



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
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Process Engineering Department of



Department of Process Engineering

The Date

Ref :/U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

رقم : / ج. م. ك. ع. ت. // 2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des procédés de l'environnement

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

**ELIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE PAR
ADSORPTION SUR UN MATERIAU POREUX**

Présenté par

M^{elle} ZITOUNI Asmaa

Soutenu le 20/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	MAHREZ Nouria	M.C.A	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BESSAHA Fatiha	M.C.A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BOUCIF Fatima	M.C.A	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

*Avant tout, Nous tenons à remercier Allah le tout puissant
qui nous a donné le courage, la volonté et la patience
pour réaliser ce travail.*

*Un remerciement exceptionnel à mon encadrante Madame
BOUCIF Fatima maitre de conférence classe A pour sa gentillesse,
ses conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans mon travail.*

*J'exprime mes remerciements à Madame BASSAHA FATIHA, Maitre de
conférences classe A à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle
m'a fait en acceptant de présider ce jury.*

*Toute ma gratitude à Madame, MAHREZ NOURIA, Maitres de
conférences classe A à l'université de Mostaganem pour avoir accepté
d'examiné ce travail.*

DÉDICACE

JE DÉDIE CE TRAVAIL À:

MON PÈRE

MA MÈRE

MERCI POUR VOTRE AIDE ET MERCI POUR VOTRE

PATIENCE QUI M'A POUSSÉ

VERS LE SUCCÈS VOUS ÉTAIENT TOUJOURS LES PLUS

IMPORTANTS DANS MA VIE.

A MES FRÈRES AHMED & ADDA & SALAH

A MES SŒUR ALLIA & MERIAM

A TOUTE MA FAMILLE ZITOUNI & GHAZALI

A TOUS CEUX QUI M'ONT AIDÉ ET M'ONT CONSEILLÉ.

A MES CHERS AMIS.

SOMMAIRE

I.1. INTRODUCTION	3
I.2. POLLUTION INDUSTRIELLE.....	3
I.2.1. Source de pollution industrielle	4
I.2.2. Types de pollutions industrielles	4
a. Pollution atmosphérique	4
b. Pollution du sol.....	5
c. Pollution de l'eau	5
I.2.3. Impact négatif des industries sur le milieu naturel	6
I.2.3.1. Impact sur l'environnement	6
I.2.3.2. Impact sur la santé humaine	6
I.3. COLORANT.....	7
I.3.1. Introduction	7
I.3.2. Structure chimique des colorants	7
➤ Les chromophores.....	7
➤ Les auxochromes	8
I.3.3. Classification des colorants.....	9
I.3.3.1. Classification chimique	9
I.3.3.2. Classification tinctoriale	10
I.3.3.3. Application des colorants	11
I.3.3.4. Toxicité et impact environnemental	12
I.3.3.5. Danger des rejets textiles.....	12
I.4.1. Généralité.....	14
I.4.2. Type d'adsorption	14
I.4.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	14
I.4.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)	14
I.4.3. Mécanisme d'adsorption d'un colorant	15
I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption	15
I.4.5. Classification des isothermes d'adsorption.....	16

❖ Isothermes de Types S	16
❖ Isothermes de type L.....	16
❖ Isothermes de type H	17
❖ Isothermes de type C	17
I.5. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	17
I.5.1. Introduction.....	17
I.5.3. Structure.....	18
I.5.2. Méthodes de synthèse des HDLs	19
I.5.2.1. Co- précipitation.....	19
I.5.2.2. Echange anionique	19
I.5.2.3. Reconstruction	20
I.5.3. Domaines d'Application d'hydroxyde double lamellaire :	20
• Précurseurs en catalyse	20
• Applications environnementales.....	21
• Applications médicales.....	21
• Applications biochimiques	21
II.1. Introduction	22
II.2. Synthèse de MgAl-HDL	22
II.2.1. Produits utilisés.....	22
II.2.2. Protocoles de synthèse de MgAl-CO ₃	22
II.3. Colorant étudié	23
II.4. Méthode d'analyse.....	23
II.5. Adsorption de Carmin indigo par MgAl-500	24
II.5.1. Conditions opératoires	24
II.5.2. Choix de la longueur d'onde.....	26
II.5.3. Courbe d'étalonnage	27
II.5.4. Effet de pH.....	27
II.5.5. Etude cinétique d'adsorption	28
II.5.5.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	29
II.5.5.2. Modèle de pseudo second ordre	30
II.5.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	32
II.5.5.4. Modèle d'Elovich.....	33

