



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf

Faculté de Chimie

Département de Génie Des Matériaux

# MÉMOIRE

En vue de l'obtention du  
Diplôme de Magister

---

Présenté et Soutenu par :  
M<sup>r</sup> : BOUCENNA Nabil

Intitulé  
*L'effet des matériaux Hydroxydes Doubles Lamellaires  
(HDL) sur la capacité d'élimination d'un polluant.  
Application rhéologique.*

---

**Spécialité** : Chimie  
**Option** : Elaboration et durabilité des éco-matériaux et minéraux

Le jury est composé de :

| <i>Grade, Prénom &amp; Nom</i>     | <i>Statut</i>     | <i>Domiciliation</i>       |
|------------------------------------|-------------------|----------------------------|
| <b>Professeur, Zoubir DERRICHE</b> | <b>Président</b>  | <b>USTO</b>                |
| <b>Professeur, Mourad LOUNIS</b>   | <b>Rapporteur</b> | <b>Uni. Khemis Miliana</b> |
| <b>Professeur, Mostefa KAMECHE</b> | <b>Examineur</b>  | <b>USTO</b>                |
| <b>Professeur, Ahmed BEKKA</b>     | <b>Examineur</b>  | <b>USTO</b>                |

Année Universitaire 2015 / 2016

***Dédicaces***

*A l'occasion de la réalisation de ce travail de magister,*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ma très cher mère, qui a toujours été présente pour moi, dans*

*Les moments les plus difficiles et qui sans cesse veille sur moi*

*Avec ces prières, pour ses grand sacrifices et tout*

*L'amour qu'elle me porte.*

*Mon très cher père, pour tous ces conseils et pour toute*

*La confiance.*

*A mes frères.*

*Que dieu me la garde.*

- ❖ *A toute la famille Boucenna.*
- ❖ *A toute la famille Abdallah.*
- ❖ *A toute la famille de Rachdi.*
- ❖ *A Mes amis.*
- ❖ *A tous qui connue Mr. BOUCENNA Nabil.*

# **Remerciements**

*A travers ce modeste travail, d'abord remercie ALLAH pour la faveur de la santé et de l'islam et pour l'aide qu'il m'a donné réaliser ce modeste travail.*

*Le présent travail dans ce mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire génie des procédés de l'Université de Khemis Miliana, dirigé par monsieur Abdelhaak AMARA.*

*Je remercie tous l'équipe de Laboratoire de génie des procédés de l'Université de Khemis Miliana de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire d'effectuer des essais de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.*

*Je remercie mon encadreur Mr. Mourad LOUNIS Professeur à l'Université khemis Miliana de m'avoir accueilli au sein de son équipe, et d'avoir partagé son expérience en me transmettant des conseils pertinents. Je remercie également, sa disponibilité, ses remarques critiques sur mon travail lors de nombreuses et de fructueuses discussions.*

*Je dois toute ma reconnaissance à Monsieur Zoubir DERRICHE, pour avoir accepté de présider ce jury*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur Mostefa KAMECHE, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Ahmed BEKKA, d'avoir témoigné de l'intérêt à ce travail et de faire partie du jury.*

*Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à réaliser ce travail.*

## Liste des figures

| Figure                     | Titre                                                                                                                                                                                                                           | page |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <a href="#">Figure I-1</a> | Structure cristallographique des unités octaédriques.                                                                                                                                                                           | 6    |
| Figure <a href="#">I-2</a> | Structure des tétraèdres.                                                                                                                                                                                                       | 6    |
| Figure <a href="#">I-3</a> | Structure des argiles.                                                                                                                                                                                                          | 8    |
| <a href="#">Figure I-4</a> | Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire.                                                                                                                                                                     | 9    |
| <a href="#">Figure I-5</a> | Différents domaines d'application des HDL.                                                                                                                                                                                      | 16   |
| Figure II-1                | Structure moléculaire d'un colorant azoïque.                                                                                                                                                                                    | 21   |
| Figure II-2                | Structure moléculaire d'un colorant anthraquinoniques.                                                                                                                                                                          | 21   |
| Figure II-3                | Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane (basic green).                                                                                                                                                             | 22   |
| Figure II-4                | Structure chimique du colorant l'indigo.                                                                                                                                                                                        | 22   |
| Figure II-5                | Structure moléculaire d'un colorant xanthene.                                                                                                                                                                                   | 22   |
| Figure II-6                | Structure chimique de la phtalocyanines de cuivre.                                                                                                                                                                              | 23   |
| Figure II-7                | Structure moléculaire d'un colorant nitré.                                                                                                                                                                                      | 23   |
| Figure II-8                | Structure moléculaire de Colorant Indigo.                                                                                                                                                                                       | 24   |
| Figure II-9                | Structure moléculaire d'un colorant gris irgalane BL.                                                                                                                                                                           | 25   |
| Figure II-10               | Classification des isothermes d'adsorption.                                                                                                                                                                                     | 32   |
| Figure III-1               | Organigramme représentant les différentes étapes nécessaires à la synthèse des phases HDL [Ni-Fe-CO <sub>3</sub> ].                                                                                                             | 40   |
| Figure III-2               | Photo d'un autoclave hermétique.                                                                                                                                                                                                | 41   |
| Figure III-3               | Photo de l'ensemble du montage expérimental à reflux.                                                                                                                                                                           | 42   |
| Figure III-4               | Diffractogramme des rayons X de la phase Ni <sub>2</sub> FeCO <sub>3</sub> ;CH.                                                                                                                                                 | 44   |
| Figure III-5               | Spectre infrarouge de la phase Ni <sub>2</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CH.                                                                                                                                                          | 45   |
| Figure III-6               | Diffractogramme des rayons X de la phase Ni <sub>2</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CR.                                                                                                                                                | 47   |
| Figure III-7               | Spectre infrarouge de la phase Ni <sub>2</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CR.                                                                                                                                                          | 48   |
| Figure III-8               | Diffractogramme des rayons X de la phase Ni <sub>3</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CH.                                                                                                                                                | 50   |
| Figure III-9               | Spectre infrarouge de la phase Ni <sub>3</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CH.                                                                                                                                                          | 51   |
| Figure III-10              | Courbe d'un fluide newtonien.                                                                                                                                                                                                   | 53   |
| Figure III-11              | Photo du rhéomètre compact et modulaire de type MCR (Anton Paar).                                                                                                                                                               | 54   |
| Figure III-12              | Schéma dispositif de la Géométrie de mesure utilisée.                                                                                                                                                                           | 55   |
| Figure IV-13               | Photo de la préparation des suspensions d'HDL sous agitation magnétique.                                                                                                                                                        | 57   |
| Figure III-14              | Courbes d'écoulement des suspensions d'HDL [Ni <sub>2</sub> FeCO <sub>3</sub> , CH] préparé par la méthode hydrothermale pour les différentes concentrations massique (1, 2, 3, 4 et 5 %) comparées à celle de l'eau distillée. | 58   |
| Figure III-15              | Photo montrant la séparation des deux phases de la suspension d'HDL à 1%.                                                                                                                                                       | 59   |

|               |                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure III-16 | Courbes d'écoulement des suspensions d'HDL [ $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ , CH] préparé par la méthode hydrothermale pour les différentes concentrations massique (1, 2, 3, 4 et 5 %) comparées à celle de l'eau distillée.   | 59 |
| Figure III-17 | Courbes d'écoulement des suspensions HDL [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ , CR] Préparé par la méthode de reflux pour les différentes concentrations massique (1, 2, 3, 4 et 5%) comparées à celle de l'eau distillée.          | 60 |
| Figure III-18 | Courbes de viscosité des suspensions d'HDL de type [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ , CH] préparé par la méthode hydrothermale pour différents concentrations massique (1, 2, 3, 4 et 5%) comparées à celle de l'eau distillée. | 61 |
| Figure III-19 | Courbes de viscosité des suspensions d'HDL de type [, $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ , CR] Préparé par la méthode sous reflux à différents concentrations massique (1, 2, 3, 4, 5%) Comparées à celle de l'eau distillée.       | 61 |
| Figure III-20 | Courbes de viscosité des suspensions d'HDL de type [ $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ , CH] préparé par la méthode hydrothermale à différentes concentrations massique (1, 2, 3, 4 et 5%).Comparées à celle de l'eau distillée.   | 62 |
| Figure IV-1.  | Structure moléculaire de Colorant Bleu d'Evans.                                                                                                                                                                             | 65 |
| Figure IV.2.  | Courbe absorbance $\text{Abs} = f(\lambda)$ de colorant bleu D'Evans.                                                                                                                                                       | 66 |
| Figure IV-3.  | Courbe d'étalonnage du bleu d'Evans $\lambda_{\text{max}} = 605\text{nm}$ .                                                                                                                                                 | 67 |
| Figure IV-4   | Influence de la masse des matériaux [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH, et $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR, $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH] sur la fixation du colorant bleu d'Evans.                                       | 69 |
| Figure IV-5   | Isotherme d'adsorption de bleu d'Evans sur les trois matériaux                                                                                                                                                              | 71 |
| Figure IV-6   | Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de bleu d'Evans sur NFCHR=2.                                                                                                                                                      | 73 |
| Figure IV-7   | Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de bleu d'Evans sur $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.                                                                                                                              | 73 |
| Figure IV-8   | Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de bleu d'Evans sur $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                                                                                              | 74 |
| Figure IV-9   | Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu d'Evans sur $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                                                                                                | 74 |
| Figure IV-10  | Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu d'Evans sur $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.                                                                                                                                | 75 |
| Figure IV-11  | Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu d'Evans sur $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                                                                                                | 75 |
| Figure IV-12  | Cinétique de fixation de colorants sur les trois matériaux HDL.                                                                                                                                                             | 77 |
| Figure IV-13  | 1 <sup>er</sup> ordre de réaction de fixation de bleu d'Evans sur $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                                                                                          | 78 |
| Figure IV-14  | 1 <sup>er</sup> ordre de réaction de fixation de bleu d'Evans sur $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.                                                                                                                          | 79 |
| Figure IV-15  | 1 <sup>er</sup> ordre de réaction de fixation de bleu d'Evans sur $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                                                                                          | 79 |
| Figure IV-16  | 2 <sup>eme</sup> ordre de réaction de fixation de colorant Bleu d'Evans sur $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                                                                                | 80 |
| Figure IV-17  | 2 <sup>eme</sup> ordre de réaction de fixation de colorant Bleu d'Evans sur $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.                                                                                                                | 81 |
| Figure IV-18  | 2 <sup>eme</sup> ordre de réaction de fixation de colorant Bleu d'Evans sur $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                                                                                | 81 |

## Liste des Tableaux

| Tableau       | Titre                                                                                                                                 | page |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tableau I-1   | PH de précipitation et de redissolution d'hydroxydes de cations divalents et trivalents les plus courants dans les HDL.               | 11   |
| Tableau II-1  | Principaux groupes chromophores et auxochromes.                                                                                       | 19   |
| Tableau III-1 | les conditions expérimentales pour la synthèse de $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                    | 43   |
| Tableau III-2 | les bandes relevées sur le spectre IR de la phase $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                    | 46   |
| Tableau III-3 | les conditions expérimentales pour la synthèse de $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.                                                    | 46   |
| Tableau III-4 | les bandes relevées sur le spectre IR de la phase $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.                                                    | 48   |
| Tableau III-5 | les conditions expérimentales pour la synthèse de $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                    | 49   |
| Tableau III-6 | les bandes relevées sur le spectre IR de la phase $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.                                                    | 51   |
| Tableau IV-1  | Propriétés chimiques et physiques de Bleu d'Evans.                                                                                    | 65   |
| Tableau IV-1  | Valeurs d'absorbance $\text{Abs} = f(c) \lambda_{\text{max}} = 605 \text{ nm}$ .                                                      | 67   |
| Tableau IV-3  | les concentrations résiduelles correspondent aux concentrations initiales.                                                            | 71   |
| Tableau IV-4  | Valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de colorant Bleu D'Evans par les différents matériaux synthétisés. | 76   |
| Tableau IV-5  | Valeurs du temps de fixation optimisé du colorant sur les phases d'HDL.                                                               | 78   |
| Tableau IV-6  | Constantes de vitesse d'adsorption de bleu d'Evans sur les trois phases d'HDL.                                                        | 82   |

## ***Abréviations***

| <b>Nomenclature</b> | <b>Définition</b>                                                     |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| HDL                 | Hydroxyde doubles lamellaires                                         |
| T : O               | Un feuillet tétraédrique avec un feuillet octaédrique                 |
| T : O : T           | Deux feuillets tétraédriques avec un feuillet octaédrique             |
| NFCH, R=2           | HDL synthétisé par Co précipitation hydrothermale avec un rapport = 2 |
| NFCR, R=2           | HDL synthétisé par Co précipitation sous reflux avec un rapport = 2   |
| NFCH, R=3           | HDL synthétisé par Co précipitation hydrothermale avec un rapport = 3 |
| R                   | Rapport entre les cations ( $M^{+2}$ et $M^{+3}$ )                    |
| DRX                 | Diffraction des Rayons X                                              |
| IR                  | Spectroscopie infrarouge                                              |
| UV                  | Spectrophotométrie UV/Visible                                         |
| MCR                 | Rhéomètres compacts et modulaires                                     |
| KBr                 | Bromure de potassium                                                  |
| %                   | Pourcentage                                                           |
| °C                  | Degré Celsius                                                         |
| Å                   | Angstrom                                                              |
| d                   | Distance entre deux plans réticulaires                                |
| Cm                  | Centimètre                                                            |
| H                   | Heure                                                                 |
| V                   | Volume                                                                |
| M                   | Masse                                                                 |
| t                   | Temps                                                                 |
| Abs                 | Absorption                                                            |
| $\theta$            | Angle d'incidence des rayons X (Téta)                                 |
| pH                  | Potentiel d'hydrogène                                                 |
| mg                  | Milligramme                                                           |
| g                   | Gramme                                                                |
| Kg                  | Kilogramme                                                            |
| L                   | Litre                                                                 |
| ml                  | Millilitre                                                            |
| Nm                  | Nanomètre                                                             |
| Mm                  | Millimètre                                                            |

## *Symboles*

| <i><b>Symbole</b></i> | <i><b>Définition</b></i>                                       | <i><b>Unité</b></i> |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|
| $Q_m$                 | quantité de colorant adsorbé par unité de masse d'hydrotalcite | mg/g                |
| $C_i$                 | concentration initiale                                         | mg/L                |
| $C_e$                 | concentration résiduelle à l'équilibre                         | mg/L                |
| $\lambda_{\max}$      | Longueur d'onde maximum d'absorption                           | nm                  |
| $\Upsilon$            | Gradient de cisaillement                                       | $s^{-1}$            |
| $\tau$                | Contrainte de cisaillement                                     | Pa                  |
| $M$                   | Viscosité                                                      | m.pas               |
| $N$                   | Normalité                                                      | $N$                 |
| $t$                   | Temps                                                          | min /h              |
| $V$                   | Volume                                                         | ml /L               |
| $M$                   | Masse                                                          | mg/g /kg            |

**Résumé :**

L'adsorption des colorants par les hydroxydes doubles lamellaires à connue récemment un développement très important dans la recherche scientifique.

Les matériaux argileux hydrotalcites (HDL) de type Ni-Fe-CO<sub>3</sub> dont le rapport molaire varie de 2 et 3, sont caractérisés par différentes techniques telle que (DRX, IR).

Une étude rhéologique des suspensions HDL préparé à différentes concentrations (1 à 5% massique).

Notre présent travail pour objectif principal d'étudier l'adsorption du colorant Bleu D'Evans par les argiles anioniques.

**Mots clés:** Coprécipitation, adsorption, comportement rhéologique, hydrotalcite, colorants textiles, hydroxydes doubles lamellaires (HDL), argile anionique.

**Abstract:**

The adsorption of dyes by layered doubles hydroxides recently known a very important development in scientific research.

The clay materials hydrotalcites (HDL) type Ni-Fe-CO<sub>3</sub> whose molar ratio ranges from 2 and 3 are characterized by different techniques such as (XRD, IR).

Study rheological for HDL prepared with different concentrations (from 1 to 5% massique).

Our present work main objective is to study the blue dye removal On Evans by anionic clays by adsorption.

**Keywords:** Coprecipitation, adsorption, rheological behaviour, hydrotalcite, textile dyes, layered double hydroxides (LHD), anionic clay.

# *Tables des matières*

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction générale                                                        | 1  |
| <b>Partie I</b>                                                              | 3  |
| <b>Chapitre I : Les argiles naturelles et les HDL</b>                        | 4  |
| I-1 Historique sur les argiles                                               | 5  |
| I-2 Structure des minéraux argileux                                          | 5  |
| I-3 La couche octaédrique                                                    | 6  |
| I-4 La couche tétraédrique                                                   | 6  |
| I-5 Argiles anioniques- hydroxydes doubles lamellaires HDL                   | 8  |
| I-5-1 Structure de base                                                      | 9  |
| I-5-2 Structure des hydroxydes doubles lamellaires                           | 9  |
| I-6 Méthodes de préparation des HDL                                          | 10 |
| I-6-1 Méthode de coprécipitation a PH constant                               | 10 |
| I-6-1-1 Coprécipitation à sursaturation élevée                               | 11 |
| I-6-1-2 Coprécipitation à basse sursaturation                                | 12 |
| I-6-1-3 Coprécipitation par séparation de la nucléation et du vieillissement | 12 |
| I-6-2 Méthode d'échange anionique                                            | 13 |
| I-6-3 Méthode hydrothermale                                                  | 13 |
| I-6-4 Méthode par reconstruction à partir d'oxyde                            | 14 |
| I-6-5 Synthèse par voie électrochimique                                      | 14 |
| I-7 Application des HDL                                                      | 14 |
| I-7-1 Application en catalyse                                                | 14 |
| I-7-2 Application médical                                                    | 15 |
| I-7-3 Applications environnementale                                          | 15 |
| I-7-4 Applications diverses                                                  | 16 |
| <b>Chapitre II : Etude spécifique des colorants</b>                          | 18 |
| II-1 Spectre d'absorption et coloration                                      | 19 |
| II-1-1 Groupes chromophores                                                  | 20 |
| II-1-2 Groupes auxochromes                                                   | 20 |
| II-2 Classification des colorants                                            | 20 |
| II-2-1 Classification chimique                                               | 20 |
| II-2-2 Classification tinctoriale                                            | 24 |
| II-3 Elimination des colorants                                               | 26 |
| II-3-1 Traitement physico-chimique                                           | 26 |
| II-3-2 Traitement par adsorption                                             | 26 |
| II-4 L'adsorption des colorants                                              | 27 |

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| II-4-1 Les adsorbants                                                           | 27 |
| II-4-2 Différentes types d'adsorption                                           | 28 |
| II-4-2-1 Adsorption physique                                                    | 28 |
| II-4-2-2 Adsorption chimiques                                                   | 28 |
| II-4-3 Adsorption sur le charbon actif                                          | 29 |
| II-4-4 Adsorption par les argiles                                               | 29 |
| II-5 Isothermes d'équilibre d'adsorption                                        | 29 |
| II-5-1 Classification des isothermes d'adsorption                               | 31 |
| II-5-1-1 Les isothermes de type C                                               | 31 |
| II-5-1-2 Les isothermes de type L                                               | 31 |
| II-5-1-3. Les isothermes de type H                                              | 31 |
| II-5-1-4. Les isothermes de type S                                              | 31 |
| II-6 Modélisation des isothermes concaves                                       | 32 |
| II-6-1 Modèle lorsqu'simple de Freundlich                                       | 32 |
| II-6-2 Modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive               | 33 |
| II-6-3 Le modèle de Langmuir                                                    | 33 |
| II-6-4 Modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive                 | 34 |
| II-7 Modèle cinétique                                                           | 35 |
| II-7-1 Modèle cinétique du premier ordre                                        | 35 |
| II-7-2 Modèle cinétique du deuxième ordre                                       | 35 |
| II-8 Diffusion intra particulaire de modèles de soluté dans le solide           | 36 |
| <b>Partie II</b>                                                                | 37 |
| <b>Chapitre III : Caractérisation structurales-rhéologiques des HDL</b>         | 38 |
| III-1 Synthèse des hydrotalcites                                                | 39 |
| III-1-1 Préparation des solutions                                               | 39 |
| III-1-2 Modes opératoires                                                       | 39 |
| III-2 Caractérisation structurale                                               | 42 |
| III-2-1 Préparation de la phase $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH                 | 42 |
| III-2-1-1 Caractérisation par la méthode de diffraction des rayons X sur poudre | 43 |
| III-2-1-2 Diffractogramme de la phase $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH           | 43 |
| III-2-1-3 Caractérisation par IR                                                | 44 |
| III-2-2 Préparation de la phase $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR                 | 46 |
| III-2-2-1 Diffractogramme de la phase $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR           | 46 |
| III-2-2-2 Caractérisation par IR                                                | 47 |
| III-2-3 Préparation de la phase $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH                 | 49 |
| III-2-3-1 Diffractogramme de la phase $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH           | 49 |

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III-2-3-2 Caractérisation par IR                                                      | 50 |
| III-3 Caractérisation rhéologique des HDL                                             | 52 |
| III-3-1 Différents comportements rhéologiques à T et P constantes                     | 52 |
| III-3-2 Fluides Newtoniens                                                            | 52 |
| III-3-3 Fluides non newtoniens                                                        | 53 |
| III-3-4 Etude rhéologique                                                             | 53 |
| III-3-4-1 Matériaux et appareillage                                                   | 54 |
| III-3-4-2 Inertie de géométrie de mesure                                              | 56 |
| III-3-4-3 Mode opératoire et courbes d'écoulement                                     | 57 |
| III-3-4-5 Préparation des suspensions HDL                                             | 57 |
| <b>Chapitre IV: Elimination du colorant par les HDL</b>                               | 63 |
| Introduction                                                                          | 64 |
| IV-1 Etude du colorant Bleu d'Evans                                                   | 64 |
| IV-1-1 Formule brute                                                                  | 65 |
| IV-1-2 Détermination de $\lambda_{\max}$                                              | 66 |
| IV-1-3 Courbe d'étalonnage                                                            | 67 |
| IV-2 Calculs des concentrations résiduelles et les quantités absorbées                | 68 |
| IV-3 Influence de la masse de matériau                                                | 68 |
| IV-4 Isotherme et modélisation de l'adsorption du colorant                            | 70 |
| IV-4-1 Isotherme d'adsorption du colorant bleu d'Evans                                | 70 |
| IV-4-2 L'isotherme d'adsorption du colorant bleu d'Evans par les trois phases d'HDL   | 70 |
| IV-4-3 Calculs des concentrations résiduelles correspond aux concentrations initiales | 70 |
| IV-4-4 Application des modèles d'adsorption                                           | 72 |
| IV-4-4-1 Etude modèle de Freundlich                                                   | 72 |
| IV-4-4-2 Modèle de Langmuir                                                           | 74 |
| IV-5 Influence du temps d'adsorption de bleu d'Evans                                  | 76 |
| IV-5-1 Cinétique d'adsorption des HDL                                                 | 76 |
| IV-5-2 Ordre Cinétique de l'adsorption                                                | 78 |
| IV-5-2-1 Réaction du premier 1 <sup>er</sup> ordre                                    | 78 |
| IV-5-2-2 La réaction du deuxième 2 <sup>eme</sup> ordre                               | 80 |
| Conclusion                                                                            | 82 |
| Références bibliographiques                                                           | 85 |
| Conclusion générale                                                                   | 88 |

# Introduction générale

### Introduction générale

Les matériaux lamellaires ont fait objet de nombreuses recherches de ces dernières années, ils résultent de la succession et de l'empilement des feuillets, généralement de nature inorganique, ces feuillets peuvent être soit neutres (par exemple dans  $\text{MPS}_3$ ,  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ), soit anioniques (par exemple dans les hydroxydes doubles lamellaires, ou les sels basiques d'hydroxydes), soit cationiques (par exemple dans les montmorillonites ou les phosphates de type  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , les espaces inter-feuillets peuvent contenir des entités inorganiques.

Les hydroxydes doubles lamellaires (notés  $\text{LHD}_s$ , acronyme de layered doubles hydroxydes) ont fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, en raison de leurs propriétés électrochimiques ou d'échange anionique par exemple. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent d'une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faible pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques.

Ce mémoire résume l'ensemble du travail effectué dans quatre chapitres, cité en deux parties distinguées. La première partie composée du «Chapitre I» et du «Chapitre II», récapitule l'ensemble des informations concernant les HDL anionique et les colorants synthétiques. La seconde partie contient le «Chapitre III» et «Chapitre IV», a été réservée aux différents résultats de caractérisation des HDL et à leur capacité d'élimination d'un colorant Bleu d'Evans.

Les composés de structures lamellaires HDL, et les argiles constituent toujours un domaine d'application très vaste, tel que dans l'environnement comme éliminations des colorants.

Ce travail de magister consiste à étudier l'élimination d'un colorant, le procédé utilisé basé sur l'adsorption des polluants par les HDLs (hydroxydes doubles lamellaires) synthétisés.

Pour ce faire. Nous avons synthétisés plusieurs phases HDL à base de  $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$ , par la méthode de coprécipitation usuelle, suivant deux rapports ( $R = 2$ ,  $R = 3$ ), et des différentes conditions de mûrissement comme suit:

**CH** Coprécipitation hydrothermal.

**CR** Coprécipitation sous reflux.

Les échantillons (HDL à base de  $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$ ) étudiés, sont caractérisés par la diffraction des rayons X sur poudre et complétés par des analyses infrarouges IR.

Une étude rhéologique des suspensions HDL  $[(\text{M}^{+2} 1-x \text{M}^{+3} x(\text{OH})_2) [\text{X}x q \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , dans l'eau distillée à différentes concentrations. Ces caractérisations seront effectuées sous le rhéomètre compact et modulaires MCR (Modular Compact Rhéomètre). Les principales caractéristiques seront les courbes d'écoulement pour voir l'évolution de la concentration des suspensions [HDL-eau] sur le comportement rhéologique.

## **Introduction générale**

---

Ensuite, nous avons étudiés l'effet de la synthèse de ces matériaux sur la capacité d'élimination d'un colorant, suivante des études de la fixation de colorant par ces HDLs synthétisés, ont été réalisées afin de comprendre le mécanisme adsorbat-adsorbant.

# Chapitre I: Les argiles naturelles et les HDLs

### I-1 Histoire des argiles

Les matériaux à base d'argile concurrencent aujourd'hui les matériaux composites et trouvent des applications importantes dans divers domaines de l'industrie moderne, notamment en génie civil pour la construction d'ouvrages importants [1]. Monuments et bâtiments, ouvrages, installations portuaires, ponts, terrains d'avions, asphaltage des routes.

Le concept d'argile a été défini seulement à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, alors que son utilisation date depuis beaucoup plus longtemps dans des différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec (Argos) ou du latin (argilo) qui veut dire blanc, les argiles sont des roches constituées d'une variété des minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dit : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, les silicates non phylliteux, les hydroxydes cristallisés ou amorphes et les carbonates [2].

Les argile cationiques sont les plus répandues dans la nature, leur structure résulte de l'alternance des feuillets formés par des polyèdres tétraédriques  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ , et octaédriques  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  ou  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  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) ou 2:1 (T : O : T).

### I-2 Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont en général en la forme des feuilles, d'où leur nom de phyllite, ils appartiennent comme les micas, au groupes des phyllo-silicates, de chaque cristal ou phyllite d'ont l'épaisseur se mesure en nanomètre. Les feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires. Les différents groupes des minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ , ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédriques  $\text{O}^{2-}$ , dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variables ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique [3].

### I-3 La couche octaédrique

La feuille octaédrique d'alumine  $AlO_2(OH)_4$  ou  $AlO_4(OH)_2$ , est composée des couches octaèdres, des ions d'aluminium se trouvent au centre des hydroxyles compacts, c'est derniers sont les sommets d'un octaèdre.

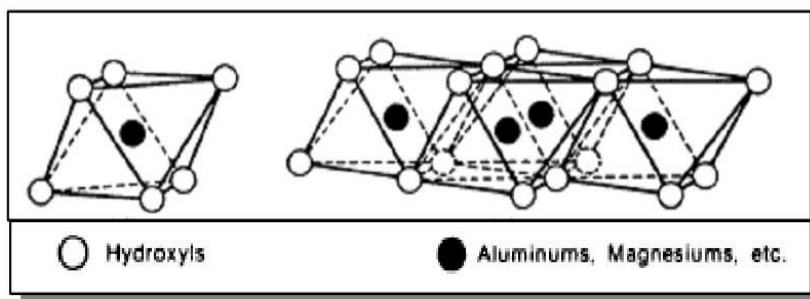


Figure I-1. Structure cristallographique des unités octaédriques.

La couche octaédrique est composée de deux feuillets ou hydroxyles compacts dans les quelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés.

### I-4 La couche tétraédrique

Dans les couches tétraédriques, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygène ou d'hydroxyles. Les groupes tétraèdre de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infinie pour une feuille de composition  $Si(OH)_4$ .

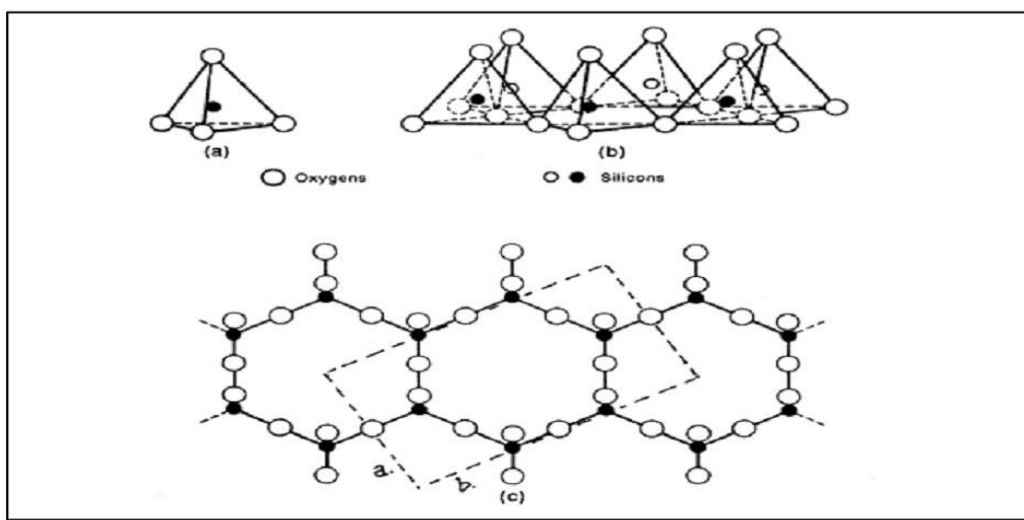


Figure I-2. Structure des tétraèdres.

Les différentes combinaisons entre les deux unités (la feuille octaédrique d'alumine et la feuille tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme des argileuses possèdent des caractéristiques différentes, et peut créer 26 minéraux argileux différents [4].

