



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
People's Democratic Republic of Algeria  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
جامعة عبد الحميد بن باديس – مسغانم  
AbdelHamid Ibn Badis University – Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculty of science and Technology  
قسم هندسة الطرائق



Department of Process Engineering

N° d'ordre: M2... ..../GPE/2022

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière: Génie des procédés**

**Option: Génie des procédés de l'environnement**

**Thème**

**ELIMINATION D'UN COLORANT DE TEXTILE PAR LES  
HYDROXYDES DOUBLE LAMELLAIRES MgAl-HDL EN  
SOLUTION AQUEUSE**

Présenté par :

M<sup>elle</sup> KADI Chahinez

M<sup>elle</sup> GUERBALI Fatima Zohra

Soutenu le 4 /07 /2022 devant le jury composé de :

Présidente: M<sup>me</sup> BESSAHA Fatiha MCA Université A.B. Mostaganem

Examinatrice: M<sup>me</sup> BELHOUARI Houria MAA Université A.B. Mostaganem

Encadrante : M<sup>me</sup> BOUCIF Fatima MCA Université A.B. Mostaganem

Année universitaire 2021 - 2022

# Remerciements

*Nous remercions en premier lieu notre grand Dieu le tout puissant qui nous a éclairé le bon sentier et de nous avoir accordé la puissance, la volonté et la patience pour terminer ce modeste travail.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadreur Madame BOUCIF FATIMA , Maitre de conférences à l'université de Mostaganem, en acceptant de diriger ce mémoire, nous lui exprimons toute nos sincères reconnaissances pour ses suggestions tout au long de ces mois de travail ainsi pour le temps et l'intérêt qu'elle a apporté à ce travail, notamment, ces critiques constructives, son savoir scientifique, son soutien permanent qu'elle nous a témoigné nous a permis d'obtenir des riches connaissances en sciences et de conduire ce travail vers le bon sens.*

*Nous exprimons nos remerciements les plus chaleureux à Madame BESSAHA FATIHA , Maitre de conférences à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider ce jury.*

*Toute notre gratitude va à Madame, BELHOUARI HOURIA, Maitre assistante à l'université de Mostaganem pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Un grand merci à tous les enseignants, et collègues du laboratoire d'environnement De l'Université de Mostaganem qui nous ont soutenu de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.*



*Je dédie ce travail :*

*A mes parents qui mes sont très chers et dont le soutien m'ont toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fiers de moi et de mon travail, car je suis fier de avoir des tels parents.*

*A mes chères sœurs Aicha, Macherai et mes chers frères Ali, Aboubaker Elsedik, et Bechar.*

*A tous mes amis et mes collègues, A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur surtout B.Sedik.*

*A mon amie et binôme de travail Fatima.*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.*

***Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours le réussir***

***Kadi chahinez***



*Je dédie ce travail :*

*A mes parents qui mes sont très chers et dont le soutien m'ont toujours aidé à réussir dans la vie J'espère qu'ils sont fières de moi et de mon travail, car je suis fierté d'avoir des tels parents.*

*A mes chères sœurs, Amel, Safae et mes chers frères, Hacen, Hocine, Mouhamed.*

*A tous mes amis et mes collègues, A tous ceux qui me sont très chers*

*A mon amie et binôme de travail kadi chahinez.*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot*

*d'encouragement et de gentillesse.*

**Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours le réussir**

***Fatima Zohra***

---

---

## Résumé

Les colorants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement. Ces colorants sont toxiques et faiblement biodégradables en raison de la présence dans leurs molécules de noyaux aromatiques. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour éliminer ces polluants. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux hydroxydes doubles lamellaires en raison de leur structure particulière, de leurs performances mais aussi de leur synthèse facile et moins coûteuse. Nous avons utilisé une argile type [MgAl-CO<sub>3</sub>] carbonaté, et son produit calciné. Ces matériaux sont préparés par la méthode de coprécipitation à pH constant avec un rapport molaire  $R = M^{2+}/M^{3+}$  égal à 2. Le matériau obtenu a été appliqué à l'élimination d'un colorant Rouge Erionyl en solutions aqueuses. L'élimination a été suivie en fonction des paramètres physico-chimiques tels que: le pH de la solution, le temps de contact...etc. L'élimination du colorant est favorisée à un pH = 11. Le temps d'équilibre de l'élimination a été estimé à 1 heures pour une concentration de 100 mg/l du Rouge Erionyl et selon un rapport solide sur solution égale à 1 g/l. La modélisation de la cinétique a montré que le modèle de pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption du Rouge Erionyl sur le matériau MgAl-500 avec une valeur du coefficient de détermination tend vers 1. La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Freundlich est le plus approprié pour décrire l'isotherme du colorant Rouge Erionyl sur le matériau MgAl-500 avec une valeur du coefficient de détermination supérieure à 0,96. L'examen de ces résultats fait ressortir que la quantité maximale du colorant Rouge Erionyl éliminée par les matériaux calcinés (MgAl-500) est approximativement 2,8 fois plus élevée que celle des matériaux non calcinés (MgAl-CO<sub>3</sub>). A titre d'exemple, à 25 °C, les quantités adsorbées sont de 559 mg/g et 200 mg/g pour MgAl-500 et MgAl-CO<sub>3</sub> respectivement. L'étude thermodynamique montre la nature physique et exothermique du processus de l'adsorption du Rouge Erionyl par nos matériaux synthétisés MgAl-HDLs.

**Mots clés:** Adsorption, Rouge Erionyl, hydroxyde double lamellaire, Pollution.

---

## *Abstract:*

The dyes used by the textile industries can pose a serious threat to the environment. These dyes are toxic and poorly biodegradable due to the presence in their molecules of aromatic nuclei. Adsorption is one of the most widely used techniques to remove these pollutants. For our part, we are interested in double lamellar hydroxides because of their particular structure, their performances but also their easy and less expensive synthesis. We used a clay type [MgAl-CO<sub>3</sub>] carbonated, and its calcined product. These materials are prepared by the coprecipitation method at constant pH with a molar ratio  $R = M^{2+}/M^{3+}$  equal to 2. The material obtained was applied to the elimination of an Erionyl Red dye in aqueous solutions. The elimination was monitored according to the physico-chemical parameters such as: the pH of the solution, the contact time...etc. The elimination of the dye is favored at a pH = 11. The elimination equilibrium time has been estimated at 1 hour for a concentration of 100 mg/l of Erionyl Red and according to a solid to solution ratio equal to 1 g/l. The modeling of the kinetics showed that the pseudo second order model is the most adequate to describe the adsorption kinetics of Erionyl Red on the MgAl-500 material with a value of the coefficient of determination tending towards 1. The modeling of the adsorption isotherms shows that the Freundlich model is the most appropriate to describe the isotherm of the Erionyl Red dye on the MgAl-500 material with a value of the coefficient of determination greater than 0.96. Examination of these results shows that the maximum amount of Erionyl Red dye removed by calcined materials (MgAl-500) is approximately 2.8 times higher than that of un-calcined materials (MgAl-CO<sub>3</sub>). For example, at 25 °C, the adsorbed quantities are 559 mg/g and 200 mg/g for MgAl-500 and MgAl-CO<sub>3</sub> respectively. The thermodynamic study shows the physical and exothermic nature of the Erionyl Red by our synthesized MgAl-HDLs materials.

**Keywords:** *Adsorption, Erionyl red, lamellar double hydroxide, Pollution*

## ملخص

يمكن أن تشكل الأصباغ التي تستخدمها الصناعات النسيجية تهديداً خطيراً على البيئة. هذه الأصباغ سامة وقابلة للتحلل بشكل سيئ بسبب وجود نوى عطرية في جزيئاتها. يعد الادمصاص من أكثر التقنيات المستخدمة على نطاق واسع لإزالة هذه الملوثات. من جانبنا، كنا مهتمين بالهيدروكسيدات المزدوجة الصفائحية بسبب هيكلها الخاص وأدائها وكذلك تركيبها الكربون ومنتجه المكلس.  $[MgAl-CO_3]$  السهل والأقل تكلفة. استخدمنا نوع الصلصال يتم تحضير هذه المواد بطريقة الترسيب المشترك عند درجة حموضة ثابتة مع نسبة مولارية  $R = M^{2+} / M^{3+}$  تساوي 2.