II.5.6. Isotherme d'adsorption	35
II.5.7. Modélisation des isothermes.....	35
II.5.7.1. Isotherme de Langmuir	36
II.5.7.2. Isotherme de Freundlich.....	37
II.5.7.3. Modèle de Temkin	39
II.5.7.4. Modèle de Dubinin Radushkevich (D–R).....	39
II.5.8. Grandeurs thermodynamique.....	40

Liste des figures

Figure I.1 : Exemple de structure du colorant acide (Rouge Congo).....	16
Figure I.3 : Structure indigoïde.....	17
Figure I.4 : structure xanthènes.....	17
Figure I.5 : Structure de phtalocyanines.....	18
Figure I.6 : Structure de nitrosés.....	18
Figure I.7 : Classification des isothermes d'adsorption.....	25
Figure I.8 : Schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires.....	26
Figure I.9 : Méthodes usuelles de synthèse des HDL.....	27
Figure II.1 : Structure chimique de Carmin indigo.....	31
Figure II.2 : spectrophotomètre UV-Visible.....	32
Figure II.3 : Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.....	35
Figure II.4 : Courbe d'étalonnage du Carmin indigo (λ_{max} = 608 nm).....	35
Figure II.5 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour MgAl-500.....	36
Figure II.6 : Cinétiques d'adsorption de Carmin indigo, Conditions expérimentales: T=25 °C, pH = 6, C0= 300 mg/L, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.....	37
Figure II.7 : Cinétique d'adsorption de Carmin indigo par MgAl-500 à différentes températures.....	37
Figure II.8 : Cinétique du modèle pseudo premier ordre pour l'adsorption de Carmin indigo.....	39
Figure II.9 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Carmin indigo.....	40

Figure II.10 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du Carmin indigo par HDL.....	42
Figure II.11 : Cinétique d'Elovich pour l'adsorption de Carmin indigo sur HDL.....	43
Figure II.12 : Isothermes d'adsorption de Carmin indigo par MgAl-500.....	45
Figure II.13 : Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale.....	47

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différentes étapes de l'adsorption.....	24
Tableau II .1 : Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de MgAl-500.....	34
Tableau II .2 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de Carmin indigo par MgAl-500.....	39
Tableau II .3 : Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de Carmin indigo par MgAl-500.....	41
Tableau II .4 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de Carmin indigo par MgAl-500.....	43
Tableau II .5 : Paramètres du modèle d'Elovich vis à vis de l'adsorption de Carmin indigo par HDL.....	44
Tableau II .6 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.....	46
Tableau II .7 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.....	48
Tableau II .8 : Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin.....	49
Tableau II .9 : Valeurs des paramètres Dubunin-Radushkevish (D-R).....	50
Tableau II .10 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Carmin indigo sur MgAl-500.....	51

Résumé

Il existe déjà des traitements tels que l'adsorption sur charbon actif qui est un processus efficace mais onéreux et qui produit une boue constituant elle-même une menace environnementale. Ceux sont des hydroxydes doubles lamellaires à grandes capacités d'adsorption. Le modèle de pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption de Carmin Indigo. La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'isotherme d'adsorption du colorant Carmin Indigo sur le matériau MgAl-500 avec une valeur du coefficient de détermination supérieure à 0,99. L'étude thermodynamique montre que le processus d'adsorption est spontané et exothermique. Nous avons pu conclure que l'adsorption par les HDL (MgAl-500) est un procédé efficace pour l'élimination des colorants anioniques et azoïques.

Mots clés : Colorants anioniques, Adsorption, Hydroxydes doubles lamellaires.

