



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
People's Democratic Republic Of Algeria  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministry Of Higher Education and Scientific Research  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Abdel Hamid Ibn Badis University-Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculty Of Sciences and Technology  
قسم هندسة الطرائق  
Departement Of process Engineering



N° d'ordre : M2...../GPE/2022

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

### ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'ORANGE I PAR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES DE TYPE Mg-Al-HDL

Présenté par :

1. M<sup>me</sup>BEGHERNAOUT ADILA
2. M<sup>r</sup> BENAICHA ABDELMOUMENE

Présidente	BESSAHA FATIHA	MCA	U- Mostaganem
Examinatrice	ZIANE SAMIRA	MCA	U -Mostaganem
Encadrante	BOUCIF FATIMA	MCA	U – Mostaganem

## REMERCIEMENT

En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire n°18 de l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, dirigé par Madame Oum Elkheir.

Je voudrais adresser mes plus sincères remerciements à Madame BOUCIF FATIMA, pour son encadrement, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, et ses remarques fructueuses.

A notre Présidente, Madame BESSAHA FATIHA Maitre de conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. Nous vous remercions très sincèrement pour avoir jugé ce travail malgré vos nombreuses obligations. Nous sommes particulièrement honorés de vous avoir vu assurer la présidence de ce jury.

A notre Jury, Mm ZIANE SAMIRA Maitre de conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. Nous vous remercions vivement d'avoir accepté de juger ce travail. Nous sommes très honorés de pouvoir bénéficier de vos conseils et tenons à vous assurer de notre considération la plus respectueuse.

Enfin je voudrais remercier toute personne qui m'a aidé de près ou de loin dans l'accomplissement de ce travail. Je remercie tous les professeurs que j'ai eu l'honneur de côtoyer durant mon cursus universitaire.

## DEDICACES

Je dédie ce travail :

A ma chère mère, tous les mots ne pourraient témoigner de ma gratitude et ma reconnaissance pour ton dévouement et tes sacrifices, tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'épauler.

A mon père, qui a disparu trop tôt. J'espère que, du monde qui est sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

Je ne saurais oublier l'aide précieuse de Madame BENOSMANE SARRA. Je la remercie profondément pour sa présence, son soutien et surtout ses conseils.

A ma chère sœur et mon cher frère.

A tous ceux et celles qui sont chers à mon cœur.

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

ADILA

## DEDICACES

C'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste travail :

A l'être plus cher de ma vie ma mère pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A celui qui m'a fait de moi un homme, mon père pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé.

A mes chers sœurs et frères.

A tous ceux et celles qui sont chers à mon cœur.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible, merci d'être toujours là pour moi.

ABDELMOUMENE

## RESUME

Les colorants azoïques synthétiques tels que l'Orange I représentent une cause importante de contamination environnementale. Les milieux récepteurs à savoir: les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, sont dégradés progressivement en provoquant une perturbation des équilibres de l'écosystème. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) constituent une famille de matériaux présentant de fortes potentialités d'application en remédiation environnementales. Pour cela nous sommes proposés d'élaborer ces matériaux pour la contribution à la dépollution des eaux usées grâce à leurs performances mais aussi à leur synthèse facile et moins couteuse.

Parmi les minéraux argileux de synthèse, nous avons utilisé une argile type [Mg-Al-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 Orange I en solutions aqueuses. Cette étude est favorisée à un pH= 5 et 7 et le temps d'équilibre a été estimé à 2 et 3 heures pour les MgAl-500 et MgAl-CO<sub>3</sub> respectivement avec une concentration de 100 mg/L de l'Orange I et selon un rapport solide sur solution égale à 1 g/L. Le modèle de pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption de l'Orange I. La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'isotherme du colorant Orange I sur le matériau MgAl-500 avec une valeur du coefficient de détermination supérieure à 0,99. La quantité maximale du colorant Orange I éliminée par MgAl-500 est de l'ordre de 490 mg/g. L'étude thermodynamique montre que le processus d'adsorption de l'Orange I par les matériaux MgAl-HDLs est de nature physique et exothermique.

**Mots-clés:** colorant, adsorption, hydroxydes doubles lamellaires, Orange I.

## ABSTRACT

Synthetic azo dyes such as Orange I represent an important cause of environmental contamination. The receiving environments, i.e. rivers, seas, water tables and lakes, are progressively degraded, causing a disturbance of the ecosystem's equilibrium. The double lamellar hydroxides (HDL) constitute a family of materials presenting strong potentialities of application in environmental remediation. For that, we are proposed to elaborate these materials for the contribution to the depollution of wastewater thanks to their performances but also to their easy and less expensive synthesis.

Among the clay minerals of synthesis, we used a clay type [Mg-Al-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 obtained material was applied to the removal of an Orange I dye in aqueous solutions. This study is favored at pH= 5 and 7 and the equilibrium time was estimated to be 2 and 3 hours for MgAl-500 and MgAl-CO<sub>3</sub> respectively with a concentration of 100 mg/L of Orange I and according to a solid to solution ratio equal to 1 g/L. The pseudo-second order model is the most adequate to describe the adsorption kinetics of Orange I. The modeling of the adsorption isotherms shows that the Langmuir model is the most appropriate to describe the isotherm of Orange I dye on MgAl-500 material with a value of the coefficient of determination greater than 0.99. The maximum amount of Orange I dye removed by MgAl-500 is of the order of 490 mg/g. The thermodynamic study confirm the exothermic and physical nature of the adsorption process of Orange I by MgAl-HDLs materials.

Keywords: dye, adsorption, layered double hydroxide, Orange I.

## الملخص

تمثل صبغات الأزو الاصطناعية مثل orange I سببا مهما للتلوث البيئي. ان البيئات المستقبلية, مثل الأنهار والبحار والمياه الجوفية والبحيرات, تتدهور تدريجيا, مما يتسبب في اضطراب توازن النظام البيئي. هيدروكسيدات رقائقية مزدوجة (HDL) هي عائلة من المواد ذات قدرة عالية على الاستخدام في المعالجة البيئية. لهذا نقترح تطوير هذه المواد للمساهمة في إزالة التلوث من مياه الصرف الصحي بفضل أدائها ولكن أيضا لتركيبها السهل و الأقل تكلفة.

من بين معادن الصلصال الاصطناعية, استخدمنا طينا مكرنا  $[Mg-Al CO_3]$ , ومنتجها المكلس. 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 البرتقال 1 في المحاليل المائية. تم تفضيل هذه الدراسة عند الأس الهيدروجيني 5 و7 و قدر وقت التوازن بساعتين و3 ساعات ل MgAl-500 و  $MgAl-CO_3$ , على التوالي بتركيز 100 مغ/لتر من البرتقال 1 ووفقا للمادة الصلبة إلى المحلول, نسبة تساوي 1 غ/لتر. نموذج pseudo-second ordre هو الأكثر ملائمة لوصف حركية الامصاص الخاصة ب Orange I.

توضح نمذجة متساويات الامصاص ان نموذج Langmuir هو الأنسب لوصف متساوي حرارة صبغة Orange I على مادة MgAl-500 ذات القيمة من معامل التحديد أكبر من 0.99 .

الحد الأقصى لكمية صبغة Orange I التي تم التخلص منها بواسطة MgAl-500 هي حوالي 490 مغ/غ. أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية ان عملية ادمصاص Orange I بواسطة مواد MgAl-HDL هي عملية فيزيائية وطاردة للحرارة بطبيعتها.

**الكلمات المفتاحية:** صبغ, ادمصاص, هيدروكسيدات رقائقية مزدوجة, برتقالي 1.

# Table des Matières

Remerciement	
Dédicaces	
Résumé	
Table des Matières	
Listes des Figures .....	I
Listes Des Tableaux .....	III
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES .....	
I.1. Introduction .....	3
I.2. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires [HDL] .....	3
I.3. Méthode de synthèse .....	4
I.3.1. Co-précipitation directe.....	4
I.3.2. Echange anionique .....	5
I.4. Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires.....	5
I.4.1. Précurseurs en catalyse.....	5
I.4.2. Applications environnementales .....	5
I.4.3. Applications médicales .....	6
I.4.4. Applications biochimiques .....	6
I.4.5. Autres applications .....	6

CHAPITRE II: LES COLORANTS .....	
II.1. Introduction.....	8
II.2. Généralité sur les colorants .....	8
II.3. Classification des colorants.....	9
II.3.1. Colorants acides ou anioniques .....	10
II.3.2. Colorants basiques ou cationiques.....	10
II.3.3. Colorants à complexe métallique .....	10
II.3.4. Colorants réactifs .....	10
II.3.5. Colorants azoïques.....	11
II.3.6. Colorants triphénylméthanes .....	11
II.3.7. Colorants indigoides .....	12
II.3.8. Colorants xanthènes.....	12
II.3.9. Colorants anthraquinoniques .....	12
II.3.10. Colorants nitrés et nitrosés.....	13
II.4. Toxicité des colorants .....	13
II.5. Utilisation et application des colorants .....	13
CHAPITRE III: ADSORPTION .....	
III.1. Définition.....	14
III.2.Types d'adsorption .....	14
III.2.1. Adsorption chimique .....	14
III.2.2. Adsorption physique.....	14
III.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption .....	15
III.3.1. Conditions opératoires.....	15

a. La température .....	15
b. Le pH .....	15
III.3.2. Nature de l'adsorbant .....	15
a. Surface spécifique .....	16
b. Distribution de la taille des pores .....	16
III.3.3. Nature de l'adsorbat .....	16
a. La polarité .....	16
b. La solubilité .....	16
III.4. Modèle Cinétique .....	16
III.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre .....	17
III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	17
III.4.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire .....	18
III.4.4. Modèle d'elovich .....	18
III.5. Etude des paramètres thermodynamiques .....	18
III.6. Modèles des isothermes d'adsorption.....	19
III.6.1. Isotherme de langmuir .....	20
III.6.2. Isotherme de freundlich .....	20
III.6.3. Modèle de Temkin.....	21
III.6.4. Isotherme de Dubinin Radushkevchi.....	21
III.6.5. Modèle de Redlich-Paterson.....	22
III.7. Applications de L'adsorption .....	24
CHAPITRE IV: ELIMINATION DE L'ORANGE I PAR UN MATERIAU HDL.....	
IV.1. Introduction .....	25

IV.2. Synthèse de MgAl-CO <sub>3</sub> .....	25
IV.2.1. Produits utilisés .....	25
IV.2.2. Protocoles de synthèse de MgAl-CO <sub>3</sub> .....	25
IV.3. Colorants étudiés .....	26
IV.4. Méthode d'analyse .....	26
IV.5. Adsorption de l'orange I par les hydroxydes doubles lamellaires .....	27
IV.5.1. Conditions opératoires .....	27
IV.5.2. Choix de la longueur d'onde .....	30
IV.5.3. Courbe d'étalonnage.....	30
IV.5.4. Effet du ph de la solution sur l'adsorption des colorants .....	31
IV.5.5. Etude de la cinétique d'adsorption .....	31
IV.5.5.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	32
IV.5.5.2. Modèle de pseudo second ordre .....	33
IV.5.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire .....	34
IV.5.5.4. Modèle d'Elovich.....	35
IV.5.6. Isotherme d'adsorption.....	36
IV.5.7. Affinité d'adsorption .....	37
IV.5.8. Modélisation des isothermes .....	38
IV.5.8.1. Modèle de langmuir.....	38
IV.5.8.2. Isotherme de freundlich.....	40
IV.5.8.3. Modèle de Temkin.....	41
IV.5.8.4. Modèle de Dubinin Radushkevich (D-R).....	41
IV.5.9. Grandeurs thermodynamique .....	42