Les minéraux argileux sont formés par des différents rapports de couche silice/couche octaédrique, le groupe le plus important est celui ayant un rapport de 2 à 1. Elles peuvent être divisées en deux grands groupes :

**Argiles anioniques** : plus rares dans la nature, mais relativement simples et peut synthétiser.

**Argile cationiques** : les plus répandus dans la nature (le kaolin et les argiles gonflantes).

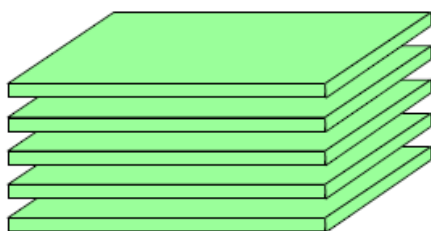
Les argiles cationiques sont classées en trois grandes familles selon les critères :

- ❖ Type de cation dans l'octaèdre;
- ❖ La charge de la couche;
- ❖ La combinaison des feuillets;
- ❖ Types des feuillets 2 :1 ou 1 :1;
- ❖ Charge globale du feuillet;
- ❖ Nature des cations interfoliés.

Pour la couche octaédrique la quantité des groupements substitués des ions d' $Al^{+3}$  par les ions bivalents (souvent le  $Mg^{+2}$ ), ou de  $Si^{+4}$  par des ions trivalents ( $Al^{+3}$ ) pour les couches tétraédriques. Si on a une juxtaposition d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, on obtient un minéral noté de type 1:1 ou (T.O). Quand l'équidistance caractéristique est d'environ 7.1 Å, le type correspondant au groupe de la Kaolinite.

Si on a une juxtaposition d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques on obtient un minéral de type 2:1 ou (T.O.T). L'équidistance caractéristique varie entre 9.4 et 15 Å selon le contenu de l'inter-feuillet, ce type correspond au groupe du talc, des sméctites, des vermiculites et celui des micas [5].

## Les argiles



Structure en feuillets

La structure des argiles est bidimensionnelle / lamellaire

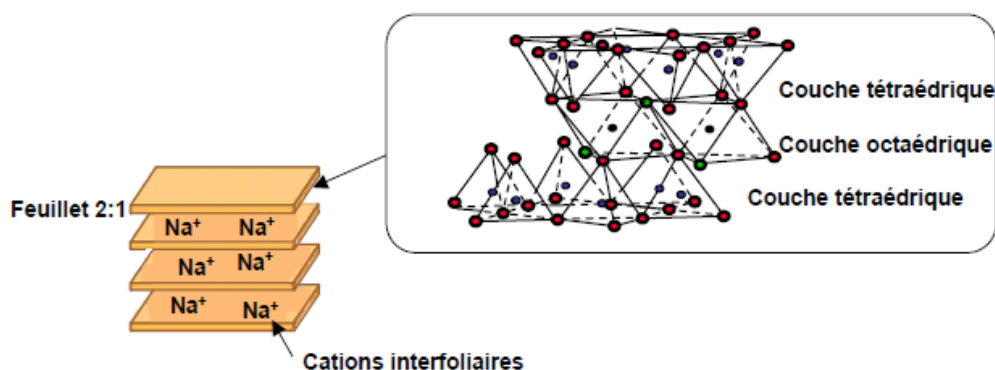


Figure I-3. Structure moléculaire des argiles.

Les minéraux de type 2:1:1 ou (T.O.T.O) à une couche d'octaèdre et deux couches tétraédriques, avec un inter-feuillet constitué par une couche d'octaèdre ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, ce type correspond au groupe de chlorite.

### I-5 Argiles anioniques-Les hydroxydes doubles lamellaires HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires HDL, également appelés argiles anioniques, sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite. La stœchiométrie de l'hydrotalcite  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par E. Manasse, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie), ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite [6].

Les formes naturelles de ces composés sont assez rares dans la nature, mais diverses méthodes simples dans leur principe, permettent la préparation d'un grand nombre de matériaux nouveaux.

### I-5-1 Structure de base

La structure des hydroxydes doubles lamellaires découle de la brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . La structure de la brucite correspond des feuillets plans d'octaèdre ( $\text{Mg}(\text{OH})_6$ ), dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogènes. Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes et chaque ion hydroxyle est partagé entre trois octaèdres.

Dans un hydroxyde double lamellaire, une partie des cations divalents est remplacée par des cations trivalents ce qui confère un feuillet avec excédent des positives, cet excédent est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans l'inter-feuillets, des molécules d'eau sont également présentes dans les inter-feuillets [6].

### I-5-2 Structure des hydroxydes doubles lamellaires

La nature et les proportions relatives des cations divalents et trivalents dans les feuillets, ainsi que la nature des anions intercalés dans les inter-feuillets sont modifiables ce qui conduit à une grande diversité d'hydroxydes doubles lamellaires ayant la formule générale donne la composition du feuillet et celle de l'inter-feuillet, est un cation divalent, est un cation trivalent, est un anion n-valent, x représente le taux de substitution, généralement par la suite on utilisera l'écriture simplifiée, où R correspond au rapport entre les cations ( $\text{M}^{+2}$  et  $\text{M}^{+3}$ .....).

La littérature rapporte aussi l'existence d'hydroxydes doubles lamellaires constitués de trois ou quatre cations différents ou impliquant un cation monovalent comme dans les composés de type  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6] + [1/n \text{A}^{n-} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^-$ .

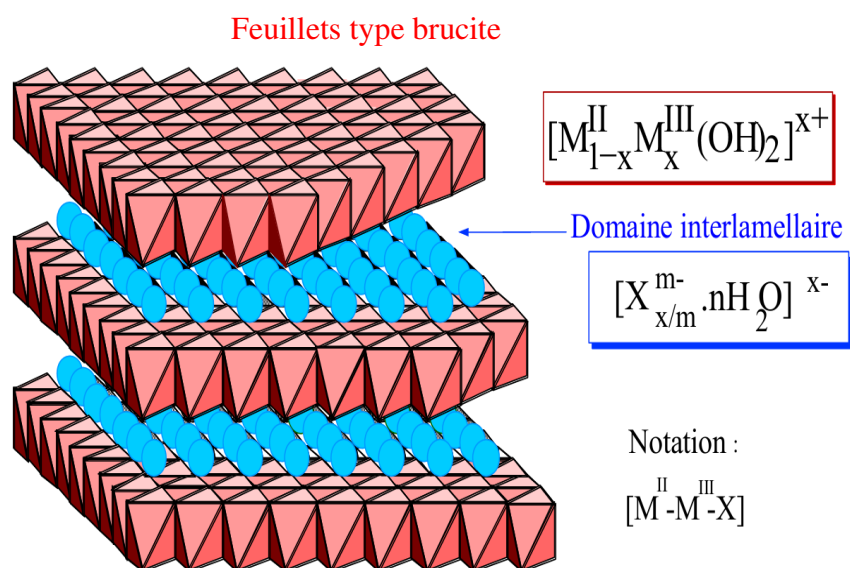


Figure I-4. Schéma de l'empilement des feuillets dans un hydroxyde double lamellaire HDL.

Il a été montré que les cations divalents et trivalents comme  $Al^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  dont le rayon ionique est proche de celui ( $Mg^{2+}$ ) peuvent facilement se substituer à celui-ci et occuper les emplacements octaédriques des feuillets plants, les compositions les plus probables correspondent à une valeur de  $x$  comprise entre 0,20 et 0,33. Egalement, des hydroxydes doubles lamellaires existés avec une valeur de  $x$  en dehors de ces limites, mais sans certitude concernant leur degré de pureté.

### **I-6 Méthodes de préparation des HDL**

La forme naturelle de ces composés assez rare dans la nature, mais plusieurs méthodes ont été utilisées avec succès pour synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires, à savoir la coprécipitation, l'échange ionique, la reconstruction, la synthèse par voie électrochimique, la synthèse sol-gel, le vieillissement en condition hydrothermal.

#### **I-6-1 Méthode de coprécipitation à PH constant**

La coprécipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée, elle permet d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété des cations et d'anions dans les feuillets et les inter-feuillets. Elle consiste à mettre en présence une base ( $OH^-$ ), des cations divalents et trivalents proviennent et des anions dans un ordre qui sera détaillé ci-dessous.

Les cations divalents trivalents proviennent des sels métalliques dans les quels les contre-ions sont généralement des ions chlorure ou nitrates car ceux-ci s'incorporent peu dans l'inter-feuillet, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate.

Les ions carbonates peuvent être ajoutés à la solution ou apportés involontairement car ils résultent de la neutralisation du  $CO_2$ , dissous par les solutions aqueuses basiques. En fait, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte si on veut synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires sont ions carbonates dans les inter-feuillets.

Afin d'assurer la précipitation simultanée des différents cations métalliques, il est nécessaire de travailler à un PH supérieur-ou au moins-égal au PH de précipitation de l'hydroxyde le plus solubles. Voir le tableau I.1, reporté les HDL de précipitation, et éventuellement de redissolution, des hydroxydes des cations les plus couramment rencontrés dans les hydroxydes doubles lamellaires [6].

Tableau I-1. PH de précipitation et de redissolution d'hydroxydes de cations divalents et trivalents les plus courants dans les hydroxydes doubles lamellaires.

| Cations          | PH pour $10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> | PH pour $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> | PH de ré-dissolution |
|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| Al <sup>3+</sup> | 3.9                                   | 8.0                                   | 9.0 - 12.0           |
| Cr <sup>3+</sup> | 5.0                                   | 9.5                                   | 12.5                 |
| Zn <sup>2+</sup> | 6.5                                   | 8.0                                   | 14                   |
| Ni <sup>2+</sup> | 7.0                                   | 8.5                                   | -                    |
| Fe <sup>2+</sup> | 7.5                                   | 9.0                                   | -                    |
| Fe <sup>3+</sup> | 2                                     | 2.7                                   | -                    |
| Ca <sup>2+</sup> | 12.5                                  | 13.5                                  | -                    |
| Mg <sup>2+</sup> | 9.5                                   | 10.5                                  | -                    |

La coprécipitation consiste en une condensation en solution d'unités octaédriques  $M(OH)_6$ , qui conduit des feuillets brucitiques de distribution uniforme avec une incorporation progressive d'anions solvatés. Après coprécipitation, un traitement thermique est souvent effectué afin d'augmenter le rendement de précipitation et/ou la cristallinité des particules [7]. Après la coprécipitation, un traitement de vieillissement est souvent effectué afin d'augmenter le rendement de précipitation et/ou la cristallinité des particules. Selon les conditions de la précipitation, on peut obtenir généralement un hydroxyde double lamellaire bien cristallisé ou une matière quasi amorphe. Quelques-uns de ces paramètres expérimentaux sont évidents, comme :

- Température dans le réacteur,
- PH du milieu de la réaction,
- Concentration de la solution des sels métalliques,
- Concentration de la solution alcaline,
- Taux du courant des réactifs,
- Murissement du précipité.

Il y a trois synthèses de coprécipitation sont les plus utilisées pour obtenir des hydroxydes doubles lamellaires, sont détaillées ci-dessous.

#### I-6-1-1 Coprécipitation à sursaturation élevée

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

L'excès de base initial induit l'existence d'un nombre élevé de germe de cristallisation, ce qui conduit la formation des hydroxydes doubles lamellaires mal cristallisés, il peut également favoriser dans certain cas, la formation d'autres composés (oxydes / hydroxydes métalliques).

Un traitement de vieillissement après la coprécipitation pour améliorer la cristallinité des hydroxydes doubles lamellaires mais il ne permet pas d'éliminer les autres composés présents.

### I-6-1-2 Coprécipitation à basse sursaturation

A la solution contenant l'anion à intercaler, on additionne en même temps et lentement, la solution contenant l'anion divalents et trivalents et la solution de base, à pH contrôlé.

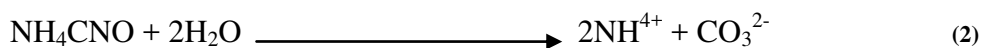
Dans ce cas l'anion à intercaler doit être en excès, ce qui peut conduire à sa présence quasi-exclusive dans les inter-feuillets de l'hydroxyde double lamellaire formé.

Il existe également une autre variante de la méthode de coprécipitation, utilisant l'urée comme « source basique » pour précipiter les ions métalliques en présence de l'anion approprié. L'urée est une base très faible ( $P_{K_b} = 13.8$ ), soluble dans l'eau, la décomposition de l'urée se fait en deux étapes :

La première équation conduit à la formation du cyanate d'ammonium ( $NH_4CNO$ );



La seconde correspond à l'hydroxyde de ce composé en carbonate d'ammonium.



### I-6-1-3 La coprécipitation par séparation de la nucléation et du vieillissement

Dans le procédé conventionnel de coprécipitation, divers phénomènes interviennent en même temps: nucléation, croissance, agglomération, rupture, maturation d'Ostwald.

La coprécipitation par séparation qui a fait l'objet de dépôt plusieurs brevets consiste à réaliser le mélange et la nucléation dans un temps très court puis à mettre les germes de nucléation dans des conditions telles que seule l'étape de vieillissement intervienne.

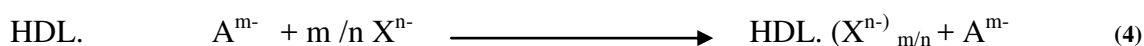
Cette méthode permet d'obtenir des cristallites de forme et de taille homogènes ; elle a été notamment utilisée pour produire des hydroxydes doubles lamellaires avec le cation divalent  $Cu^{+2}$ , difficiles à synthétiser par les autres méthodes.

### I-6-2 Méthode d'échange anionique

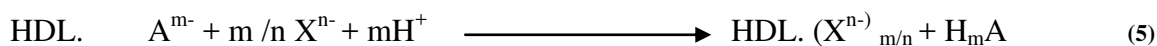
La méthode de l'échange anionique est la seule voie de synthèse possible lorsque l'hydroxyde double lamellaire ne peut pas être formé directement, c'est le cas par exemple lorsqu'il y a une réaction entre les cations métalliques et l'anion à intercaler.

Cette méthode consiste à former dans une première étape un hydroxyde double lamellaire avec les cations métalliques du composé final et un anion présentant une faible affinité pour l'intercalation ( $A^{m-}$ ).

La seconde étape correspond à l'échange anionique entre  $A^{m-}$  et  $X^{n-}$  l'anion intercalé dans le composé final :



Lorsque l'anion présente des propriétés acido-basiques, une réaction de neutralisation peut accompagner l'échange anionique :



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

- L'affinité pour l'anion entrant;
- Le milieu d'échange;
- Le pH;
- La composition chimique des feuillets;
- La température.

### I-6-3 Méthode hydrothermale

Quand les anions à intercaler ont une très faible affinité vis-à-vis de l'hydroxyde double lamellaire (c'est le cas en particulier de certains anions organiques), les méthodes basées sur les échanges anioniques et la coprécipitation à partir de chlorures ou de nitrates métalliques ne sont plus applicables.

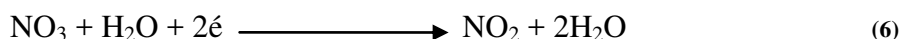
La synthèse par la méthode hydrothermale, est dans ce cas une des méthodes de synthèse convenable. Elle consiste à faire interagir des oxydes ou hydroxyde insoluble (hydroxyde de calcium et d'aluminium par exemple) comme source de cation avec un sel apportant l'anion à intercaler [8].

#### I-6-4 Méthode par reconstruction à partir d'oxyde

Cette méthode consiste à partir d'un hydroxyde double lamellaire et à effectuer sa calcination pour obtenir les oxydes mixtes correspondants, ces oxydes sont ensuite mis au contact d'une solution contenant un nouveau anion en absence d'ions carbonate, ce contact conduit à la formation d'un hydroxyde double lamellaire, avec le nouveau anion intercalé dans les inter-feuillets [9].

#### I-6-5 Synthèse par voie électrochimique

La synthèse par voie électrochimique a été utilisée pour la première fois par Kamath et Coll, pour former des hydroxydes doubles lamellaires sous forme des films minces ou des suspensions.



La précipitation est liée ici à une augmentation du pH local au niveau de l'électrode suite à la réduction électrochimique des ions nitrate.

#### I-7 Application des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires sont caractérisés par une structure bidimensionnelle formée par un empilement de feuillets, dans laquelle la cohésion des atomes est assurée par des liaisons relativement fortes de type iono-covalentes alors que les interactions entre les plans des feuillets sont plus faibles, de type Van-der Waals ou liaisons hydrogènes.

Les anions inter-lamellaires peuvent être facilement échangeables, conférant alors aux matrices HDL des propriétés d'échangeurs anioniques intéressantes pour de nombreuses applications.

Il est possible de faire varier les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. En effet, les multiples combinaisons, les métaux constitutifs des feuillets et les espèces inter-lamellaires, permettent une large versatilité de composition et d'envisager de nombreuses applications dans des différents domaines comme suit [10].

##### I-7-1 Application en catalyse

Les phases de type hydrotalcite peuvent conduire par traitement thermique et réduction à des oxydes mixtes homogènes, avec une taille cristalline petite (de l'ordre de quelques micromètres) [11].

La surface spécifique obtenue est élevée, ceci est tout en catalyse ou les réactions d'interface, initiatrices, sont prépondérantes. Lorsqu'il présente un ordre, le support HDL permet une bonne dispersion des phases oxydes, limitant les phénomènes de ségrégation, ce qui est un à tout supplémentaire pour les réactions de catalyses, est ces oxydes servent de catalyseur pour la synthèse d'alcool [12].

Les HDL sont également précurseurs des catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène et d'oxyde de propylène et pour l'oligomérisation de cétone et d'aldéhyde.

Les hydroxydes doubles lamellaires représentent une source peu coûteuse, souple et potentiellement recyclable, des supports de catalyseurs, des précurseurs ou des catalyseurs.

### **I-7-2 Application dans le domaine médical**

Dans le domaine médical, les matériaux HDL, sont utilisés pour leurs propriétés basiques et leur effet tampon dans sécrétion d'hyperacidité gastrique, ils sont commercialisés comme médicament anti-pepsinique, et ainsi agir contre les ulcères, certains HDL ont récemment été utilisé avec succès comme vecteur des 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.

Des hydrotalcites de type  $[Mg-AL-CO_3]$  sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique. Des phases à base de Mg, AL et Fe sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement des maladies associées à des déficiences en fer.

Les biocapteurs enzymatiques ampérométriques utilisant des matrices à base d'hydroxydes doubles lamellaires pourraient répondre à ces exigences [13].

### **I-7-3 Applications environnementales**

Les phases HDL, sont aussi très étudiées comme matériaux-piégeurs du fait de leur grande capacité d'échange. La neutralisation de molécule organique, inorganique voire même radioactive, est envisageable par adsorption ou bien incorporation.

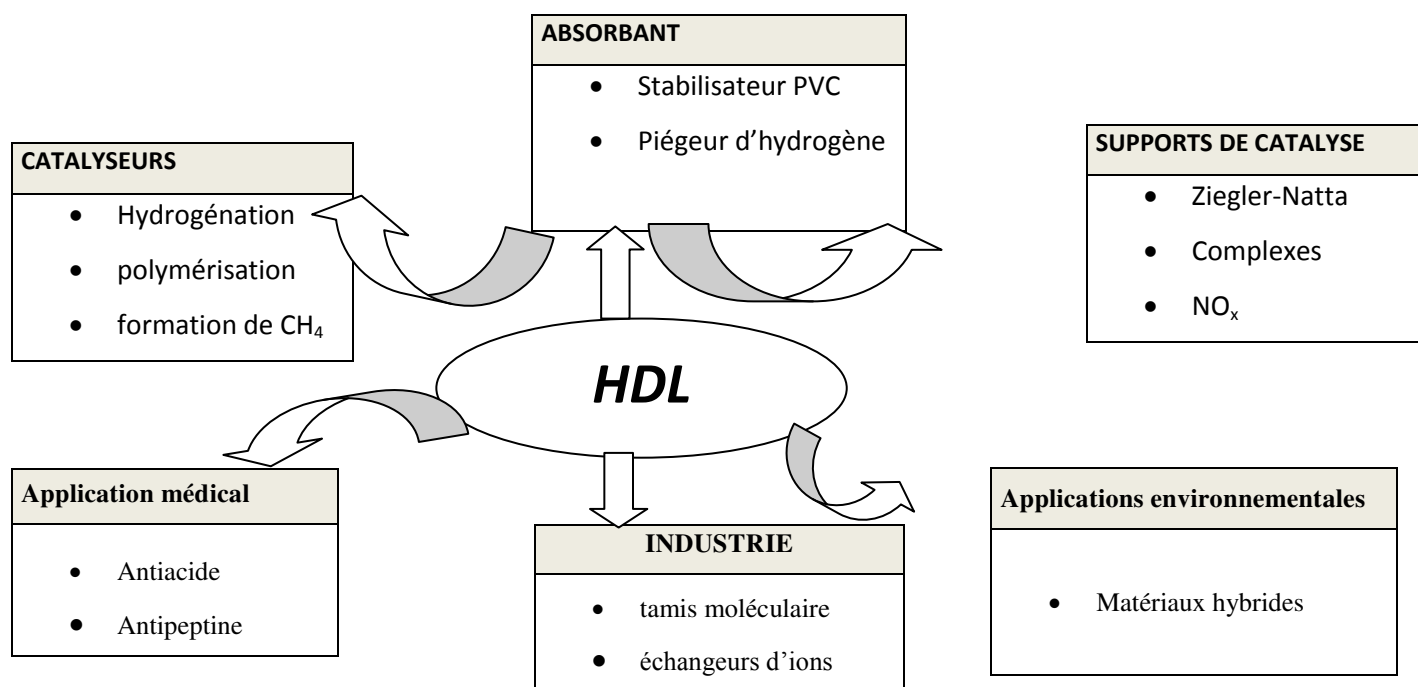


Figure I-5. Différents domaines d'application des HDL.

#### I-7-4 Applications diverses

Les matériaux de type hydrotalcite possèdent aussi des propriétés physiques très intéressantes qui sont également exploitées dans des domaines variés. On peut citer par exemple leur utilisation comme charge dans le PVC pour augmenter la résistance de ce matériau à la température. Les HDL font aussi partie de la composition de résine de modelage ou en sus de la stabilisation thermique, ils empêchent la décoloration par immobilisation des agents colorants. Finalement, un aspect des HDL qui n'est pas souvent discuté, est leur fort pouvoir d'absorption des rayonnements. On trouve dans la littérature une application très originale liée à cette propriété : des phases HDL intercalant, des silicates ou des phosphates, sont utilisées comme charge dans un polymère dont on augmente ainsi l'absorption IR entre (5-30) micromètres. De tels films polymères sont utilisés comme protection dans les serres.

Plus récemment, l'utilisation de composé de type hydrotalcite en tant que phase lamellaire à piler, par analogie avec les argiles cationiques à pilets, ouvre la voie à des nouvelles applications industrielles de ces matériaux [14].

En effet, il est possible de créer un pontage entre des espèces anioniques intercalées de géométrie appropriée et le feuillet par chauffage.

L'insertion de ces anions de grande taille entraîne une augmentation de la distance inter-feuillet et la formation de pilier entre les couches octaédriques, pouvant ainsi accroître la surface et donc l'activité catalytique de ces matériaux et surtout en leur conférant des propriétés texturales susceptibles de conduire à des effets intéressants au niveau de la sélectivité dans certaines réactions [15].

## Chapitre II:

### Etude spécifique des colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur. Appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

Depuis la découverte de « mauvéine » par Perkin en 1859 et la fuchsine par Verguin en 1858, l'industrie des colorants synthétiques était née, et de très nombreux colorants ont été élaborés; on dénombre aujourd'hui plus de 10.000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs.

Chaque colorant commercialement disponible est selon son nom de l'index de couleur (C.I). C'est caractéristiques essentielles telles que la formule chimique, la couleur et la nuance, la résistance à la lumière, et au solvant, à la chaleur et à des différents agents chimiques (Y) sont décrites ainsi que ces principaux domaines d'utilisation [16].

## II-1 Spectre d'absorption et coloration

La lumière visible se divise en 7 bandes colorées qui correspondent aux couleurs de l'arc en ciel, du violet au rouge. La lumière visible se mesure par une fraction de longueur d'onde, allant de 380 nm, du rouge profond au violet. Dans cet intervalle, se succèdent 7 phases colorées, les couleurs de l'arc en ciel, allant du ton plus froid au ton plus chaud [17]. Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un prisme, les 7 phases colorées du spectre sont visible. Notre système visuel ne répond pas de façon identique à tous les longueurs d'ondes. Insensible en deca de 380 nm (les ultraviolets) et au delà de 760 nm (infrarouge).

Tableau II-1. Principaux groupes chromophores et auxochromes.

| groupes chromophores      | Groupes auxochromes                 |
|---------------------------|-------------------------------------|
| Azo (-N=N-)               | Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )  |
| Nitroso (-N=O)            | Amine secondaire (-NHR)             |
| Carbonyle (>C=O)          | Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> ) |
| Vinyl (-CH=CH-)           | Hydroxy (-OH)                       |
| Nitro (-NO <sub>2</sub> ) | Alkoxy (-OR)                        |
| Thiocarbonyle (>C=S)      | Donneurs d'électrons (-Cl)          |

Les matières colorantes se caractérisant par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 150 nm). La transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore.

La molécule colorante étant le chromogène, l'arrangement de l'ensemble des atomes donne naissance à la couleur observée. Plus, le groupe chromophore donne plus facilement un électron, la couleur sera intense. Les groupes chromophores sont classés dans le tableau II-1.

### **II-1-1 Groupes chromophores**

Les groupements chromophores permettent une importante absorption de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultra-violet. Ils disposent d'orbitales vides ou incomplètes à des niveaux d'énergies peu éloignés de ceux d'orbitales remplies de sorte qu'ils absorbent la lumière visible d'énergie correspondante aux transitions possibles entre ces niveaux [17].

### **II-1-3 Groupes auxochromes**

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, à la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés à ces chromophores. Ce sont des groupes salifiables qui développent et intensifient la couleur du composé envisagé ; ils renforcent les effets de groupements chromophores dans le sens de la coloration, on parle d'un approfondissement de la nuance « effets bathochromes » et dans sens inverse, on parle d'un éclaircissement de la nuance « effets hypsochromes » ce sont en général des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec un système conjugué [18].

## **II-2 Classification des colorants**

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

### **II-2-1 Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

#### **a) Les colorants azoïques**

Les colorants « azoïques » sont caractérisés par le groupe fonctionnel «  $N=N$  », qui a été découvert par Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, diazoïques et poly azoïques [19].

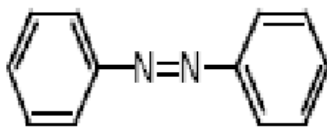


Figure II-1. Structure moléculaire d'un colorant azoïque.

Les colorants azoïques sont synthétisés par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec des phénols, ces réactions offrent un grand nombre de possibilité de liaison entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus de 1000 produits et représente de 50 % de la production mondiale des colorants.

### b) Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, ces colorants trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est à celle des colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [19].

Les colorants anthraquinoniques présentent la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce type de colorant est l'anthraquinone qui présente le chromophore carbonyle ( $C=O$ ) sur un noyau quinonique qui est le chromogène.

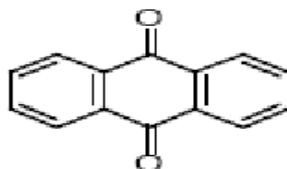


Figure II-2. Structure moléculaire d'un colorant anthraquinoniques.

### c) Les colorants de triphénylméthane

Le colorant triphénylméthane et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques [20]. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et le colorants anthraquinoniques, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances.

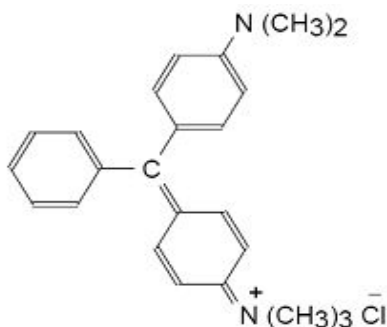


Figure II-3. Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane (basic green).

La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée [21].

#### d) Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [22].

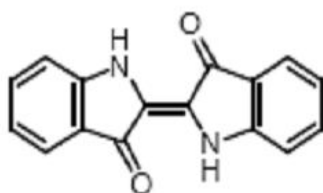


Figure II-4. Structure chimique du colorant l'indigo.

#### e) Les colorants xanthène

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence.

Ils sont peu utilisés, mais leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien prouvée [23].

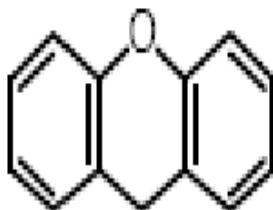


Figure II-5. Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

**f) Les colorants phtalocyanines**

Les colorants phtalocyanines sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt... etc.) parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé, parce que le plus stable, les phtalocyanine de cuivre [24]. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments.

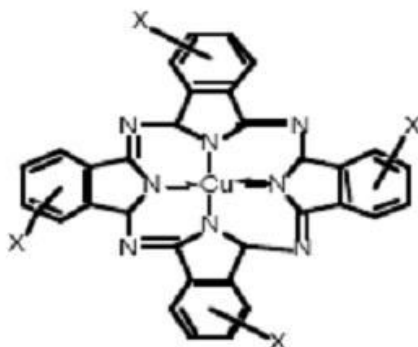


Figure II-6. Structure chimique de la phtalocyanines de cuivre.

**g) Les colorants nitrés et nitrosés**

Forment une classe des colorants très limitée en nombre relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modérés lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [25].

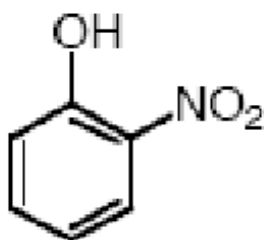


Figure II-7. Structure moléculaire d'un colorant nitré.

**k) Les caroténoïdes**

Ils consternent les teintures jaunes et rouges et sont constitués de poly terpènes. Parmi eux le B- carotène ( $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ ) forme avec ses isomères la provitamine A et se trouve dans les carottes, l'huile de palme, les grains de citrouille, la luzerne, les orties et les brucolis [26]. Cette provitamine est obtenue à partir de ces plantes sèches par l'éther ou le trichloréthylène.

**m) Les colorants au soufre**

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires de structure incertaine le plus important est le noir 1 qui obtenue par chauffage du 2.4-dinitrophénol avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. Une forme réduite soluble du sulfure de sodium peut alors imprégner la fibre. La forme insoluble est ensuite régénérée par un courant d'air.

**II-2-2 Classification tinctoriale**

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome, qui détermine le type de la liaison colorant-substrat.

**a) Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont les colorants les plus anciennement connus, leur emploi se base sur une technique particulière de teinture. Dans un premier temps, la matière colorante est ramenée à l'état de produit incolore (leuco-dérivé), par réduction. Cette opération se réalise en milieu alcalin dans une cuve, ce qui explique la désignation de ces colorants. Le dérivé incolore caractérisé par sa solubilité en réducteur, présente une grande affinité pour les fibres textiles. Lorsque celles-ci sont imprégnées, elles sont abandonnées à l'air, et l'euco-dérivé se réoxyde lentement. Le colorant est donc régénéré, mais entre temps il est emprisonné au sein de la fibre et il devient insoluble [27]. Les teintures obtenues sont très solides. L'indigo est un colorant de cuve le plus connu depuis longtemps, et dont la structure est la suivante :

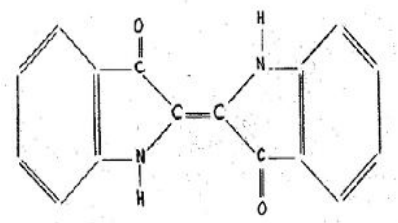


Figure II-8. Structure moléculaire de Colorant Indigo.

