la fixation du Carmin Indigo.....	102
<b>Figure V-10.</b> Rendements en fonction de la masse de [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [Zn-Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] de la fixation du Carmin Indigo.....	103
<b>Figure V-11.</b> Influence de la masse de [Zn-Cr-330] Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] sur la fixation du carmin indigo.....	103
<b>Figure V-12.</b> Rendements en fonction de la masse de [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] lors de la fixation du carmin indigo.....	103
<b>Figure V-13.</b> Influence de la masse de [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] sur la fixation du ARS.....	104
<b>Figure V-14.</b> Rendements en fonction de la masse de [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] lors de la fixation du ARS.....	104
<b>Figure V-15.</b> Influence de la masse de [Zn-Cr-330] Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] sur la fixation du ARS.....	105
<b>Figure V-16.</b> Rendements en fonction de la masse de [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] lors de la fixation du ARS.....	105
<b>Figure V-17.</b> Cinétique de fixation du carmin indigo sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].....	107
<b>Figure V-18.</b> Rendement de fixation du carmin indigo sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].....	108
<b>Figure V-19.</b> Cinétique de fixation du carmin indigo sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].....	108
<b>Figure V-20.</b> Rendement de fixation du carmin indigo sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].....	109

<b>Figure V-21.</b> Cinétique de fixation d'ARS sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].	109
<b>Figure V-22.</b> Rendement de fixation d'ARS sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].	110
<b>Figure V-23.</b> Cinétique de fixation d'ARS sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].	110
<b>Figure V-24.</b> Rendement de fixation d'ARS sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].	111
<b>Figure V-25.</b> Isotherme d'adsorption du [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ] Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] lors de la fixation du Carmin Indigo.	113
<b>Figure V-26.</b> Isotherme d'adsorption du [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] lors de la fixation du Carmin Indigo.	113
<b>Figure V-27.</b> Isotherme d'adsorption du [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] lors de la fixation du Rouge Alizarine S.	114
<b>Figure V-28.</b> Isotherme d'adsorption du [Zn-Cr-330] Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] lors de la fixation du Rouge Alizarine S.	114
<b>Figure V-29.</b> Effet du pH initial sur la fixation du Carmin d'indigo sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].	116
<b>Figure V-30.</b> Effet du pH initial sur la fixation du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].	116
<b>Figure V-31.</b> Isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].	117
<b>Figure V-32.</b> Isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].	118
<b>Figure V-33.</b> Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].	118
<b>Figure V-34.</b> Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].	119
<b>Figure V-35.</b> Isotherme de Freundlich pour l'adsorption d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].	119
<b>Figure V-36.</b> Isotherme de Freundlich pour l'adsorption d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330].	120
<b>Figure V-37.</b> Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].	120
<b>Figure V-38.</b> Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330].	121
<b>Figure V-39.</b> Réaction de 1 <sup>er</sup> ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].	123
<b>Figure V-40.</b> Réaction de 1 <sup>er</sup> ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330].	123
<b>Figure V-41.</b> Réaction de 1 <sup>er</sup> ordre pour la fixation du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ].	124
<b>Figure V-42.</b> Réaction de 1 <sup>er</sup> ordre pour la fixation du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330].	124

<b>Figure V-43.</b> Réaction de 2 <sup>ème</sup> Ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	125
<b>Figure V-44.</b> Réaction de 2 <sup>ème</sup> Ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]	125
<b>Figure V-45.</b> Réaction de 2 <sup>ème</sup> Ordre pour la fixation du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	126
<b>Figure IV-46.</b> Réaction de 2 <sup>ème</sup> Ordre pour la fixation du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]	126
<b>Figure IV-47.</b> Modèle de diffusion intra particulaire de l'élimination du Carmin Indigo sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	128
<b>Figure IV-48.</b> Modèle de diffusion intra particulaire de l'élimination du Carmin Indigo sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]	129
<b>Figure IV-49.</b> Modèle de diffusion intra particulaire de l'élimination du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	129
<b>Figure IV-50.</b> Modèle de diffusion intra particulaire de l'élimination du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]	130

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I-1.</b> Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles.....	08
<b>Tableau I-2.</b> Possibilités d'adsorption de différents colorants synthétiques sur HDL.....	17
<b>Tableau I-3.</b> Les différentes distances inter-réticulaires et leur indexation pour Zn-Al-CO <sub>3</sub> .....	20
<b>Tableau II-1.</b> Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles.....	46
<b>Tableau III-1.</b> Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	53
<b>Tableau IV-1.</b> Les principales raies de diffraction et leurs indexations dans [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]... .....	74
<b>Tableau IV-2.</b> Paramètres de maille pour [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ] le avec un rapport molaire R=2.....	75
<b>Tableau IV-3.</b> Les principales raies de diffraction et leurs indexations dans [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]... .....	76
<b>Tableau IV-4.</b> Paramètres de maille pour [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ] le avec un rapport molaire R=2.....	76
<b>Tableau IV-5.</b> Les principales raies de diffraction et leurs indexations dans [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]..... .....	77
<b>Tableau IV-6.</b> Paramètres de maille pour [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] le avec un rapport molaire R=2..... .....	77
<b>Tableau IV-7.</b> Principales raies de diffraction et leur indexation.....	79
<b>Tableau IV-8.</b> Principales raies de diffraction et leur indexation.....	80
<b>Tableau IV-9.</b> Principales raies de diffraction et leurs indexations.....	81
<b>Tableau IV-10.</b> Propriétés texturales des HDL: Zn-Cr-CO <sub>3</sub> , Mg-Cr-CO <sub>3</sub> et Zn-Mg-Cr-CO <sub>3</sub> .....	90
<b>Tableau V-1.</b> Principales caractéristiques du «Indigo Carmine» et «Rouge Alizarine S».....	94
<b>Tableau V-2.</b> Valeurs d'Absorbance = f (C <sub>e</sub> ) pour le Carmin Indigo à λ <sub>max</sub> = 610 nm.....	99
<b>Tableau V-3.</b> Valeurs d'Absorbance = f (C <sub>e</sub> ) pour le Rouge Alizarine S aux différentes valeurs de pH..... .....	100
<b>Tableau V-4.</b> Masses optimales de [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] et leurs produits de calcinations obtenues lors de la fixation des colorants..... .....	106
<b>Tableau V-5.</b> Temps optimums de fixation des colorants sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] et sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]..... .....	111
<b>Tableau V-6.</b> Constantes de Langmuir et de Freundlich pour les colorants adsorbés sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [Zn-Cr-320], [Mg-Cr-420], [(Zn-Mg)-Cr-350]..... .....	121
<b>Tableau V-7.</b> Constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]..... .....	127
<b>Tableau V-8.</b> Modèle intra particule de diffusion du colorant sur [Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ], [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ], [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]..... .....	130

# *Introduction*

Un des problèmes qui se pose avec acuité de nos jours est la contamination des ressources en eau qui affecte considérablement la qualité de ces eaux. Il s'agit du résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. A titre d'exemple, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile et dont une partie est rejetée dans la nature représentent un sérieux problème de contamination qu'il faut résoudre. Cette contamination, essentiellement due aux rejets dans les rivières peut nuire tant à la faune qu'à la flore.

Aujourd'hui, face à une sensibilisation mondiale, les rejets sont étroitement contrôlés, contingentés et soumis à des réglementations de plus en plus sévères. Les décideurs industriels sont ainsi amenés à sélectionner des techniques d'analyse et de dépollution adéquates.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse, la caractérisation et l'application de composés d'intercalation à structures lamellaires dans le domaine de la rétention des colorants. Il s'agit d'un des principaux axes de recherche de notre laboratoire. Les composés lamellaires utilisés sont particulièrement les Hydroxydes Doubles Lamellaires (acronyme HDL) appelés aussi argiles anioniques. Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents et trivalents. L'électro-neutralité du matériau est assurée par la présence d'anions inter-foliaires, solvatés par des molécules d'eau. Ces matériaux faciles à synthétiser, non toxiques et peu coûteux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés intéressantes d'échange, d'intercalation, de conduction ...etc.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la purification des eaux contenant des quantités de colorants de l'industrie textile ; ceux-ci sont des colorant indigoïdes : l'Indigo Carmin et le Rouge Alizarine S de la classe des colorants anthraquinoniques.

Dans une première étape, nous présenterons dans ce mémoire une étude bibliographique sur les HDL et sur les colorants.

Dans la seconde partie, nous présenterons la description des matériaux que nous avons investis, il s'agit de matrices à base de Zinc (+2), de Magnésium (+2) et de Chrome (+3) symbolisés  $[Zn-Cr-CO_3]$ ,  $[Mg-Cr-CO_3]$  et  $[(Zn-Mg)-Cr-CO_3]$  suivant un rapport molaire

$R = \frac{M^{+2}}{M^{+3}} = 2$ . Ces matériaux sont utilisés dans leur état carbonaté puis sont soumis à une calcination à des températures adéquates. L'ensemble des matériaux, carbonatés puis calcinés, sont utilisés dans la rétention des colorants cités.

La méthode de synthèse utilisée est la coprécipitation à pH constant et les solides formés sont ensuite caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infra rouge (FTIR), par analyses thermiques ATD/ATG et par BET.

Le procédé de rétention utilisé repose sur l'adsorption des colorants sur ces HDL synthétisés. Lors de la sorption des colorants, l'effet de quelques paramètres ont été étudiés dont la masse de l'absorbant, la cinétique d'adsorption, la concentration en colorant, le pH de la solution du colorant et les isothermes d'adsorption.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

# Chapitre I

## *Rappels bibliographiques*

## I-1. Introduction

Les matériaux lamellaires font l'objet de nombreux travaux ces dernières années. Ils résultent de la succession et de l'empilement de feuillets, généralement de nature inorganique qui peuvent être neutres [1], cationiques [2], anioniques [3] ; les espaces inter feuillets pouvant contenir des entités inorganiques ou organiques. Dans le cas des entités organiques le matériau est dit hybride organique-inorganique [4].

Dans ce chapitre, nous présenterons un aperçu sur les travaux de chercheurs qui se sont intéressés aux hydroxydes doubles lamellaires (HDL) pour leurs propriétés d'adsorption, d'échanges anioniques [5,6] et catalytiques [7,8]. En outre ces matériaux présentent un faible coût de production [9,10] et de nos jours de nouvelles applications des HDL sont mises en évidence montrant ainsi leur énorme potentiel, sont ceux dans les réactions stéréosélectives [11] ou électrochimiques [12].

## I-2. Généralités sur les matériaux lamellaires

Il existe une grande variété de structures lamellaires, leur caractère bidimensionnel présente comme principal avantage, par rapport à des réseaux tridimensionnel tels que les zéolites, de posséder une structure ouverte constituée de feuillets plus ou moins flexibles qui offre la possibilité d'ajuster la séparation inter-lamellaire en fonction de la géométrie de la molécule insérée et ainsi d'accéder à une grande diversité de composés d'intercalation.

Les matériaux lamellaires sont des composés où la cohésion cristalline est très forte dans deux directions et beaucoup plus faible dans la troisième. Ils sont constitués de feuillets dont l'interaction est faible et de type électrostatique «Van der Waals». Ces feuillets peuvent ne comprendre qu'une seule sorte d'atomes [13], ou comporter des atomes de nature différente [2,14,15]. La faible intensité des forces qui lient les feuillets entre eux est à l'origine d'une propriété spécifique : c'est l'intercalation ; ces matériaux peuvent en effet servir de matrice d'accueil à un grand nombre d'anions ou molécules, qui prennent place entre les feuillets, sans la destruction du caractère bidimensionnel de la matrice. Leur morphologie et leur structure cristalline leur confèrent donc des propriétés physico-chimiques spécifiques intéressantes tant sur le plan fondamental qu'expérimental [16].

Afin de rendre compte des variations des propriétés physico-chimiques des structures lamellaires, trois classes de composés ont été définies [17] en fonction de l'épaisseur des feuillets et donc de leur rigidité.

➤ **Classe I**

Possèdent une seule couche d'atomes par feuillets, et présentent donc une grande flexibilité. Le graphite et le nitrure de bore figurent parmi ces matériaux [13].

➤ **Classe II**

Rassemble les composés dont les feuillets sont généralement constitués par trois plans d'atomes ; les distorsions des feuillets sont donc plus difficiles. Dans cette catégorie se retrouvent par exemples les dichalcogénures métalliques  $MS_2$  ( $M = Mo, Ti$ ) [18, 19, 20],  $FeOCl$  [21],  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  [22, 23, 24] et  $MoO_3$  [25, 26]. Dans cette catégorie on trouve la famille des hydroxydes doubles lamellaires HDL qui sera discutée plus dans le détail dans la prochaine partie [2].

➤ **Classe III**

Regroupe les matrices lamellaires possédant des feuillets ayant jusqu'à sept plans d'atomes. Cette importante épaisseur leur confère une grande rigidité. Dans ce groupe se trouvent par exemple les phyllosilicates [27, 28, 29, 30].

En prenant en compte la rigidité des feuillets, et les particularités structurales ou chimiques nous allons présenter brièvement les argiles cationiques en les différenciant des hydroxydes doubles lamellaires également appelé argiles anioniques.

### **I-2-1. Les argiles cationiques**

Les argiles cationiques sont plus répandus dans la nature, leur structure résulte de l'alternance de feuillets formés par des polyèdres tétraédriques  $Si_2O_3(OH)_2$  et octaédriques  $AlO_2(OH)_4$  ou  $AlO_4(OH)_2$  conduisant à deux types structuraux : le premier consiste en l'alternance d'un feuillet octaédrique avec un feuillet tétraédrique, le second met en jeu l'alternance d'un feuillet octaédrique et deux feuillets tétraédriques noté communément sous l'abréviation 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T).

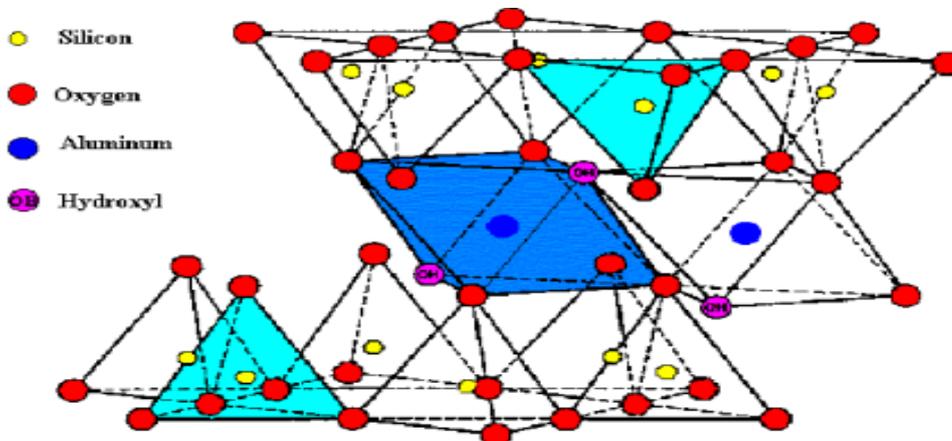
➤ **Les matériaux 1/1**

Ces minéraux sont constitués par l'empilement suivant la normale des feuillets formés par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Les tétraèdres sont liés par trois sommets et le quatrième sommet du tétraèdre sert de lien avec la couche octaédrique. La distance basale est de l'ordre de 7 Å. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par

des ponts hydrogènes. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite.

### ➤ Les matériaux 2/1

Ces phyllosilicates comptent plus de 200 variétés de minéraux différents [31], parmi lesquelles on trouve les groupes des micas et des smectites [32]. Ces argiles sont composées d'agglomérats, ces agglomérats sont composés de particules, chacune des particules est composée d'un empilement de feuillets ayant une grande extension dans le plan (a, b). Un feuillet est composé d'une couche planaire formée par un cation en coordinance octaédrique encadrée de deux couches planaires de silicium en coordinance tétraédrique (le feuillet est dit TOT) (**Figure I-1**). Les sites octaédriques, quant à eux, peuvent être occupés soit par des cations trivalents  $Al^{3+}$  ou éventuellement  $Fe^{3+}$ , ces phyllosilicates 2/1 sont alors définis comme dioctaédriques, ou par un cation bivalent  $Mg^{2+}$ , le phyllosilicate est alors appelé trioctaédrique.



**Figure I-1.** Représentation des feuilles de phyllosilicate (2/1) [34].

## I-2-2. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (abréviation : HDL)

### I-2-2-1. Historique

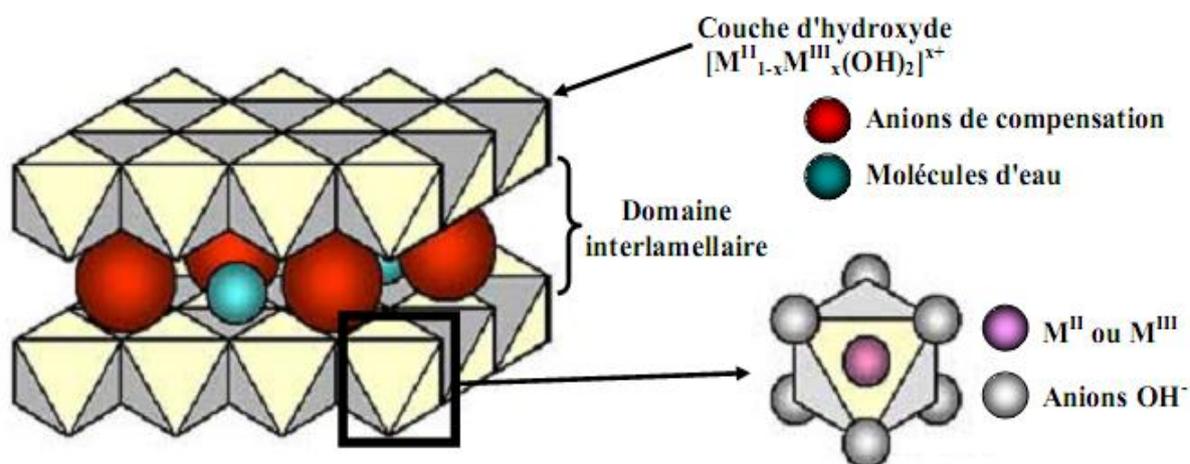
La découverte des HDL date du milieu du XIXe siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [35,36]. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il fallut attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion [37].

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par Treadwell et Bernasconi, qui ont remarqué que la précipitation de  $Mg^{2+}$  en présence de  $Al(OH)_3$  s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter  $Mg(OH)_2$ . Ainsi, ils ont interprété ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption mais n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite) [38]. Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques  $M^{(II)}$  et  $M^{(III)}$  [39,40]. La structure fut alors décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupes de recherche [41, 42].

### I-2-2-2. Propriétés structurales des HDL

#### a. Structure

A fin de mieux appréhender l'architecture des **hydrotalcites** (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition  $(Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O)$ , rappelons les caractéristiques de la structure de type **brucite** (hydroxyde de magnésium,  $Mg(OH)_2$  dont elle dérive. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions  $Mg^{2+}$  et les sommets par des groupements hydroxyles. Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène. Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions  $Mg^{2+}$  de la brucite est remplacée par des cations trivalents (ex:  $Al^{3+}$  dans le cas des hydrotalcites et  $Fe^{3+}$  pour les pyroaurites) générant ainsi une charge positive. Cette charge positive est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau (**Figure I-2**).



**Figure I-2.** Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite d'après A. de Roy et coll [43].

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine inter-lamellaire après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillet de brucite sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux anions de compensation par des liaisons hydrogène [44].

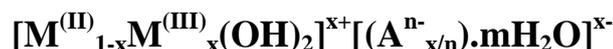
En ce qui concerne la structure cristalline des hydrotalcites, les paramètres de la cellule unité  $a$  et  $c$  dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc de leur rayon ionique). Communément le paramètre  $c$  est considéré comme étant trois fois l'épaisseur d'une couche type brucite et d'une inter-couche.

Le tableau I-1 ci-dessous rassemble les caractéristiques des principales argiles anioniques naturelles de formule générale  $[M^{II}_6 M^{III}_2(OH)_{16}CO_3, 4H_2O]$  [45] ( $M^{II}$  : métal divalent et  $M^{III}$ : métal trivalent). Les structures se différencient essentiellement par la valeur du paramètre  $c$  entre les deux polytypes reportés (3R ou 2H).

**Tableau I-1.** Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles [46].

Nom et composition chimique	Paramètre de la cellule unité		Symétrie
	a (Å°)	c (Å°)	
<b>Hydrotalcite</b> Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	3.05	22.81	3R
<b>Manasseite</b> Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	3.1	15.60	2H
<b>Pyroaurite</b> Mg <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .4.5H <sub>2</sub> O	3.11	23.41	3R
<b>sjögrenite</b> Mg <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .4.5H <sub>2</sub> O	3.11	15.61	2H
<b>Stichtite</b> Mg <sub>6</sub> Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	3.10	23.40	3R
<b>Barbertonite</b> Mg <sub>6</sub> Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	3.10	15.60	2H
<b>Takovite</b> Ni <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	3.02	22.59	3R
<b>Reevesite</b> Ni <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>16</sub> CO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	3.08	22.77	3R

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



- M<sup>(II)</sup> un métal divalent tel Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>....
- M<sup>(III)</sup> un métal trivalent comme Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>...
- A<sup>n-</sup> étant l'anion de compensation (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>3-</sup>,....).

Avec

$$x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$$

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

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur de taux de substitution en métal trivalent «x» soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x restreintes entre 0,20 et 0,33 [47]. En effet, pour des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes [48,49].

## b. Composition des feuillets

Les cations des métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments:

- **cations divalent:** Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...
- **cations trivalent:** Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga...

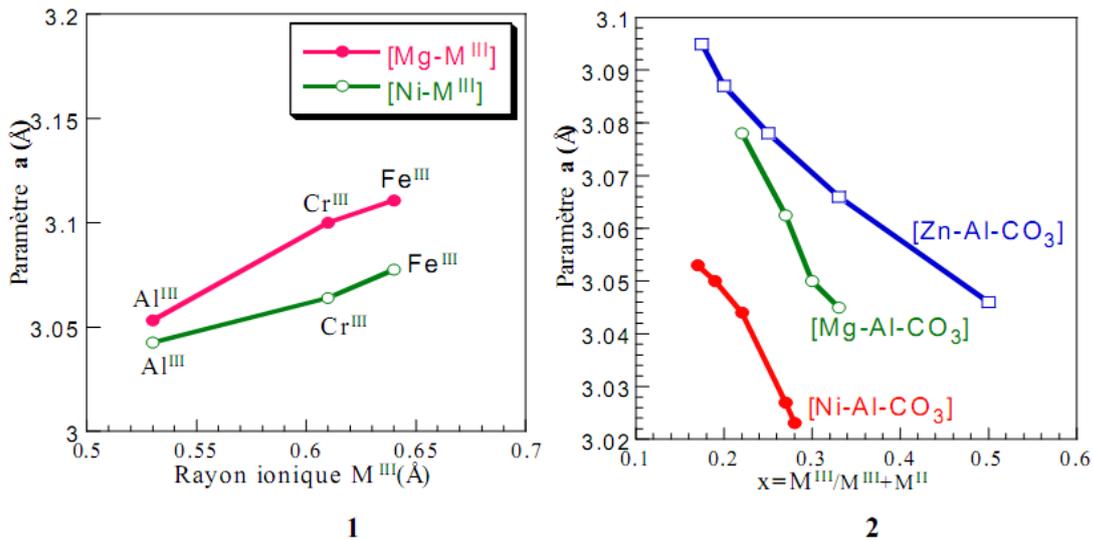
Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalent et 0,62-0,69 Å [50] pour les trivalents, avec l'exception notable, Al: 0,53Å.

Les HDL peuvent aussi être obtenus avec un couple [Li-Al] monovalent-trivalent [51,52] et [Co-Ti] [53] une association divalent-tétravalent ou avec plus de deux cations différents dans les feuillets; cela est aussi observé généralement dans des minéraux HDL qui contiennent des quantités variables d'éléments mineurs.

### *Le paramètre de maille « a »*

Les HDL cristallisant en symétrie rhomboédrique ou hexagonale sont généralement décrits dans une maille hexagonale de paramètre **a** et **c**.

Nous définissons donc le paramètre de maille **a** qui est lié à la distance inter-cation est en effet sensible à la taille et au rapport de ces cations. (Les figures I-3-1, I-3-2) représentent respectivement l'évolution du paramètre **a** en fonction du rayon trivalent et du taux de substitution. Le fait de remplacer des cations divalents par des cations trivalents de rayon généralement inférieur, le paramètre **a** décroît quand le taux de substitution **x** augmente, et augmente avec l'augmentation du rayon métallique trivalent.



**Figure I-3:** - 1 Evolution de paramètre a en fonction du rayon trivalent  
 - 2 Evolution du paramètre a en fonction du taux de substitution.  
 Brindley et Kikkawa (1979) [54] El Malki(1991)[55].

### c. Anions interlamellaires

Dans les HDL, les domaines inter-lamellaires contiennent des anions et des molécules d'eau. Et la nature des liaisons qui se produisent entre ces ions ou molécules et la structure impose l'arrangement des espèces inter-lamellaires dans l'inter-feuillet, et facilitent les processus de réorientation et de diffusion. En revanche, une forte affinité des anions diminue la mobilité, comme dans le cas de phases «carbonates» pour lesquels l'anion est difficilement échangeable [56]. L'échange anionique demeure pourtant une caractéristique essentielle des composés HDL.

Une grande variété d'espèces anioniques peut être intercalée par conséquent entre les couches, soit lors de la formation de la structure lamellaire, soit par échange anionique ultérieur.

Ces anions peuvent être:

- **des anions inorganiques simples:** fluorures, chlorures,...
- **oxo anions:** carbonates, nitrates, sulfates, bromates,...
- **oxo et polyoxo-metallates:** chromates, dichromates,  $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ ,  $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$ ,...
- **complexe anionique:** ferro et ferricyanure,  $(\text{PdCl}_4)^{2-}$ ,...
- **anions organiques:** carboxylates, phosphonates, alkylsulfates,...

Par rapport à la dimension, charge et disposition des espèces inter-lamellaire, l'espacement fondamental des couches est fortement modifié. La grande variété d'espèces inorganiques et organiques rencontrées dans le domaine inter-lamellaire introduit un caractère hydrophobe ou bien des contraintes géométriques particulières [57] qui induiront alors la dimension de l'espace inter-lamellaire.

### ***Distance inter-lamellaire « d »***

Cette distance séparant deux feuillets consécutifs est l'addition de deux grandeurs: celle relative à l'épaisseur des feuillets et celle de l'espace inter-foliaire. La première de ces grandeurs est, en première considération, fixe. Elle représente la dimension des plans d'octaèdres (feuillelet de type brucitique) perpendiculairement à l'axe d'empilement à laquelle s'ajoute l'espace de Van der Waals défini par les liaisons de type hydrogène. Elle est communément fixée à 4,8 Å. La seconde grandeur dépend bien entendu de la nature de l'anion inter-lamellaire mais aussi de son orientation. Plusieurs études ont mis en évidence la forte dépendance de la distance inter-lamellaire, vis-à-vis de la taille et de la charge de l'anion. Boehm et al. (1977) [59] ont montré, pour le composé  $Zn_2Cr(OH)_6 \cdot X \cdot nH_2O$ , que la distance  $d$  passe de 7,73 Å à 32,6 Å en échangeant l'anion chlorure par alkyl-sulfate  $nC_{18}H_{37}SO_4$ . La distance inter-foliaire dépend également de la température et de l'humidité relative [58]. La Takovite intercalée par des anions sulfate donne un espacement des feuillets de 8,9 Å pour des humidités relatives inférieures à 50%; cette distance passe à 10,8 Å pour des humidités relatives supérieures à 50%. D'autres résultats intéressants, reporté par Bish [60], montrent que des HDL sulfatés ou chlorurés peuvent être solvatés par l'éthylène glycol, le glycérol, etc. Par exemple, la distance inter-lamellaire d'un composé  $[Ni-Al-Cl]$  passe de 7,8 Å dans l'eau à 12,9 Å dans l'éthylène glycol. Cela démontre, la dépendance de la distance inter-foliaire vis-à-vis de la nature du solvant.

### **I-2-2-3. Méthodes de synthèse**

Les formes naturelles des composés de type HDL sont assez rares, mais il est généralement « relativement » simple et surtout très peu coûteux de les synthétiser. D'autre part, en jouant sur les différents paramètres de synthèse et les propriétés d'échange la préparation d'un grand nombre de matériaux peut être réalisée. Plusieurs approches synthétiques sont possibles, ci-dessous sont mentionnées les plus courantes, toute relevant de la chimie douce.

### I-2-2-3-1. Les voies directes

#### a. La coprécipitation à pH constant

Cette méthode développée par Miyata [56], est la plus utilisée pour la préparation de matériaux de type HDL. Elle consiste à ajouter à débit constant une solution aqueuse des sels métalliques dans un milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée, le pH étant maintenu constant par addition contrôlée d'une solution basique. Le pH est optimisé pour chaque système et pour chaque rapport afin de non seulement obtenir une coprécipitation complète des cations métalliques, mais aussi le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Pour éviter la contamination par les anions carbonates issus du CO<sub>2</sub> de l'air, la réaction de coprécipitation est réalisée sous atmosphère inerte. L'anion que l'on désire intercaler dans l'espace inter-lamellaire, est soit le contre-ion des sels métalliques, soit un autre anion introduit en excès dans le milieu réactionnel. Pour une phase HDL contenant des anions chlorures la réaction peut être résumée par l'équation suivante :



La coprécipitation d'un HDL consiste en une condensation en solution d'unités octaédriques M(OH)<sub>6</sub> qui conduit à la formation des feuillets brucitiques de distribution uniforme avec une incorporation progressive d'anions solvatés [61]. Après coprécipitation, un traitement thermique est souvent effectué afin d'augmenter le rendement de précipitation et/ou la cristallinité des particules.

#### b. Méthode « sel+oxyde »

Cette technique mise au point par Boehm al [59] et Woltermann [62] est basée sur un ajout très lent d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique. Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériau HDL de composition [Cu<sub>2</sub>-Cr] donnant lieu à des produits bien cristallisés [64], la réaction peut s'écrire de la façon suivante :



### c. Méthode de Sol gel

Segal [64] définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel.

Cette méthode a été employée au début par Lopez et al [65]. Pour la préparation de la phase Mg-Al. La synthèse de la phase HDL Mg/M<sup>(III)</sup> (M = Al, Ga, In) a été préparée à partir de l'éthoxyde de magnésium et l'acetylacetonate du métal trivalent. En premier l'alkoxyde est dissout dans un mélange d'alcool/acide (35% dans une solution aqueuse). La solution contenant l'acétone et l'acetylacetonate de M<sup>(III)</sup> est ensuite rajoutée, et le pH est ajusté avec une solution d'ammoniaque [66] le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la formation d'un gel, ce dernier est isolé par filtration, lavé et séché.

Récemment, certains HDL ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'hydrolyse lente d'alkoxyde de métaux [67].

### I-2-2-3-2. Les voies indirectes

#### a. Echange anionique

La liaison entre les anions et les feuillets étant faible, les anions inter-lamellaires peuvent être échangés. La forte capacité d'échange des HDL est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24h est appliqué à température ambiante ou en chauffant modérément.

#### b. Phénomène de Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450°C, l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former

de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [68, 69].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [70].

### c. Traitement hydrothermal.

On distingue la synthèse hydrothermale et le traitement hydrothermal post synthèse.

- **Synthèse hydrothermale:** ce procédé relativement complexe et nécessitant un équipement assez lourd, décrit par Paush et al [71]. pour la synthèse d'une phase hydrotalcite par traitement d'une solution mixte d'oxydes de magnésium et d'aluminium en suspension à 100°C et sous une atmosphère de dioxyde de carbone à 100MPa. Les auteurs rapportent ainsi l'obtention de la phase HDL [Mg-Al-CO<sub>3</sub>] dans des domaines de composition où le degré de substitution R varie entre 1,3 et 3.

- **Recristallisation hydrothermale:** L'objectif consiste à retraiter par voie hydrothermale des produits obtenus par les méthodes directes ou indirects décrites précédemment afin d'améliorer la cristallinité. Généralement le matériau remis en suspension est porté à environ 100-150°C dans une bombe hermétique sous pression autogène.

## I-2-2-4. Applications des HDL

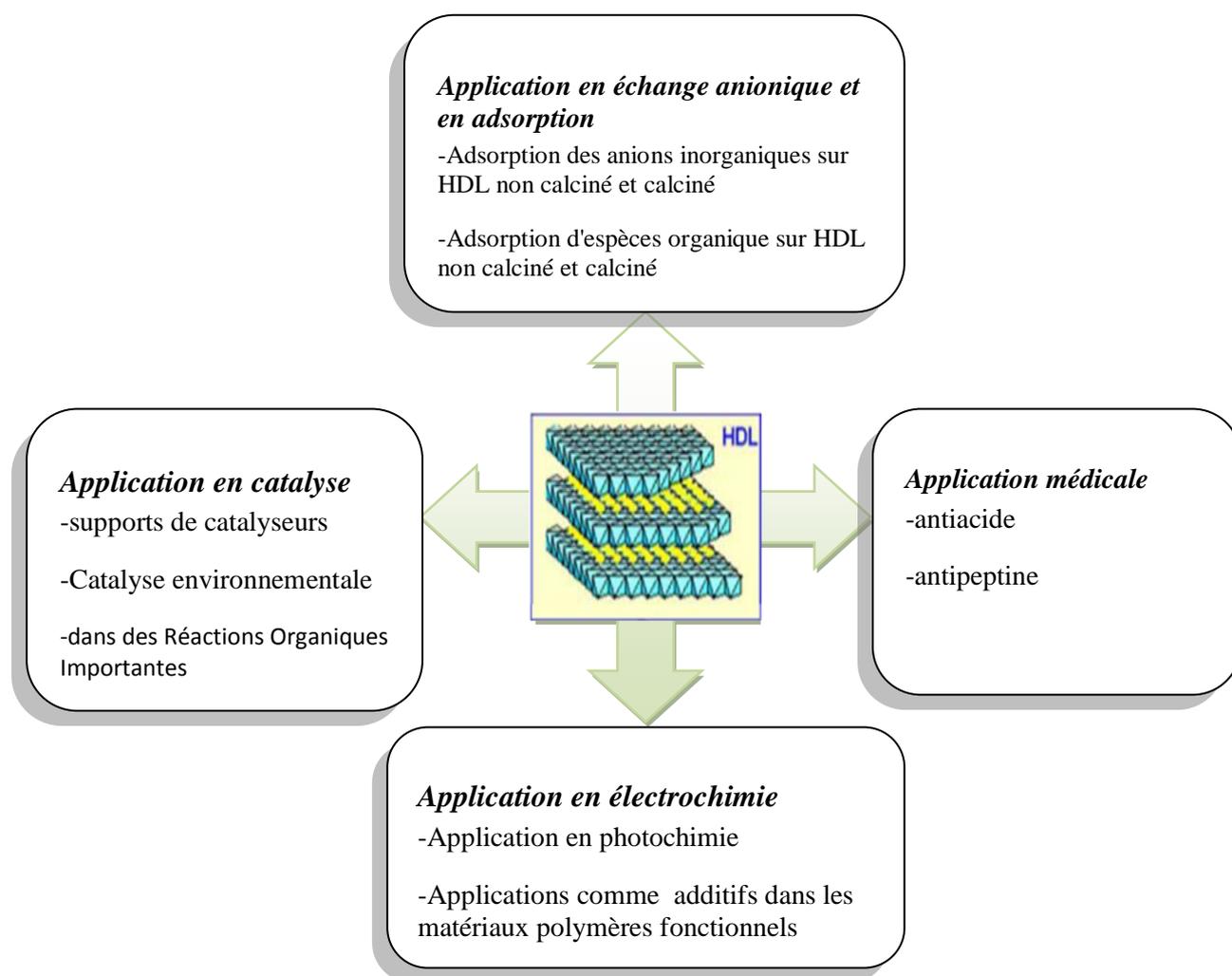
Les domaines d'applications des matériaux HDL sont extrêmement variés. Ces matériaux suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental (Figure I-4).

### I-2-2-4-1. Précurseurs en catalyse

Par un traitement thermique modéré, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes [72] hautement dispersés et possèdent des propriétés

basiques (de par leur composition). Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de 100 200 m<sup>2</sup>/g et résultent de la présence de méso-pores inter-cristallites. Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les HDL en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux. L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement ayant orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides.

Les phases de types Mg-Al ont été le plus étudiées dans des réactions telles que la condensation aldolique, l'estérification, l'isomérisation de doubles liaisons. D'autre part, les HDL contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir) sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnels [73,74, 75].



**Figure I-4.** Les différents domaines d'application des HDL.

### I-2-2-4-2. Applications en échange ionique et/ou adsorption

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de l'espace inter-feuillet [76]. La capacité d'échange anionique (CEA) dépend de la nature de l'anion présent dans l'inter-feuillet mais aussi de la densité de charge des feuillets, c'est à dire du rapport molaire ( $M^{(II)}/M^{(III)}$ ) : plus la densité de charge de feuillet est élevée, plus la réaction d'échange est difficile [77]. Les HDL ont de plus grandes affinités pour les anions polyvalents comparés aux anions monovalents [56,78], et peuvent prendre l'espèce anionique de la solution par trois mécanismes différents : par adsorption, par échange anionique de couche intercalaire ou par reconstruction extérieure d'un précurseur calciné HDL par "effet mémoire"[79].

#### a. Adsorption des anions inorganiques sur HDL calciné et non calciné

Cette aptitude à piéger ces anions est utilisable pour des applications de dépollution des sols ou des eaux ; de nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur le piégeage, par exemple, d'oxoanions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) [80, 81] ou d'anions simples ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) [82] par des HDL calcinés ou non calcinés.

#### b. Adsorption d'espèces organiques sur HDL calciné et non calciné

Les HDL ou les produits issus de leur calcination sont susceptibles de piéger des anions organiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction. Ces derniers peuvent être des acides carboxyliques aromatiques, des phénols, des pesticides ou des acides humiques. A titre d'exemple, on peut citer :

- les anions téréphtalates ou benzoates piégés par les HDL calcinés de  $\text{Mg-Al-CO}_3$  (Crepaldi et coll. [83]),
- les pesticides (acide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic) [84] et les herbicides (terbuthylazine, sebacate et dodecylsulfate [85]) adsorbés sur  $\text{Mg-Al-CO}_3$ .
- les acides humiques piégés par sur des HDL à base de fer ou rouilles vertes [86].

La présence de couleur dans beaucoup d'effluents industriels est fortement indésirable et les HDL se sont avérés particulièrement efficaces à enlever divers colorants synthétiques (Tableau I-2) [87]. Citons le bleu acide 29 qui pourraient être adsorbé sur la surface ou dans la couche intercalaire par échange anionique ; un temps d'équilibre d'une heure montre que

99% de colorant a été retenu par le matériau [88]. A noter que, les sorbants épuisés peuvent être aisément régénérés par un chauffage à une température adéquate, qui a pour conséquence le déplacement de tous les produits organiques adsorbés avec la possibilité de les réutiliser. Les sorbants réutilisés montrent souvent de grandes possibilités d'adsorption. Bien que les colorants anioniques soient efficacement enlevés, des colorants cationiques et non ioniques peuvent également être enlevés à des degrés moindres [88].