تم تطبيق المادة التي تم الحصول عليها لإزالة صبغة الأحمر الاغيونيل في المحاليل المائية. تمت مراقبة الإزالة وفقاً للمعايير الفيزيائية والكيميائية مثل: الرقم الهيدروجيني للمحلول، ووقت التلامس، وما إلى ذلك. يفضل التخلص من الصبغة عند الرقم الهيدروجيني = 11. تم تقدير وقت توازن الإزالة بساعة واحدة لتركيز 100 مجم / لتر من الأحمر الاغيونيل وفقاً لنسبة صلابة إلى محلول تساوي 1 جم / لتر. أظهرت نمذجة الخواص الحركية أن نموذج الدرجة الثانية الزائف هو مع قيمة معامل التحديد التي تميل نحو MgAl-500 الأحمر الاغيونيل على مادة الأكثر ملائمة لوصف حركية امتصاص الأحمر هو الأنسب لوصف متساوي الحرارة لصبغة 1. نمذجة متساوي الحرارة الادمصاص يوضح أن نموذج فروندليش بقيمة معامل التحديد أكبر من 0.96. يوضح فحص هذه النتائج أن الحد الأقصى لكمية MgAl-500 الاغيونيل على مادة صبغة

أعلى بحوالي 2.8 مرة من تلك الموجودة (MgAl-500) الأحمر الاغيونيل التي تم التخلص منها بواسطة المواد المكلسة على سبيل المثال، عند 25 درجة مئوية، تكون الكميات الممتصة 559 مجم /  $(MgAl-CO_3)$  في المواد غير المكلسة على التوالي. تُظهر الدراسة الديناميكية الحرارية الطبيعة الفيزيائية  $MgAl-CO_3$  و  $MgAl-500$  جم و 200 مجم / جم لـ المركبة لدينا MgAl-HDL الأحمر الاغيونيل من خلال مواد والطاردة للحرارة لعملية امتصاص

الكلمات المفتاحية: الادمصاص، الإيريونيل الأحمر، الهيدروكسيد الرقائقي المزدوج، التلوث

# SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE .....	1

## PARTIE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### CHAPITRE I: LES COLORANTS

I. 1. INTRODUCTION .....	2
I. 2. STRUCTURE CHIMIQUE DES COLORANTS .....	2
I. 3. CLASSIFICATION DES COLORANTS.....	3
I. 4. APPLICATION DES COLORANTS.....	4
I. 5. TOXICITE DES COLORANTS .....	4

### CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION

II.1 L'ADSORPTION.....	5
II.2 TYPES D'ADSORPTION.....	5
II.2.1. L'adsorption physique ou physisorption.....	5
II.2.2. L'adsorption chimique ou chimisorption.....	5
II.2.3. Différence entre la physisorption et la chimisorption .....	6
II.3 CLASSIFICATIONS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	6
II.3.1. Classe S.....	7
II.3.2. Classe L .....	7
II.3.3. Classe C.....	7
II.3.4. Classe H.....	7
II.4. MODELES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	7
II.4.1. Modèle de Langmuir .....	8
II.4.2. Modèle de Freundlich .....	9



II.4.3. Modèle de Temkin.....	10
II.4.4. Modèle de Dubinin-Raduskevich .....	10
II.5. ERREUR RELATIVE MOYENNE .....	11
II.6. CINETIQUE D'ADSORPTION.....	11
II.6.1. Modèle Cinétique du pseudo premier ordre .....	12
II.6.2. Modèle Cinétique du pseudo second ordre.....	12
II.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	13
II.6.4. Modèle d'Elovich.....	13
II.7. ETUDE DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES .....	13

### **CHAPITRE III: LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES**

III.1. INTRODUCTION .....	15
III.2. METHODES DE SYNTHÈSE DES HDLS .....	15
III.2.1. Co précipitation.....	15
III.2.2. Voie hydrothermale .....	16
III.2.3. Méthode Sel+oxyde .....	16
III.3. APPLICATIONS DES HDLS .....	16

### **PARTIE II: SYNTHÈSE EXPERIMENTALE**

#### **CHAPITRE IV: ELIMINATION DU ROUGE ERIONYL PAR MgAl-HDL**

IV.1. INTRODUCTION .....	17
IV.2. SYNTHÈSE DE MgAl-CO <sub>3</sub> .....	17
IV.2.1. Produits utilisée .....	17
IV.2.2. Protocoles de synthèse de MgAl-CO <sub>3</sub> .....	17
IV.3. COLORANTS ETUDIÉS .....	18
IV.4. METHODE DE DOSAGE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE .....	18
IV.5. CHOIX DE LA LONGUEUR D'ONDE .....	19

IV.6. COURBE D'ETALONNAGE .....	19
IV.7. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX .....	20
IV.8. INFLUENCE DE pH .....	21
IV.9. CINETIQUE D'ADSORPTION .....	21
IV.9.1. Modèle de pseudo premier ordre .....	22
IV.9.2. Modèle du pseudo seconde ordre .....	23
IV.9.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	24
IV.9.4. Modèle d'Elovich.....	25
IV.10. AFFINITE D'ADSORPTION .....	25
IV.11. ISOTHERME D'ADSORPTION .....	26
IV.12. MODELISATION DES ISOTHERMES .....	27
IV.12.1. Modèle de Freundlich .....	27
IV.12.2. Modèle de Langmuir .....	27
IV.12.3. Modèle de Temkin .....	29
IV.12.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich .....	30
IV.13. ETUDE THERMODYNAMIQUE .....	31
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>32</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>33</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure II.1:</b> Classification des isothermes d'adsorption.....	6
<b>Figure III.1:</b> Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire.....	15
<b>Figure IV.1:</b> Structure chimique du Rouge Erionyl.....	18
<b>Figure IV.2:</b> Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.....	19
<b>Figure IV.3:</b> Courbe d'étalonnages de Rouge Erionyl a 523 nm .....	19
<b>Figure IV.4:</b> Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500.....	21
<b>Figure IV.5:</b> Cinétiques d'adsorption du Rouge Erionyl par MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500.....	22
<b>Figure IV.6:</b> Paramètre du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption de Rouge Erionyl par MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500.....	22
<b>Figure IV.7:</b> Cinétique de pseudo-seconde ordre de l'adsorption du Rouge Erionyl par HDL( MgAl- CO <sub>3</sub> et MgAl-500).....	23
<b>Figure IV.8:</b> Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du Rouge Erionyl par MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500, Conditions expérimentales : T=25°C, C <sub>0</sub> = 100 mg /l , volume de solution = 20mL, masse d'adsorbant = 20mg.....	24
<b>Figure IV.9:</b> Application du modèle d'elovich à l'adsorption du Rouge Eryonyl par MgAl-CO <sub>3</sub> . et MgAl-500, Conditions expérimentales: T=25°C, C <sub>0</sub> = 100 mg/L, volume de solution = 20mL, masse d'adsorbant = 20mg.....	25
<b>Figure IV.10:</b> Isotherme d'adsorption du Rouge Erionyl par les différents HDL synthétisés.....	26
<b>Figure IV.11:</b> Isothermes d'adsorption du Rouge Erionyl par les HDL MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500.....	27
<b>Figure IV.12:</b> Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale .....	29

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau II.1:</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	6
<b>Tableau IV.1:</b> Conditions opératoires considérées.....	20
<b>Tableau IV.2:</b> Paramètre du modèle de Pseudo-premier ordre de l'adsorption du Rouge Erionyl par HDL ( MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500).....	23
<b>Tableau IV.3:</b> Paramètre du modèle de Pseudo-seconde ordre de l'adsorption du Rouge Erionyl par HDL(MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500).....	23
<b>Tableau IV.4:</b> Paramètres cinétique de la diffusion intra-particulaire .....	24
<b>Tableau IV.5:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de d'Elovich .....	25
<b>Tableau IV.6:</b> Les paramètres de linéarisation du modèle freundlich et langmuir du Rouge Erionyl par Les HDLs (MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500) .....	28
<b>Tableau IV.7:</b> Les valeurs des constantes de modèle de temkin des HDLs (MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500).....	30
<b>Tableau IV.8:</b> Valeurs des paramètres Dubunin-Radushkevish (D-R).....	30
<b>Tableau IV.9:</b> Les paramètres thermodynamique relatif à l'adsorption du Rouge Erionyl sur les HDLs MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500 .....	31

---

## INTRODUCTION GENERALE

Plus de  $7 \cdot 10^5$  tonnes de colorants synthétiques sont produites annuellement à l'échelle mondiale. Il est estimé que 10 à 15 % de ces composés chimiques sont déchargés dans les effluents industriels. La plupart des colorants se révèlent récalcitrants aux conditions environnementales, telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants [1]. En outre, leur présence dans l'eau est nocive même à des faibles doses. L'augmentation de sa concentration causes de l'eutrophisation, c'est-à-dire la modification et la dégradation d'un milieu aquatique. Les colorants présents dans les eaux usées proviennent en grande partie de l'activité industrielle (industrie textiles, cosmétiques, alimentations....etc), des eaux usées et domestiques (lessives).

La dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère, de ce fait, nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles.

Plusieurs techniques et matériaux ont été employés pour l'élimination des polluants. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux matériaux lamellaires appelés les hydroxydes doubles lamellaires en raison de leurs structures particulières et leurs performances mais aussi pour leur synthèse facile et moins coûteuse. [1]

L'objectif de ce travail est d'éliminer le colorant (Rouge Erionyl) contenue dans les solutions aqueuses par l'hydrotalcite de type Mg-Al-HDLs brute et calciné.

Ce manuscrit est subdivisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente des notions de base sur les colorants et leur impact environnemental.

Le deuxième chapitre traite du phénomène de l'adsorption; les différents types et les modèles adaptés à la description des isothermes d'adsorption.

Le troisième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires avec leur description structurale, leurs domaines d'applications, ainsi leurs diverses méthodes de synthèse.

Enfin, le quatrième et le dernier chapitre porte sur une présentation des résultats expérimentaux de l'élimination par adsorption du Rouge Erionyl par ces HDLs synthétisés. Différents paramètres sont considérés tels que le pH, la concentration de la solution et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique. Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

# **PARTIE I**



## **Synthèse Bibliographique**

# **CHAPITRE I :**

## **LES COLORANTS**

## CHAPITRE I: LES COLORANTS

### *1.1. INTRODUCTION*

Les colorants synthétiques constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, la cosmétique...etc. La production mondiale des colorants est d'environ  $7.10^5$  tonnes/ans [2].