CONCLUSION GENERALE .....	44
BIBLIOGRAPHIE .....	46

## Listes des figures

<b>Figure I.1</b>	Structure des hydroxydes doubles lamellaires .....4
<b>Figure II.1</b>	Structure chimique de colorants azoïques.....11
<b>Figure II. 2</b>	Structure chimique de colorants triphénylméthanes.....11
<b>Figure II.3</b>	Structure chimique de colorants xanthènes.....12
<b>Figure II.4</b>	Structure chimique de colorants anthraquinoniques.....12
<b>Figure IV.1</b>	Structure chimique de l'orange I .....26
<b>Figure IV.2</b>	Spectrophotomètre UV Visible.....27
<b>Figure IV.3</b>	Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.....30
<b>Figure IV.4</b>	Courbe d'étalonnage de l'orange I établie à 476 nm .....30
<b>Figure IV.5</b>	Evolution de la quantité adsorbée en fonction de ph pour MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500 .....31
<b>Figure IV.6</b>	Cinétiques d'adsorptions d'orange I, conditions expérimentales : T =25°C, ph =5,7, C <sub>0</sub> = 100mg/L, volume de solution = 20 ml, masse d'adsorbant = 20 mg.....32
<b>Figure IV.7</b>	Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du orange I, conditions expérimentales : T =25°C, ph =5,7, C <sub>0</sub> = 100mg/L, volume de solution = 20 ml, masse d'adsorbant = 20mg.....32
<b>Figure IV.8</b>	Cinétique de pseudo second ordre pour l'adsorption de l'Orange I, conditions expérimentales : T =25°C, ph =5,7, C <sub>0</sub> = 100mg/L, volume de solution = 20 ml, masse d'adsorbant = 20mg .....33
<b>Figure IV.9</b>	Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de l'Orange I 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.....35

<b>Figure IV.10</b>	Cinétique d'Elovich pour l'adsorption de l'Orange I sur HDL.....	36
<b>Figure IV.11</b>	Isothermes d'adsorption de l'orange I par MgAl-500.....	37
<b>Figure IV.12</b>	Isothermes d'adsorption de l'Orange I par les HDL brute et calciné.....	38
<b>Figure IV.13</b>	Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale .....	40

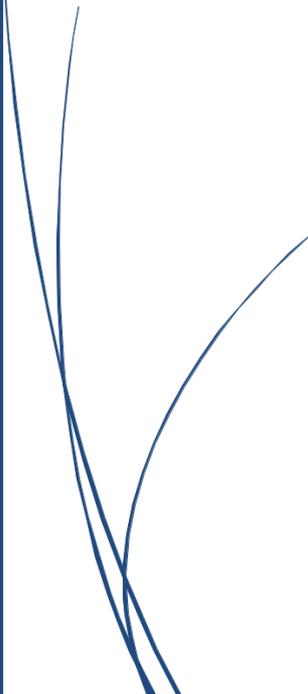
## Listes des tableaux

<b>Tableau II.1</b>	Principaux groupes chromophores et auxochromes .....	9
<b>Tableau II.2</b>	Classification des colorants.....	9
<b>Tableau IV.1</b>	Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500.....	29
<b>Tableau IV.2</b>	Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis-à-vis de l'adsorption de l'orange I par MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500.....	33
<b>Tableau IV.3</b>	Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis-à-vis de l'adsorption de l'orange I par MgAl-CO <sub>3</sub> et MgAl-500.....	34
<b>Tableau IV.4</b>	Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire vis-à-vis de l'adsorption de l'orange I par HDL.....	35
<b>Tableau IV.5</b>	Paramètres d'Elovich vis-à-vis de l'adsorption de l'orange I par HDL .....	36
<b>Tableau IV.6</b>	Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir .....	39
<b>Tableau IV.7</b>	Paramètres de linéarisation du modèle de Frenlich.....	40
<b>Tableau IV.8</b>	Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin.....	41
<b>Tableau IV.9</b>	Paramètres valeurs des paramètres Dubinin Radushkevlich (D-R) Q <sub>m</sub> , B.....	42
<b>Tableau IV.10</b>	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du l'Orange I par les HDLs .....	43



*INTRODUCTION*

*GENERALE*



## INTRODUCTION GENERALE

Plus de 90% des activités industriels rejettent quotidiennement leurs effluents, chargés en polluants solubles et insolubles, sans aucun traitement préalable. Par conséquent, les milieux récepteurs à savoir : les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, sont dégradés progressivement en provoquant une perturbation des équilibres de l'écosystème.

Les contaminants solubles sont nombreux et peuvent être de natures organiques ou inorganiques. On peut citer les métaux lourds, les colorants, les hydrocarbures, les pesticides,...etc.

Les colorants synthétiques sont considérés comme une cause importante de pollution organique, souvent utilisés dans de nombreux secteurs industriels (domaine automobile, chimique, papeterie, textile...etc.). Des études ont montré que ces rejets colorés induisent des maladies graves comme le cancer.

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 leur structure particulière, de leurs performances mais aussi de leur synthèse facile et moins coûteuse. Ces matériaux sont composés de feuillets de charge positive, contenant des cations divalents et trivalents. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation et d'adsorption. Ces matériaux sont largement utilisés comme adsorbants. Ils sont très efficaces pour l'adsorption et l'intercalation des anions minérales et des ions organiques tel que: les colorants, les pesticides ...etc.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption du colorant (Orange I) contenue dans les solutions aqueux par l'hydrotalcite de type Mg-Al-CO<sub>3</sub> et MgAl-500.

Notre travail est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaires avec leur description structurale, leurs différents domaines d'applications, leurs diverses méthodes de synthèse ainsi que leurs méthodes usuelles de caractérisation.

Le deuxième chapitre présente des généralités sur les colorants et leur impact environnemental.

Le troisième chapitre traite le phénomène d'adsorption ; les différents types d'adsorption. Les modèles adaptés à la description des isothermes d'adsorption sont aussi donnés.

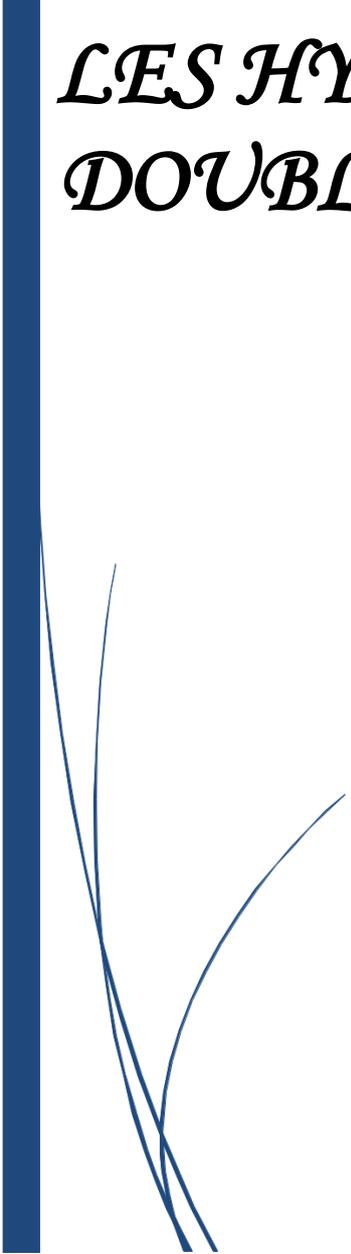
Le quatrième chapitre consiste à préparer le matériau MgAl-500 et de l'appliquer à l'élimination du colorant Orange I par la méthode d'adsorption.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.



*CHAPITRE I*

*LES HYDROXYDES  
DOUBLES LAMELLAIRES*



## CHAPITRE I

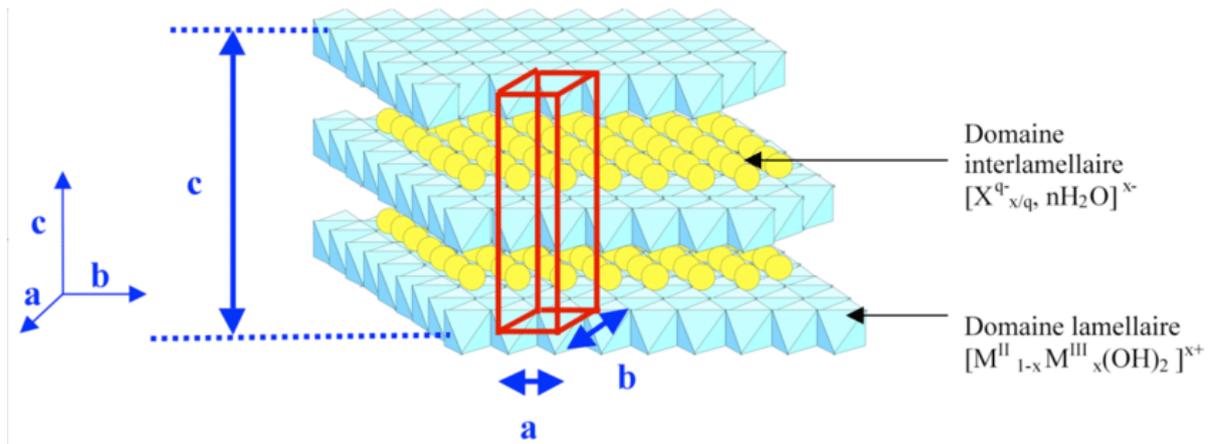
### LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

#### I.1. Introduction

Les argiles anioniques ou les hydrotalcites, connus aussi sous les nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simple à préparer au laboratoire [1], 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, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [2] 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'interfeuillets d'anions hydratés [3].

#### I.2. Hydroxydes Doubles Lamellaires [HDL]

Les hydroxydes doubles lamellaires appelés aussi les argiles anioniques. Elles sont des adsorbants efficaces dans élimination de variétés polluants anioniques. Elles présentent des propriétés d'échange anioniques, magnétiques et électrochimiques et physico-chimiques très importantes à cause de nombreuses recherches qui font ces dernières années l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs multiples applications [4]. Les HDLs ont une structure formée d'un empilement de feuillets analogues à la brucite. La charge positive induite par la présence simultanée de deux états d'oxydation bivalents ( $M^{+2}$ ) comme  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  etc. et trivalents ( $M^{+3}$ ) comme  $Al^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  etc. est Contre balancée par des anions situés dans la partie inter lamellaire [5].



**Figure I.1 :** Structure des hydroxydes doubles lamellaires.

### I.3. Méthode de synthèse

Les hydroxydes doubles lamellaires sont plus rares dans la nature que les argiles cationiques, raison pour laquelle, de nombreux travaux sont consacrés aux différents modes de mise au point de ces solides [6].

Il existe différentes techniques de mise au point :

- ✓ Synthèse hydrothermique [7].
- ✓ Echange anionique du précurseur [7,8].
- ✓ Reconstruction structurale grâce à l'effet mémoire que présentent ces solides [8,9].
- ✓ La synthèse directe par la Co-précipitation [7,8].

Les deux méthodes les plus utilisées sont la Co-précipitation directe et l'échange anionique [8].

#### *I.3.1. Co-précipitation directe*

La méthode de Co-précipitation est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des hydroxycalcites. Cette méthode consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par l'ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates.

Les meilleurs résultats s'obtiennent en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant de l'eau, la solution des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante on peut synthétiser des hydroxycalcites par la méthode de Co-précipitation en faisant varier le pH de 4 à 12 [9].

### ***1.3.2. Échange anionique***

L'échange anionique est une importante propriété qui peut être utilisée afin d'obtenir de nouveaux matériaux doubles lamellaires. La réaction d'échange est une opération topotactique qui permet de ce fait de conserver la structure ion – covalente des feuillets, alors que les liaisons plus faibles anions / feuillets sont détruites [10].