**Tableau I-2.** Possibilités d'adsorption de différents colorants synthétiques sur HDL.

Solution de colorant	Elimination (%)	Charge de colorant	Masse moléculaire
<i>Acide bleu 29</i>	96	Anionique	616,50
<i>Eosine B</i>	96	Anionique	624,08
<i>Réactive bleu 48</i>	8	Anionique	840,12
<i>Disperse rouge 1</i>	86	Non ionique	314,35
<i>Basique bleu 66</i>	54	Cationique	530,16
<i>Basique bleu 9</i>	44	Cationique	373,90

### I-2-2-4-3. Applications médicales

Dans le domaine médicale, les matériaux HDL sont utilisés pour leur propriétés basiques et leur effet tampon dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, ils sont commercialisés comme médicament [89] anti-pepsinique, et ainsi agir contre les ulcères gastriques. Après avoir été administrée l'hydrotalcite ramène le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6, les propriétés de l'hydrotalcite ne sont pas guère affectées par les composants des sucs gastriques [90]. La phase [Mg-Al, Fe] est utilisée pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [91,92].

Enfin certains HDL ont récemment été utilisés avec succès comme vecteur de molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP. Ils assurent en effet le transport de la molécule jusqu'à la cellule cible, la protégeant du milieu. La molécule est ensuite libérée par simple dissolution de la matrice HDL [93].

#### I-2-2-4-4. Autres applications

Parmi les nombreux brevets relatifs à l'utilisation de résine polyoléfine dans les films agricoles, on rapporte le mélange de résine utilisant 12 à 30 % en poids d'HDL [94]. L'argile évite la détérioration du film, tout en conservant sa transparence.

L'introduction de polymères dans la porosité du béton permet d'améliorer sa maniabilité comme cela a été démontré avec les « MDFC » (Macro Defect Free Cement) [93]. Des résultats intéressants ont été obtenus pour le composite ciment alumineux ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ) acétate de polyvinyle alcool [96,97] qui présente une résistance à la flexion dix fois supérieure au ciment ordinaire, cependant le module de rupture reste fragile. La zone interfaciale, constituée de cristallites d'hydrates alumineux intimement mélangés au polymère, présente un caractère nanocomposite.

Hawthorne et al [98], ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques par la polymérisation d'un monomère vinylique à la surface d'un minéral. En 1979, Kato et al [99], rapportent les propriétés thermiques du nanocomposite formé de nylon-6, obtenu à partir de l'acide aminocaproïque et de la montmorillonite. Quelques années plus tard, des chercheurs de Toyota utilisent le même polymère mais dispersé dans le même réseau inorganique, les propriétés mécaniques sont fortement améliorées [100,101,102]. Des récents travaux consacrés à l'utilisation des HDL comme nanocharges [103, 104] montrent une augmentation de 43% de la résistance à la cassure pour des matériaux ne contenant que 5% en masse de charge pour un nanocomposite HDL organomodifié/polyimide (PI). La température de transition vitreuse augmente également.

Les nanocomposites argile-polymère sont utilisés pour leurs propriétés de barrière au gaz et au feu. Un brevet [105] décrit la résistance au feu de matériaux nanocomposites élaborés à partir de polymères thermoplastiques sans halogène, les élastomères sont mélangés avec des matériaux de type HDL.

Enfin quelques biopolymères ont été incorporés entre les lamelles d'HDL cela influence fortement les propriétés texturales du composé hybride. Leroux et al [106], ont pu montrer que l'insertion d'alginate dans la matrice HDL [ $\text{Zn}_2\text{-Al}$ ] modifie sa texture initiale lui donnant une morphologie tubulaire. L'acide alginique, copolymère linéaire formé alternativement de gluronate et de mannuronate, est très utilisé pour les emballages alimentaires ainsi que dans l'industrie pharmaceutique.

### I-2-2-5. Méthodes usuelles de caractérisations des HDL

Diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées pour nous renseigner sur le matériau et particulièrement sur les feuillets et sur l'espace inter-lamellaire [107].

#### I-2-2-5-1. Diffraction des rayons X

Elle permet de donner des renseignements sur les feuillets et sur l'espace inter-feuillet ; cependant, ces matériaux sont parfois faiblement cristallisés et par conséquent les pics de diffraction sont larges et asymétriques. L'indexation des diagrammes est donc parfois délicate.

L'analyse par diffraction X des matériaux type hydrotalcite naturelle ou synthétique est effectuée essentiellement par la méthode des poudres, technique facile à mettre en oeuvre.

On peut identifier les matériaux par l'intermédiaire des valeurs des distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes. L'identification des phases, à partir du diagramme expérimental se fait par comparaison avec les fichiers A.S.T.M [108].

Les Diffractogrammes, se présentent sous forme de pics plus ou moins étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction  $2\theta$ , alors que les pics sont moins intenses, plus larges pour les valeurs de  $2\theta$  élevées. Ce résultat est dû au fait que les HDL sont des minéraux faiblement cristallisés, et ont leur structure bidimensionnelle sous forme de feuillet [109].

Les différentes distances inter-réticulaires et leur indexation, selon les plans (hkl) sont présentées sur le **Tableau I-3** ci-dessous relevé du fichier A.S.T.M aux valeurs rassemblées de la littérature (fichier ASTM N°38-0486).

Les réflexions (110) et (003) permettent de calculer respectivement les paramètres  $a$ (Å) et  $c$  (Å) à partir de la relation relative au système hexagonal suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left( \frac{a}{c} \right)^2 \right]}}$$

Et par conséquent on aura [110] :

$$a \text{ (Å)} = 2d$$

$$c \text{ (Å)} = d \text{ (003)} + 2d \text{ (006)} + 3d \text{ (009)}$$

**Tableau I-3.** Les différentes distances inter-réticulaires et leur indexation pour Zn-Al-CO<sub>3</sub>.

Distance (Å°)	2θ	I/I <sub>0</sub> (%)	(h k l)
7.596	11,640	100	(0 0 3)
3.800	23,391	44	(0 0 6)
2.644	33,876	9	(1 0 1)
2.593	34,563	42	(0 1 2)
2.412	37,248	11	(1 0 4)
2.299	39,252	33	(0 1 5)
2.062	43,871	5	(1 0 7)
1.946	46,636	30	(0 1 8)
1.732	52,814	11	(1 0 10)
1.636	56,178	5	(0 1 11)
1.538	60,111	13	(1 1 0)
1.507	61,480	15	(1 1 3)
1.464	63,492	5	(1 0 13)
1.425	65,443	7	(1 1 6)

#### I-2-2-5-2. Spectroscopie infrarouge [111]

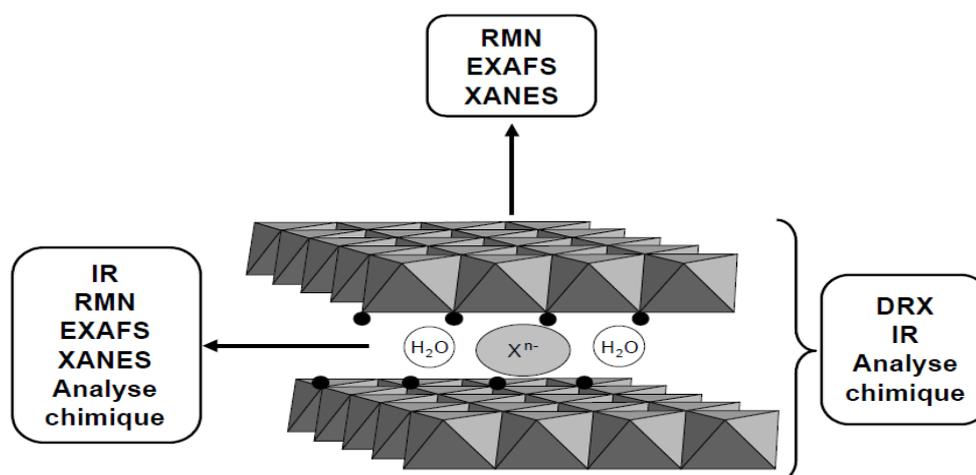
Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace inter-lamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Cette technique est très intéressante pour détecter la présence d'anions carbonates indésirables, via la bande de vibration caractéristique  $\nu$  (CO<sub>3</sub>) aux alentours de 1360 cm<sup>-1</sup>.

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine 4000-400cm<sup>-1</sup>. Les matériaux sont dispersés dans de la poudre de bromure de potassium (KBr) puis analysés.

### I-2-2-5-3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une autre technique assez couramment utilisée.

Elle permet d'obtenir des informations sur la texture des grains, celle-ci étant importante en vue d'application des matériaux en catalyse [112].



**Figure I-7.** Différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL.

### I-2-2-5-4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (thermogravimétrie ou ATG en abrégé) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière. La thermogravimétrie est le fait de quatre facteurs :

- l'échantillon,
- la masse,
- le temps,
- l'environnement.

La 1<sup>ère</sup> définition a été établie en langue anglaise par l'ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)

Elle consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un chauffage ; une thermobalance permet de suivre cette variation en continu, en fonction d'une montée en température programmée. La courbe thermogravimétrique représente ainsi l'évolution de la

masse de l'échantillon en fonction de la température [110]. Cette masse est déduite de l'indication de poids de l'échantillon fournie par l'organe de mesure. La thermogravimétrie n'a pas été développée pour la mesure de masse absolue ; c'est une technique orientée sur la mesure de variations de masse. La notion de régime de température est volontairement large pour inclure les programmations linéaires, modulées ou autres.

#### **I-2-2-5-5. Analyse thermique différentielle (ATD)**

Le principe de cette analyse est basé sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par le matériau. Il s'agit de mesurer la différence de température, lors d'un chauffage ou un refroidissement, entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte. Lorsqu'il y'a réaction (fusion, déshydratation, transition de phase, oxydation, décomposition...etc.), on obtient alors des pics qui révèlent cette réaction et qui peuvent être endothermiques ou exothermiques. Les courbes enregistrées permettent l'identification de la nature d'un minéral par comparaison avec des courbes types [110]. L'attribution des pics d'ATD, doit généralement faire appel à d'autres techniques de caractérisation, les unes dynamiques (thermogravimétrie, spectrométrie de masse, ...etc.), les autres analytiques comme la radiocristallographie ou l'analyse chimique...etc.

#### **I-2-2-5-6. Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Cette technique permet de caractériser l'environnement des métaux constituant les feuillets, elle peut être également utilisée pour caractériser l'espace intercalée, spécialement lorsque celle-ci est organique, à l'aide de la RMN de  $^{13}\text{C}$  [97]. De manière générale, peu de modifications du spectre RMN sont observées entre l'anion libre et l'anion intercalé ; toutefois, cette technique s'est avérée excellente pour caractériser les phénomènes couplés de polycondensation/greffage mis en jeu lors de l'obtention des HDL ou lors de traitements thermiques [112].

#### **I-2-2-5-7. Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote (BET) [113,114]**

La technique d'adsorption-désorption d'azote permet d'obtenir des informations précieuses à propos de la texture des solides poreux. L'allure des courbes isothermes obtenues lors de l'analyse nous renseigne sur le type de matériau analysé (micro-, méso- ou macroporeux), tandis que l'exploitation mathématique des données permet d'évaluer la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores et la distribution de leurs tailles.

Une théorie décrivant le phénomène d'adsorption de molécules gazeuses sous forme d'une monocouche sur un solide a été proposée par Irving Langmuir. En se basant sur certaines tendances expérimentales et en utilisant la théorie cinétique, il établit une théorie basée sur l'adsorption monocouche qui lui valu d'être lauréat du prix Nobel de chimie en 1932. Celle-ci repose sur plusieurs hypothèses :

- L'adsorption est le résultat d'un équilibre d'adsorption-désorption permanent des molécules de gaz.
- L'adsorption est localisée sur des sites bien définis, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée et les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.
- L'adsorption des molécules conduit à la formation d'une monocouche.
- La vitesse d'adsorption est directement proportionnelle à la pression du gaz.

L'équation, formulée par Langmuir, pour décrire l'adsorption de molécules de gaz dans un matériau poreux est obtenue en admettant qu'à l'équilibre, la vitesse d'adsorption des molécules équivaut à leur vitesse de désorption:

$$V_{ads} = V_{des}$$

$$K_1 p(1 - \theta) = K_{-1} p$$

Avec  $K_1$  et  $K_{-1}$ , les constantes de vitesse de l'adsorption et de la désorption

$p$ , la pression du gaz adsorbé

$\theta$ , le taux de recouvrement de la surface

En réarrangeant l'équation précédente et en désignant par  $a$  le rapport des constantes de vitesse, l'équation de Langmuir devient :

$$\theta = \frac{ap}{1 + ap} = \frac{V}{V_m}$$

La théorie de Langmuir décrit une situation idéale dans laquelle l'adsorption des molécules de gaz se fait sur une surface homogène et donne lieu à la formation d'une monocouche. En réalité, il faut tenir compte de la non homogénéité de la surface, des interactions existant entre les molécules de gaz adsorbées et de la possibilité de former des multicouches. C'est pourquoi d'autres théories ont été proposées dont la théorie BET [115], du nom de ses inventeurs, Brunauer, Emmet et Teller. La théorie BET repose sur quelques

considérations fondamentales de l'adsorption physique, résultant des forces de Van Der Waals.

- ✓ L'adsorption est localisée sur des sites bien définis, tous les sites possédant la même énergie (surface homogène)
- ✓ L'adsorption est le résultat d'un équilibre entre l'adsorption et la désorption.
- ✓ L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes.

Après l'adsorption d'une monocouche de gaz sur la surface d'un solide poreux, résultant du contact direct entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide, l'adsorption se poursuit donc pour donner lieu à des multicouches. Ce phénomène, dû aux forces de Van Der van der Waals, diffère de l'adsorption monocouche par la valeur de la chaleur d'adsorption, identique à la chaleur de condensation. La traduction mathématique de ces bases de travail fournit l'équation suivante :

$$V = V_m \frac{C \cdot p}{(p_0 - p) \left(1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}\right)}$$

Où

**V**: le volume de gaz adsorbé à la pression  $p$  d'équilibre

**$V_m$** : le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche

**$p_0$**  : est la pression de saturation du gaz à la température de travail

**C** : constante liée à la chaleur d'adsorption ( $Q_a$ ) et à la chaleur de condensation ( $Q_c$ ).

Cette équation n'est utilisée en pratique que sous sa forme modifiée :

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

$$\frac{1}{V \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m \cdot C} \left( \frac{1 - \frac{p}{p_0}}{\frac{p}{p_0}} \right)$$

Cette équation correspond à l'expression mathématique d'une droite :  $y = ax + b$ , où  $x$  est la pression relative  $p/p_0$ . La valeur de  $V_m$ , qui est l'inverse de la somme de l'ordonnée à l'origine et du coefficient angulaire de la droite, peut alors être facilement déduite :

$$V_m = \frac{1}{a+b}$$

La valeur de  $V_m$  permet d'accéder à la surface spécifique du matériau étudié,  $S_{BET}$ .

$V_m$  est le volume de gaz nécessaire pour recouvrir une surface par une monocouche, la surface spécifique s'exprime quant à elle comme étant la surface occupée par une molécule de gaz, multipliée par le nombre de molécules contenues dans la monocouche :

$$S_{BET} = n \cdot N \cdot A_m$$

où :  $S_{BET}$  est la surface spécifique du matériau ( $m^2/g$ )

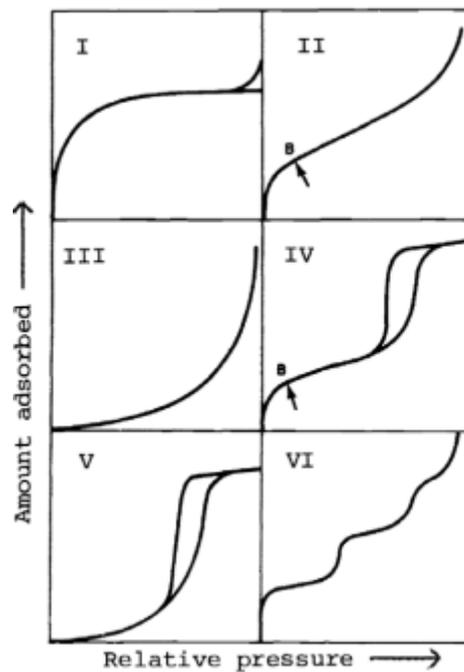
$n$  est le nombre de moles de gaz formant la monocouche, égal à  $V_m/V_{STP}$  (où  $V_{STP} = 22,4$  l/mole)

$N$  est le nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  mole<sup>-1</sup>),

$A_m$  est la surface de section d'une molécule de gaz ( $16,2 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup> dans le cas de l'azote à 77K)

L'équation BET ne peut s'appliquer que pour des intervalles réduits de pressions relatives (0,05 à 0,35). En effet, à très faibles pressions, la formation d'une monocouche ne se réalise pas de manière complète, tandis que pour de fortes pressions, les molécules adsorbées interagissent les unes avec les autres et le phénomène de condensation capillaire se produit.

Une classification des isothermes d'adsorption en cinq types a été admise par l'IUPAC [116]. Les différentes allures des isothermes, représentées à la figure I-8, sont caractéristiques des interactions existant entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elles dépendent donc de la texture du solide soumis à l'analyse.



**Figure I-8.** Allures des courbes isothermes selon l'IUPAC

#### a. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption représente le volume de gaz (l'adsorbat) adsorbé par le matériau poreux (l'adsorbant) en fonction de la pression relative du gaz à l'équilibre. L'analyse est réalisée à la température d'ébullition de l'azote. Malgré la grande diversité d'adsorbats et d'adsorbants, les isothermes d'adsorption de gaz sur des solides peuvent être rassemblées en cinq différents types d'isothermes classés par l'IUPAC (Figure I-9).

**L'isotherme de type I** est obtenue pour des adsorbants ayant des pores inférieurs à 2 nm, correspondant aux matériaux microporeux. Elle est déduite de l'équation de Langmuir décrivant l'adsorption comme la formation d'une monocouche même si dans le cas des matériaux microporeux, on peut observer la formation de plusieurs couches.

**Les isothermes de types II et III** correspondent à des matériaux macroporeux, c'est-à-dire des matériaux présentant une taille de pores supérieure à 50 nm.

**Les isothermes de types IV et V** sont caractéristiques des matériaux dont les pores ont une taille comprise entre 2 et 50 nm. Cette gamme correspond aux matériaux mésoporeux.

Comme on vient de le décrire, ces différentes courbes dépendent de la distribution de la taille des pores mais elles sont également fonction de la nature de la surface adsorbante et de la nature des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

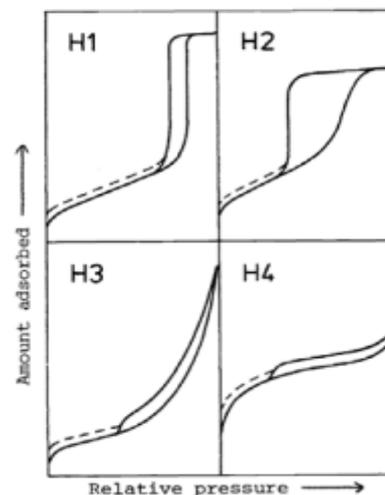
Les isothermes de types II et III, comme celles des types IV et V, ne diffèrent que pour les faibles pressions relatives. En effet, leur différence se situe au niveau de leur courbure initiale qui est soit concexe (II et IV) soit concave (III et V). C'est la constante C intervenant dans l'équation BET qui dicte la forme de la courbure initiale :

$$C \infty e^{\left(\frac{Q_a - Q_c}{RT}\right)}$$

Lorsque la chaleur d'adsorption est supérieure à celle de condensation ( $Q_a > Q_c$ ), les interactions entre adsorbat et adsorbant sont plus fortes que les interactions entre molécules d'adsorbats. L'isotherme est alors convexe aux faibles pressions relatives. Par contre, lorsque  $Q_a < Q_c$ , les interactions entre molécules de gaz l'emportent sur les interactions entre les molécules de gaz et la surface du matériau. Il faut dès lors atteindre une pression relative plus importante afin que l'adsorption devienne conséquente. Dans ce cas, l'isotherme est concave aux faibles pressions relatives. Par conséquent, la courbure initiale de l'isotherme fournit une indication directe de la force d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'isotherme de type IV est la plus souvent rencontrée pour les matériaux mésoporeux. Elle peut être divisée en trois parties (Figure I-9) :

1. la formation de la monocouche de Langmuir
2. la condensation capillaire
3. la saturation



**Figure I-9.** Allures des boucles d'hystérésis selon l'IUPAC

Le calcul de la distribution de la taille des pores se base sur l'équation de Kelvin [117] qui relie la diminution de la tension de vapeur au-dessus d'un ménisque de rayon  $r_p$  au rayon  $r_p$  de ce ménisque. En effet, la pression de vapeur ( $p$ ) au-dessus d'un ménisque concave de liquide (ce qui est le cas d'un canal mésoporeux rempli de liquide) est nécessairement inférieure à la pression de saturation ( $p_0$ ) à la même température.

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_M}{r_p RT}$$

où  $V_M$  est le volume molaire du liquide

$r_p$  est le rayon du ménisque

$\gamma$  est la tension superficielle

$T$  est la température absolue

$R$  est la constante des gaz parfaits.

Cependant, cette expression n'est pas directement applicable au cas des matériaux mésoporeux. En effet, avant que la condensation capillaire ne se produise, les parois des pores sont recouvertes d'une couche adsorbée d'épaisseur  $t$ . La condensation capillaire se manifeste donc pour un rayon de pore apparent  $r$  inférieur au rayon de pore réel  $r_p$ .

La condensation capillaire se visualise sur l'isotherme d'adsorption-désorption par un saut, traduisant une augmentation brusque du volume adsorbé. En repérant le point d'inflexion de ce saut, il est possible de calculer le rayon de pore moyen en appliquant directement l'équation de Kelvin corrigée:

$$r_p = t + \frac{\gamma V_M}{RT} \cdot \ln \frac{p}{p_0}$$

A chaque pression  $p$  correspond un volume de vapeur adsorbé défini par l'isotherme. Il est donc possible d'obtenir une relation entre le volume adsorbé à la pression  $p$  et le rayon de pore calculé selon l'équation de Kelvin modifiée. Cette relation  $V=V(r_p)$  donne le volume de gaz nécessaire pour remplir, après condensation, tous les pores dont le rayon est plus petit ou égal à  $r_p$ .

En réalité, la taille des pores est variable et possède une certaine distribution, exprimée analytiquement par la dérivée de cette fonction:  $dV/dR = f(r)$ . La méthode de calcul

numérique la plus couramment utilisée dans l'établissement de ce type de courbes est connue sous le nom BJH, proposée par Barrett, Joyner et Halenda [118]. Elle se base sur la relation existant entre le rayon des canaux du matériau et la surface interne du matériau. Elle utilise l'isotherme de désorption comme une suite d'étapes où la pression relative chute d'une même quantité à chaque pas. Un processus itératif est appliqué pour toute la branche de désorption où prend place la condensation capillaire. Cette méthode suppose des pores ouverts des deux côtés et de forme cylindrique.

### **b. Phénomène d'hystérésis**

Les phénomènes d'hystérésis apparaissent très souvent lorsque les isothermes d'adsorption et de désorption sont comparées. En effet, lorsque la pression relative augmente, les molécules de gaz s'adsorbent à la surface du matériau mésoporeux jusqu'à saturation (symbolisée par le «plafond» de l'isotherme). Ensuite, les molécules d'adsorbats sont évacuées des cavités du solide lorsque la pression est diminuée progressivement. Une isotherme de désorption est alors obtenue. Dans de nombreux cas, cette dernière ne se superpose pas à l'isotherme d'adsorption. Ce phénomène est appelé boucle d'hystérésis et trouve sans doute son explication dans le fait que les pores se remplissent et se vident différemment (Figure I-9). Le type d'hystérésis observé est fonction de la forme des pores du matériau (cylindre, bouteille à encre, fente...).

## Références Bibliographiques

---

- [1] R. Clement, «Intercalation of potentially reactive transition-metal complexes in the lamellar manganese phosphide sulfide host lattice», *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 647-648.
- [2] X. Liang, Y. Zang, Y. Xu, X. Tan, W. Hou, L. Wang, Y. Sun, «Sorption of metal cations on layered double hydroxides», *Colloids and Surfaces A, Physico-chemical and engineering Aspects*, 433(2013) 122-131.
- [3] H. Nakayama, T. Eguchi, N. Nakamura, S. Yamaguchi, M. Danjyo, M. Tsuchioka, «The First Structure of a Cerium (IV) Phosphate: Ab Initio Rietveld Analysis of  $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ », *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 1063-1066.
- [4] U. Costantino, M. Casciola, G. Pani, J. Jones, J. Rozière, «Vibrational spectroscopic characterisation of protonic conducting polyethyleneimine- $\alpha$ - and  $\gamma$ -zirconium phosphate nanocomposites», *Solid State Ionics*, **97** (1997) 261.
- [5] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, «Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications», *Catal. Today*, **11** (1991) 173-301.
- [6] S. P. Newman, W. Jones, «Comparative Study of Some Layered Hydroxide Salts Containing Exchangeable Interlayer Anions», *Journal of Solid State Chemistry*, **148** (1999) 26-40.
- [7] W. Jones, «The structure and properties of pillared clays», *Catalysis Today*, **2** (1988) 357-367.
- [8] F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq, «In situ growth of layered double hydroxide films on anodic aluminum oxide/aluminum and its catalytic feature in aldol condensation of acetone», *Catalysis Today*, **55** (2000) 103-116.
- [9] H. Roussel, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clairmont-Ferrand, France, (1999).
- [10] C. Vaysse, «caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés», Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, Université Bordeaux, (2001).
- [11] F. Malherbe, C. Depège, C. Forano, J. P. Besse, M. P. Atkins, B. Sharma, S. R. Wade, «Alkoxylation reaction catalysed by layered double hydroxides», *Applied Clay Science*, **13**(1998),451-466.
- [12] B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, A. Vaccari, «Electrocatalytic properties of Nickel<sup>(II)</sup> hydrotalcite type anionic clays: Application to methanol and ethanol oxidation», *J. Electroanal. Chem.*, **463** (1999) 123.
- [13] M. Gerl, J. P. Issi, «Physique des Matériaux», **8** (1997) 228.
- [14] H. Kobayachi, M. Tabuchi, M. Shikano, H. Kageyama, R. Kanno, «Synthesis, phase relation and electrical and electrochemical properties of ruthenium-substituted  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  as a novel cathode material», *J. Mater. Chem.*, **13** (2003) 957-962.
- [15] J. Rouxel, «Chalcogénures lamellaires et intercalaires alcalins», *Materials Science and Engineering*, **31** (1977) 277-280.

## Références Bibliographiques

---

- [16] R. Mostarih, «Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des des anions sulfate : étude de leur évolution structurale thermique et hydrométrique», Thèse de Doctorat, Université Plaise Pascal, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales, (2006).
- [17] S. A. Solin, «Layer Rigidity in Intercalation Compounds-Springer», *J. Mol. Cat*, 27 (1984) 293.
- [18] R. Bissessur, M. G. Kanatzidis, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, «Encapsulation of polymers into MoS<sub>2</sub> and metal to insulator transition in metastable MoS<sub>2</sub>», *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, (1993) 1582-1585.
- [19] J. P. Lemmon, M. M. Lerner, «Structure and thermal properties of poly (ethylene oxide)-intercalated graphite oxide», *Solid State Commun*, 94 (1995) 533.
- [20] W. M. R. Divigalpitiya, R. F. Frindt, S. R. Morrison, «Molecular composite films of MoS<sub>2</sub> and styrene», *J. Mater. Res*, 6 (1991) 1103.
- [21] M. G. Kanatzidis, H. O. Marcy, W. J. Mccarthy, C. R. Kannewurf, T. J. Marks, «In situ intercalative polymerization chemistry of FeOCl, Generation and properties of novel highly conductive inorganic/organic polymer microlaminates», *Solid State Ionics*, 32 (1989) 594-608.
- [22] E. Ruizhitzky, P. Aranda, B. Casal, «Intercalation of polyéthylene oxide in layered thiophosphate of BI and SB», *J. Mater. Chem*, 2 (1992) 581.
- [23] Y. J. Liu, D. C. Degroot, J. L. Schuindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, «Rapid syntheses of nanocomposites with layered tetratitanate using ultrasound», *Adv. Mater.*, 5 (1993) 369.
- [24] M.G. Kanatzidis, C. G. Wu, «Nanocomposites Produced by Direct Intercalation of Secondary Doped Polyaniline in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>», *J. Am. Chem. Soc*, 111 (1989) 4139.
- [25] L. F. Nazar, H. Wu, W. P. Power, «Synthesis and properties of a new (PEO)<sub>x</sub>[Na(H<sub>2</sub>O)]<sub>0.25</sub>MoO<sub>3</sub> nanocomposite», *J. Mater. Chem*, 5 (1995) 1985.
- [26] R. Bissessur, D. C. Degroot, J. L. Schuindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, «Inclusion of Polyaniline into MoO<sub>3</sub>», *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, (1993) 687-689.
- [27] P. Aranda, E. Ruizhitzky, «Poly (ethylene oxide)-silicate intercalation materials», *Chem. Mater*, 4 (1992) 1395.
- [28] V. Mehrotra, E. P. Giannelis, «Nanometer scale multilayers of electroactive polymers: intercalation of polypyrrole in mica-type silicates», *Solid State Ionics*, 51 (1992) 115.
- [29] A. Blumstein, «Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex», *J. Polym. Sci, Part A: General papers*, 3(1965) 2653.
- [30] R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis, *J. Chem. Mater*, 5 (1993) 1694.
- [31] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, «Minéralogie des argiles: Classification et Nomenclature», Ed. Masson, Tome 1-2, (1982) 9-107-114.

## Références Bibliographiques

---

- [33] M. F. Brigatti, E. Galán, B. K. G. Theng, «Structure and Mineralogy of Clay Minerals », *Developments in Clay Science*, 5 (2013) 21-81.
- [34] P. F. Lukham, S. Rossi, «Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions Adv», *Colloid Interface Sci*, 82 (1999) 43-92.
- [35] G. Flink, *Arkiv. Kemi. Min. Geol*, 3 (1910) 1-166.
- [36] G. Flink, *Z. Kryst. Min*, 53 (1914) 409-420.
- [37] W. F. Foshag, «The chemical composition of hydrotalcite and the hydrotalcite group of minerals», *Proc. U. S. Natl. Mus*, 58 (1920) 147-153.
- [38] W. D. Treadwell, Ed. Bernasconi, «Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium und Magnesiumion nebeneinander», *Helv. Chim. Acta*, 13(4) (1930)500-509.
- [39] W. Feitknecht, *Chimica. Acta*, 21(1) (1938) 766-784.
- [40] W. Feitknecht, M. Gerber, «Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd», *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 131-137.
- [41] R. Allmann, «Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetrahydrate», *A discussion American Mineralogist*, 53 (1968) 1057-1059.
- [42] G. J. Ross, H. Kodama, «Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite», *Manasseite and Hydrotalcite American Mineralogist*, 52 (1967) 1036-1047.
- [43] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Occeilli, H. E. Robson Editions, *Clay and Other Micro porous Solids*, Reinhold, New York, 2(1992).
- [44] N.M. Rodriguez, «A review of catalytically grown carbon nanofibers», *J. Mater. Res*, 12 (1993) 3233.
- [45] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, «Carbon Nanotubule Membranes and Possible Applications to Electrochemical Energy Storage and Production», *Nature*, 393 (1998) 346-347.
- [46] A. Ennaqadi, *Thèse de Doctorat*, Université Blaise Pascal, (1998).
- [47] X. Chen, Y. Zhang, X. P. Gao, G. L. Pan, X. Y. Jiang, J. Q. Qu, F. Wu, J. Yan, D. Y. Song, «Electrochemical hydrogen storage of carbon nanotubes and carbon nanofibers», *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 743.
- [48] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 4253.
- [49] N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *U. S. Patent* 5, 653 (1997) 951.
- [50] R. Allman, «The crystal structure of pyroaurite», *Acta Cryst*, (1968) 972-977.
- [51] H. Besson, S. Caillere, *S. Bull. Henin, Groupe Franç. Argiles*, 26 (1) (1974) 79.

- [52] C. J. Serna, J. L. White, S. L. Hem, «Hydrolysis of Aluminum-Tri-(Sec-Butoxide) in Ionic and Nonionic Media», *Clays and clay Minerals*, 25 (6) (1977) 384-391.
- [53] R. M. Taylor, R. M. Mckenzie, «The Influence of Aluminum on Iron Oxides. VI. The Formation of Fe<sup>(II)</sup>-Al<sup>(III)</sup> Hydroxy-Chlorides, -Sulfates, and -Carbonates as New Members of the Pyroaurite Group and Their Significance in Soils», *Clays and clay Minerals*, 28 (1980) 179.
- [54] G. W. Brindley, S. Kikkawa, «A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates», *American Mineralogist*, 64 (1979) 836.
- [55] K. El Malki, «Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires. Etude des propriétés d'échange et de la réticulation. Etude des propriétés électriques et magnétiques », Thèse de Doctorat, Université Clermont-Ferrand 2, (1991).
- [56] S. Miyata, «Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds», *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983) 305.
- [57] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, J. P. Besse, *J. Mater Chem*, 11 (2001) 105.
- [58] E. H. Nickel, R. M. Clarke, «Carrboydite, a hydrated sulfate of nickel and aluminum; a new mineral from Western Australia», *American Mineralogist*, 61 (1976) 366.
- [59] J. P. Boehm, J. Steinle, C. Vieweger, «[Zn<sub>2</sub>Cr(OH)<sub>6</sub>]X·2H<sub>2</sub>O, New Layer Compounds Capable of Anion Exchange and Intracrystalline Swelling», *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*, 16 Issue (4) (1977) 265.
- [60] D.L. Bish, *Bull. Mineral*, 103 (1980) 170-175.
- [61] H. Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, «Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion exchange», *J. of Coll and Inter. Sci*, 300 (2006) 648–654.
- [62] G. M. Woltermann, *U. S. Patent* 4, 454 (1984) 244.
- [63] L. Bigey, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-ferrand, France, (1998).
- [64] D. L. Segal, «Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates», *J. Non-Crystalline Solids*, 63 (1984) 183-191.
- [65] T. Lopez, P. Bosh, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, F. Figueras, «Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites, structure and texture», *Langmuir*, 12 (1996) 189-192.
- [66] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, «Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples», *Microporous Mesoporous Mater*, 39 (2000) 229-247.
- [67] D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durant, *Chem. Mater*, 14 (2002) 1530.
- [68] J. Rocha, «Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and <sup>27</sup>Al MAS NMR study», *Journal of Materials Chemistry*, 9(10) (1999) 2499-2503.

## Références Bibliographiques

---

- [69] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N.M. van der Pers, «Memory Effect of Activated Mg–Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction», *Chemistry - A European Journal*, 13(3) (2007) 870-878.
- [70] K. Klemkaite, «Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures», *Central European Journal of Chemistry*, 9(2) (2011) 275-282.
- [71] I. Paush, H. H. Lohse, K. Schürmann, R. Allmann, «Syntheses of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds», *Clays. Clay. Miner.*, 34 (1986) 507.
- [72] M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, «Hydrotalcite decomposition mechanism: A clue to the struct. & reac. of spinel like mixed Oxides», *J. Phys. Chem*, 100 (1996) 8535.
- [73] W. T. Reichle, *J. Catal*, 94 (1985) 547.
- [74] C. Busetto, G. Delpiero, G. Hanara, F. Trifiro, Vaccari, *J. Catal*, 85 (1984) 260.
- [75] E. Susiki, M. Okamoto, Y. Ono, *Chem. Lett*, (1989) 1485.
- [76] D. L. Bish, *Bull. Miner*, 103 (1980) 170.
- [77] I. Ben. Assaker, «Synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires application aux biocapteurs», Thèse de Doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne U.F.R de Science Fondamentales et Appliquées, (2009).
- [78] P. K. Dutta, M. Puri, «Anion exchange in lithium aluminate hydroxide», *Phys. Chem*, 93 (1989) 376.
- [79] K. Chibwe, W. Jones, «Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides», *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, (1989) 926.
- [80] L. Chatelet, J. V. Bottero, J. Yvon, A. Bouchelaghem, *Coll. Surf A, Physicochemical and Engineering Aspects*, 111 (1996) 167-175.
- [81] J. Das, D. Das, G. P. Dash, *J. Coll. Inter. Sci*, 251 (2002) 26-32.
- [82] X. Duan, D. G. Evans, Ed. D. M. P. Mingos, Springer Berlin Heidelberg, New York, 119 (2005).
- [83] E. Crepaldi, J. Tronto, L. P. Cardoso and J. B. Valim, «Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds», *Coll. Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211 (2002) 103-114.
- [84] J. Inacio, C. Taviot-Gueho C, C. Forano, J. P. Besse, «Adsorption of MCPA pesticide by Mg-Al layered double hydroxides», *Appl. Clay. Sci*, 18 (2001) 255-264.
- [85] F. Bruna, I. Pavlovic, R. Celis, C. Barriga, J. Cornejo, M. A. Ulibarri, «Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine», *Appl. Clay. Science*, 42 (2008) 194-200.
- [86] J. Orthman, H. Y. Zhu, G. Q. Lu, «Use of anion clay hydrotalcite to remove colored organics from aqueous solutions», *Separ. Purif. Technol*, 31 (2003) 53.

## Références Bibliographiques

---

- [87] L. Ren, J. He, D.G. Evans, X. Duan, R. Ma, «Some factors affecting the immobilization of penicillin G acylase on calcined layered double hydroxides», *Mol. Catal. B: Enzymatic*, 16 (2001) 65–71.
- [88] F. Li, X. Duan, «Applications of layered double hydroxides», *Struct. Bond*, 119 (2006) 193–223.
- [89] W. Jettka, B. Gajdos, M. D. Benedikt, Ed. Rhone-Poulenc Rorer GmbH, Germany. 172 (1996) 9-16.
- [90] A.C. Playle, S.R. Gunning, A.F. Liewellyn, *Pharma. Acta. Helv*, 49 (1974) 298.
- [91] W. T. Reichel, *Chem. Tech*, 58 (1986).
- [92] H. Anabuki, S. Mayata, *Eur. Patent*, 611 (1982) 75.
- [93] J. H. Choy, S.Y. Kwak, Y. J. Jeong, J. S. Park, «Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors», *Angew. Chem. Int. Ed*, 39 (2000) 4041-4045.
- [94] K. Kotani, H. Yoneyama, *Electroanal. Chem*, 233 (1987) 291.
- [95] J. D. Birchall, A. J. Howard, K. Kendall, «Flexural strength and porosity of cements», *Nature*, 289(1981) 388.
- [96] O. O. Popoola, W. M. Krive, J. F. Young, «Microstructural and Microchemical Characterization of a Calcium Aluminate-Polymer Composite (MDF) Cement», *J. Am. Ceram. Soc. D*, 74 (1991) 1928.
- [97] S. A. Rodger, W. Sinclair, G. W. Groves, S. A. Brooks, D. D. Double, «High strength cement pastes», *J. Mater. Sci*, 20 (1985) 2853.
- [98] D. Hawthorne, J. H. Hodgkin, B. C. Loft, D. H. Solomon, «Polymerization of Vinyl Monomers on Mineral Surfaces; A Novel Method of Preparing Reinforcing Fillers», *J. Macromol. Sci. Chem.*, 8 (1974) 649.
- [99] C. Kato, K. Kurada, M. Misawa, «Preparation of Montmorillonite-Nylon Complexes and Their Thermal Properties», *Clays Clay Miner*, 27 (1979) 129.
- [100] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kuruuchi, O. Kamigaito, «Synthesis of nylon 6-clay hybrid», *J. Mater. Res*, 8 (1993) 1179.
- [101] O. Kamigaito, M. Kawasumi, M. Hohzaki, Y. Kojima, A. Okada, «Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for omega-amino acids by epsilon-caprolactam», *Journal of Materials Research*, (1993).
- [102] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, «Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid», *J. Polym. Sci A: polymer chemistry*, 31 (1993) 2493.
- [103] H. B. Hsueh, C. Y. Chen, «Preparation and properties of LDHs/Polyimide Nanocomposites», *Polymer*, 44 (2003) 1151.
- [104] H. B. Hsueh, C.Y.Chen, «Preparation and Properties of LDHs/Epoxy Nanocomposites», *Polymer*, 44(2003)5275.
- [105] N. Schall, T. Engelhardt, H. Simmler-Hubenthal, G. Beyer, *PCT Int. Appli*, (2000).