**b) Les colorants acides ou anioniques**

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

amino des fibres textiles. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants azoïques et anthraquinoniques.

Colorants basiques ou cationiques : sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes, ils appartiennent à des classes différentes tels que les azoïques [28].

### c) Colorants à complexe métalliques

Les colorants à complexe métalliques appartenant à la classe des colorants azoïques et anthraquinoniques, l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant, qui est par lui-même un complexe. Par rapport aux colorants pour mordants, un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide avec lequel est traitée, avant la teinture, la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [29].

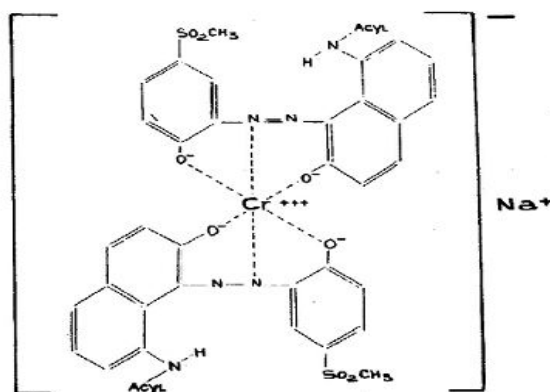


Figure II-9. Structure moléculaire d'un colorant gris irgalane BL.

### d) Les colorants réactifs

C'est la plus récente classe des colorants. Elle résulte de la découverte des produits intermédiaires obtenus au cours de la synthèse de certains colorants, susceptibles de former des combinaisons stables avec la cellulose et pouvant être utilisés comme matières colorantes. C'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer (colorants réactifs) [30].

**e) Colorants basiques ou cationiques**

Sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [31]. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques ils permettent des nuances très vives et résistantes. Ils appartiennent à des classes différentes telles que les azoïques.

**f) Colorants développés ou azoïques insoluble**

Sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [32].

**II-3 Elimination des colorants**

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élimination des polluants comme les dégradations biochimique, il ya des méthodes traditionnelles (biologiques et chimiques), mais n'ont pas très réussies à cause de la non biodégradabilité naturelle de la majorité des colorants, et il existe des techniques d'adsorption qui sont très utilisées avec succès dans ce cas.

**II-3-1 Traitement physico-chimique**

Comprenant les différentes opérations, neutralisation, coagulation, floculation (aux sels métalliques) et décantation caractérisée par l'ajoute du lait de chaux et de sulfate de fer. La couleur est éliminée à raison de 50 à 90 %.

**II-3-2 Traitement par adsorption**

Dans ce traitement, les colorants sont éliminés sur un solide qui développe une surface spécifique importante. A cause de leur faible biodégradabilité, les colorants sont généralement éliminés des solutions aqueuses par processus d'adsorption qui utilise le charbon actif.

Le coût de ce processus a conduit de nombreuses études pour trouver d'autres méthodes d'élimination des colorants par des matériaux naturels et moins cher, comme par exemple : la bentonite, la boue, la perlite [32].

## II-4 L'adsorption des colorants

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques, qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension [33]. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. La nature de la surface absorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si correspondent aux sites adsorbants à la surface du corps solide et a les espèces absorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat). Ces sites vont être occupés par les espèces absorbantes.

### II-4-1 Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [34].

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants :

- les charbons actifs,
- les zéolites,
- les gels de silice,
- les alumines activées.

Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires).

### **II-4-2 Différentes types d'adsorption**

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie chimique qui exploite de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature.

#### **II-4-2-1 Adsorption physique**

L'adsorption physique ou physicoadsorption dans laquelle les forces mises en jeu pour attirer les molécules pour fixées sur la surface de l'adsorbant (solides) sont les forces de la physicoadsorption qui sont de trois types:

- Forces de Van Der Waals : c'est les forces de dispersion sont toujours présentes.
- Les forces polaires qui représentent le champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyles ou amine.

L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaires, non polaire) de la masse molaire, de la forme de la molécule [35]. Cette adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 30 kJ/mole, une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage ou baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.

#### **II-4-2-2 Adsorption chimiques**

L'adsorption chimique ou la chimisorption elle résulte l'interaction chimique entre les molécules adsorbées et la surface d'adsorbant par des liaisons chimiques, les molécules chimisorbées ne peuvent pas dans ce cas bouger librement à la surface. Elle génère de forte énergie d'adsorption qui favorisée par des températures très élevées, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol. Ces interactions sont spécifiques et sont difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente, et la désorption difficile.

### II-3-3 Adsorption sur le charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Sont des composés de microcristallines élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire.

Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores ( $< 2$  nm) aux méso pores (2 à 50 nm) et aux macro-pores ( $> 50$  nm). Les charbons actifs

utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm.

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants.

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [35].

### II-3-4 Adsorption par les argiles

Les argiles sont des matériaux parmi d'autres qui sont appliquées dans l'adsorption des colorants. On trouve deux types d'argiles :

Les argiles brutes de type montmorillonites qui présente une certaine efficacité pour l'élimination de certain colorant par rapport à celle du charbon actif.

Les argiles anioniques qui sont des hydrotalcites de type hydroxydes doubles lamellaires, elles peuvent être facilement synthétisées et utilisées dans le traitement des eaux usées polluées par des colorants organiques.

### II-5 Isotherme d'équilibre d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluides.

L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non, et de nombreux modèles ont été développés afin de les présenter.

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse [36].

La relation entre la masse d'adsorbat fixées ( $Q_e$ ) 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 isotherme.

Soit :

$$Q_e = \frac{X}{m}$$

$X$  : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ;

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

$Q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g).

La concentration d'adsorbat retenue par l'adsorbant donné par la différence entre la concentration initiale et finale du soluté ( $C_0$ ,  $C_e$ ).

La quantité adsorbée  $Q_e$  à l'équilibre est déterminée par la relation suivante :

$$\frac{V}{m} Q_e = (C_0 - C_e)$$

$C_i$  : concentration initiale du soluté (mg/g),

$C_e$ : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l),

$V$  : volume de la solution (L),

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

## **II-5-1 Classification des isothermes d'adsorption**

### **II-5-1-1 Les isothermes de type C**

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution  $K_d$  ( $L.Kg^{-1}$ ).

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour déplacer le solvant.

### **II-5-1-2 Les isothermes de type L**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant.

### **II-5-1-3 Les isothermes de type H**

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très haute. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

### **II-5-1-4 Les isothermes de type S**

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative.

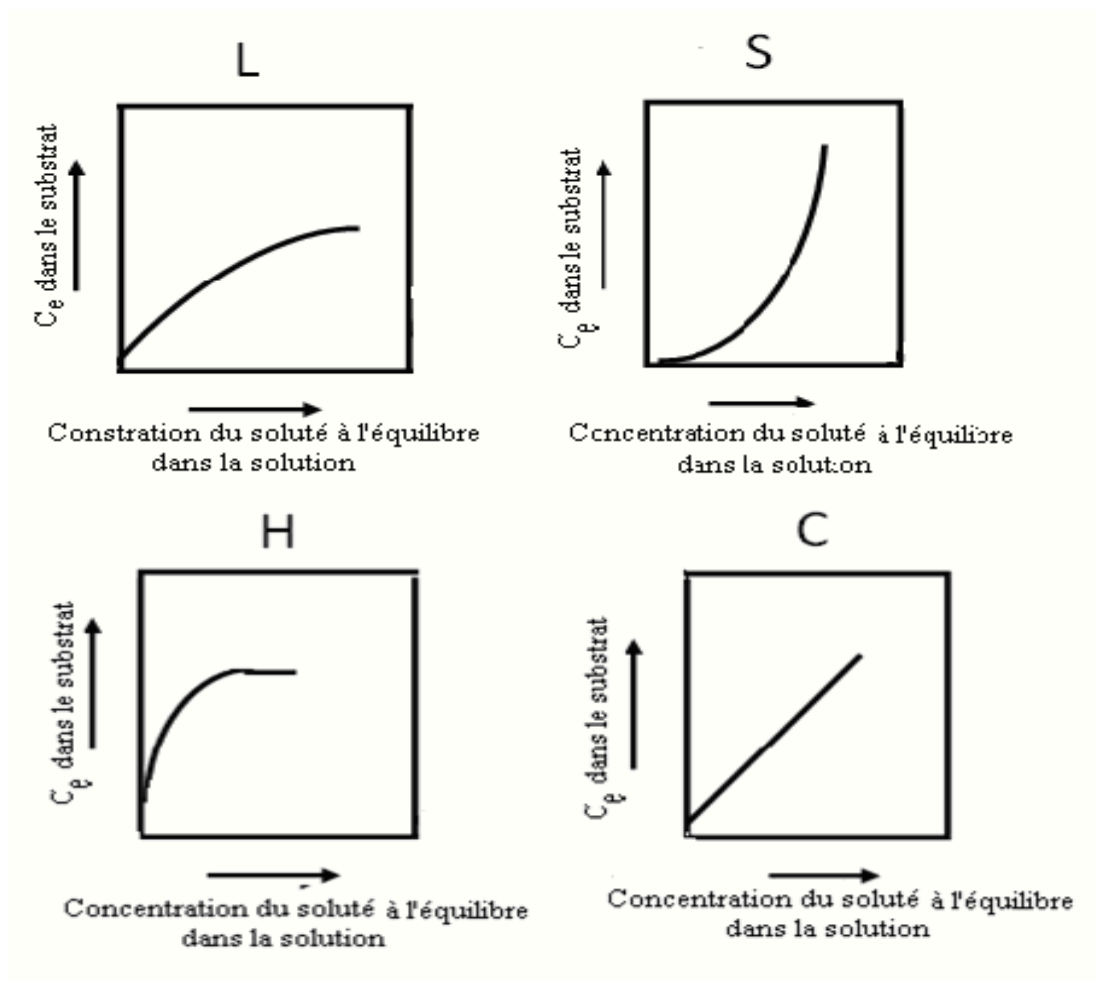


Figure II-10. Classification des isothermes d'adsorption.

## II-6 Modélisation des isothermes concaves

### II-6-1 Modèle simple de Freundlich

C'est un 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 :

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n}$$

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/g).

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

$K_f$  et  $n$  : constante 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.

Ou  $K$  ( $L.Kg^{-1}$ ) et  $n$  (sans dimension).

$K$  : est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale et  $n$  est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation précédent en  $\log Q_e$  fonction de  $\log C_e$  permettent de déterminer  $K$  et  $n$ .

$$\log Q_e = \log \frac{K}{n} + \log C$$

Le tracé du courbe  $\log Q_e = f(\log C_e)$  permet de déterminer les valeurs des constantes  $K$  et  $n$  de Freundlich.

### II-6-2 Modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive

C'est un 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 :

$$Q_e = K_i C_i \left\{ \sum_{j=1}^m a_{i,j} C_j \right\}^{n_i-1}$$

$a_{i,j}$  est le coefficient de compétition de l'espèce  $i$  en présence de l'espèce  $j$ .

$m_i$  et  $n_i$  sont les coefficients de l'isotherme de Freundlich de l'espèce  $i$ .

Cette formule a été appliquée avec succès à l'adsorption des cations, à l'adsorption les anions dans les sols, ainsi que pour l'adsorption des composés organiques sur charbon actif.

### II-6-3 Le 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.

A l'équilibre, on retrouve une équation (Langmuir, 1915) telle :

$$Q_e = Q_m \left( \frac{bC_e}{1+bC_e} \right)$$

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

$Q_e$  : est la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ; et «  $C_e$  » est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l ou mmol/l).

Les paramètres  $Q_m$  (mg/g ou mol/g) et  $b$  (L.mg<sup>-1</sup> ou L.mmol<sup>-1</sup>). Représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la représentation graphique de l'équation précédente, en  $(1/Q_e) = f(1/C_e)$  ou en  $(C_e/Q_e) = f(C_e)$  permettant de déterminer  $Q_m$  et  $b$ .

#### II-6-4 Modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive

Bien que l'isotherme de Langmuir soit employée couramment, sa linéarisation ne donne pas toujours de bons résultats et plusieurs explications ont été suggérées :

La première parle de l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption. Dans ce cas il est possible de généraliser l'isotherme de Langmuir pour  $p$  couples ( $b_i, Q_{m,i}$ ) chacun d'eux correspond à un site d'adsorption d'après l'équation suivante :

$$Q = \sum_{j=1}^p Q_{m,i} \cdot \frac{b_i C}{1 + b_i C}$$

Mais plusieurs auteurs ont démontré qu'un ajustement parfait de ce modèle, ne peut démontrer a priori l'existence de plusieurs types de sites.

La deuxième explication des mauvais résultats obtenus de la linéarisation de la fonction  $Q/C$  en fonction de  $Q$  est la diminution de l'énergie d'adsorption à mesure que la fraction des sites occupés augmente. Dans ce cas l'indépendance entre deux sites n'est plus valide.

La troisième explication est la compétitivité entre deux espèces, la modification de l'isotherme de Langmuir donne l'équation suivant :

$$Q_1 = Q_{m,i} \frac{b_i C_i}{1 + b_i C_i + b_j C_j}$$

Cette équation a été généralisée par Murali et Aylmore (1983) pour une compétition entre  $q$  espèces.

$$Q_i = Q_{m,i} \left( \frac{b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^q b_j C_j} \right)$$

Selon cette formule, la capacité de saturation  $Q_m$  est indépendante de la compétitive (les différentes espèces sont adsorbées par les mêmes sites d'adsorption) et d'affinité bi est dépendante de compétitive des espèces.

## II-7 Modèle cinétique

L'étude des mécanismes d'adsorption des solutés comme la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire, utilise des modèles cinétiques qui sont souvent employés dans l'analyse des résultats expérimentaux.

### II-7-1 Modèle cinétique du premier ordre

C'est un modèle peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la formule suivant :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{K_1}{Q_m} + (1/t) \frac{1}{Q_m}$$

$K_1$  : constante de vitesse du premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

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

$Q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$Q_t$  : quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse de sorbant à l'instant  $t$ .

### II-7-2 Modèle cinétique du deuxième ordre

Ce modèle est exprimé par une équation de la formule suivant :

$$\frac{dQ}{dt_e} = (K_2 \cdot Q_e) + Q_t$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e \cdot t}$$

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

$K_2$  : la constante de vitesse apparente du second ordre ( $\text{g} / (\text{mg} \cdot \text{mn})$ ).

$t$  : le temps de contact.

**II-8 Diffusion intra particulaire de modèles de soluté dans le solide**

La cinétique de diffusion intra particulaire est exprimée par la relation de Weber et Morris, elle est de la forme suivante

$$Q_e = K_{diff} \cdot t^{1/2} + C$$

Ou :  $q_t$  : représente la quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps.

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

$t$  : temps de contact (min).

Tracé la courbe  $q_t = f(t^{0.5})$  présente généralement deux parties dont une partie qui est linéaire. Cette dernière traduit de la diffusion intra particulaire.

### Chapitre III:

## Elimination de colorant par les HDL

### III-1 Synthèse des hydrotalcites

Pour la synthèse des phases HDL intercalées par les anions carbonates, on suit des protocoles expérimentaux basés sur la méthode de coprécipitation, qui permet un meilleur contrôle de la composition du milieu réactionnel et donne des produits bien cristallisés, donc plus facile à caractériser par la diffraction des rayons X.

Nous présentons dans ce chapitre les produits chimiques et matériels utilisés, ainsi que les différents modes opératoires de synthèse des argiles anioniques HDL, dans les phases  $[\text{Ni}_2\text{Fe}-\text{CO}_3; \text{CH}]$ ,  $[\text{Ni}_2\text{Fe}-\text{CO}_3; \text{CR}]$ ,  $[\text{Ni}_3\text{Fe}-\text{CO}_3; \text{CH}]$ , puis leurs caractérisations par les différentes méthodes, comme la diffraction des rayons X (DRX) et l'infrarouge (IR). Ensuite l'identification est complétée par une étude rhéologique en déterminant le comportement des trois phases d'HDL préparées et voir l'évolution du comportement rhéologique en fonction de la concentration, pour comprendre les mécanismes microscopiques des phases synthétisés.

Les produits chimiques utilisés sont le Nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Prolabo, 98.5 %), et le Chlorure de fer  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Prolabo, 99 %), ainsi que l'hydroxyde de sodium NaOH (Fischer Scientifique, 97 %), Carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Prolabo, 99 %).

#### III-1-1 Préparation des solutions

Dans des fioles de (200 ml) on prépare les solutions de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  avec des concentrations de 1 mol/L. Pour les trois phases d'HDL à base de  $[\text{Fe-Ni}-\text{CO}_3]$ , les mêmes modes opératoires sont utilisés pour préparer les solutions.

#### II-1-2 Modes opératoires

##### 1) En utilisant les coprecipitants $\text{Na}_2\text{CO}_3$ et NaOH.

Le mélange des solutions des sels ou des nitrates des métaux (40 ml de solution  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (1 M), et 20 ml de solution  $\text{FeCl}_3$  (1M)) pour un rapport  $[\text{Ni}/\text{Fe} = 2]$ , Les solutions de 20 ml NaOH (1M), et de 40 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1M), contenues séparément dans des burettes, sont introduites goutte à goutte dans un bécher contenant 200 ml d'eau distillé. Sous une forte agitation et à la température ambiante, on fixe le PH du milieu réactionnel à la valeur du PH à 11 tout en ajoutant du NaOH, cette opération dure 40 min environ.

L'HDL qu'on va synthétiser est à base du Fer et du nickel  $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$ , on variant le rapport R qui présente le taux du métal trivalent  $\text{M}^{\text{III}} = 1/2 \text{ M}^{\text{II}}$ , ou  $\text{M}^{\text{III}} = 1/3 \text{ M}^{\text{II}}$ . Ce qui veut dire  $[\text{Ni}/\text{Fe}] = \text{R} = 2$ , et  $[\text{Ni}/\text{Fe}] = \text{R} = 3$ , puis on ajoute lentement le carbonate de sodium pour l'apport des carbonates, et l'hydroxyde de sodium pour atteindre le milieu basique à PH convenable.

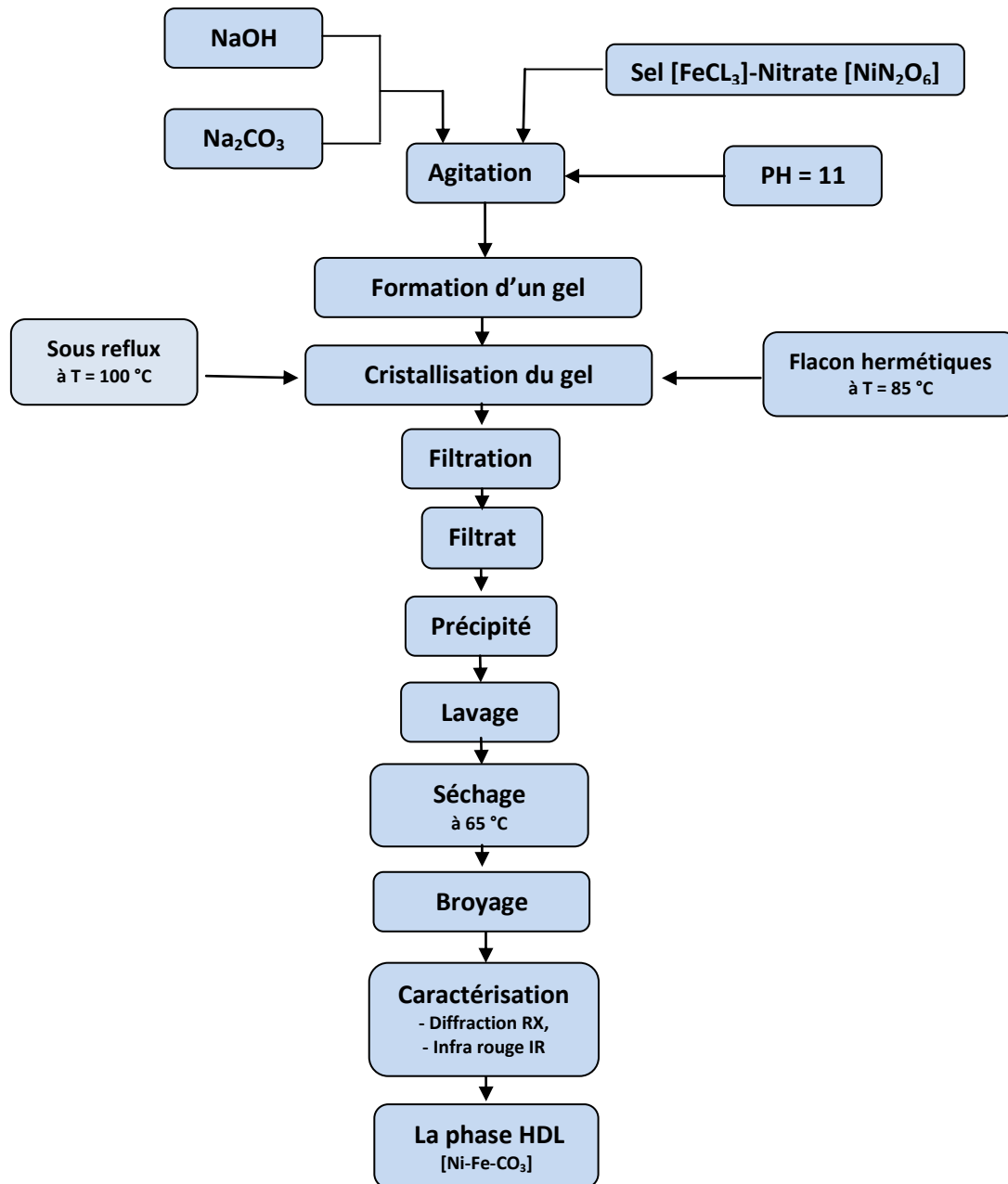


Figure III-1. Organigramme représentant les différentes étapes nécessaires à la synthèse des phases HDL  $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$ .

La réaction s'effectue sous agitation magnétique pour homogénéiser le milieu pendant 40 minutes. Afin d'obtenir une bonne cristallinité des produits, le murissement des précipités a été faite suivant deux procédés différents, en mettant la solution avec le précipité dans des flacons hermétiques sous chauffage, ou dans un ballon de 500 ml qui est mis dans un bain d'huile sous reflux.

Nous avons préparé  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}]$  selon les conditions expérimentales.

Le rapport :

$[\text{Ni}/\text{Fe}] = R = 2$ . Le précipité est dénommé  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}$ .

$[\text{Ni}/\text{Fe}] = R = 3$ . Le précipité est dénommé  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3; \text{CH}$ .

Le murissement du précipité est effectué de deux manières en portant la solution avec le précipité:

1) Dans des flacons hermétiques ou dans un autoclave hermétique puis mis dans l'étuve en chauffage à une température de 85 °C pendant 24 heures.



Figure III-2. Photo d'un autoclave hermétique.

Le produit final séparé par centrifugation et mis en suspension dans l'eau décarbonatée, cette étape est répétée plusieurs fois, après le solide est finalement séché à température ambiante, ou à 65 °C dans l'étuve.

2) Dans un ballon de 500 ml qui est mis dans un bain d'huile sous reflux à  $T = 100$  °C pendant 08 heures et sous agitation. Le précipité est dénommé  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CR}$ . Le montage sous reflux est présenté schématiquement dans la Figure III-3 ci-dessous.

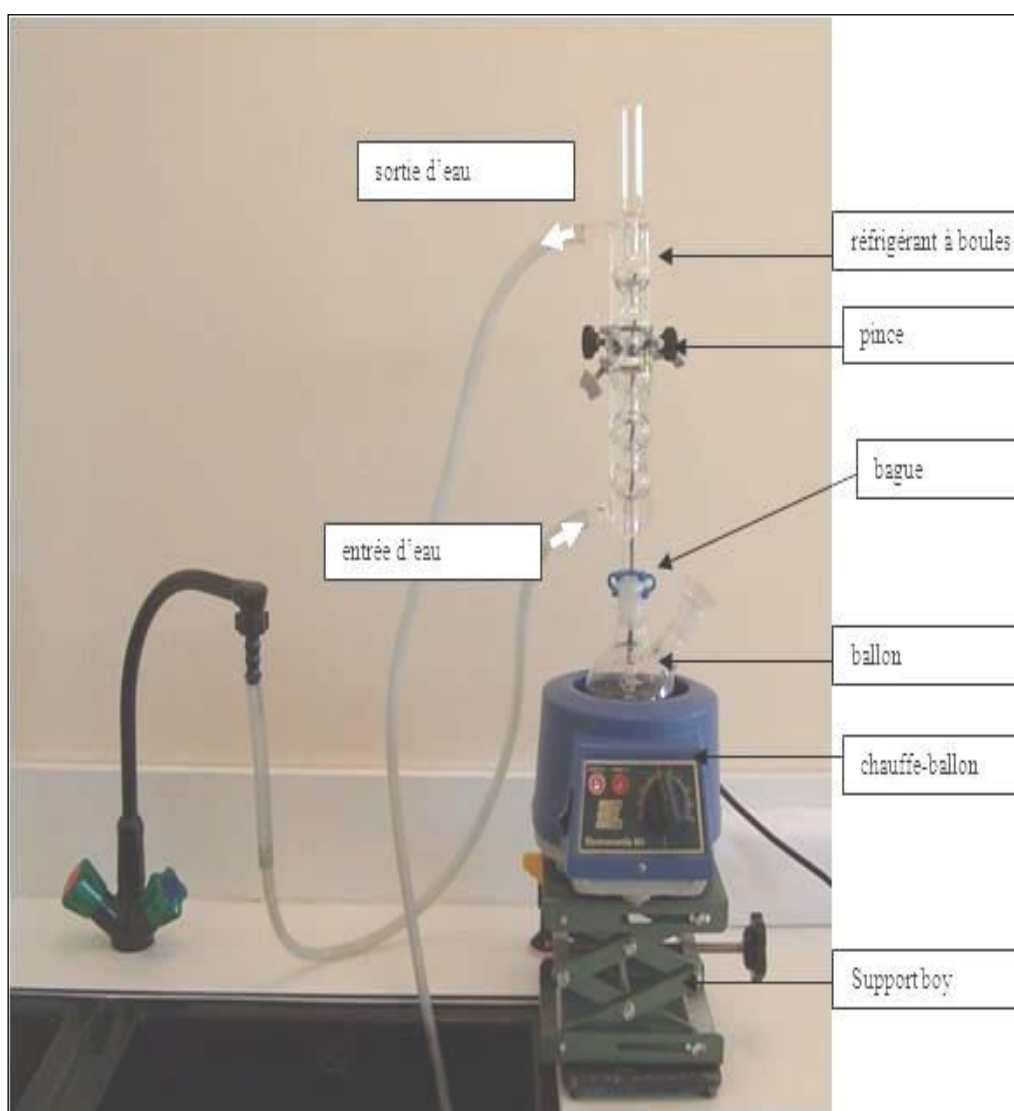


Figure III-3. Photo de l'ensemble du montage expérimental à reflux.

Le produit final séparé par centrifugation et mis en suspension dans l'eau décarbonatée, cette étape est répétée plusieurs fois, après le solide est finalement séché à température ambiante ou dans l'étuve à  $T = 65^{\circ}\text{C}$ .

## III-2 Caractérisation structurale

### III-2-1 Préparation de la phase $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3 \cdot \text{CH}$

En utilisant les dispositifs expérimentaux cités précédemment et dont le mode opératoire a été détaillé, on peut préparer la phase  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3 \cdot \text{CH}]$  par la méthode de coprécipitation hydrothermale, selon les conditions expérimentales données dans le tableau III-1.

Tableau III-1. Les conditions expérimentales pour la synthèse de  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH.

| <i>La phase</i>                               | <i>Réactifs</i>                                                                                                                                            | <i>Déroulement de la réaction</i>                                                                                  | <i>Traitement</i>                                                                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NFCH, R= 2<br>( $[\text{Ni}/\text{Fe}] = 2$ ) | 40 ml de solution $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (1 M).<br>20 ml de solution $\text{FeCl}_3$ (1M).<br>20 ml NaOH (1M).<br>40 ml $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1M). | Vitesse d'addition<br>Sels, et des nitrates<br>métalliques 0.3 ml/min.<br>PH = 11.<br>T = température<br>ambiante. | Flacon hermétique<br>chauffage à l'étuve T = 85°C<br>pendant 24 h.<br>Lavage à l'eau distillée.<br>Séchage à T = 65 °C pendant 24 h.<br>Broyage<br>La Phase : $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ , CH |

### III-2-1-1 Caractérisation par la méthode de diffraction des rayons X sur poudre

De toutes les méthodes d'analyse structurale, la plus directe et la plus indépendante des données empirique, est celle qui utilise la diffraction des rayons X, elle ne s'applique pas aux molécules comme font les méthodes optiques mais aux réseaux cristallins des substances existants à l'état solide. La méthode des poudres est une méthode puissante et très utilisée, elle permet de l'identification des phases présentes leurs tailles cristallines, les distances inter réticulaires et donc la structure du composé analysée.

Les différentes phases HDL synthétisés, et ceux traités thermiquement ont été analysés en utilisant un diffractogramme à poudre, utilisant l'anode de cuivre.

### III-2-1-2 Diffractogramme de la phase $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH

Le composé  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH à base du Fer et de nickel, obtenu pour un rapport R égale à 2 (le taux de métal trivalent égale  $\frac{1}{2}$ ) c'est-à-dire  $[\text{Ni}/\text{Fe}] = 2$ , subit un traitement hydrothermale dans une étuve à 85 °C pendant 24 h, est bien identifié par la diffraction des rayons X représenté dans la figure III.4. Le graphique n'est que le diffractogramme des rayons X du composé  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH, il est identifié comme étant un hydroxyde double lamellaire, avec une cristallinité assez bonne, car les différentes raies s'indexent dans un système hexagonale avec une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3m).

L'apparition du premier pic de diffraction  $d_{003} = 7,6171 \text{ \AA}$  au voisinage de la valeur de l'angle  $2\theta = 11.5^\circ$ , ce pic représente l'écartement des feuillets et permet de calculer le paramètre de la maille « c », ce qui nous donne  $c = 3d_{003}$ . Le raie  $d_{110} = 1.51 \text{ \AA}$  qui se trouve au voisinage de  $2\theta = 61.5^\circ$  permet le calcul du paramètre de maille  $a = 2d_{110}$ . Cette valeur renseigne sur le rapport cationique  $[\text{Ni}/\text{Fe}]$ . Le troisième pic  $d_{006} = 3.83337 \text{ \AA}$  au voisinage ( $2\theta = 23.2^\circ$ ).