Abstract

There are already treatments such as activated carbon adsorption which is an effective but expensive process and which produces a sludge which itself poses an environmental threat. These are lamellar double hydroxides with high adsorption capacities. The pseudo second order model is the most adequate to describe the adsorption kinetics of Carmine Indigo. The modeling of the adsorption isotherms shows that the Langmuir model is the most appropriate to describe the adsorption isotherm of the Carmine Indigo dye on the MgAl-500 material with a value of the coefficient of determination greater than 0.99. Thermodynamic study shows that the adsorption process is spontaneous and exothermic. We were able to conclude that adsorption by HDL (MgAl-500) is an effective process for the removal of anionic and azo dyes.

Keywords: Anionic dyes, Adsorption, Lamellar double hydroxides

ملخص

توجد بالفعل علاجات مثل امتصاص الكربون المنشط وهي عملية فعالة ولكنها مكلفة وتنتج حمأة تشكل بحد ذاتها تهديداً بيئياً. هذه عبارة عن هيدروكسيدات رقائقية مزدوجة ذات قدرات امتصاص عالية. يعتبر نموذج الترتيب الثاني الزائف هو الأكثر ملائمة لوصف حركية الامتزاز في Carmine Indigo. تظهر نمذجة متساوي الامتزاز أن نموذج Langmuir هو الأنسب لوصف متساوي الامتزاز لصبغة Carmin Indigo على مادة MgAl-500 بقيمة معامل تحديد أكبر من 0.99. تظهر الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز عفوية وطاردة للحرارة. يمكننا من استنتاج أن الامتصاص بواسطة HDL (MgAl-500) هو عملية فعالة لإزالة الأصباغ الأنيونية.

الكلمات المفتاحية: أصباغ أنيونية ، الامتصاص ، هيدروكسيدات صفائحية مزدوجة.

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. La pollution est la dégradation d'un écosystème par l'introduction, généralement humaine, de substances ou de radiations altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de cet écosystème. Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi généré plusieurs types de pollutions. La pollution des eaux continentales (rivières, lacs, nappes phréatiques) et des sols peut être due à diverses causes. Les sources de ces pollutions sont très diverses. Il peut s'agir de rejets ponctuels des stations d'épuration ou des industries (acides, phénols, cyanures, détergents, des colorants, hydrocarbures), de rejets diffus de polluants dus à l'agriculture intensive (engrais, biocides, produits phytosanitaires), de décharges sauvages, etc. Les pollutions les plus importantes des sols et des eaux sont souvent des conséquences directes et locales des activités. La présence des colorants dans l'eau sont nocif même à des faibles doses. L'augmentation de sa concentration cause de l'eutrophisation, c'est-à-dire la modification et la dégradation d'un milieu aquatique. Les colorants présents dans les eaux usées proviennent en grande partie de l'activité industrielle (industrie textiles, cosmétiques, alimentations...etc), des eaux usées et domestiques (lessives). La diversité de ces produits et le niveau de concentration atteint dans les dernières années exige des méthodes d'élimination efficaces qui garantissent en bout de chaîne de traitement des concentrations résiduelles satisfaites aux normes de potabilité. Plusieurs méthodes ont été élaborées pour l'assainissement des eaux usées dont la majorité sont basées sur des procédés de

séparation physiques en utilisant des matériaux adsorbants tels que les zéolithes, charbon actif, argiles...etc., des procédés membranaires (osmose inverse), ou bien des procédés chimiques (oxydation avancée, ozonation, échange d'ion...) ainsi que la biodégradation [1]. Parmi ces procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption est considérée comme la méthode de choix la plus favorable pour la décoloration des effluents, elle reste une technique relativement utilisée pour sa facilité à mettre en œuvre. Le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif ; en raison de sa grande capacité d'adsorption, sa grande surface spécifique et sa structure microporeuse. Mais il existe des problèmes avec son usage, son cout élevé, cela mène à une recherche pour des nouveaux adsorbants [1]. Dans le développement de nouveaux procédés de dépollution, les recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation de polluants. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) constituent une famille de matériaux présentant de fortes potentialités d'application en remédiation environnementale ; grâce à leurs performances mais aussi à leur synthèse facile et moins coûteuse.