### *I. 2. STRUCTURE CHIMIQUE DES COLORANTS*

Les corps colorés absorbent sélectivement certaines radiations du spectre de la lumière blanche. Celle-ci apporte aux électrons l'énergie nécessaire pour passer d'un niveau d'énergie à un niveau supérieur. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes.

#### **A- Groupes Chromophores**

Toute molécule colorée renferme des groupes d'atomes insaturés responsables de la couleur (groupe chromophores). Effectivement, les colorants organiques sont des dérivés éthyléniques, renfermant un ou plusieurs ( $-N=N-$ ,  $>C=C<$ ,  $>C=O$ , et  $N=O$ ). [3]

#### **B- Groupes Auxochromes**

Les molécules colorées doivent, pour être des colorants, renfermer également des groupes salifiables qui permettent leur fixations sur les substrats (groupes auxochromes): il s'agit essentiellement de groupes acides ( $-COOH$ ,  $-SO_3H$ , etc.) ou basiques ( $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ ) qui peuvent, ou non, modifier la couleur du colorant.

Certaines auxochromes agissent sur la partie cationique de la molécule (ce sont des groupes donateurs d'électrons tels  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-SH$ ), d'autres ont une action sur la partie anionique (ce sont des groupes accepteurs d'électrons tels  $-NO$ ,  $-NO_2$ ). [3]



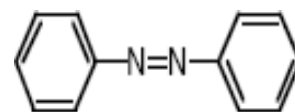
## I.3. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Deux modes de classification de colorants existent. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...). [4]

### 1- Classification chimique

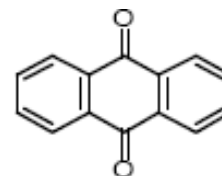
#### A. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).



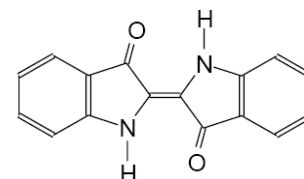
#### B. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau qu'ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



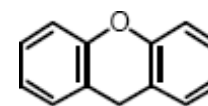
#### C. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



#### D. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



## **I. 4. APPLICATION DES COLORANTS**

Les colorants présentent de nombreuses applications [5]:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Colorants pour l'impression des papiers peints
- Préparation des encres
- Coloration des denrées alimentaires
- Coloration pour les emplois médicaux et cosmétiques

## **I. 5. TOXICITE DES COLORANTS**

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux. La toxicité des colorants vient principalement de leur structure chimique complexe. L'ignorance des utilisateurs de leurs effets nuisibles a conduit à la destruction progressive de la nature. Chaque type de ces polluants provoque une ou plusieurs maladies chez les espèces vivantes.

# CHAPITRE II



## PHENOMENE D'ADSORPTION

## CHAPITRE II: ADSORPTION

### II.1. GENERALITES

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waal. [6].

### II.2. TYPES D'ADSORPTION

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique [7]. Elle est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [7, 8].

#### II.2.1. Adsorption physiques ou physisorption

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waal et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mol ce qui est considéré comme faible. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [7]. Ce type d'adsorption est exothermique [9], atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) [10], se produit à des températures basses [11].

#### II.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [12, 13].

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

Soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;

- Soit une liaison covalente [10].

La chimisorption ou réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat est un phénomène endothermique [14,12]. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est irréversible [13].

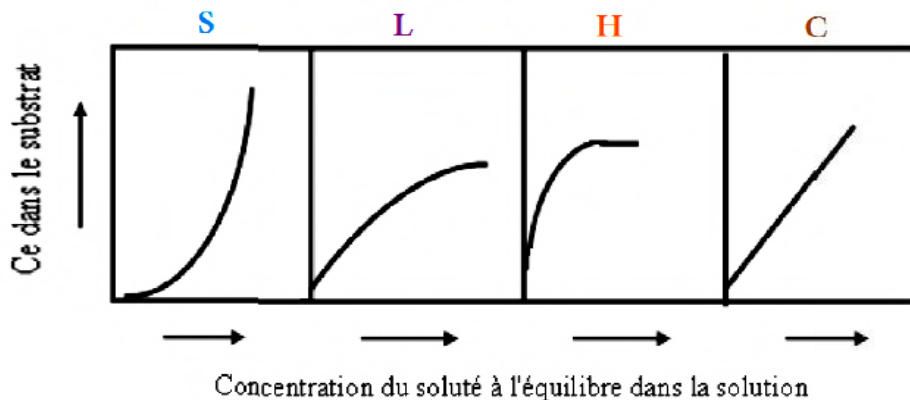
### II.2.3. Différence entre la physisorption et la chimisorption

**Tableau II.1:** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [15]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

### II.3. CLASSIFICATIONS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz tandis que Giles et Smith (1974) en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type S, L, C et H dont les allures sont présentées sur la figure II.1. [16]



**Figure II.1:** Classification des isothermes d'adsorption. [17]

S : Sigmoïde ; L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : partition Constante

### II.3.1. Classe S

L'isotherme de type S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. [18].

### II.3.2. Classe L (Langmuir)

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. [19].

### II.3.3. Classe C (Partition Constante)

L'isotherme de type C décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. [18].

### II.3.4. Classe H (haute affinité)

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. [19].

## II.4. MODELES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration [19]. Ces modèles sont basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.

La concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_i$  et la concentration finale  $C_f$  du soluté. La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre  $Q_e$  est donnée par l'équation suivante : [20].

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M$$

Avec :

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

$C_i$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou mmol/L),

$C_e$  : concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L ou mmol/L),

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

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

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

### II.4.1. Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption, repose un certain nombre d'hypothèse. [21].

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant sur une couche monomoléculaire.

L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre espèces adsorbées).

Langmuir a établi une équation de la forme: [22]

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Avec :

$Q_e$ : Quantité des solutés adsorbée par unité de masse du l'adsorbant à l'équilibre (mg/g);

$Q_m$ : Quantité maximale de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g);

$K_L$  : Constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg)

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale  $Q_m$  et la constante  $K_L$ : [23].

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

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot K_L$ .

### II.4.2. Modèle de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich (1926) qui ne repose sur aucune théorie particulière. L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. L'équation de Freundlich est donnée sous la forme:

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

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous forme linéaire:

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

Avec:

$K_F$  : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

qui caractérise le pouvoir adsorbant du solide, lorsque  $K_F$  augmente, la capacité d'adsorption augmente. [24]

$1/n$ : Paramètre relié à l'intensité d'adsorption.

La valeur de  $1/n$  donne la forme de l'isotherme d'adsorption :

$1/n = 1$ : L'isotherme est linéaire de type C

$1/n > 1$ : L'isotherme est convexe de type S

$1/n < 1$ : L'isotherme est concave de type L

$1/n \ll 1$ : L'isotherme est de type H

La droite tracée de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet de déduire les valeurs des constants de Freundlich :  $K_F$  et  $n$ .



### II.4.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme :

$$Q_e = R \cdot (T/b_t) \cdot \ln(K_t \cdot C_e)$$

Ou sous la forme :

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

Avec  $B_1 = R \cdot T / b_t$  (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et  $K_t$ , la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [25].

### II.4.4. Modèle de Dubinin-Raduskevich

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947 [26 - 28]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [29]. L'isotherme de Dubinin- Radushkevich (D-R) est donnée par l'équation :

$$Q_e = Q_m \exp(-B_d (RT \ln(1 + (1/C_e)))^2)$$

Où

$\varepsilon$ : le potentiel de Polanyi,  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$

$Q_e$ : la quantité d'ions adsorbés par poids spécifique (mg/g),

$Q_m$ : la capacité d'adsorption (mg/ g) ;

$C_e$ : la concentration en équilibre des ions en solution (mg/ L);

$B_d$ : une constante liée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ) ;

$R$ : la constante universelle de gaz ( $\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) ;

$T$ : température (K) ;

L'énergie libre pourrait être obtenue comme suit :

$$E_D = \sqrt{\frac{1}{2B_d}}$$

En traçant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  il est possible d'obtenir la valeur de  $Q_m$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) et  $B_d$ .  $E$  permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si  $E$  est comprise entre 8 et 16  $\text{KJ.mol}^{-1}$ , le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de  $E_D < 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , le processus d'adsorption est de nature physique et si  $E_D > 16 \text{ KJ.mol}^{-1}$  le processus est dominé par la diffusion intraparticulaire [27, 28].

### II. 5. ERREUR RELATIVE MOYENNE (ERM)

Elle est déterminée par la relation suivante:

$$\text{ERM (\%)} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}}$$

Avec :

$Q_{\text{exp}}$  : Quantité adsorbée expérimentale.

$Q_{\text{cal}}$  : Quantité adsorbée calculée.

$N_{\text{exp}}$  : Nombre de données expérimentales.

### II.6. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des composés organiques ou inorganiques sur les différents adsorbants naturels et synthétiques. [30]

#### II .6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle été proposé par Lagergren, il est exprimé par la formule suivante: [31]

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t)$$

Avec:

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

$Q_e$  et  $Q_t$ : sont respectivement les quantités de soluté adsorbé à l'équilibre et à l'instant  $t$  en ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation entre 0 et t, conduit à:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303)$$

En portant  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction de (t), on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente obtenue permet de calculer  $Q_e$  théorique et la constante de vitesse de premier ordre  $K_1$ .