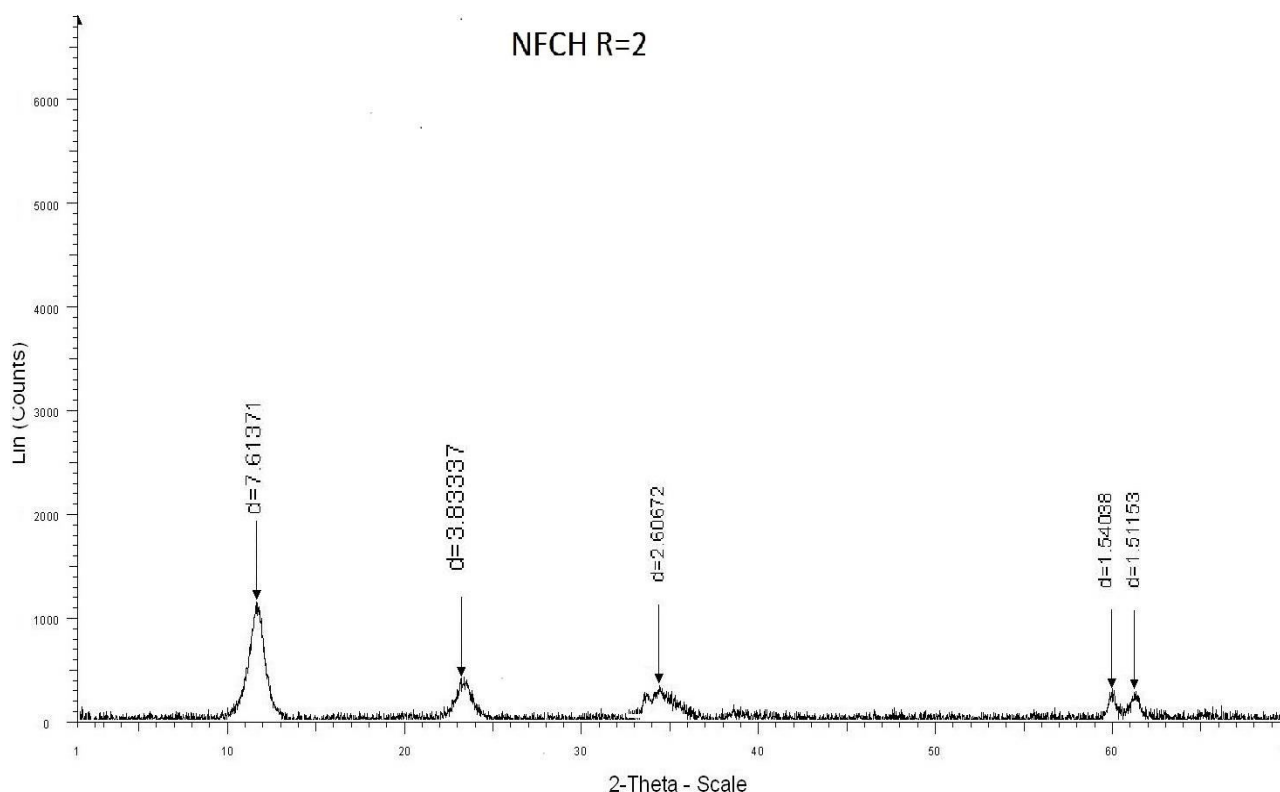


Figure III-4. Diffractogramme des rayons X de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}$ .

Pour la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}$ , le temps de mûrissement dans l'étuve à  $T = 85^\circ\text{C}$  pendant 24 h, avec un rapport  $\text{Ni/Fe} = 2$ , est suffisant pour obtenir un matériau hydroxyde doubles lamellaires avec une bonne cristallinité.

Par la suite nous nous intéressons par l'analyse infrarouge pour déterminer les bandes de vibration, pour ce faire on mètre un échantillon de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}$  préparé à l'analyse sous les radiations infrarouges (IR).

### III-2-1-3 Caractérisation par IR

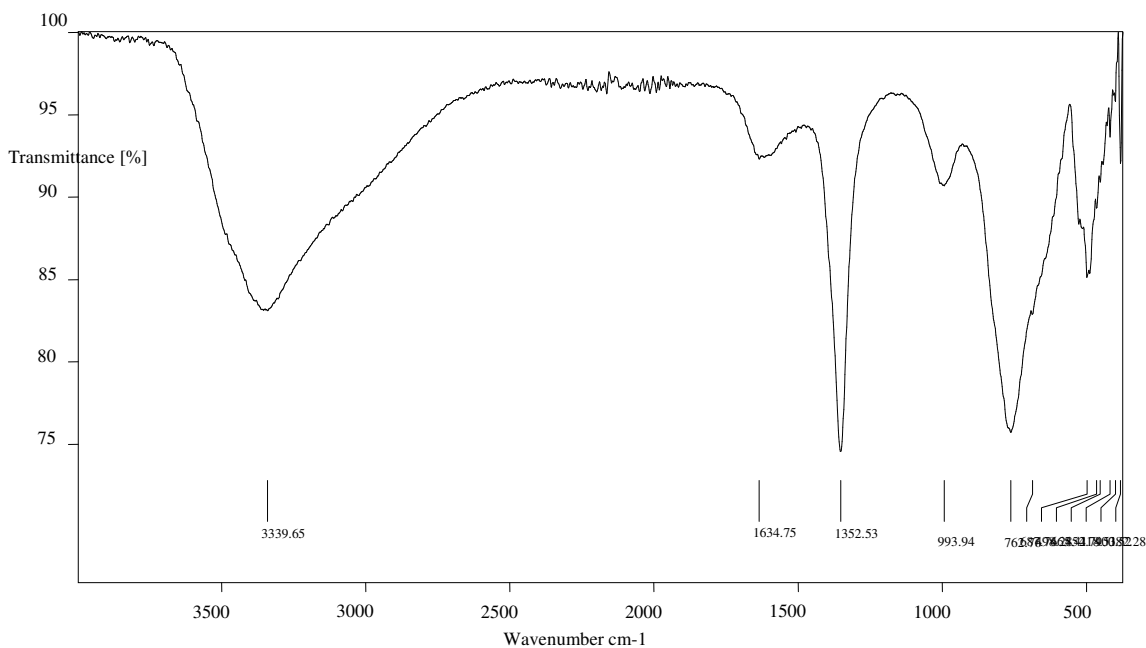
La spectroscopie d'adsorption infrarouge est l'une des techniques d'investigation structurale les plus utilisées en chimie. Schématiquement, un faisceau de lumière dont on fait progressivement varier la longueur d'onde entre 2.5 et 15 Mm traverse un échantillon du composé étudié.

Parallèlement, un faisceau identique ne traverse pas l'échantillon. On radiations ont été absorbées par l'échantillon.

Transformée de Fourier PERKIN-ELME 16 PC, au laboratoire. Les échantillons sont conditionnés sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre, 2 mg de produit est dilué dans 200 mg de KBr.

Les résultats sont présentés en absorbance pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  et un nombre de scan de 20.

Le composé  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3 \cdot \text{CH}$  à également analysé par spectroscopie infrarouge, est représenté dans la figure III-5, ci-dessous.



C:\Program Files\OPUS\_65\MEAS\NFCH R=2.0 NFCH R = 2

Instrument type and / or accessory

25/05/2014

Figure III-5. Spectre infrarouge de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3 \cdot \text{CH}$ .

Le spectre d'absorption infrarouge de composé  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3 \cdot \text{CH}$  dans la gamme (400 ~ 4000)  $\text{cm}^{-1}$  représenté dans la figure III-5, montre l'identification des principales bandes de vibration infrarouge. La bande située vers 1634  $\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration de déformation angulaire inter-lamellaires de la molécule d'eau  $\delta$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), la bande de vibration des groupements  $\nu$  (OH) des feuillets apparait entre 3000 jusqu'à 3500  $\text{cm}^{-1}$ . L'apparition d'une bande large vers 1352  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre qui correspond à la vibration d'ion carbonate intercalés  $\nu$  ( $\text{CO}_3$ ).

Le tableau III-2 contient les modes de vibrations des groupements correspondent aux (fréquences infrarouges / $\text{cm}^{-1}$ ) relevées sur le spectre infrarouge de la figure III-5.

Tableau III-2. Association fréquentielle aux modes de vibrations des différentes liaisons atomiques

| Fréquence infrarouge     | Mode de vibration                                      |
|--------------------------|--------------------------------------------------------|
| 3339 $\text{cm}^{-1}$    | Mode de vibration $\nu$ (OH)                           |
| 1634 $\text{cm}^{-1}$    | Vibrations de déformation $\delta(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1352 $\text{cm}^{-1}$    | Mode de vibration $\nu$ ( $\text{CO}_3$ )              |
| 530-762 $\text{cm}^{-1}$ | Mode de vibration $\nu$ (M-O)                          |
| 452 $\text{cm}^{-1}$     | Mode vibrations de déformation $\delta$ (O-M-O)        |

Dans la région des basses fréquences inférieure à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , on observe les vibrations caractéristiques du feuillet hydroxyle, ainsi les bandes situées entre  $(530 - 762) \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations  $\nu$  (M-O), tandis que la bande située autour de  $452 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformations des liaisons oxygène-métal-oxygène  $\delta$  (O-M-O).

### III-2-2 Préparation de la phase $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR

Pour la préparation de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR, on suit le même mode opératoire précédent de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH, mais le murissement du précipité effectué à un traitement sous reflux. On utilise le dispositif expérimental présenté dans la figure III-3 et les conditions expérimentales données dans le tableau III-3.

Tableau III-3. Les conditions expérimentales pour la synthèse de  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.

| La phase                                       | Réactifs                                                                                                                                                          | Déroulement de la réaction                                                                                | Traitement                                                                                                                                                                                 |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NFCR, R = 2<br>( $[\text{Ni}/\text{Fe}] = 2$ ) | 40 ml de solution $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (1 M).<br>20 ml de solution $\text{FeCl}_3$ (1M).<br>20ml $\text{NaOH}$ (1M).<br>40ml $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1M). | Vitesse d'addition sels, et des nitrates métalliques 0.3 ml/min.<br>PH = 11.<br>T = température ambiante. | Sous reflux 08 h<br>Sous agitation à $100^\circ\text{C}$<br>Lavage à l'eau distillée<br>Séchage à $65^\circ\text{C}$ pendant 24 h<br>Broyage.<br>La phase: $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR |

#### III-2-2-1 Diffractogramme de la phase $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR

La figure III-6 ci-dessous représente le composé à base du Fer et de nickel, celui qui est obtenu par l'utilisation d'un rapport égale 2 [ $\text{Ni}/\text{Fe} = 2$ ], et suit un traitement sous reflux à  $100^\circ\text{C}$  pendant 08 heures, est bien identifié par la diffraction des rayons X.

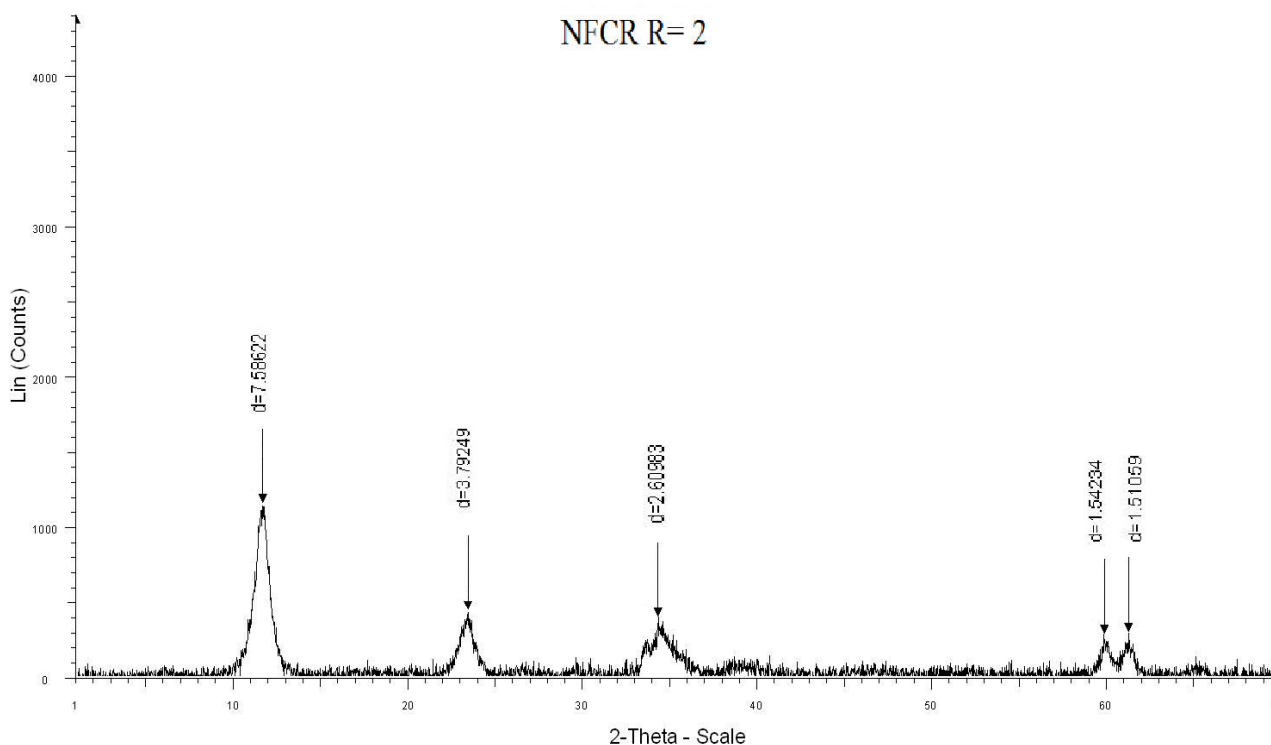


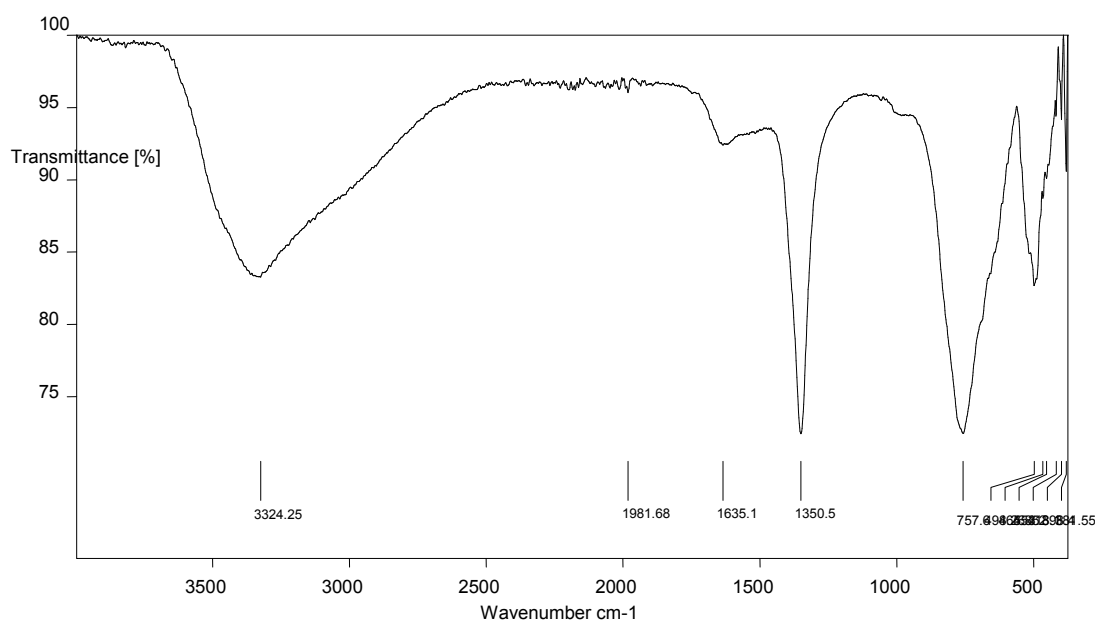
Figure III-6. Diffractogramme des rayons X de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.

Suivant la figure III.6 présente un diffractogramme de la phase  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CR}]$ , de symétrie rhomboédrique bien cristallisé. Car on remarque la présence de pic  $d_{003}=7.58 \text{ \AA}$  au voisinage ( $2\theta = 11.5^\circ$ ), est relié à l'écartement des feuillets, est permet le calcul du paramètre du maille  $c$  avec la relation ( $c = 3d_{003}$ ). Le raie de diffraction (110) située au voisinage de  $60^\circ$  degrés en ( $2\theta$ ) due au paramètre de maille  $a$  directement qui correspond également à la distance métal-métal dans le feuillet par la relation ( $a = 2d_{110}$ ). L'apparition du pic  $d_{006} = 3.79 \text{ \AA}$  avec  $2\theta = 23.5^\circ$ ,

On peut soustraire que le composé synthétisé à base de Fer et du nickel et suivit un rapport  $\text{Ni/Fe} = 2$ , et un traitement sous reflux, identifiés comme étant un hydroxyde double lamellaire  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.

### III-2-2-2 Caractérisation par IR

Pour mettre en évidence les bandes de vibration de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR synthétisée par la méthode de coprécipitation sous reflux, on soumit un échantillon de cette phase à l'analyse sous les radiations infrarouges (IR), et on a obtenu le spectre présenté dans la figure III-7.



C:\Program Files\OPUS\_65\MEAS\NFCR R=2.0

NFCR R=2

Instrument type and / or accessory

25/05/2014

Figure III-7. Spectre infrarouge de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.

Le spectre des fréquences infrarouge de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR révèlent des absorptions dans cinq bandes de fréquence, sont représentés dans le tableau suivant (fréquence infrarouge / $\text{cm}^{-1}$ , et mode de vibration).

Tableau III-4. Les bandes relevées sur le spectre IR de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.

| Fréquence infrarouge      | Mode de vibration                                           |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------|
| $3324 \text{ cm}^{-1}$    | Mode de vibration $\nu$ (OH)                                |
| $1635 \text{ cm}^{-1}$    | Vibrations de déformation $\delta$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) |
| $1350 \text{ cm}^{-1}$    | Mode de vibration $\nu$ ( $\text{CO}_3$ )                   |
| $757 \text{ cm}^{-1}$     | Mode de vibration $\nu$ (M-O)                               |
| $381-498 \text{ cm}^{-1}$ | Vibrations de déformation $\delta$ (O-M-O).                 |

Le spectre infrarouge présenté dans la Figure III-7 de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR, montre une bande large et intense vers  $3324 \text{ cm}^{-1}$ , correspond à la vibration de valence des groupements hydroxyles  $\nu$  (OH), et la bande d'absorption située  $1635 \text{ cm}^{-1}$  à la vibration des molécules d'eaux  $\delta$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

La présence de la bande vers  $1350 \text{ cm}^{-1}$  est une caractéristique des ions carbonates  $\nu$  ( $\text{CO}_3$ ).

Aux bas nombre d'onde  $< 800\text{cm}^{-1}$  se manifestent les vibrations propres aux feuillets ou vibration de réseau, nous distinguons la vibration de valence  $\nu$  (M-O) entre le métal et les atomes d'oxygènes à  $557\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène  $\delta$  (O-M-O) ( $381\text{-}498\text{ cm}^{-1}$ ), ces bandes sont une signature du feuillet, et la position de ces différents modes sur l'échelle des fréquences dépend de la nature des cations et leurs proportions respectives.

### III-2-3 Préparation et caractérisation de la phase $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH

Pour la préparation de la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH, on suit le même mode opératoire précédent de la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH, mais un taux du métal trivalent égal  $1/3$  ( $[\text{Ni}/\text{Fe}] = 3$ ), et des conditions expérimentales sont données dans le tableau III-5.

Tableau III-5. Représente les conditions expérimentales pour la synthèse de  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.

| <i>La phase</i>                                | <i>Réactifs</i>                                                                                                                                                  | <i>Déroulement de la réaction</i>                                                                                 | <i>Traitement</i>                                                                                                                                                                                                                |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NFCH, R = 3<br>( $[\text{Ni}/\text{Fe}] = 3$ ) | 60 ml de solution<br>$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (1 M).<br>20 ml de solution<br>$\text{FeCl}_3$ (1M).<br>20 ml NaOH (1M).<br>60 ml $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1M). | Vitesse d'addition sels, et des<br>nitrates métalliques = 0.3<br>ml/min.<br>PH = 11.<br>T = température ambiante. | Flacon hermétique chauffage dans<br>l'étuve à $85\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h.<br>Lavage à l'eau distillée.<br>Séchage à $65\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h<br>Broyage<br>La phase: $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH |

#### IV-2-3-1 Diffractogramme de la phase $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH

La figure III-8 présente un diagramme des rayons X de la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CR, qui obtenu par la préparation suivit un rapport égale 3  $[\text{Ni}/\text{Fe} = 3]$ , et un traitement hydrothermale dans l'étuve à  $85\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 h.

On constate suivante la figure III-8, la présence de la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CR de symétrie rhomboédrique bien cristallisé. La position angulaire des deux premières raies (003) avec ( $2\theta = 11.4\text{ }^\circ$ ), et (006) avec ( $2\theta = 24^\circ$ ) observées de façon isolée, donne accès de la manière directe à la distance inter-foliaire  $d = d_{003}$ ,  $d_{003} = 2.d_{006} = c/3$ .

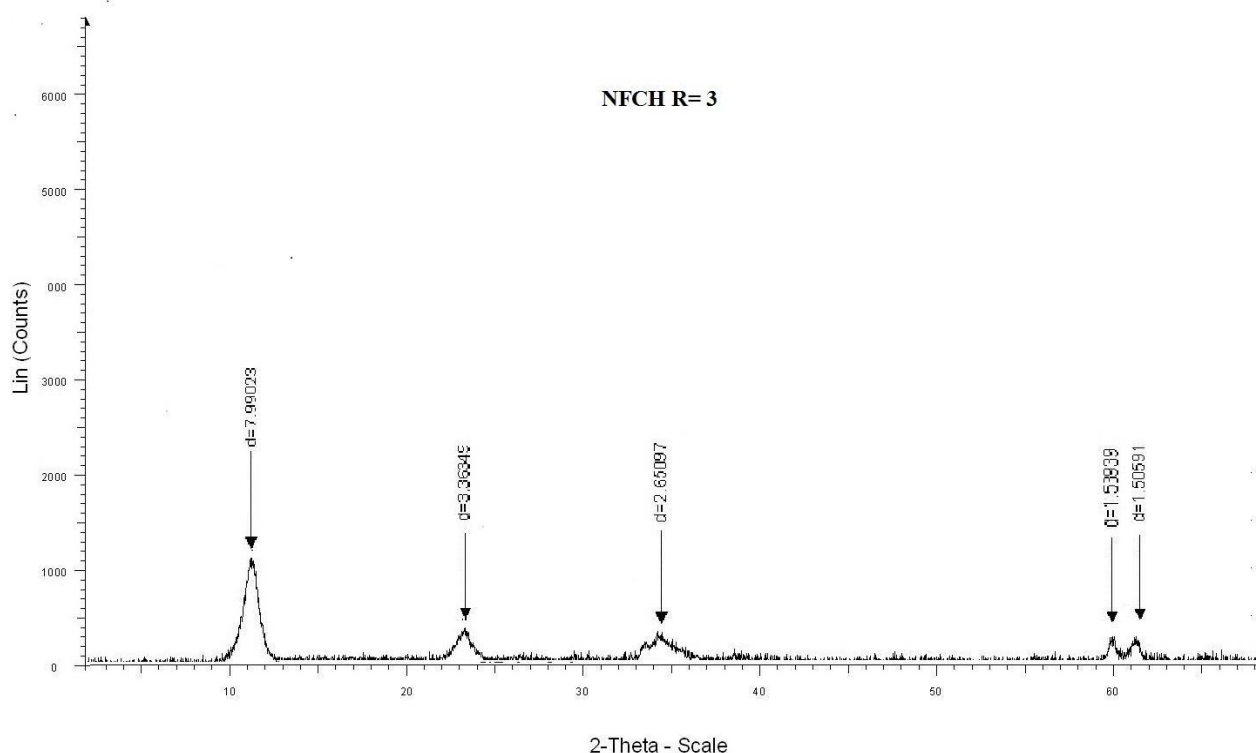


Figure III-8. Diffractogramme des rayons X de la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3; \text{CH}$ .

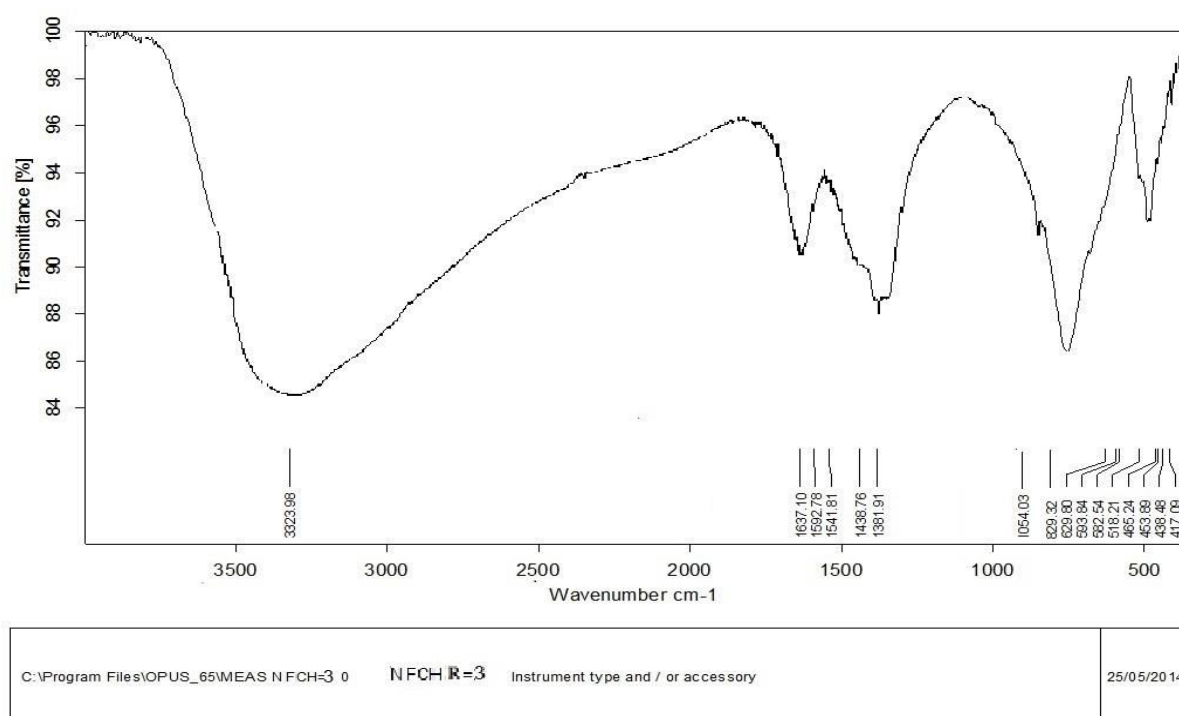
Apparition d'un pic  $d_{110}$  au voisinage ( $2\theta = 60^\circ$ ), qui correspond également à la distance métal-métal dans le feuillet par la relation  $a = 2d_{110}$ . La phase HDL est suffisamment bien organisée.

#### IV-2-3-2 Caractérisation par IR

Pour identifier les bandes de vibration de la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3; \text{CH}$ , on a mis un échantillon de cette phase aux analyses infrarouges (IR). On a obtenu le spectre présenté dans la figure III-9.

Une bande d'absorption à  $1637 \text{ cm}^{-1}$  peu intense, correspondent aux vibrations des molécules d'eau  $\delta$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), nous distinguons la vibration de valence  $\nu$  (M-O) entre le métal et les atomes d'oxygène entre ( $518-829 \text{ cm}^{-1}$ ), avec une apparition de la bande à  $453 \text{ cm}^{-1}$  correspondent les vibrations des liaisons oxygène-métal-oxygène  $\delta$  (O-M-O).

L'analyse par la diffraction par rayon X et l'infrarouge permettent de l'identification de ces phases HDL préparées, pour comprendre mieux l'origine microscopique, l'identification a été complétée par une étude de la caractérisation rhéologique de ces suspensions.

Figure III-9. Spectre infrarouge de la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.

Le spectre infrarouge de la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CR révèlent des absorptions dans des bandes caractéristiques, motionnés par (les fréquences infrarouge/ $\text{cm}^{-1}$ , et les modes de vibration), sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-6. Les bandes relevées sur le spectre IR de la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.

| Fréquence infrarouge             | Mode de vibration                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $3323 \text{ cm}^{-1}$           | Mode de vibration $\nu$ (OH)                          |
| $1637 \text{ cm}^{-1}$           | Mode de déformation $\delta$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) |
| $1381 \text{ cm}^{-1}$           | Mode de vibration $\nu$ ( $\text{CO}_3$ )             |
| $518\text{-}829 \text{ cm}^{-1}$ | Mode de vibration $\nu$ (M-O)                         |
| $453 \text{ cm}^{-1}$            | Mode de déformation $\delta$ (O-M-O).                 |

Comme montre la figure III-9 de l'HDL de type  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ;CH, la présence de la bande  $1352 \text{ cm}^{-1}$  qui serait caractéristique de la vibration d'ions carbonate intercalés, la présence de la bande  $3323 \text{ cm}^{-1}$  qui correspondent de vibration des groupements hydroxyles  $\nu$  (OH).

Dans la deuxième section du chapitre on s'est intéressé aux caractérisations rhéologiques des phases HDL, pour mieux comprendre l'évolution de la concentration sur le comportement rhéologique des suspensions [matériau HDL-eau distillée], et voir la relation entre ces propriétés rhéologique des HDL préparés et la structure des suspensions préparées à différentes concentrations.

Pour ce faire, nous commençons d'abord par quelques notions utiles de la rhéologie, puis nous présentons notre étude du comportement rhéologique des suspensions HDL-eau distillée.

### III-3 Caractérisation rhéologique des HDL

La rhéologie du grec (rhé), coulé, est la branche de la physique qui étudie la déformation et l'écoulement de la matière, est une science qui n'a que 70 ans, mais son histoire remonte très loin. Dans le livre des Juges de l'ancien testament, la prophétesse Déborah déclare : «Les montagnes s'écoulèrent devant l seigneur... ». Traduire en terme rhéologique par le professeur M<sup>r</sup>. Reiner, cette expression signifie que toute chose s'écoule si vous attendez suffisamment longtemps, une affirmation qui s'applique parfaitement à la rhéologie. Elle fut également mentionnée par le philosophe grec Héraclite avec son « panta-rhéi » - tout coule. Le professeur Reiner et le professeur E. Bingham furent les fondateurs de la science de la rhéologie dans les années 20. La rhéologie est une branche de la physique qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées, compte tenu de la vitesse d'application de ces contraintes ou plus généralement de leur variation au cours du temps. Les procédés de préparation des produits (solutions, pâtes, ...etc.) ou de formage de pièces (en métallurgie, en plasturgie,...etc.) nécessitent inmanquablement l'écoulement de la matière,

#### III-3-1 Différents comportements rhéologiques à T et P constantes

#### III-3-2 Fluides Newtoniens

Un fluide est dit newtonien si sa viscosité est indépendante de la contrainte de cisaillement appliquée. Mais dépendante a la température. On peut dire également des fluides newtoniens qu'ils ont une directe proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement dans l'écoulement laminaire. On dit que le fluide est parfait ou linéaire.

La viscosité dynamique  $\mu$  est alors souvent notée  $\eta$ .