## **1.4. Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires**

Les hydroxydes doubles lamellaires tels quels 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. Ils suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental [11,12]. Parmi lesquels on peut citer :

### ***1.4.1. Précurseurs en catalyse***

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température [2]. Par simple activation thermique, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques. [13].

### ***1.4.2. Applications environnementales***

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace interfeuille [14, 15]. Cette aptitude à piéger des anions trouve son application dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux. De même les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques ou inorganiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction [16,17]. L'efficacité de ces composés dans le traitement des eaux polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates a déjà été démontrée [18, 19], ainsi que le piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture [20] et de même pour la sorption du Ni sur le minéral pyrophyllite [21]. Dans une autre étude,

Seida et al, 2000 démontrent l'efficacité des hydroxydes doubles lamellaires riches en fer pour l'élimination de la substance humique [22].

#### ***1.4.3. Applications médicales***

Grâce à leurs propriétés acido-basiques, les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisés comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique [23], et pour lutter contre les ulcères. Par exemple l'hydrotalcite  $MgAlCO_3$  est utilisée comme agent antiacide, en ramenant le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6 après une administration par voie orale [24]. De même la phase  $[Mg-Al, Fe]$  s'avère très efficace pour la prévention et le traitement des maladies associées à des déficiences en fer [24 - 26].

#### ***1.4.4. Applications biochimiques***

Certains hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible, cette dernière est ensuite libérée par simple dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire [27]. Afin de leur permettre d'acquérir une stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, les vitamines A, C et E sont intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al par la méthode de Co-précipitation [28].

#### ***1.4.5. Autres applications***

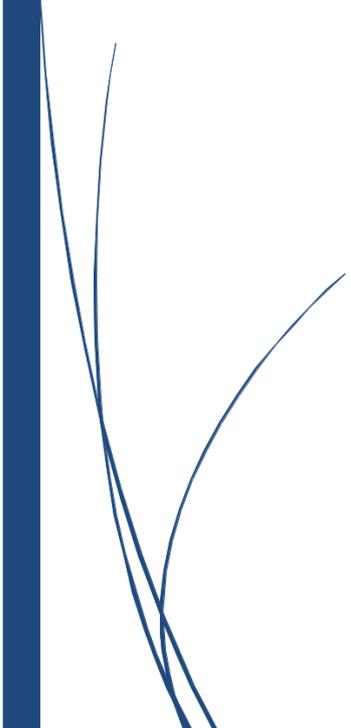
D'autres études sont également menées sur les hydroxydes doubles lamellaires en vue d'une utilisation très variée, par exemple dans le cas des argiles cationiques qui sont des matériaux à pilier [29,30], et qui représentent des précurseurs de catalyseurs microporeux pour certaines réactions, les hydroxydes doubles lamellaires sont aussi étudiés en tant qu'argiles anioniques à pilier [31,32]. Parmi les nombreux brevets relatifs à l'utilisation de résine polyoléfine dans les films agricoles, on rapporte le mélange de résine utilisant 12 à 30% en poids d'hydroxyde double lamellaire, car l'argile évite la détérioration du film, tout en conservant sa transparence [33]. L'introduction de polymères dans la porosité du béton permet d'améliorer sa maniabilité comme cela a été démontré avec les « MDFC » (Macro Defect Free Cement) [34]. Des résultats intéressants ont été obtenus pour le composite ciment alumineux ( $CaO-Al_2O_3$ )- acétate de polyvinyle alcool qui présente une résistance à la flexion dix fois supérieure au ciment ordinaire, cependant le module de rupture reste fragile. La zone interfaciale, constituée de cristallites d'hydrates alumineux intimement mélangés au polymère, présente un caractère nano-composites [35,36]. Hawthorne et al, 1974 ont réussi à

améliorer les propriétés mécaniques par la polymérisation d'un monomère vinylique à la surface d'un minéral [37]. Kato et al, 1979 rapportent les propriétés thermiques du nanocomposite formé de nylon-6, obtenu à partir de l'acide aminocaproïque et de la montmorillonite [38]. Quelques années plus tard, des chercheurs de Toyota utilisent le même polymère mais dispersé dans le même réseau inorganique, les propriétés mécaniques sont fortement améliorées [39,40].

A thick dark blue vertical bar is positioned on the left side of the page. A lighter blue arrow points to the right, overlapping the bar.

*CHAPITRE II*

*LES COLORANTS*

A decorative graphic consisting of several thin, dark blue, curved lines that resemble stylized grass or reeds, located at the bottom left of the page.

## CHAPITRE II

### LES COLORANTS

#### II.1. Introduction

Les colorants constituent une grande famille des composés organiques ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les différents tissus (cuirs, plastiques, papiers,...etc.). Généralement, ces matières sont issues d'une synthèse où leur structure chimique possède une ou plusieurs noyaux aromatiques.

Les colorants sont rejetés quotidiennement par les différents industries (textiles, lors de leur synthèse, alimentaires,...etc.) dans le milieu aquatique sans traitement préalable. Ils sont caractérisés par une structure chimique stable, non biodégradables et résistent l'autoépuration. Toutefois, la pollution par les colorants crée une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est toxique, mutagène et cancérigène même avec des faibles doses.

#### II.2. Généralité sur les 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 dits auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). 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.

Le Tableau II.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration

correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [41].

**Tableau II.1** : Principaux groupes chromophores et auxochromes [41].

Groupements Chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-CH <sub>3</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

### II.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application aux différents substrats tels que : textiles, papier, cuir, matières plastiques... etc. (classes tinctoriales) [42].

Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent (tableau II.2). La classification chimique repose sur la nature du groupe chromophore [43] alors que celle tinctoriale se définit par les auxochromes [44].

**Tableau II.2** : Classification des colorants.

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants développés ou azoïques insolubles
Les colorants xanthènes	Les colorants au soufre
Les phtalocyanines	Les colorants de cuve
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants réactifs
Les colorants triphényl méthanes	

### ***II.3.1. Colorants acides ou anioniques***

Ce sont des colorants 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 textile [45,46].

### ***II.3.2. Colorants basiques ou cationiques***

Ce sont des sels d'amines organiques, facilement solubles dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [47,48].

### ***II.3.3. Colorants à complexe métallique***

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium.

Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée la fibre avant teinture. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [49].

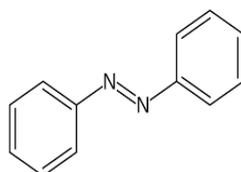
### ***II.3.4. Colorants réactifs***

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [45, 48, 49].

### II.3.5. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de leur molécule d'un groupement azoïque ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [50].

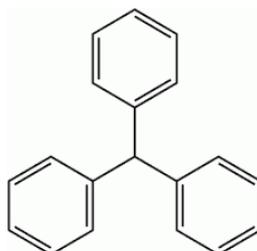
Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Ces composés organiques, cancérigènes [51], sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.



**Figure II.1:** Structure chimique de colorants azoïques.

### II.3.6. Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques ont une valeur commerciale certaine, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances [52]. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries du textile pour teindre la laine, la soie et le coton [53]. On les retrouve également dans le domaine médical comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [54].



**Figure II.2 :** Structure chimique de colorants triphénylméthanés.

### II.3.7. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufres et oxygènes du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [55].

### II.3.8. Colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [52,56].

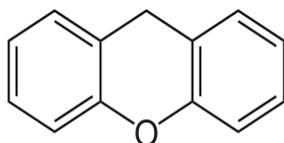


Figure II. 3: Structure chimique de colorants xanthènes.

### II.3.9. Colorants anthraquinoniques

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

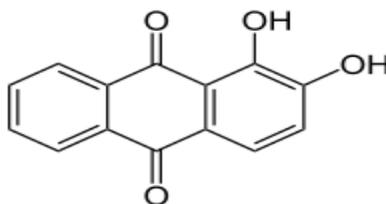


Figure II.4 : Structure chimique de colorants anthraquinoniques.

### ***II.3.10. Colorants nitrés et nitrosés***

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes amines) [53,56].

## **II.4. Toxicité des colorants**

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.

Il a été démontré par de nombreuses d'études [57] que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [58].

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [59].

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée [60].

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [61].

## **II.5. Utilisation et application des colorants**

A nos jours, l'utilisation des colorants s'est largement étalée et touches les grands domaines, à savoir [62]:

- l'industrie textile,
- l'industrie de matières plastiques,
- l'industrie du bâtiment : peintures,
- l'industrie pharmaceutique,
- l'industrie des cosmétiques,
- l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

A thick dark blue vertical bar runs down the left side of the page. A lighter blue arrow points to the right, overlapping the bar.

# *CHAPITRE III*

## *L'ADSORPTION*



## CHAPITRE III

### L'ADSORPTION

#### III.1. Définition

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases souvent gaz-solide ou liquide solide. Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption [63].

#### III.2. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption: l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. Ces deux types peuvent être observés dans le cas de l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants.

##### *III.2.1. Adsorption chimique (chimisorption)*

Dans ce type il y a formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques, entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est irréversible et produisant une modification des molécules adsorbées. Ces molécules ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, sauf les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption est relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mole. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. La chimisorption se trouve dans la plupart des réactions comme étape intermédiaire de la réaction catalytique, l'identification et la connaissance du comportement des espèces chimisorbées, sont directement impliquées dans la connaissance de la catalyse hétérogène. La chimisorption est liée aux défauts locaux de la structure atomique du solide, et le nombre de sites de chimisorption est beaucoup plus faible que celui de physisorption [64].

### ***III.2.2. Adsorption physique (physisorption)***

Elle se produit à basse température, les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches, avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté et la surface du solide sont assurées par des forces électrostatiques résultantes des forces d'interactions entre les nuages électroniques des particules et les atomes de surfaces. Ces forces à longue distance sont de type Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modifications des molécules adsorbées.

L'adsorption physique présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores ainsi que leurs distributions [65].

### **III.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption**

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbât dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont :

#### ***III.3.1. Conditions opératoires***

##### ***a. La température***

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [66].

##### ***b. Le pH***

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption [67]. Généralement les composés acides s'adsorbent à faible pH et les composés basiques à un pH plus élevé [68].

#### ***III.3.2. Nature de l'adsorbant***

Le choix de l'adsorbant adéquat pour effectuer une séparation dépend de plusieurs paramètres :

##### ***a. Surface spécifique***

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m<sup>2</sup>/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante, pour

atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [69].

#### ***b. Distribution de la taille des pores***

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du Processus d'adsorption [67].

#### ***III.3.3. Nature de l'adsorbât***

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel [70], mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse ; ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

#### ***a. La polarité***

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant [71].

#### ***b. La solubilité***

D'après la règle de LUNDELUIS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbât, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau. L'adsorption des composés ionisés est faible. Un haut poids moléculaire réduit la diffusion de l'étape 3 par conséquent, la fixation. Il devient évident que les substances de caractère hydrophobe, peu affines avec l'eau, sont quantitativement adsorbées [68].

### **III.4. Modèle Cinétique**

La cinétique représente l'étude de la vitesse d'adsorption du soluté à la surface de l'adsorbant. Elle consiste à suivre la variation de la concentration résiduelle du soluté dans la solution en fonction de temps. [72] La cinétique d'adsorption peut s'exprimer par plusieurs modèles qui sont :

- ✓ Modèle de pseudo- premier ordre.
- ✓ Modèle de pseudo- second ordre.
- ✓ Modèle de la diffusion intraparticulaire.
- ✓ Modèle d'Elovich.