Ce travail a donc pour objectif de développer des recherches portant sur le traitement d'effluents aqueux par un nouveau matériau synthétisé appartenant à la famille des argiles anioniques du type hydrotalcite et de valoriser ses propriétés dans l'élimination des polluants organiques (colorants de l'industrie textiles). Dans cette optique, nous nous sommes proposé d'étudier l'élimination d'un colorant anionique Carmin Indigo (CI) en solution aqueuse par l'hydroxyde double lamellaire calciné à 500°C MgAl-500. Différents paramètres importants ont été considéré tels que: le temps de contact, la concentration initiale en colorant, le pH de la solution, la température. Les isothermes d'adsorption ont été étudiées afin de déterminer les conditions optimales de l'élimination de ce colorant anionique sur ce matériau. Notre travail s'articule en deux parties :

-Une partie théorique qui est consacré aux rappels théoriques, sur les hydroxydes doubles lamellaires, l'adsorption et les colorants.

-Une partie expérimentale est consacrée à l'élimination d'un colorant Carmin Indigo (CI).

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

I.1. INTRODUCTION

Le développement accéléré de la technologie industrielle moderne a produit une pollution très grave. En fait, il est devenu plus gros, plus diversifié et plus insidieux. Face à l'extrême diversité de ces rejets. Les eaux usées rejetées sans traitement approprié peuvent entraîner des modifications indésirables et une pollution très nocive du milieu récepteur.

La pollution de l'eau causée principalement par les activités humaines a de multiples effets affectant la santé publique et la vie aquatique. Toutes les perturbations pénètrent dans le milieu naturel de deux manières différentes : par rejet local en sortie de réseau d'égouts (urbain et industriel) ou par rejet diffus (envasement des sols agricoles, infiltration des exploitations agricoles, des décharges, etc.) se caractérise par une propagation lente et persistante (les nappes phréatiques sont contaminées pendant des décennies) et est difficile à réabsorber ou à éliminer [2].

I.2. POLLUTION INDUSTRIELLE

La pollution peut-être classée en fonction de l'endroit où nous la décelons (dans l'air, l'eau ou le sol) ou selon les différents types de pollution, tels que celle engendrée par les substances chimiques, le bruit ou encore la lumière. Une autre façon d'appréhender la pollution consiste à remonter à ses sources. Certaines sources de pollution sont dispersées, ce qui est le cas des voitures, de l'agriculture et des bâtiments, tandis que d'autres peuvent être mieux évaluées du fait qu'il s'agit de points d'émission individuels. Nombre de ces sources ponctuelles sont des installations d'envergure, notamment des usines et des centrales électriques.

L'industrie est un pilier essentiel de l'économie européenne. Selon Eurostat, en 2018, elle représentait 17,6 % du produit intérieur brut (PIB) et employait directement 36 millions de personnes. Dans le même temps, l'industrie est également responsable de plus de la moitié des émissions totales de certains polluants atmosphériques et gaz à effet de serre, ainsi que d'autres impacts environnementaux importants, notamment le rejet de polluants dans l'eau et le sol, la production de déchets et la consommation d'énergie.

La pollution atmosphérique est souvent associée à la combustion de combustibles fossiles. Cela s'applique évidemment aux centrales électriques, mais aussi à de nombreuses autres activités industrielles qui peuvent disposer de leur propre production d'électricité ou de chaleur sur place, comme c'est le cas pour la fabrication du fer et de l'acier ou de la production de ciment. Certaines activités génèrent des poussières qui contribuent à la concentration de particules dans l'air, tandis que l'utilisation de solvants, par exemple dans la transformation des métaux ou la production chimique, peut entraîner des émissions de composés organiques polluants [3].

I.2.1. Source de pollution industrielle

Fumées: Les fumées rejetées par les usines contiennent des gaz acides toxiques qui retombent avec la pluie (ex: SO_2 , oxyde de soufre). On parle alors de pluies_acides qui sont néfastes pour la végétation et les êtres vivants. A cela s'ajoutent les émissions de CO_2 (dioxyde de carbone) et de CO (monoxyde de carbone), très toxique.

Air: Les usines utilisent très fréquemment des systèmes d'aspiration de poussières dans leur process de fabrication. Cet air doit être filtré avant d'être rejeté à l'extérieur, tout comme celui des gaines de ventilation ou de conditionnement sous haute température.