Loi de Newton :

$$\mu = \tau / \dot{\gamma} = \text{constante} \quad (1)$$

Le rhéogramme  $m = f(E)$  d'un tel fluide est donc une droite passant par l'origine, de pente  $\mu$ .

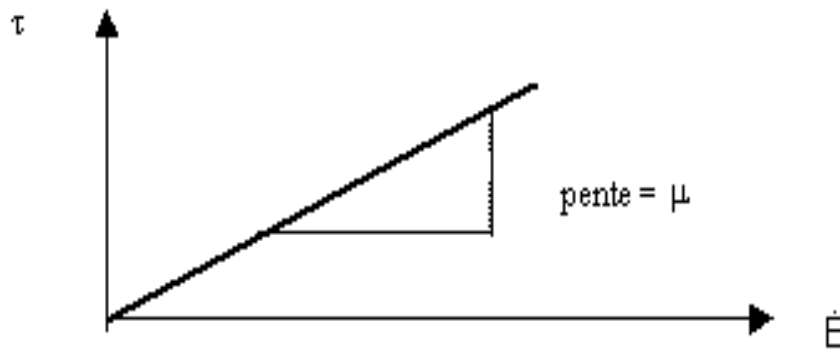


Figure III-10. Courbe d'un fluide newtonien.

Il est par conséquent possible de définir un fluide newtonien simplement par sa viscosité à une température donnée. Parmi les fluides newtoniens, citons l'eau, les huiles minérales et végétales et les solutions de saccharose pures. Pour des raisons pratiques, on peut qualifier de fluides newtoniens les liquides faiblement concentrés en générale, tels que le lait entier et le lait écrémé.

C'est en général le cas des gaz et des liquides purs.

### III-3-3 Fluides non newtoniens

Les matières que l'on ne peut définir simplement par leur viscosité à une température donnée sont appelées fluides non newtoniens. La viscosité de ces matières doit toujours être indiquée avec une température et un taux de cisaillement correspondants. Le fait de modifier le taux de cisaillement modifie également la viscosité. En générale, une forte concentration et une température peu élevée induisant ou augmentent le comportement non newtonien.

Mise à part sa dépendance par rapport au taux de cisaillement, la viscosité des fluides non newtoniens peut être également dépendante du temps, auquel cas la viscosité dépend non seulement du taux de cisaillement mais également de la durée et. Dans la plupart des cas, de la fréquence des applications successives du cisaillement. Les matières non newtoniennes indépendantes du temps peuvent être rhéofluidifiant, rhéoépaississantes ou plastiques. Les matières non newtoniennes dépendantes du temps peuvent être thixotropes, rhéopectiques ou antithixotropes.

### III-3-4 Etude rhéologique

De nombreux modèles, reliant la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) au gradient de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ), ont été développés afin de décrire les comportements rhéologiques les plus couramment rencontrés.

Le cas le plus simple correspond à celui des fluides newtoniens.

$$\tau = n \cdot \dot{\gamma} \quad (2)$$

Viennent ensuite les fluides dont les propriétés ne dépendent pas du temps et dont la relation  $\tau = f(\dot{\gamma})$  peut s'écrire en loi de puissance. Cette loi permet de décrire la rhéofluidification ou la rhéoépaississement d'un grand nombre de fluides. Un fluide est rhéofluidifiant lorsque sa viscosité apparente diminue avec le gradient de cisaillement. Cela peut être du par exemple à un alignement de molécules anisotropes dans le sens de l'écoulement ou à une destruction des structures moléculaires. Un fluide rhéoépaississant voit sa viscosité apparente augmenter avec le cisaillement.

Nous présentons dans ce chapitre, consiste à étudier expérimentalement la rhéologie des suspensions HDL, à différentes concentrations (1 à 5 % massique).

Le but de comprendre le comportement rhéologique de ces suspensions argileuses obtenues à partir des trois HDL (matériaux synthétisés).

#### III-3-4-1 Matériaux et appareillage

Les hydroxydes doubles lamellaires qu'on a choisis sont des argiles synthétisés, souvent utilisés dans différents domaines. Une caractérisation rhéologique des suspensions à base de ces argiles a été effectuée, ainsi ce travail servira de base pour une étude comparative de comportement rhéologique des trois phases HDL ( $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH,  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR,  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH).



Figure III-11. Photo du rhéomètre compact et modulaire de type MCR (Anton Paar).

Pour déterminer le comportement rhéologique des différentes suspensions d'HDL on a utilisé un rhéomètre compact et modulaire à contrainte imposée.

Un système de contrôle de la température et des accessoires spécifiques à l'échantillon permet d'adapter l'instrument à l'application souhaitée. Le logiciel du rhéomètre, avec le Tool-master à <sup>TM</sup> (système de reconnaissance et de configuration automatique), offre une interface utilisateur conviviale.

Nous avons choisi le système cône de notre viscosimètre, on utilisant la géométrie NV, ce dernier été choisi selon les normes, il s'agit d'un cône de rayon/longueur 50 mm, il est recommandé pour les fluides de faible viscosité (2-2000 m.pas) et de taux du cisaillement ( $27-27000 \text{ s}^{-1}$ ).

Tous les résultats sont montrés dans l'affichage numérique intégré de MCR (Modular Compact Rhéomètre) ou dans le logiciel Tool-master. Tous les essais sont effectués au sein du laboratoire des recherches (U. Khemis Miliana).

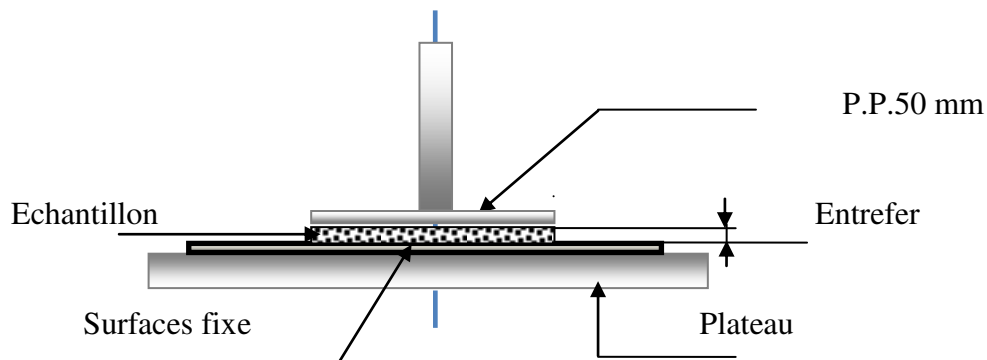


Figure III-12. Schéma dispositif de la Géométrie de mesure utilisée.

Il est connu que la fiabilité des résultats expérimentaux est liée directement à la maîtrise de l'effet de tous les paramètres influençant la mesure. Parmi les phénomènes indésirables pouvant intervenir au cours des essais rhéologiques, on note : le problème d'évaporation de l'échantillon, glissements aux niveaux des parois de la géométrie de mesure et le problème d'inertie de l'outil rotatif lors des accélérations ou décélérations rapides. Ces trois phénomènes sont explicités ci-dessous.

Il intervient surtout dans les suspensions lors d'essais comportant une surface libre. Ce phénomène conduit à une diminution du volume étudié. Ceci pourrait se traduire par une diminution de la viscosité apparente mesurée. D'un autre côté, une augmentation de la concentration massique apparaît. Qui se traduit par une augmentation de la viscosité apparente. Les techniques pratiques, utilisées pour minimiser les perturbations, consistent à travailler sous

atmosphère saturée par le fluide inerte ou à placer une ambiance saturée en vapeur d'eau cours de tous les manipulations.

C'est le phénomène le plus couramment rencontré lors de l'étude rhéologique des fluides. Il peut se produire dans toutes les géométries d'écoulement et résulte du cisaillement préférentiel d'une fine couche du fluide testé près des parois. Ce phénomène conduit à des erreurs sur les mesures, en particulier pour les mesures de contraintes seuil avec rhéomètre à contrainte imposée. Dans le cas des suspensions, le glissement peut être favorisé par la migration des particules des régions pariétales (décroissance de la concentration solide près de la paroi lisse), effet connu sous la dénomination d'effet sigma. Cette effet a été abordé par beaucoup d'auteurs, comme Quemada, par exemple, a signalé l'existence de ce phénomène dans les conduites cylindriques [Quemada (1977); (1972a) et (1978b)]. Des travaux sur le rhéomètre des suspensions argileuses on montré également l'existence de ce phénomène aux parois [Yoshimura e Prud'homme (1988)]. Ces auteurs ont élaboré un modèle mathématique s'inspirant de celui de Mooney (1931). La méthode de Yoshimura et Prud'homme (1988) consiste à effectuer deux séries de mesure sur des géométries de même type mais avec une seule caractéristique différente.

D'autre part, et à coté de cette méthode de calcul, on note l'existence d'une autre méthode ou l'effet de glissement est contrôlé expérimentalement. Cette deuxième solution consiste à rendre les parois plus rugueuses pour augmenter les frottements. Dans nos essais, nous avons adopté cette deuxième méthode en utilisant la surface du plan très fine.

#### **III-3-4-2 Inertie de la géométrie de mesure**

Il est montré que l'utilisation de rhéomètre à contrainte imposée pouvait conduit à des erreurs de mesure. Ces erreurs sont due à un retard dans la réponse de l'outil aux sollicitations lors de la montrée descendante de la contrainte. Krieger (1990) et par la suite Baravians et Quemada (1998), ont étudié ce type d'erreurs et ils ont proposé une méthode de calcul pour les éliminer. Autrement dit, lors de variations rapides de contrainte, donc de cisaillement, le couple lié à l'inertie de la partie mobile conduit à des erreurs de mesures certaines. Donc, la contrainte visqueuse réelle doit être la soustraction de la contrainte affichée par l'appareil et le terme lié à l'inertie [Krieger (1990). Baravian et Ouemada (1998)]. Dans la pratique. Nous prenons en compte cette correction d'une manière systématique. A coté de la méthode de calcul, on trouve dans la littérature une deuxième méthode pour éliminé ce type d'erreurs. La méthode consiste à bien choisir son protocole de mesure en évitant les grandes accélérations et décélérations [Leyama (2001)]. Nous avons opté, de

notre côté, pour cette deuxième solution en utilisant des rampes de montée et de descente en contrainte de longue durée.

### III-3-4-3 Mode opératoire et courbes d'écoulement

La préparation des suspensions est d'une importance considérable sur le comportement rhéologique. Les échantillons étudiés sont préparés de la façon suivante :

### III-3-4-4 Préparation des suspensions $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}]$ , $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CR}]$ , et $[\text{Ni}_3\text{FeCO}_3; \text{CH}]$

Une quantité d'eau distillée, préalablement déterminée, est soumise à une agitation magnétique. Le HDL de type  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}$  à la concentration voulue, est alors versée par petites quantités dans l'eau distillée pour éviter la formation des agrégats. Pour assurer une bonne homogénéisation, la suspension obtenue est soumise à une agitation magnétique continue pendant quatre heures.



Figure III-13. Photo de la préparation des suspensions d'HDL sous agitation magnétique.

De la même manière de préparation de la suspension de type  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}$  précédente, on prépare les suspensions  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CR}$  et  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3; \text{CH}$  dans l'eau distillée. Les différentes concentrations massiques préparées sont 1, 2, 3, 4 et 5 % (gr/gr), sous agitation magnétique pendant quatre heures. Une fois que la suspension est suffisamment dispersée dans l'eau distillée, on introduit les échantillons dans le rhéomètre compact Anton Paar à contrainte imposée de type MCR (Modular Compact Rhéomètre). Parce que la viscosité de la suspension semble visuellement très faible et proche de celle de l'eau distillée, on a choisies la seule géométrie plan / plan de 50 mm de diamètre dont dispose pour couvrir cette plage de viscosité. On considère que les suspensions préparées sont homogènes et que la dispersion des particules le long de l'entrefer axiale dépasse le nombre de dix particules d'HDL.

Pour caractériser comportement rhéologique des suspensions d'HDL on détermine leur courbe caractéristique d'écoulement en mesurant le gradient de cisaillement généré sous l'application

d'une contrainte de cisaillement. La figure III-14 montre les différentes courbes d'écoulement de la suspension de NFCH R=2 pour les concentrations massiques allant de 1 % à 5 % (gr/gr)

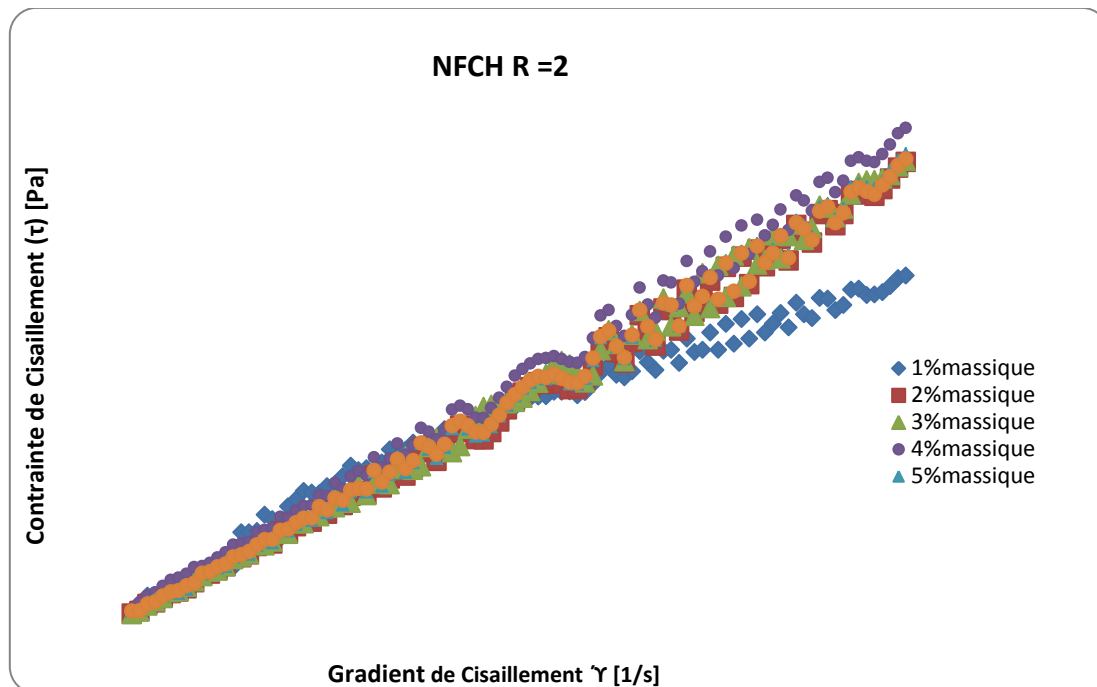


Figure III-14. Courbes d'écoulement des suspensions d'HDL [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ , CH] préparé par la méthode hydrothermale pour les différentes concentrations massique (1, 2, 3, 4 et 5 %) comparées à celle de l'eau distillée.

Les courbes d'écoulement de la suspension d'HDL de la phase [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ , CH] révèlent vers les gradients de cisaillement compris entre (0 et  $30 \text{ s}^{-1}$ ) une évolution newtonienne des différentes concentrations massiques de la suspension d'HDL confondue avec celle de l'eau distillée. Au delà de  $30 \text{ s}^{-1}$ , des variations périodiques se superposent à l'ensemble des courbes d'écoulement en faisant apparaître un aspect ondulatoire de la réponse mesurée. Les courbes mesurées montrent que ces variations plus ou moins importantes apparaissent au delà de  $30 \text{ s}^{-1}$ , ne sont pas liées au matériau mais plutôt à la configuration géométrique choisie. Les perturbations sont importantes vers le gradient de cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$  le système de rotation mécanique contenant la suspension dans l'entrefer rentre en résonance mécanique. Comme la suspension est relativement de faible concentration et que les molécules d'HDL sont saturées en eau, une importante quantité d'eau reste sans interaction; sous la rotation de plus en plus importante du disque, le phénomène inertiel apparaît et provoque la séparation de l'eau des molécules d'HDL saturées, visible macroscopiquement comme le montre la figure III-15.

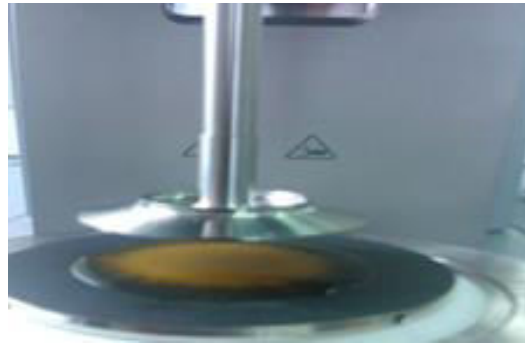


Figure III-15. Photo montrant la séparation des deux phases de la suspension d'HDL à 1% (gr/gr).

Au delà de  $50 \text{ s}^{-1}$ , on se retrouve dans la configuration d'un écoulement de cisaillement sur lequel se superpose le phénomène de glissement provoqué par la séparation de phase. Le comportement simultané des deux phénomènes chute brutalement la viscosité mesurée et apparaît très clairement sur la courbe de 1 % de concentration massique

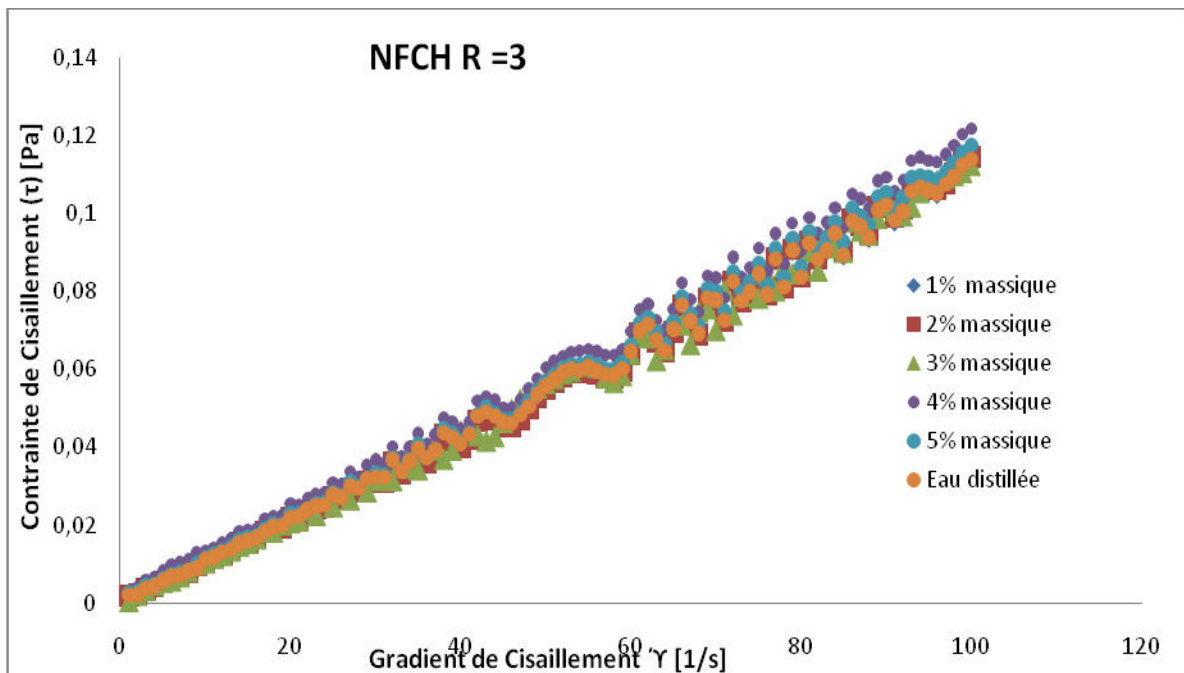


Figure III-16. Courbes d'écoulement des suspensions d'HDL [ $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ , CH] préparé par la méthode hydrothermale pour les différentes concentrations massique (1, 2, 3, 4 et 5 %) comparées à celle de l'eau distillée.

Au de la de 2 % de concentration massique la quantité d'eau est pratiquement absorbée par les molécules d'HDL ce qui empêche le phénomène de séparation de phase d'apparaître ainsi le phénomène de glissement est complètement absent. Egalement la formulation de la composition des

HDL a son impact sur la quantité d'eau absorbée comme le montre les courbes de la figure III-15. pour un rapport Ni/Fe = 3, on observe l'absence du phénomène de glissement responsable de chute brusque de la viscosité en faisant apparaître une bifurcation dans la courbe d'écoulement de la suspension de 1% (g/g) pour Ni/Fe = 2. On peut exploiter ce phénomène observé pour estimer certains paramètres nanoscopiques des feuillets d'HDL comme le volume de l'espace inter-feuillets la saturation en eau de l'HDL, etc ..

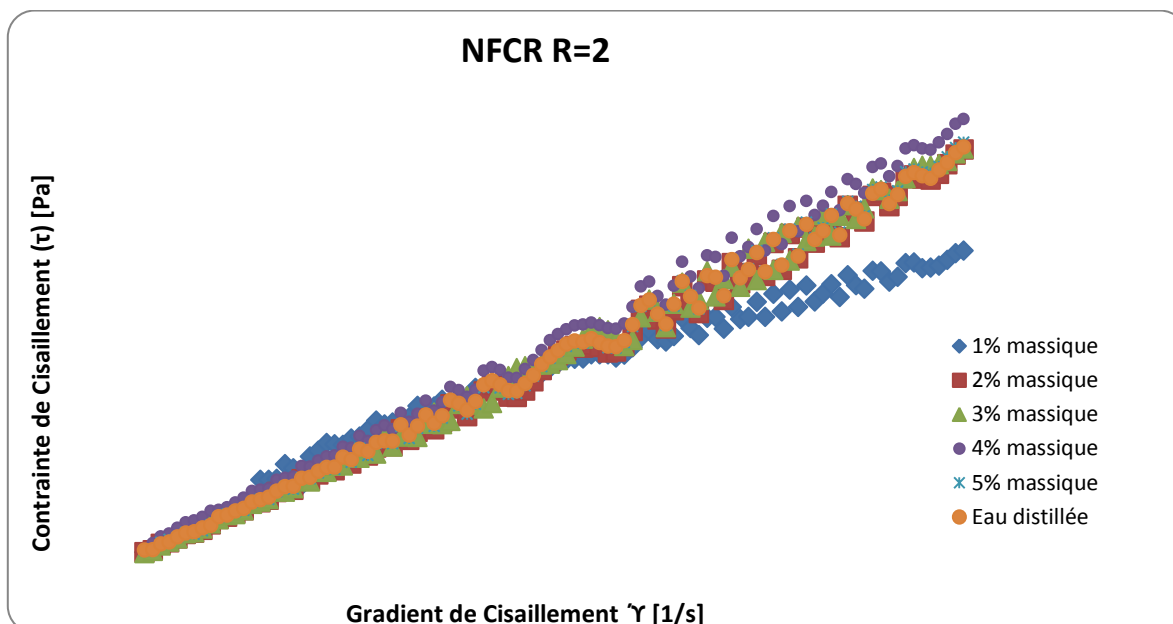


Figure III-17. Courbes d'écoulement des suspensions HDL  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3, \text{CR}]$  Préparé par la méthode de reflux pour les différentes concentrations Massique (1, 2, 3, 4 et 5%) comparées à celle de l'eau distillée.

On a pensé que le mode de préparation des HDL présente une importance dans l'interaction des feuillets avec les molécules d'eau. Pour cela on a prévu les mêmes mesures rhéologiques présentées dans la figure III-14 (traitement hydrothermale dans étuve) sur des HDL préparés avec une autre technique appelée « sous reflux » décrite dans le détail précédemment. Les courbes d'écoulement des suspensions de l'HDL à base de  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3, \text{CR}]$  préparées avec la technique de reflux pour un rapport Ni/Fe = 2, sont présentées dans la figure III-17.

Les courbes d'écoulement obtenues de la phase préparée sous reflux à  $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 8 heures (suspensions de NFCR R=2), sont pratiquement les mêmes que celles trouvées avec les suspensions d'HDL à base de NFCH R=2 préparées avec un traitement hydrothermale dans l'étuve à  $T = 85\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Ceci prouve que la méthode de synthèse des HDL est sans effets sur le comportement rhéologique des suspensions.

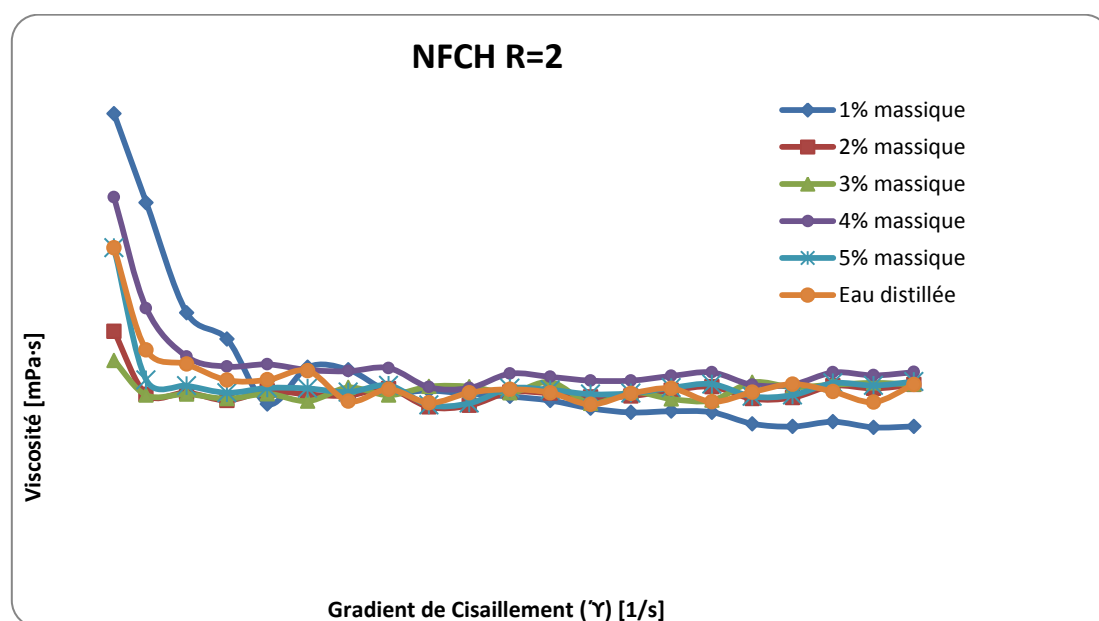


Figure III-18. Courbes de viscosité des suspensions d'HDL de type  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3, \text{CH}]$  Préparé par la méthode hydrothermale pour différents concentrations massique (1, 2, 3, 4 et 5%) Comparées à celle de l'eau distillée.

A partir des courbes d'écoulement mesurées sur les différentes suspensions d'HDL, on déduit les courbes de viscosité associées en fonction du gradient de cisaillement. La valeur de la viscosité pour une valeur d'abscisse donnée du gradient de cisaillement est la pente du point de la courbe d'écoulement ayant cette abscisse.

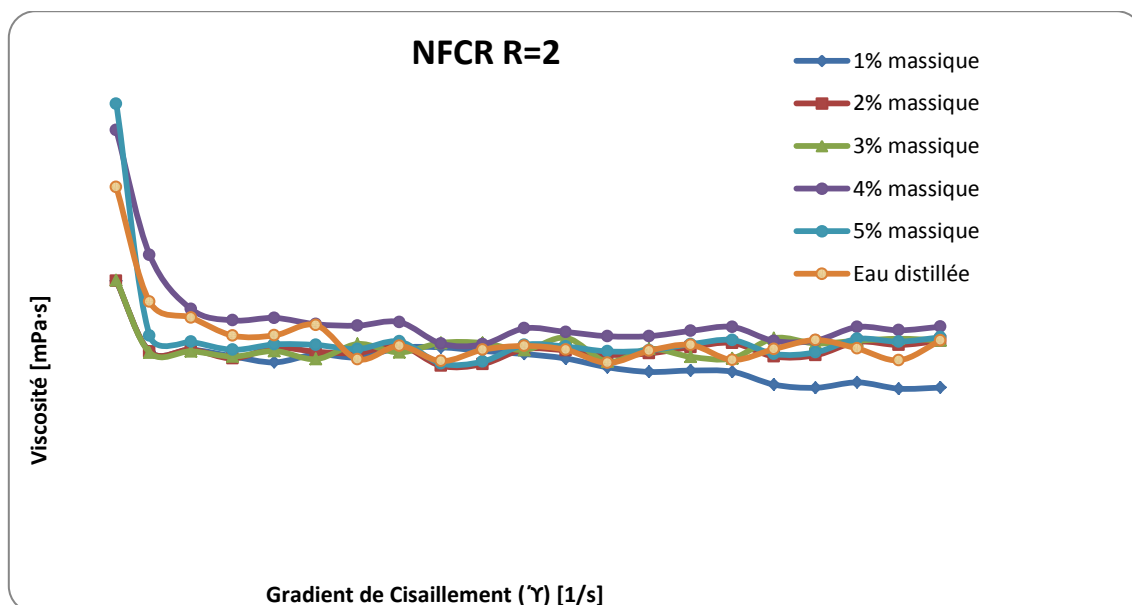


Figure III-19. Courbes de viscosité des suspensions d'HDL de type  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3, \text{CR}]$  Préparé par la méthode de reflux à différents concentrations massique (1, 2, 3, 4, 5%) Comparées à celle de l'eau distillée.

On observe dans les figures III-18 et III-19 que pour les différentes concentrations massiques des suspensions d'HDL allant de 1 à 5 % (gr/gr), qu'aux faibles gradients de cisaillement, jusqu'à  $10 \text{ s}^{-1}$  une chute assez prononcée des valeurs de la viscosité. Au delà de  $10 \text{ s}^{-1}$  et jusqu'à  $100 \text{ s}^{-1}$  la valeur de la viscosité reste relativement constante autour de la viscosité de l'eau  $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , cependant la suspension présente un comportement newtonienne dans cet intervalle de gradients de cisaillement.