#### **III.4.1. Modèle de pseudo- premier ordre**

Le modèle de pseudo premier-ordre est exprimé par l'équation de Lagergren suivante [73] :

$$dQ /dt = K_1 (Q_e - Q_t) \dots\dots\dots(1)$$

Après intégration avec les conditions initiales  $Q_t=0$  à  $t=0$  l'équation (1) devient :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \dots\dots\dots(2)$$

La linéarisation de l'équation précédente (2) est écrite sous la forme :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \dots\dots\dots(3)$$

Où :

$Q_t$  : Quantité adsorbée du substrat à l'instant  $t$  (mg/g).

$Q_e$  : Quantité adsorbée du substrat à l'équilibre (mg/g).

$K_1$  : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier-ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$t$  : temps de contact (min).

Le tracé de la droite  $\ln (Q_e - Q_t)$  en fonction de temps  $t$  permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse  $K_1$  et la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ .

#### **III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre**

Le modèle pseudo-second ordre est donné par l'expression suivante [74] :

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots(4)$$

L'intégration et la linéarisation de cette dernière équation donne :

$$t / Q_t = 1 / (K_2 Q_e^2) + (1/Q_e) t \dots\dots\dots(5)$$

Où :

$Q_t$  : Quantité adsorbée du substrat à l'instant  $t$  (mg/g).

$Q_e$  : Quantité adsorbée de l'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

$K_2$ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

t: temps de contact (min).

Cette nouvelle équation (5) nous permet alors, en reportant  $t/Q_t$  en fonction de temps t, de déterminer la constante de vitesse  $K_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$ .

### III.4.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par l'étape de transfert de la masse externe ou la diffusion intraparticulaire ou tous les deux. Pour étudier l'existence de la diffusion intraparticulaire lors de l'adsorption. L'équation la plus utilisée est celle donnée par [75] :

$$Q_t = K_{int} t^{1/2} + l \dots \dots \dots (6)$$

La linéarisation de l'équation est donnée sous forme :

$$\ln Q_t = \ln K_{int} + 0.5 \ln t \dots \dots \dots (7)$$

Où.

$K_{int}$  : est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg /g.min<sup>1/2</sup>).

l : est l'ordonnée à l'origine (mg/g).

### III.4.4. Modèle d'Elovich

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

$$Q_t = (1/\beta) \ln (\alpha \beta) + (1/\beta) \ln (t) \dots \dots \dots (8)$$

Où :

$Q_t$  : la concentration du soluté adsorbé au temps t (mg.g<sup>-1</sup>).

$\alpha$ : la constante de vitesse initiale (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

$\beta$ : la constante d'adsorption (g.mg<sup>-1</sup>).

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. [76]

## III.5. Etude des paramètres 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.

[77]. 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. La constante de distribution ( $K_d$ ) est donnée par la relation: [78]

$$K_d = Q_e / C_e \dots \dots \dots (9)$$

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir de La constante de distribution ( $K_d$ ), La variation de l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  nous informe si l'adsorption est un processus spontané ou non spontané, Sa valeur est déduite de la relation: [77, 78]

$$\ln K_d = [\Delta S^\circ / R] - [\Delta H^\circ / R] 1/T \dots \dots \dots (10)$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \dots \dots \dots (11)$$

Où:

R est la constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), K est la température de la solution (K). La courbe représentant la variation de  $K_d$  en fonction de  $1/T$  conduit à aboutir aux valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ . L'enthalpie de sa part informe sur l'exothermicité ou endothermicité du processus d'adsorption et l'entropie de l'autre part informe sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, et donc renseigne sur les interactions entre le soluté et les groupements fonctionnels à la surface du solide.

### III.6. Modèles des isothermes d'adsorption

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un déplacement (un transfert) des molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide [79].

La masse de soluté adsorbé se mesure par la relation: [80]

$$X = (C_0 - C_e) * V \dots \dots \dots (12)$$

X: masse de soluté adsorbée (mg).

$C_0$ : concentration initiale en soluté dans la solution (mg/l).

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

V: volume de solution (l).

### III.6.1. Isotherme de Langmuir

L'équation (13) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir [81], qui la proposa en 1915 et la confirma en 1916. Elle décrit les isothermes de type I. Cette équation représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre fini des sites d'adsorption identiques, possédant la même énergie.

$$Q_e = (Q_m * K_L * C_e) / (1 + K_L * C_e) \dots\dots\dots(13)$$

Avec :

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

$C_e$ : Concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

$Q_m$ : Quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$K_L$ : Constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force de l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (l/mg).

La linéarisation de l'équation (13) conduit à l'équation suivante :

$$C_e / Q_e = (1 / (Q_m * K_L)) + C_e / Q_m \dots\dots\dots(14)$$

Le tracé  $C_e / Q_e$  en fonction de  $C_e$  (13) est d'une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1 / (Q_m * K_L)$ . A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine,  $Q_m$  et  $K_L$  sont déterminés.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par une constante sans dimension, communément appelée facteur de séparation ( $R_L$ ) définie par Webber et Chakkravorti [82].

$$R_L = 1 / (1 + K_L * C_0) \dots\dots\dots(15)$$

Selon la valeur de  $R_L$ , on peut dire que :

- ✓ L'isotherme est irréversible ( $R_L = 0$ ).
- ✓ L'isotherme est favorable ( $0 < R_L < 1$ ).
- ✓ L'isotherme est linéaire ( $R_L = 1$ ).
- ✓ L'isotherme est défavorable ( $R_L > 1$ ).

### III.6.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur une équation empirique, exponentielle écrite sous la forme [83] :

$$Q_e = K_f * C_e^{1/n} \dots\dots\dots(16)$$

Sachant que :

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

$C_e$  : Concentration résiduelle du substrat (mg/l).

$K_f$  : Constante de Freundlich.

$n$ : Intensité d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich est exprimée par l'équation logarithmique suivante :

$$\ln Q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_f \dots\dots\dots(17)$$

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

### III.6.3. *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 :

$$Q_e = R*(T/b_t)*\ln(K_t*C_e) \dots\dots\dots(18)$$

Ou sous la forme :

$$Q_e = B_1*\ln K_t + B_1* \ln C_e \dots\dots\dots(19)$$

Avec  $B_1 = R*T/b_t$  (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 [84].

### III.6.4. *Isotherme de Dubinin-Raduskevich*

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947 [85, 86]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [87]. L'équation est exprimée comme suit :

$$Q_e = Q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \dots\dots\dots (20)$$

L'équation (20) peut être linéarisée sous forme :

$$\ln Q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \dots\dots\dots (21)$$

Avec  $Q_m$ , la capacité maximum théorique d'adsorbat adsorbé à la surface du solide et  $\varepsilon$ , le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = RT \ln (1 + (1/C_e)) \dots\dots\dots(22)$$

La constante  $\beta$  représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution.  $\beta$  et  $E$  ( $\text{KJ mol}^{-1}$ ) sont liés par la relation [88].

$$E = 1/ (2\beta)^{1/2} \dots\dots\dots(23)$$

Ainsi, 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  $\beta$ .  $E$  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  $E < 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , le processus d'adsorption est de nature physique et si  $E > 16 \text{ KJ.mol}^{-1}$  le processus est dominé par la diffusion intraparticulaire [86-88].

Où

$\varepsilon$ : le potentiel de Polanyi.

$Q_e$ : la quantité d'ions adsorbés par poids spécifique ( $\text{mg/g}$ ).

$Q_m$ : la capacité d'adsorption ( $\text{mg/g}$ ).

$C_e$ : la concentration en équilibre des ions en solution ( $\text{mg/L}$ ).

$B$ : 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).

### **III.6.5. Modèle de Redlich-Peterson (R-P)**

Redlich et Peterson [89] ont incorporé trois paramètres dans une isotherme empirique. Cette isotherme appelée L'isotherme de Redlich-Peterson (R-P) approche le modèle de Freundlich aux concentrations élevées et elle est en accord avec la limite de l'équation de Langmuir à basses concentrations [90,91], pour cela on peut dire que L'équation

du modèle Redlich-Peterson (R-P) est une équation polyvalente, elle est souvent appliquée comme modèle compris entre celui de Freundlich et de Langmuir, comme elle peut être appliqué pour l'étude des systèmes homogènes ou hétérogènes.

Dans la publication initiale Redlich et Peterson, le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme:

$$Q_e = (A * C_e) / (1 + K * C_e^\beta) \dots\dots\dots(24)$$

Avec, A (L/mg) et K (L/g) sont les constantes de l'isotherme de R-P, et  $\beta$  est un exposant qui varie entre 0 et 1. Notons que le calcul de la constante A nécessite une méthode d'affinement par itération et que l'exposant  $\beta$  variant entre 0 et 1 confère au modèle de Redlich-Peterson ses deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand  $\beta = 1$  et la forme de la loi d'Henry pour  $\beta = 0$  [92, 93]. En admettant que la constante de Langmuir  $K_L = A/q_m$ , et que le coefficient  $\beta$  est de type n la constante de Freundlich comprise entre 0 et 1, Hinz et Limousin, ont pu modifier l'écriture de l'équation de ce modèle comme suit :

$$Q_e/Q_m = \theta = (K_L * C_e) / (1 + (K * C_e)^n) \dots\dots\dots(25)$$

Et  $K = (K_L)^n$  (ou  $\beta$ ) et  $\theta$  est le taux de recouvrement

$$Q_e/Q_m = (K_L * C_e) / (1 + (K * C_e)^n) \dots\dots\dots(26)$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\text{Ln} [(Q_m * K_L * C_e / Q_e) - 1] = n * \text{Ln}(C_e) + \text{Ln} K \dots\dots\dots(27)$$

En introduisant les valeurs des constantes de Langmuir  $K_L$  et  $Q_m$ , dans l'Equation (27).on peut tracer  $\text{Ln} [(Q_m K_L C_e / Q_e) - 1] = f(\text{Ln}(C_e))$  [94, 95].

### **L'erreur relative moyenne (ERM)**

Elle est déterminée par la relation suivante:

$$\text{ERM} (\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \dots\dots\dots (31)$$

Avec :

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

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

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

### **III.7. Applications de l'adsorption**

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. On cite à titre d'exemple: le traitement des eaux potables, la décoloration des liquides et des huiles, purification de divers produits pétroliers, traitement des eaux contaminées [96,97], élimination des métaux lourds [98], ions métalliques [99,100], et plus récemment dans les études des procédés de séparation de gaz en employant des minerais d'argile [101]. Les applications industrielles utilisent, en général, uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi régénérer l'adsorbant.



# *CHAPITRE IV*

*ELIMINATION DE*

*L'ORANGE I PAR*

*UN MATERIAU HDL*

## CHAPITRE IV

### ELIMINATION DE L'ORANGE I PAR UN MATERIAU HDL

#### IV.1. Introduction

Nous avons axé notre travail sur l'adsorption d'un colorant organique et anionique de l'Orange I 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. Synthèse 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>

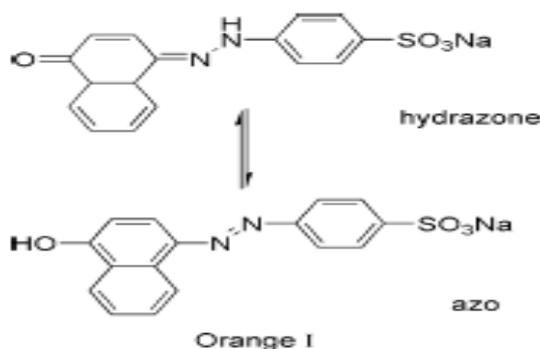
La phase [MgAl-CO<sub>3</sub>] est obtenue par la méthode de Co-précipitation en maintenant le pH constant égale à 10. La solution des sels métalliques sont préparées à partir d'un mélange de proportions adéquates de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<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 3h pour améliorer les propriétés structurales, les propriétés d'échanges anioniques, l'augmentation de l'aire spécifique et du volume poreux.