## Références Bibliographiques

---

- [106] F. Leroux, J. Gachon, J. P. Besse, «Biopolymer immobilization during the crystalline growth of layered double hydroxide», *J. Solid. State Chem*, 177(2004) 245.
- [107] V. Prevot, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Blaise Pascal, (1999).
- [108] C. Depege, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, (1994).
- [109] N. Drici, Mémoire de Magister, Université - U.S.T.O. MB – Oran, (2004).
- [110] B. Laurent, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, (1997).
- [111] S. Miyata, T. Kumura, «Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physicochemical properties», *J. Chem. Letters*, (1973) 843.
- [112] M. Ménétrier, K. S. Han, L. Geurlou-Demourgues, C. Delmas, *Inorg. Chem*, 36 (1997) 2441.
- [113] A. Lecloux, Mémoires Société Royale des Sciences de Liège, 6ème série, Tome I, Fasc.4, (1971)169.
- [114] K. S. W. Sing, S. J. Gregg, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, (1982).
- [115] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc*, 60(1938)309.
- [116] K. S.W. Sing, *Pure & Appl. Chem*, 54(1982) 2201.
- [117] L. Jelinek, E. S. Kovats, *Langmuir*, 10(1994)4225.
- [118] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc*, 73(1951)373- 380.

# Chapitre II

## *Généralités sur le les colorants*

## II-1. Introduction

L'histoire des colorants naturels et artificiels est très vaste. L'industrie des colorants synthétiques était née [1], lorsqu'en 1856, William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique qu'il désigna par le terme "mauve", c'est l'aniline oxydée, un colorant basique.

Aujourd'hui, une très vaste panoplie de colorants synthétiques existe et a donné naissance à une industrie mettant en jeu énormément d'argent. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance et sont bon marché [2,3]. On estime que plus du cinquième de la production totale des colorants dans le monde est perdue au cours des étapes d'applications dans les divers secteurs industriels et son évacuation dans la nature est souvent réalisée sans traitement préalable [4,5]. La plupart des colorants synthétiques sont reconnus comme étant toxiques pour les organismes vivants, et la mise en évidence de risques cancérigènes a nécessité une réglementation stricte, en particulier pour les colorants utilisés dans les produits de consommation [6].

On rencontre plusieurs familles chimiques de colorants et plusieurs techniques de dépollution des rejets de colorants que nous aborderons dans ce chapitre.

## II-2. Nature des colorants

### II-2-1. Définition

Un colorant est capable de teindre une substance d'une manière durable et la couleur est fonction de sa structure. Elle est liée au phénomène d'absorption du rayonnement lumineux dans le spectre visible et les colorations sont des transitions entre des niveaux d'énergie propres à chaque molécule et qui ont lieu après absorption de ce rayonnement lumineux [7]. Une molécule colorée possède des groupements d'atomes insaturés c'est-à-dire qu'elle possède une ou plusieurs doubles liaisons [8]. Ces groupements d'atomes sont responsables de la couleur des colorants ; on les appelle les groupements chromophores (carbonyle C=O, vinyne -C=C-, azo N=N, nitro NO<sub>2</sub>...etc.).

Les molécules qui ne possèdent que de groupes chromophores ne sont pas des colorants et sont appelées chromogènes. Pour le devenir, elles doivent posséder des

groupements salifiables, appelés groupements auxochromes (amino  $-NH_2$ , hydroxyle  $-OH$ , alkoxy  $-OR$ , ...etc.) [9].

En général, les colorants sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, ...etc.) [10].

### II-2-1-1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits...etc.) et même dans les micro-organismes et les corps d'animaux. Ils sont de moindre importance sur le plan économique que ceux obtenus de manière synthétique. Ils restent, cependant utilisés dans quelques produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques [11].

### II-2-1-2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques se sont répandus au début du 20<sup>ème</sup> siècle [12] et constituent un secteur important de la chimie moderne. Après la découverte de la teinte "mauve", l'alizarine qui produisait le rouge vif extrait de la garance est synthétisée à partir de 1868, suivie de la synthèse de l'indigo à partir des années 1880.

En 1862, sont apparus les premiers colorants azoïques, de formule générale  $R-N=NR'$ , et qui constituent le groupe le plus important des colorants de synthèse. Aujourd'hui, la quasi-totalité des colorants est d'origine synthétique [6].

## II-3. Classification des colorants

### II-3-1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique [8], permet de répartir les colorants selon la nature du groupe chromophore :

- Les azoïques : ils constituent la famille la plus importante des colorants synthétiques [13] et sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ( $-N=N-$ ) reliant deux noyaux benzéniques.
- Les thiazoliques : ils résultent de l'action du soufre sur des amines aromatiques et sont de teinte allant du jaune au rouge [14].

- Les nitrés et nitrosés : ils possèdent un groupement nitro (-NO<sub>2</sub>), en position ortho d'un groupement électro-donneur (exemple d'un hydroxyle ou d'un groupe aminé) [15].
- Les thiaziniques : s'obtiennent par oxydation des diamines aromatiques en présence de H<sub>2</sub>S et ont des teintes allant du rouge au bleu. Certains ont des propriétés bactéricides comme le bleu de méthylène [16].
- Les triphénylméthanique : caractérisés par leur éclat caractéristique, ils s'obtiennent par oxydation simultanée de trois amines aromatiques et se fixent facilement sur la laine.
- Les anthraquinoniques et leurs dérivés hydroxylés (alizarine, purpurine ...) : ils ont des nuances variées dépendant du composé métallique utilisé [17]. La molécule de base de ce groupe est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle sur un noyau benzénique qui est le chromogène, les colorants anthraquinoniques sont obtenus par substitution des atomes d'hydrogène par des groupement hydroxyles (-OH) et/ou amines (-NH<sub>2</sub>) [18].
- Les indigoïdes : comme leur nom indique, ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorations, dans ce cas, peuvent varier de l'orange au turquoise [18].
- Les xanthéniques : ils ont un grand pouvoir colorant, Certains sont utilisés comme indicateurs de pH (phénolphtaleine) d'autres présentent des propriétés antiseptiques (éosine)...ETC. Les colorations varient du rouge au violet [19,20].
- Les indophénoliques : Ils résultent de l'oxydation des para-diamines ou des para-aminophénols et d'une amine primaire. Ils ont une structure quinoïde, et possèdent des colorations très intenses [21].
- Les acridiniques : ils dérivent de l'acridine et certains sont utilisés en médecine de thérapie (des bactéricides, des anti-malariques...etc.). leurs colorations sont le jaune, l'orangé ou la couleur brune.
- Les stilbéniques : ils sont également jaunes ou orangés et dérivent du 1,2-diphényléthylène.
- Les phtalocyaniques : ils ont une structure ayant un atome métallique central et sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ...etc.).

### II-3-2. Classification selon leurs applications

La classification chimique des colorants présente un intérêt pour les fabricants et le classement selon leurs applications est préférée des teinturiers. On rencontre deux types de colorants: ceux qui sont solubles dans l'eau, et ceux qui ne le sont pas.

#### II-3-2-1. Les colorants solubles dans l'eau

##### II-3-2-1-a. les colorants acides appelés aussi: anioniques

Ils sont constitués d'un groupement chromophore responsable de l'effet de la coloration et une ou plusieurs fonctions acides peuvent être citées :  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,...etc., permettant leur solubilisation dans le solvant.

##### II-3-2-1-b. Les colorants basiques appelés aussi: cationiques

Sont des sels d'amines organiques. Ils sont caractérisés par une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [22] ; ils ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [23].

##### II-3-2-1-c. Les colorants directs ou substantifs [24]

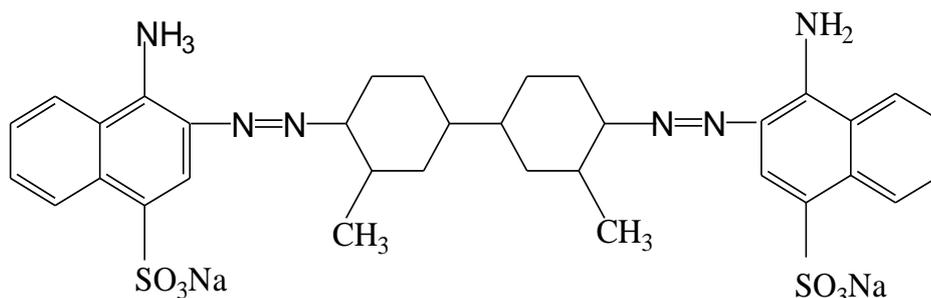
Ce sont des colorants anioniques possédant des groupements sulfonés qui agissent comme solubilisant pour le colorant. Autrement dit, plus un colorant direct possède des groupements ( $\text{SO}_3^-$ ), plus il est soluble dans l'eau et plus il aura tendance à se répartir dans le bain après teinture. Il faudra ensuite ajouter des sels (cations) pour fixer le colorant sur la fibre textile.

Ce sont également des composés azoïques, c'est à dire possédant des doubles liaisons  $\text{N}=\text{N}$ . La formule générale de ces colorants est :  $\text{R}_1-\text{N}=\text{N}-\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{R}_2$ , avec  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  : des dérivés benzéniques ou naphthéniques et  $\text{X}$  : des dérivés de naphthalène, de benzidine, de diphénylamine.

Le colorant substantif doit satisfaire aux exigences suivantes :

- possèdent une longue chaîne de doubles liaisons conjuguée, jusqu'à 8 entre auxochromes voisins,

- la molécule de colorant doit être coplanaire, comme l'exemple de la molécule de benzopurpurine 4,3, (**figure II-1**).

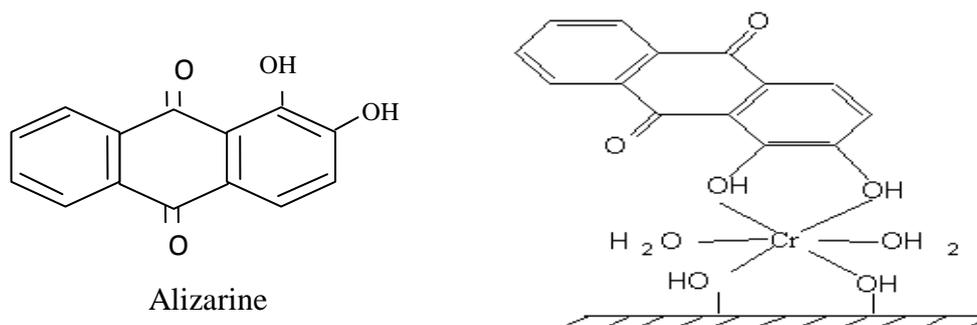


**Figure II-1.** Structure développée du benzopurpurine 4B.

### II-3-2-1-d. les colorants mordants [25]

Ce sont des colorants acides, peu solubles dans l'eau. Chimiquement, ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupes hydroxyles, souvent en position voisine de groupes cétoniques, permettant ainsi de former des complexes insolubles avec des sels métalliques d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le procédé de teinture consiste en un traitement préalable de la fibre avec le sel métallique, c'est-à-dire le mordant, suivi d'un passage dans le bain de teinture contenant le colorant. Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, et conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie. La plupart des colorants végétaux nécessitent un mordantage parmi lesquels on peut citer l'alizarine.

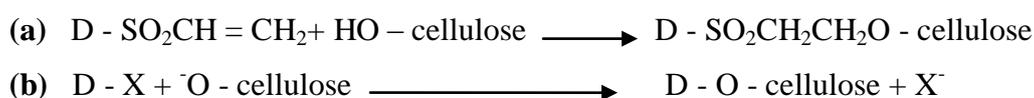
Dans l'exemple ci-dessous (**figure II-2**), un ion chromate ( $\text{CrO}_4^-$ ) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine (colorant jaune)



**Figure II-2.** Formule développée de l'alizarine avec mordantage.

### II-3-2-1-e. Les colorants réactifs [26]

Ils possèdent un ou plusieurs groupements réactifs capables de former une liaison covalente entre le colorant et la cellulose. Les systèmes réactifs les plus importants sont les vinyles sulfonés, les halotriazines et les halopyrimidines. Par exemple, les groupements insaturés vinyles sulfonés, réagissent avec la cellulose par addition à la liaison double (**Schéma II-3-a**), tandis que les colorants possédant un substituant halogéné activé (**Schéma II-3-b**) impliquent une substitution nucléophile. La formation du lien covalent avec la cellulose est l'étape la plus importante à contrôler (les conditions de bain de teinture), afin d'éviter la formation de liens avec les groupements hydroxyles de l'eau et la perte de coloration.



**Figure II-3.** Processus d'application d'un colorant réactif [26].

#### Remarque.

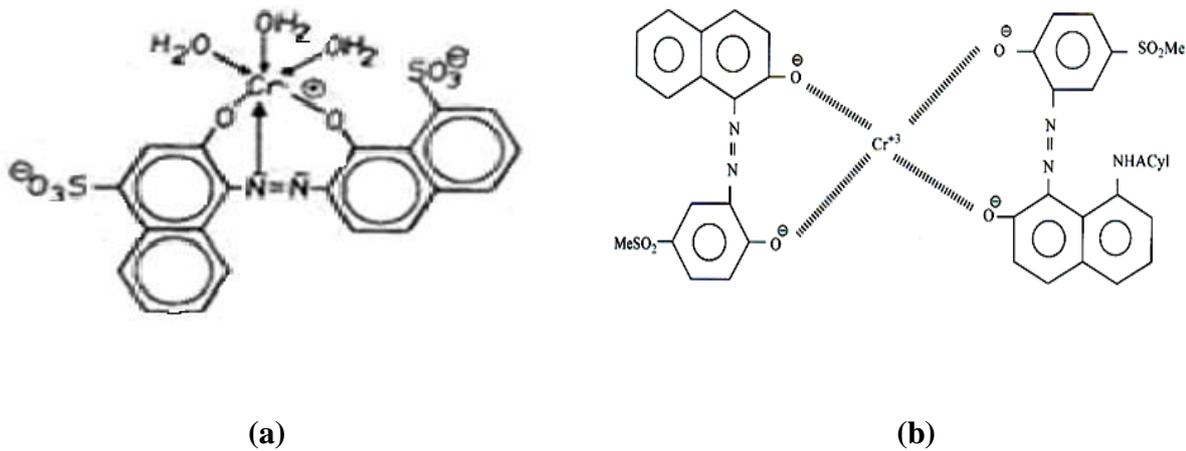
Toute classe chimique pourrait théoriquement être utilisée pour fabriquer des colorants réactifs, mais en pratique, la classe azo représente plus de 80 % des colorants réactifs, parfois sous forme de complexe métallique. Les colorants réactifs sont particulièrement bien adaptés à la teinture de fibres cellulosiques. Bien qu'ils soient plus coûteux, leur utilisation se justifie par une meilleure solidité au lavage et au séchage.

### II-3-2-1-f. Les colorants métallifères [24,25]

Par rapport aux colorants acides, les colorants à mordant présentent de meilleurs niveaux de solidité, du fait de la formation de complexes avec un ion métallique. Pour faciliter le travail du teinturier et lui éviter l'opération de mordantage, l'idée serait d'incorporer le métal au colorant lui-même en formant, au préalable, le complexe métallifère au lieu de le précipiter dans la fibre (**Figure II-4**). Ainsi, les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co ? etc.). L'atome métallique peut être associé :

- à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) :

- à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) :



**Figure II-4-(a).** Structure de colorant à complexe métallifère 1/1.

**(b).** Structure de colorant à complexe métallifère 1/2.

### II-3-2-2. Les colorants insolubles dans l'eau

Ils ont été créés, suite à des difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de celluloses. On cite :

#### II-3-2-2-a. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [27].

En revanche, l'indigo (figure-II-5) et la pourpre sont des colorants de cuve. Insolubles dans l'eau, il faut tout d'abord les dissoudre en réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline : la cuve. On plonge alors le tissu dans cette cuve avant de l'exposer à l'air, de sorte que par oxydation le colorant initial est régénéré à l'intérieur de la fibre [25].

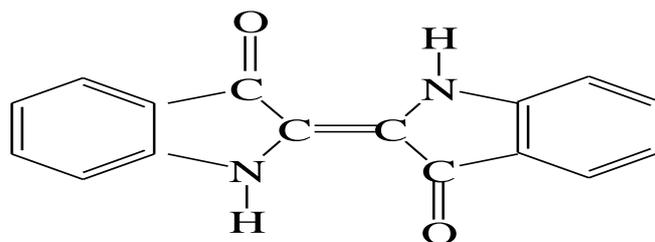


Figure II-5. Structure du colorant de cuve "Indigo".

### II-3-2-2-b. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés donnent des couleurs stables à la lumière, aux actions thermiques, aux acides, au formaldéhyde...etc. Ils sont non-ioniques et sont utilisés dans la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (**Figure II-6**).

Leur utilisation est courante dans la teinture des fibres dont les groupements fonctionnels ne sont pas hydrolysables.

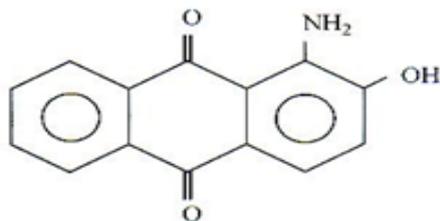


Figure II-6. Structure du colorant dispersé (1-amino, 2-hydroxy anthraquinone).

### II-3-2-2-c. Les colorants pigmentaires

Ils sont d'origines très diverses ; les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent donc être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture. Certains de ces colorants sont des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. Ils sont, pour la plupart, des azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert).

### II-3-2-2-d. Les colorants solubles dans les solvants organiques

Ils sont utilisés pour les vernis, les graisses et les cires. Ils sont solubles dans certains alcools, esters, cétones ou hydrocarbures et appartiennent essentiellement aux familles azoïques pré-métallisés ou non, aux anthraquinoniques, ...etc. [6].

### II-4. Les colorants et l'environnement

Les colorants présentent, pour la plupart des cas, des dangers pour l'organisme humain en cas de dosage excessif ; en conséquence, ils sont soumis à des contrôles toxicologiques rigoureux [28-29].

Leur présence dans l'eau, même à de basses concentrations peut être à l'origine d'une importante pollution visuelle et présente un danger certain à la vie aquatique et humaine [30-32]. La couleur est le premier paramètre contaminant que l'on observe, ce qui pousse certains pays à établir une réglementation environnementale accordant la priorité à la décoloration [31].

La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à plusieurs centaines de milliers de tonnes par année et dont une partie importante, est rejetée lors des étapes de fabrication et des étapes de coloration. Les industries textiles, particulièrement les phases de teinture, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

L'Algérie, à l'instar de beaucoup de pays européen, dispose d'une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans les milieux hydriques (tableau II-1) [33].

**Tableau II-1.** Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles.

Paramètre	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température (°C)	30	35
pH	6.5 - 8.5	6 – 9
DBO <sub>5</sub> (mg/l)	150	200
DCO (mg/l)	250	300
Matières décantables (mg/l)	0.4	0.5
Matières non dissoutes (mg/l)	30	40
Oxydabilité (mg/l)	100	120
Permanganate (mg/l)	20	25

## II-5. Elimination des colorants

Les questions qu'on se pose, au niveau des industries, sont liées la consommation d'énergie, aux émissions dans l'atmosphère, aux déchets solides et aux odeurs qui représentent des nuisances significatives dans certains traitements ; mais le problème "environnemental" principal qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Compte tenu de leur hétérogénéité de composition, les traitements des rejets textiles, conduisent souvent à la conception d'une chaîne de traitements assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types (physique, chimique et biologique) [34,35].

Parmi les techniques physico-chimiques, on citera la coagulation/ floculation combinée aux sels de fer ou d'aluminium [36], l'électroflotation, la filtration sur membranes (ultrafiltration, osmose inverse) [37-39], la précipitation, l'adsorption, l'échange ionique, la minéralisation ultrasonique, l'électrolyse, l'oxydation (l'ozonation [40], chloration,

oxydation photo catalytique) et la réduction chimique. Des techniques biologiques sont aussi employées incluant la bio-sorption et biodégradation des bactéries dans des processus de traitements aérobiques, anaérobiques et des traitements combinés aerobiques/anaérobiques.

Le procédé économique le plus efficace pour éliminer les colorants textiles dans l'eau est celui de l'adsorption [41] en particulier l'adsorption physique car elle est réversible [42]. Les adsorbant utilisés sont nombreux et variés, comme le charbon actif qui est l'adsorbant le plus utilisé pour la réduction de la couleur [41, 43, 44], mais il reste très couteux et nécessite en plus une régénération. D'autres matériaux de faible coût peuvent être utilisés, en particulier, les hydroxydes doubles lamellaires [45,46]. Ces derniers on fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années ; en raison de leurs propriétés physiques et leur capacité d'échange anionique élevée.

## Références bibliographiques

---

- [1] R. Perrin, J. P. Scharff, «Chimie industrielle» 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris, 661 (1999).
- [2] M. Lefustec, «Technologie des matières et industries textiles», Edition Eyrolles, Paris, (1979).
- [3] J. Lederer, «Encyclopédie moderne de l'hygiène alimentaire», Tome II, Paris, (1980)159.
- [4] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaoui, C. Guillard, J. M. Hermann, «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water», App. Catal. Environ., 31 (2001) 145-157.
- [5] D. K. Singh, B. Srivastava, «Basic dyes removal from wastewater by adsorption on rice husk carbon», Indian J. of Chem. Techn., 8 (2001) 133-139.
- [6] F. D. S. Boukraa, «Traitement des eaux de rejets par sorption de colorant organique sur des argiles anioniques type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés», Thèse de Doctorat, USTO-MB-Oran, Algérie, (2010).
- [7] R. Defosse, «colorant et pigment », Technique de l'Ingénieur (A3233), 2-3.
- [8] J. Barrio, J. Rivail, «Spectroscopie de la molécule», Publicité Collection Supérieur, Paris, (1970).
- [9] M. Mioque, C. C. Farnoux, H. Moskowitz, «Abrégé de Chimie Organique», Tome 2, 2<sup>ème</sup>Ed. Masson, Paris, (1981) 211-222.
- [10] Z. Guivarche, «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé Electro-Fenton , Application à la minéralisation des colorants synthétiques», Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France (2004).
- [11] N. Oubagha, «Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique», Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, (2011).
- [12] A. Welham, «The theory of dyeing (and the secret of life)», J. Soc. Dyers Colour, 116 (2000) 140-143.
- [13] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, «Photo-oxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>», J. Photo. Chem. Photobiol A: Chem., 140 (2001) 87-92.
- [14] R. Perrin, J. P. Scharff, «Chimie industrielle», 2<sup>ème</sup>Ed, Dunod, Paris, 661 (1999).
- [15] F. Z. Saidi, «Elimination du bleude méthylène par des procédés d'oxydation avancé», Mémoire de Magister, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, (2013).
- [16] K. Venkataraman, «The Chemistry of Synthetic Dyes», Academic Press, New York, 2,4 (1970) 1952-1971.
- [17] D. Brown, «Effects of colorants in the aquatic environment», Ecotoxicol. Environ. Saf., 13 (1987) 139-147.

- [18] D. J. Merouani, «Traitement de colorants azoïques et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA)», Thèse de Doctorat en cotutelle, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem et Université des Sciences et Technologies de Lille, USTL (2011).
- [19] E. R. Nestmann, G. R. Douglas, T. I. Matula, C. E. Grant, D. J. Kowbel, «Mutagenic Activity of Rhodamine Dyes and Their Impurities as Detected by Mutation Induction in Salmonella and DNA Damage in Chinese Hamster Ovary Cells» , *Cancer Res.*, 39 (1979) 4412-4417.
- [20] D. Kornbrust, T. Barfknecht, *Environ. Mutagen*, «Environmental and molecular mutagenesis», 7 (1985) 101-120.
- [21] K. Winnacker, L. Kücheler, «Chimie organique, 3<sup>ème</sup> partie», Ed. Eyrolles, Paris, 5 (1968).
- [22] S. Chetioui, «Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse», Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [23] N. Barka, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté», Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc (2008).
- [24] M. Mana, «Modification chimique et application d'argile», Thèse de Doctorat en Sciences, Université des Sciences et de la Technologie, USTO-MB, Oran, (2008).
- [25] J. J. Donzé , «Solvants et produits», *Techniques de l'Ingénieur*, (K350) 118.
- [26] J. Shore, «Historical Development and classification of colorants & Dye structure and application properties (Chapters 1 & 3), in *Colorants and auxiliaries: Organic chemistry and application properties*», Society of Dyes and Colorists, Bradford, 1 (1990).
- [27] R. Perrin, J. P. Scharef, *Chimie industrielle*, Tome 2, Ed. Masson, Paris, (1995).
- [28] H. B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. C. Ghedira, R. Mosrati, «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement», *Revue des sciences de l'eau, J. of Water Science*, 24 (2011) 209-238.
- [29] S. Kacha, M. S. Ouali. S. Maleh, «Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium», *Sciences de l'eau*, 2 (1997) 233-248.
- [30] A. E. Clarke, R. Anliker, «Organic dyes and pigments». In: Hutzinger, O., (Ed.), *Handbook of environmental chemistry, Part A- Anthropogenic compounds*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3 (1980) 181-215.
- [31] K. T. Chung, C. E. Cerniglia, «Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity Relationships», *Mutat. Res.*, 277 (3) (1992) 201-220.
- [32] C. O'Neill, F. R. Hawkes, N. D. Lourenco, H. Pinheiro, W. Delee, «Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation», *Review, J. Chem. Techn. Biotech.*, 74 (1999) 1009-1018

- [33] Journal Officiel Algérien «Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile». Decret exécutif N° 06-141 du 19 avril (2006).
- [34] W. Au, S. Parhak, C. J. Collie, T. C. Hsu, «Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro», *Mutat. Res.*, 58 (1978) 269-276.
- [35] C. L. Jenkins, «Textile dyes are potential hazards», *Arch. Environ. Health*, 40 (5) (1978) 7-12.
- [36] S. Kacha, M. Ouali, S. Elmalah, «Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium», *Rev. Sci. Eau. J. Water .Sci.*, 10 (1997) 233-248.
- [37] P. Cooper, «Removing color from dye house waste waters-a critical review of technology available», *J. Soc. Dyers Col.*, 109 (1993) 97-100.
- [38] O. J. Hao, H. Kim, P.C. Chang, «Decolorization of wastewater», *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 30 (2000) 449-505.
- [39] P. C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, «Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies», *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72 (1998) 289-302.
- [40] Wu. J, T. Wang, «Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor», *Water. Res.*, 35 (2001) 1093-1099.
- [41] Y. Fu, T. Viraraghavan, «Fungal decolorisation of dye wastewater: a review», *Biores.Techn.*, 79 (2001) 251-262.
- [42] D. M. Ruthven, «Principles of adsorption and processes adsorption », Wiley-Inter., (1984).
- [43] G. S. Gupta, S. P. Shukla, «An inexpensive adsorption technique for the treatment of carpet effluent by low cost materials », *Adsorption Science and Technology*, 13 (1) (1996) 15-26.
- [44] D. Marmier-Dussoubs, M. Mazet, J. Pronost, «Etude de l'élimination de colorants par des charbon de bois», *Environmental Technology.*, 12 (7) 625-34.
- [45] M. Z. Hussein, Z. I. Zainal, T. C. Beng, «The use of Mg/Al layered double hydroxide for colour removal of textile wastewater», *J. Environ. Sci. Health. Part A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.*, 36 (2001) 565-573.
- [46] N. K. Lazaridis, T. D. Karapantsios, D. Georgantas, «Kinetic analysis for the removal of reactive dye from aqueous solution on to hydrotalcite by adsorption», *Water Research.*, 37 (2003) 3023-3033

# Chapitre III

*Généralités sur le phénomène*

*D'adsorption*

### III-1. Introduction

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est généralement mis sur les eaux colorées de l'industrie textile, qui sont souvent difficilement biodégradables et toxiques.

Afin de réduire l'intensité de la couleur et la matière organique contenue dans les eaux de rejets, leur traitement est impératif. Parmi les méthodes de traitement, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, les traitements biologiques...etc. D'autres méthodes concurrentes sont apparues, aujourd'hui, intéressantes [1,2]. Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme l'une des méthodes alternatives aux procédés physico-chimiques classiques, pour l'élimination des colorants [3,4].

Dans ce travail nous avons réalisé une modeste contribution dans le domaine de l'élimination de la couleur des eaux, en utilisant le procédé d'adsorption par fixation des colorants anioniques en solution aqueuse sur les hydroxydes doubles lamellaires « HDL » synthétisés localement.

Dans ce chapitre, nous abordons, auparavant, des généralités sur les différents phénomènes d'adsorption, les modèles théoriques de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.

### III-2. Définition

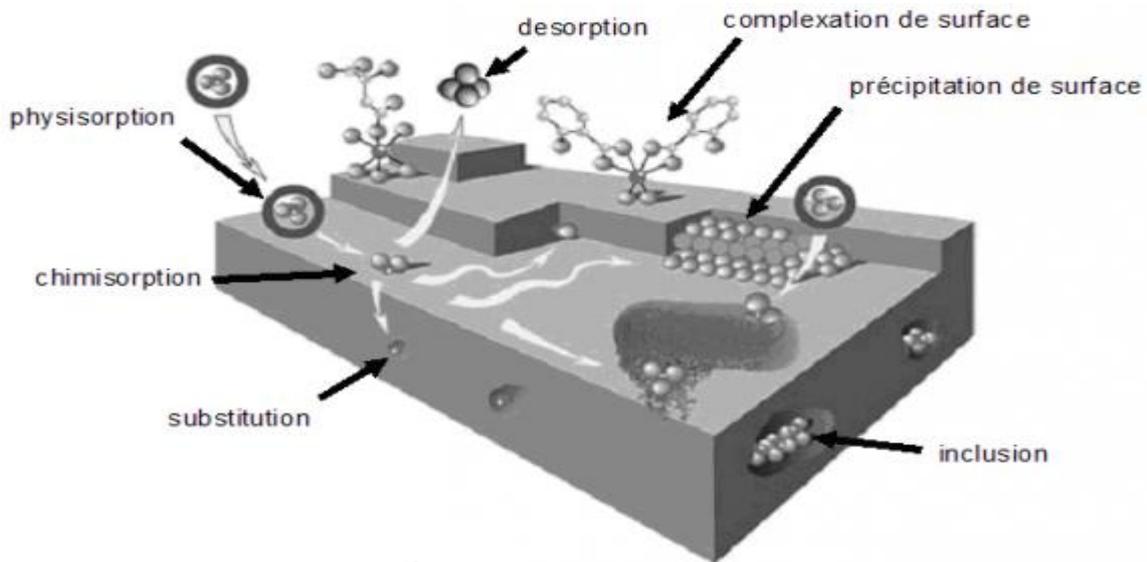
L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide. Pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

On examinera, dans ce chapitre, les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, c'est à dire l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par des solides considérés généralement comme phases pures.

L'adsorption par un solide est un phénomène physique de fixation de molécules à la surface de ce solide et les forces d'interaction sont faibles et de type Van Der Waals.

C'est l'extraction d'un soluté d'un solvant liquide sur la totalité de la surface du solide. Si le solide est poreux, alors à la surface externe s'ajoute, la surface interne engendrée par les

fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide. Le solide est désigné comme adsorbant et le liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [5].



**Figure-III-1.** Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide-liquide [6].

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous à des faibles concentrations.

Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption du soluté. Ces phénomènes d'adsorption par les solides sont dus à des forces d'interaction essentiellement physiques [5].

### III-3. Natures de l'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption [5]:

#### III-3-1. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques

covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/ mol. L'adsorption chimique ne concerne qu'une très petite fraction de la surface intra particulaire totale du solide [7].

### III-3-2. L'adsorption physique

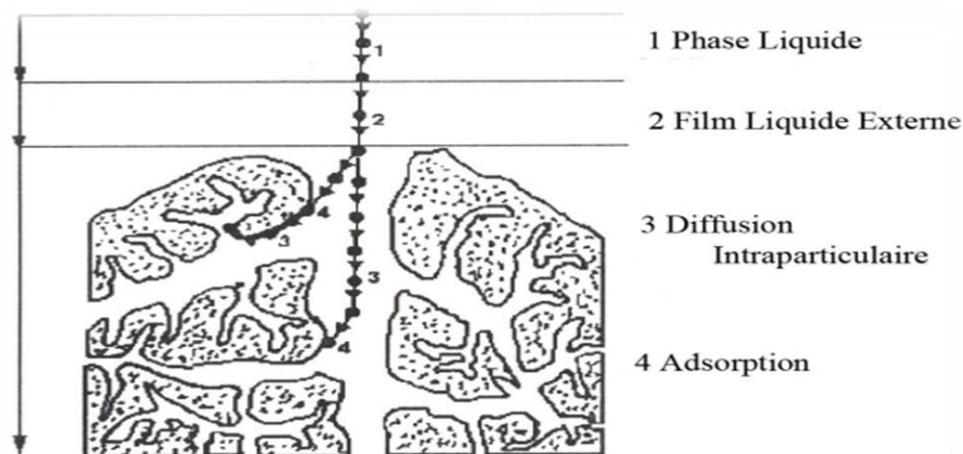
L'adsorption physique ou physisorption, est un phénomène réversible et rapide du à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre le solide et la substance adsorbée d'origine électrostatique de nature faible et de type "Van Der-Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/ mol. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation [8].

**Tableau III-1.** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [5].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inferieur à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

### III-4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement suivant quatre étapes. La figure III.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Figure III-2.** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [9].

Avant son adsorption, le soluté passe par plusieurs étapes :

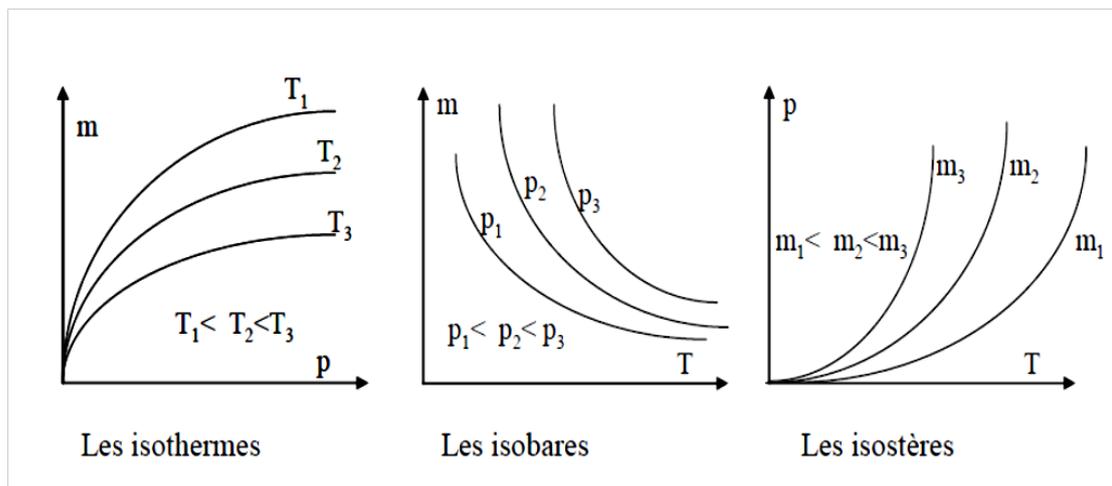
- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### III-5. Equilibre d'adsorption [10]

La performance d'une adsorption dépend, en général, de l'équilibre entre les deux phases qui fixent la capacité maximale pouvant être atteinte dans les conditions opératoires.

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique et rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre (**figure III-3**) :

- **les isothermes** ou l'on porte la masse de soluté (**m**) adsorbé par unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante,
- **les isobares** qui traduisent les variations de **m** en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbant dans la phase gazeuse,
- **les isostères** qui donnent la pression partielle du soluté dans la phase gazeuse en fonction de la température pour une masse adsorbée constante.



**Figure III-3.** Représentation graphique de l'équilibre d'adsorption.

### III-5-1. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre adsorbant et adsorbant, dépend des facteurs décrits ci-après :

#### III-5-1-1. Effet de la surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique [11]. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules. La surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. La surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [12].

#### III-5-1-2. Effet de la porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [13].

### III-5-1-3. Effet de la nature de l'adsorbat

D'après la règle de Lundenius [14]: « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube [15], l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [11].

On parle souvent que : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » et l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [14, 15, 11].

### III-5-1-4. Effet de la polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un adsorbant plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...etc.) [16].

### III-5-1-5. Effet du pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [12].

### III-5-1-6. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique selon l'adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature attestant de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés pour des adsorbants variés et peu coûteux avec divers colorants [17].

## III-6. Isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de relations non cinétiques  $Q_e = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes [11].

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C$ . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$ ) est donnée par l'équation suivante [18]

$$Q_e = (C_0 - C_e)V / m \dots\dots\dots(\text{Eq.III.1})$$

Avec

$Q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$V$ : volume de la solution (l).

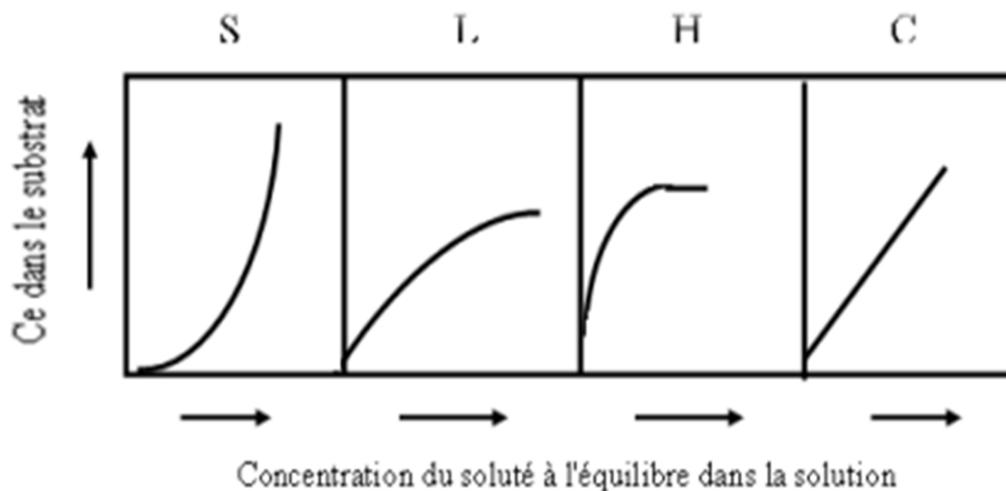
$m$ : masse d'adsorbant (g).