### II.6.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre: [32]

Ce modèle attribué à Ho et McKays' exprime comme suit: [33]

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2$$

En intégrant l'équation précédente et en notant que  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e$$

Où

$k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

La vitesse initiale d'adsorption, h, à  $t \rightarrow 0$  est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2$$

h,  $Q_e$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t / Q_t$  en fonction de t

### II .6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle est basé sur la théorie proposée par Weber et Morris [34]. Il s'exprime comme suit:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l$$

Où

$k_{id}$  : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min<sup>1/2</sup>)

$Q_t$ : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant (t) .

t: le temps de contact en minutes.

L'ordonnée à l'origine,  $l$ , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de  $l$  correspond à une couche limite épaisse.

### II.6.4. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich a été utilisé sous sa forme simplifiée :

$$Q_t = (1/\beta) \ln(\alpha \beta) + (1/\beta) \ln(t)$$

Où :

$Q_t$  : la concentration du soluté adsorbé au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$\alpha$ : la constante de vitesse initiale ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

$\beta$ : la constante d'adsorption ( $\text{g.mg}^{-1}$ ).

$t$  : le temps d'adsorption.

En portant  $Q_t$  en fonction de  $\ln(t)$ , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination de  $\beta$  et  $\alpha$ , respectivement [35].

### II.7. ETUDE DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

La compréhension des paramètres thermodynamiques est la condition la plus appropriée pour l'évaluation d'un procédé d'adsorption. Ces paramètres ont été développés sous l'hypothèse que la distribution de l'adsorbat est uniforme à la surface de l'adsorbant [36]. Le procédé d'adsorption est un processus réversible caractérisé par un équilibre thermodynamique entre le soluté en solution et celui adsorbé à la surface du solide.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R)$$

Où

$K_d$ : Coefficient de distribution

$\Delta H$ : Enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S$ : Entropie (Joule/mole K)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit [37]:

$$K_d = Q_e / C_e$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température. L'enthalpie standard,  $\Delta H$ , et l'entropie standard,  $\Delta S$ , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

# CHAPITRE III



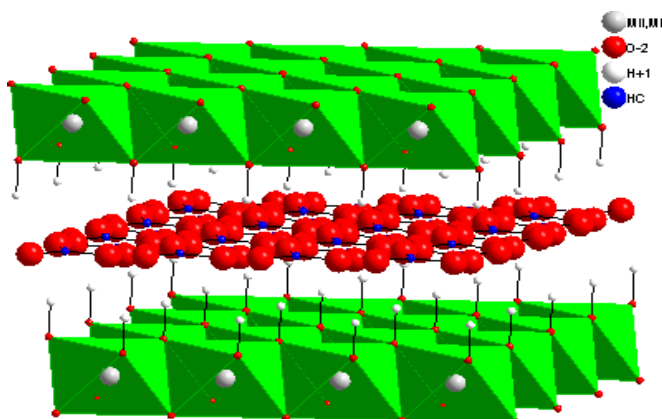
## LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

## CHAPITRE III

### LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRE

#### III.1. INTRODUCTION

Les argiles anioniques ou les hydroxycalcites, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [38]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses [39]. Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres  $M(OH)_6$  incluant des cations divalents et trivalents, et d'inter feuillets d'anions hydratés [40] (Voir Fig. III.1).



**Fig. III.1:** Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire

#### III.2. METHODES DE SYNTHÈSE DES HDLS

Les deux méthodes les plus utilisées sont la Co précipitation directe et l'échange anionique. La troisième méthode de synthèse dite de reconstruction est moins courante. [41].

##### III.2.1. Co précipitation

La coprécipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques, par ajout d'une espèce basique à une solution de sels de chlorures ou de nitrates pris en proportions adéquates [42,43].

Les meilleurs résultats s'obtiennent en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante [44, 45].

### **III.2.2. Voie hydrothermale**

Ce procédé relativement complexe et nécessitant un équipement assez lourd, décrit par Paush et al, 1986 [46]. Pour la synthèse d'une phase hydrotalcite par traitement d'une solution mixte d'oxydes de magnésium et d'aluminium en suspension à 100°C et sous une atmosphère de dioxyde de carbone à 100 MPa.

### **III.2.3. Méthode sel + oxyde**

Cette technique mise au point par Boehm et al [47, 48] est basée sur un ajout très lent d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique. Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériau HDL de composition [Cu<sub>2</sub>-Cr] donnant lieu à des produits bien cristallisés [49].

## **III.3. APPLICATION DES HDLS**

Les hydroxydes doubles lamellaires tels qu'ils ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques (composition variée, synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée,...), ce qui leur confère des potentialités d'application larges et diverses.

Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental [50, 51].



# **PARTIE II**

## **SYNTHESE EXPERIMENTALE**

### CHAPITRE IV:

#### ELIMINATION DU ROUGE ERIONYL PAR MgAl-HDL

##### IV.1. INTRODUCTION

Nous avons axé notre travail sur l'adsorption d'un colorant organique et anionique du Rouge Erionyl par les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) que nous avons préparés au laboratoire. Le suivi de la décoloration des solutions polluées par l'utilisation de nos matériaux a été effectué par spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV/Visible afin de tester leur efficacité. Les hydroxydes doubles lamellaires utilisés sont, dans notre cas, à base de Magnésium (2+) et d'aluminium (3+) symbolisé par [MgAl-CO<sub>3</sub>] ainsi que le produit calciné à 500 °C symbolisé par [MgAl-500].

Le but de notre étude consiste à déterminer certains paramètres influençant d'adsorption tels que : le temps de contact, le pH, la température et la concentration initiale en colorant, L'étude menée consiste en un suivi cinétique, établissement des isothermes expérimentales, leur modélisation et la détermination des paramètres thermodynamiques.

##### IV.2.SYNTHESE DE MgAl-CO<sub>3</sub>

###### IV.2.1. Produits utilisés

Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O, (99%, Sigma-Aldrich);  
Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H<sub>2</sub>O, (98,5%, Sigma-Aldrich);  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10H<sub>2</sub>O, (99,5%, Sigma-Aldrich) et  
NaOH, (98 %, Sigma-Aldrich).

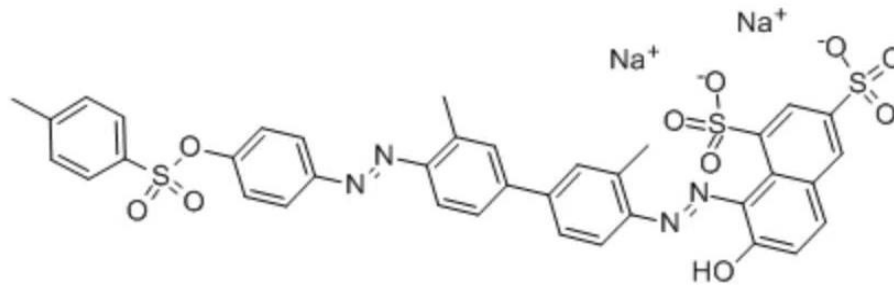
###### IV.2.2. Protocoles de synthèse de MgAl-CO<sub>3</sub>

La phase [MgAl-CO<sub>3</sub>] est obtenue par la méthode de Co-précipitation en maintenant le pH constant égale à 10. La solution des sels métalliques sont préparées à partir d'un mélange de proportions adéquates de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. 9H<sub>2</sub>O avec un rapport molaire Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> = 2 dans 200 ml d'eau distillée, la solution obtenue est notée solution (A). La solution (B) constitué d'un mélange de NaOH (1M) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2M) est introduite à débit constant dans la solution (A), sous forte agitation à température ambiante. La solution est rigoureusement agitée pendant 6h et la laisser par la suite au repos pendant toute une nuit à la température ambiante. Le surnageant est éliminé et le précipité est lavé abondamment à l'eau distillée.

La poudre obtenue a été calcinée à 500°C pendant 3 h pour améliorer les propriétés structurales, les propriétés d'échanges anioniques, l'augmentation de l'aire spécifique et du volume poreux.

### IV.3. COLORANTS UTILISE

Le Rouge Erionyl RS (AR 114), appelé aussi [disodium;7-hydroxy-8-[[2-méthyl-4-[3-méthyl-4-[[4-(4-méthylphényl) sulfonyloxyphényl] diazényl] phényl] phényl] diazényl] naphthalène-1,3-disulfonate], appartient à la famille des azoïques (-N=N-). Il est utilisé pour teindre la laine, la soie et le cuir.



**Figure IV.1:** Structure chimique du Rouge Erionyl.

Formule chimique:  $C_{37}H_{28}N_4Na_2O_{10}S_3$

Classe : acide

Type : azoïque

M : 830,8 g/mol

### IV.4. METHODE DE DOSAGE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

Soit un faisceau de lumière mono chromatique traversant une épaisseur  $L$  des solutions d'un corps adsorbant. Soit  $I_0$  la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et  $I$  la puissance rayonnante à la sortie,  $C$  la concentration du corps absorbant et  $\epsilon$  Coefficient d'extinction moléculaire.

La loi de Beer- Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log (I_0 / I) = \log (1/T) = \epsilon L C$$

Avec:

T: Facteur de transmission ou transmittance.

A: Absorbance ou densité optique.