### IV.3. Colorant étudié

L'Orange I, appelé aussi [Orange di-naphtol ; sel sodique de l'acide benzènesulfonique 4-(4-Hydroxy-1-naphthylazo)], appartient à la famille des azoïques (-N=N-). C'est un composé cancérigène, il sert à teindre la laine et la soie ; il est utilisé comme indicateur de pH dans la gamme 7,6 - 8,9. Sa structure est représentée sur la figure (IV.1).



**Figure IV.1:** Structure chimique de l'orange I.

Nom commercial: ropéoline 0 N°1.

Classe : acide

Type : azoïque

M : 350,33 g/mol

### IV.4. Méthode d'analyse

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible (OPTIZEN) Figure (IV.2) est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la

variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert:

$$A = \log (10/I) = \epsilon.C.L.....(28)$$

Avec:

A: Absorbance.

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

C: Concentration du soluté.

L: Epaisseur de la cellule optique.

I: Intensité du faisceau émergent de la solution.

$I_0$ : Intensité du faisceau incident.



**Figure IV.2 :** Spectrophotomètre UV Visible.

## **IV.5. Adsorption de l'orange I par les hydroxydes doubles lamellaires**

### ***IV.5.1. Conditions opératoires***

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostat, le protocole se déroule comme suit : une masse connue 0,02 g de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution de Orange I à la concentration désirée sous une agitation constante de  $600 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Par la suite, le mélange de la phase solide et la phase liquide est séparé par centrifugeuse. La quantité de l'Orange I adsorbée est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et finale à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ ).

Ces paramètres ont été considérés, suite à une optimisation du pH, et du temps de contact.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e).V/ M.....(29)$$

Où:

$Q_e$ : La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_i$ : La concentration initiale de l'Orange I ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$C_{eq}$ : La concentration de l'Orange I à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

V: Le volume de la solution(L).

M: La quantité de l'adsorbant en solution(g).

Pour l'étude cinétique,  $Q_e$  et  $C_e$  ont été remplacés par  $Q_t$  et  $C_t$ , respectivement, soit

$$Q_t = (C_i - C_t).V/ M..... (30)$$

Avec:

$Q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant t ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_t$ : Concentration à l'instant t ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

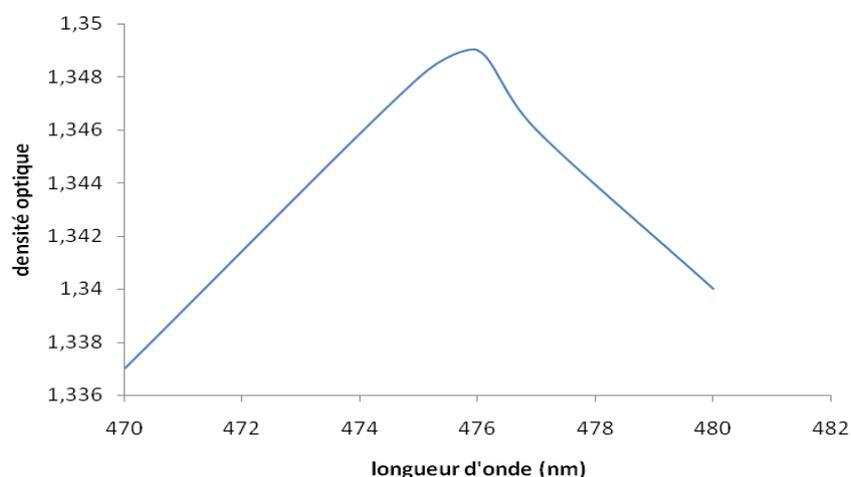
Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le tableau (IV.1) regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

**Tableau IV.1:** Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500.

<b>PH</b>				
<b>Temps de contact (min)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg/L)</b>	<b>Concentration de l'adsorbant (g/L)</b>	<b>pH de la solution</b>	<b>Température (°C)</b>
240	100	1	3 5 7 9 11	25
<b>Cinétique</b>				
<b>Temps de contact (min)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg/L)</b>	<b>Concentration de l'adsorbant (g/L)</b>	<b>pH de la solution</b>	<b>Température (°C)</b>
5	100	1	5	25
10				
20				
60			7	
120				
240				
300				
<b>3 / isotherme</b>				
<b>Temps de contact (min)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg/L)</b>	<b>Concentration de l'adsorbant (g/L)</b>	<b>pH de la solution</b>	<b>Température (°C)</b>
120 180	200	1	5 7	25 45 58
	300			
	350			
	400			
	500			
	550			

### IV.5.2. Choix de la longueur d'onde

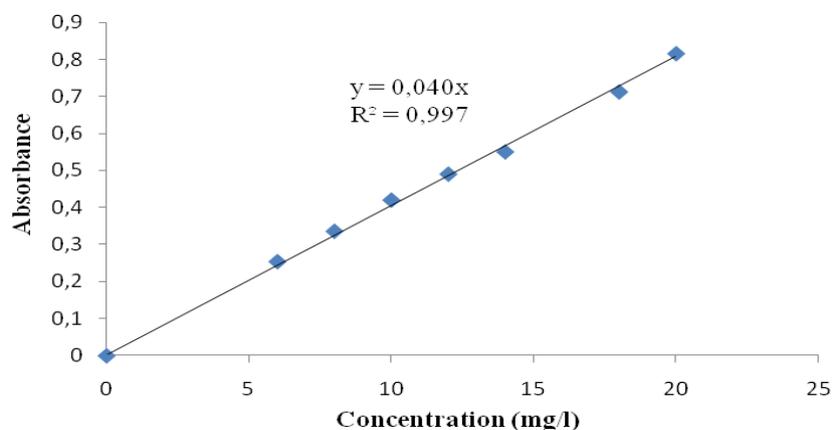
Le spectrophotomètre utilisé est un UV-Visible (OPTIZEN). Le choix de la longueur d'onde a été effectué, suite à un balayage entre 470 et 480 nm (figure IV.3). L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 476 nm.



**Figure IV.3:** Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

### IV.5.3. Courbe d'étalonnage

L'orange I a été dosé à 476 nm. Les solutions étalons considérées sont compris entre 5 et 25 mg/L. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure IV.4. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 20 mg/L, avec un coefficient de détermination,  $R^2$ , égal à 0,997.



**Figure IV.4:** Courbe d'étalonnage de l'orange I établie à 476 nm.

#### IV.5.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants

La capacité de fixation de l'orange I par les les HDLs a été étudiée sur une gamme de pH allant de 3 à 11. La figure IV.5 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chaque matériau, en fonction du pH de la solution.

La quantité adsorbée augmente régulièrement jusqu'à un pH de 7, suivi par une chute abrupte pour le matériau brute  $\text{MgAl-CO}_3$ , Alors qu'elle varie légèrement au fur et à mesure que le pH augmente. Une quantité maximale de 98 mg/g a été obtenue pour  $\text{MgAl-500}$ , à  $\text{pH} = 5$  et pour une concentration initiale de colorant de 100 mg/L.

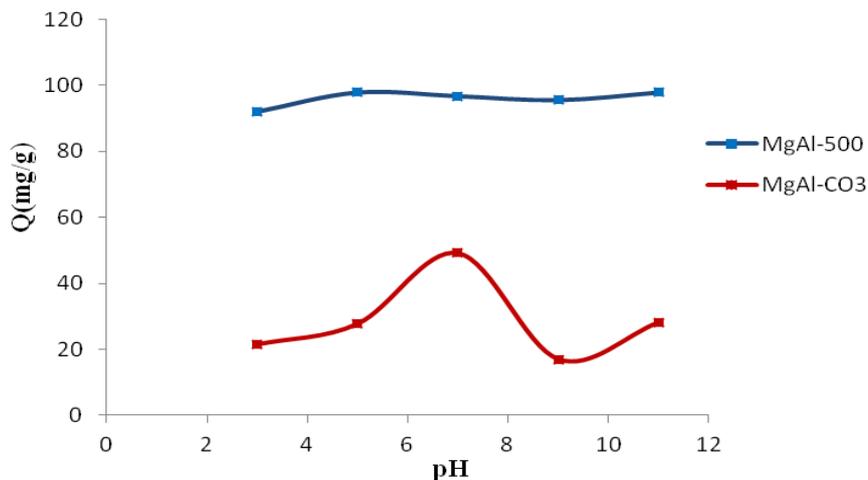
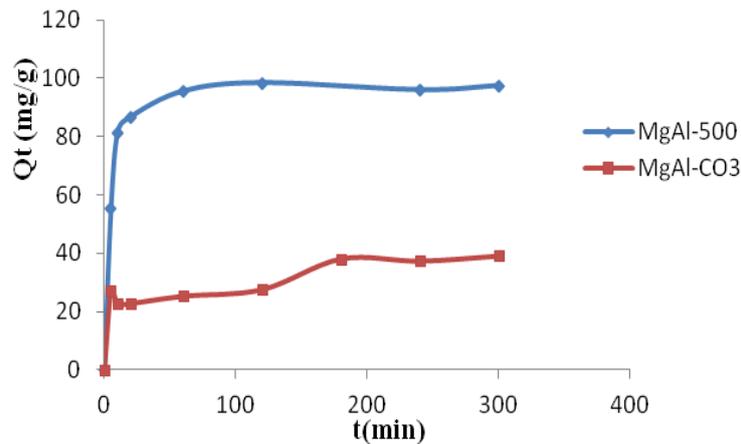


Figure IV.5: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour  $\text{MgAl-CO}_3$  et  $\text{MgAl-500}$ .

#### IV.5.5. Etude de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [102].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure IV.6. L'adsorption d'orange I est très rapide au cours des vingt premières minutes, pour les HDLs calciné. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux et trois heures de contact pour les HDLs calciné et brute respectivement, au-delà la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant l'adsorption de l'orange II par les zéolites, gel de titane et charbon actif, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapides lors des premières minutes [103 - 105].

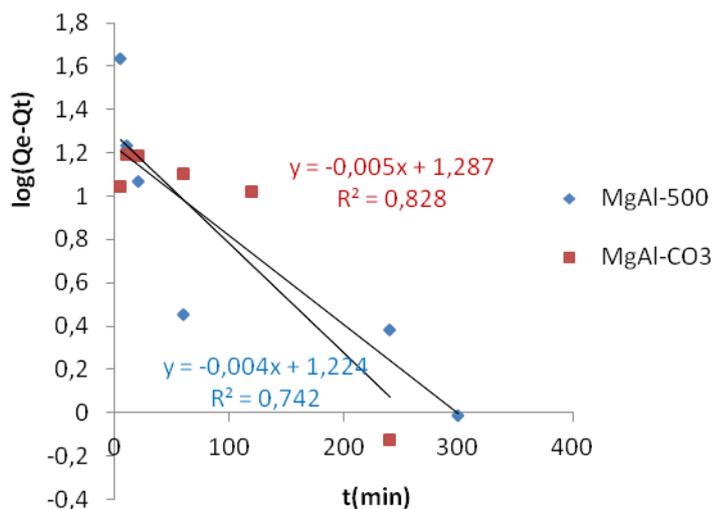


**Figure IV.6:** Cinétiques d'adsorption de l'Orange I, Conditions expérimentales:  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5, 7$ ,  $C_0= 100\text{ mg/L}$ , volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

Quatre modèles cinétiques ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption: le pseudo- premier ordre, le pseudo- second ordre, la diffusion intra particulaire et d'Elovich.

#### IV.5.5.1. 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.7, les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau IV.2.