$C_0$ : concentration initiale de l'adsorbat ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

$C_e$ : concentration à l'équilibre de l'adsorbat ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

### III-6-1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure III-4 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure III-4.** Classification des isothermes d'adsorption [19].

Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses [20]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue avec l'augmentation de la quantité adsorbée.

- L'orientation des molécules à la surface joue un rôle. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement.
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

#### **III-6-1-1. Classe L**

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

#### **III-6-1-2. Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de type Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [19].

#### **III-6-1-3. Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [19].

#### III-6-1-4. Classe C

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

Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [19].

### III-7. Modèles d'adsorption

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués [21] et l'utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux travaux d'études se rapportant aux phénomènes qui régissent les interactions entre des argiles et des espèces chimiques [22, 23, 24]. Les modèles les plus couramment cités sont ceux de Langmuir et Freundlich.

#### III-7-1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composée d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par [25]:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots(\text{Eq.III.2})$$

$C_e$ : Concentration résiduelle de soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

$Q_e$ : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

$Q_{\max}$ : Capacité maximum d'adsorption du solide ou capacité maximale de sorption du solide (mg/g).

$b$ : constante de Langmuir, fonction de l'énergie d'adsorption et qui dépend de la température. Elle croit avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (l/g ou dm<sup>3</sup>/g).

Cette isotherme peut être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou à plusieurs sites d'adsorption. L'ajustement de points expérimentaux avec une relation de type Langmuir ne signifie pas forcément que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites. Elle permet tout de même de déterminer empiriquement une capacité de sorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \dots \dots \dots \text{(Eq.III.3)}$$

Le tracé de la courbe  $\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$  permet de déterminer les valeurs de  $Q_{\max}$  et  $b$ .

### III-7-2. Modèle de Freundlich

Modèle semi empirique traduisant une fixation de faibles quantités de soluté par l'adsorbant. La relation de Freundlich est souvent utilisée pour ajuster graphiquement des points expérimentaux lorsque la relation de Langmuir ne permet pas cet ajustement. Elle est formulée par la relation suivante [25]:

$$Q_e = k_F \times C_e^{1/n} \dots \dots \dots \text{(Eq.III.4)}$$

**C<sub>e</sub>**: Concentration résiduelle de soluté à l'équilibre dans la solution (**mg/l**).

**Q<sub>e</sub>**: Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de solide adsorbant (**mg/g**).

**K<sub>F</sub>** et **n**: Constantes de Freundlich dépendant de la température,  $k$  représente la quantité adsorbée (**mg/g**) pour une concentration unitaire en solution dans la solution à l'équilibre.

**1/n**: Paramètre d'intensité de la réaction d'adsorption de l'isotherme, reflétant le degré de linéarité de l'isotherme ; la valeur de  $n$  permet d'estimer l'efficacité d'adsorption. Ainsi pour **1/n < 1**, on a une fixation qui suit un phénomène d'adsorption.

La linéarisation de l'équation du modèle de Freundlich peut être donnée selon l'équation suivante :

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_F \dots \dots \dots \text{(Eq.III.5)}$$

Le tracé de la courbe  $\log Q_e = f(\text{Log } C_e)$  permet de déterminer les valeurs des constantes  $K_F$  et  $n$  de Freundlich.

### III-7-3. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution  $K_d$  est le rapport de la quantité fixée par gramme de solide. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant et peut se traduire par l'expression suivante [26,27] :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \text{ (cm}^3 / \text{g)} \quad \dots\dots\dots(\text{Eq.III.6})$$

**m** : masse du solide (**g**).

**C<sub>i</sub>** : concentration initiale du soluté (**mg/l**).

**C<sub>e</sub>** : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (**mg/l**).

**V** : volume de la solution (**cm<sup>3</sup>**).

### III-8. Modèles cinétiques

Pour examiner le processus d'adsorption des solutés telles que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra-particulaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux [28,29].

#### III-8-1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est formulé par l'équation de Lagergren sous forme [30] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad \dots\dots\dots(\text{Eq.III.7})$$

Après intégration et application des conditions aux limites ( $t=0, Q_t=0$ ) et ( $t=t, Q=Q_t$ ), l'équation devient :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \dots\dots\dots(\text{Eq.III.8})$$

$Q_t$  : quantité du soluté adsorbée (**mg/g**) par unité de masse de l'adsorbant au temps  $t$ .

$Q_e$  : quantité du soluté adsorbée (**mg/g**) à la saturation en monocouche.

$t$  : temps de contact (**min**).

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (**min<sup>-1</sup>**).

Le tracé de  $\log(Q_e - Q_t) = f(t)$  donne une droite linéaire de pente  $(-k_1/2.303)$  et d'ordonnée à l'origine  $\log Q_e$ , permettant de déduire  $Q_e$ .

Sous une autre formulation ce modèle est exprimé par :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{k_1}{Q_e} \times \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e} \dots\dots\dots(\text{Eq.III.9})$$

En traçant  $1/Q_t$  en fonction de  $1/t$ , nous calculons les paramètres cinétiques du modèle Lagergren.

### III-8-2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante [21] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots(\text{Eq.III.10})$$

Après intégration suivie de linéarisation, l'équation devient sous forme :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \dots\dots\dots(\text{Eq.III.11})$$

$Q_e$  et  $Q_t$  : représentent les quantités adsorbées (**mg/g**) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps  $t$ .

$t$  : temps de contact (**min**).

$k_2$  : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (**g/mg<sup>-1</sup> .mn<sup>-1</sup>**).

Le tracé de la courbe  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$  donne une droite de pente  $(1/Q_e)$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2}$ . Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation  $Q_e$ .

La vitesse de sorption initiale peut être obtenue quand le rapport  $\frac{Q_t}{t}$  tend vers zéro :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \dots\dots\dots(\text{Eq.III.12})$$

Où h est la vitesse de sorption initial exprimée en mg/g.mn.

**III-9. Diffusion intra particulaire de molécules de soluté dans le solide**

La cinétique de diffusion intra particulaire est exprimée par la relation de Weber et Morris [32,33], elle est de la forme suivante :

$$Q_t = k_{diff} \times \sqrt{t} + cst \dots\dots\dots (\text{Eq.III.13})$$

Où  $Q_t$  : représente la quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t.

$k_{diff}$  (mg/g.mn<sup>-0.5</sup>), la constante de vitesse de diffusion intra particulaire.

**t**: temps de contact (min).

Le tracé de la courbe  $Q_t = f(t^{0.5})$  présente généralement deux parties dont un est linéaire. Cette dernière traduit l'étape de la diffusion intra particulaire [32,33].

## Références bibliographiques

---

- [1] H. Zoughuir, H. Khalef, O. Bouras, N. Chenouf, D. Belkaiss, Proceeding de la 3<sup>ème</sup> Conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Tome 3, (1998) 296-299.
- [2] M. Elkassimi, D. Meziane, S. Abouarnadasse, H. Azizi, Proceeding de la 2<sup>ème</sup> conférence Maghrébine de Génie des Procédés, (1998) 555-558.
- [3] A. Boukeroui, « Etude d'une nouvelle méthode d'activation chimique des bentonites, mise en évidence et application », Thèse de Doctorat d'Etat, USTO Oran, (2002).
- [4] C. K. Lee, K. S. Low, L. C. Chung, «Removal of some organic dyes by hexane-extracted spent bleaching earth», Chemical Technology and Biotechnology.,69 (1997) 93-99.
- [5] N. Bougdah, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, Université de Skikda, (2007).
- [6] A. Manceau, M. A. Marcus, N. Tamura, «Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques», In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49 (2002) 341-428.
- [7] W. J. Weber, B. M. Van Vliet, «fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment», Ann. Arbor. Science, Michigan, 1 (1980) 15.
- [8] B. R. Puri, « Activated Carbon Adsorption of Organics from the aqueous phase », Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor, 1(1980) 353.
- [9] S. De Flora, K. E. Wetterhahn, «Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity», Life Chemi Reports,7 (1989) 169-244.
- [10] R. Dubrisay, «Phénomènes colloïdaux», Ed:Paris, Librairie Armand Colin, 1 (1949) 188.
- [11] F. Edeline, «L'épuration physico-chimique, théorie et technologie de eaux», Ed. Cebedoc, Sprl, Liège, (1998).
- [12] W. J. Masschelein, «Processus unitaires du traitement de l'eau potable», Ed. Cebedoc Sprl, Liège, (1996).
- [13] R. Ubago-Perez, F. Carrasco-Marin, D. Fairen-Jimenez, C. Moreno-Castila, «Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones», Mic. Meso. Mat., 92 (2006) 64-70.
- [14] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel, Wastewater engineering treatment and reuse, 4<sup>th</sup> Ed. McGraw-Hill: Boston, (2003) 1848.
- [15] A. W. Adamson, Physical Chemistry of surfaces, 2<sup>nd</sup> Ed; Interscience, New York, (1960).
- [16] N. Naib, «Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience », Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [17] A. Ramesh, D. J. Lee, J. W. Wong, «Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents», J. Coll. Interf. Sci., 291(2005) 588-592.

## Références bibliographiques

---

- [18] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthese and M. Krimissa, *Appl. Geochem.*, 22 (2007) 294-275.
- [19] C. H. Giles, D. Smith, «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical», *J. Colloid Interf. Sci.*, 47 (1974) 755-765.
- [20] M. Belmouden, «Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols», Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).
- [21] H. C. B. Hansen, «Interlayer bonding of orthophosphate and orthosilicate inlayered magnesium-aluminium hydroxide (hydrotalcite)», *Proceedings of the 10<sup>th</sup> international Clay Conference, Adelaide, Australia*, (1995) 201-206.
- [22] V.R.L. Constantino, T.J. Pinnavaia, «Basic properties of  $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$  layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions », *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 883-892.
- [23] K. Itaya, H.C. Chang, I. Uchida, «Anion-exchanged hydrotalcite like-clay-modified electrodes», *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 624-626.
- [24] D. Tichit, M. Naciri Bennani, F. Figura, R. Tessier, J. Kervennal, «Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnetrite type», *Appl. Clay. Sci.*, 13 (1998) 401-415.
- [25] P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, G. D. Gomes, J. B. Valim, «Adsorption of sodium dodecyl sulfate on a hydrotalcite-like compounds, effect of temperature, pH and ionic strength», *Coll. and surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 154(3) (1999) 399-410 .
- [26] D.G. Krishna, G. Bhattacharyya, «Adsorption of methylene blue on kaolinite», *Appl. Clay. Sci.*, 20 (2002) 259-303.
- [27] T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite, «Nickel, Copper and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent», *Appl. Clay Sci.*, 18 (3-4) (2001) 183-190.
- [28] M. Badredine, A. Legrouri, A. Barroug, A. Roy, J. P. Bess, «Ion exchange of different phosphate into the zinc-aluminium-chlorid layered double hydroxide», *Mat. Lett.*, 38(6) (1999) 391-395.
- [29] F. Kooli, W. Jones, «Direct synthesis of polyoxovanadate-pillared layered hydroxide», *Inorganic Chemistry*, 34 (1995) 6237-6238.
- [30] S. Lagergren, «About the theory of so-called adsorption of soluble substance», *Handlingar*, 16 (1998) 1-39.
- [31] Y. S. Ho, G. Mc. Kay, «Pseudo-second order model for sorption processes », *Process Biochem.*, 34 (1999) 451-465.
- [32] Y. Seida, Y. Nakano, «Removal of phosphate in dissolution-coagulation process of layered double hydroxide», *J. Chem. Eng. Japan*, 34 (2001) 906-911.
- [33] R.L. Goswamee, P. Sengupta, K.G. Bhattacharyya, D.K. Dutta, «Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxide», *Appl. Clay Sci.*, 13 (1998) 21-34.

# Chapitre IV

*Synthèses et caractérisations des  
HDL*

## IV-1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation des phases HDL intercalées par des anions carbonates. Plusieurs méthodes de synthèse peuvent être utilisées pour la préparation d'HDL [1,2] ; cependant, il apparaît que la précipitation à pH constant [3,4] est une technique bien adaptée, c'est celle que nous avons retenue pour nos travaux de synthèse.

Dans ce qui suit, nous détaillons le protocole de synthèse des phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>]. Les conditions de préparation de la phase [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] seront également présentées et une comparaison des résultats pour les trois matrices, qui se différencient par la nature du cation divalent, terminera ce chapitre.

## IV-2. Synthèses des phases : [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>]

Les produits de départ utilisés dans la synthèse des différentes phases HDL [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] sont les suivants :

- Le nitrate de zinc Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O (Biochem Chemopharma, 98.5%).
- Le nitrate de chrome Cr (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Biochem Chemopharma, 99%).
- Le nitrate de magnésium Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Biochem Chemopharma, 99%).
- L'hydroxyde de sodium NaOH (Biochem Chemopharma, 97%).
- Le carbonate de sodium Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Biochem Chemopharma, 99.8%).

### IV-2-1. Conditions de la synthèse

Lors de la préparation des phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] les paramètres suivants ont été respectés [5-8] :

a- les rapports molaires sont égaux à 2 dans les trois cas  $R = \frac{(Zn, Mg)}{Cr} = \frac{Zn}{Cr} = \frac{Mg}{Cr} = 2$ .

Dans la matrice [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>], des quantités équimolaires de Zn et Mg sont utilisées.

- b- le pH de la solution est toujours ajusté à 10,
- c- l'agitation vigoureuse est continue,
- d- la température ambiante est celle du laboratoire,
- e- une maturation à 65-70 C° est effectuée pendant la nuit.

## IV-2-2. Méthodes de synthèse

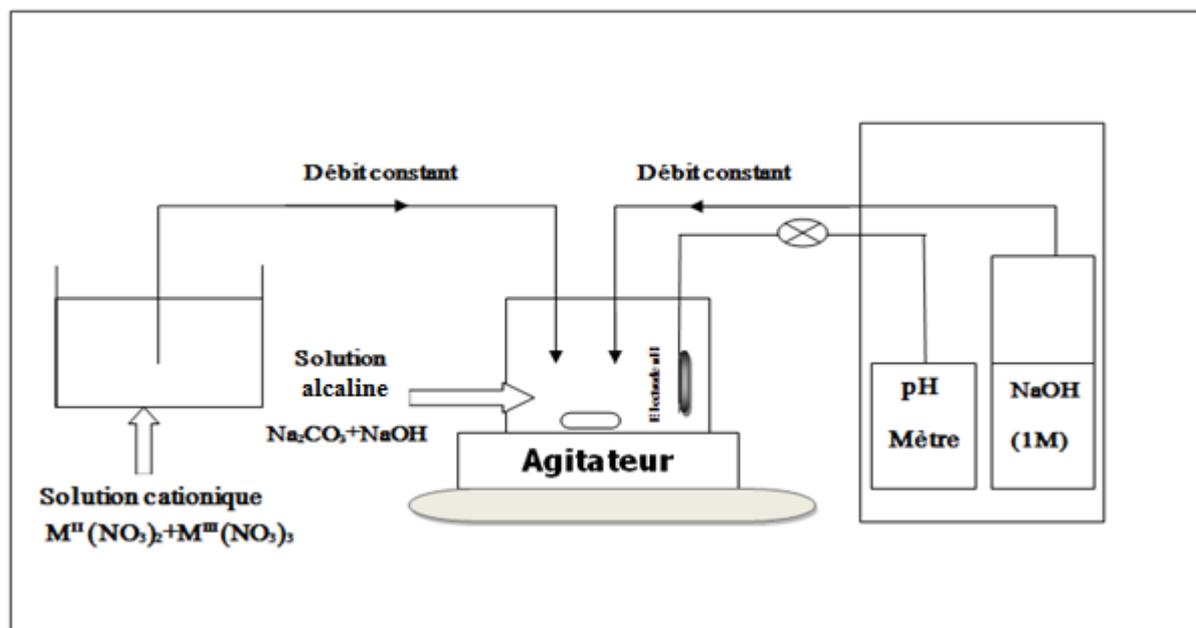
### IV-2-2-1. Préparation de phases carbonatées [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>]

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus souvent utilisée est la coprécipitation qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par ajout d'une espèce basique [3,4] à une solution de sels correspondants aux cations pris en proportion adéquats:

- **Solution de cations métalliques (A)** : contient un mélange de sel de nitrates d'un métal bivalent  $[M^{(II)}(NO_3)_2, 6H_2O]$ , et de sel de nitrates d'un métal trivalent  $[M^{(III)}(NO_3)_2, H_2O]$  ; dans notre cas ( $M^{(II)} = Zn, Mg$  ou  $Zn+Mg$ ) et ( $M^{(III)}=Cr$ ) défini par un rapport molaire  $M^{(II)}/M^{(III)}$  égal à 2, dissous dans 50 ml d'eau distillée.
- **Solution alcaline (B)** : contenant de carbonates de sodium ( $Na_2CO_3$ ) et l'hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ) dissous dans 50 ml d'eau distillée.

La solution préparée de métaux est introduite avec un débit constant dans un milieu réactionnel initialement constitué de 50 ml de solution alcaline ( $NaOH + Na_2CO_3$ ) de concentrations 1mol/l et 2mol/l pour la soude et pour le carbonate de sodium respectivement. Le pH est maintenu constant par addition supplémentaire de gouttes de solution de soude (1M) à température ambiante, sous forte agitation.

Le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des phases HDL est le suivant : **(figure IV-1)**



**Figure IV-1.** Représentation schématique du dispositif expérimental de synthèse des phases  $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ ,  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$ ,  $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$ .

La phase  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  a été préparée par coprécipitation à pH constant ( $\text{pH} \approx 10$ ) [7,8]. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est versé dans un flacon hermétique, dans une étuve, à une température entre  $65\text{-}70^\circ\text{C}$  pendant une nuit afin de permettre une meilleure cristallinité de la phase (**Figure IV-2**).

Une fois le traitement hydrothermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à élimination complète des ions excédentaires dans le solide formé ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ...etc.).

Le produit obtenu est ensuite séché à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  durant 24h, et le solide, de couleur beige clair, est broyé pour obtenir une poudre fine ressemblant au talc. Après cette étape, les produits sont identifiés et caractérisés par diffraction des Rayons X (DRX), par analyses thermiques (ATD/ATG), par BET et par spectroscopie infra rouge (IRTF).

La même procédure de synthèse est employée dans le cas de la phase  $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$  [5,6] en utilisant les quantités appropriées de nitrates de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de chrome ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), selon  $R = \frac{\text{Zn}}{\text{Cr}}$  égal à 2. Dans ce cas, le gel obtenu est vieilli à  $65\text{-}70^\circ\text{C}$  dans des tubes en pyrex pendant une nuit, lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  durant 15h (**Figure IV-3**) ; la poudre obtenue est de couleur bleu violette.

La phase, composée de trois métaux, [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] est synthétisée avec un rapport atomique de  $M^{II}/M^{III}=2$  avec ( $M^{II}=\text{Zn}+\text{Mg}$ ,  $M^{III}=\text{Cr}$ ) (**Figure IV-4**). Les quantités équimolaires de zinc et de magnésium sont pesées dans ce cas. La procédure utilisée est la suivante :

Une première **Solution (A)** contenant les quantités désirées de nitrates de métaux (Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O dissous dans 50 ml d'eau distillée.

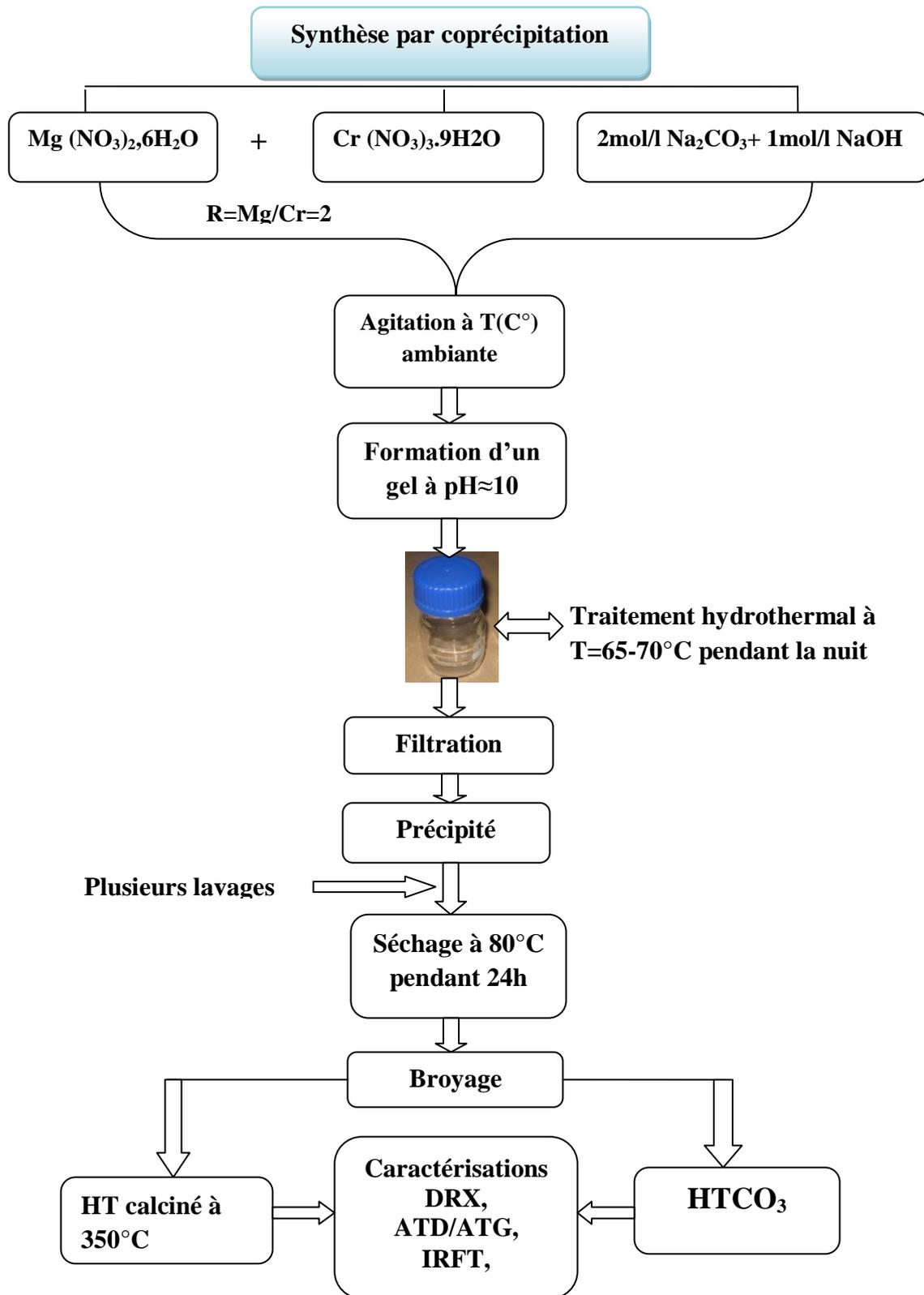
Une deuxième **Solution (B)** contenant les agents précipitants (NaOH et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dissous dans 50 ml d'eau distillée.

L'addition de la solution (A) à la solution (B) dure environ 90 minutes et le pH final est ajusté à 10. Les échantillons sont vieillissés à l'étuve entre 65-70°C pendant une nuit, filtrés et lavés (jusqu'à l'absence totale des ions nitrates et sodium dans les liquides de lavage). Enfin, le produit obtenu est séché à l'étuve à 80°C pendant 24 h ; le produit obtenu sous forme d'un solide de couleur bleue grisâtre, est broyé et caractérisé.

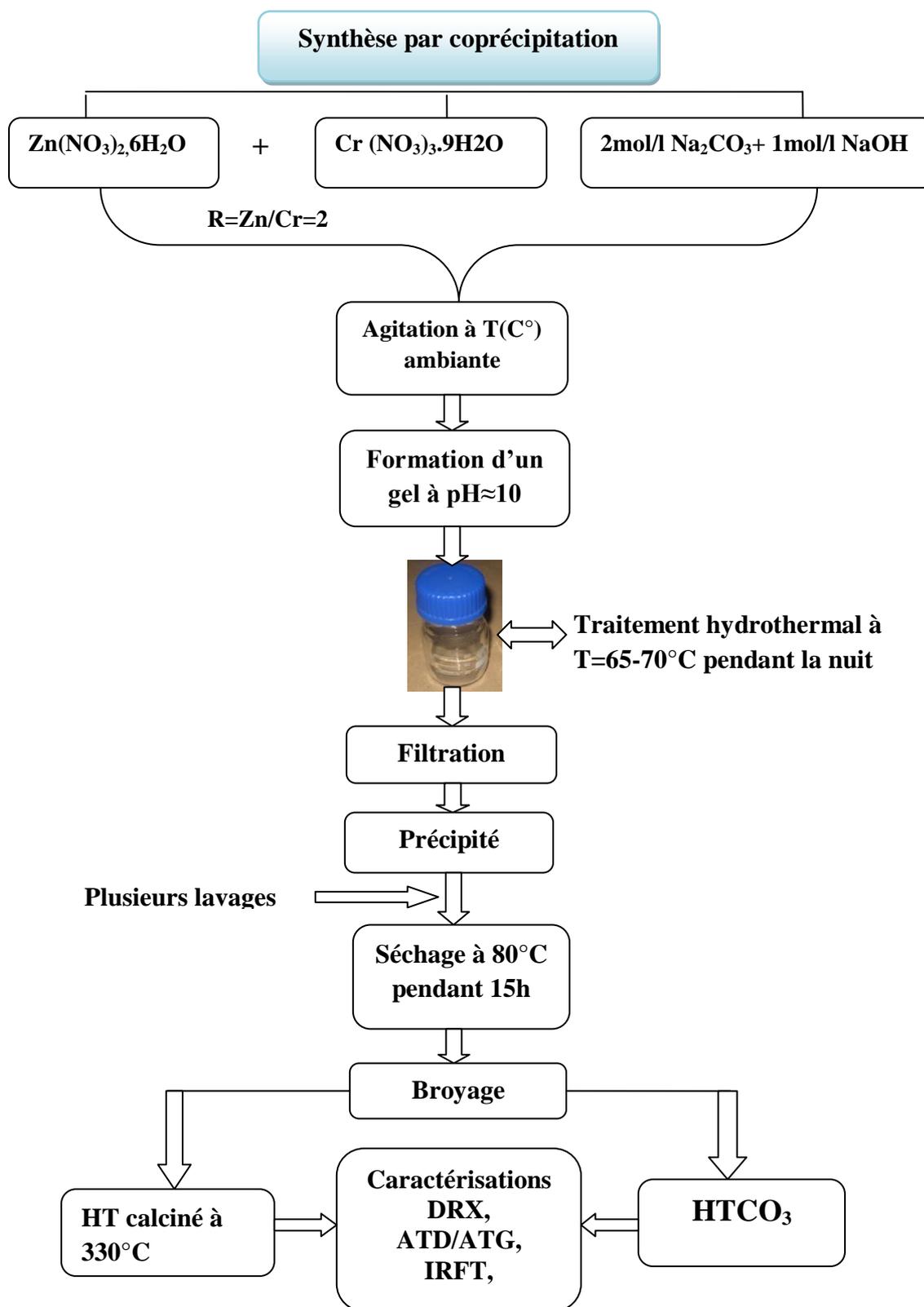
#### IV-2-2-2. Préparation des phases calcinées

Les trois matériaux, sous forme d'oxydes mixtes, [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] sont obtenus par calcination des phases correspondantes (phases de départ) dans un four à programmation de température avec une montée de 1°C/min, à partir de la température ambiante jusqu'à la température désirée suivie d'un palier à cette même température pendant 4 heures [9,10] ; cette température de calcination permet d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux grâce au départ des molécules d'eau et à la transformation des anions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en CO<sub>2</sub> dans les phases de départ (les HDL carbonatés). Cette calcination nous a permis d'éliminer une grande partie des ions carbonates par décomposition.

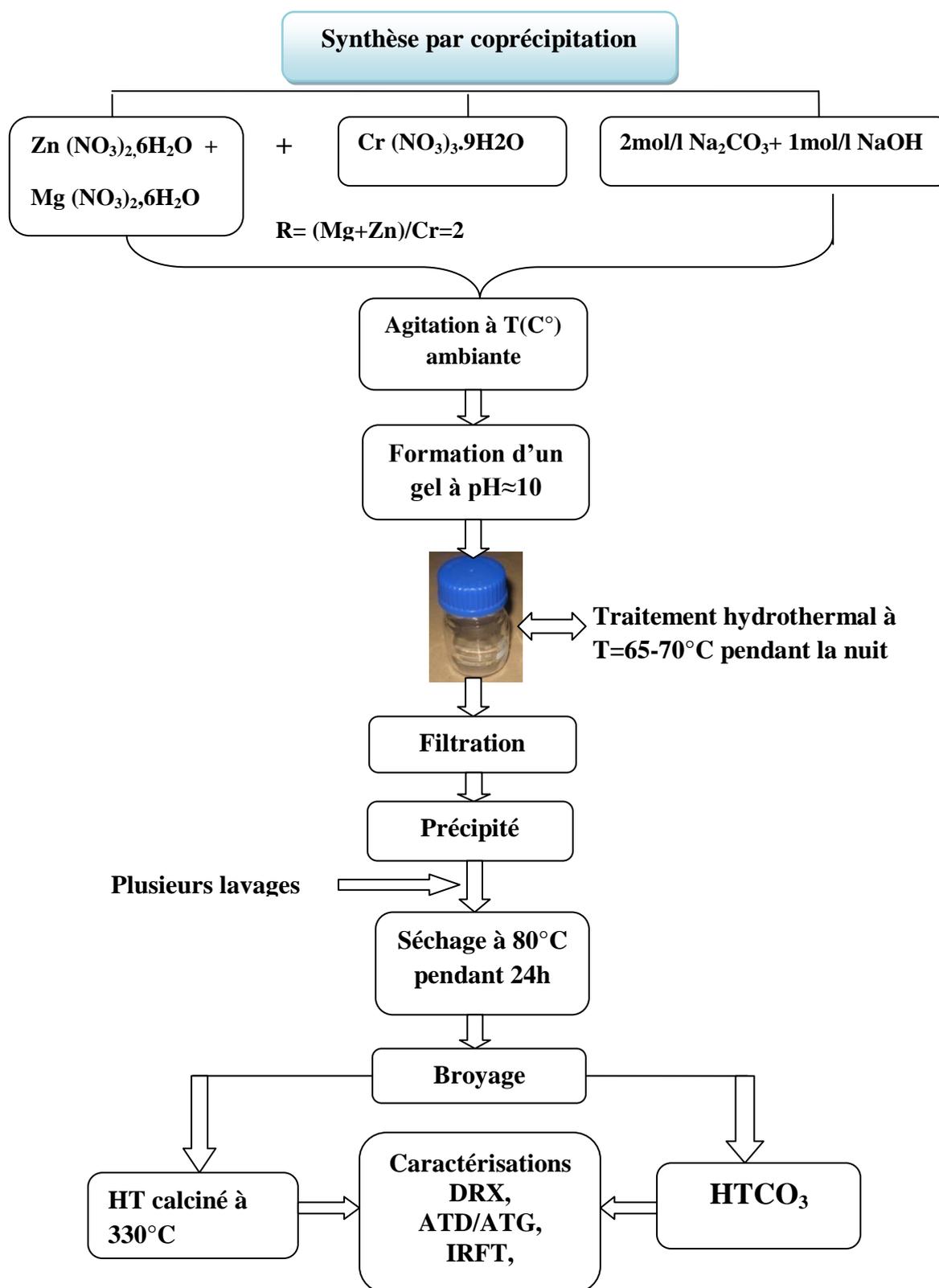
Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL de départ, sont ensuite remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, pour leur permettre de se recombinaison et former une nouvelle phase d'HDL [11,12] contenant les anions du colorant à la place des ions carbonates de départ : on parle alors de « *l'effet mémoire* » des HDL. Les matériaux sont ensuite caractérisés par les différentes techniques de caractérisation citées précédemment.



**Figure IV-2.** Organigramme des différentes opérations de synthèse des matériaux : [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Mg-Cr-350].



**Figure IV-3.** Organigramme des différentes opérations de synthèse des matériaux [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330].



**Figure IV-4.** Organigramme des différentes opérations lors de la synthèse des matériaux [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-330].

### IV-3. Caractérisation des HDL synthétisés

#### IV-3-1. Caractérisation par diffraction des rayons X «DRX»

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide cristallin. Dans notre cas, cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace inter-feuillet du matériau.

##### IV-3-1-1. Caractérisation des produits carbonatés

Nous présentons les résultats et les diffractogrammes de poudres des différentes phases synthétisées. Les diffractogrammes sont enregistrés dans une gamme de  $2\theta$  compris entre  $5^\circ$  et  $70^\circ$ .

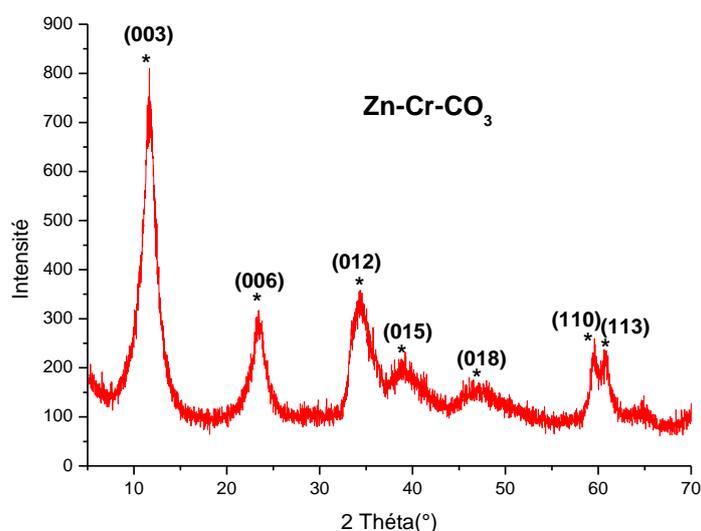
La structure des HDL carbonatés,  $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ ,  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  et  $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$  a été confirmée par la diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes de RX (figures-IV-5, IV-6, IV-7) montrent des pics de diffraction caractéristiques de l'hydrotalcite avec notamment les raies (003) et (006) rencontrées dans les composés à structure lamellaire [13]. En effet, Cette caractéristique est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de  $2\theta$  et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées. Ceci s'explique par une bonne cristallinité [14,15] et leur positions angulaires ( $2\theta$ ) donnent directement accès aux des distances inter-lamellaires  $d_{(hkl)}$  tels que  $[d_{(hkl)}=d_{(003)} = 2d_{(006)}]$ , et par conséquent au paramètres de la maille hexagonale  $c(\text{\AA})=3.d_{(003)}$ .

Dans la série des raies de type (hk0), la raie (110) est la seule facilement observable sur le diffractogramme et sa position angulaire permet de voir l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets brucitiques, et permet le calcul du paramètre de maille  $a(\text{\AA})=2d_{(110)}$  qui représente la distance cation-cation.

### IV-3-1-1-1. Phase [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>] avec le rapport molaire R=2

Le diffractogramme de la poudre montre les réflexions typiques de la phase [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>] (R=2), en particulier, les pics aux distances  $d_{003}=7.66 \text{ \AA}$ ,  $d_{006}=3.82 \text{ \AA}$  correspondants aux réflexions (003), (006) [16], respectivement. Leurs positions ( $2\theta$ ) donnent les valeurs de  $d_{(hkl)}$  avec [ $d_{(003)} \approx 2d_{(006)}$ ]. Le paramètre de maille hexagonale  $c(\text{\AA})$  peut être ainsi estimé avec  $c(\text{\AA})=3d_{(003)}=22.98 \text{ \AA}$ , paramètre comparable avec celui des HDL contenant les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  dans la couche intercalaire [17,18].

La valeur à  $2\theta=59.53^\circ$  correspond à la raie (110) et sa position permet le calcul du paramètre  $a(\text{\AA})=2d_{(110)}$  qui représente la distance cation-cation [19].



**Figure IV-5.** Diffractogramme des RX de la phase [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>] (R=2).

Les valeurs calculées sont inclus dans les Tableaux IV-1, IV-2.

**Tableau IV-1.** Les principales raies de diffraction et leurs indexations dans [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>].

$d_{hkl}$	$2\theta$	(h k l)
7.664	11.536	(003)
3.823	23.248	(006)
2.560	34.243	(012)
2.311	38.932	(015)
1.919	47.316	(018)
1.551	59.53	(110)
1.525	60.64	(113)

**Tableau IV-2.** Paramètres de maille pour  $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$  le avec un rapport molaire  $R=2$ .

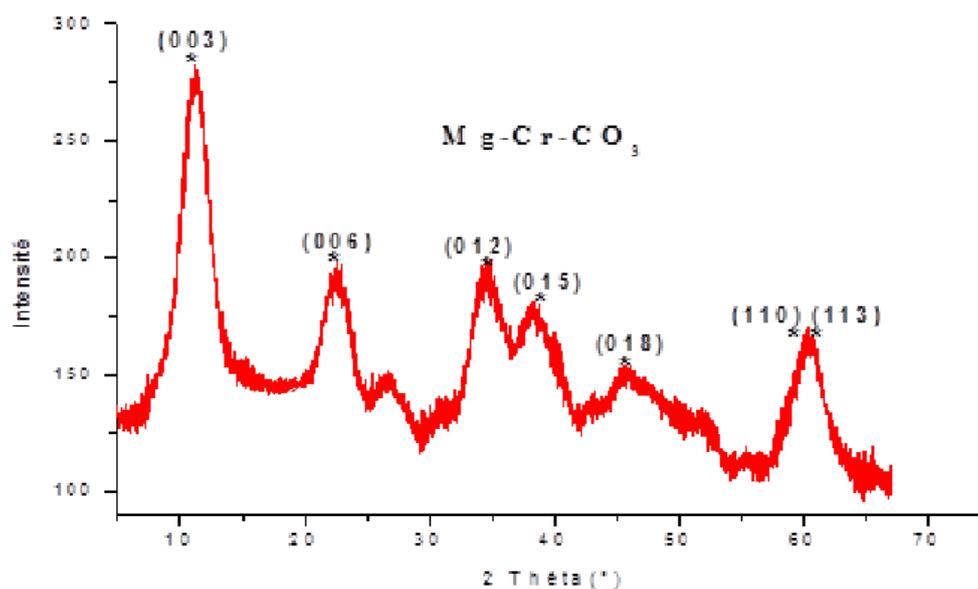
Paramètres	Phase $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$
$c(\text{Å}^\circ)$	22.98
$a(\text{Å}^\circ)$	3.102

**IV-3-1-1-2. Phase  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  avec le rapport molaire  $R=2$** 

Le diagramme de diffraction des rayons X de la phase  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  ( $R=2$ ) montre l'apparition de la phase citée [7, 20] et les angles de Bragg  $2\theta$  aux positions  $11.24^\circ$ ,  $22.78^\circ$  et  $34.75^\circ$  ( $d_{hkl}$  :  $7.86 \text{ Å}$ ,  $3.9 \text{ Å}$  et  $2.57 \text{ Å}$ ) sont respectivement attribués à la diffraction des plans (003), (006) et (012).