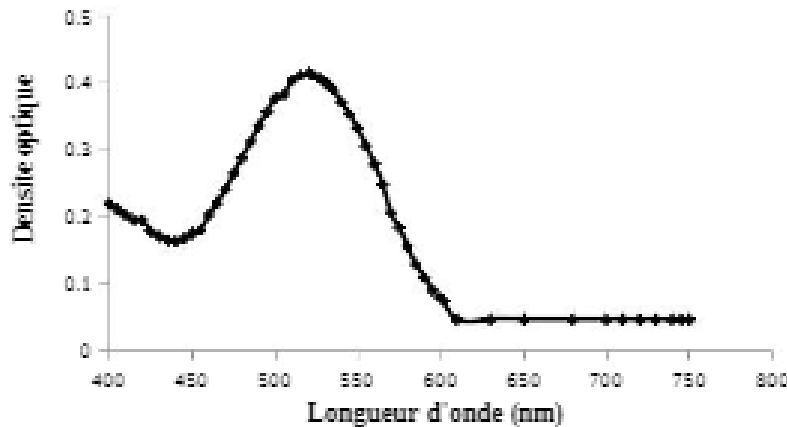
C : Concentration massique du composé dosé.

$I, I_0$ : Intensité du faisceau émergent et incident

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction moléculaire.

$L$ : Epaisseur de la cuve.

### IV.5. CHOIX DE LA LONGUEUR D'ONDE



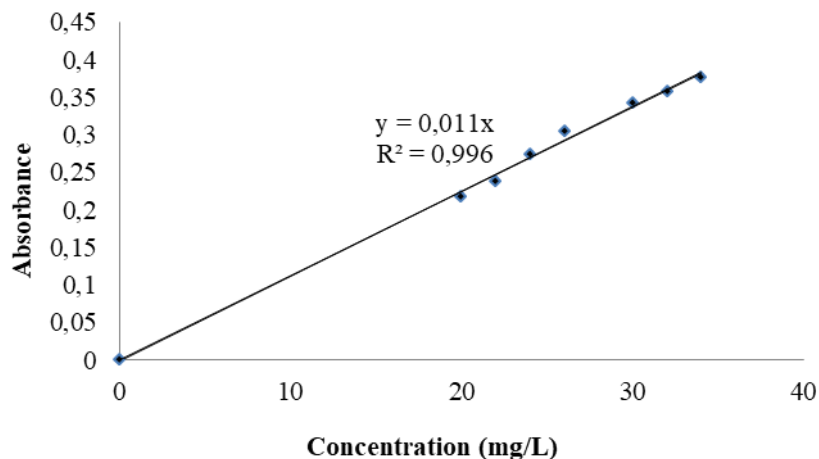
**Figure IV.2:** Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde

### IV.6. COURBE D'ETALONNAGE

La courbe d'étalonnage de Rouge Erionyl ( $\lambda_{\max} = 523$  nm) a été établie par les absorbances (mesurer par le spectrophotomètre) des solutions ayant des concentrations molaires variant de [20 à 34] mg/l.

La droite obtenue représente la proportionnalité entre la concentration et l'absorbance. Cette droite représente un bon ajustement linéaire à cause de son coefficient de corrélation,  $R^2$ , qui est de 0,996.

Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure IV.3.



**Figure IV.3:** Courbe d'étalonnage du rouge Erionyl à 523 nm.

### IV.7. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

**Tableau IV.1:** Conditions opératoires considérées

<b>1/ pH</b>					
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/l)	Concentration de l'adsorbant (g/l)	pH de la solution	Température (°C)	
240	100	1	3	25	
			5		
			7		
			9		
			11		
<b>2/ Cinétique</b>					
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	PH de la solution	Température (°C)	
5	100	1	11	25	
10					
20					
60					
120				9	56
240					
300					
300					
<b>3/ Isotherme</b>					
Temps de Contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)	
60	200	1	11	25	
	300				
	400				
120	500			9	56
	550				
	600				

Le pH est ajusté à 9 et 11 pour MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500 respectivement.

### IV. 8. INFLUENCE DE pH

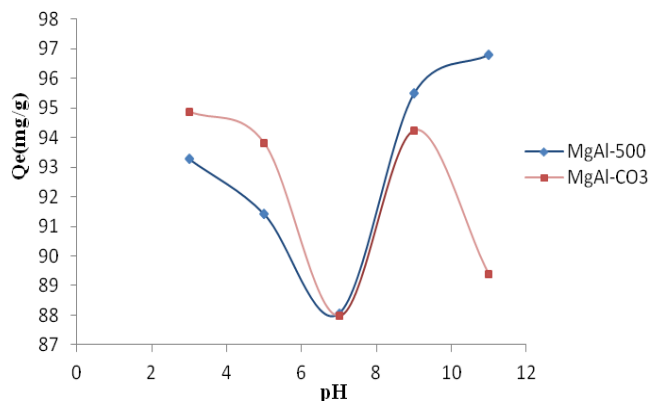
Le pH signifie le potentiel d'hydrogène. C'est la mesure qui nous permet de déterminer si une solution est acide ou alcaline. le pH influe sur l'adsorption du fait de la nature de l'adsorbant dont les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier suivant la valeur du pH.

Aussi dans une série de béchers, on a introduit successivement 20 ml de la solution de Rouge Erionyl de concentration 200 mg/L au quelle on a ajouté une masse de 0.02 g de HDL, et on ajusté le pH initial de la solution de Rouge Erionyl. En utilisant les deux solutions NaOH (0.1N) et HCl (0.1N) pour les différents valeurs de pH étudiées (3, 5, 7, 9 et 11).

Le mélange est agité magnétiquement pendant 240 min, puis la suspension est séparée par la centrifugation, l'adsorption du colorant est déterminée par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 523 nm.

Les résultats montrent que le pH de la solution influence d'une façon significative la rétention du colorant. Elle diminue puis elle augmente jusqu'à une quantité maximale de 97 mg/g et 94 mg/g qui a été obtenue à pH=11 pour MgAl-500 et pH=9 pour MgAl-CO<sub>3</sub> respectivement. Avec une concentration de colorant de 100 mg/L.

Les résultats sont montrés sur la figure IV :4.



**Figure IV.4:** Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500.

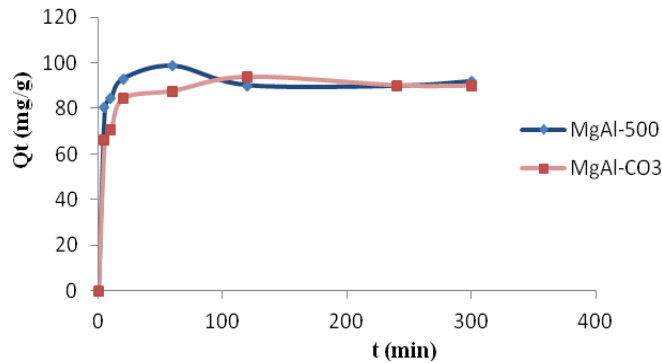
### IV. 9. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Les cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption du Rouge Erionyl, en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les pH optimum trouvés au paravent.

L'étude de la cinétique d'adsorption de Rouge Erionyl sur l'adsorbant (HDLs calciné et brute) a été suivie en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intra particulaire.

Dans une série des béchers nous avons introduit 20 ml de solution du Rouge Erionyl et nous avons ajouté 0,02 g d'adsorbant, l'ensemble est agité à des temps de 5 ; 10; 20; 60; 120; 240 et 300 minutes puis centrifuger durant 20min et e analyser par spectrophotométrie.

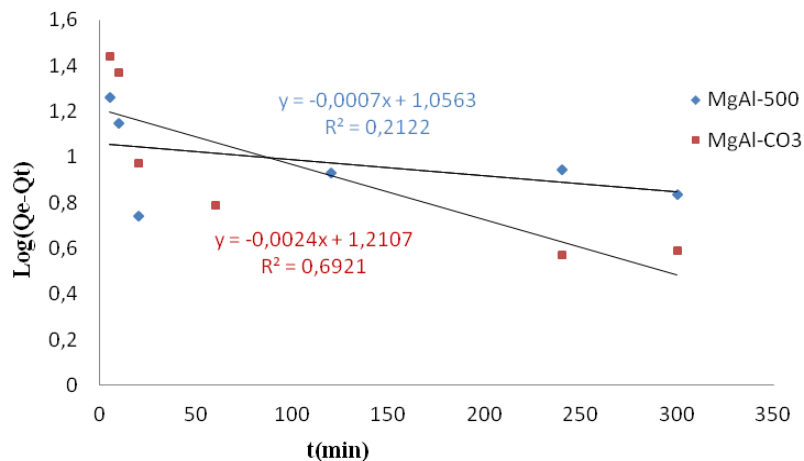
L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure IV.5. L'adsorption du Rouge Erionyl est très rapide au cours des vingt premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue d'une et deux heures de contact pour MgAl-500 et MgAl-CO<sub>3</sub> respectivement, car au-delà la variation n'est plus significative.



**Figure IV. 5:** Cinétiques d'adsorption du Rouge Erionyl par MgAl-500 et MgAl-CO<sub>3</sub>

### IV.9.1. Modèle de pseudo premier ordre

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps est une droite de pente  $-k_1/2,303$ . L'application du modèle est illustrée sur la figure IV.6, les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau IV.2.



**Figure IV.6:** Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de Rouge Erionyl par MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500.