Eau: Une usine qui utilise, puis rejette de l'eau pour son process doit être équipée d'une station d'épuration (STEP). Un traitement primaire élimine les matières en suspension (ex: résidus de lavage, corps gras, huile), puis un traitement secondaire élimine les matières en solution (ex: produits chimiques, métaux lourds). En réalité, seulement 65% des eaux usées passent en station d'épuration et le traitement secondaire n'est généralement pas mis en application (bien souvent pour des raisons de coût).

Déchets: Une usine doit aussi trier ses déchets et favoriser le recyclage (on parle alors de valorisation des déchets). Les déchets contenant des éléments nocifs doivent être récupérés et traités par des sociétés spécialisées (huiles, solvants, acides, piles, composants électroniques, tubes néon, ...) [4].

I.2.2. Types de pollutions industrielles

a. Pollution atmosphérique

Plusieurs définitions ont été développées pour expliquer la pollution de l'atmosphère, on cite parmi elles :

- La loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie du 30 décembre 1996, définit la pollution de l'air comme « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels et à provoquer des nuisances olfactives excessives ».

- Le Conseil de l'Europe dans sa déclaration de mars 1968 proposa la définition suivante : « il ya pollution atmosphérique lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses composants est susceptible de provoquer un effet nocif, compte tenu des connaissances scientifiques du moment, ou de créer une nuisance ou une gêne » [5].

- b. **Pollution du sol:** Diverses sources peuvent être à l'origine de la pollution des sols notamment l'agriculture moderne où l'utilisation abusive des engrais et pesticides, ainsi que les activités industrielles d'extraction, de transformation, de stockage ou de transport qui sont principalement les causes des contaminations [6].

Il existe également une pollution due aux retombées des métaux lourds rejetés dans l'atmosphère sous forme d'aérosols (plomb, mercure, cadmium...), et diverses substances dégagées par les activités industrielles (SO₂, CO...), ainsi que des radionucléides ramenés au sol par les précipitations [7].

- c. **Pollution de l'eau:** La pollution de l'eau est une modification défavorable qui est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques. L'ensemble des éléments perturbateurs parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [8]

I.2.3. Impact négatif des industries sur le milieu naturel

I.2.3.1. Impact sur l'environnement

Le déversement des eaux usées directement dans l'environnement cause de nombreux dangers pour la survie des organismes vivants et l'équilibre écologique. Par exemple la présence de quantités excessives d'azote et de phosphore engendre un phénomène appelé eutrophisation, qui favorise la prolifération de végétaux et diminue la quantité d'oxygène dissous, ce qui provoque à long terme la mort de nombreux organismes vivants au sein du milieu aquatique (poissons, crustacés, etc...).

La présence des éléments traces métalliques comme le mercure et l'arsenic dans ces eaux peut avoir un impact négatif sur les organismes vivants les plus fragiles en raison de leur toxicité même à faibles doses, provoquant des dysfonctionnements et des troubles dans leurs fonctions physiologiques (nutrition, respiration et reproduction) [9].

La qualité de l'eau des nappes phréatiques peut être également dégradée par l'infiltration des eaux usées à travers le sol, qui permet la migration des polluants présents dans ces eaux usées vers les eaux souterraines [10].

I.2.3.2. Impact sur la santé humaine

Les maladies liées à la présence d'éléments pathogènes ou de molécules toxiques sont très répandues. Les parasitoses d'origine hydrique dominent très largement la pathologie des habitants du tiers monde :

- a. Paludisme (un million de décès par an, 100 à 150 millions de cas annuels dont 90% en Afrique, et 300 millions de porteurs de parasites) ;
- b. Filaires (maladie due à un vers injecté par des moustiques sous les climats chauds et humides)
- c. Le choléra, due aux vibrions cholériques présent dans les eaux souillées ;
- d. L'hépatite A (due à un virus présent aussi dans les eaux polluées) ; les dysenteries d'origines parasitaires, bactériennes et virales aux conséquences qui peuvent être très grave chez le jeune enfant ;
- e. Les métaux lourds comme le mercure, le plomb, le cadmium, le cuivre.....etc. Présentent la particularité de se concentrer dans la chaîne biologique. Ils ne sont pas dégradables, leur présence est donc rémanente. Ils conduisent à des pathologies

diverses en fonction de leur nature, ces pathologies peuvent être très graves, voire mortelles [11].