Le premier pic situé à  $2\theta=11,24^\circ$  a été indexé comme étant (003) et correspondant à  $d_{(003)}=7,86\text{Å}$  ; selon la loi de Bragg cette réflexion de base correspond à l'espace inter-feuillet et permet de calculer le paramètre "c" de la maille avec  $c(\text{Å})=3d_{(003)}=23.58 \text{ Å}$ .

La réflexion intense aux environs de  $2\theta=59.875^\circ$  a été indexée comme étant (110) et correspond à  $d_{(110)}=1.54\text{Å}$ . Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituantes de l'hydroxyde lamellaire ; en effet, la distance interréticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet.

**Figure IV-6.** Diffractogramme des RX de la phase  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  ( $R=2$ ).

**Tableau IV-3.** Principales raies de diffraction et leurs indexations dans [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>].

$d_{hkl}$	$2\theta$	(h k l)
7.864	11.243	(003)
3.900	22.786	(006)
2.579	34.751	(012)
2.331	38.582	(015)
1.980	45.796	(018)
1.543	59.875	(110)
1.525	60.671	(113)

**Tableau IV-4.** Paramètres de maille pour [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] le avec un rapport molaire R=2

Paramètres	Phase [Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]
<b>c (Å)</b>	23.58
<b>a (Å)</b>	3.08

#### IV-3-1-1-3. Phase [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] avec le rapport molaire R=2

La figure IV-7 montrent le diffractogramme de la phase [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] obtenu, un résultat typique à celui des matériaux de type argile HDL carbonaté (ou type hydrotalcite). Le matériau obtenu est de structure lamellaire. [21,22].

Parmi les raies (00L), les deux premières, (003) et (006) ont une intensité relativement élevée, résultat tout à fait conforme [21] et leurs positions (en  $2\theta$ ) donnent directement accès aux valeurs des distances inter-lamellaires (inter-foliaires) [ $d_{(hkl)}=d_{(003)}=2d_{(006)}=7.6079\text{Å}$ ], et au paramètre de la maille hexagonale  $c(\text{Å})=3d_{(003)}=23.25\text{Å}$ . Et au paramètre de maille  $a(\text{Å})=2d_{(110)}=3.095\text{Å}$  qui représente la distance cation –cation.

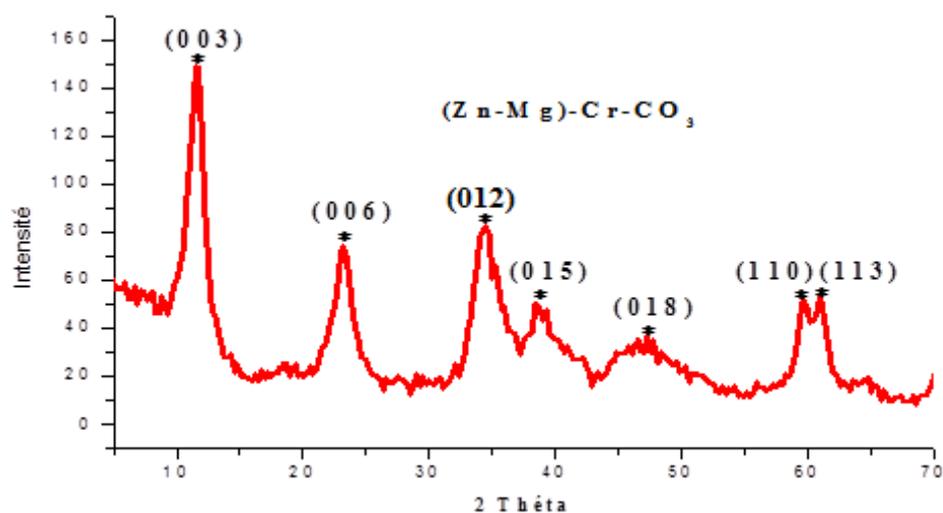


Figure IV-7. Diffractogramme des RX de la phase [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] (R=2).

Tableau IV-5. Les principales raies de diffraction et leurs indexations dans [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].

$d_{hkl}$	$2\theta$	(h k l)
7.6079	11.6237	(0 0 3)
3.8180	23.2821	(0 0 6)
2.6026	34.4342	(0 1 2)
2.3374	38.4844	(0 1 5)
1.9245	47.1895	(0 1 8)
1.5475	59.7057	(1 1 0)
1.5193	60.9292	(1 1 3)

Tableau IV-6. Paramètres de maille pour [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] le avec un rapport molaire R=2

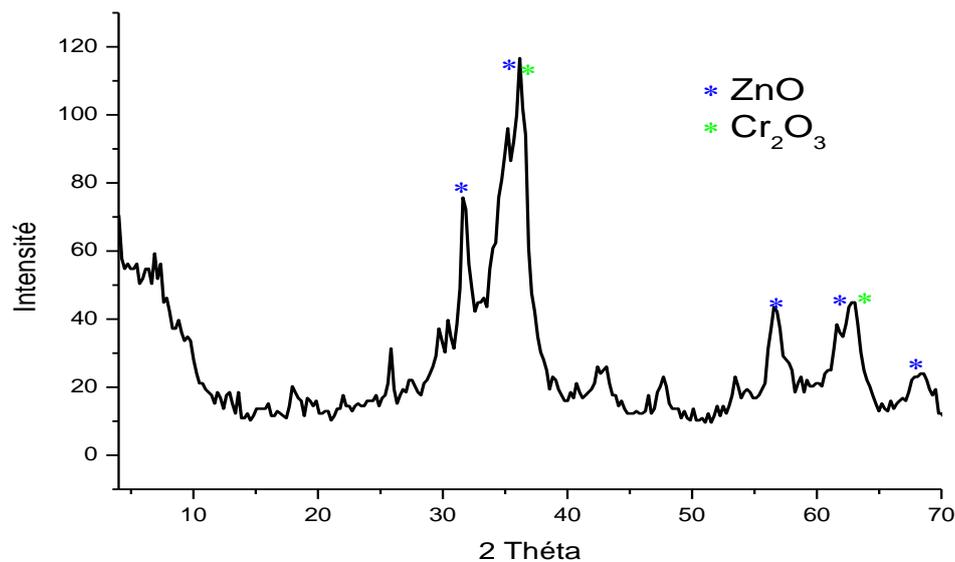
Paramètres	Phase [(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]
$c(\text{Å})$	22.823
$a(\text{Å})$	3.095

### IV-3-1-2. Caractérisation des produits calcinés

#### IV-3-1-2-1. Phase [Zn-Cr-330]

Le traitement thermique de l'échantillon est réalisé à 330 °C avec une montée en température de 1°C/min à partir de l'ambiante et un maintien durant 4 heures (palier) suivi d'un refroidissement jusqu'à 100 °C pour être retiré du four.

Le diffractogramme de [Zn-Cr-330] (**Figure IV-8**) montre que la structure de l'HDL est pratiquement détruite avec la déshydroxylation du système et dégagement de vapeurs de H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> [23]



**Figure IV-8.** Diffractogramme des RX de la phase [Zn-Cr-330] (R=2)

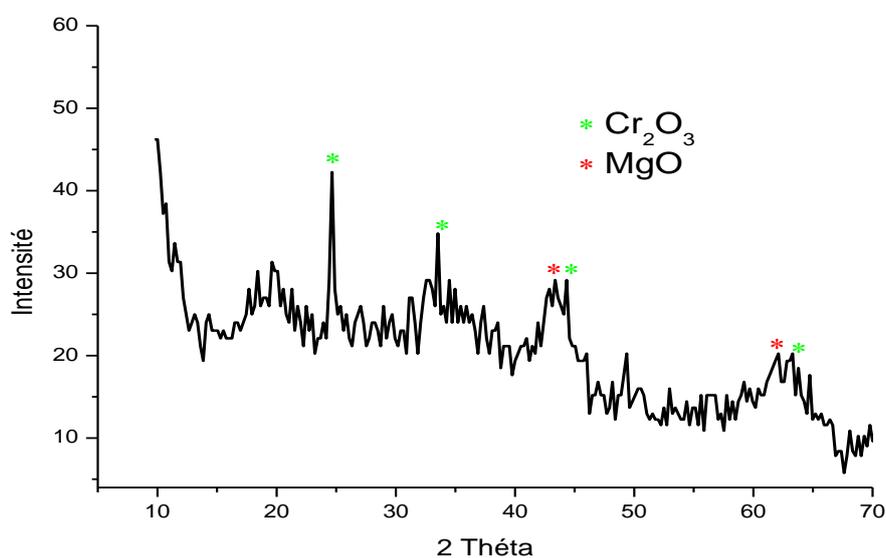
En comparaison avec les fichiers (ASTM N° 00-001-1136, Zincite et N° 00-001-1294, Chromium Oxide), on peut observer l'apparition d'un mélange d'oxyde de zinc d'oxyde de chrome ainsi qu'une phase amorphe.

**Tableau IV-7.** Principales raies de diffraction et leur indexation.

$d_{hkl}(\text{Å}^\circ)$	$2\theta$ (°)	(h k l)
2.81	31.64	(100)
2.46	36.12	(101)
2.47	36.12	(110)
1.61	56.67	(110)
1.47	63.03	(103)
1.47	63.03	(214)
1.36	68.51	(201)

**IV-3-1-2-2. Phase [Mg-Cr-350]**

Le même procédé de calcination est utilisé avec cette fois-ci un maintien à un palier durant 4 heures à 350°C.

**Figure IV-9.** Diffractogramme des RX de la phase [Mg-Cr-350] (R=2)

La figure IV-9 représente le diffractogramme de la phase calcinée [Mg-Cr-350] et montre que le traitement thermique entraîne la disparition des raies de diffraction de la phase lamellaire, comme la phase précédente.

Les pics aux positions  $2\theta=24.61^\circ$ ,  $33.57^\circ$ ,  $44.25^\circ$ ,  $63.26^\circ$  peuvent être attribués à l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (ASTM N° 00-001-1294) et ceux aux positions  $2\theta=43.39^\circ$ ,  $62.02^\circ$  à l'oxyde de magnésium MgO (ASTM N°00-001-1235, Periclase).

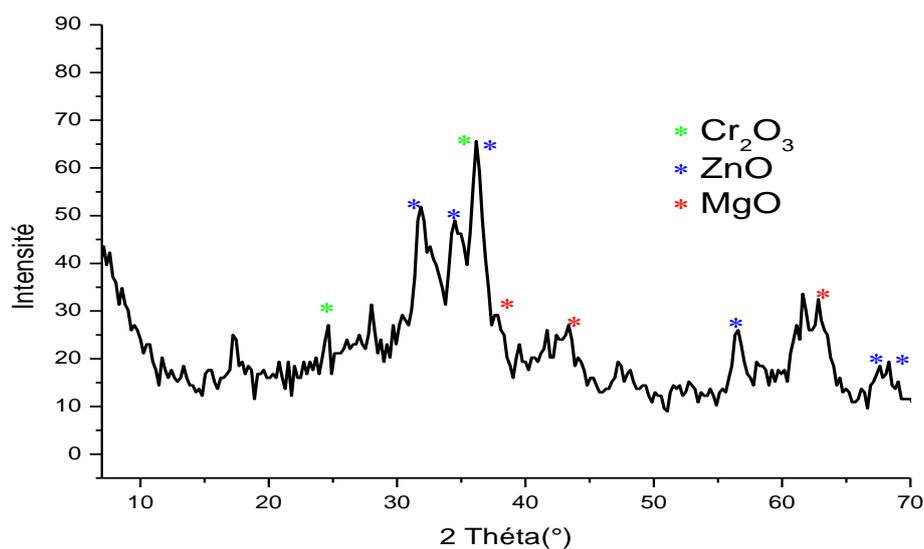
**Tableau IV-8.** Les principales raies de diffraction et leurs indexations.

$d_{hkl}(\text{Å}^\circ)$	$2\theta$ ( $^\circ$ )	(h k l)
3.62	24.61	(012)
2.67	33.57	(104)
2.10	43.39	(200)
2.03	44.25	(202)
1.49	62.02	(220)
1.47	63.26	(214)

#### IV-3-1-2-3. Phase [(Zn-Mg)-Cr-330]

La figure IV-10 représente le diffractogramme de la phase calcinée à  $330^\circ\text{C}$  : [(Zn-Mg)-Cr-330]. On constate la disparition des deux premières raies de diffraction (003) et (006) caractéristiques de la structure lamellaire traduisant ainsi la deshydroxylation de la structure lamellaire, comme les phases précédentes.

En comparaison avec les fichiers ASTM, les pics en position  $2\theta=24.71^\circ$ ,  $36.23^\circ$  peuvent être attribués à l'oxyde de Chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (ASTM N° 00-001-1294), on peut aussi observer l'apparition de la phase oxyde de Zinc dont les pics sont mesurés aux valeurs de  $2\theta=31.84^\circ$ ,  $34.57^\circ$ ,  $36.23^\circ$ ,  $56.68^\circ$ ,  $67.62^\circ$ ,  $68.45^\circ$  (ASTM N°00-001-1136, Zincite). Les pics à  $2\theta=37.66^\circ$ ,  $43.37^\circ$ ,  $62.74^\circ$  coïncident bien avec les raies de diffraction de la phase oxyde de Magnésium (ASTM N°00-001-1235, Periclase).



**Figure IV-10.** Diffractogramme des RX de la phase [(Zn-Mg)-Cr-330] (R=2).

**Tableau IV-9.** Principales raies de diffraction et leurs indexations.

$d_{hkl}$ (Å°)	$2\theta$ (°)	(h k l)
3.62	24.71	(012)
2.81	31.84	(100)
2.61	34.57	(002)
2.47	36.23	(110)
2.46	36.23	(101)
2.42	37.66	(111)
2.10	43.37	(200)
1.61	56.68	(110)
1.49	62.74	(220)
1.38	67.62	(112)
1.36	68.45	(201)

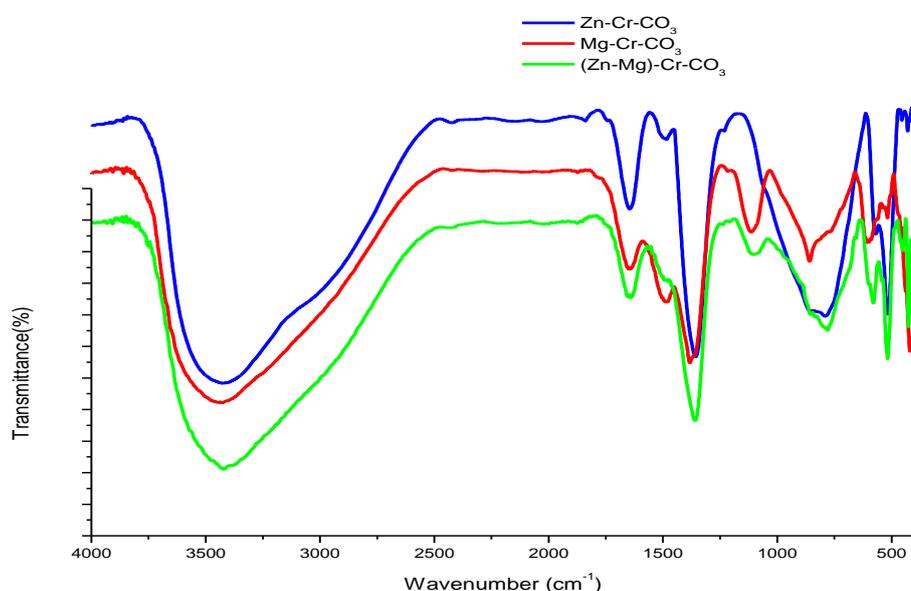
### IV-3-2. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges sont obtenus à l'aide d'un appareil type Perkin Elmer dans le domaine situé entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons sont pressés sous forme de pastilles

circulaires composées d'une masse avoisinant 2mg de produit répartie dans environ 200mg de chlorure de potassium (KBr) utilisé comme support.

#### IV-3-2-1. Caractérisations des phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>]

Les spectres IR des phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] avec ( $R=M^{II}/M^{III}=2$ ), représentés par la figure IV-11, sont typiques à ceux des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) contenant des anions carbonates intercalés et sont ainsi conformes aux résultats rapportés dans la littérature qui traite des hydrotalcites [2, 10, 23]. Nous constatons que l'ensemble des spectres obtenus laissent apparaître les mêmes types de bandes de vibration caractéristiques des HDL.



**Figure IV-11** : Spectres Infrarouges de [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] ( $R=2$ ).

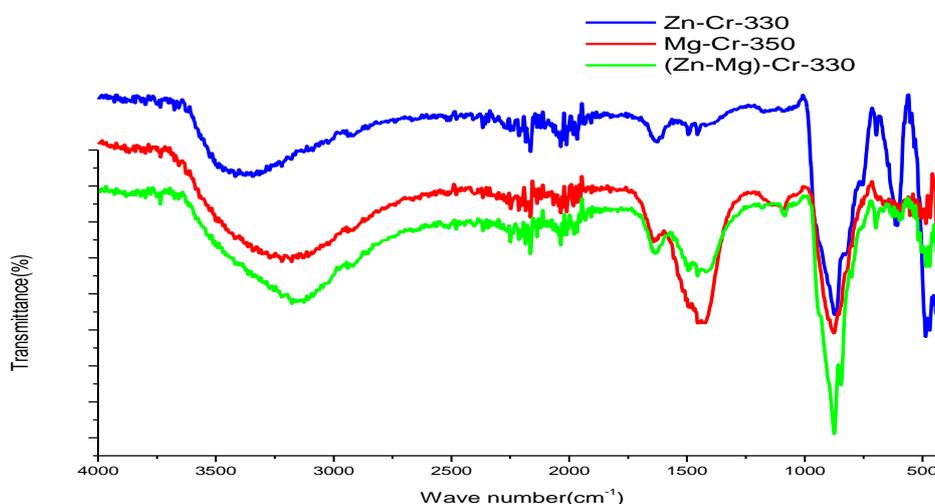
Les principales bandes de vibration que l'on observe sont les suivantes :

- Une bande large et intense apparaît entre 3421 cm<sup>-1</sup> et 3426 cm<sup>-1</sup> pour les trois phases, correspondants à la vibration de valence des groupements hydroxyles libre ou à celle des molécules d'eau interlamellaire liées aux groupements hydroxyles par des liaisons hydrogènes [24,25].

- De la même manière, une autre bande apparaît aux environs de  $1642\text{ cm}^{-1}$  à  $1645\text{ cm}^{-1}$  pour les trois phases et qui peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées.
- Une bande plutôt fine apparaît à  $1356\text{ cm}^{-1}$ ,  $1381\text{ cm}^{-1}$  et  $1359\text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ ,  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  et  $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$  respectivement due au mode de vibration antisymétrique des anions carbonates des couches intercalaires ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [26,27] ; on peut citer une autre bande plus intense due également au mode de vibration des ions carbonates et qui apparaît vers  $790\text{ cm}^{-1}$ ,  $859\text{ cm}^{-1}$  et  $781\text{ cm}^{-1}$  pour  $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ ,  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  et  $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$  respectivement.
- La bande apparaissant à  $1483\text{ cm}^{-1}$ ,  $1479\text{ cm}^{-1}$  et  $1564\text{ cm}^{-1}$  respectivement pour les trois phases  $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ ,  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  et  $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$ , est assignée au mode de vibration des carbonates libres.
- Aux valeurs inférieures à  $800\text{ cm}^{-1}$ , les bandes représentent les vibrations propres au feuillet ou vibrations de réseau ; nous distinguons les vibrations de valence entre le métal et les atomes d'oxygènes (**M-O**), ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène (**O-M-O**) [24,25].

#### IV-3-2-1. Caractérisations des phases calcinées

Les spectres des phases calcinées  $[\text{Zn-Cr-330}]$ ,  $[\text{Mg-Cr-350}]$  et  $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-330}]$ , sont représentés par la Figure IV-12.



**Figure IV-12.** Spectres infrarouges des HDL :  $[\text{Zn-Cr-330}]$ ,  $[\text{Mg-Cr-350}]$ ,  $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-330}]$ .

L'observation des spectres et l'analyse des profils montre une diminution sensible de l'intensité des bandes apparaissant aux environs de  $3374\text{ cm}^{-1}$ ,  $3178.85\text{ cm}^{-1}$  et  $3177.71\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des molécules d'eau pour [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] respectivement, ainsi que dans la gamme  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $800\text{ cm}^{-1}$  une augmentation de celles correspondant aux vibrations caractéristiques des liaisons M-O. On outre, on observe que la bande située à environ  $1500\text{ cm}^{-1}$  pour les trois matériaux est encore détectable. Néanmoins, la faible intensité de cette bande, comparée à celle observée pour les matériaux de départ, suggère que des ions carbonates sont adsorbés à la surface des grains des matériaux calcinés, la présence de ces derniers serait due à une contamination par le dioxyde de carbone atmosphérique [28].

### IV-3-3. Caractérisation par analyses thermiques des échantillons

L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet d'apprécier la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, est utile pour suivre l'évolution de la composition (et dans certains cas de la structure) des solides au cours de leur calcination.

Les figures IV-13, IV-14, IV-15 montrent les thermogrammes ATD/ATG des matériaux carbonatés soumis à des traitements de température allant de 20 à  $650^{\circ}\text{C}$ .

#### IV-3-3-1. Caractérisation de l'échantillon [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>]

Sur le graphe enregistré (Figure IV-13), nous reportons, pour ce matériau, à la fois la courbe de perte de masse (TG) et celle de la courbe (ATD) en fonction de la température afin de mesurer plus précisément les températures auxquelles sont associées les modifications des caractéristiques du matériau analysé.

Chaque thermo-gramme laisse apparaître plusieurs pertes de masse différentes comme on peut habituellement voir dans la littérature [9].

- La première perte de masse qui apparaît à une température inférieure à  $100^{\circ}\text{C}$  correspond à la perte de l'eau physisorbée à la surface du matériau.
- Le chauffage des échantillons à des températures autour de  $200^{\circ}\text{C}$  conduit à la perte de molécules d'eau localisées dans le domaine inter lamellaire.
- Une troisième perte de masse est enregistrée aux environs de  $300^{\circ}\text{C}$  et qui est associée à la décomposition des groupements hydroxyles et à celle des anions carbonates qui entraînent un dégagement de  $\text{CO}_2$ .

- Un pic exothermique apparaît autour de 420° C sur la courbe ATD, avec une perte de masse négligeable observée sur la courbe ATG. Bien que la nature exacte de cette transformation, observée par le pic ATD ne soit connue, Acro et al. [27] rapportent qu'à ce stade, certaines des espèces de Cr<sup>(III)</sup> sont partiellement oxydées en Cr<sup>(VI)</sup>, donnant lieu à la formation d'un hydroxychromate de zinc amorphe. A des températures de calcination plus élevées, le matériau se convertit en ZnO et ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [9].

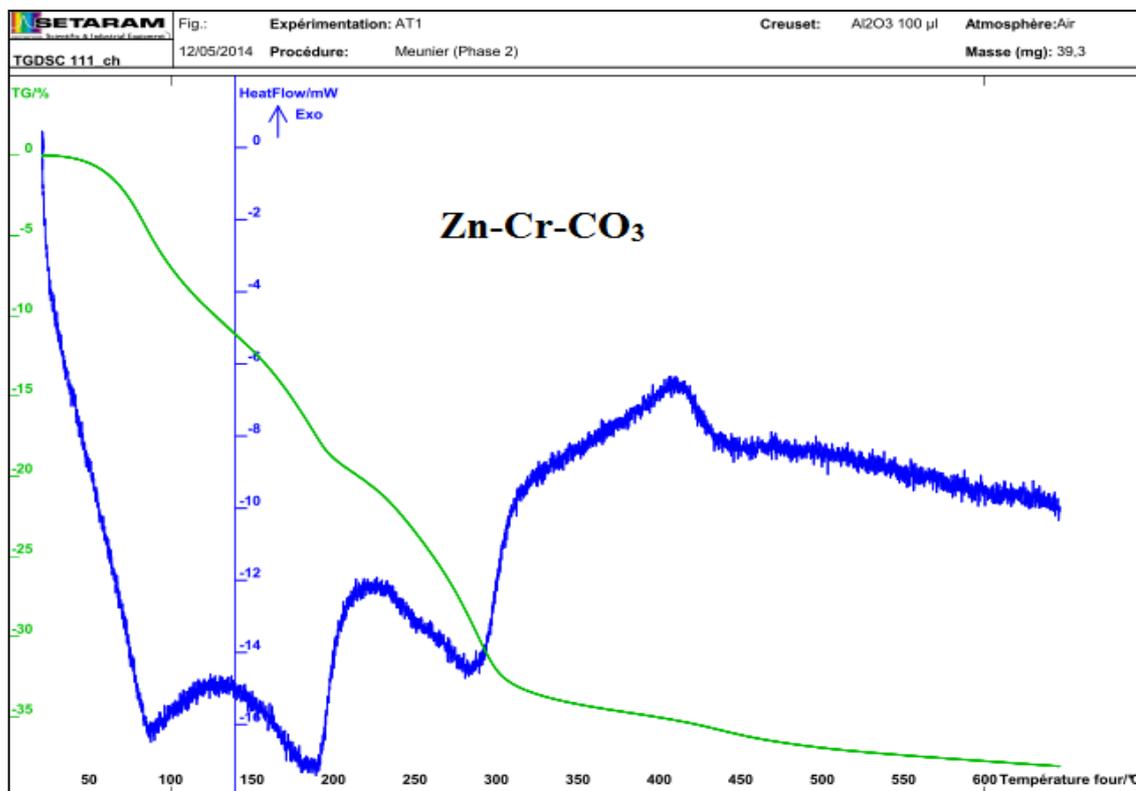


Figure V-13. Thermogramme ATD/TG du matériau [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>].

#### IV-3-3-2. Caractérisation de l'échantillon [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>]

La courbe thermogravimétrique de la phase Mg-Cr-CO<sub>3</sub> nous a permis de suivre la perte en masse du minéral argileux cité et montre une perte assez importante à partir de la température ambiante jusqu'à 650°C (Figure IV-14). Cette perte est divisée en trois parties (trois paliers). Dans tous les cas, les pertes des différents types d'eau et des ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont observées.

- La première perte de masse entre 100 et 200°C est attribuée à la perte de l'eau adsorbée à la surface et l'eau interlamellaire, nous observons un seul pic endothermique très large sur la courbe ATD [7].
- La seconde perte de masse, à des températures plus élevées allant de 200 jusqu'à 400°C est attribuée à l'élimination du CO<sub>2</sub> qui provient des anions interlamellaires et des hydroxyles des feuillets [7].
- Le pic supplémentaire, endothermique, observé autour de 600° C est attribué au processus d'oxydo-réduction des ions chromes [29].

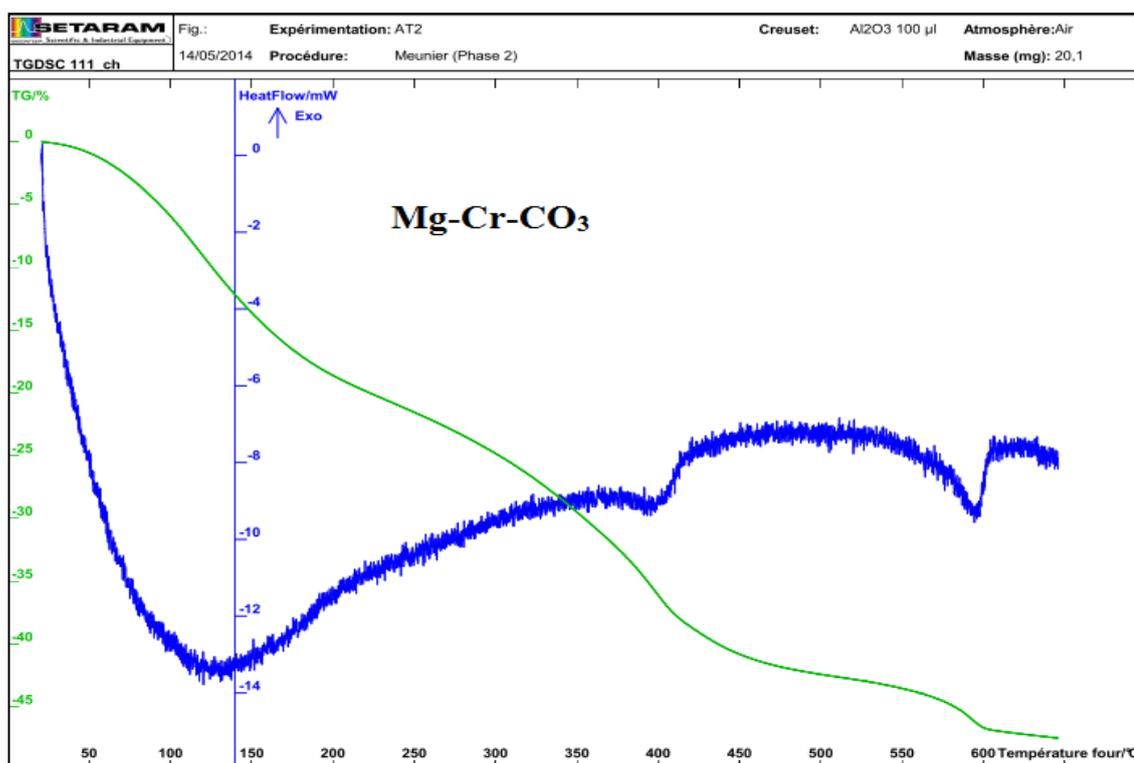


Figure V-14. Thermogramme ATD/TG du matériau [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>].

#### IV-3-3-3. Caractérisation de la phase [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>]

Le graphe de la figure IV.15, représentant le thermogramme du matériau préparé, peut être interprété par comparaison avec les deux thermogrammes précédents :

- La première perte de masse qui apparaît à des températures entre 100 et 200°C correspond à la perte de l'eau physisorbée et l'eau du domaine interlamellaire, on remarque la disparition du premier pic enregistré sur la courbe ATD de la phase [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>].

- La seconde perte de masse, à des températures allant de 200 jusqu'à 400°C est attribuée à l'élimination des anions carbonates sous forme de  $\text{CO}_2$  provient des domaines interlamellaires des hydroxyles.
- Aux températures supérieures à 400°C et allant jusqu'à 650°C, une troisième perte de masse est observée et elle peut être attribuée au procédé d'oxydo-réduction des ions chrome et la formation des hydroxychromate de zinc et/ou de magnésium amorphes.

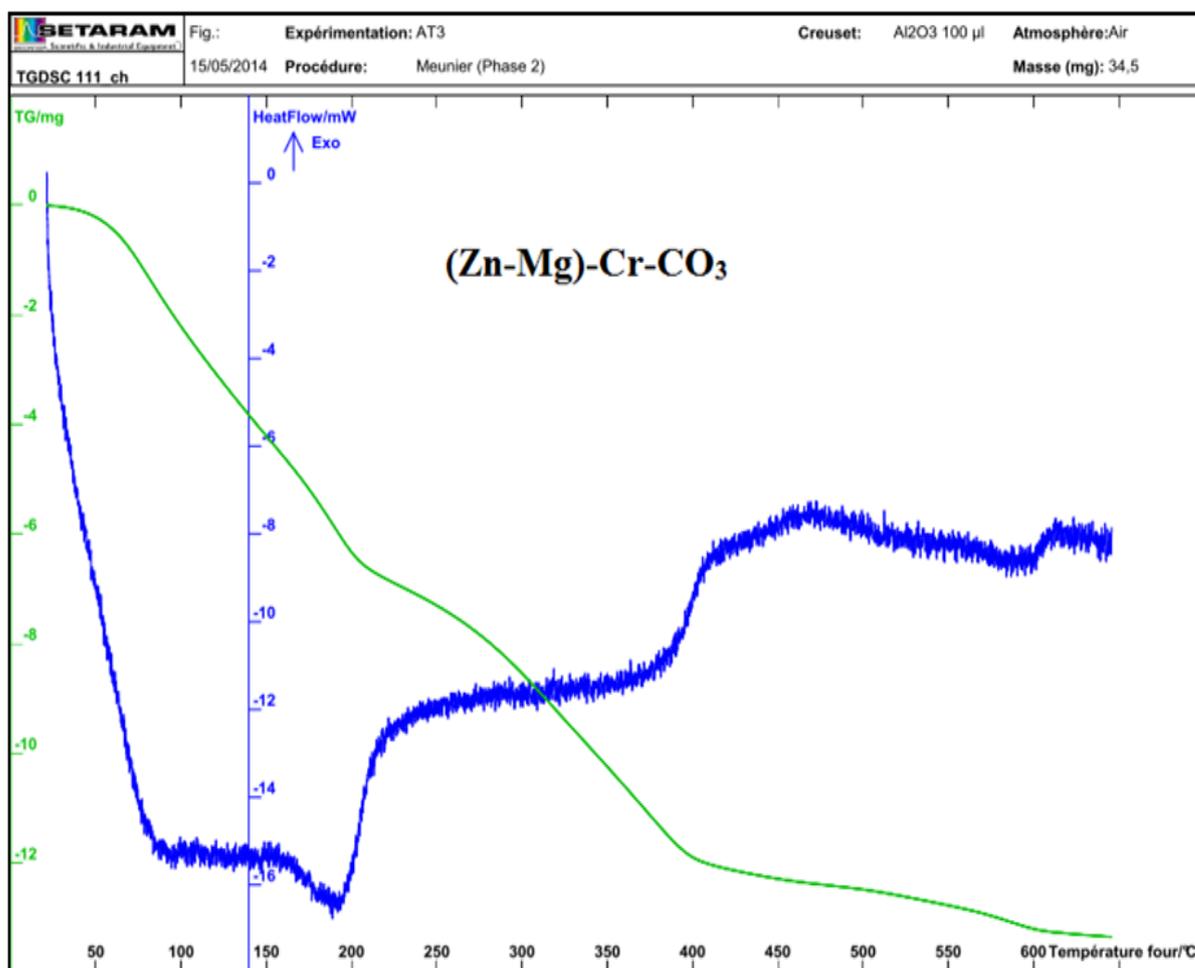


Figure V-15. Thermogramme ATD/TG du matériau [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].

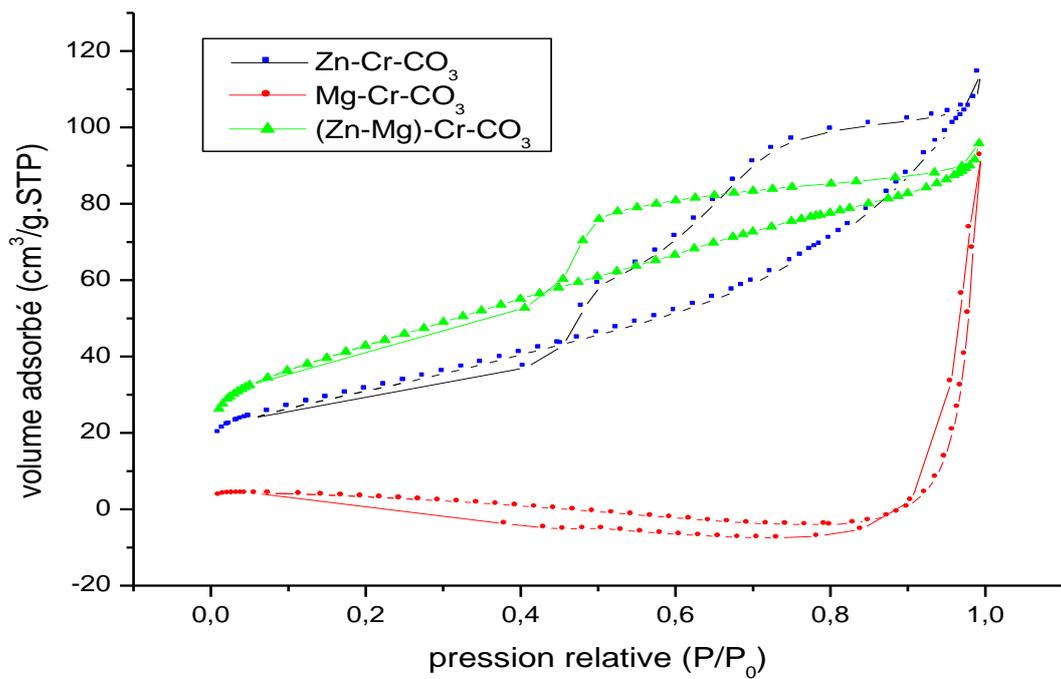
#### IV-3-4. Analyse texturale : méthode BET

La surface spécifique représente la surface accessible par unité de masse et correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote.

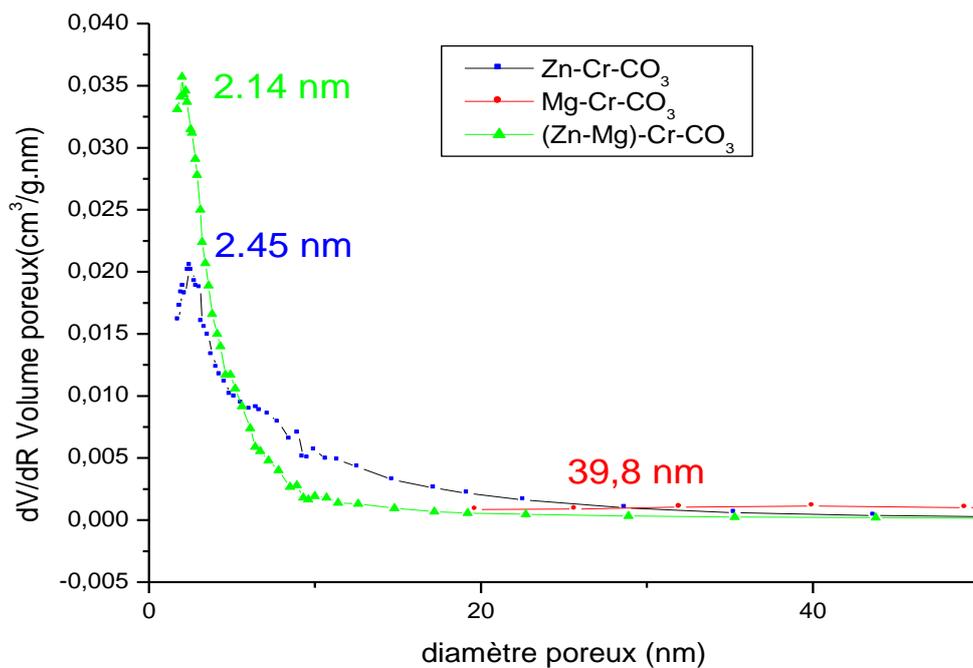
Les propriétés texturales du matériau (la surface spécifique et le volume poreux) sont obtenues par la technique d'adsorption-désorption d'azote (BET: théorie de Brunauer,

Emmett et Teller) [30]. La valeur de la taille de pores sera, quant à elle, estimée par la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH) [31].