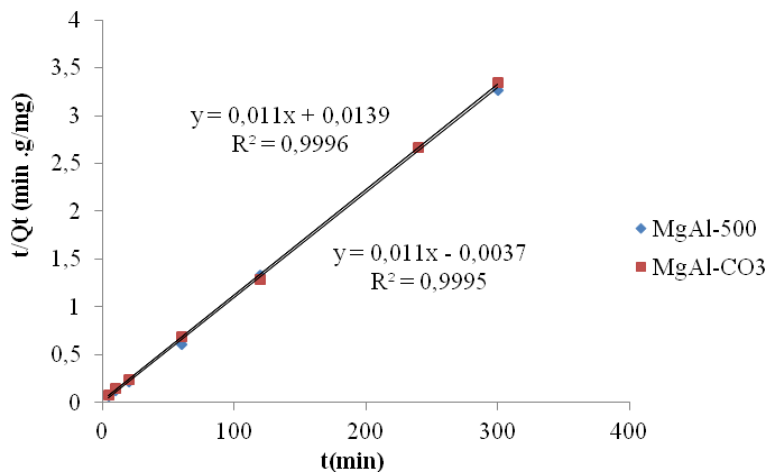
**Tableau IV.2:** Paramètre du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du Rouge

Erionyl par les HDLs (MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500)

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	Q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Q <sub>cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>
MgAl-500	98,584	11,384	0,002	0,212
	93,717	16,244	0,005	0,692

Le modèle de pseudo premier ordre ne décrit pas l'adsorption du Rouge Erionyl sur les matériaux HDLs brute et calciné, Cela est confirmé non seulement par les coefficients de corrélation R<sup>2</sup> qui sont loin de l'unité mais également par les quantités adsorbées qui sont plutôt faibles comparées aux quantités expérimentales présentés sur le tableau IV.2.

**IV.9.2. Modèle du pseudo seconde ordre**



**Figure IV.7:** Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Rouge Erionyl par MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500.

**Tableau IV.3:** Paramètres du modèle de pseudo- seconde ordre de l'adsorption du Rouge Erionyl par HDL (MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500)

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q <sub>e.exp</sub> (mg/g)	Q <sub>e.cal</sub> (mg/g)	h (mg.g/min)	K <sub>2</sub> (g/mg.min)	R <sup>2</sup>
MgAl-500	98,584	90,909	588,235	0,071	0,999
	93,717	90,909	71,942	0,009	0,999



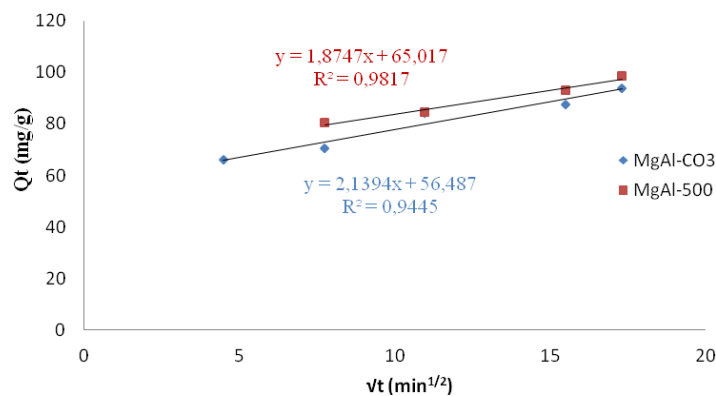
Les résultats montrent que l'adsorption du Rouge Erionyl suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre pour les deux matériaux MgAl-500 et MgAl-CO<sub>3</sub>. Les coefficients de détermination,  $R^2$ , tendent vers 1. Aussi, les valeurs des quantités adsorbées calculées ( $Q_{e.cal}$ ) par ce modèle sont comparables à celles obtenues expérimentalement ( $Q_{e.exp}$ ).

En considérant la vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , le matériau MgAl-500 adsorbe très rapidement. Cette vitesse est 8 fois plus grande, comparativement à MgAl-CO<sub>3</sub>.

### IV .9.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure IV.8 et dans le tableau IV.4.

La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire,  $k_{id}$ , l'ordonnée à l'origine,  $I$ , représentant l'épaisseur de la couche limite.



**Figure IV.8:** Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du Rouge Erionyl par MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500, Conditions expérimentales : T=25°C, C<sub>0</sub>= 100 mg/L, volume de solution = 20mL, masse d'adsorbant = 20mg.

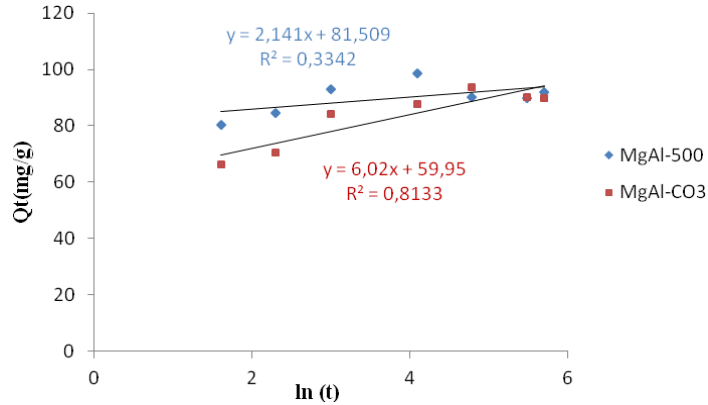
**Tableau IV.4:** Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Modèle de diffusion intra-particulaire			
	$Q_{exp}$ (mg/g)	$K_{id}$ (mg/g.min)	$I$ (mg/g)	$R^2$
MgAl-500	98,584	1,875	65,017	0,982
MgAl-CO <sub>3</sub>	93,717	2,139	56,487	0,944

D'après les coefficients de corrélation  $R^2$ , nous pouvons conclure que le modèle de diffusion intra particulaire décrit convenablement la cinétique d'adsorption du Rouge Erionyl par MgAl-500.

**IV.9.4. Modèle d'Elovich**

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption sur une surface d'un solide hétérogène [27]. Les résultats de l'application de ce modèle sont représentés dans le tableau IV.5.



**Figure IV.9.** Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du Rouge Erionyl par MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500, Conditions expérimentales : T=25°C, C<sub>0</sub>= 100 mg/L, volume de solution = 20mL, masse d'adsorbant = 20mg.

**Tableau IV.5:** Paramètres de linéarisation du modèle d'Elovich.

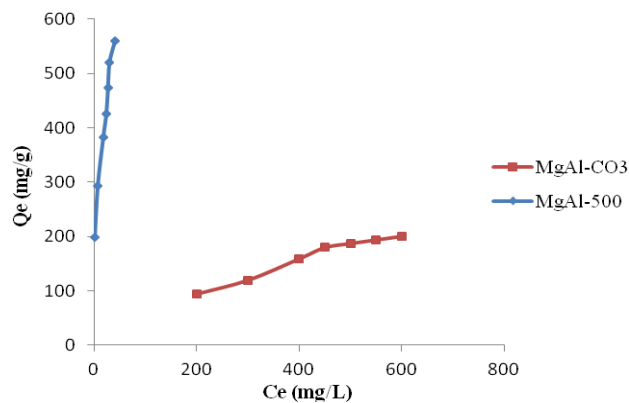
Adsorbant	Modèle d'Elovich		
	A	β	R <sup>2</sup>
MgAl-500	7,319.10 <sup>16</sup>	0,467	0,334
MgAl-CO <sub>3</sub>	6541,584	0,117	0,813

Nos résultats montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de l'adsorption du Rouge Erionyl par les MgAl-HDLs, car le coefficient R<sup>2</sup> est insignifiant. Ceci prouve également qu'on n'a pas affaire à une chimisorption.

**IV.10. AFFINITE D'ADSORPTION**

Les isothermes d'adsorption du polluant étudié (Rouge Erionyl) ont été réalisées sous air à une température T = 25 °C, Dans une série de béchers contenant 20 ml de solution de concentration qui varient entre 200 mg/L à 600 mg/L, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé 60 min (temps de contact déterminé), puis centrifuger durant 20 min et analyser.

L'affinité d'adsorption est la quantité du Rouge Erionyl adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité mesurée à 25 °C, est représentée sur la figure IV.10. Nous remarquons que MgAl-500 (HDL calciné) présente la plus grande affinité, tandis que MgAl-CO<sub>3</sub> (HDL brute) manifeste la plus petite capacité de fixation (figure IV.10). La capacité d'adsorption des matériaux calcinés (MgAl-500) est approximativement 2,8 fois plus élevée que celle des matériaux non calcinés (MgAl-CO<sub>3</sub>). A titre d'exemple, à 25 °C, les quantités adsorbées sont de 559 mg/g et 200 mg/g pour MgAl-500 et MgAl-CO<sub>3</sub> respectivement.