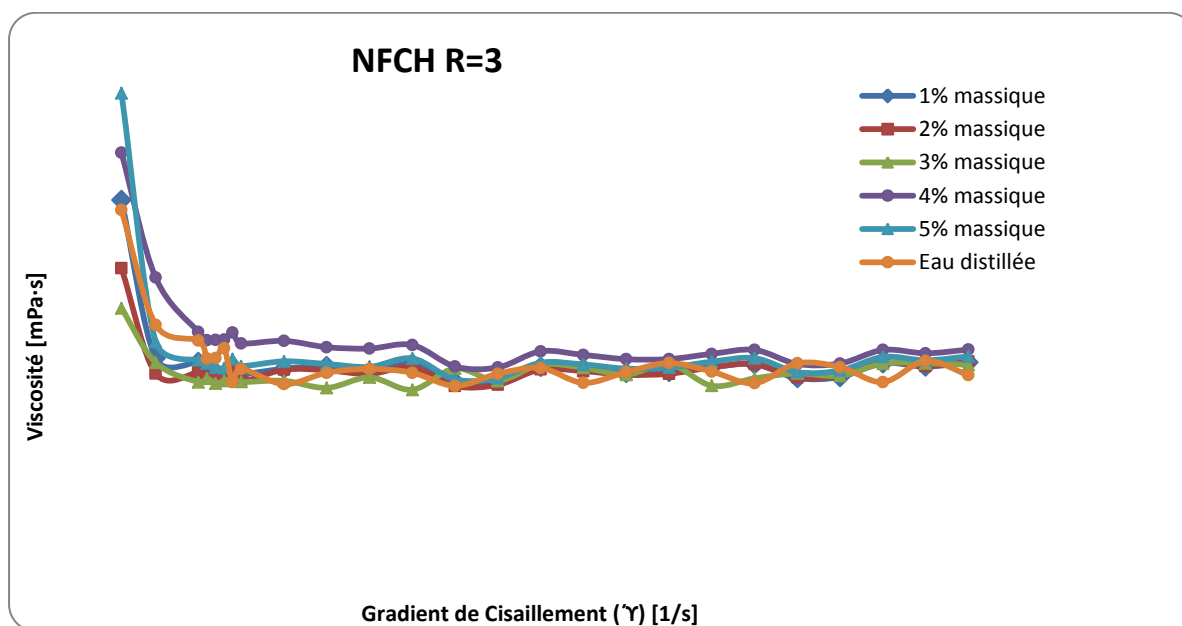


Figure III-20. Courbes de viscosité des suspensions d'HDL de type  $[\text{Ni}_3\text{FeCO}_3, \text{CH}]$  Préparé par la méthode hydrothermale à différentes concentrations massique (1, 2, 3, 4 et 5%). Comparées à celle de l'eau distillée.

Les courbes de viscosité montrent également que le phénomène de changement brutale de la viscosité est complètement absent dans les suspensions d'HDL dont le rapport  $\text{Ni/Fe} = 3$  (Figure III-20), mais très clairement présent et visible dans les courbes des suspensions d'HDL dont le rapport  $\text{Ni/Fe} = 2$  (Figures III-18 et III-19). La mise en évidence de la relation entre la chute de viscosité et le rapport  $\text{Ni/Fe}$  permettra d'envisager des configurations spatiales des arrangements structuraux possibles du couple d'atomes (Ni, Fe) constituant les feuillets d'HDL d'une part et d'évaluer la capacité d'adsorption par les HDL à base de  $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$ .

## Chapitre IV:

### Caractérisations structurales-rhéologiques des HDLs

**Introduction**

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité. Dans l'industrie de textile en particulier, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles (qualité de la récolte).

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer : la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif et les traitements biologiques. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes. Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, pour cela, on s'est intéressé dans ce chapitre à l'élimination d'un colorant Bleu d'Evans en solution aqueuse synthétique par les trois hydroxydes doubles lamellaires synthétisés à base de  $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$ . Cette étude repose sur l'influence des paramètres suivants :

- La masse du matériau et sa méthode d'obtention.
- La concentration du colorant.
- Le temps de contact.

**IV-1 Etude du colorant Bleu d'Evans**

Le Bleu d'Evans appelé aussi 53 bleu direct, appartient à la famille des azoïques, car il est caractérisé par la fonction azoïque  $-\text{N}=\text{N}-$ , il est considéré comme un composé cancérigène.

Il sert la teinture des fibres comme le coton, la laine et la soie sur lesquels, il se fixe par ses groupements polaires.

La formule chimique développée du colorant Bleu d'Evans est représentée comme suit :

(Acide-diméthyle-3,3'-biphényle-4,4'-biazo-2,2'-bis-(amino-8-Hydroxyde-1-Naphtalene-disulfonique - 5.7).

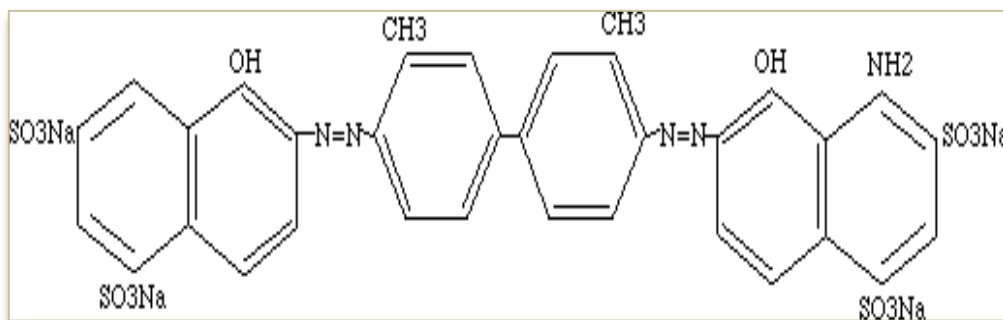
IV-1-1 Formule brute :  $C_{34}H_{24}N_6Na_4S_4O_{14}$ 

Figure IV-1. Structure moléculaire de Colorant Bleu d'Evans.

Les principales caractéristiques du colorant sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV-1. Propriétés chimiques et physiques de Bleu d'Evans.

|          |                                           |                                |          |
|----------|-------------------------------------------|--------------------------------|----------|
| Pour les | Caractéristiques du colorant Bleu d'Evans |                                | réaliser |
|          | Formule brute                             | $C_{34}H_{24}N_6Na_4S_4O_{14}$ |          |
|          | Masse moléculaire (g/mol)                 | 960.79 g/mol                   |          |
|          | Longueur d'onde max. d'absorption (nm)    | 605 nm                         |          |
|          | Point de décomposition (C°)               | 390 °C                         |          |
|          | Solubilité a 25 °C (g/l)                  | 10 g/l                         |          |
|          | PH                                        | Acide                          |          |

différentes expériences de l'adsorption du colorant Bleu d' Evans sur les phases HDL à base de  $[Fe-Ni-Co_3]$ , on a préparé des solutions mères en colorant d'un volume de 1L à une concentration de 1000 mg/l, pour cela on a fait dissoudre 1g de colorant Bleu d'Evans dans 1L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation continue à la température ambiante.

IV-1-2 Détermination de  $\lambda_{\max}$ 

Pour déterminer  $\lambda_{\max}$  du colorant, on a préparé des solutions de 10 à 20 mg/l en colorant à partir de la solution mère de ( $C_0 = 1000$  mg/l). Les solutions sont dosées par spectrophotométrie UV/Visible, les résultats obtenus sont utilisés pour déterminer  $\lambda_{\max}$ , et présentés sur la figure IV-2.

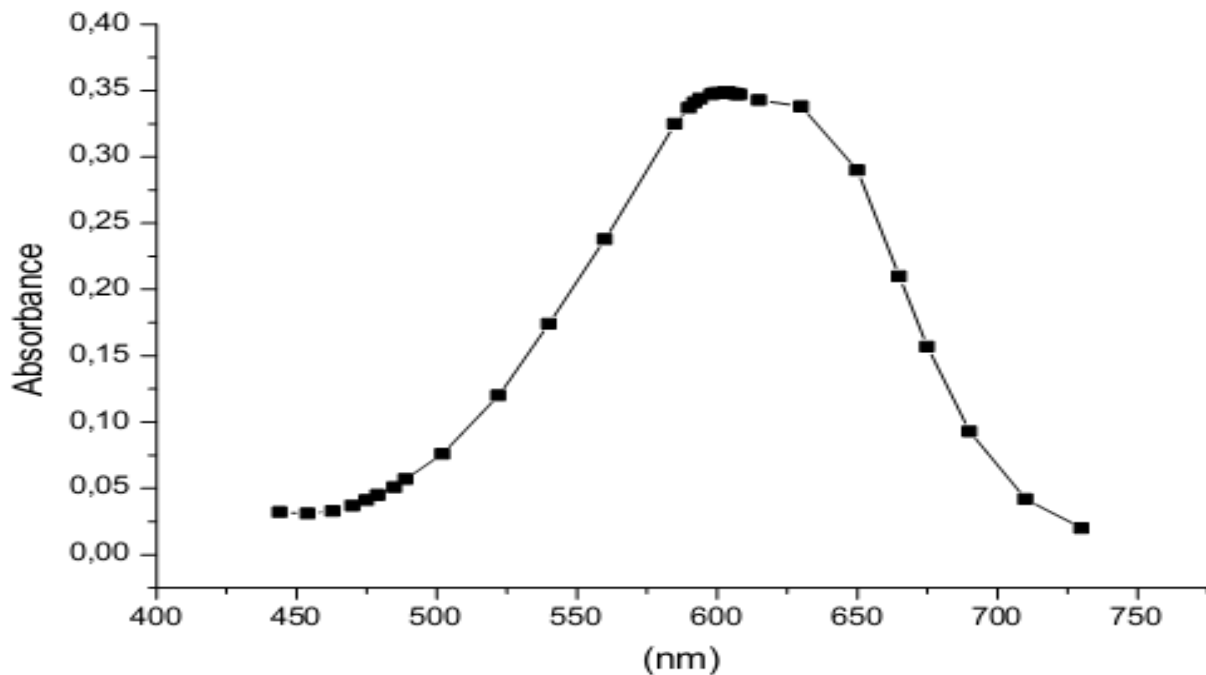


Figure IV-2. Courbe absorbance  $Abs = f(\lambda)$  de colorant Bleu D'Evans.

Sur la base de ces résultats, on a établi la courbe d'étalonnage de l'appareil avec le colorant Bleu d' Evans, afin de déterminer les domaines de concentration pour laquelle loi de Beer-Lambert est respecté (obtention d'une droite), qui permet de relier l'intensité à la concentration.

$$\text{Log } I_0 / I = \xi \cdot \ell \cdot C \quad (3) \quad \text{ou} \quad \text{Abs} = \xi \cdot \ell \cdot C \quad (4)$$

$I_0$  : intensité du faisceau incident.

$I$  : intensité du faisceau émergent.

$\xi$  : coefficient d'adsorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde).

$\ell$  : épaisseur de la cuve.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière, elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations

minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Berr-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé (domaine validité de la méthode), déterminé par étalonnage.

Le spectre d'absorption du colorant Bleu d'Evans donne  $\lambda_{\max} = 605 \text{ nm}$ .

### IV-1-3 Courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère de concentration  $C_i = 1000 \text{ mg/l}$  de colorant, on prépare dans des fioles de 20 ml, des solutions à des différentes concentrations (5; 10; 15; 20; 25) mg/l de colorant, les solutions obtenues sont dosées par spectrophotométrie UV/Visible.

Tableau IV-1. Valeurs d'absorbance  $\text{Abs} = f(c) \lambda_{\max} = 605 \text{ nm}$ .

| $C_i \text{ (mg/g)}$ | 5   | 10  | 15  | 20  | 25  |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Abs                  | 0.4 | 0,6 | 1.2 | 1.4 | 1.8 |

La courbe d'étalonnage représente l'absorbance en fonction de la concentration.

$\text{Abs} = f(C_i)$ .

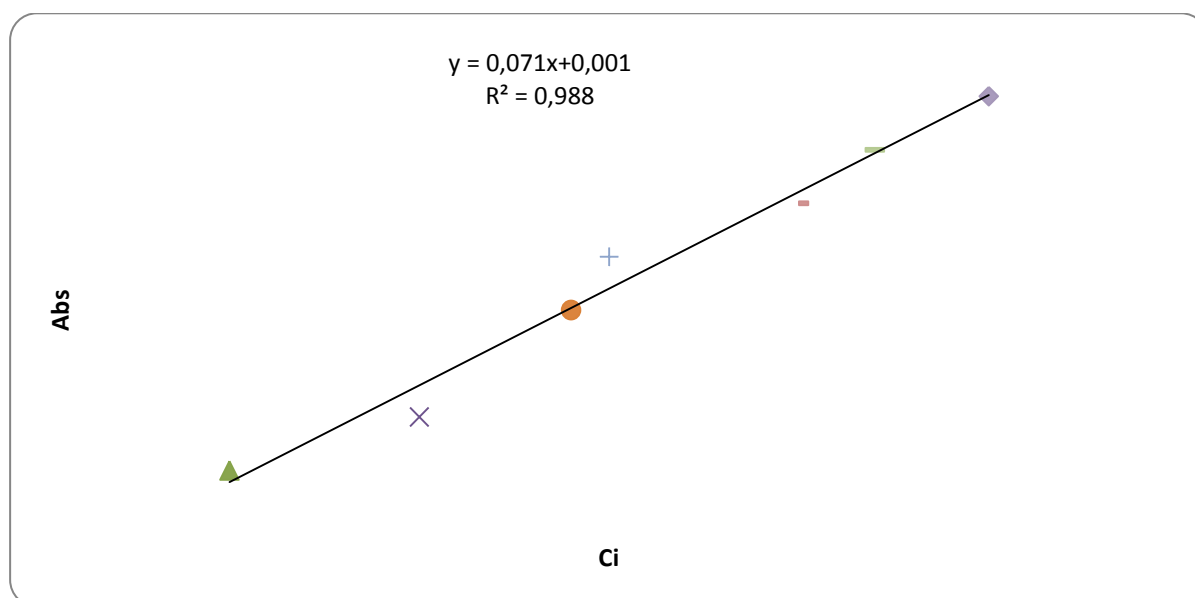


Figure IV-3. Courbe d'étalonnage du bleu d'Evans  $\lambda_{\max} = 605 \text{ nm}$ .

La courbe d'étalonnage  $\text{Abs} = 0.071 C_i + 0.001$  (5)  $R^2 = 0.98$

### IV-2 Calculs des concentrations résiduelles et les quantités absorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les concentrations résiduelles (mg/l), obtenues à partir de la courbe d'étalonnage [absorbance = f (concentrations)], ainsi que les quantités de colorant fixées.

La quantité de colorant adsorbée (X/m), s'exprime en m (g) de soluté par gramme de solide adsorbant, est donnée par les relations suivantes :

$$Y = 0.071 X + 0.001 \quad (6)$$

$$\text{Abs} = 0.071 C_i + 0.001$$

A partir de l'équation (24) précédente on note que :

$$\text{Abs} = 0.071 C_e + 0.001$$

$$C_e = (\text{Abs} - 0.001) / 0.071$$

$$\frac{X}{m} = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (7)$$

Ou : Abs l'absorbance,

$Q_e = X/m$  : quantité de colorant adsorbé par unité de masse d'hydrotalcite (mg/g),

$C_i$  : la concentration initiale (mg/l),

$C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

$m$  = masse de l'adsorbant (g).

### IV-3 Influence de la masse de matériau

Pour étudié l'influence de la masse du matériau sur la fixation du colorant, on a réalisé des divers expériences à partir des différentes phases, en prenant des masses des HDL [Ni<sub>2</sub>FeCO<sub>3</sub>; CH, et Ni<sub>2</sub>FeCO<sub>3</sub>; CR, Ni<sub>3</sub>FeCO<sub>3</sub>; CH], compris entre 10 et 100 mg, mètre en contact avec 20 ml de solution aqueuses du colorant de concentration constante et fixée de 700 mg/l.

Dans des érlens de 50 ml fixés dans un secoueur pendant 24 heures, après agitation des solutions, les échantillons sont dosés par UV-visible et les résultats sont reportés dans la figure IV-4.

Le tracé de graphe  $Q_m \text{ (mg/g)} = f(m) \text{ (g)}$  des trois HDL:

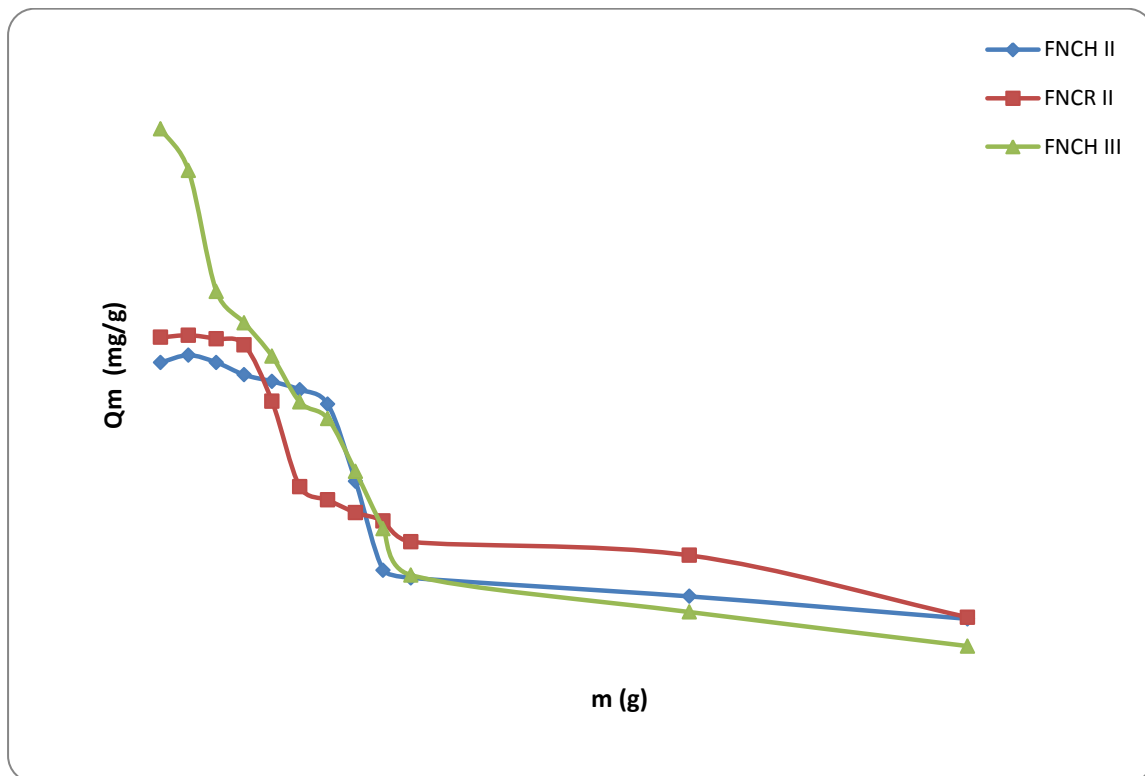


Figure IV-4. Influence de la masse des matériaux [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH, et  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR,  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH] sur la fixation du colorant bleu d'Evans.

Pour des quantités  $m(\text{g})$  minimales des matériaux HDL, l'adsorption maximale du colorant par unité de masse du matériau  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH égale  $263.1 \text{ mg/g}$ , elle est supérieure que à l'utilisation des deux autre phases  $Q_m = 163.1 \text{ mg/g}$  du matériau  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH, et  $Q_m = 151.1 \text{ mg/g}$  pour la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.

Pour la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH, qui suivre un traitement hydrothermal avec chauffage dans l'étuve à  $T = 85^\circ\text{C}$  pendant 24 h, résulte que  $Q_m$  en  $\text{mg/g}$  est réduit de  $163.1 \text{ mg/g}$  jusqu'à  $Q_m = 91,45 \text{ mg/g}$ , et aussi pour la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR, suivante un chauffage sous reflux à température de  $100^\circ\text{C}$  pendant 24 h,  $Q_m$  en  $\text{mg/g}$  réduit de  $151.1$  jusqu'à  $138.1 \text{ mg/g}$ .

Pour la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH, la quantité de matériaux adsorbé par unité de masse est réduit de  $263.1 \text{ mg/g}$  jusqu'à  $Q_m = 132.1 \text{ mg/g}$ .

Pour une quantité de  $0.06 \text{ g}$  du matériau HDL,  $Q_m \text{ (mg/g)}$  devient constant pour les trois matériaux d'HDL, est réduite jusqu'à  $47.84 \text{ mg/g}$  pour la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR, et  $65.14 \text{ mg/g}$  pour  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH et  $49.1 \text{ mg/g}$  pour la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH. On note que la masse appropriée des trois HDL étudiés est égale  $60 \text{ mg}$ .

#### IV-4 Isotherme et modélisation de l'adsorption du colorant

Tous les drossages par UV-visible ont été réalisés après que les solutions de colorant étudié, soient agitées pendant 24 heures en présence de l'absorbant HDL.

##### IV-4-1 Isotherme d'adsorption du colorant bleu d'Evans

Après l'étude de l'influence de la masse du matériau HDL à la fixation de colorant, on a fixé la masse qui représente de meilleur rendement (la masse appropriée)  $m = 0.06$  g.

L'isotherme d'absorption de Bleu d'Evans a été réalisé à la température ambiante  $T = 25^\circ\text{C}$ , on dispersant séparément des quantités de 60 mg des trois HDL [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH, et  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR,  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH] dans 20 ml de solution Bleu d'Evans à des concentrations variantes de 100 et jusqu'à 700 mg/l.

Ensuite, les surnageant sont dosés dans un spectrophotomètre UV-visible à  $\lambda_{\text{max}} = 605$  nm.

Les isothermes obtenues (quantité absorbé par unité de masse en fonction de la concentration résiduelle) sont représentée dans la figure IV-5.

##### IV-4-2 L'isotherme d'adsorption du colorant bleu d'Evans par les 03 phases d'HDL [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH, et $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR, $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH].

##### IV-4-3 Calculs des concentrations résiduelles correspond aux concentrations initiales.

$$Y = 0.071 X + 0.001$$

$$\text{Abs} = 0.071 C_e + 0.001$$

$$C_e = (\text{Abs} - 0.001) / 0.071$$

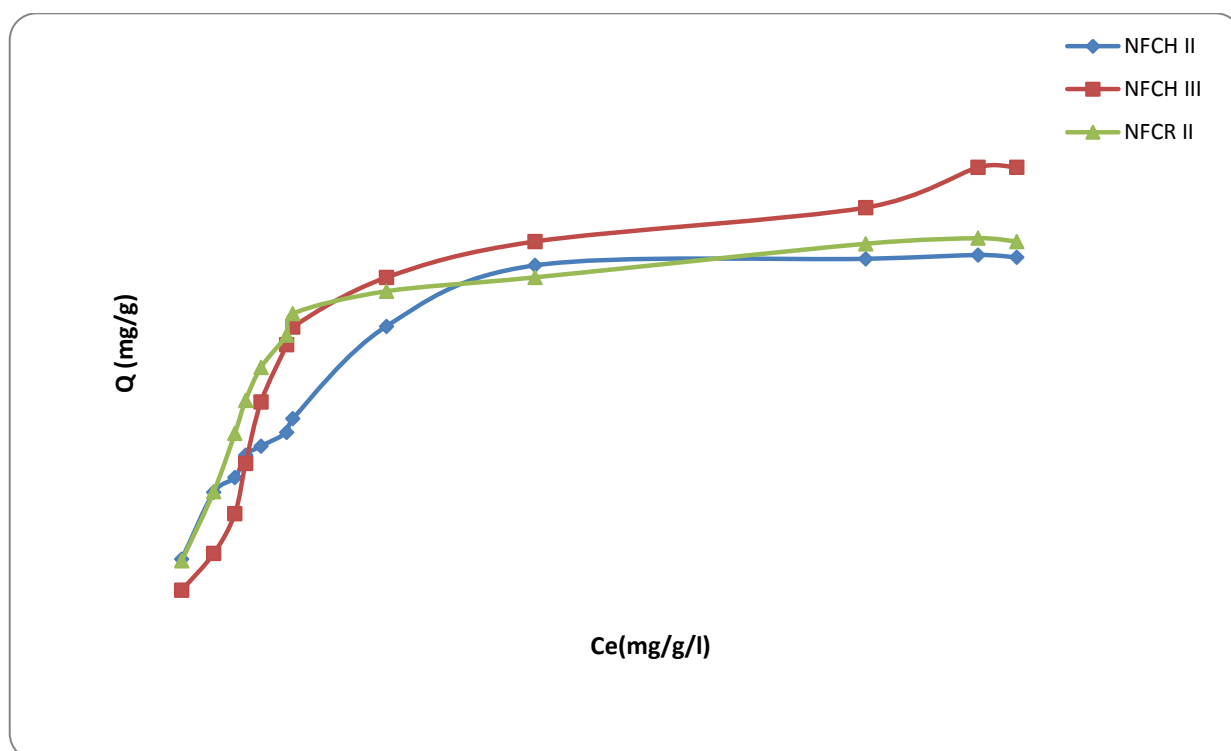
$$\frac{X}{m} = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m}$$

A partir des équations précédentes, on calcule les concentrations initiales, les concentrations résiduelles, les résultats sont présentés au tableau IV-3.

Tableau IV-3. Les concentrations résiduelles correspondent aux concentrations initiales.

| $C_i$ | $C_{e1}$   | $C_{e2}$  | $C_{e3}$   |
|-------|------------|-----------|------------|
| 100   | 13,1256825 | 15,425875 | 15.12564   |
| 200   | 24,1562447 | 23,154528 | 31.45246   |
| 300   | 31,4525789 | 45,458945 | 49.12546   |
| 350   | 35,142684  | 51,458795 | 71.45418   |
| 400   | 40,478532  | 57,458942 | 98.84125   |
| 450   | 49,321458  | 64,213568 | 124.2365   |
| 500   | 51,482765  | 85,75482  | 132.143256 |
| 550   | 83,781467  | 105,89478 | 154.1546   |
| 600   | 135,128465 | 137,35872 | 170.1568   |
| 650   | 279,298435 | 168,46821 | 185.23654  |
| 700   | 288,145268 | 185,15624 | 243.1546   |
| 750   | 301,452589 | 294,47125 | 263.15682  |

Le tracé du courbe suivante représente les quantités du colorant adsorbées par les trois matériaux HDL [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH,  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR,  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH] (mg/g), en fonction des concentrations résiduelles  $C_e$  (mg/g/l).

Figure IV-5. Isotherme d'adsorption de bleu d'Evans sur les matériaux [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH,  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR,  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH].

Suivant le graphe obtenue dans la figure IV-5, on peut dire que à l'utilisation du matériau  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3; \text{CH}$  à une concentration initiale ( $C_i$ ) égale 750 mg sa donne un meilleur rendement d'adsorption du colorant,  $Q_{\text{NFCH};R=3} = 203,15682 \text{ mg/g}$ , elle est plus que à l'utilisation des deux autres matériaux ( $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}$ , et  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CR}$ ),  $Q_{\text{NFCH};R=2}$  égale 163.143658 mg/g,  $Q_{\text{NFCR};R=2} = 170,15895 \text{ mg/g}$ .

Suivant la diminution de la concentration initiale jusqu'à 600 mg/l, on remarque que  $Q_m \text{ (mg/g)}$  devient constant pour les matériaux, on note la concentration nominale égale 600 mg/l.

À une concentration 100 mg/l, et jusqu'à 550 mg/l, la quantité de colorant adsorbé par unité de masse augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

#### IV-4-4 Application des modèles d'adsorption

On a utilisé deux modèles simples et très utilisés dans la littérature : modèles de Freundlich et de Langmuir, pour décrire mathématiquement les résultats de l'adsorption de colorant par divers HDL étudiés. Et nous permet de définir le mécanisme d'interaction entre le colorant (polluant) et les matériaux HDL.

##### IV-4-4-1 Etude modèle de Freundlich

Suivant la formule suivante :

$$Q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

$$\text{Log } Q_e = \frac{1}{n} \log k + \log c \quad (9)$$

En traçant le graphe  $\log Q_e$  en fonction de  $\log C_e$ , qui correspondant à l'expression de Freundlich.

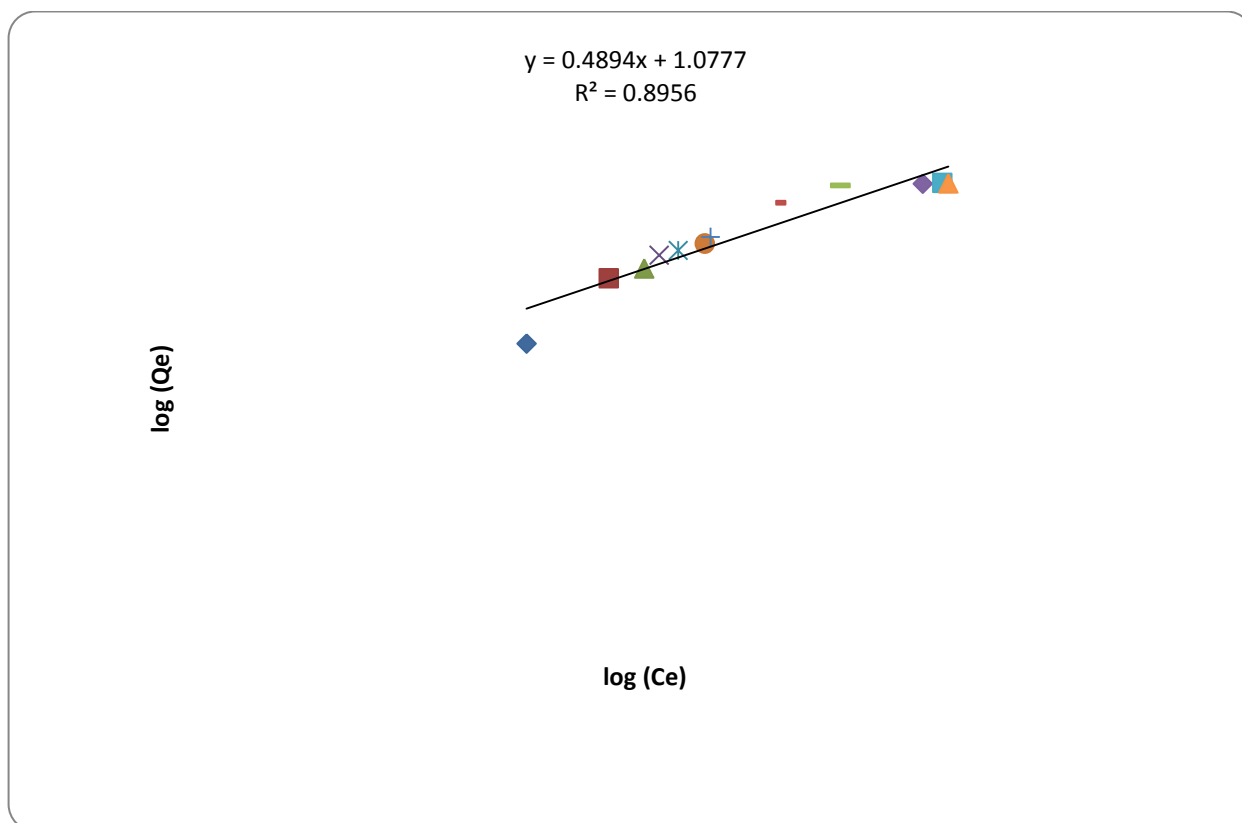


Figure IV-6. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de bleu d'Evans sur  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH.