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des phases carbonatées [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] sont représentées sur la figure IV-16 ; les matériaux ont été préalablement dégazé à 100°C durant tout un après midi. La figure IV-17 donne la distribution de la taille des pores des trois phases HDL carbonatées.



**Figure V-16.** Isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  et distribution de la taille des pores des phases HDL carbonates :  $[Zn-Cr-CO_3]$ ,  $[Mg-Cr-CO_3]$  et  $[(Zn-Mg)-Cr-CO_3]$ .



**Figure V-17.** Distribution de la taille des pores des phases HDL carbonaté  $[Zn-Cr-CO_3]$ ,  $[Mg-Cr-CO_3]$  et  $[(Zn-Mg)-Cr-CO_3]$ .

Tous nos solides présentent une isotherme du type IV (Figure V-16). Les isothermes de type IV présentent un palier au voisinage de la saturation et correspondent à des solides dont les pores possèdent des diamètres compris entre 25 et 500Å.

Le phénomène d'hystérésis d'adsorption-désorption est toujours observé pour ce type d'isotherme. La désorption débute immédiatement après l'adsorption formant une boucle hystérésis étroite caractéristique des types H3, attribuée à la présence de pores irréguliers en forme de fente avec une taille non uniforme [32].

Dans le tableau V-10 sont rassemblées les aires spécifiques déterminées par la méthode BET, la distribution des rayons des pores et le volume total de pores des matériaux carbonatés.

En effet, d'après les résultats obtenus, nous constatons que les trois matériaux présentent des surfaces spécifiques (07-200 m<sup>2</sup>/g) Par ailleurs, la distribution des rayons des pores est comprise entre 2nm<d<50nm pour les trois solides. Ce qui confirme que les matériaux sont de type mésoporeux.

**Tableau IV-10.** Propriétés texturales des HDL: Zn-Cr-CO<sub>3</sub>, Mg-Cr-CO<sub>3</sub> et (Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>.

Echantillons	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vp(cm <sup>3</sup> /g)	Dp
Zn-Cr-CO <sub>3</sub>	112,4	0,17	5,86
Mg-Cr-CO <sub>3</sub>	07,84	0.14	44,74
(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub>	153,9	0.14	3,8

## Références bibliographiques

---

- [1] P. S. Braterman, Z. P. Xu, F. Yarberr, «Chemistry of layered double hydroxides. In Handbook of Layered Materials», S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta (Eds), Marcel Dekker, New York, (2004)373-474.
- [2] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, «Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications», Catal. Today, 11 (1991) 173-301.
- [3] J. N. Armor, T. S. Farry, T. A. Brayner, Y. Li, F. P. Petrocelli, E. L. Weist, S. Kannan, C. S. Swamy, App. Catal, 7 (1996) 397.
- [4] E. C. Kruissink, L. E. Alzamora, S. Orr, E. B. M. Doesburg, L. L. Van Reijen, J. R. H. Ross, G. Van Veen, in B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet (Eds), Preparation of Catalysts II, Elsevier, Amsterdam, (1979)143.
- [5] A. Beres , I. Palinko, I. Kiricsi, F. Mizukami, «Characterization and catalytic activity of Ni–Al and Zn–Cr mixed oxides obtained from layered double hydroxides», Solid State Ionics 141-142 (2001) 259–263.
- [6] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, J. Tronto, J. B. Valim, «Chemical, Structural, and Thermal Properties of Zn(II)–Cr(III) Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfated and Sulfonated Surfactants», Journal of Colloid and Interface Science, 248 (2002) 429- 442.
- [7] A. H. Padmasri, A. Venugopal, V. Durga Kumari, K. S. Rama Rao, P. Kanta Rao, «Calcined Mg–Al, Mg–Cr and Zn–Al hydrotalcite catalysts for tert-butylation of phenol with iso-butanol—a comparative study», Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 188 (2002) 255-265.
- [8] S. Kannan, R. V. Jasra, «Microwave assisted rapid crystallization of Mg–M<sup>(III)</sup> hydrotalcite where M<sup>(III)</sup> = Al, Fe or Cr», J. Mater. Chem, 10 (2000) 2311-2314.
- [9] P. Bharali, R. Saikia, R. K. Boruah, R. L. Goswamee, «A comparative study of thermal decomposition behaviour of Zn-Cr, Zn-Cr-Al and Zn-Al type layered double hydroxides», Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 78 (2004) 831-838.
- [10] F. M. Labajos, V. Rives, «Thermal Evolution of Chromium (III) Ions in Hydrotalcite-like Compounds», Inorg. Chem, 35 (1996) 5313-5318.
- [11] R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya, D. K. Dutta, «Adsorption of Cr VI in layered double hydroxides», Applied Clay Science, 13(1998) 21–34.
- [12] M. X. Zhu, Y. P. Li, M. Xie, H. Z. Xin, «Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study», Journal of Hazardous Materials B,120 (2005) 163-171.
- [13] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, «Trends in pillaring chemistry in Synthesis of microporous materials», In: Ocelli M. L. Robson H. E.Editors), Van Nostrand Reinhold, New-York, 2 (1992) 108.
- [14] M. A. Ulibarri, Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosin, J. Cornejo, «Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity», Appl. Clay. Sci, 18 (2001) 17-27.

## Références bibliographiques

---

- [15] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, «Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxybenzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide», *Appl. Clay Sci*, 21 (2002) 217-226.
- [16] L. Mohapatra, K.M. Parida, «Zn–Cr layered double hydroxide: Visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants», *Separation and Purification Technology*, 91 (2012) 73–80.
- [17] G. Del Piero, M. Di Conca, F. Trifuio, A. Vaccari, «Reactivity of Solids», Elsevier, Amsterdam, (1985) 1029.
- [18] W.T. Reichle, *Solid States Zonks*, 22 (1986) 135.
- [19] Z. P. Xu, R. Xu, H. C. Zeng, «Sulfate-Functionalized Carbon/Metal-Oxid Nanocomposites from Hydrotalcite – like Compounds», *Nano. Lett*, 1 (2001) 703–706.
- [20] H. Zazoua, «Synthese de matériaux de type hydrotalcite Mg-X-HDL et Cu-X-HDL(X: Al, Fe, Cr) Application dans la réaction d'hydrogénation de Benzaldihyde», Mémoire de Magister, U.S.T.H.B, (2010).
- [21] L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vuselic, W. Jones, «Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like mineral», *J. Mater. Chem*, 2 (1992) 1069-1073.
- [22] Y. J. Lin, D. Q. LI, D. G. Evans, X. Duan, «Modulating effect of Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide on the thermal stability of PVC resin», *polym. Degrad. Stabil*, 88 (2005) 286-293.
- [23] J. T. Kloprogge, L. Hichey, R. L. Frost, «The effect of varying synthesis conditions on zinc chromium hydrotalcite: a spectroscopic study», *Materials Chemistry and physics*, 89(1), 99-109.
- [24] R. R. Delgado, M. A. Vidaurre, C.P. De Pauli, M.A. Ulibarri, M.J. Avena, « Surface-charging behavior of Zn–Cr layered double hydroxide», *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (2004) 431–441.
- [25] J. M. Fernandez, C. Barriga, M. A. Ulibari, F. M. Labajos, V. Rives, *Chem. Mater*, 9 (1997) 312.
- [26] F. Kooli, I. Crespo, C. Barriga, M. A. Ulibari, V. Rives, *J. Mater. Chem*, 6 (1996) 1199.
- [27] M. Del Arco, M. V. G. Galiano, V. Rives, R. Trujillano, P. Malet, *Inorg. Chem*, 35 (1996) 6362.
- [28] L. Pesic, S. Salipurovic, V. Markovic, D. Vucelic, W. Kaguna, W. Jones, "Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like material", *Mat. Chem.*, 2 (1992) 1069-1073.
- [29] F. Kooli, V. Rives, M. A. Ulibarri, *Inorg. Chem*, 34 (1995) 5122.
- [30] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc*, 60 (1938) 309.
- [31] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc*, 73 (1951) 373.
- [32] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, «Adsorption by Powders and Porous Solids», Academic Press, London, 1999.

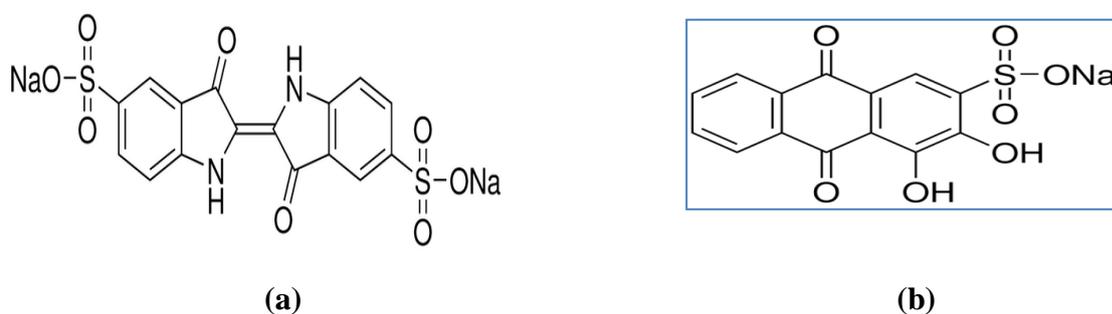
# Chapitre V

*Élimination des colorants par les  
HDL synthétisé*

## V-1. Introduction

Dans notre travail nous avons envisagés l'exploitation des possibilités offerts par les différentes type d' HDL [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] synthétisés a base de zinc (+2), magnésium (+2) et de chrome (+3) et leur produits calcinées à retenir des polluants dans des applications tel que l'élimination par adsorption des colorants synthétiques. Il s'agit des colorants rouge et bleu appartenant à deux grandes classes largement utilisés en industrie textile: les colorants indigoïdes et les colorants anthraquinoniques. Nous avons choisi pour ce but l'Indigo Carmine et le Rouge d'Alizarine S, les formules semi-développées de ces colorants sont représentées sur la figure V-1.

Lors de l'adsorption de colorant plusieurs paramètres ont été étudiés: la masse du matériau, la concentration en polluant, la cinétique d'adsorption, le temps de contact et le pH des solutions.



**Figure V-1. (a)** Structure moléculaire d'Indigo Carmine,

**(b)** Rouge d'Alizarine S.

## V-2. Elimination des colorants

### V-2-1. Matériaux et méthodes

#### V-2-1-1. Les adsorbants

Nous avons utilisés les différentes types d'hydroxydes double lamellaire synthétisé dans notre laboratoire à base de Zinc, Magnésium et de Chrome et leurs produits de calcinations à fin de déterminer les quantités fixées de colorant avec les solutions de concentration donnée.

### V-2-1-2. Les adsorbats

#### a. Le Rouge d'Alizarine S (abréviation «ARS»)

Le Rouge Alizarine S colorant anionique appelé aussi Carmin d'Alizarine, Mordant Red 3 ou Rouge Caustique 3, C'est une Alizarine Sulfoconjuguée (1,2-Dihydroxy-anthraquinone). Le pH de Rouge d'Alizarine compris entre 4.6 et 6.3 c'est donc un colorant acide, d'apparence poudre jaune à orange [1-4], dont la formule chimique brute est  $C_{14}H_7O_7SNa$  et la masse moléculaire égale à  $342.26 \text{ g. mol}^{-1}$ , sa structure chimique développée est montré dans la figure V-1(b).

#### b. Le Carmin d'Indigo (abréviation «CI»)

L'Indigo Carmine (5-5'-indigodisulfonate de sodium) c'est le colorant alimentaire référencé (E132), colorant anionique, C'est une molécule organique appartenant à la famille des indigoïdes figure.V-1(a). D'apparence poudre bleu foncé, dont la formule brute  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$  atteint une solubilité de 10 g/l dans l'eau à température de  $25^\circ\text{C}$  et un poids moléculaire de  $466,36 \text{ g/mol}$  [5].

**Tableau V-1.** Principales caractéristiques du «Indigo Carmine» et «Rouge Alizarine S».

Nom commercial	Carmin d'Indigo	Alizarine Rouge S
Classe chimique	Colorant Indigoïde	Colorant anthraquinoniques
Nom IUPAC	5,5'-indigosulfonate de disodium	9,10-dihydro-3,4dihydroxy-9,10-dioxoanthracène-2-sulfonate de sodium
Formule brute	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	$C_{14}H_7O_7SNa$
Masse moléculaire (g/mol)	466,36	342,26
Solubilité dans l'eau à $25^\circ\text{C}$ (g/l)	10	20

### V-2-1-3. Technique d'analyse

Le suivi de la décoloration des solutions aqueuses du colorant par nos matériaux a été effectué par spectrophotométrie d'absorption UV/visible.

### ❖ Principe de la spectrophotométrie UV/visible [6]

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncé par la loi de Beer-Lambert :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 400 à 800 nm et de l'ultra violet entre 200 et 350 nm.
- Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  traversant un milieu homogène d'épaisseur  $l$ . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \xi \cdot C \cdot L \dots\dots\dots (\text{Eq.V.1})$$

$I_0$  : intensité initiale de la lumière traversée.

$I$  : intensité de la lumière transmise.

$A$  : absorbance.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique.

- Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire  $C$  (mol .l<sup>-1</sup>), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$$K = \xi \cdot C \dots\dots\dots (\text{Eq.V.2})$$

$K$  est le coefficient d'absorption, le rapport  $I_0/I$  est la transmission,

- L'intensité des radiations transmises est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\lambda} = \xi_{\lambda} l \cdot C \dots\dots\dots (\text{Eq.V.3})$$

$A_{\lambda}$  : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde.

$C$  : ( $\text{mol. l}^{-1}$ ) est la concentration de l'espèce absorbante.

$l$  : ( $\text{cm}$ ) est le trajet optique.

$\xi$  : ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données.  $\xi$  dépend de la longueur d'onde utilisée, de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant. ( $l$  étant exprimé en  $\text{cm}$ ).

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible «OPTIZEN 2120». L'acquisition des spectres UV/Visible est effectuée grâce au logiciel «OPTIZEN VIEW». La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement.

#### V-2-1-4. Préparation de la solution mère du colorant

Pour réaliser les différents expériences de sorption, on a préparé une solution mère en Colorant d'un volume de **1L** à une concentration  $C_i = 1000 \text{ mg/L}$ . Pour cela, on a fait dissoudre **1g** de colorant dans **1L** d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

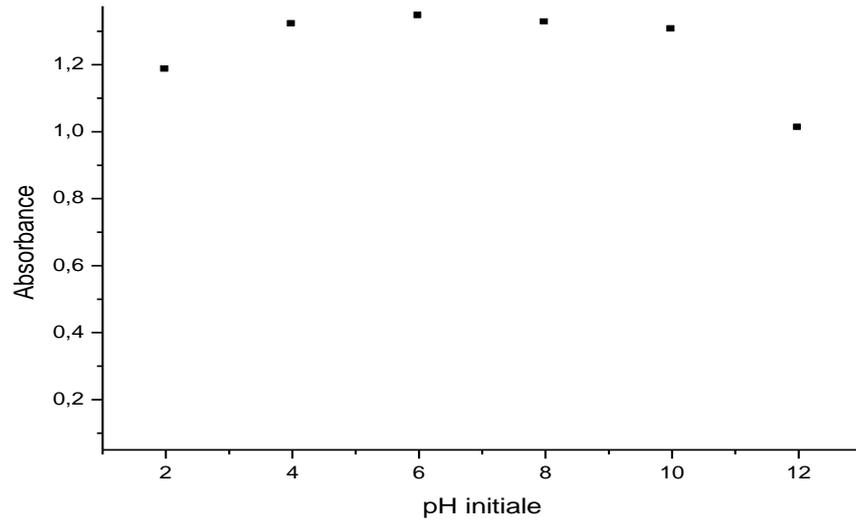
### V-3. Résultats et discussions

#### V-3-1. Influence du pH sur la longueur d'onde maximum

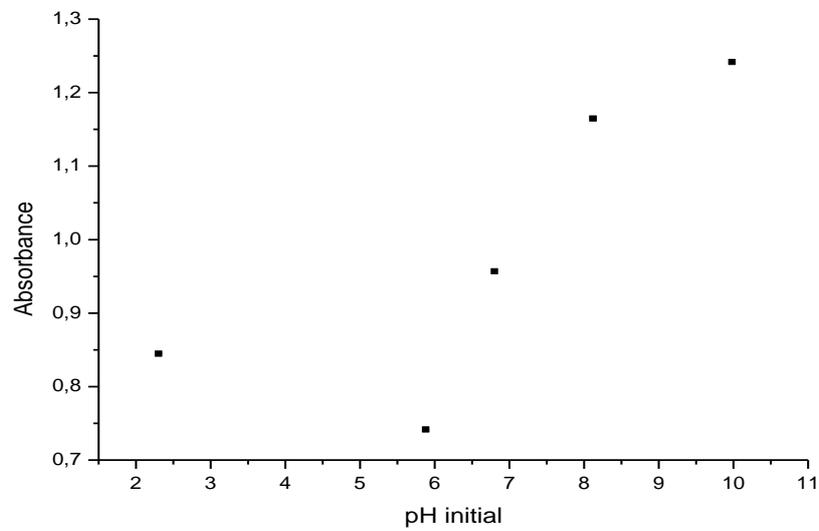
Nous avons ajustés le pH initial des solutions pour les deux colorants entre 2 et 12 pour la concentration initiale des solutions de  $50 \text{ mg/l}$  ( $V=20\text{ml}$ ). La courbe obtenue, absorbance en fonction du pH initial des solutions du colorant, a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  après un balayage entre 400 à 800 nm.

Les mesures de pH ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un pH mètre portative, étalonnées avec une solution tampon commerciaux ( $\text{pH}=7$ ).

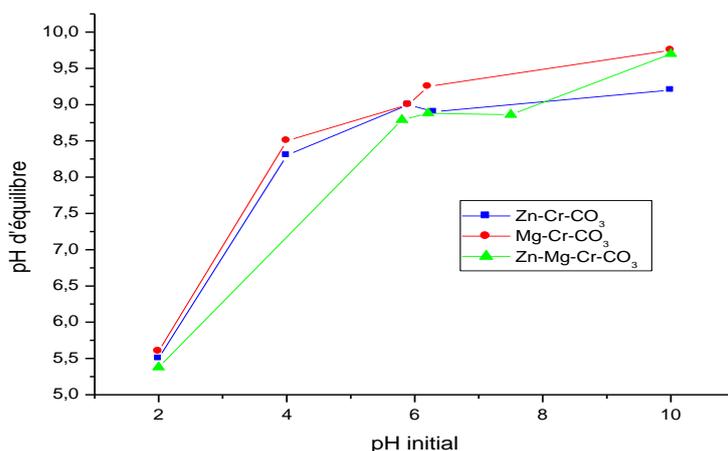
Les résultats obtenus sont représentés sur les figures V-2 et V-3 :



**Figure V-2.** Effet de pH initial sur la longueur d'onde maximum du colorant « CI».



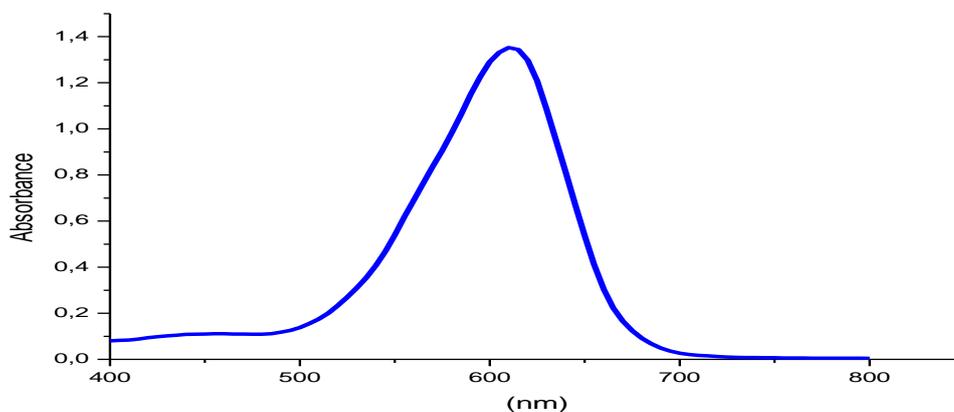
**Figure V-3.** Effet de pH initial sur la longueur d'onde maximum du colorant «ARS».



**Figure V-4.** La capacité du pH tampon du [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] pour le Rouge d'Alizarine S.

La figure V-4 montre la relation entre le pH initial et le pH à l'équilibre pour l'adsorption du Rouge Alizarine S sur nos argiles. Ceci suggère que ces HDL ont des capacités de pH tampon élevées.

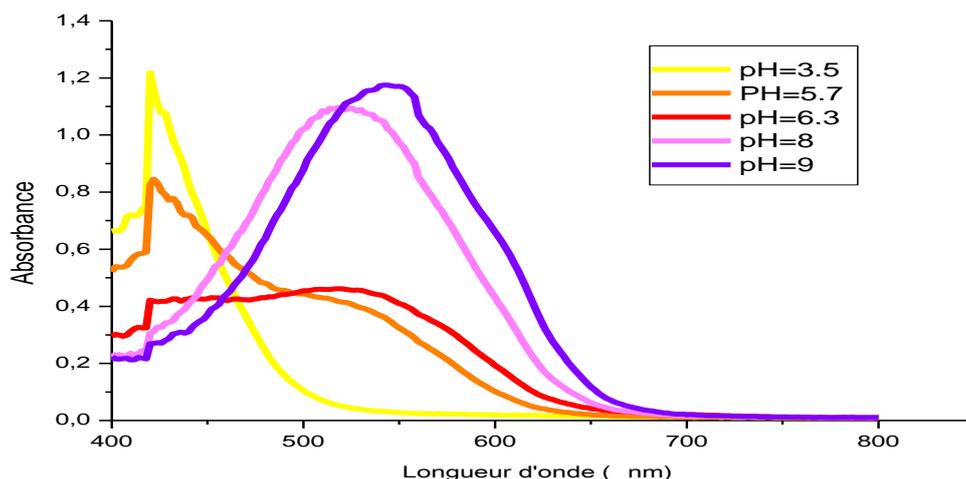
Les figures (V-2, V-3) montrent la relation entre le pH initial et l'absorbance. Le Carmin Indigo au pH acide est de couleur bleue ( $\lambda_{\text{max}}=610$  nm) et à partir d'un pH = 11,4 jusqu'à 13 il vire au vert traduisant ainsi le changement de la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}=680$  nm, on peut conclure que le colorant a réagi avec le NaOH et/ou change sa structure moléculaire. Nous avons fait un balayage du colorant «Indigo Carmine» (figure V-5) au pH initial de la solution (pH=5,3).



**Figure V-5.** Spectre d'absorption expérimental de colorant «CI» dans le visible pour ( $C_{\text{initiale}} = 50$  mg/l, pH acide de solution),  $\lambda_{\text{max}}=610$  nm.

On a constaté (figure V-3), que le colorant «ARS» change de couleur en variant le pH entre 2 et 12. On obtient des longueurs d'onde du maximum d'absorption variable comme suit :

- Coloration jaune à pH=2-4 et à  $\lambda=420$  nm.
- Coloration orange à pH=5.7 et à  $\lambda=422$ nm.
- Coloration rouge foncé à pH=6.3 et à  $\lambda=508$ nm.
- Coloration rose à pH=7-8 et à  $\lambda=524$ .
- Coloration violette à pH=9-12 et à  $\lambda=544$  à 595nm.



**Figure V-6.** Spectre d'absorption expérimental de colorant «ARS» dans le visible pour différentes valeurs de pH ( $C_{ARS}=50$  mg/l).

### V-3-2. Courbes d'étalonnages

A partir d'une solution mère de concentration  $C_i=1000$  mg/l de colorant «Indigo Carmine» ou «Rouge Alizarine S», on verse dans des flacons de 20 ml des solutions de concentrations variables entre 0 à 30 mg/l en colorant. Les solutions des différentes concentrations sont dosées par UV/Visible pour la détermination de l'Absorbance.

**Tableau V-2.** Valeurs d'Absorbance =  $f(C_e)$  pour le Carmin Indigo à  $\lambda_{max} = 610$  nm.

$C_e$ (mg/l)	0	5	10	15	20	25	30
Absorbance	0	0.223	0.391	0.608	0.821	1.005	1.225

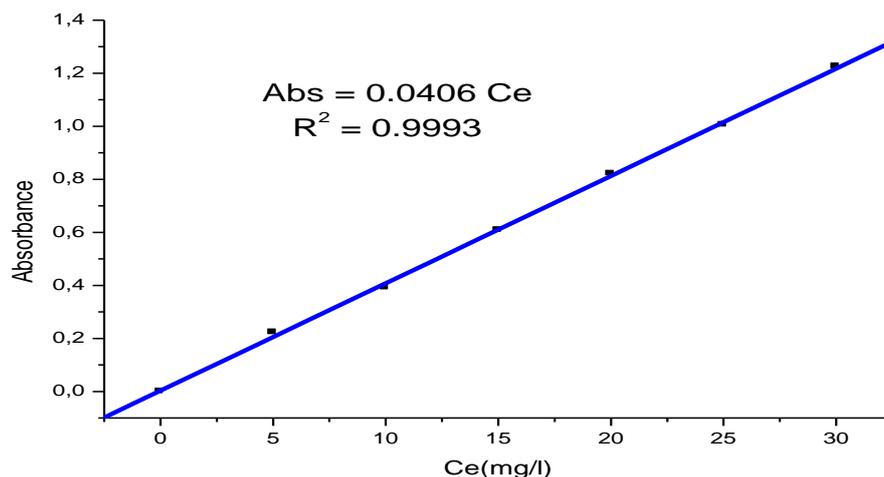


Figure V-7. Courbe d'étalonnage du colorant « Indigo Carmine ».

Tableau V-3. Valeurs d'Absorbance = f (C<sub>e</sub>) pour le Rouge Alizarine S aux différentes valeurs de pH.

	Ce (mg/l)	0	5	10	15	20	25	30
pH=3.5	Absorbance	0	0.023	0.036	0.047	0.056	0.065	0.075
pH=5.7		0	0.027	0.031	0.040	0.042	0.053	0.058
pH=6.3		0	0.038	0.049	0.070	0.083	0.102	0.124
pH=8		0	0.030	0.042	0.062	0.077	0.092	0.120
pH=9		0	0.033	0.044	0.062	0.081	0.097	0.118

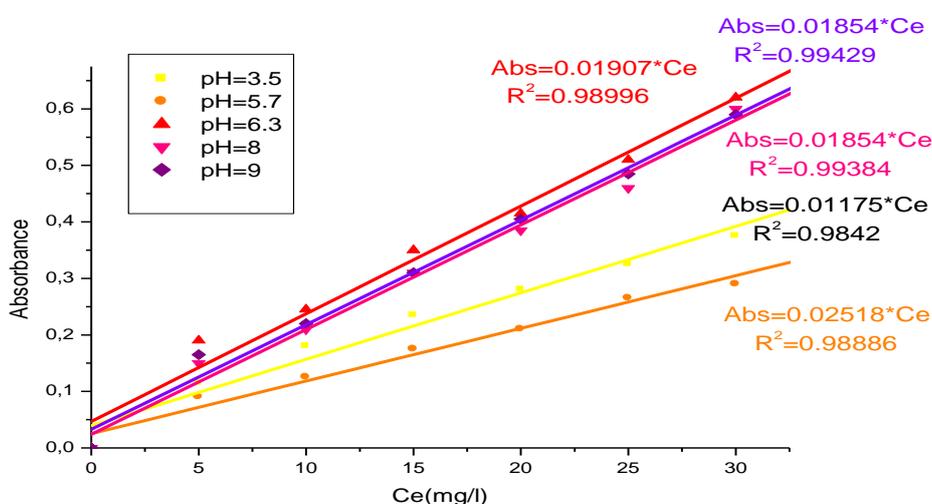


Figure V-8. Courbes d'étalonnages du colorant « ARS » aux différents maximums d'absorptions.

### V-3-3. Concentrations résiduelles ( $C_e$ ) et quantités adsorbées ( $X/m$ )

Un calcul simple permet d'obtenir la concentration résiduelle d'une solution (mg/l), à partir de la courbe d'étalonnage **Absorbance=f( $C_e$ )**, avec la quantité de produit fixée. Celle-ci, exprimée en milligramme de soluté par gramme de solide adsorbant, est donnée par la relation suivante :

$$\frac{x}{m} = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m} \dots\dots\dots(\text{Eq.V.4})$$

Où

**x/m**: Quantité de polluant par unité de masse d'HDL (**mg/g**).

**C<sub>i</sub>** : la concentration initiale (**mg/l**).

**C<sub>e</sub>** : la concentration résiduelle à l'équilibre (**mg/l**).

**m** : la masse d'adsorbant (**g**).

L'isotherme d'adsorption du colorant est obtenue en traçant la courbe :  $\frac{x}{m} = f(c_e)$ .

Les taux d'éliminations des colorants sont calculés par la formule suivante :

$$R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} * 100 \dots\dots\dots (\text{Eq.V.5})$$

### V-3-4. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du colorant par les différentes matrices synthétisées

Des expériences ont été entreprises afin de choisir les conditions optimales de sorption en étudiant notamment l'effet des paramètres comme la masse d'adsorbant, le temps de contact, le pH de la solution, et la concentration sur la fixation du colorant sur les matrices **[Zn-Cr-CO<sub>3</sub>]**, **[Mg-Cr-CO<sub>3</sub>]** et **[(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>]** ainsi que leurs produits de calcination.

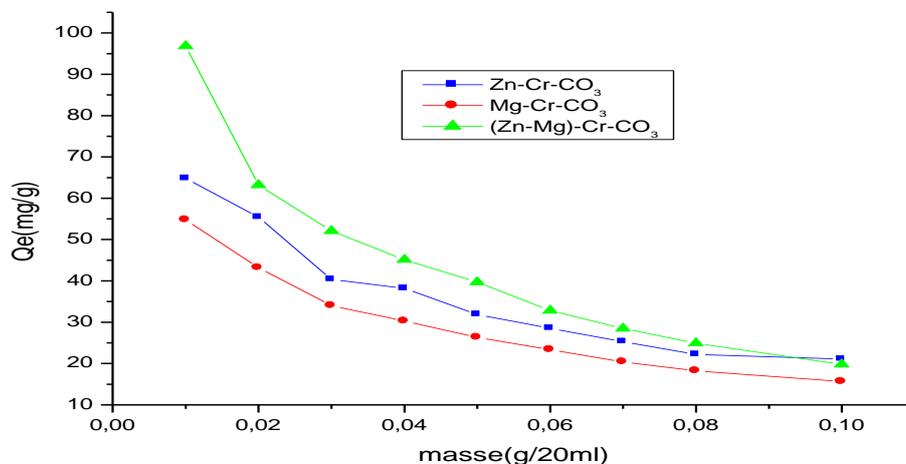
Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante (25±2°C). Au pH initial acide des solutions des colorants (pH = 5.7 pour le «ARS» et 5.3 pour le «CI») Après agitation, les surnageants sont séparés par centrifugation à 2200 tpm pendant 10 mn et les concentrations résiduelles des solutions dosées par spectrométrie UV-visible en utilisant la loi de Beer-Lambert (**Eq.V.1**).

### V-3-4-1. Influence de la masse d'HDL sur la fixation des colorants

En faisant des tests préliminaires, nous avons trouvé nécessaire d'étudier la quantité d'HDL «carbonaté» et «calciné» influençant la fixation, pour optimiser la masse qui donne les meilleurs résultats.

Des quantités différentes d'argiles variant de 10 à 100 mg sont dispersées dans des solutions de 20 ml de colorant à pH initial de la solution pour une concentration constante  $C_i = 100 \text{ mg/l}$ . Après mise en contact, agitation et centrifugation, les surnageants sont analysés par spectrométrie UV-Visible à  $\lambda_{\text{max}}$  correspondante de chaque colorant.

Les figures (V.9-16) représentent l'influence de la masse de chaque matériau sur la fixation du colorant.



**Figure V-9.** Influence de la masse de [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] sur la fixation du « CI ».

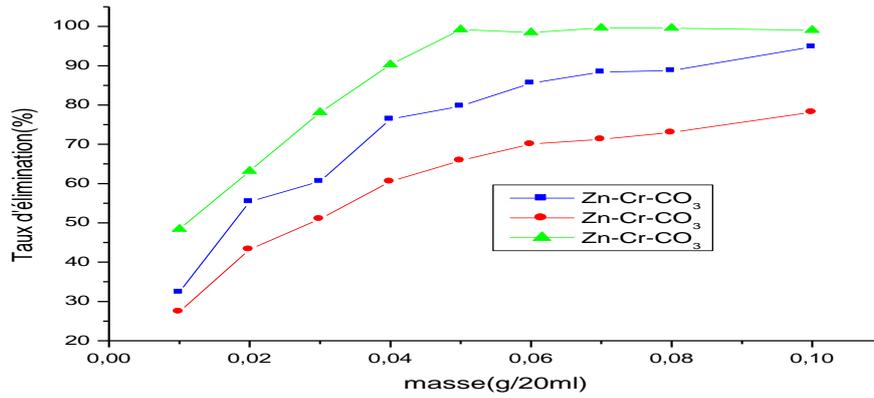


Figure V-10. Rendements en fonction de la masse de [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] de la fixation du « CI ».

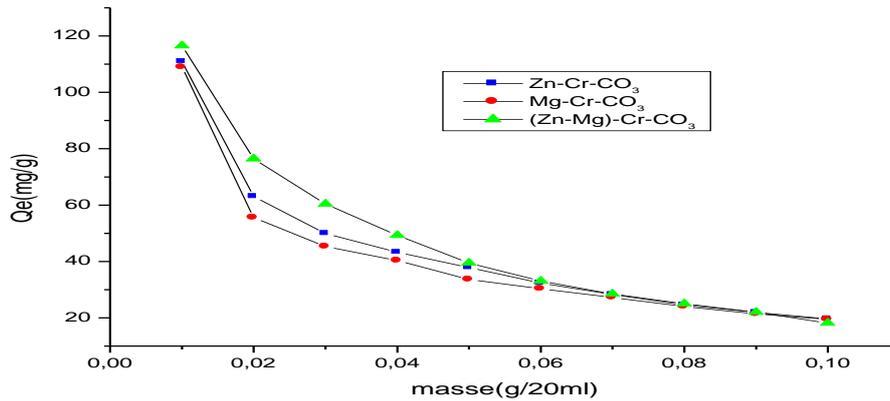


Figure V-11. Influence de la masse de [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] sur la fixation du Carmin Indigo

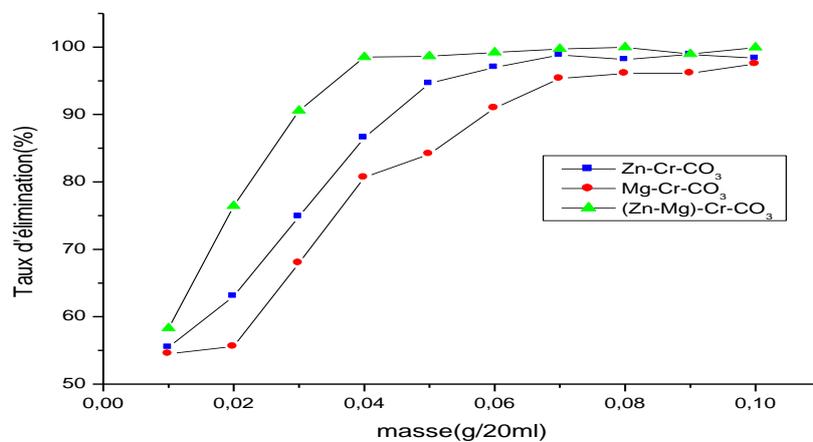
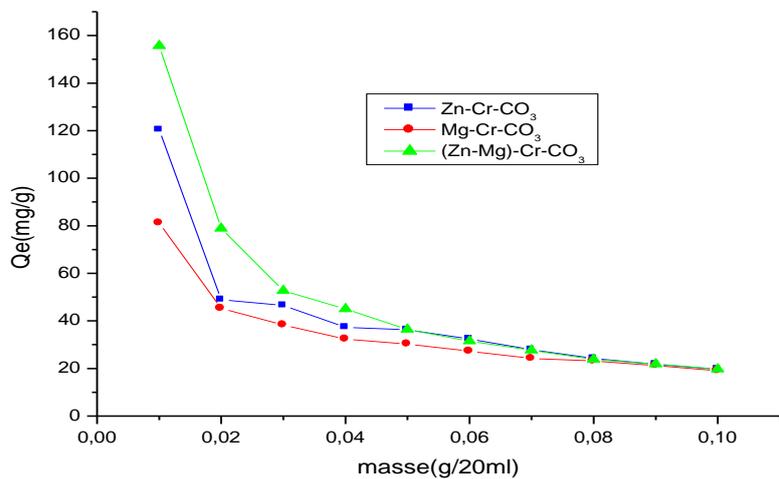
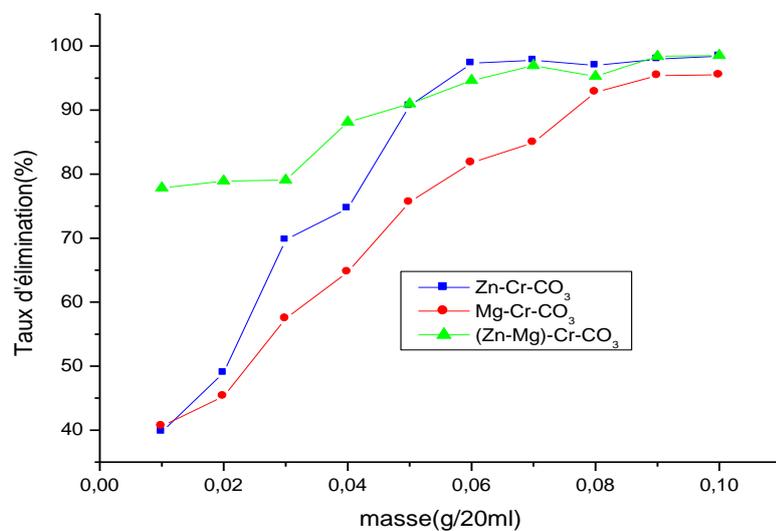


Figure V-12. Rendements en fonction de la masse de [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] lors de la fixation du « CI ».



**Figure V-13.** Influence de la masse de  $[Zn-Cr-CO_3]$ ,  $[Mg-Cr-CO_3]$  et  $[(Zn-Mg)-Cr-CO_3]$  sur la fixation du « ARS ».



**Figure V-14.** Rendements en fonction de la masse de  $[Zn-Cr-CO_3]$ ,  $[Mg-Cr-CO_3]$  et  $[(Zn-Mg)-Cr-CO_3]$  lors de la fixation du ARS.