I.3. COLORANT

I.3.1. Introduction

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 étant le chromogène.

Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires [12].

I.3.2. Structure chimique des colorants

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

➤ Les chromophores

Le groupe chromophore est le groupe qui donne la couleur du colorant, et il est donc contenu dans tous les colorants.

Il est donc possible de classer les colorants suivant leur groupe chromophore : Il peut s'agir de dérivés :

- éthyléniques avec un ou plusieurs groupes ($-C=C-$ ou CH_3-CH_2)
- carbonylés ($-C=O$)
- nitrosés ($-N=O$)
- azoïques ($-N=N-$)

➤ Les auxochromes

Les groupes auxochromes, qui permettent la fixation des colorants sur les substrats, sont essentiellement :

- des groupes acides (-COOH, -SO₃H, -OH,...), qui permettent aussi une meilleure solubilité dans l'eau ;

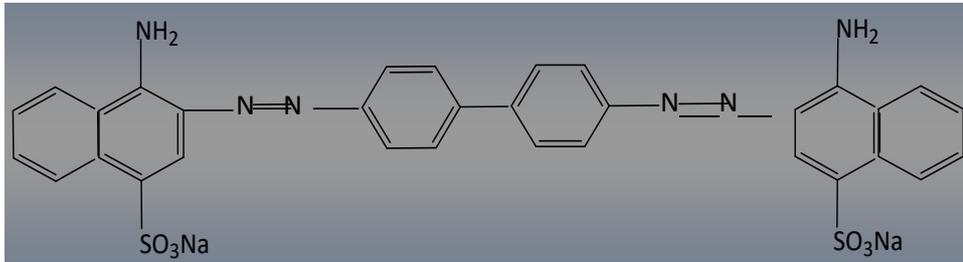


Figure I.1 : Exemple de structure du colorant acide (Rouge Congo)

-des groupes basiques (surtout du -NH₂ et SO₃⁻ parfois) ;

Pour fixer les atomes chromophores sur le "substrat", les auxochromes peuvent par exemple utiliser leur forme polaire, c'est-à-dire d'ion. En effet, ils utilisent leur électronégativité pour créer des liaisons ioniques qui fixent le colorant sur le substrat. Souvent, les groupes auxochromes sont composés d'un noyau quinoïde, un cycle de 6 atomes de carbone reliés entre eux par 4 liaisons simples et 2 liaisons doubles.

La deuxième propriété importante des groupes auxochromes est "d'amplifier la couleur", c'est à dire d'élargir les bandes d'absorption. Il peut le faire vers les petites longueurs d'ondes (effet hypsochrome) ou vers les grandes (effet bathochrome) [13].

I.3.3. Classification des colorants

I.3.3.1. Classification chimique

- *Les colorants anthraquinoniques*

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 [14].

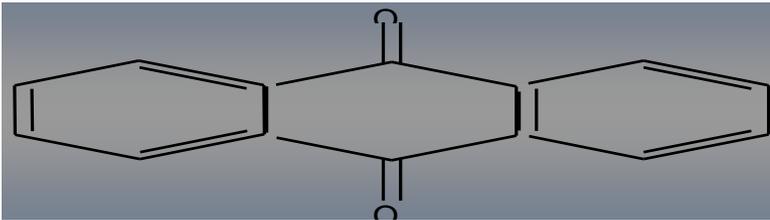


Figure I.2: Structure de l'anthraquinoniques

- *Les colorants indigoïdes*

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [15].

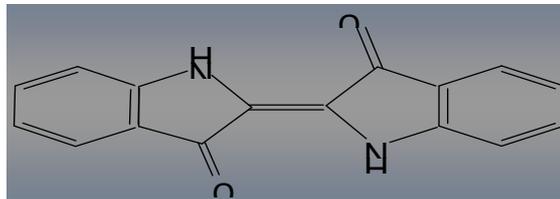


Figure I.3: Structure indigoïde

- *Les colorants xanthènes*

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc. [16].