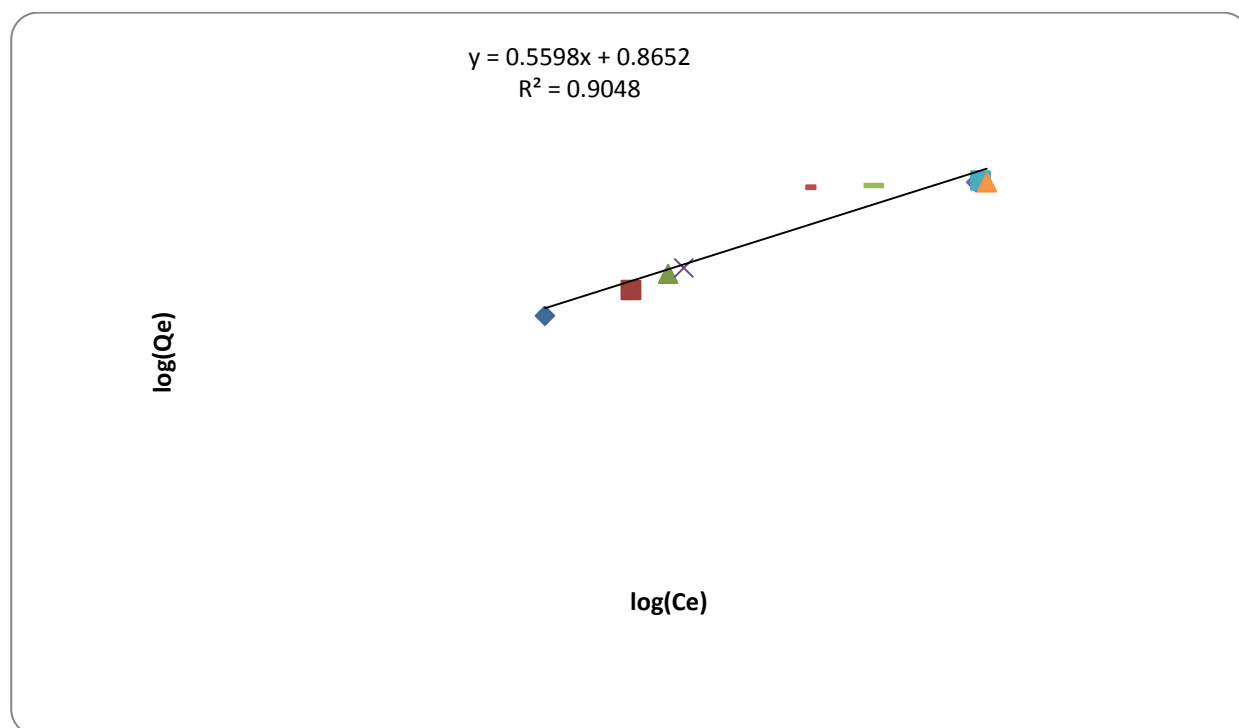


Figure IV-7. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de bleu d'Evans sur  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.

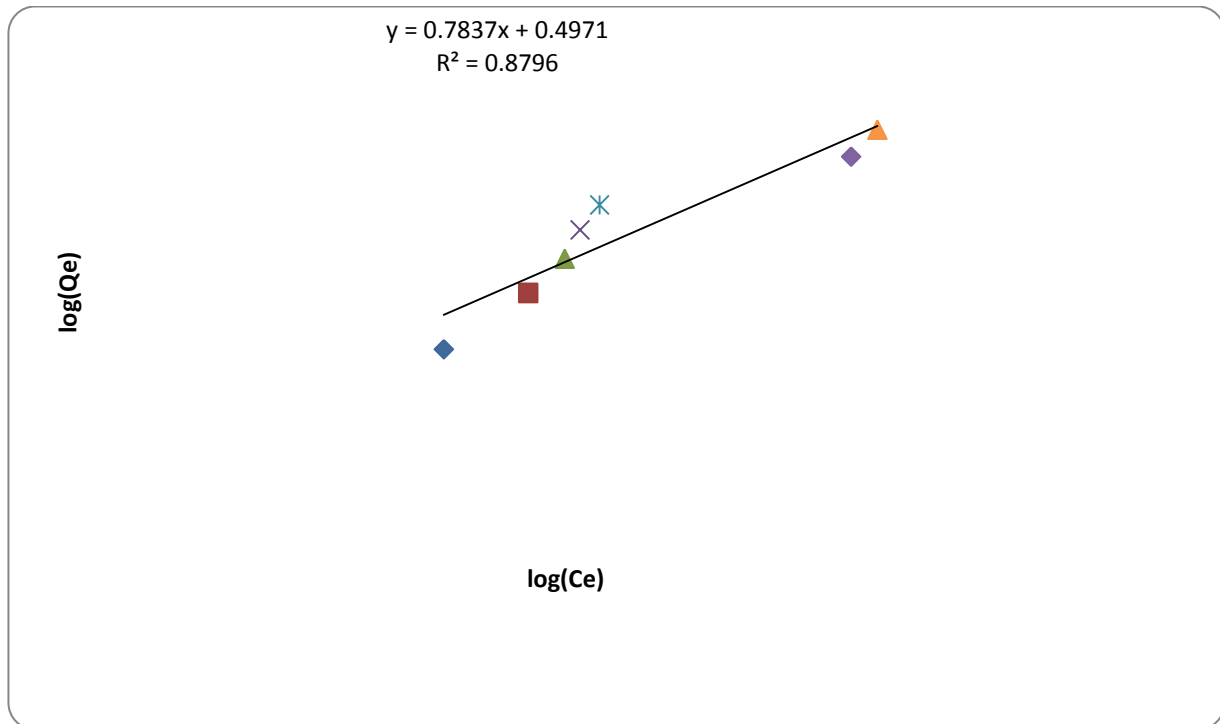


Figure IV-8. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de bleu d'Evans sur  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3 \cdot \text{CH}$ .

#### IV-4-4-2 Modèle de Langmuir

Suivant l'équation  $Q_e = Q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$ . En traçant  $\left(\frac{1}{Q_e}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{C_e}\right)$ .

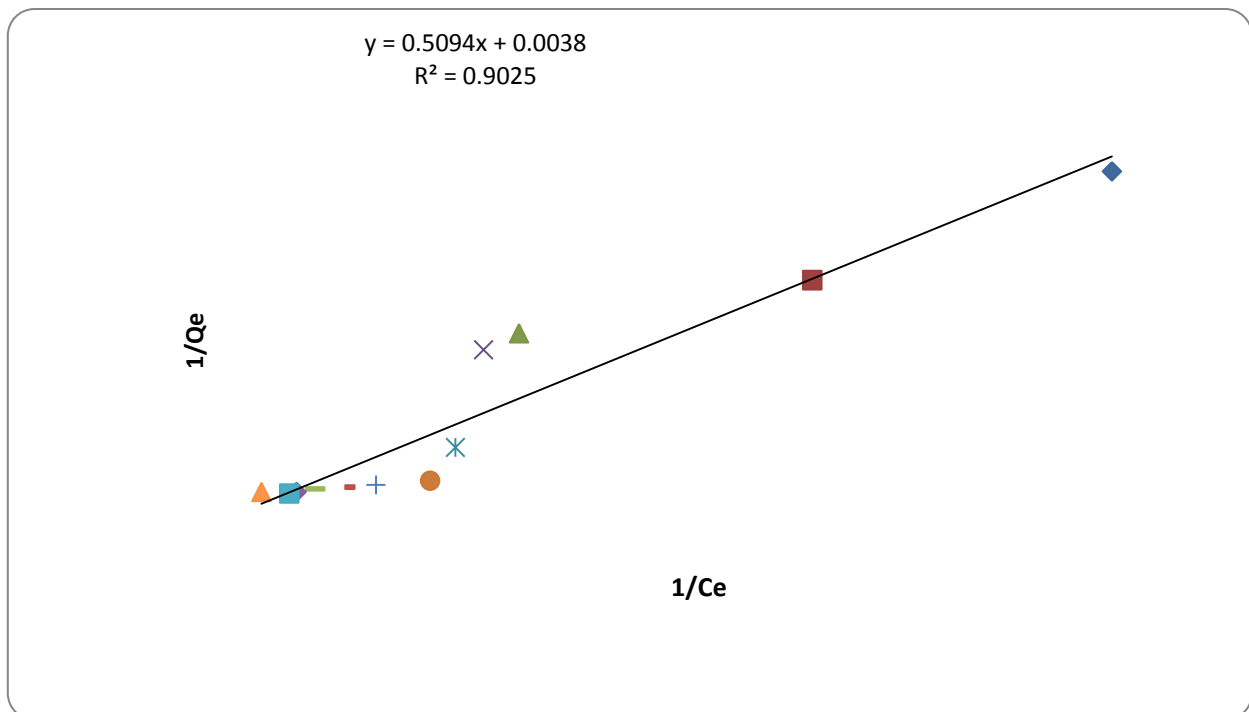


Figure IV-9. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu d'Evans sur  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3 \cdot \text{CH}$ .

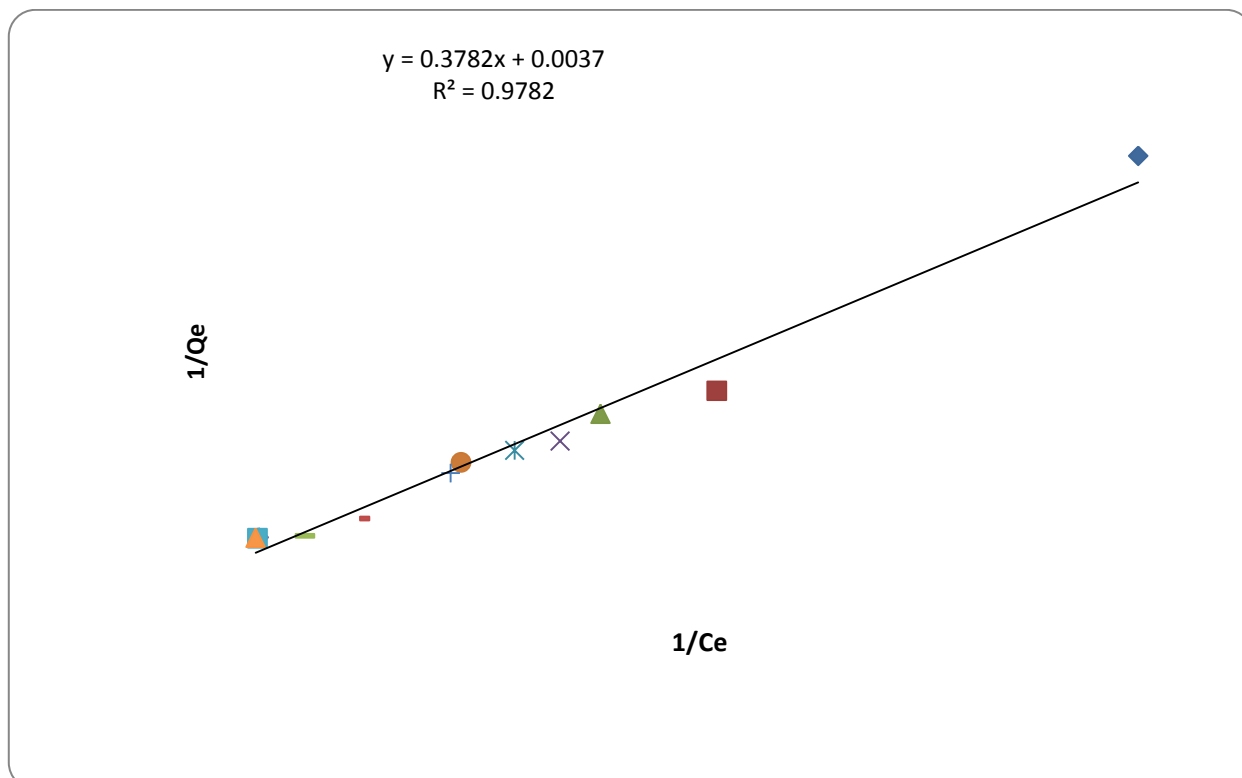


Figure IV-10. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu d'Evans sur  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.

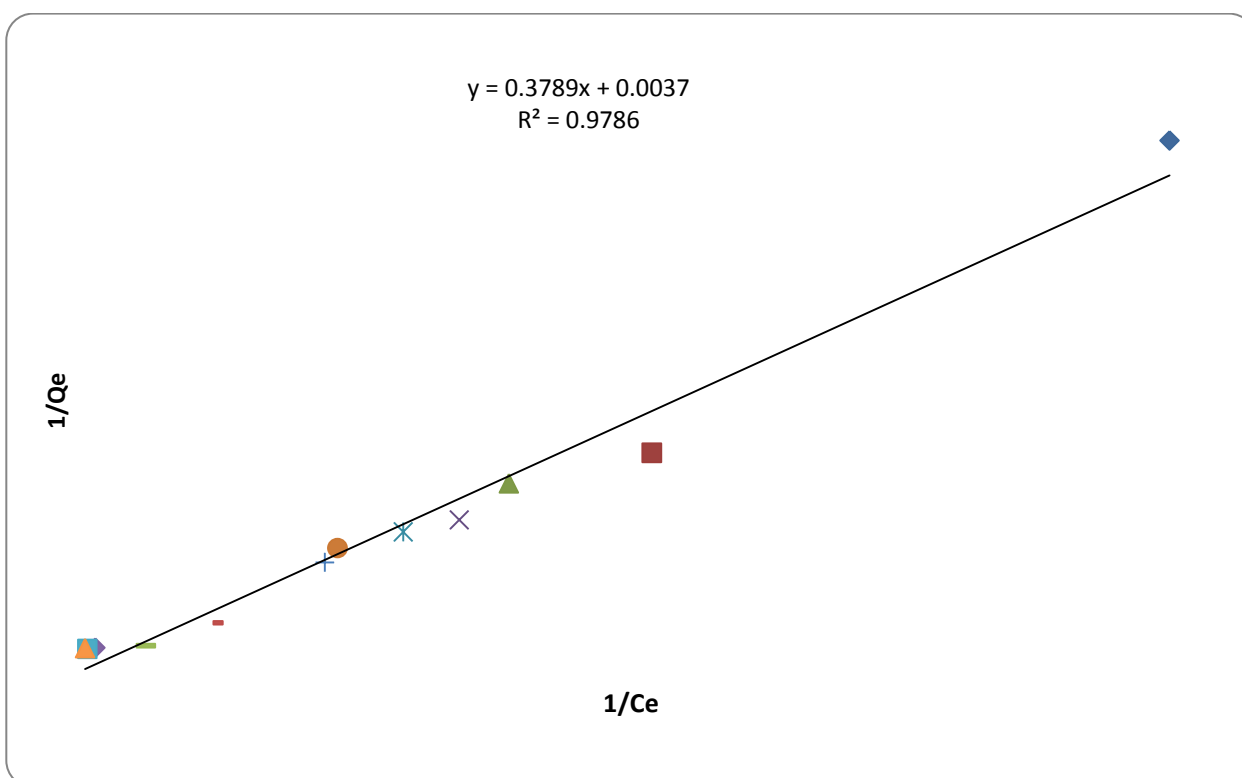


Figure IV-11. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de bleu d'Evans sur  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.

Tableau IV-4. Valeurs des paramètres de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de colorant Bleu D'Evans par les différents matériaux synthétisés.

| Matériaux                              | Langmuir              |                |                | Freundlich |                |                | Q <sub>Exp</sub> |
|----------------------------------------|-----------------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|------------------|
|                                        | Q <sub>m</sub> (mg/g) | K <sub>L</sub> | R <sup>2</sup> | 1/n        | K <sub>F</sub> | R <sup>2</sup> |                  |
| Ni <sub>2</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CH | 263,15                | 3,33           | 0.9236         | 0.4894     | 11.959         | 0.8956         | 98,25            |
| Ni <sub>2</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CR | 270,27                | 0,11           | 0.9782         | 0.5598     | 7.331          | 0.9048         | 164              |
| Ni <sub>3</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CH | 270,27                | 0,15           | 0.9786         | 0.3789     | 1.008          | 0.9444         | 90,56            |

Vu les valeurs de R<sup>2</sup> obtenues, il se confirme que pour les trois phases d'HDL [Ni<sub>2</sub>FeCO<sub>3</sub>; CH, Ni<sub>2</sub>FeCO<sub>3</sub>; CR., Ni<sub>3</sub>FeCO<sub>3</sub>; CH], le modèle de Langmuir ( $0.9786 \geq R^2 \geq 0.9236$ ) est plus adéquat que celui de Freundlich ( $0.9048 \geq R^2 \geq 0.8796$ ), pour décrire les résultats d'équilibre de l'adsorption dans tous les domaines des concentrations étudiées. Les tendances de l'adsorption observées précédemment sont confirmées à savoir que la capacité maximale de l'adsorption de colorant, sont fonction de mode de préparation de matériau adsorbant (le taux du métal trivalent (R), et la méthode de traitement). La modélisation des isothermes a été menée en utilisant deux modèles : Langmuir et Freundlich. L'ajustement des données expérimentales suit convenablement le modèle de Langmuir.

#### IV-5 Influence du temps d'adsorption de bleu d'Evans

Pour déterminer la cinétique d'élimination du colorant par les différentes phases HDL, on a suivi les étapes suivantes :

Dans un bécher, une masse de 60 mg d'un matériau HDL dispersé dans 200 ml de solution aqueuse de colorant, de concentration initiale égale  $C_i = 700$  mg/l. Le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse et à une température de 25°C.

Prélèvement de solution ont été réalisés chaque 05 min, les suspensions sont ensuite filtrées et la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant, ensuite, on les dose à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

##### IV-5-1 Cinétique d'adsorption des HDL [Ni<sub>2</sub>FeCO<sub>3</sub>; CH, Ni<sub>2</sub>FeCO<sub>3</sub>; CR, Ni<sub>3</sub>FeCO<sub>3</sub>; CH].

Pour mettre en évidence l'influence du mode de préparation des HDL et l'influence des proportions des métaux, on mesure l'évolution temporelle de la quantité du colorant adsorbé

représente  $Q$  (mg/g) (la cinétique d'adsorption), afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption.

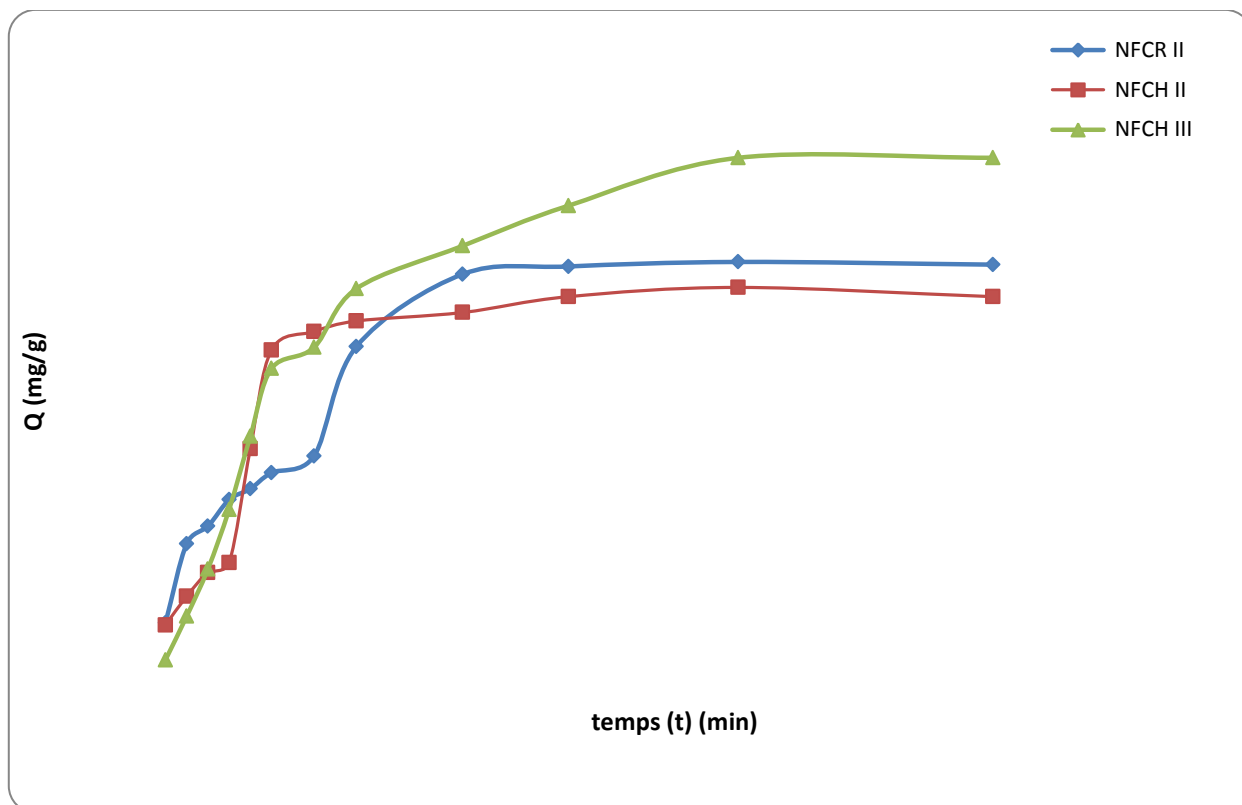


Figure IV-12. Cinétique de fixation de colorants sur les matériaux HDL [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH,  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR,  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH].

Comme le montre la figure IV-12, représente la cinétique de la fixation de colorant par les trois matériaux HDL synthétisés [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH,  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR,  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH].

Les courbes obtenues présentent une même allure caractérisée par une faible adsorption pour les premiers temps de contact solution-matériaux HDL, ainsi on observe que au temps égale 100 min, les capacités d'adsorption de colorant bleu d'Evans sur la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH est supérieure à celle du  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR, et  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH.

Cette adsorption atteint enfin un état d'équilibre au temps supérieure de 100 min et jusqu'à 200 min, la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH donne un meilleur rendement d'adsorption de colorant, et double que l'adsorption par les deux autres matériaux  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR et  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH.

On peut soustraire à l'aide de ces courbes le temps optimisé de l'équilibre d'adsorption de colorant Bleu d'Evans par les trois phases HDL, il est représenté dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5. Valeurs du temps de fixation optimisé du colorant sur les phases d'HDL.

| Matériaux        | Ni <sub>2</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CH | Ni <sub>2</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CR | Ni <sub>3</sub> FeCO <sub>3</sub> ; CH |
|------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Temps de contact | 50 min                                 | 75 min                                 | 50 min                                 |

#### IV-5-2 Ordre Cinétique de l'adsorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption, nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier 1<sup>er</sup> et du deuxième 2<sup>ème</sup> ordre.

##### IV-5-1 Réaction du premier 1<sup>er</sup> ordre

Suivant l'équation de Lagergren :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{K_1}{Q_m} + (1/t) \frac{1}{Q_m} \quad (10)$$

On trace 1/Q<sub>t</sub> en fonction de l'inverse du temps (1/t), la courbe donne une droite de pente K<sub>1</sub>/Q<sub>m</sub> et d'ordonnée à l'origine 1/Q<sub>m</sub>. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente K<sub>1</sub> et la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre Q<sub>e</sub>.

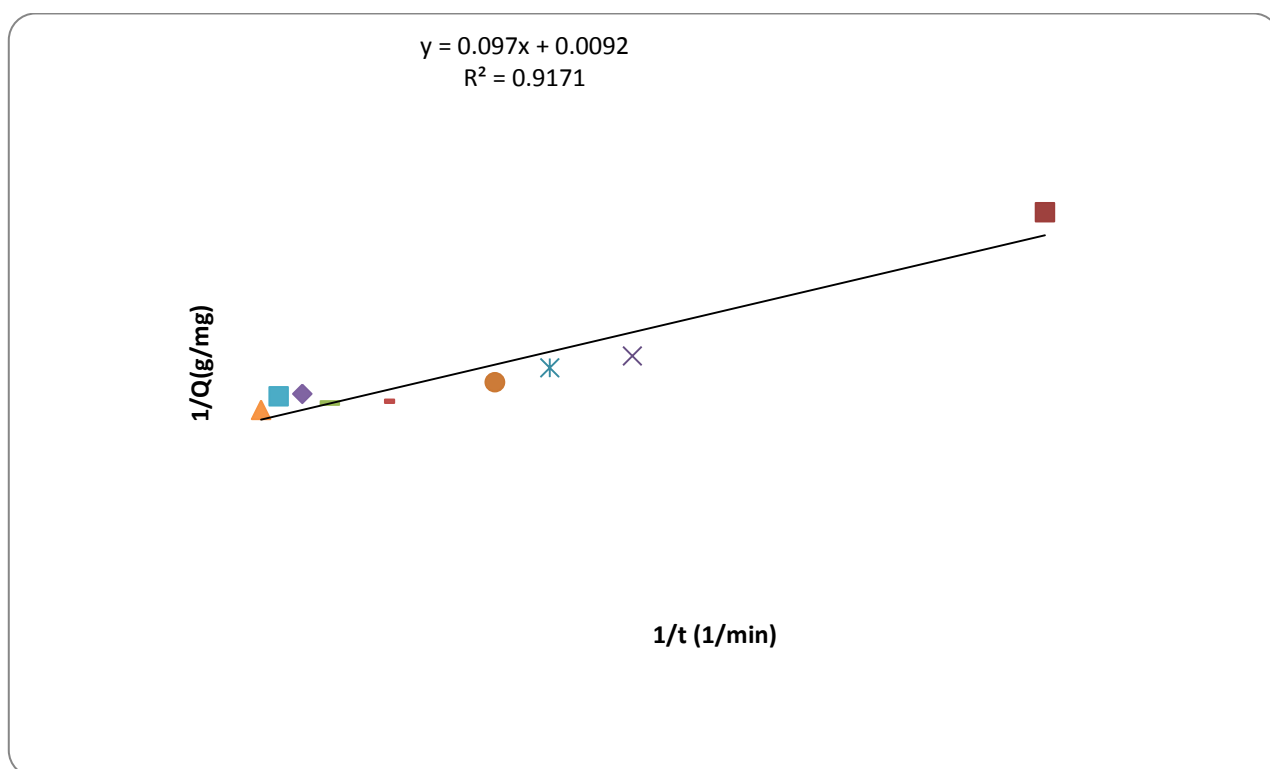


Figure IV-13. 1<sup>er</sup> ordre de réaction de fixation de bleu d'Evans sur  $Ni_2FeCO_3$ ; CH.

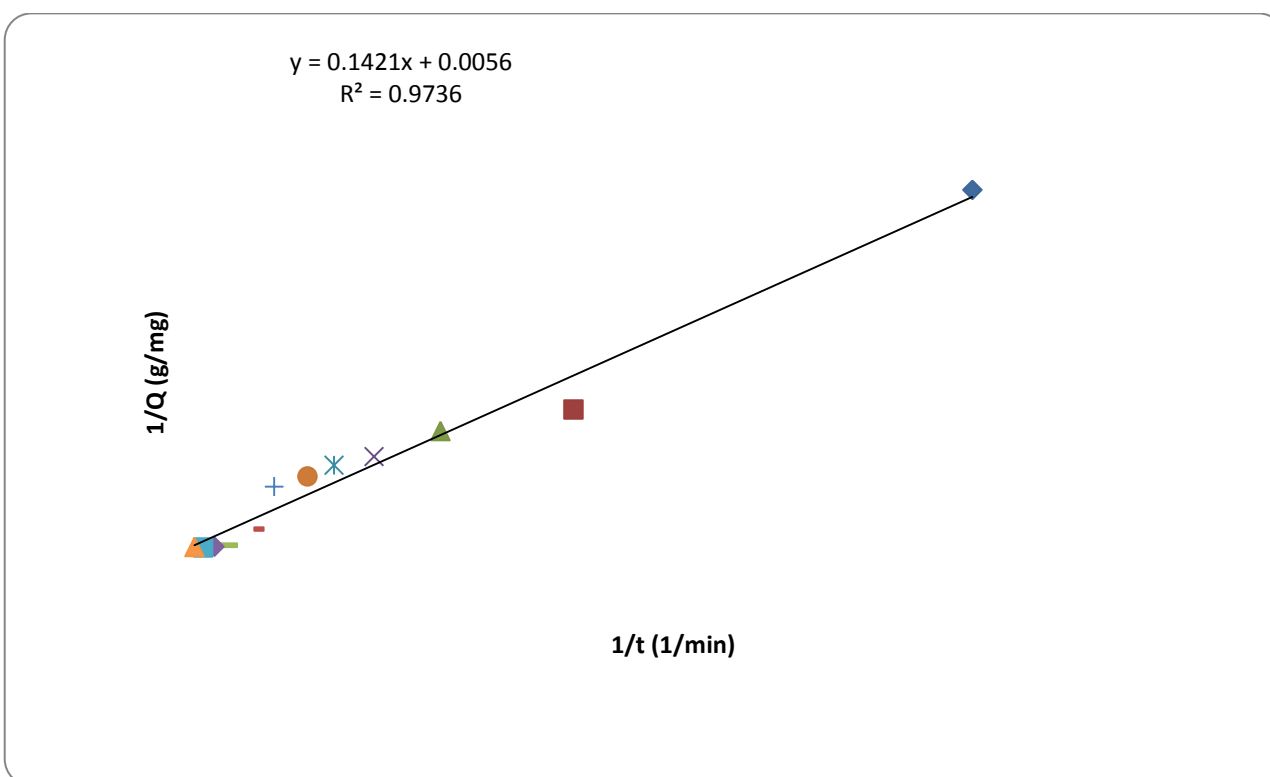


Figure IV-14. 1<sup>er</sup> ordre de réaction de fixation de bleu d'Evans sur  $Ni_2FeCO_3$ ; CR.

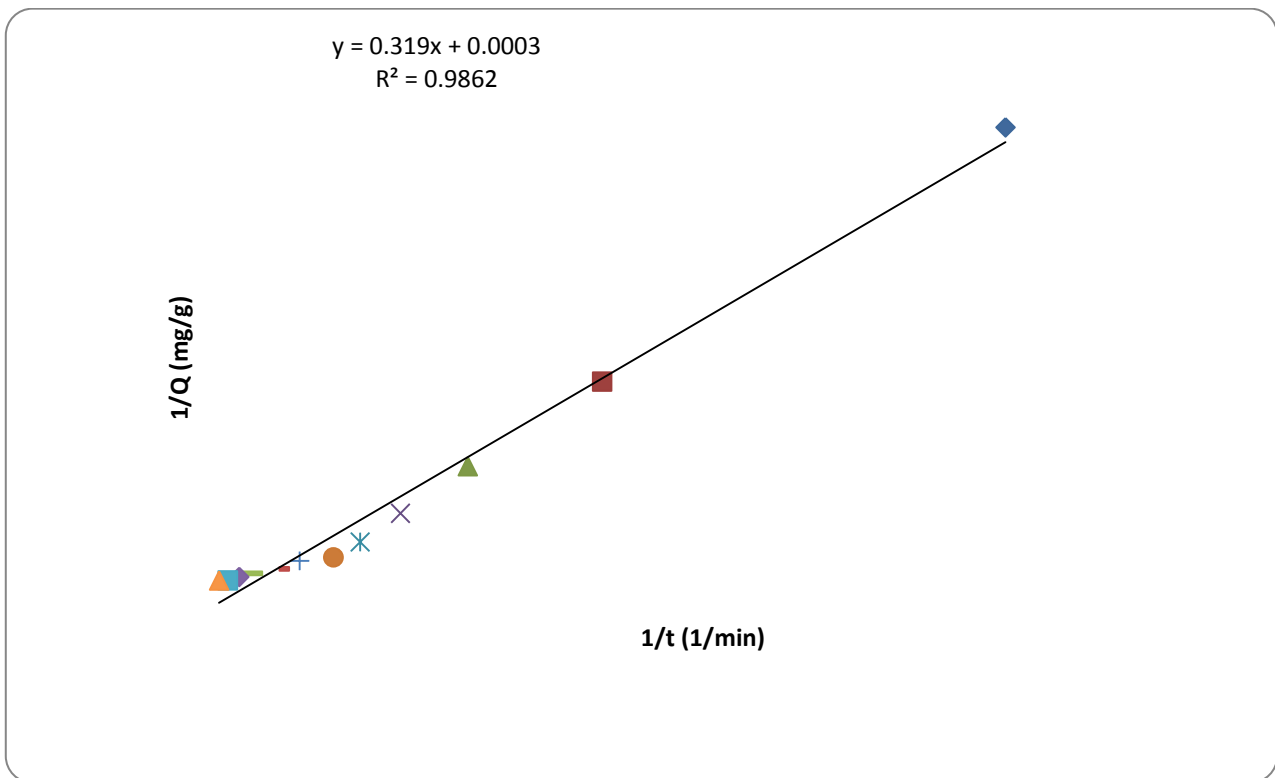


Figure IV-15. 1<sup>er</sup> ordre de réaction de fixation de bleu d'Evans sur  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3 \cdot \text{CH}$ .