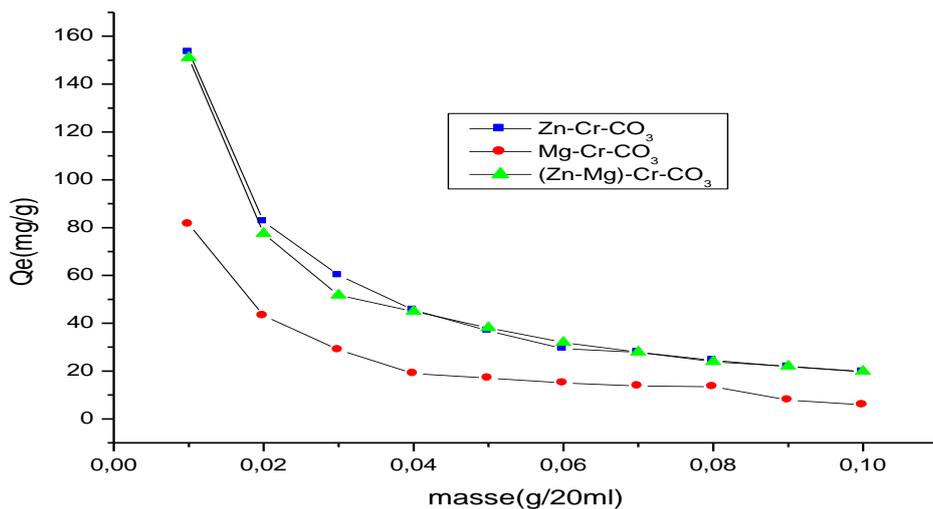


Figure V-15. Influence de la masse de [Zn-Cr-330] Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] sur la fixation du « ARS ».

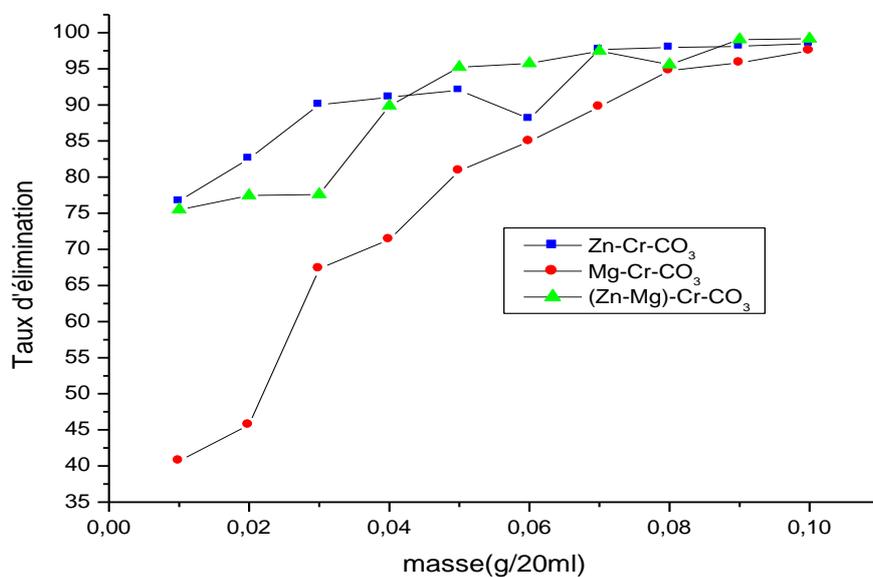


Figure V-16. Rendements en fonction de la masse de [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] lors de la fixation du ARS.

**Tableau V-4.** Masses optimales de [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et leurs produits de calcinations obtenues lors de la fixation des colorants.

		Masse optimale (mg/20ml)	Quantité adsorbé (mg/g)	Rendement (%)
<b>Indigo Carmine</b>	[Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]	0.07	25.25	88,39
	[Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]	0.06	23.35	70.07
	[(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	0.05	39.67	99.18
	[Zn-Cr-330]	0.05	37.85	94.63
	[Mg-Cr-350]	0.07	27.23	95.32
	[(Zn-Mg)-Cr-330]	0.04	49.26	98.52
<b>Alizarin Rouge S</b>	[Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]	0.06	32,43	97.30
	[Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]	0.08	23.20	92.80
	[(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	0.09	21.86	98.38
	[Zn-Cr-330]	0.05	36.80	92.02
	[Mg-Cr-350]	0.08	30.44	94.75
	[(Zn-Mg)-Cr-330]	0.05	38.09	95.23

La capacité d'adsorption en fonction de la masse d'adsorbant  $x/m$  (mg/g) décroît lorsque la masse de celui-ci augmente jusqu'à une valeur limite pour chaque matériau. Les quantités d'adsorptions maximales du colorant « CI » fixées sont 25.25 mg/g, 23.35 mg/g, 39.67 mg/g et 37.85 mg/g, 27.23 mg/g, 49.26 mg/g pour [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330] pour des masses optimales de 0.07g, 0.06g, 0.05g, 0.05g, 0.07g, 0.04g respectivement, et le rendement atteint son maximum de 88,39 %, 70.07%, 99.18 %, 94.63%, 95.32 %, 98.52 % respectivement,

Pour le colorant « ARS » Les quantités d'adsorptions maximales fixés sont : 32,43 mg/g, 23.20 mg/g, 21,86 mg/g et 36.80 mg/g, 30.44 mg/g, 38.09 mg/g pour [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330] pour des masses optimales de 0.06g, 0.08g, 0.09g, 0.05g, 0.08g, 0.05g respectivement, et le rendement atteint son maximum de 97.30% , 92.8%, 98.38%, 92.02%, 94.75%, 95.23% respectivement.

Au delà de la masse optimale du matériau, la quantité fixée est constante; cette constatation est due à un état d'agrégation accru des plaquettes argileuses pour des quantités

croissantes de solide engendrant une diminution de la surface totale des particules du matériau disponibles à l'adsorption du colorant anionique [7-8].

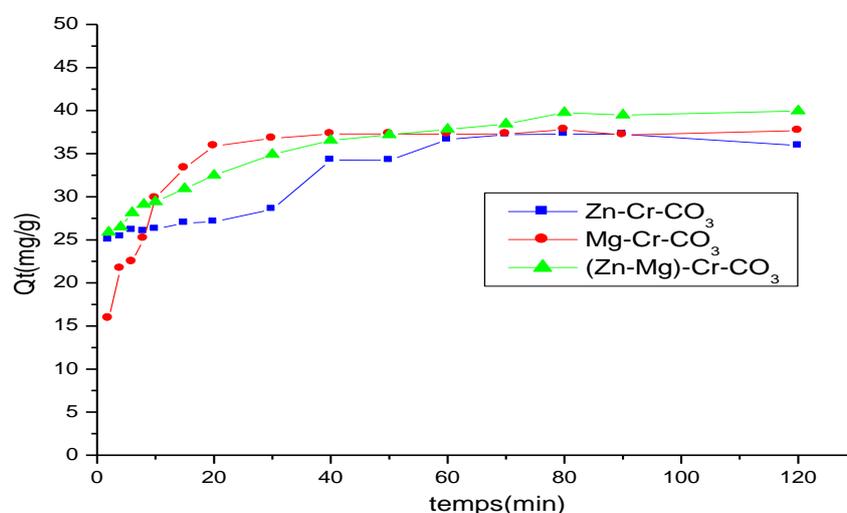
Le matériau [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et son produit calciné [(Zn-Mg)-Cr-330] ont une meilleure capacité d'adsorption par rapport aux autres matériaux.

### V-3-4-2. L'étude cinétique

La cinétique de sorption nous permettra de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du colorant.

Les cinétiques d'adsorption des deux colorants ont été réalisées à pH initial de la solution pour une concentration initiale de 100 mg/l, sur une série de suspensions optimales pour les phases, [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]. La suspension est mise sous agitation constante pendant des durées allant de 2 à 120 minutes. Après chaque temps désirés, on effectue des prélèvements de 5 ml de solution de colorants.

Les suspensions obtenues sont centrifugées à 2200 tpm pendant 10 mn; La concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est mesurée à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ . La quantité du colorant fixée a été exprimée en milligramme de colorant par gramme de matériau et notée x/m ou Q<sub>t</sub>. Cette dernière s'obtient à partir de la différence de la concentration initiale (C<sub>i</sub>) et la concentration à l'instant t selon (Eq.V.4).



**Figure V-17.** Cinétique de fixation d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].

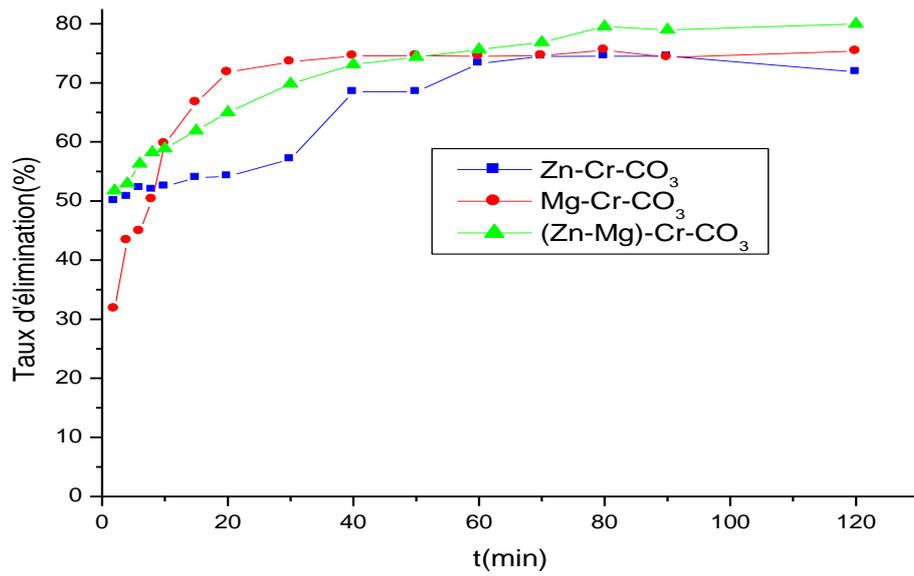


Figure V-18. Rendement de fixation d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr- CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr- CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr- CO<sub>3</sub>].

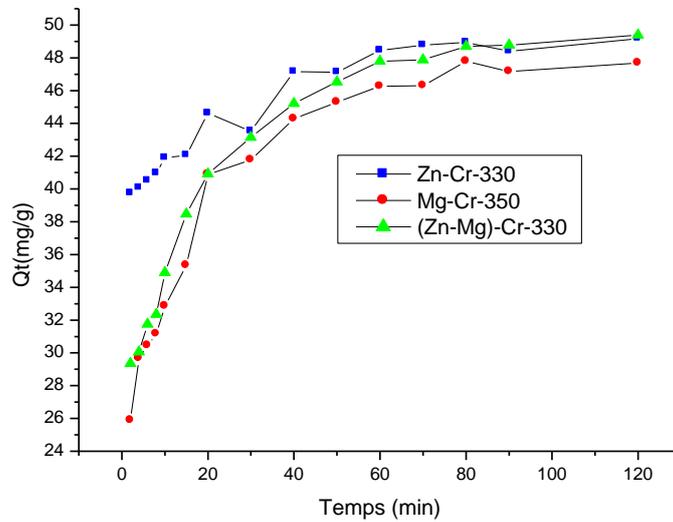


Figure V-19. Cinétique de fixation d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].

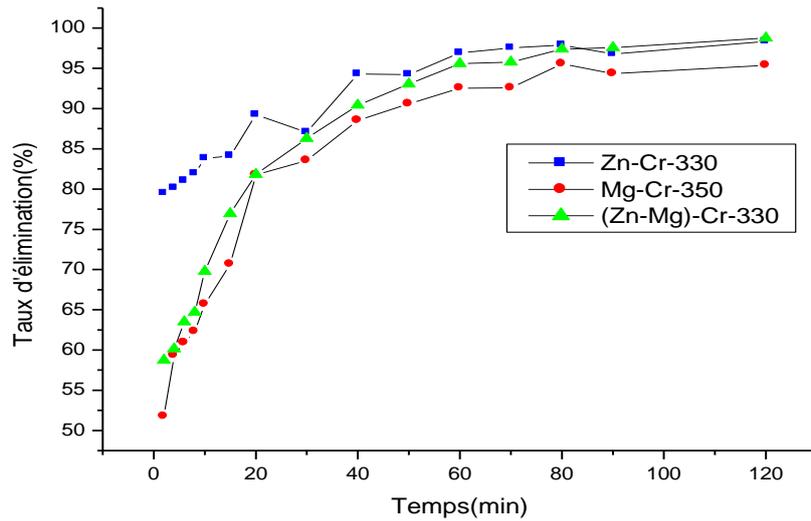


Figure V-20. Rendement de fixation d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].

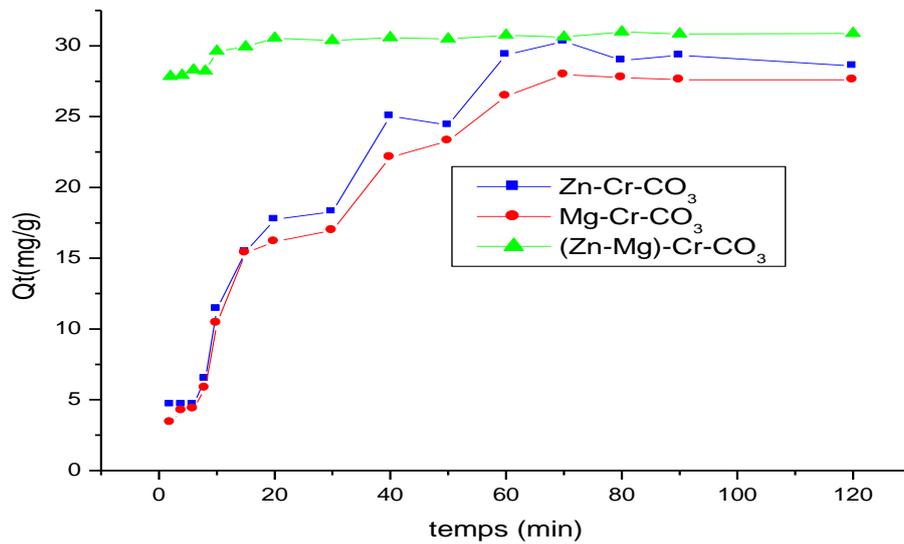


Figure V-21. Cinétique de fixation d'ARS sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].

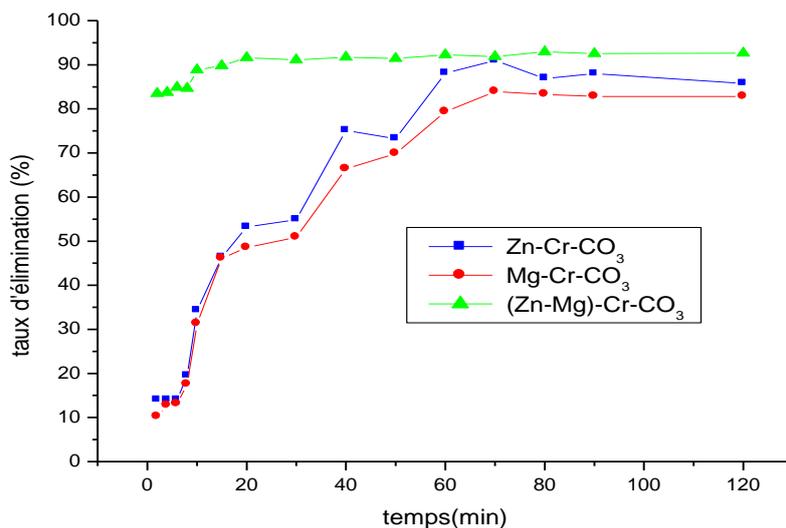


Figure V-22. Rendement de fixation d'ARS sur [Zn-Cr- CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr- CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr- CO<sub>3</sub>].

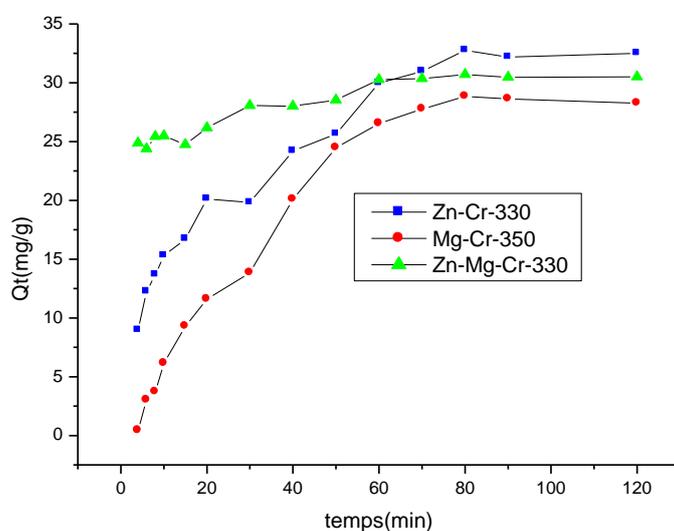
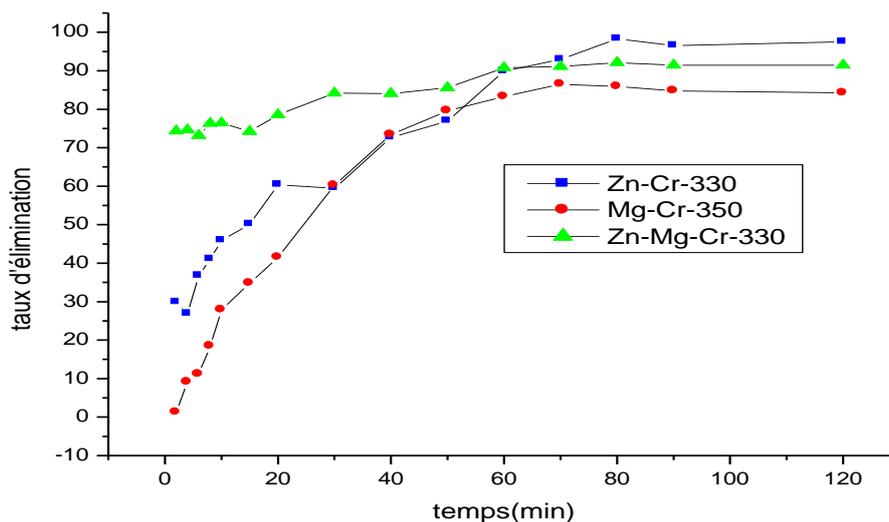


Figure V-23. Cinétique de fixation d'ARS sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].



**Figure V-24.** Rendement de fixation d'ARS sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].

**Tableau V-5.** Temps optimums de fixation des colorants sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330].

		<i>Temps optimale (min)</i>	<i>Quantité adsorbé (mg/g)</i>	<i>Rendement(%)</i>
<b>Indigo Carmine</b>	[Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]	60	36.65	73.30
	[Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]	20	35.88	71.77
	[(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	80	39.97	79.94
	[Zn-Cr-330]	40	47.14	94.29
	[Mg-Cr-350]	60	46.26	95.59
	[(Zn-Mg)-Cr-330]	80	48.69	97.38
<b>Alizarin Rouge S</b>	[Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]	60	29.37	88.11
	[Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]	70	27.96	83.89
	[(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	20	30.54	91.62
	[Zn-Cr-330]	60	29.95	89.87
	[Mg-Cr-350]	80	28.84	85.89
	[(Zn-Mg)-Cr-330]	80	30.70	92.10

Cette étude nous permettra de déterminer le temps optimum nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du colorant. Les courbes des cinétiques ainsi sont représentées sur les figures (V.17-24) montrent que quel que soit le matériau, la quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 60 min, 20 min, 80 min, 40 min, 60 min, 80 min pour les phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>], [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330] avec des quantités adsorbées de 36.65 mg/g, 35.88 mg/g, 39.97 mg/g, 47.14 mg/g, 47.26 mg/g, 48.69 mg/g, et un rendement 73.30 %, 71.77 %, 79.94 %, 94.29 %, 95.59 %, 97.38 %, respectivement, pour l'Indigo Carmine.

Et environ 60 min, 70 min, 20 min, 60 min, 80 min, 80 min pour les phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>], [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330] avec des quantités adsorbées 29.37 mg/g, 27.96 mg/g, 30.54 mg/g, 29.95 mg/g, 28.84 mg/g, 30.70 mg/g et un rendement de 88.11%, 83.89%, 91.62%, 89.87%, 85.89%, 92.10%, respectivement, pour le Rouge Alizarine S.

Il est donc impératif nécessaire de laisser l'agitation du mélange au moins pendant ce temps. Selon plusieurs auteurs [9,10], l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant. Les courbes de ces figures montrent que, les deux colorants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis des solides.

La réaction d'adsorption des deux colorants sur la phase [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-350] est plus rapide que dans les autres matériaux, ce qui suppose que le pouvoir de rétention des colorants étudiées par ce matériau est meilleur que les autres.

### V-3-4-3. Les Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions ont été effectuées en utilisant des suspensions optimums de chaque matériau étudié dans 20 ml de solution aqueuse de colorant à concentration initiale allant de 25 à 500 mg/l et au pH de la solution. Les suspensions sont agitées durant Les temps optimums à température ambiante, puis centrifugées et diluées. Les surnageants sont ensuite analysés par UV/visible à  $\lambda_{\max}$  correspondante de chaque colorant.

Les quantités adsorbées des colorants «Indigo Carmine» et «Alizarine Rouge S» par unité de masse du matériau (mg/g) à l'équilibre sont déterminées par (Eq.V.4).

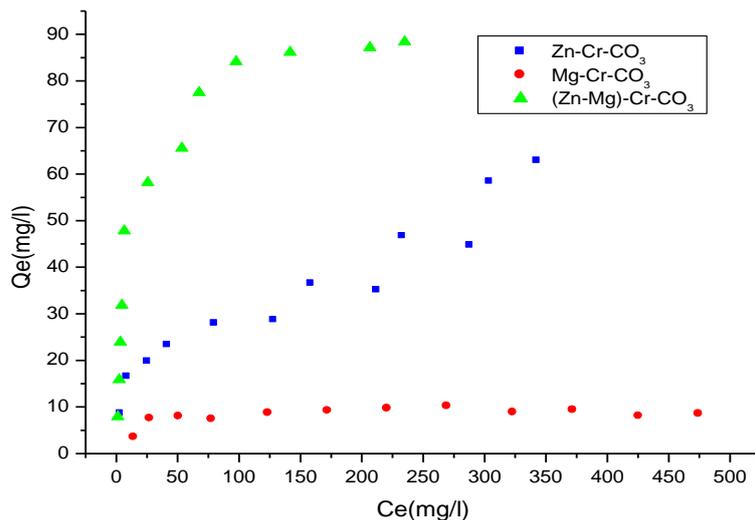


Figure V-25. Isotherme d'adsorption du [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>] Mg-Cr-CO<sub>3</sub> et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] lors de la fixation du « CI ».

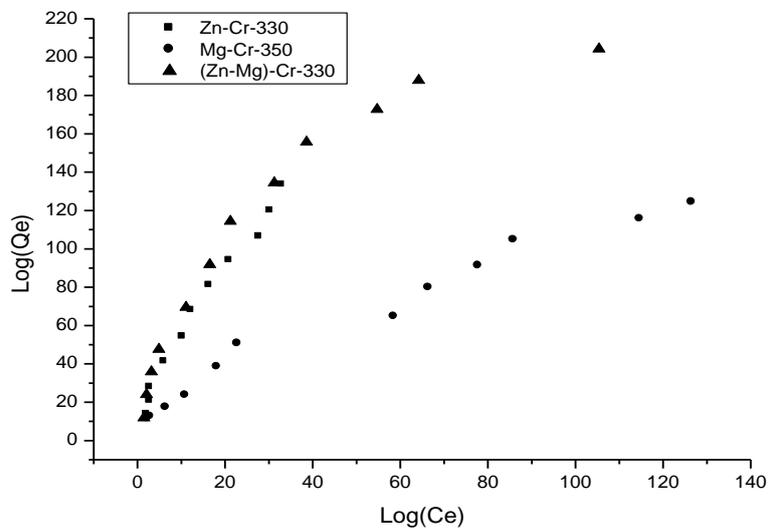
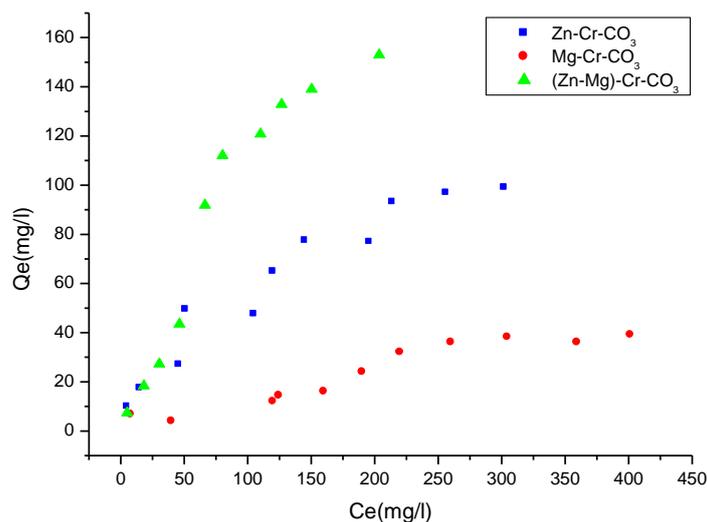
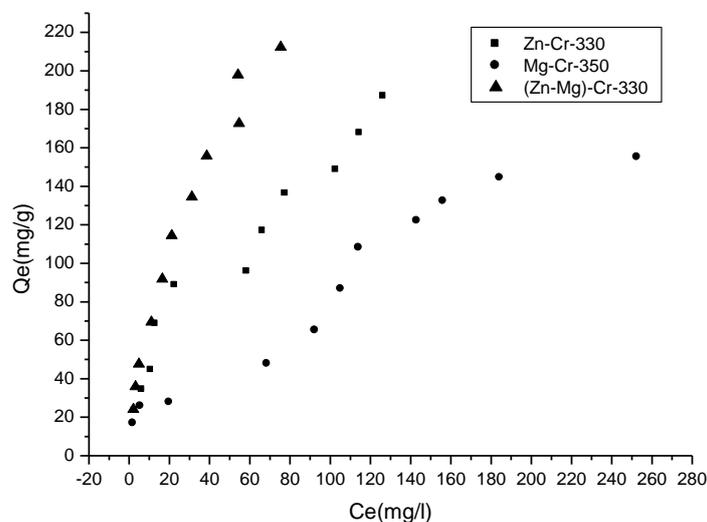


Figure V-26. Isotherme d'adsorption de [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330] lors de la fixation du « CI ».



**Figure V-27.** Isotherme d'adsorption du [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>] [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] lors de la fixation du « ARS »



**Figure V-28.** Isotherme d'adsorption du [Zn-Cr-330] Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330)] lors de la fixation du «ARS».

Les courbes des figures (V.25-28) indiquent qu'à mesure que la concentration initiale en colorant augmente, la quantité adsorbée augmente pour tendre vers une valeur limite correspondant à la quantité maximale adsorbée.

Ces isothermes sont de type L selon la classification de Giles et al [11,12], type caractéristiques des adsorbants microporeux de diamètre des pores entre 2 nm et 50 nm [13] et présentent une pente initiale plus ou moins marquée indiquant que l'adsorbant agit avec

efficacité élevée à faible concentration du colorant. Ceci traduit probablement des interactions importantes à la surface du matériau et une affinité colorant/argile, élevée. A mesure que la concentration à l'équilibre augmente, le nombre de sites vacants diminue, avec la possibilité pour le colorant de s'adsorber soit horizontalement à la surface de l'adsorbat, soit verticalement.

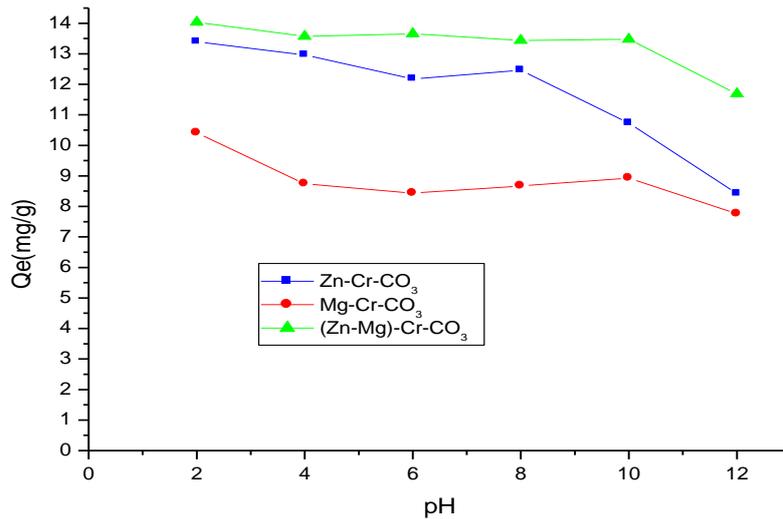
Nous observons également que les quantités de colorant retenues par les matrices calcinées [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330] sont significativement supérieures à celles observées avec [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>]; la différence de sorption marquée entre les deux types matériaux «carbonaté» et «calciné» est liée au déplacement difficile des anions carbonates du matériau carbonaté, en raison de la faible taille de l'anion carbonate par rapport à sa charge [14].

Le matériau [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et son produit de calcination présentent une meilleure efficacité de fixation des colorants étudiés par rapport aux autres matériaux.

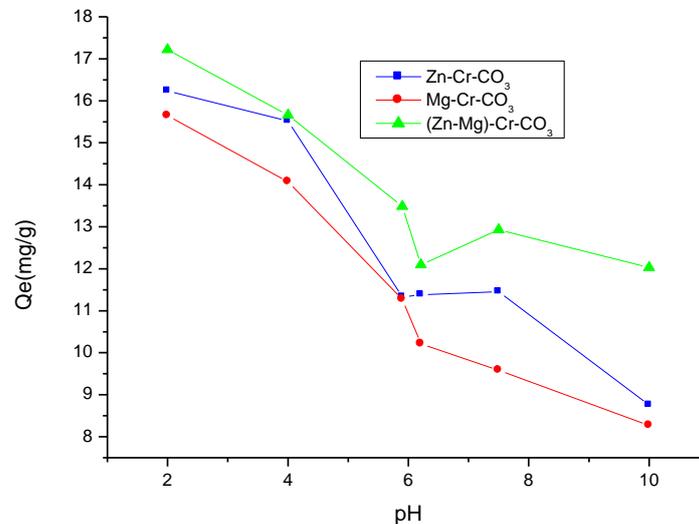
#### V-3-4-4. Influence du pH sur la fixation du colorant

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible, l'étude entreprise permet de préciser le domaine de pH pour lequel l'adsorption par les HDL est effective et optimale.

Des suspensions de masses optimales des phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] sont mélangées dans des solutions de concentrations 50mg/l du « CI » et du « ARS » dont le pH est ajusté à la valeur désirée par l'acide chlorhydrique (0,1N) ou par la soude (0,1N). Après agitation et centrifugation, les pH d'équilibre sont mesurés et les concentrations résiduelles en colorant sont déterminées. Les courbes obtenues sont représentées sur les figures (V-29 et V-30).



**Figure V-29.** Effet du pH initial sur la fixation du « CI » sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].



**Figure V-30.** Effet du pH initial sur la fixation du «ARS» sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].

Nous constatons d'après ces courbes que la capacité d'adsorption pour les deux colorants est au maximum à pH acide. Ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant [15,16].

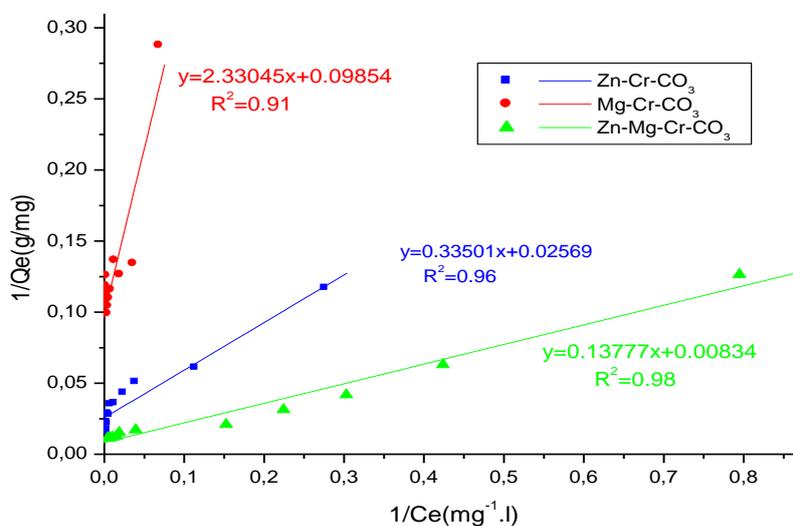
Au pH basique, les HDL utilisées présentent un faible pouvoir de rétention de colorant ; cela se traduit par une diminution des capacités d'adsorption, ceci peut être dû à la présence des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  [17], qui entrent en compétition avec les anions du colorant sur les sites de l'adsorption des matériaux utilisés [18,19].

### V-3-5. Modèles d'adsorption

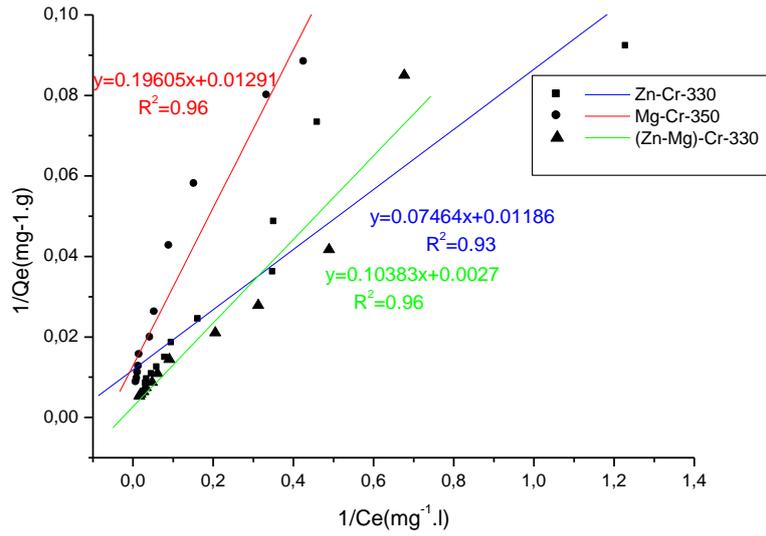
L'application des modèles de Freundlich et de Langmuir sur les isothermes obtenues permet de définir le mécanisme d'interaction polluant/matériau. Nous avons appliqué aux données expérimentales mesurées des matériaux « carbonatés » et « calcinées » les équations des deux modèles, Freundlich et Langmuir.

#### V-3-5-1. Modèle de Langmuir

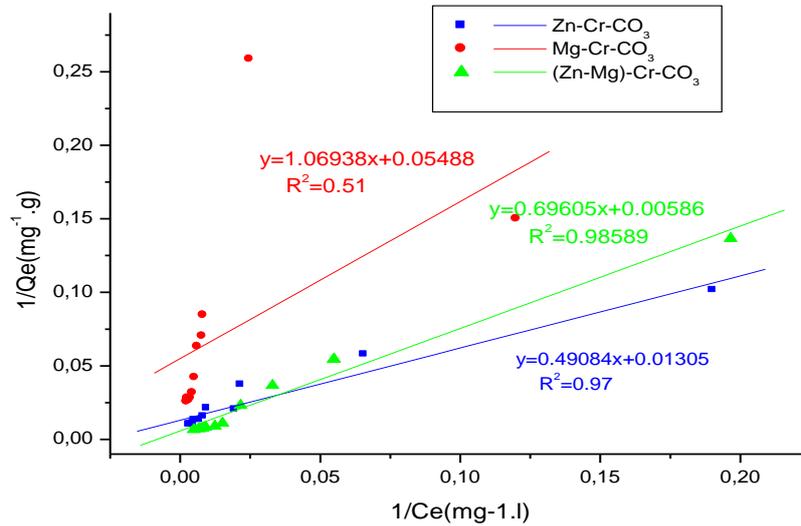
En traçant  $[1/Q_e]$  en fonction de  $[1/C_e]$ , on obtient les courbes représentées par les figures V.31 -34 correspondant à l'expression linéarisée du modèle de Langmuir (Eq.III.3).



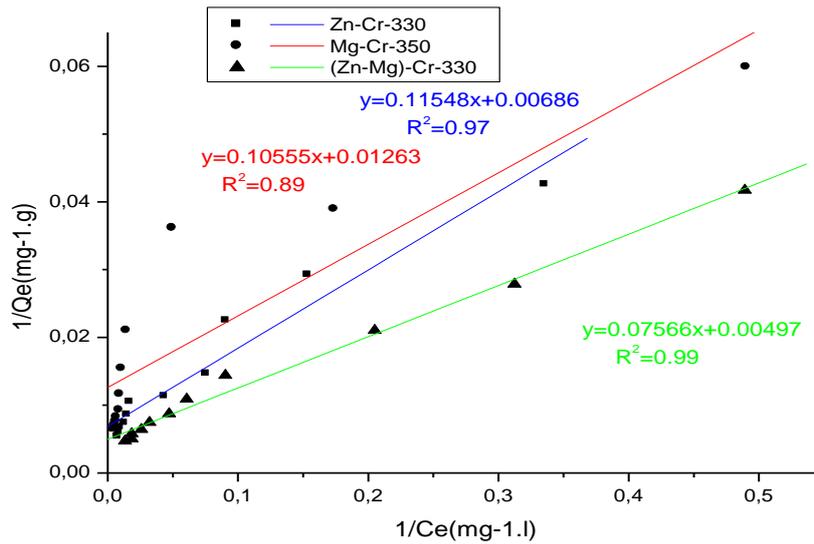
**Figure V-31.** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].



**Figure V-32.** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].



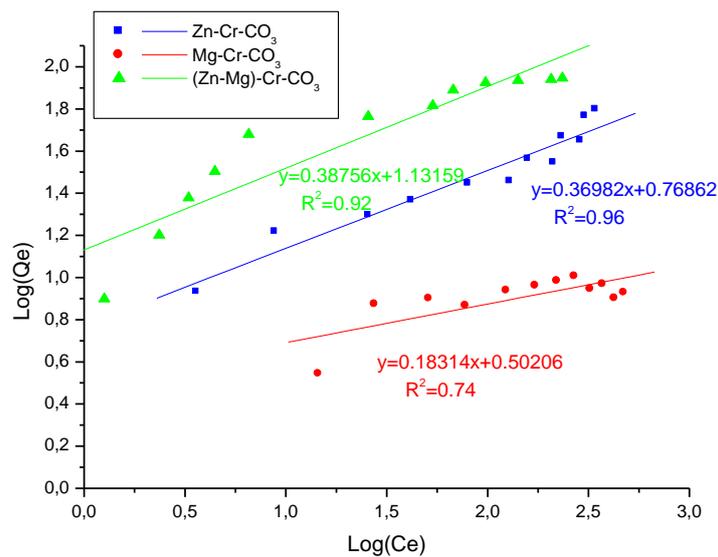
**Figure V-33.** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].