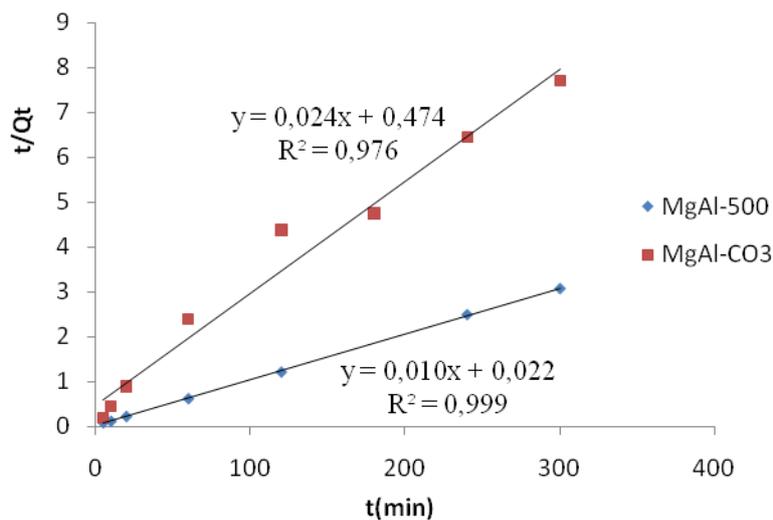
**Figure IV.7:** Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'Orange I, Conditions expérimentales:  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5, 7$ ,  $C_0= 100\text{ mg/L}$ , volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

**Tableau IV.2:** Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de l'Orange I par MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	Q <sub>ecal</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
MgAl-CO <sub>3</sub>	2,810	1,400	0,074	0,828
MgAl-500	98,375	34,833	0,041	0,742

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats, car au lieu des droites nous obtenons des courbes. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q<sub>exp</sub>, et calculées, Q<sub>ecal</sub> (Tableau IV.2). L'évolution du coefficient de détermination confirme également la non validité de ce modèle.

#### IV.5.5.2. Modèle du pseudo second ordre



**Figure IV.8:** Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'Orange I, Conditions expérimentales:

T=25 °C, pH = 5, 7, C<sub>0</sub>= 100 mg/L, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

**Tableau IV.3:** Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de Orange I par MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	Q <sub>ecal</sub> (mg/g)	h (mg/g.min)	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
MgAl-CO <sub>3</sub>	38	41,667	0,051	0,001	0,976
MgAl-500	98,375	100	45,454	0,004	0,999

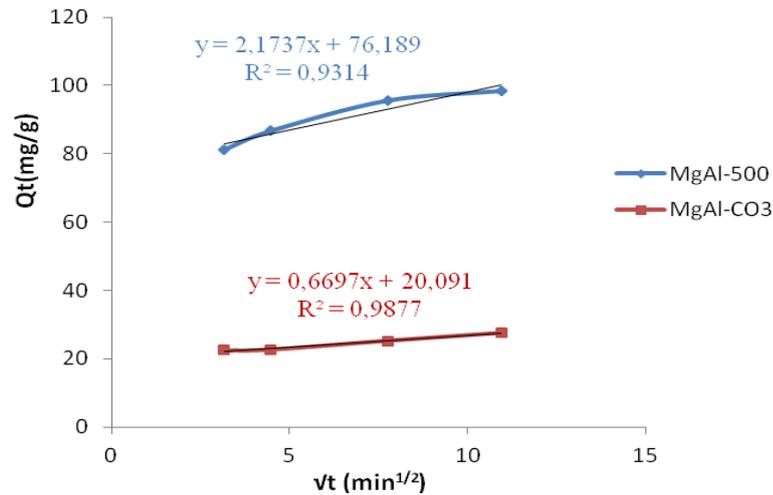
Les résultats montrent que l'adsorption de l'orange I suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination,  $R^2 \geq 0,98$ . Aussi, les valeurs des quantités adsorbées calculées (Q<sub>ecal</sub>) par ce modèle sont comparables à celles obtenues expérimentalement (Q<sub>exp</sub>).

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h, MgAl-500 adsorbent très rapidement par rapport à MgAl-CO<sub>3</sub>.

### Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure IV.9 et dans le tableau IV.4.

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



**Figure IV.9:** Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de l'Orange I 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 du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de l'Orange I par les HDLs.

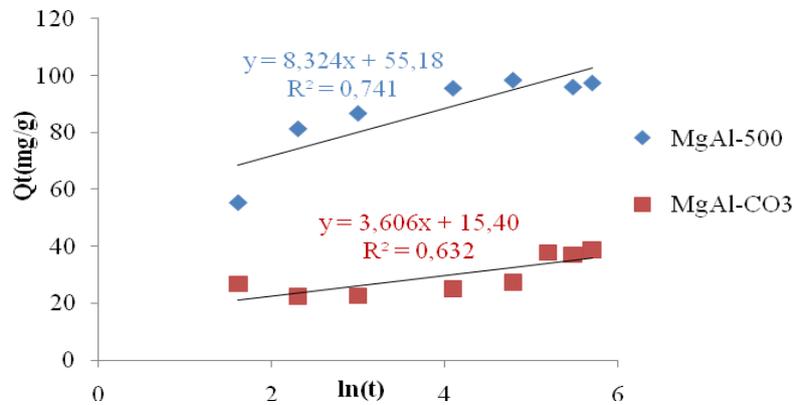
Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	K <sub>id</sub> (mg/g min <sup>1/2</sup> )	l (mg/g)	R <sup>2</sup>
MgAl-CO <sub>3</sub>	38,000	0,670	20,091	0,988
MgAl-500	98,375	2,174	76,189	0,931

D'après les coefficients de corrélation R<sup>2</sup>, nous pouvons conclure que le modèle de diffusion intra particulaire contribue convenablement la cinétique d'adsorption de l'Orange I par MgAl-500.

#### IV.5.5.3. Modèle D'Elovich

Le modèle d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption sur une surface d'un solide hétérogène [106]. Les résultats de l'application de ce modèle sont représentés dans le tableau IV.5.

L'ajustement mathématique des données expérimentales avec le modèle d'Elovich est illustré sur la Figure. IV.10.



**Figure IV.10:** Cinétique d'Elovich pour l'adsorption de l'Orange I sur HDL.

**Tableau IV.5:** Paramètres du modèle d'Elovich vis à vis de l'adsorption de Orange I par HDL.

Adsorbant	Modèle d'Elovich		
	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
MgAl-CO <sub>3</sub>	258,077	0,277	0,632
MgAl-500	6299,148	0,120	0,741

Nos résultats montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de l'adsorption de l'orange I par les MgAl-HDL, car le coefficient  $R^2$  est insignifiant ( $\leq 0,75$ ). Ceci prouve également qu'on n'a pas affaire à une chimisorption.

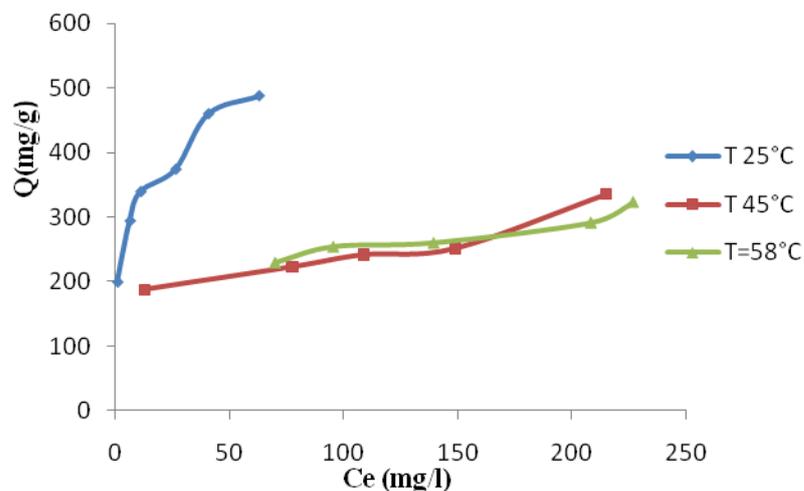
#### IV.5.6. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant l'activité de l'adsorbant contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbant adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. Les isothermes d'adsorption du polluant étudié (Orange I) ont été réalisées sous air à une température  $T = 25^\circ\text{C}$ , en mettant en contact une quantité de solide M avec 20 ml d'une solution de colorant à différentes concentrations initiales. Les suspensions

sont laissées 2 heures sous agitation. Le solide et le colorant sont ensuite séparés par centrifugation durant 20 min. La détermination quantitative de soluté (colorant) restant en solution est faite par spectroscopie U.V - Visible, par contre la quantité de polluant retenu par l'hydroxyde double lamellaire est calculée en faisant la différence entre la concentration initiale  $C_i$  et la concentration finale  $C_e$  (à l'équilibre) du polluant par gramme d'adsorbant. Les isothermes d'adsorption sont obtenues en traçant la quantité de polluant adsorbé ( $Q_e$  en mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre ( $C_e$  en mg/L), et elles sont regroupées sur la Figure IV.11

Les isothermes d'adsorption de l'orange I à 25, 45 et 58°C, par MgAl-500 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 487 mg/g et 227 mg/g à 25 et 58°C, respectivement. Une température élevée diminue ainsi considérablement l'efficacité des hydroxydes double lamellaires MgAl-HDL.

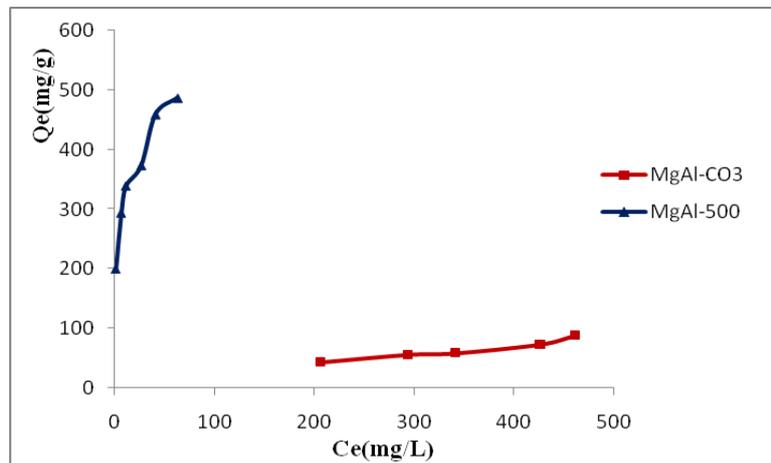


**Figure IV.11:** Isothermes d'adsorption de l'orange I par MgAl-500.

#### IV.5.7. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité d'orange I adsorbée par les MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité mesurée à 25°C, est représentée sur la figure IV.12. Nous remarquons que MgAl-500

manifeste la plus grande capacité de fixation par rapport à  $\text{MgAl-CO}_3$  (figure IV.12). La capacité d'adsorption des matériaux calcinés ( $\text{MgAl-500}$ ) est approximativement 5,5 fois plus élevée que celle des matériaux non calcinés ( $\text{MgAl-CO}_3$ ). A titre d'exemple, à 25 °C, les quantités adsorbées sont de 487 mg/g et 88 mg/g pour  $\text{MgAl-500}$  et  $\text{MgAl-CO}_3$  respectivement.



**Figure. IV.12:** Isothermes d'adsorption d'Orange I par les HDLs brute et calciné.

#### *IV.5.8. Modélisation des isothermes*

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données.

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire, au moins sur une portion, une isotherme de sorption. Les plus connus et utilisés sont les modèles corrélatifs de type adsorption, par exemple le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Afin de mieux comprendre le mécanisme adsorbat-adsorbant, aujourd'hui il existe d'autres modèles pour traiter une isotherme d'adsorption parmi lesquels on trouve le modèle de Dubinin Radushkevich et celui de Temkin [107].