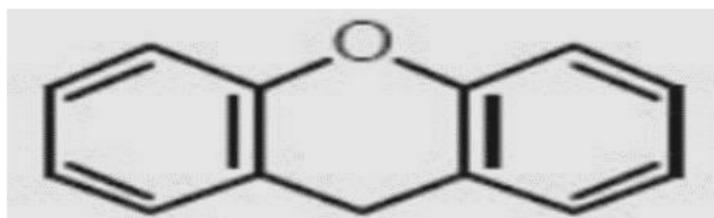


Figure I.4 : structure xanthènes

- **Les phtalocyanines**

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [16].

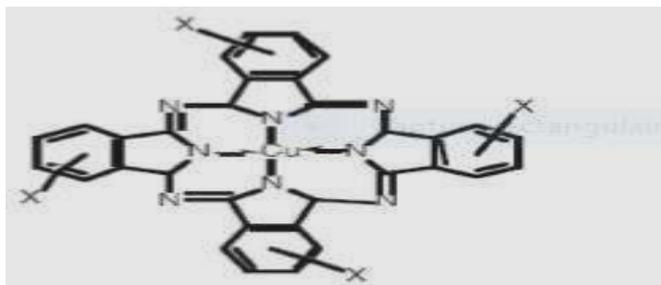


Figure I.5: Structure de phtalocyanines

- **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 (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [17].

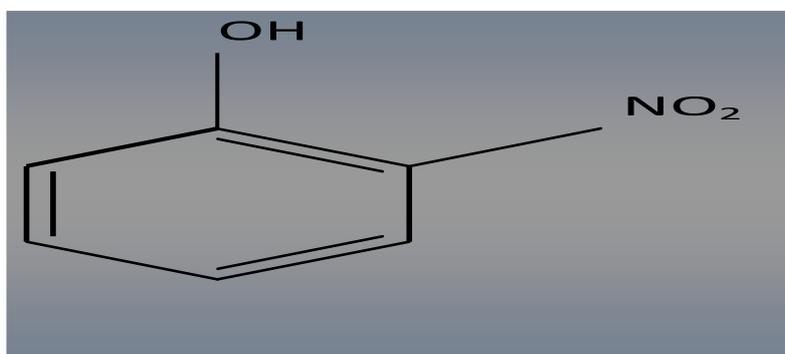


Figure I.6: Structure de nitrosés

I.3.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison

colorant - substrat est du types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [20].

• ***Colorants acides ou anioniques :***

Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [18].

• ***Colorants basiques ou cationiques :***

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes 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.

• ***Colorants réactifs***

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [19].

I.3.3.3. Application des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [20] :

- ✚ Pigments (industrie des matières plastiques) ;
- ✚ Encre, papier (imprimerie) ;
- ✚ Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- ✚ Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- ✚ Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;

→ Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;

→ Carburants et huiles (industrie automobile etc...) ;

I.3.3.4. Toxicité et impact environnemental

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

En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [21,22]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [23].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants.

En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc.

Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que 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 [24].

I.3.3.5. Danger des rejets textiles

- **Eutrophisation** : Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de

celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- **Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. Willmott et al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatique [24]

I.4. ADSORPTION

I.4.1. Généralité

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique qui est spécifié en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles, aussi comme étant un phénomène de surface où des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. À partir de type des phases adjacentes, on peut spécifier cinq types d'interface: gaz_solide; gaz_liquide; liquide_liquide; liquide_solide ; solide_solide. L'adsorption aura lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces mises en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant [25].

I.4.2. Type d'adsorption

I.4.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [26]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [27]

I.4.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Se caractérise par des liaisons de type «van der Waals» et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviennent supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles. L'adsorption peut s'effectuer en monocouches ou en multicouches, les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles : de l'ordre de quelques kcal/mol (2 à 6 kcal/mol). Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. Elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent.