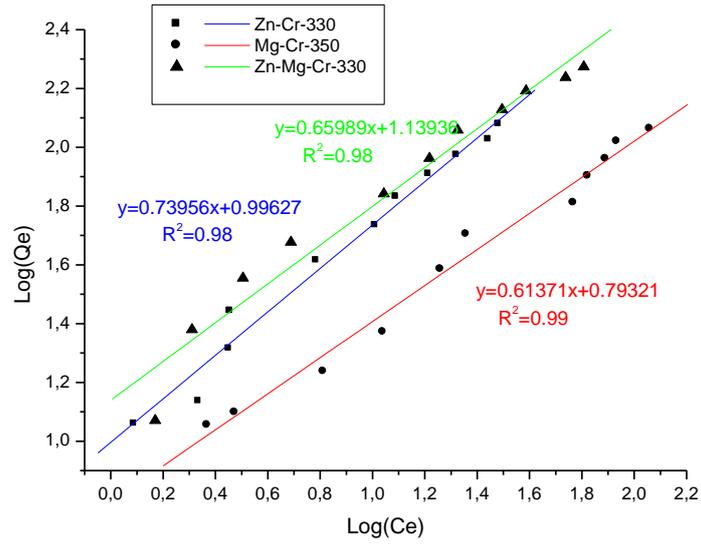
**Figure V-34.** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].

**V-3-5-2. Modele de Freundlich**

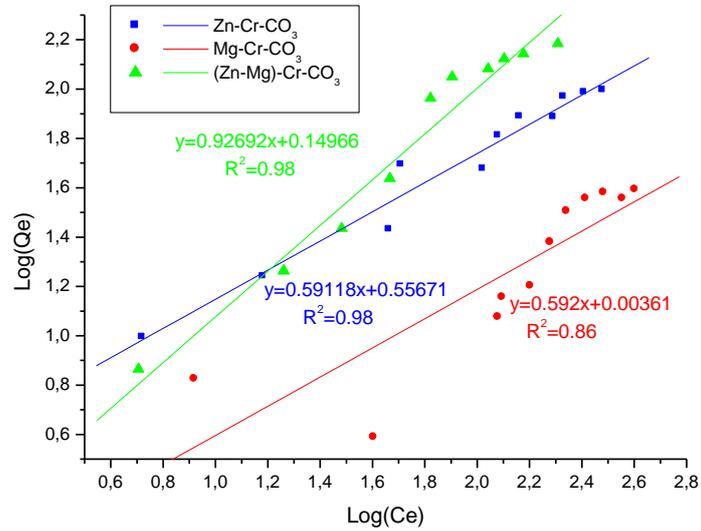
En traçant  $\log(Q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$ , on obtient les courbes représentées par les figures (V.35-38) correspondant à l'expression linéarisée du modèle de Freundlich (Eq-III.5).



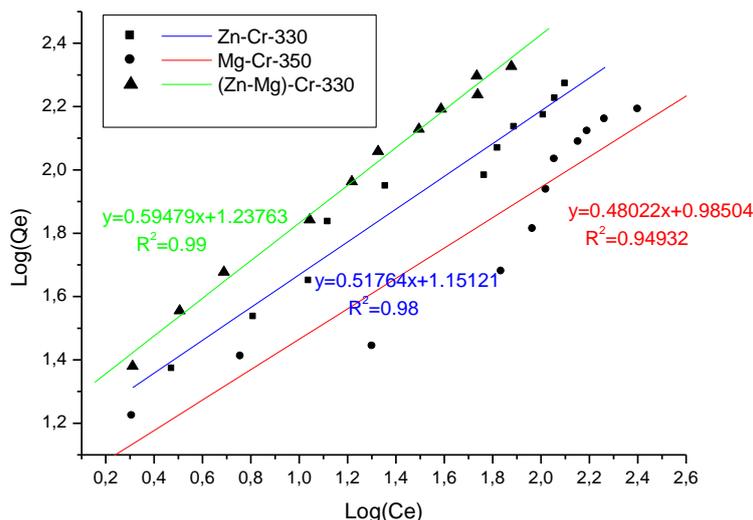
**Figure V-35.** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].



**Figure V-36.** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330].



**Figure V-37.** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].



**Figure V-38.** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330].

**TableauV-6.** Constantes de Langmuir et de Freundlich pour les colorants adsorbées sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]

		Langmuir			Freundlich		
		Q <sub>m</sub> (mg/)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>
<b>Indigo Carmine</b>	[Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]	38.925	0.076	0.96	2.51	2.15	0.96
	[Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]	10.148	0.042	0.91	5.46	1.65	0.74
	[(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	117.233	0.062	0.98	2.58	3.09	0.92
	[Zn-Cr-330]	257.069	0.0302	0.96	1.35	2.70	0.98
	[Mg-Cr-350]	213.675	0.0285	0.95	1.62	2.21	0.99
	[(Zn-Mg)-Cr-330]	369.003	0.0261	0.96	1.51	3.12	0.98
<b>Alizarin Rouge S</b>	[Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]	76.628	0.0265	0.97	1.69	1.74	0.98
	[Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]	16.669	0.0571	0.51	1.68	1.00	0.86
	[(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	156.985	0.0092	0.98	1.07	1.16	0.98
	[Zn-Cr-330]	145.772	0.0594	0.97	1.93	3.16	0.98
	[Mg-Cr-350]	35.906	0.0298	0.95	2.08	2.67	0.94
	[(Zn-Mg)-Cr-330]	201.207	0.065	0.99	1.68	3.44	0.99

Les tracés des figures (V.31-38), sont des droites avec des coefficients de détermination proches de l'unité, indiquant que les deux modèles sont appropriés pour décrire l'adsorption

du colorant sur les matériaux étudiés, l'adsorption obéit non seulement au modèle de Freundlich mais aussi au modèle de Langmuir, ce dernier permet le calcul de la capacité d'adsorption maximale du matériau. Les matériaux considérés présentent des capacités différentes qui varient de 38.92 mg/g, 10.14 mg/g, 119.9 mg/g et 84.31 mg/g, 77.45 mg/g, 370.37 mg/g pour les phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330] respectivement dans le processus d'adsorption du «CI» et de 76.628 mg/g, 18.22 mg/g, 170.64 mg/g, 145.77 mg/g, 79.17mg/g, 201.2mg/g pour les phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>], [Zn-Cr-320], [Mg-Cr-420], [(Zn-Mg)-Cr-350] respectivement dans le cas d'adsorption du «ARS».

L'exploitation des équations des droites de l'isotherme de Freundlich permet de calculer les constantes  $K_F$  et  $n$  qui varient selon le type de matériau et selon le colorant utilisés. D'après les valeurs de  $n$  qui sont supérieures à 1, on peut dire que l'adsorption est favorable dans tous les cas. L'efficacité d'adsorption des matériaux est d'autant plus élevée que le coefficient  $n$  est petit [20]; On peut déduire donc que l'efficacité de la phase [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et son produit de calcination dans le cas des deux colorants utilisés « CI » et « ARS » est plus forte que les autres matériaux étudiés.

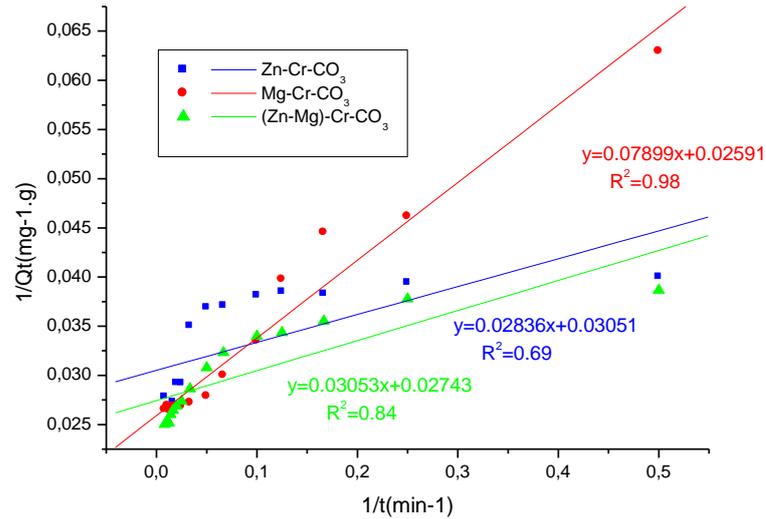
### V-3-6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le contrôle du mécanisme d'adsorption de l'Indigo Carmine et du Rouge Alizarine S sur les phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330] a été effectué en appliquant les deux modèles connus: pseudo-premier ordre de Lagergren et le pseudo-second ordre de Ho et McKay [21,22].

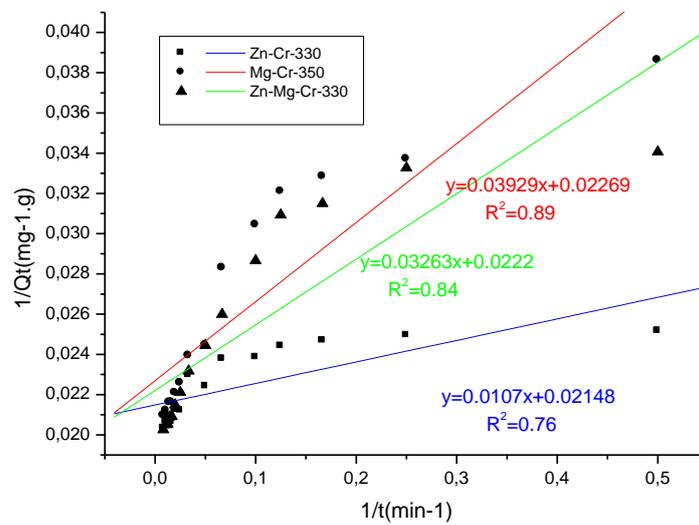
#### V-3-6-1. Réaction du 1<sup>ère</sup> ordre

En appliquant l'équation de Lagergren [23] (Eq.III.9) pour décrire la réaction, le tracé de  $(1/Q_t)$  en fonction de l'inverse du temps  $(1/t)$  donne une droite de pente  $(k_1/Q_m)$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/Q_m)$ . Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_1$  et la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre  $Q_m$ .

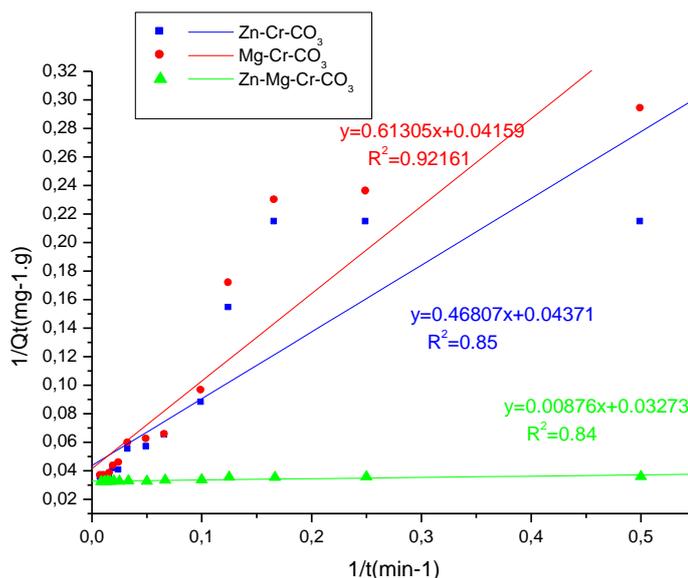
Le modèle de Lagergren est vérifié si les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0.9 ( $R^2 > 0.9$ ) et que les valeurs des capacités maximales de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs mesurées expérimentalement [24,25].



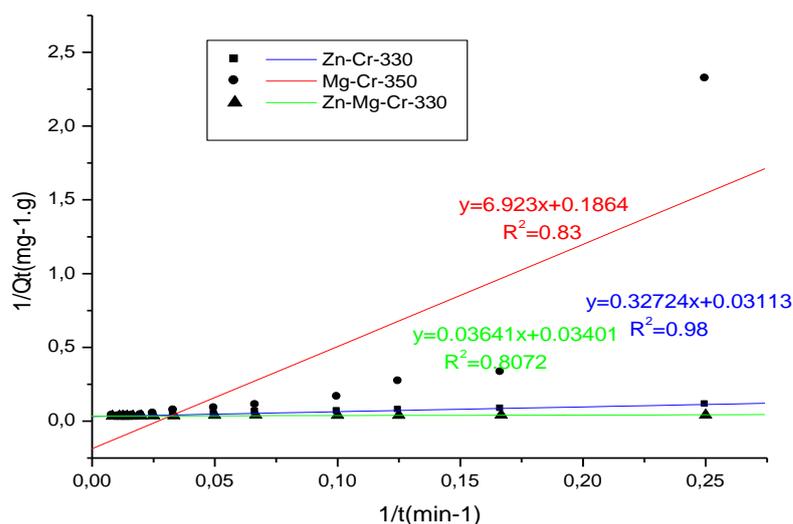
**Figure V-39.** Réaction de 1<sup>er</sup> ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].



**Figure V-40.** Réaction de 1<sup>er</sup> ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].



**Figure V-41.** Réaction de 1<sup>er</sup> ordre pour la fixation du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].



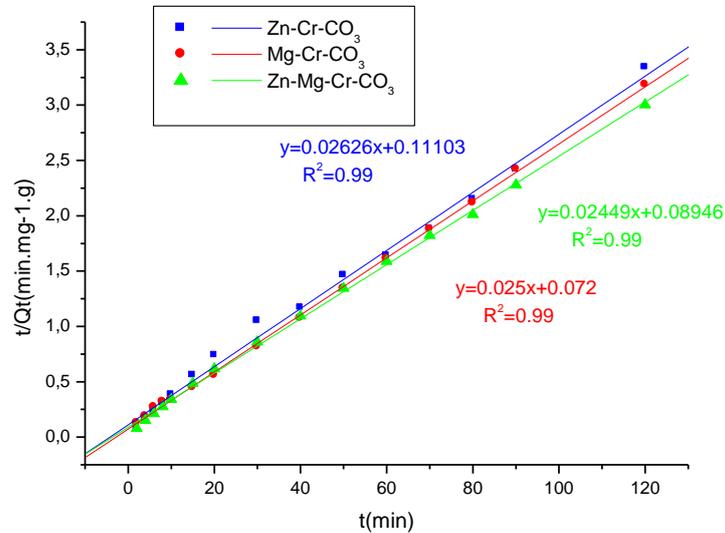
**Figure V-42.** Réaction de 1<sup>er</sup> ordre pour la fixation du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330].

### V-3-6-2. Réaction du 2<sup>ème</sup> ordre

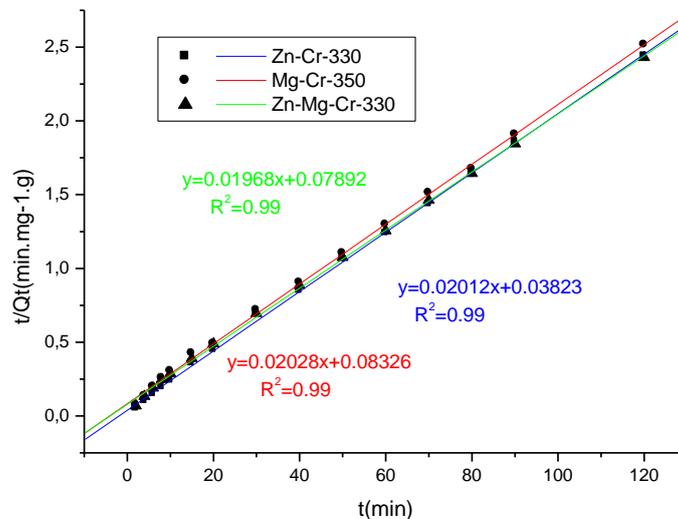
En appliquant l'équation du Blanchard [21] (Eq.III.11), pour décrire la réaction, le tracé de  $t/Q_t$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine

$1/k_2Q_m^2$ . Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $k_2$  et la capacité d'adsorption de différents matériaux étudiés à l'équilibre  $Q_m$ .

Le modèle de Blanchard est vérifié seulement si les coefficients de corrélation  $R^2 \geq 0.9$  et les valeurs des capacités maximales théoriques et expérimentales sont proches [26,27].



**Figure V-43.** Réaction de 2<sup>ème</sup> Ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].



**Figure V-44.** Réaction de 2<sup>ème</sup> Ordre pour la fixation du Carmin Indigo sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330].

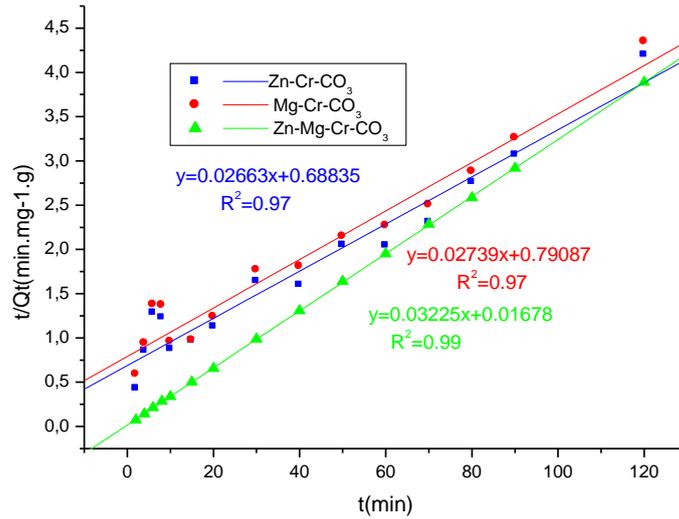


Figure V-45. Réaction de 2<sup>ème</sup> Ordre pour la fixation du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr- CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr- CO<sub>3</sub>].

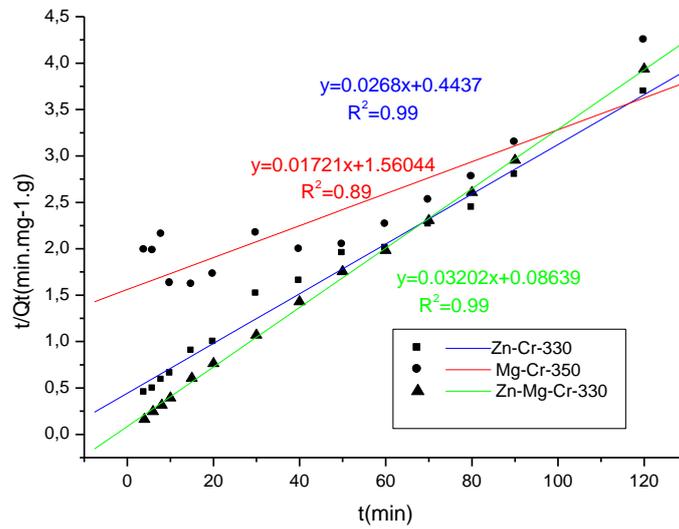


Figure V-46. Réaction de 2<sup>ème</sup> Ordre pour la fixation du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330].

**Tableau V-7.** Constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]

		Premiere Ordre			Deuxième ordre		
		K <sub>1</sub>	Q <sub>m1</sub>	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	Q <sub>m2</sub>	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>
Indigo Carmine	[Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]	0.92	32.77	0.69	0.0062	38.08	0.99
	[Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]	3.04	38.59	0.98	0.0086	40.00	0.99
	[(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	1.11	36.45	0.84	0.0067	40.83	0.99
	[Zn-Cr-330]	0.49	46.55	0.76	0.0105	47.70	0.99
	[Mg-Cr-350]	1.73	44.07	0.89	0.0049	49.30	0.99
	[(Zn-Mg)-Cr-330]	1.46	45.04	0.84	0.0049	50.81	0.99
Alizarin Rouge S	[Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]	10.70	22.87	0.85	0.0010	37.55	0.97
	[Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]	14.74	24.04	0.92	0.0009	36.50	0.97
	[(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	0.26	30.53	0.84	0.0619	31.00	0.99
	[Zn-Cr-330]	10.51	32.12	0.98	0.0016	37.31	0.99
	[Mg-Cr-350]	37.14	5.36	0.83	0.0001	58.10	0.89
	[(Zn-Mg)-Cr-330]	1.07	29.40	0.80	0.0118	31.23	0.99

La linéarité des courbes de Lagergren ne veut pas forcément dire que la cinétique d'adsorption du colorant étudié sur les matériaux carbonatés et calcinés soit décrite par l'équation du premier ordre; en effet, les constantes de vitesse ne varient pas proportionnellement avec la concentration, ce qui est en désaccord avec les conditions d'application du modèle cinétique et qui veut dire que le processus de fixation des colorants n'obéit pas à une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre.

L'utilisation de l'équation de pseudo-second ordre, pour l'adsorption du Carmin Indigo et du Rouge Alizarine S sur les matériaux étudiés à différentes concentrations, laisse remarquer que la capacité d'adsorption Q<sub>m</sub> par les matériaux calcinés est supérieure à celle de Q<sub>m</sub> des matériaux carbonatés. Les valeurs des coefficients de corrélation de l'ordre de 0.99 dans tous les cas, supérieurs à ceux obtenus lors de l'application du modèle cinétique du premier ordre. Ainsi, l'adsorption des deux colorants « CI » et « ARS » sur nos matériaux carbonatés et calcinés suit très probablement une expression de vitesse de pseudo second ordre.

### V-3-6-3. Modèle de la diffusion intra particule

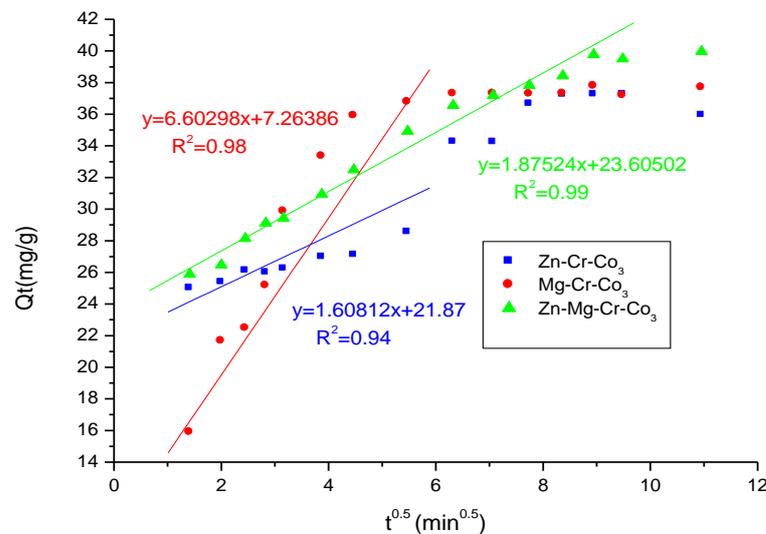
Weber et al. [28] ont rapporté que si la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite (Eq.III.13). Cette étape est limitante si la droite passe par l'origine.

$$Q_t = k_{diff} \times \sqrt{t} + cst$$

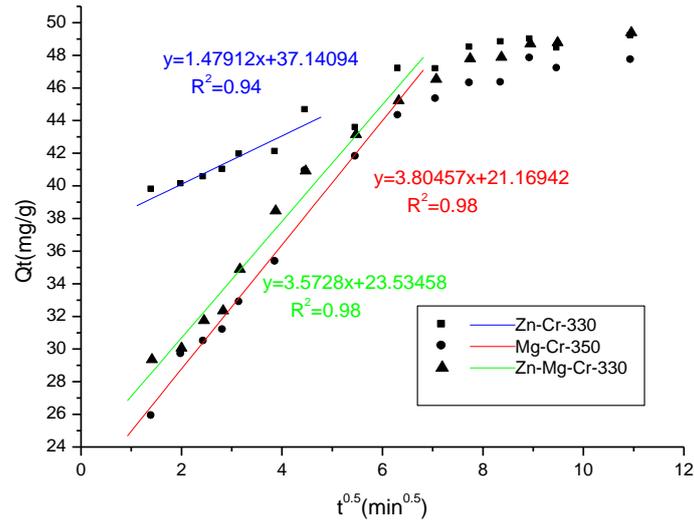
En traçant  $Q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$ , suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra particule, gouvernant la cinétique d'adsorption.

Dans le cas où ces droites ne passent pas par l'origine, ceci indique que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués [29, 30].

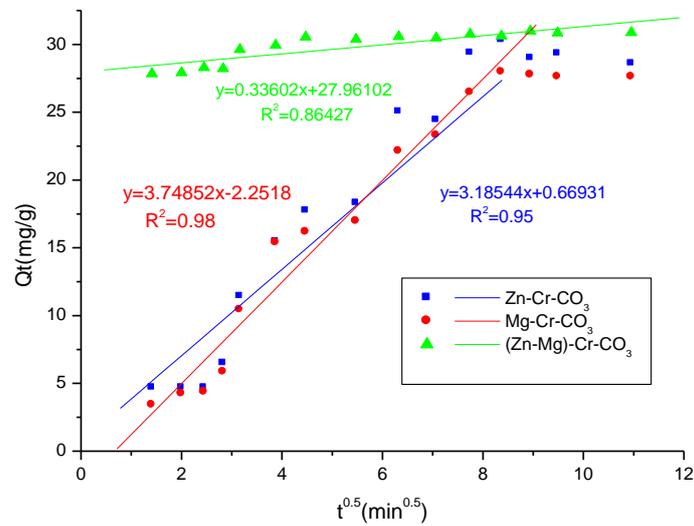
Selon les figures V.47-50, nous remarquons que l'ensemble des droites tracées issu de la fonction  $Q_t = f(t^{0.5})$  ne passent pas par l'origine, ce qui démontre que la diffusion des colorant étudiées dans les pores d'argile n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Il y a sûrement d'autres mécanismes impliqués.



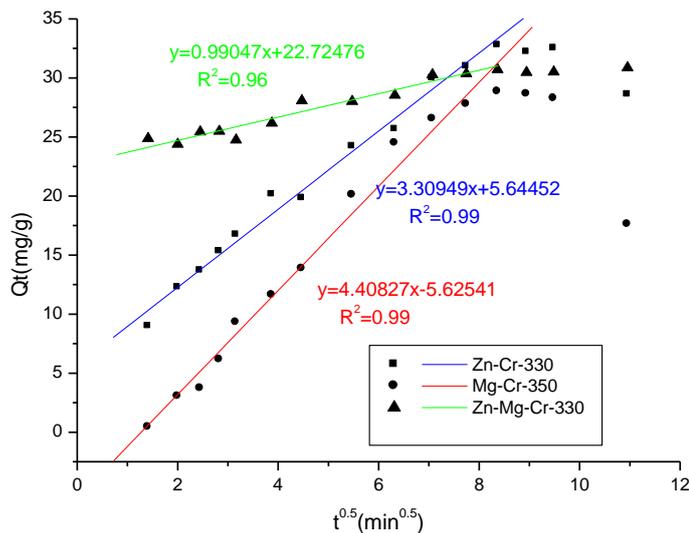
**Figure V-47.** Modèle de diffusion intra particulaire de l'élimination d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>] et [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].



**Figure V-48.** Modèle de diffusion intra particulaire de l'élimination d'Indigo Carmine sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].



**Figure V-49.** Modèle de diffusion intra particulaire de l'élimination du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>].



**Figure V-50.** Modèle de diffusion intra-particulaire de l'élimination du Rouge Alizarine S sur [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350] et [(Zn-Mg)-Cr-330].

Les résultats de la diffusion intra-particulaire, sont récapitulés dans le tableau suivant :

**Tableau V-8.** Modèle intra-particulaire de diffusion du colorant sur [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330]

		Temps (min)	K <sub>int</sub> (mg·g <sup>-1</sup> ·min <sup>-0.5</sup> )	R <sup>2</sup>
Indigo Carmine	[Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]	< à 30	1.60	0.94
	[Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]	< à 30	6.60	0.98
	[(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	< à 70	1.87	0.99
	[Zn-Cr-320]	< à 20	1.47	0.94
	[Mg-Cr-420]	< à 40	3.80	0.98
	[(Zn-Mg)-Cr-350]	< à 50	3.57	0.98
Alizarin Rouge S	[Zn-Cr-CO <sub>3</sub> ]	< à 60	3.18	0.95
	[Mg-Cr-CO <sub>3</sub> ]	< à 70	3.74	0.98
	[(Zn-Mg)-Cr-CO <sub>3</sub> ]	< à 120	0.33	0.86
	[Zn-Cr-320]	< à 70	3.30	0.99
	[Mg-Cr-420]	< à 60	4.40	0.99
	[(Zn-Mg)-Cr-350]	< à 60	0.99	0.96

D'après les figures précédentes on remarque l'apparition de deux phases: la première linéaire et la deuxième plateau.

La partie linéaire est attribuée à une diffusion intra particule. Cette étape commence à prendre place jusqu'à 30min, 30 min, 70min, 20min, 40 min, 50min pour l'Indigo Carmine sur les phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330] respectivement, et 60 min, 70 min, 10 min, 70 min, 60 min, 60 min pour le Rouge Alizarine S sur les phases [Zn-Cr-CO<sub>3</sub>], [Mg-Cr-CO<sub>3</sub>], [(Zn-Mg)-Cr-CO<sub>3</sub>] et [Zn-Cr-330], [Mg-Cr-350], [(Zn-Mg)-Cr-330] respectivement. Et finalement le plateau indique un équilibre, qui commence après ces valeurs.

La constante  $k_{int}$  est obtenu de la pente de la droite de la partie linéaire de la courbe, qui est représentative du phénomène de diffusion intra particule

On peut dire que le colorant est lentement transporté par le phénomène de diffusion intra particule dans les pores du solide et enfin, il est retenu à l'intérieur des mesopores.

## Références bibliographiques

---

- [1] Annuaire chimique de Chem Exper «catalogue des produits chimiques et des fournisseurs».
- [2] R. D. Lillie «les taches biologiques des conn. Williams et Wilkins, Baltimore, MD, ETATS-UNIS»
- [3] Catalogue chimique d'Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, ETAS UNIS, (1992).
- [4] EDOUARD GURR, Le synthétique teint dans la biologie, la médecine et la chimie Edition académique, Londres, Angleterre, (1971).
- [5] G. Gomez, «Abecedaire de chimie organique », Sciences Physique et Chimiques, Académie de Montpellier, France.
- [6] G. W. Ewing, Instrumental Methods of chemical Analysis, NY: MacGraw-Hill, (1975).
- [7] N. K. Lazaradis, T. D. Karapantsios. D. Georgantas, «Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption», Wat. Res, 37 (2003) 3023-3033.
- [8] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, B. Valim, «Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation», J. of Mat. Chem., 10 (2000) 1337-1343.
- [9] U. K. Tragneg, M. T. Suiclan, Water Res. 23 (1989) 267-273.
- [10] M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, J. Environ. Monit, 2 (2000) 257-260.
- [11] C. H. Giles, T. H. Mac Ewan, S. N. Nakhwa, D. Smith, «Studies in adsorption system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids», J. of Chem. Soc. Part III, (1960) 3973-3993.
- [12] C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, J. Colloid. Interf. Sci, 47 (3) (1974) 755-765.
- [13] C. E. Chetour, «Physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide», tome 2, (2004).
- [14] E. L. Crepaldi, P. C. Pavan, B. Valim, J. Mat. Chem., 10 (2000) 1337-1343.
- [15] M. Hasnain. Isa, L. Siewlang, «Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash», dyes and pigments, Paris, 74(2007)446-453.
- [16] Y. Q. Yue, Q. Li, Y. Su, Y. B. Gao, J. Li, «Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite», journal of Hazardous Materials, 165(2009)1170-1178.
- [17] A. Bakhti, Thèse de Doctorat, «Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées», Université de Sidi Bel Abbes, Algérie (2005).
- [18] Y. You, H. 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.

## Références bibliographiques

---

- [19] H. Nakamaya, K. Takeshita, M. Tshako, «Preparation of 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonicacid-intercalated layered double hydroxide and its physicochemical properties», *J. of Pharm. Sci.*, 92 (2003) 2419-2426.
- [20] J. W. Assler, «Active Carbon Chemical Publishing Co», Inc. Brooklyn. Y,59 (1995) 304.
- [21] Y.S. Ho and G. McKay, «Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes», *Process Biochemistry*, 34 (1999)451 – 465,
- [22] Y. S. Ho, C. C. Chiang, *Adsorption*, 7 (2001) 139.
- [23] S. Lagergren, «About the theory of so-called adsorption of soluble substance», *Handlingar*, 16 (1998) 1-39.
- [24] R. Ahmad, «Sawdust: Cost Effective Scavenger for the Removal of Chromium(III) Ions from Aqueous Solutions»,*Water, Air and Soil Pollution*, 163(1-4) (2005) 169- 183.
- [25] A. Agrawal, K. K. Sahu, «Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue», *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 915- 924.
- [26] Y.S. Ho and G. McKay, «Sorption of Dyes and Copper Ions Onto Biosorbents», *Process Biochemistry*, 38(2003)1047-1061.
- [27] Y.S. Ho, «Second-Order Kinetic Model for the Sorption of Cadmium Onto Tree Fern: A Comparison of Linear and Non-Linear Methods», *Water Research*, 40 (2006)119-125.
- [28] J. R. Weber and J. C. Morris, «Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution», *Journal of Sanitary Engineering Division, American Society Civil Engineering*, 89 (SA2), (1963)31.
- [29] M. Sarkara, P. M. Acharya and B. Bhattacharya, «Modeling the Adsorption Kinetics of Some Priority Organic Pollutants in Water From Diffusion and Activation Energy Parameters», *Journal of Colloid and Interface Science*, 266(2003) 28-32
- [30] V. C. Srivastava, M. M. Swamy, D. Malli, B. Prasad and I.M. Mishra, «Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics», *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(2006)89 – 104.

*Conclusion*

Le travail réalisé se situe à l'intersection de deux disciplines : celle de chimie des matériaux inorganiques (synthèses et caractérisations de matériaux lamellaires) et l'environnement (traitement des eaux polluées par adsorption).

A cet effet, nous avons exploité les propriétés d'adsorption de plusieurs types de matrices adsorbantes «type HDL» pour la rétention de deux colorants de structures différentes. Il s'agit de matériaux dont la synthèse est facile et peu coûteuse, avec un champ d'application assez large (adsorption et catalyse) afin d'éliminer certains colorants anioniques susceptibles d'être présents dans les eaux rejetés de l'industrie textile. Dans notre cas, nous avons travaillé sur l'Indigo Carmin et le Rouge Alizarine S, des polluants à éliminer de solutions aqueuses par la méthode d'adsorption.

L'étude est appuyée par la détermination des paramètres cinétiques de décoloration. Le suivi de la décoloration des solutions par les deux colorants s'est effectué par la spectrophotométrie UV/Visible.

Le Mémoire peut être résumé en deux parties:

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons présenté une étude bibliographique détaillée sur les hydroxydes doubles lamellaires (acronyme HDL), matériaux à caractère lamellaire et qui ont montré leur efficacité dans le traitement des eaux, suivie de généralités sur les colorants et sur le phénomène d'adsorption.

Dans la deuxième partie, nous avons exposé les résultats expérimentaux des synthèses de plusieurs matrices d'hydroxydes doubles lamellaires carbonatés, à savoir  $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ ,  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  et enfin la matrice combinée  $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$ . Les rapports molaires que nous avons choisis sont,  $R = \frac{\text{Zn}}{\text{Cr}} = 2$  pour  $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ ,  $R = \frac{\text{Mg}}{\text{Cr}} = 2$  pour  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  et enfin  $R = \frac{\text{Zn} + \text{Mg}}{\text{Cr}} = 2$  pour la matrice combinée  $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$ .

Tous les composés ont été synthétisés en utilisant la méthode de coprécipitation à  $\text{pH} \approx 10$ . Les matériaux ont ensuite subi un traitement de calcination aux températures  $330^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  et  $330^\circ\text{C}$  respectivement pour les trois phases citées. La caractérisation de ces phases a été réalisée par la technique de Diffraction des Rayons X (DRX) et complétée la spectroscopie infra rouge (FTIR), l'analyses thermiques ATD/ATG et par BET. Nous avons

pu constater que les trois phases synthétisées correspondaient bien au type de matériau lamellaire attendu.

En dernière étape, ces matériaux ont été mis en œuvre dans une application d'élimination de deux variétés de colorants issus de l'industrie textile (le colorant indigoïde et anthraquinonique). Ces colorants choisis sont le Carmin Indigo et le Rouge Alizarine S. Lors des expériences de rétention de ces colorants sur les matrices synthétisées, plusieurs paramètres qui ont une influence sur la capacité d'élimination ont été examinés : il s'agit de la masse du matériau synthétisé, de la concentration en colorant, de la cinétique d'adsorption, du temps de contact et enfin du pH des solutions colorées. Ces expériences ont été suivies par une étude de la cinétique et par l'examen des isothermes.

Les résultats obtenus semblent intéressants et l'étude comparative des paramètres d'adsorption des colorants sur les HDL synthétisés et leurs produits calcinés révèle une particularité d'une grande capacité d'adsorption sur les matériaux calcinés. Cela nous a permis de conclure que les hydroxydes doubles lamellaires carbonatés comme  $[\text{Zn-Cr-CO}_3]$ ,  $[\text{Mg-Cr-CO}_3]$  et  $[(\text{Zn-Mg})\text{-Cr-CO}_3]$  peuvent être une alternative dans des processus de purification des eaux usées par adsorption.

## Résumé

La production et l'utilisation industrielle des colorants génèrent diverses catégories d'effluents fortement colorés, souvent non biodégradables, dont l'impact sur l'environnement et sur la santé publique sont parfois catastrophiques étant donné leur caractère toxique et cancérigènes. Le traitement des effluents est donc une priorité et chaque catégorie d'effluents industriels nécessite souvent un traitement particulier.

La présente étude porte sur la mise en œuvre de nouveaux moyens de dépollution en utilisant de nouveaux matériaux à propriétés intéressantes dans le traitement de la pollution liquide. Les matériaux type hydroxydes doubles lamellaires, (HDL) appartiennent à cette classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique possédant une forte capacité de rétention d'anions de colorants par leur insertion dans l'espace interfeuillet ; ils suscitent ainsi un intérêt certain en adsorption mais aussi en catalyse pour des réactions de dégradation de composés organiques. Ces matériaux s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle de formule  $Mg_6Al_2(OH)_{16}.CO_3.4H_2O$ , dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacés par des cations aluminium trivalents donnant une formulation type:  $[M^{(II)}_{1-x}M^{(III)}_x(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n}.mH_2O]^{x-}$

Dans ce travail, les phases HDL carbonatées de type  $[Zn-Cr-CO_3]$ ,  $[Mg-Cr-CO_3]$  et  $[Zn-Mg-Cr-CO_3]$  sont obtenues par coprécipitation à pH constant selon un rapport molaire  $R = \frac{M^{II}}{M^{III}} = 2$ . Une calcination de ces mêmes matériaux conduit à la formation d'oxydes mixtes ayant la propriété de pouvoir se régénérer en adsorbant de nouvelles entités anioniques.

Après leurs caractérisations par diffraction des rayons X (DRX), par spectroscopie infrarouge FTIR, par analyses thermiques ATD/ATG et par BET, ces matériaux « carbonatés et calcinés » sont mises en œuvre dans l'adsorption des colorants de l'industrie à savoir le « Rouge d'Alizarine S » et « Indigo Carmine ». Plusieurs paramètres influant l'adsorption sont étudiés comme la masse de l'absorbant, le temps de contact, la concentration en colorants, le pH de la solution, la cinétique d'adsorption et l'isotherme d'adsorption.

**Mots clés.** HDL, colorant industriel, diffraction, cinétique, isotherme d'adsorption