##### *IV.5.8.1. Modèle de Langmuir*

Le modèle d'adsorption de Langmuir [85] est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse. Il est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche, il nous permet de présenter les isothermes d'adsorption dont la fixation se produit dans des sites d'adsorption homogènes possédant la même énergie. L'importance du modèle de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface

parfaitement uniforme. Dans ce cas, chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule sans aucune interaction entre les molécules adsorbées.

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination  $R^2$ , ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

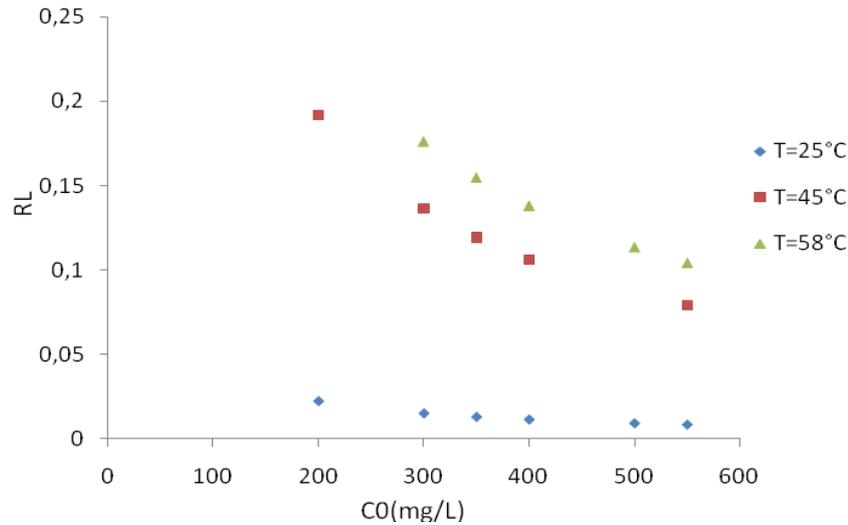
**Tableau IV.6** : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Adsorbant	T (°C)	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	ERM (%)
<b>MgAl-500</b>	25	500	0,287	0,995	14,868
	45	333	0,103	0,995	13,121
	58	333	0,031	0,994	12,952
<b>MgAl-CO<sub>3</sub></b>	25	200	0,0013	0,855	6,585

L'ajustement des données expérimentales par le modèle de Langmuir s'avère bien meilleur pour les MgAl-500, comparativement au modèle de Freundlich, car le coefficient de détermination,  $R^2$ , est proche de l'unité. Alors que ce modèle ne décrit pas les isothermes expérimentales pour MgAl-CO<sub>3</sub>, car le coefficient de détermination,  $R^2$  égal à 0,85.

A 25°C, la capacité d'adsorption maximale,  $Q_m$ , est plus grande que celle obtenue à 58°C, confirmant à nouveau le caractère exothermique de l'adsorption d'orange I.

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 25 °C est représentée sur la figure IV.13. Pour les MgAl-500 et MgAl-CO<sub>3</sub>, les valeurs de  $R_L$  sont inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption de l'orange I par les HDLs est un processus favorable.



**Figure IV.13:** Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale.

#### IV.5.8.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites.

**Tableau IV.7:** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Adsorbant	T (°C)	$K_F$	n	$R^2$	ERM (%)
MgAl-500	25	206,438	4,951	0,984	3,103
	45	115,353	5,917	0,768	8,133
	58	79,918	4,032	0,910	3,108
MgAl-CO <sub>3</sub>	25	0,547	1,228	0,944	4,735
	45	3,0521E-10	0,214	0,946	12,204

D'après le tableau IV.7, le modèle de Freundlich est globalement applicable pour décrire l'isotherme d'adsorption car le coefficient de détermination  $R^2 \geq 0,91$  à l'exception pour MgAl-500 à 45°C. Ce modèle a déjà été appliqué avec succès pour décrire l'adsorption de l'Orange I par des dolomies traitées thermiquement [108].

Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption, à travers le paramètre  $K_F$ , pour les MgAl-500 diminue avec l'augmentation de la température. Un comportement similaire a été observé, dans le cas de l'adsorption de l'orange II par le gel de titane et le charbon actif. La capacité d'adsorption de ces derniers décroît quand la température passe de 25°C à 40°C [104, 109].

Le paramètre  $n$  est généralement supérieur à l'unité; ce qui est le signe d'une adsorption favorable.

#### IV.5.8.3. *Modèle de Temkin*

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich et que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximum [110,111].

**Tableau IV.8:** Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin.

Adsorbant	T (°C)	$B_t$	$K_t$	$R^2$
MgAl-500	25	64,730	20,559	0,943
	45	41,110	5,074	0,680
	58	67,480	0,418	0,888
MgAl-CO <sub>3</sub>	25	50,360	0,011	0,888
	45	524,900	0,004	0,918

Nous remarquons que l'application du modèle de Temkin ne permet pas d'avoir des résultats d'affinement satisfaisant car le coefficient de détermination  $R^2$  est globalement inférieur à 0,90.

#### IV.5.8.4. *Modèle de Dubinin Radushkevich (D-R)*

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs [111]. Ce modèle cité par KENNEDY [112] 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,  $Q_m$  et  $B_D$  sont reportées dans le Tableau. IV.9.

**Tableau. IV.9 :** Valeurs des paramètres Dubinin Radushkevich (D–R)  $Q_m$  et  $B_D$ .

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de Dubinin Radushkevich (D–R)		
		$Q_m$	$B_D$	$R^2$
MgAl-500	25	409,936	0,000	0,795
	45	272,054	0,001	0,557
	58	211,452	-0,041	0,969
MgAl-CO <sub>3</sub>	25	130,712	0,048	0,893
	45	106,003	0,254	0,933

On remarque que le modèle de Dubinin Radushkevich (D–R) ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales, car dans beaucoup de cas le coefficient de détermination,  $R^2$ , est insignifiant.

#### IV.5.9. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , de l'enthalpie,  $\Delta H^\circ$ , et de l'entropie,  $\Delta S^\circ$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [113, 114] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

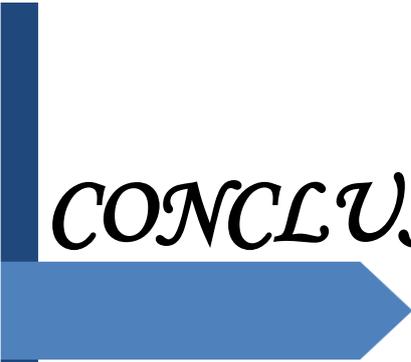
Le tableau IV.10 regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas des HDLs brute et calciné.

**Tableau IV.10:** paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Orange I sur HDL.

Echantillons	$\Delta H$ (KJ/mole)	$\Delta S$ (KJ/mole.K)	$\Delta G$ (KJ/mole)			
			25°C	45°C	58°C	R <sup>2</sup>
MgAl-CO <sub>3</sub>	-41,542	-0,154	2,840	6,987	9,904	0,540
MgAl-500	-49,720	-0,142	-8,579	-4,736	-2,031	0,830

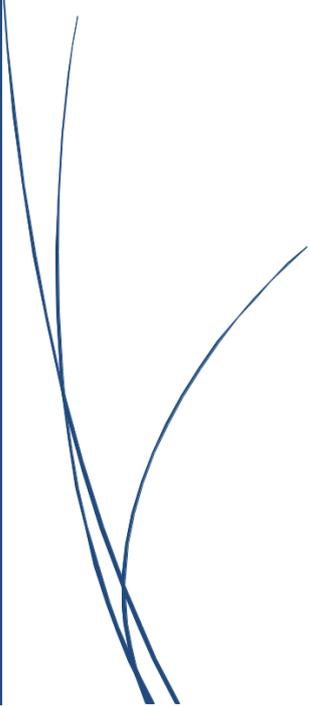
La valeur négative de  $\Delta G$  indique que le processus d'élimination est spontané pour MgAl-500 et non spontané pour MgAl-CO<sub>3</sub>. La valeur négative de  $\Delta H$  montre que le processus d'adsorption est exothermique. La faible valeur de  $\Delta H$  (< 50 KJ/mole) indique que le processus est probablement physisorption.

La variation de l'entropie  $\Delta S$  est négative, ce qui signifie que les molécules de colorant Orange I à l'interface matériau-solution sont plus organisées et ordonnées au cours du processus d'adsorption [115].



*CONCLUSION*

*GENERALE*



## CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a pour objectif principal l'application des hydrotalcites (Mg-Al-HDL) dans le but d'éliminer le colorant Orange I.

Le matériau (MgAl-HDL) a été préparé par la méthode de Co-précipitation directe à partir des sels métalliques divalents et trivalents à pH constant, dont le rapport molaire égal à 2.

Dans l'intention d'améliorer la performance de l'adsorption de colorant de textile, anionique, Orange I, nous avons étudié la capacité d'adsorption en fonction de plusieurs paramètres.

Le travail entrepris consistait 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, 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.

Les cinétiques d'adsorption des MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-500 ont révélé que l'équilibre est atteint après 2 heures pour les MgAl-500 et après 3 heures pour les MgAl-CO<sub>3</sub>.

Les modèles cinétiques d'adsorption de colorant acide azoïque (Orange I) par les MgAl-CO<sub>3</sub> et les MgAl-500 sont de même ordre (pseudo second ordre).

Afin d'ajuster les données expérimentales par des 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 Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption de l'orange I par les MgAl-500.

La capacité d'adsorption des matériaux calcinés (MgAl-500) est approximativement 5,5 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.

Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  montrent que :

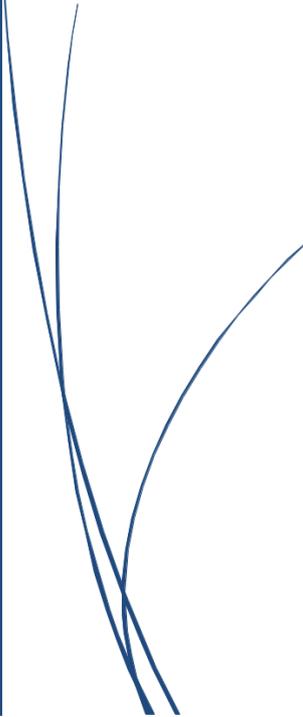
- Le processus d'adsorption de l'Orange I par les matériaux MgAl-HDLs est de nature physique et exothermique.

- Les molécules de colorant Orange I à l'interface matériau-solution sont plus organisées et ordonnées au cours du processus d'adsorption.



*REFERENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUE*



**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, *J. Mater. Chem*, 8 (6) (1998) 1329-1331.
- [2] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 1007-1011.
- [3] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, *Clays and Clay miner*, 45 (1997) 92-98.
- [4] J. Fei-peng, F. Zhao-di, S. Li, C. Xiao-qing, Removal of phenylalanine from water with calcined CuZnAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22 (2012) 476-482.
- [5] S. Vial, Immobilisation d'Enzymes dans des Hydroxydes Doubles Lamellaires. Réalisation de Biocapteurs pour la détection de polluants organiques, thèse de doctorat en Chimie, Sciences des Matériaux université de Blaise Pascal, (2005).
- [6] B. S. Liu, C. T. Au, *Appl. Catal. A, Gen*, 244 (2003) 181.
- [7] O. W. Perez-Lopez, A. Senger, N. R. Marcilio, M. A. Lansarin. *Appl. Catal A, Gen*, 303 (2006) 234.
- [8] P. Gronchi, P. Centola, R. Del Rosso, *Appl. Catal*, 152 (1997) 83.
- [9] N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res*, 8 (1993) 3223.
- [10] J. Z. Luo, Z. L. Yu, C. F. Ng, C. T. Au. *J. Catal*, 194 (2000) 198.
- [11] W.T.Reichle. *J. Catal*, 101 (1986).
- [12] W. T. Reichle. *Solid states Ionics*, 22 (1986) 135 – 141.
- [13] M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim, *J. Phys. Chem*, 100 (1996) 8535.
- [14] S. P. Newman, W. Jones. *J. Solid State Chem*, 148 (1999) 26–40.
- [15] T. Toraiishi, S. Nagasaki, S.Tanaka. *Clay Sci*, 22 (2002) 17–23.
- [16] R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G Bhattacharyya, D. K. Dutta. *Appl Clay Sci*. 13 (1998) 21–34.
- [17] T. Kameda, F. Yabuuchi, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki. *Water Res*, 37 (2003) 1545–1550.