#### IV-5-2 La réaction du deuxième 2<sup>eme</sup> ordre

Suivant l'équation du pseudo second ordre :

$$\frac{dQ}{dt_e} = (K_2 \cdot Q_e) + Q_t \quad (11)$$

L'intégration de cette équation suivie de la linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{Q_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e \cdot t} \quad (12)$$

Le tracé de  $(t/Q_t)$  en fonction du temps  $(t)$ , nous donne une droite de pente  $1/Q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_2 \cdot Q_e^2$ , les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente  $K_2$  ainsi que la capacité d'adsorption des matériaux à l'équilibre  $Q_e$ .

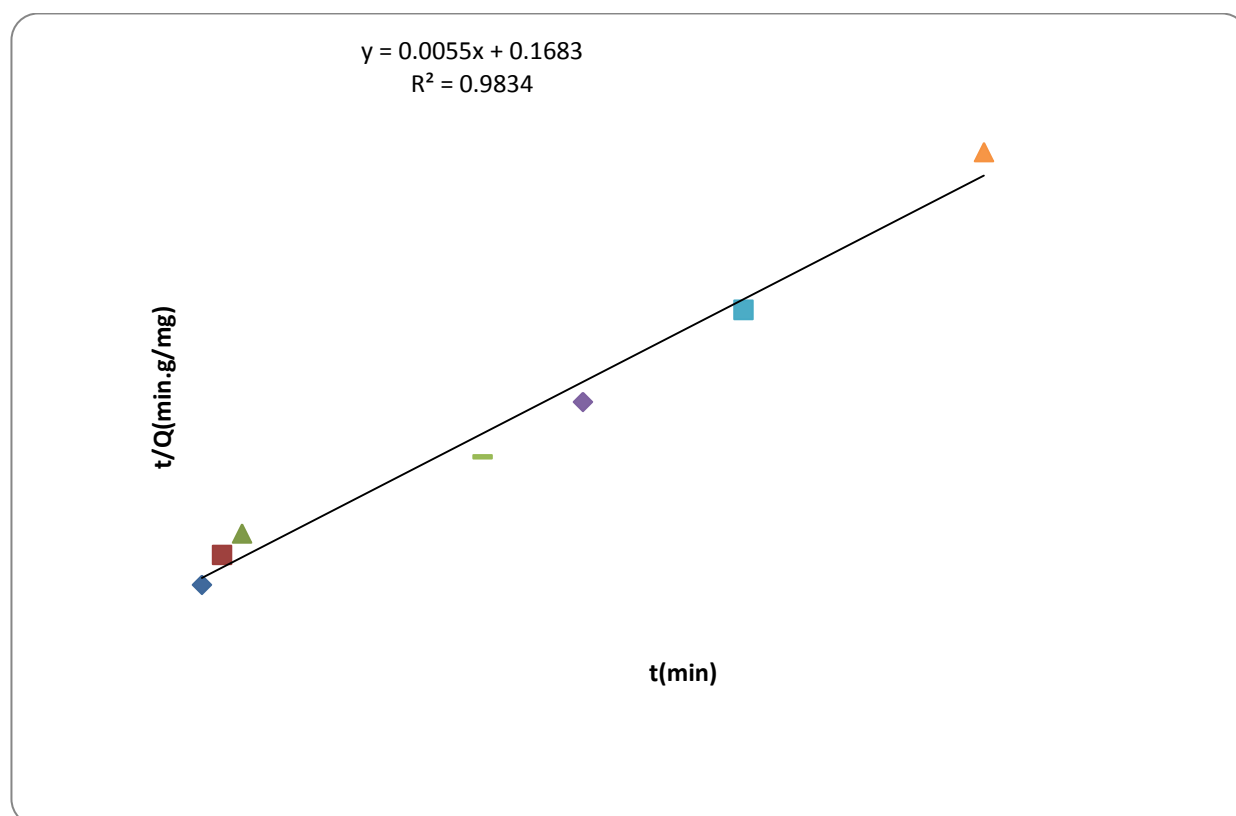


Figure IV-16. 2<sup>ème</sup> ordre de réaction de fixation de colorant Bleu d'Evans sur  $Ni_2FeCO_3$ ; CH.

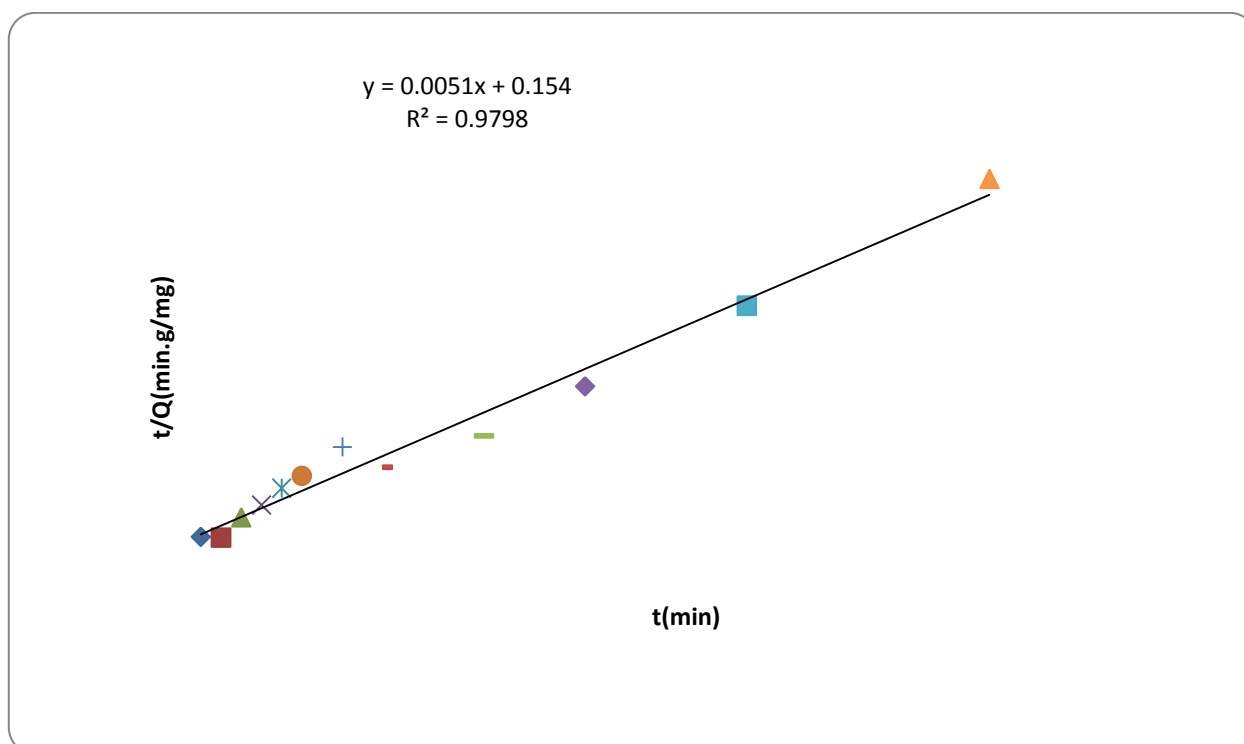


Figure IV-17. 2<sup>ème</sup> ordre de réaction de fixation de colorant Bleu d'Evans sur  $Ni_2FeCO_3$ ; CR.

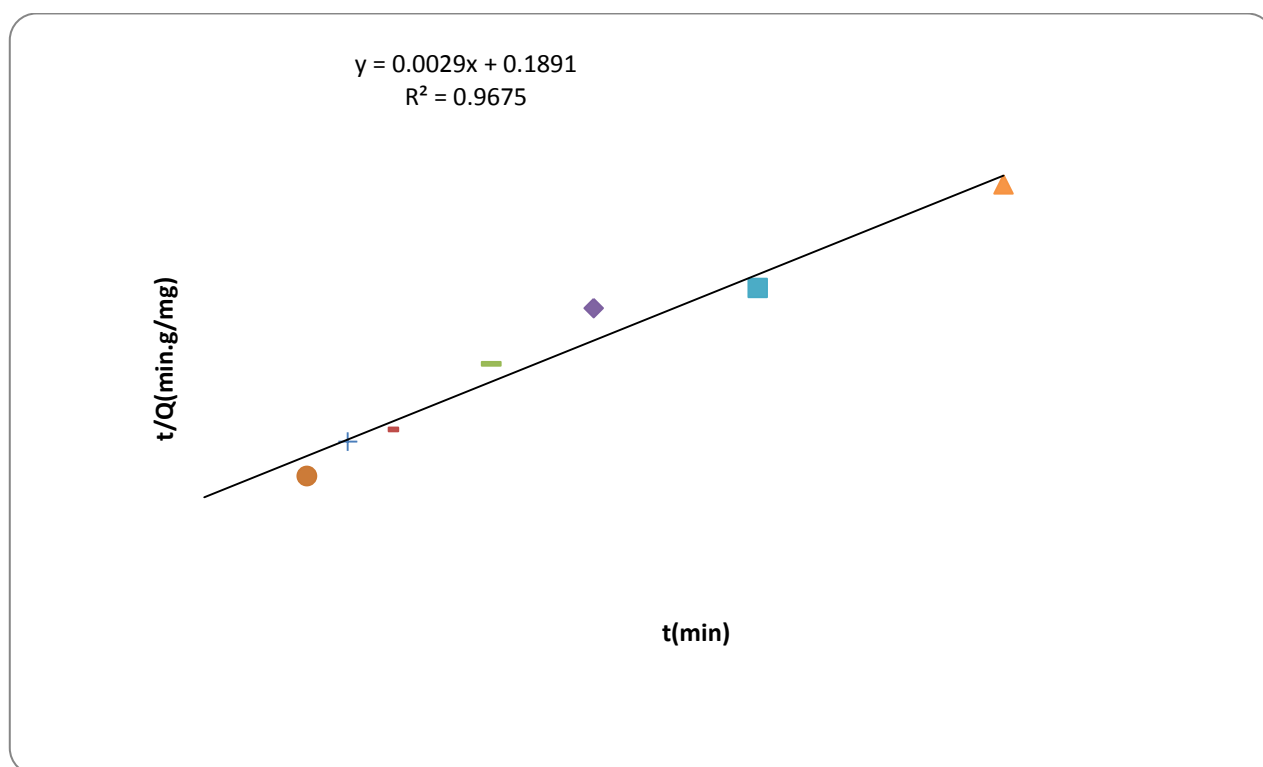


Figure IV-18. 2<sup>ème</sup> ordre de réaction de fixation de colorant Bleu d'Evans sur  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ , CH.

L'étude des lois cinétiques du premier 1<sup>er</sup> et du deuxième 2<sup>ème</sup> ordre, définies précédemment donne les différents paramètres des deux modèles, que nous avons rassemblés dans le tableau ci dessous.

Tableau IV-6. Constantes de vitesse d'adsorption de bleu d'Evans sur les trois phases d'HDL.

| Matériaux                       | Premier ordre   |         |        | Deuxième ordre  |          |       | $Q_{\text{Exp}}$ |
|---------------------------------|-----------------|---------|--------|-----------------|----------|-------|------------------|
|                                 | $Q_{m1}$ (mg/g) | $K_1$   | $R^2$  | $Q_{m2}$ (mg/g) | $K_2$    | $R^2$ |                  |
| $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH | 108,69          | 10,5429 | 0.9171 | 181,8181        | 0,001792 | 0.983 | 171,30285        |
| $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR | 178,57          | 25,3747 | 0.9736 | 196,0784        | 0,000168 | 0.979 | 139,79586        |
| $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH | 333,33          | 106,332 | 0.9862 | 344,827         | 4,62E-05 | 0.967 | 152,94384        |

Vu le tableau IV-6. Pour les deux phases HDL [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH,  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR], le coefficient  $R^2$  de deuxième ordre est supérieure que  $R^2$  du première ordre, par contre pour la phase  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH, le coefficient  $R^2$  du première ordre est plus que  $R^2$  de deuxième ordre.

L'adsorption de colorant Bleu D'Evans par les trois matériaux HDL synthétisés a été effectuée en tenant compte de plusieurs paramètres.

L'équilibre est atteint au bout de 50 min pour les deux phases ( $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH et  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH) et 75 min pour la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.

La cinétique a été réalisée en deux modèles : pseudo-premier, pseudo-second ordre. Les résultats montrent que la cinétique suit le modèle pseudo-second ordre pour les 02 phases d'HDL [ $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH,  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR], qui suggère que la fixation est due à l'interaction adsorbant-adsorbat.

### Conclusion

Dans ce chapitre, l'aptitude des trois matériaux HDL synthétisés testés comme adsorbants, pour l'adsorption d'un colorant Bleu D'Evans en solution aqueuse a été démontrée que l'étude cinétique d'adsorption de colorant par ces trois matériaux a donné les résultats suivants :

La quantité fixée à l'équilibre était fonction du type de méthode de synthèse (coprécipitation hydrothermal ou sous reflux) et taux du métal trivalent (rapport égal 2 ou 3), pour un matériau adsorbant utilisé.

Durant le phénomène cinétique de l'adsorption de colorant Bleu D'Evans par les trois matériaux HDL, une variation dans les valeurs de la quantité de colorant adsorbé  $Q$  (mg/g) : une augmentation faible dans sa valeur dans les premières minutes de contact entre le colorant et le matériau HDL, cette variation atteint jusqu'à 50 min pour les deux phases ( $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH et  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH) et 75 min pour la phase  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR, à suivre un état stationnaire pour les trois HDL.

L'étude de isotherme d'absorption de colorant Bleu d'Evans à une température ambiante  $T = 25^\circ\text{C}$ , à été démontré que à l'utilisation d'une concentration  $\leq 600$  mg/l, la concentration en colorant augmente, plus la quantité en colorant fixé.

La modélisation des isothermes a été montrée que le modèle de Langmuir est plus adéquat que le modèle de Freundlich

Les différences observées dans l'adsorption de colorant par les divers matériaux adsorbants testés peuvent être attribuées à leurs différences d'accessibilité aux sites de fixation présents sur leurs surfaces liées à la méthode de préparation (méthode de traitement, taux du métal trivalent), et le milieu d'adsorption.

## Conclusion générale

### Conclusion générale

Les hydroxydes doubles lamellaires représentent un intérêt, certain de part leur facilité de synthèse, et leurs utilisations multiples. Les nombreuses études effectuées sur les HDL révèlent un excellent rendement, avec des importantes tailles des cristallites. Les composés type [Nickel-Fer] posent davantage de problème car la réaction est certes cinétiquement rapide mais nécessite des temps de murissement suffisant et beaucoup de facteurs influencent les rendements de réaction.

Ce présent de travail a été d'un grand apport dans l'enrichissement de nos connaissances théoriques par un travail pratique de synthèse, de caractérisation et d'application des matériaux HDL.

Nous avons synthétisés des phases d'hydroxydes doubles lamellaires à base de  $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$  à deux différents rapports ( $R = 2$ ,  $R = 3$ ) et des manières différentes de murissement, c'est phases sont identifiés par la diffraction des rayons X, ce qui nous permis de confirmé que les matériaux obtenues correspondent bien aux hydroxydes doubles lamellaires recherchés.

La partie rhéologique de notre étude était d'aboutir à une caractérisation des propriétés rhéologiques des suspensions HDL-eau distillée, et de contribuer à comprendre la relation entre les propriétés rhéologiques mesurées et la structure microscopique de ces suspensions, après une étude rhéologique des suspensions HDL. Le but était de mieux comprendre le système HDL-eau distillée à différents concentrations (1 à 5%) massique, il a été établi que lorsque l'on suit certain protocole de préparation de la suspension, on peut déterminer le comportement rhéologique de ces suspensions HDL-eau.

Nous pouvons conclure que la concentration d'argile, structure des particules argileuses (charge, surface spécifique, granulométrie, capacité d'échange anionique). Tous ces paramètres sont influençant sur les propriétés des suspensions aqueuses des HDL.

L'étude de l'influence de la masse du matériau sur la fixation du colorant, l'adsorption maximale du colorant par unité de masse du matériau  $[\text{Ni}_3\text{FeCO}_3; \text{CH}]$  donne un meilleur rendement, elle est plus que  $Q_m$   $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}]$ , et  $Q_m$  pour la phase  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CR}]$ , suivante à l'utilisation de 0.06 g du matériau HDL,  $Q_m$  (mg/g) devient constant pour les trois matériaux HDL, donc la masse appropriée pour les trois HDL est de 60 mg.

L'isotherme d'absorption de colorant Bleu d'Evans à température ambiante  $T = 25^\circ\text{C}$ , l'utilisation du matériau  $[\text{Ni}_3\text{FeCO}_3; \text{CH}]$  à concentration initiale  $C_i$  égale 750 mg donne un meilleur rendement d'adsorption du colorant, elle est plus que à l'utilisation des deux autres matériaux  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}]$ , et  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CR}]$ . On note que la concentration nominale égale 600 mg/g, pour les HDL étudiés.

Suivre les données expérimentales de la modélisation des isothermes, Le modèle de Langmuir conviennent pour décrire l'adsorption de colorant Bleu d'Evans.

## Conclusion Générale

---

La cinétique d'adsorption du colorant bleu d'Evans sur la phase  $[\text{Ni}_3\text{FeCO}_3; \text{CH}]$  est plus que sur les 02 phases  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CH}]$ ,  $[\text{Ni}_2\text{FeCO}_3; \text{CR}]$  au temps de fixation optimisé. Cette différence est due à la taille du chaque support avec les particules de colorant.

L'ensemble des études réalisées. Conduit à la conclusion suivant :

Parmi les trois matériaux hydroxydes doubles lamellaires préparés, seul celui à base  $[\text{Ni}_3\text{FeCO}_3; \text{CH}]$  avec un taux de métal trivalent  $X = 1/3$ , montre un meilleur rendement pour l'étude cinétique, et l'isotherme.

## Références bibliographiques

- [1] Abdallah ILLaik; «Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/ hydroxydes doubles lamellaires HDL». Thèse doctorat; Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; 2008. (P42, 43).
- [2] Rachid Mostarih; «Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalations des anions sulfate». Mémoire doctorat; Numéro d'ordre : D. U.1657; P21, 22.
- [3] Ibtissem BEN ASSAKER ; Synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires-application aux biocapteurs. Thèse doctorat. Université D'EVRY VAL D'ESSONNE; 2009. (P32, 33).
- [4] A. Benhamou; Thèse «Utilisation des matériaux mésoporeux fonctionnalisés dans le traitement des eaux». Université des sciences et de la technologie D'Oran, Mohamed Boudiaf ; 2010. (P104, 108).
- [5] A. Sayari; S. Hamoudi; Y. Young; «Application of Pore 'Expanded Mesoporous Silica. 1. Removal of Heavy Metal Cations and Organic Pollutants from Wastewater». Chem.Mater; 2005. (P17, 18).
- [6] A. Richard; «Etude par diffraction des rayons X des déformations induites par Irradiation/Implantation d'ions dans dioxyde d'uranium» Thèse doctorat ; Novembre 2012. (P88, 89, 90).
- [7] Christophe VAYSSE; «Caractérisation structural d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés». These doctorat; 2001. (P62-64).
- [8] Miyata S. (1983); «Anion-exchange properties of hydrotalcite like compounds», *Clays and Clays Minerals*, Vol 31, No. 4, (305-311).
- [9] Ruby C; Gehin A. Abdelmoula M; «Co precipitation of Fe <sup>(II)</sup> and Fe <sup>(III)</sup> Cations in sulphated aqueous medium».2003. *Solid State Sciences*, 5, (1055-1062).
- [10] Grosso R., Weber S; Suib S; «Main Effects in the Syntheses of Cu <sup>(II)</sup> /Cr <sup>(III)</sup> Layered Double Hydroxides».1992. *Chem. Mater*, 4, 922-928.
- [11] Guppy J. (2005) « Pratiquer les plans d'expériences», *Technique et Ingénierie série Conception*, DUNOD.
- [12] Del Arco M., Malet P., Rives V; «Synthesis and Characterization of Hydrotalcites Containing Ni <sup>(II)</sup> and Fe <sup>(III)</sup> and their Calcinations Products». 1999; *Chem. Mater.* 11, (624-633).
- [13] S. Alonso, A. Palomo, Cement and concrete Research, 31, (2000). (25-30).
- [14] A. V. Radha, P. Vishnu Kamath, C. Shiva Kumara, Solid State Science, 7, (2005). (1180-11187).
- [15] R. L. Frost, J. T. Klopogge, Spectrochimica Acta Part. A, 55 (1999). (2195-2205).
- [16] T. IshiKawa, K. Matsumoto, K. Kandori, T. NaKayama, Journal of Solids State Chemistry. 179, (2006), (1110-1118).
- [17] G. Sauerbrey, Z. Phys., 155, (1959), 2006.
- [18] A. Benhamou ; Thèse «Utilisation des matériaux méso poreux fonctionnalisés dans le traitement des eaux ». Université des sciences et de la technologie D'Oran Mohamed Boudiaf; 2001. (P104, 108).

- [19] O. Bouras; «propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation». Thèse Doctorat; 2003; Université de limoges. (P55, 63, 64).
- [20] N. Nail; « Etude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience ». Mémoire de magisters; Université M'Hamed bougera, Boumerdès; (2006). (P25-30).
- [21] Névila Jozi; «Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation étude (Multi-échelle) perméabilité». Thèse doctorat; université d'Orléans; 2003. (P14, 15, 16).
- [22] Zollinger H; «Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments». 2<sup>nd</sup> EDITION, (1991).
- [23] M<sup>elle</sup> BENAÏSSA Asma; «Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle». Mémoire Magister; 2001; Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen-Algérie. (P54, 55, 56).
- [24] Guivarch E; «Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électronique d'oxydation avancée (Electro-Fenton). Application à la minéralisation des colorants synthétiques». Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée; 2004. (P24).
- [25] Servais P. La laitière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des ponts et Chaussées; octobre 1999. (P47-52).
- . Altnor, B. Carene, E. Emmanuel, J.Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard; «Adsorption studies of méthylène blue and phenol onto roots activated carbon prepared by chemical activation». Journal of Hazardous Materials; 2008. (P66,67).
- [26] J. MAJAULT; «Textiles chimiques, fibres modern» Editins Eyrolles, 161.
- [27] M. F landrin-Bletty; «Technologie et chimie des textiles » 2<sup>ème</sup> Edition CEPADUES, Toulouse; 1991. 185.
- [28] Clarke A.E; Anliker R; Organic dyes and pigments, in the handlbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer- Verlga: Berlin.
- [29] Specht K; Platzek T; Textile dyes and finishes-Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm Rundsch.91; 1995. (352-359).
- [30] Vollhard K.P.C., N., Traité de chimie organique, 2<sup>nd</sup> ED, Bruxelles: DeBoeck Université, 1995.
- [31] Cheng, D.C.H. and F. Evans; «Phenomenological characterisation of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids» Brit J. Appl. Phys. 16, (1599-1617). 1965.
- [32] Cheng, D.C.H; «Adifférential from of constitutive relation of thixotropy». Rheol. Acta 12, (228-233). 1973.
- [33] Cheng, D.C.H; «Characterisation of thixotropy» Rheol. Acta 42, 372-382 (2003).
- [34] Coussot, P., A. I. Leonov and J. M. Piau; «Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix». J. Non-Newt. Fluid Mech. 6,179-217 (1993).
- [35] Leyama, M; «Etude de l'écoulement des suspensions de bentonite». Thèse de doctorat de l'ULP (2001). (P65-68).
- [36] Luckham, P .F. and S. Rossi; « Colloidal and rheological properties of bentonites suspensions» Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92 (1999). P55.



## **ANNEXES**

### ***Annexe 1 : synthèse des hydroxydes doubles lamellaires à base [Ni-Fe-CO<sub>3</sub>].***

Pour la synthèse des phases HDL intercalées par les anions carbonates, les protocoles expérimentaux sont basés sur une méthode de coprécipitation qui permet un meilleur contrôle de la composition du milieu réactionnel, et donne des produits bien cristallisés, et donc plus facile à caractériser par diffraction des rayons X.

Addition lente de carbonate de sodium pour l'apport des carbonates, et l'hydroxyde de sodium pour atteindre le milieu basique à PH convenable. La réaction s'effectue sous agitation magnétique pour homogénéiser le milieu.

Afin d'obtenir une bonne cristallinité des produits, le murissement des précipités a été faite suivant deux procédés différents, en mettant la solution avec le précipité.

### ***Annexe 2 : Principes des Techniques d'analyse et de caractérisation.***

Grâce au développement de l'informatique et de l'électronique, les techniques d'analyse qui ont pour objectifs la détermination qualitative et quantitative de la composition chimique d'un échantillon de matière ainsi que l'étude de ses différentes propriétés physico-chimiques, sont devenues de plus en plus précises et facilement accessibles.

Dans ce qui suit, nous décrivons brièvement les principes des différentes techniques utilisées au cours de ce travail.

#### **I. Techniques spectroscopiques**

Les techniques spectroscopiques ont pour objectif d'obtenir des informations qualitatives et/ou quantitatives sur l'échantillon à analyser en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux. L'interaction matière-rayonnement peut donner lieu aux phénomènes d'absorption, de diffusion ou d'émission d'onde électromagnétique. L'absorption et la diffusion sont des phénomènes qui contribuent à l'affaiblissement d'un rayonnement traversant un échantillon de matière.

Une onde électromagnétique est caractérisée par sa fréquence (en Hz) qui la relie à son énergie par la relation de Planck :

$$E = h \nu$$

Avec :  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J.S

Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, un rayonnement monochromatique incident d'intensité ( $I_0$ ) atteint l'échantillon qui en absorbe une partie, le détecteur mesurant une intensité  $I$  (figure-1). Le rapport de  $I/I_0$  en %) exprime la transmission  $T$  :

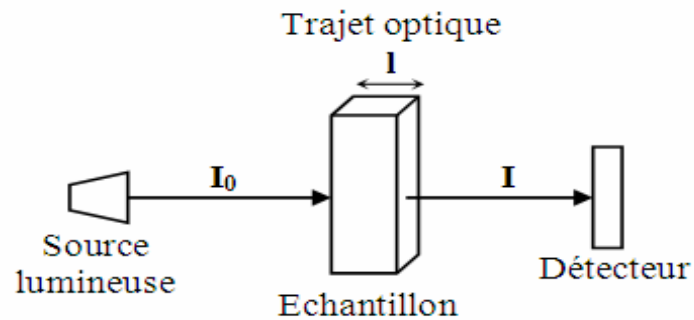


Figure-1. Absorption d'un rayonnement lumineux par un échantillon de matière.

### I-1. Spectroscopie UV-visible

Dans le domaine UV-visible, l'absorption des photons génère des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires. Les énergies mises en jeu sont donc de l'ordre des énergies de liaison des molécules (énergies importantes pouvant aller environ 600 KJ.mol).

Les dosages par UV-visible sont basés sur la loi de proportionnalité de Beer-Lambert :

L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration de la solution et indépendante de l'intensité incidente. Cependant, cette loi n'est valable que dans un faible domaine de concentration et pour un rayonnement monochromatique. Les échantillons doivent donc être dilués au préalable de sorte à ce qu'ils absorbent dans le domaine de linéarité de la loi de

Beer-Lambert.

L'échantillon est mis dans une cuve de 1 cm d'épaisseur puis traverse par un rayonnement de longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption. L'absorbance mesurée par le spectromètre permet de déterminer sa concentration grâce à une courbe d'étalonnage obtenue après mesure de l'absorbance de solutions étalons.

### I-2 Spectroscopie infrarouge

Le domaine infrarouge est caractérisé par des radiations dont le nombre d'onde est compris entre 10 et 12500  $\text{cm}^{-1}$ .

La spectroscopie d'adsorption infra Rouge est l'une des techniques d'investigation structurale les plus utilisées en chimie. Schématiquement, un faisceau de lumière dont on fait progressivement varier la longueur d'onde entre 2.5 et 15 Mm traverse un échantillon du composé étudié. Parallèlement, un faisceau identique ne traverse pas l'échantillon. On radiations ont été absorbées par l'échantillon.

Transformée de Fourier PERKIN-ELME 16PC, au laboratoire. Les échantillons sont conditionnés sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre, 2 mg de produit est dilué dans 200mg de KBr. Les résultats sont présentés en absorbance pour des nombres d'onde compris entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  et un nombre de scan de 20.

### **I-3 Diffraction des rayons X sur poudre**

De toutes les méthodes d'analyse structurale, la plus directe et la plus indépendante des données empirique, est celle qui utilise la diffraction des rayons X, elle ne s'applique pas aux molécules comme font les méthodes optiques mais aux réseaux cristallins des substances existants a l'état solide. La méthode des poudres est une méthode puissante et très utilisée, elle permet de l'identification des phases présentes, leurs tailles cristallines, les distances inter réticulaires et donc la structure du composé analysée.

#### ***Annexe 3: l'étude rhéologique des suspensions HDL préparé.***

L'étude rhéologique consiste à étudier expérimentalement la rhéologie des suspensions HDL à différentes concentrations (1 à 5% massique). Le but de comprendre le comportement rhéologique de ces suspensions argileuses obtenues à partir des trois HDL (matériaux synthétisés).

Une caractérisation rhéologique des suspensions à base de ces argiles a été effectuée, ainsi ce travail servira de base pour une étude comparative de comportement rhéologique des phases HDL  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CH,  $\text{Ni}_2\text{FeCO}_3$ ; CR.,  $\text{Ni}_3\text{FeCO}_3$ ; CH.

Pour déterminer le comportement rhéologique des différentes suspensions des HDL, que nous étudions, nous avons utilisés un rhéomètre compact et modulaire.

#### ***Annexe 4: l'adsorption du colorant Bleu d'Evans par les HDL préparé.***

L'étude de l'adsorption du colorant Bleu d'Evans par les hydroxydes doubles lamellaires préparés  $[\text{Ni-Fe-CO}_3]$ , repose sur l'influence des paramètres suivants :

- La masse du matériau et sa méthode d'obtention.
- La concentration du colorant.
- Le temps de contact.

Pour réaliser les différentes expériences de l'adsorption du colorant Bleu d' Evans sur les phases de HDL à base de  $[\text{Fe-Ni-CO}_3]$ , on a préparé des solutions mères en colorants d'un volume de 1L à une concentration de 1000 mg/l, pour cela on a fait dissoudre 1g de colorant Bleu d'Evans dans 1 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.