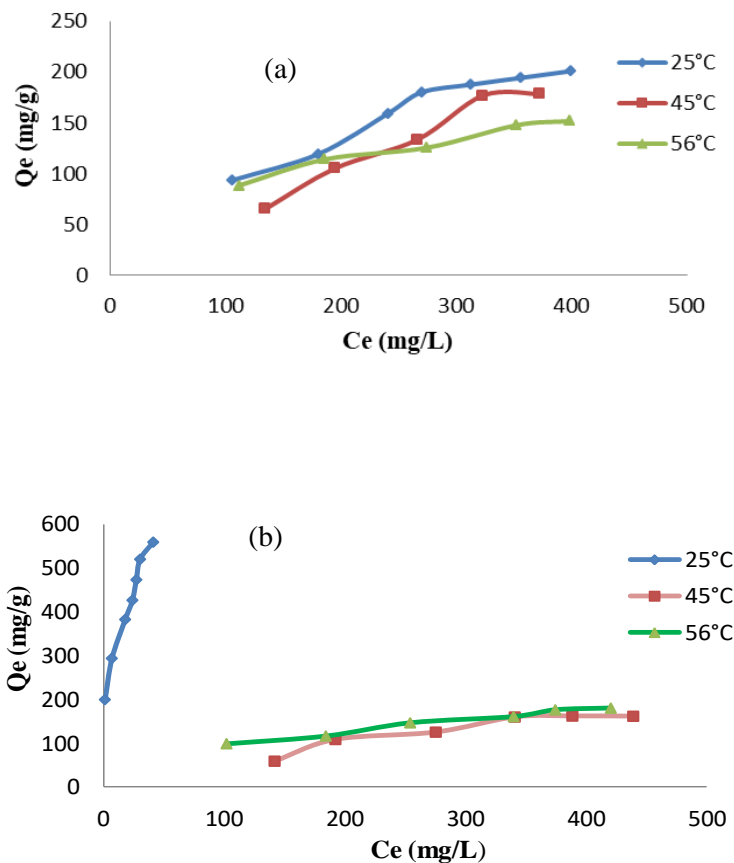
**Figure IV.10:** Isotherme d'adsorption du Rouge Erionyl par les différents HDLs synthétisés.

### IV.11. ISOTHERME D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du Rouge Erionyl à 25, 45 et 56 °C, par les HDLs brute et calciné, sont représentées sur la figure IV.11, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg/g), en fonction de la quantité de colorant restante en solution à l'équilibre,  $C_e$  (mg/L).

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. A titre d'exemple, MgAl-500 adsorbe 559 mg/g et 179 mg/g à 25 et 56 °C, respectivement.

Les isothermes obtenues sur la figure IV.11 montrent que la quantité de colorant adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle. Toutes les isothermes ont une allure de type L selon la classification de Giles et al [52].



**Figure IV.11:** Isothermes d'adsorption du Rouge Erionyl par les HDLs. (a)  $MgAl-CO_3$ , (b)  $MgAl-500$

## IV.12. MODELISATION DES ISOTHERMES

### IV.12.1. Modèle de Freundlich

La représentation linéaire des valeurs expérimentales des processus d'adsorption sur les HDLs calciné et brute selon le modèle de Freundlich est illustrée dans le tableau IV.6. Cette équation est vérifiée avec les données de l'équilibre d'adsorption pour obtenir une droite dans le système de coordonnées  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ , la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement  $1/n$  et  $K_f$ , ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$ .

### IV.12.2. Isotherme de Langmuir

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteurs constants (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre  $R_L$  qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Les paramètres des deux modèles appliqués de Langmuir et de Freundlich ainsi que les coefficients de corrélation et les erreurs relatives moyennes sont résumés dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6:** Les paramètres de linéarisation du modèle Freundlich et Langmuir du Rouge Erionyl par les HDLs (MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500)

Modèle de Freundlich					
Adsorbat	T (°C)	K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>	ERM
MgAl-500	25	193,680	3,755	0,960	6,000
	45	0,534	1,043	0,962	9,000
	56	12,050	2,237	0,982	3,030
MgAl-CO <sub>3</sub>	25	5,970	1,670	0,981	4,040
	45	0,481	0,990	0,984	5,000
	56	12,343	2,382	0,983	2,040
Modèle de Langmuir					
	T (°C)	K <sub>l</sub>	Q <sub>m</sub>	R <sup>2</sup>	ERM
MgAl-500	25	0,167	588,235	0,952	3,610
	45	0,003	294,118	0,895	10,102
	56	0,005	256,410	0,971	1,440
MgAl-CO <sub>3</sub>	25	0,003	384,615	0,924	7,770
	45	0,005	243,900	0,645	15,560
	56	0,006	212,766	0,981	15,520

On peut constater que le modèle de Freundlich est le modèle le plus crédible qui décrit mieux les données expérimentales, vu le coefficient de corrélation R<sup>2</sup> (R<sup>2</sup> ≥ 0,96). La valeur de l'exposant de Freundlich n montre que l'adsorption du Rouge Erionyl par nos matériaux est favorable (car 1 < n < 10).

La valeur de la capacité d'adsorption maximale calculée (Q<sub>max</sub>, cal) est de 588,23 mg/g pour le MgAl-500 et de 384 mg/g pour le MgAl-CO<sub>3</sub>, cette capacité est élevée pour les phases calcinées, ce qui laisse déduire que les anions carbonates dans la phase inter lamellaire sont remplacés par les anions de colorant Rouge Erionyl.

A 25 °C, la capacité d'adsorption maximale, Q<sub>m</sub>, est plus grande que celle obtenue à 56 °C, confirmant à nouveau le caractère exothermique de l'adsorption du Rouge Erionyl par les matériaux MgAl-HDLs.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R<sub>L</sub>, qui est calculé par la relation suivante :

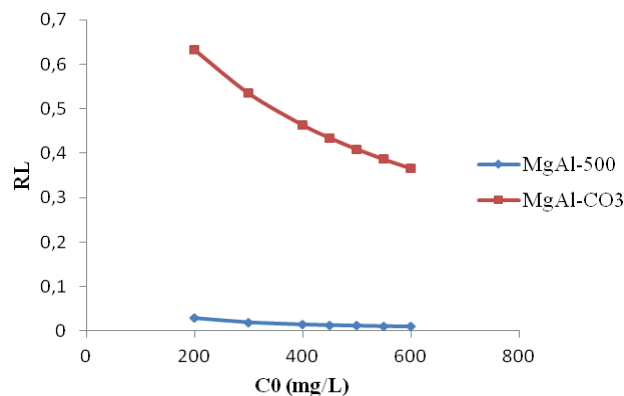
$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0)$$

$C_0$  : étant la concentration initiale de l'adsorbant dans la solution.

Les valeurs de  $R_L$  renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

- Défavorable pour  $R_L > 1$
- Linéaire pour  $R_L = 1$
- Irréversible pour  $R_L = 0$
- Favorable pour  $0 < R_L < 1$

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 25°C est représentée sur la figure IV.12. Pour les MgAl-500 et MgAl-CO<sub>3</sub>, les valeurs du facteur de séparation  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, Ceci montre que l'adsorption du Rouge Erionyl par les HDLs est un processus favorable.



**Figure IV.12:** Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale

### IV.12.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique. Pour déterminer les constantes de l'isotherme de Temkin  $B$  et  $k_t$ , nous avons tracé la courbe  $Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  et trouvé la pente et l'ordonnée à l'origine.

Les paramètres de Temkin  $B$ ,  $k_t$  ainsi que le coefficient de corrélation  $R^2$  sont résumés dans le tableau IV. 7.

**Tableau IV.7:** Les valeurs des constantes de modèle de Temkin des HDLs (MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500)

		T=25 °C	T=45 °C	T=56 °C
<b>MgAl-500</b>	<b>B<sub>t</sub> (J/mol)</b>	0,006	0,010	0,004
	<b>K<sub>t</sub> (L/g)</b>	7,143E+18	6,7101E+180	3,48E+87
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,920	0,943	0,962
	<b>ERM</b>	10,004	9,991	9,990
<b>MgAl-CO<sub>3</sub></b>	<b>B<sub>t</sub> (j/mol)</b>	0,011	0,008	0,020
	<b>K<sub>t</sub> (L/g)</b>	9,703E+14	6,309E+226	5,0014E+65
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,960	0,974	0,979
	<b>ERM</b>	9,972	9,961	9,970

Nous remarquons que l'application du modèle de Temkin pour l'adsorption du Rouge Erionyl par les MgAl-HDLs brute et calciné nous permet d'avoir des résultats d'affinement globalement satisfaisant comme l'indique les valeurs de R<sup>2</sup> obtenues.

#### IV.12.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs. Ce modèle cité par KENNEDY et al, 2007 ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

Les valeurs des constantes de D-R, Q<sub>m</sub> et E<sub>D</sub> sont reportées dans le Tableau IV.8

**Tableau IV.8:** Valeurs des paramètres Dubinin-Radushkevish (D-R)

Adsorbant	T (°C)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	B <sub>d</sub> (mol <sup>2</sup> J <sup>2</sup> )	E <sub>D</sub> (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	ERM
<b>MgAl-500</b>	25	466,007	0,0002	0,045	0,774	11,110
	45	278,634	0,040	0,004	0,952	5,540
	56	206,521	0,015	0,006	0,903	21,210
<b>MgAl-CO<sub>3</sub></b>	25	264,674	0,024	0,005	0,939	22,220
	45	322,273	0,041	0,003	0,986	6,640
	56	180,404	0,015	0,006	0,964	2,210

A 25°C, l'énergie libre moyenne a été évaluée à:  $E_D = 0,045$  et  $0,005 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour MgAl-500 et MgAl-CO<sub>3</sub> respectivement.  $E_D$  est un paramètre utilisé pour prédire le type d'adsorption (l'énergie d'interaction lors de l'intercalation du Rouge Erionyl). Une valeur  $E_D < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  est une indication de physisorption [53]

En outre, les quantités d'adsorption  $Q_m$  à 25°C sont: 466 et 264 mg/g pour MgAl-500 et MgAl-CO<sub>3</sub> respectivement, elles sont inférieures à celles obtenues par le modèle de Langmuir (588,23 et 384,61 mg/g pour les HDLs calciné et brute respectivement).