- [18] B. Houri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano, J.P. Besse, *Czech.Chem.Commun*, 63 (1998) 732-740.
- [19] L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman. *Ind. Eng. Chem. Res*, 34 (1995) 1196-1202.
- [20] J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse, *Appl Clay*, 18 (2001) 255-264.
- [21] R. G. Ford, A.C.Andreas, K. G. Schekel, D. L. Sparks, *Environmental Sci. Technol*, 33 (1999) 3140.
- [22] Y. Seida, Y. Nakano, *Water Res*, 34 (2000) 1487.
- [23] H. Stass, *German Patent DE*, 4 (1996) 424-676.
- [24] A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Liewellyn, *Pharma. Acta. Helv*, 49 (1974) 298.
- [25] W.T. Reichel, *Chem Tech*, 16(1) (1986), 58.
- [26] H. Anabuki, and S. Mayata, *Eur. Patent*, 611 (1982) 75.
- [27] J.-H. Choy, S-Y. Kwak, Y-J. Jeong and J-S. Park, *Angew. Chem. Int. Ed*, 39 No 22 (2000) 4041.
- [28] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Appl Clay Sci*, 36 (2007) 122–132.
- [29] D. T. B. Tennakoon, W.Jones, J.M.Thomas, J. H. Ballantine and J. H. Purnell, *Solid States Ionics*, 24 (1987) 205.
- [30] A.Moini and T. J. Pinnavaia, *Solid States Ionics*. 26 (1988) 119.
- [31] T. Kwon, G. A. Tsigdinos and T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc*, 110 (1988) 3653.
- [32] M. A. Drezdson, *US Patent*, 4.774.212 (1988) 14.
- [33] K. Kotani, H. Yoneyama, *Electroanal. Chem*, (1987) 291.
- [34] J.D. Birchall, A.J. Howard, Kendall, *Nature*, 289 (1981) 388.
- [35] O.O. Popoola, W. M. Krive, J. F. Young, *J. Am. Ceram. Soc; D*, 74 (1991) 1928.
- [36] S. A. Rodger, W. Sinclair, G. W. Groves, S. A. Brooks, *Double, D.D., J. Mater. Sci*, 20 (8) (1985) 2853.
- [37] D. Hawthorne, J. H. Hodgkin, B. C. Loft, D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci. Chem*, 8 (1974) 649.
- [38] C. Kato, K. Kurada, M. Misawa, *Clays Clay Miner*, 27 (1979) 129.
- [39] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kuruachi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res*, 8 (1993) 1179.

- [40] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci A*, 31 (1993) 2493.
- [41] S. Mouaziz, Préparation Et Caractérisation Des Bentonites Modifiées Par Des Sels De Bis Imidazolium – Application A L'adsorption Du Bleu Telon, 99 (2012) 3-11.
- [42] F. Salpin, Laine et colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman. Thèse de Doctorat : Chimie Physique. France : Université de Pierre et Marie Curie, (2008) 146.
- [43] INRS, Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4<sup>ème</sup> trimestre, (2004).
- [44] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de Doctorat. Université Ibn Zohr Agadir, 2008.
- [45] R. Perrin, J. Pscharff, *Chimie industrielle* », 2<sup>ème</sup> édition Dunod, Paris, (1999).
- [46] E. Z. Guivarch, traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton » application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [47] K. Winnacker, L. Kuggler, « *Chimieorganique* » tome 3, Edition Eyrolles, Paris, (1968).
- [48] M. Miocque, C. Farnoux, H. Moskowitz, Tome 2, 2<sup>ème</sup> Edition Masson, Paris, (1982).
- [49] J. D. Roberts, M. C. Chserio, « *Chimie organique moderne* », Masson, Paris, (1977).
- [50] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 140 (2001), 87-92.
- [51] K. Golka, S. Kopps, Z.W. Myslak, Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicology Letters*, 151 (2004) 203-210.

- [52] U. Pagga, K. Taegar, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*, 28 (1994) 1051-1057.
- [53] H. Zollinger, Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. *VCH*, New York, (1987) 92-100.
- [54] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Aït ichou, Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *J. Hazard. Mater*, 152 (2008) 1054-1059.
- [55] H. Tahir, M. Sultan, Q. Jahanzeb, Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents *Ulva lactuca* and *Sargassum*. *African Journal of Biotechnology*, 7 (2008) 2649-2655.
- [56] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : a review. *Bioresource technology*, 97 (2006) 1061-1085.
- [57] K. Mahalakshmi, S. Suja, K. Yazhini, S. Mathiya and G.J. Kalavani, A Novel Approach to Investigate Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solutions Using Peels of *Annona squamosa*. *Iranica. Journal of Energy and Environment*, 5 (2014) 113-123.
- [58] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, Précis de médecine du travail, 5ème Ed. Masson, (1987) 838-845.
- [59] L. Rehn, Blasengeschwülste bei Fuchsin-arbeitern, *A. KlinChir*, 50 (1895) 588-600.
- [60] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 98 (1982) 101-243.
- [61] C. L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards, *Arch. Environ. Health*, 40 (1978) 7-12.
- [62] J. R. Broome, M. F. Callahan, J. R. Heitz, Xanthene dye-sensitized photooxidation in the black imported fire ant, *solenopsis richteri*, *Environ. Entomol*, 4 (1975) 883-886.
- [63] M. N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [64] M. Gueye, Thèse de doctorat en énergie, Institut international de l'ingénierie de l'eau et de l'environnement (2iE), Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, (2015).

- [65] S. Lowell, J.E.Shields, M.A.Thomas, M.Thomas, Characterization of porous solids and powders :surface area, pore size and density, Springer science + business media, LLC, New York, (2004).
- [66] C. Chitour, Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide solide, Office des publications universitaires, Alger, (2004).
- [67] M. Jiang, Q. Wang, X. Jin, Z. Chen, Hazardous Materials, 170 (2009) 332-339.
- [68] T.M. Ward and F.W. Getzen, Environmental Science and Technology, 4 (1970) 64.
- [69] V.L. Snoeyink, W.J. Weber Jr and A.B. Mark, Environmental Science and Technology, 3 (1969) 918.
- [70] L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés. (1988).
- [71] O. Bouras, Thèse de l'Université de Limoges, (2003).
- [72] A. Yacoubi, M. Mazet and O. Dusart, Water Research, 25 (1991) 929.
- [73] H. Bessaha, Synthèses, caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydrotalcite a la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem, Algérie (2017).
- [74] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (1898) 1-39.
- [75] Y. S. Ho, G. Mckay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, Chem. Eng. J, 70 (1998) 115-154.
- [76] W. J. Weber et J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. J.Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, 89 (1963) 31-60.
- [77] IJBC-Article-Anatole Kifuani, 1319.
- [78] A. M. Aljeboree et al, Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut huskbased activated carbon, Desalination and Water Treatment, (2014) 1-12.
- [79] Z. Belala et al, Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, desalination, (2011) 80-87.
- [80] A. Reffas, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de doctorat, université de Constantine, (2010).

- [81] C. H. Giles et al, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *J. Colloid and Interface Science*, 3 (1974) 47.
- [82] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361-1403.
- [83] T. W. Weber, R. K. Chakravorti, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorption, *AIChE J.*, 20 (1974) 228-238.
- [84] H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385-470.
- [85] D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 14–21.
- [86] A. Özcan, S. Özcan, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 125 (2005) 252–259.
- [87] 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.
- [88] M. Horsfall Jnr and I. S. Ayebaemi, Equilibrium Sorption Study of  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ag^{+}$  in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin, *Waste Biomass, Acta Chim. Slov.*, 52 (2005) 174–181.
- [89] O. Redliche, D. L. Peterson. *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1024-1206.
- [90] K.V. Kumar, K. Porkodi, *J. Hazard Mater.*, 38 (2006) 633-635.
- [91] F. Gimbert, M. Crinin, F. Renault, P.M. Badot, G. Crini, *J. Hazard Mater.*, 12 (2007) 72.
- [92] Y. S. Ho, and A.E. Ofomaja, *Process. Biochem.* 40 (2005) 3455-3461.
- [93] Y.S. Ho, *Pol. J. Environ. Stud.* 15 (2006) 81-86.
- [94] C. Hinz, *Geoderma*, 99 (2001) 225-243.
- [95] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, *Appl. Geochem.*, 22 (2007) 249-275.
- [96] M. Balasubramanian, A. J. Ahamed, *Indian J. Environ. Pollut.*, 17 (1997) 601.
- [97] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithe et oxydation par l'ozone, application au traitement d'effluents aqueux industriels, thèse de doctorat, (102), université Toulouse.

- [98] V. K. Gupta, C. K. Jain, I. Ali, M. Sharma, V.K. Saini, *Water Res*, 37 (2003) 4038.
- [99] H. H. Tran, F. A. Roddick, J.A. O'Donell, *Water Res.*, 33 (1999) 2992.
- [100] A.V. Dimitrova, *Water Res*, 36 (2002) 4001.
- [101] R. T. Yang, M.S.A. Baksh, Pillared clays as a new class of sorbents for gas separation. *J. AICHE*, 37(1991) 679-686.
- [102] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *J. Water SA*, 29 (2003) 147.
- [103] J. Xiaoying, M.Q. Jiang, X.Q. Shan, Z.G. Pei, Z. Chen, *J. Colloid and Interface Science* 328 (2008) 243-247.
- [104] L. Abramian, H.E. Rassy, *J. Chemical Engineering*, xxx (2009) xxx-xxx.
- [105] N.K. Amin, *Desalination* 223 (2008) 152-161.
- [106] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, *Adsorption* 12 (2006) 185-204.
- [107] O. Abdelwahab, *Egyp. J. aquatic research*, 33 (2007) 125-143.
- [108] F. Boucif, D. R. Merouani, K. Marouf, A. Khelifa, Adsorption of OrangeI by modified dolomite: performance and mechanism, *J. Environmental Science and Technology*, 18 (2021) 3179-3188.
- [109] A. Rodriguez, J. Garcia, G. Ovejero, M. Mestanza, *J. Hazardous Materials*, 172 (2009) 1311-1320.
- [110] M. F. Sawalha, J. R. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte-Gardea, J. L. Gardea-Torresdey, *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) 488–492.
- [111] M. M. Dubinin and E. D. Zaverina, *Zh. Fiz. Khim*, 21 (1947) 1373.
- [112] L. J. Kennedy, J. Judith Vijaya, G. Sekran, K. Kayalvizhi, *J. Hazard Mater*, 149 (2007) 134-143.
- [113] R. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *Therm, J. Anal. Calorim*, 71 (2003) 751.
- [114] J. C. Santamaria, K. A. Klein, Y.H. Wang, E. Prencke, *Can. Geotech*, 39 (2002) 233.
- [115] H. QiuHong, 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.