### IV. 13. ETUDE THERMODYNAMIQUE

Les paramètres thermodynamiques: énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), ont été calculés pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques: ( $\Delta G^\circ$ ), ( $\Delta H^\circ$ ) et ( $\Delta S^\circ$ ), ont été calculés pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption.

**Tableau IV.9:** Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption du Rouge Erionyl Sur les HDLs (MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500).

Adsorbant	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.k)	T(K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	R <sup>2</sup>
MgAl-500	-48,231	-0,147	298	-5,843	0,961
			318	-2,470	
			329	1,050	
MgAl-CO <sub>3</sub>	-9,815	-0,036	298	1,023	0,997
			318	1,830	
			329	2,136	

Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus d'élimination est spontané pour MgAl-500 et non spontané pour MgAl-CO<sub>3</sub>. On remarque aussi, que les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  montrent que le processus d'adsorption est exothermique pour les deux matériaux. Les faibles valeurs de  $\Delta H$  ( $< 50 \text{ KJ/mole}$ ) indiquent que le processus est probablement physisorption.

Les variations de l'entropie  $\Delta S^\circ$  sont négatives, ce qui signifie que les molécules de colorant Rouge Erionyl à l'interface matériau-solution sont plus organisées et ordonnées au cours du processus d'adsorption [54]



### CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a pour objectif principal d'appliquer les hydroxydes doubles lamellaires pour l'élimination du colorant Rouge Erionyl. Ces derniers sont synthétisés à base de Magnésium et d'Aluminium Mg-Al-HDL avec un rapport molaire égal à 2.

Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes ainsi qu'une étude thermodynamique. Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al. Dans l'intervalle de températures considéré, elles mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique.

Les HDLs calciné montrent une grande affinité pour l'adsorption du Rouge Erionyl par rapport aux HDLs non calciné.

L'étude cinétique montre que :

L'équilibre est atteint après 1 et 2 heures pour les HDLs calciné et non calciné respectivement.

Les données expérimentales sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre.

La capacité d'adsorption des matériaux calcinés (MgAl-500) est approximativement 2,8 fois plus élevée que celle des matériaux non calcinés (MgAl-CO<sub>3</sub>). Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique du matériau calciné.

Afin d'ajuster les données expérimentales par les équations d'isotherme, nous avons considéré deux modèles classiques: ceux de Langmuir et Freundlich. Nous avons aussi eu recours aux équations de Temkin et de Dubinin Radushkevich (D-R). L'analyse des résultats des quatre modèles montre que le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes d'adsorption du Rouge Erionyl par les MgAl-HDLs.

Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ , déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé :

La nature physique ( $\Delta H < 50$  KJ/mol) et exothermique ( $\Delta H < 0$ ) du processus de fixation du Rouge Erionyl.

Les molécules de colorant Rouge Erionyl à l'interface matériau-solution sont plus organisées et ordonnées au cours du processus d'adsorption ( $\Delta S < 0$ ).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle de laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles anioniques HDLs dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants anioniques.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] U.M. Pagga, K. Taeger, Development of a Method for Adsorption of Dyestuffs on Activated Sludge, *Water Res*, 28 (1994) 1051-1057.
- [2] J. W. Lee, S. P. Choi, R. Thiruvengkatachari, W. G. Shim, H. Moon, Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 69 (2006)196-203.
- [3] B. Masoud. Kasiri, industriels à l'université de l'Art Islamique de Tabriz, Iran.
- [4] M.S.H. Sofi, M, A, Sendid, Génie des procédés de l'environnement. Université de Mostaganem, 2020, 2021.
- [5] D. Kornbrust, T. Barfknecht, *Environ. Mutagen*, 7 (1985) 101-120.
- [6] N. Bougdah Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, (2007).
- [7] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse doctorat, Université de Toulouse, (2007).
- [8] F. Z. Choumane , Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse doctorat, Université de Tlemcen, (2015).
- [9] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse doctorat, Université d'Antipolis, (2016).
- [10] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. Thèse doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
- [11] L. Maaza, Adsorption des polluants sur quelques matériaux poreux et sur l'argile intercalée. Thèse doctorat, Université de Mascara, (2016).
- [12] N. Bougdah, Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels, Thèse doctorat, Université de Skikda, (2016).
- [13] Z. Belkebir, Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives, Mémoire de magister, Université de Boumerdes, (2007).
- [14] J. Bensaid, Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulations et par

- adsorption sur des hydroxydes d'aluminium. Thèse doctorat, Université de Rbat, (2009).
- [15] A. Bouaziz, Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Ecole Nationale polytechnique, (2009).
- [16] W. Xiong, G. Zeng, Z. Yang, Y. Zhou, C. Zhanga, M. Cheng, Y. Liu, L. Hu, J. Wan, C. Zhou, R. Xu, X. Li, Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53 (Fe) as new adsorbent. *J. Science of the Total Environment*, 627 (2018) 235–244.
- [17] F. Zahaf, Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse doctorat, Université de Mascara, (2017).
- [18] A. Reffas, Étude de l'adsorption de colorants organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse doctorat, Université de Constatine, 2010
- [19] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse et M.Krimissa. Sorption isotherms: a reviews on physical bases, modelling and measurement, *J. Applied Geochemistry*, 22(2007) 294-275.
- [20] A. Ozer. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran, *J. Hazardous Materials*, 141(2007)753–761.
- [21] F. Boudrahem, Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale,. Thèse doctorat, Université de Bejaia, (2012).
- [22] R. Julien, Étude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2007).
- [23] D. Das et Al, Removal of CR (VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon, *J. Colloid and interface science*, 232(2000)235-240.
- [24] A. Aziza. B. Mouna, Université de Jijel, Mémoire de fin d'études, Filière science et génie de l'environnement (2019).
- [25] M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem*, 57 (1906) 385-470.
- [26] D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 14–21.
- [27] A. Özcan, S. Özcan, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 125 (2005) 252–259.
- [28] A. Özcan, M. Öncü, S. Özcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *J. Colloids*

- and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 277 (2006) 90–97.
- [29] M. Horsfall Jnr and I. S. Ayebaemi, Equilibrium Sorption Study of  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  Agin Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin, Waste Biomass, Acta Chim. Slov, 52 (2005) 174–181.
- [30] N. Narimane, Thèse de doctorat, Université de Djilalai Liabes, Sidi bel Abbes ( 2018).
- [31] A. Derylo-Marczweska et A.W. Markweski, Influence of pH and adsorbate on adsorption of benzene derivatives on activated carbon, J. Ads. Sci. Tech, (2000)174-178.
- [32] F. A. Batzias et D. K. Sidiras, Dye adsorption by prehydrolysed beech suw dust in batch and fixed-bed systems, J. Bioresource technology 98(2007)1208-1217.
- [33] F. Boudrahem, Adsorption du plomb et de Cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétales, Thèse de Doctorat, Université de Bejaïa, (2012).
- [34] V.C. Srivastava et Al, Adsorptive removed of phenol by begasse fly ash and activated carbon: equilibrium, Kinetics and thermodynamics, J. Colloids and surfaces .Physicochem, 104 (2006) 27289.
- [35] Weber et J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. J.Sanit. Eng. v. Am. Soc. Civ. Eng, 89 (1963) 31–60.
- [36] BC-Article-Anatole Kifuani, 1319.
- [37] A. M. Aljeboree et al, Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut husk based activated carbon, Desalination and Water treatment, (2014) 1-12.
- [38] S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, J. Mater. Chem, 8 (1998) 1329-1331
- [39] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy and J. P. Besse, J. Mater. Chem, 10 (2000) 1007-1011.
- [40] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, Clays and Clay miner, 45 (1997) 92-98.
- [41] C. Carlino, Solid State Ionics 98 (1997) 73.
- [42] T. Sato, H. Fujita, T. Endo, M. Shimada and A. Tsunashima, React. Solids, 5 (1988) 219.
- [43] R. M. Taylor, U. Schwertmann and H. Fechter, Clay Miner, 20 (1985) 147.
- [44] M. C. Gastuche, G. Brown and M. M. Mortland, Clay Miner, 7 (1967) 177.
- [45] S. Miyata, Clays Clay Miner, 23 (1975) 369.
- [46] I. Paush, H.H. Lohse, K. Schürmann, R. Allm R, Clays Clay Miner,34(1986)507
- [47] J.P Boehm, J. Steinle, C. Vieweger, Angew. Chem. Int. Ed, 16 (1977) 265.
- [48] G.M. Woltermann, US Patent 4 (1984) 454-244.
- [49] L. Bigey, Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, (1998)

- [50] W.T.Reichle. J. Catal, 101 (1986) 352.
- [51] W. T. Reichle. Solid states Ionics 22 (1986) 135 – 141.
- [52] C. CHITOUR, Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, Alger : Office des publications universitaires, (2004).
- [53] J. Monika, V. Garg, k. Kadirvelu, Chromium (VI) removal from aqueous solution, using sun flower stem waste. J. Hazardous materials, 162 (2009) 365 – 372.
- [54] H. Qihong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghseresht, M. Wilson, G.Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J. Coll. Interf. Sci., 308 (2007) 191-199