Une élévation de la température ou une diminution de la pression peut désorber les molécules fixées : Le phénomène est réversible [28]

I.4.3. Mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes, comme il est

Tableau I.1: Différentes étapes de l'adsorption [29]

Etape 1	Transfert de la particule	Très rapide	
Etape 2	Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact avec le charbon	Rapide	
Etape 3	Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence de gradient de concentration.	Lente	
Etape 4	Adsorption dans un micropore	Très rapide	

I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de celle-ci, solvant et soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a une compétition en surface entre deux adsorptions concurrentielles et le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant ; la quantité ainsi adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [30] :

✓ **Température**

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé aux basses températures.

✓ **Nature de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille

des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier et sur sa surface spécifique qui augmente.

Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

✓ **Nature de l'adsorbat**

Une bonne adsorption demande une affinité entre le solide et le soluté et en règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne à l'intérieur d'une série homologue.

I.4.5. Classification des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante. L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll en quatre types principaux

❖ **Isothermes de Types S**

S'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

❖ **Isothermes de type L** (dites de Langmuir)

Se rencontrent dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

❖ **Isothermes de type H** (haute affinité)

S'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

❖ **Isothermes de type C**

S'observent lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [31].

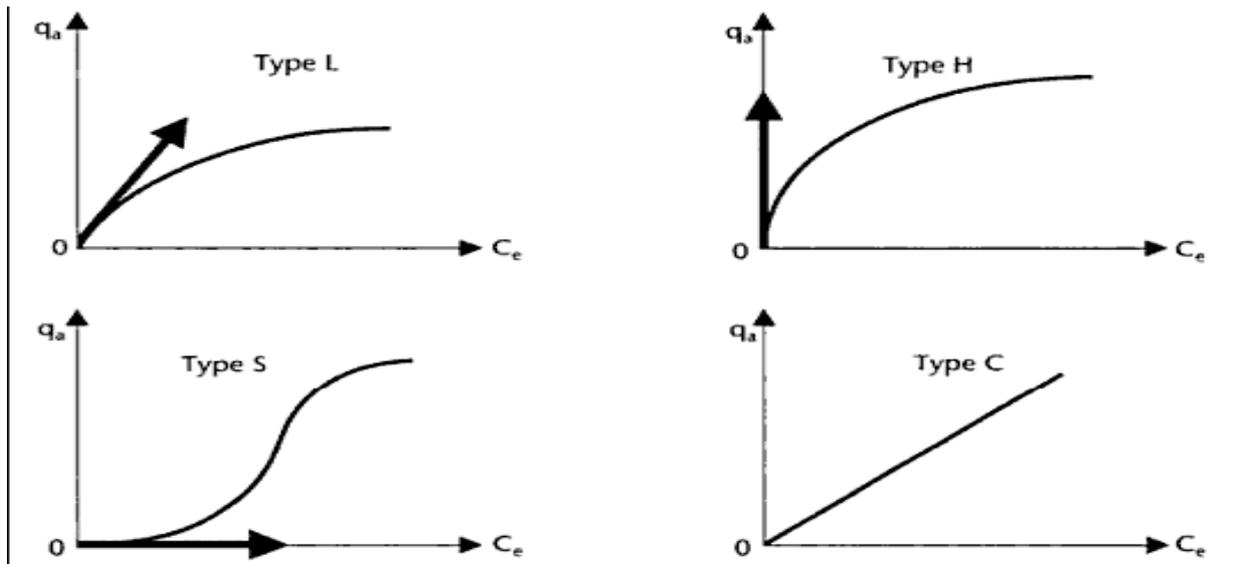


Figure I.7: Classification des isothermes d'adsorption

I.5. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

I.5.1. Introduction

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [32]. 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 [33]. 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 [34].

I.5.2. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires, aussi appelés argiles anioniques par antinomie, du point de vue de la charge portée par les feuillets, avec les argiles cationiques, n'existent que très rarement sous forme naturelle. Ces argiles anioniques sont connus sous le nom « Hydroxyde Double Lamellaire » (HDL) en raison de leur structure particulière [35].

Les matériaux lamellaires tels que les argiles ont suscité un grand intérêt par la vaste chimie d'intercalation qui en découle. Historiquement, les efforts de la communauté scientifique se sont davantage focalisés sur les argiles cationiques, car ils sont naturellement très abondants. Beaucoup moins abondante, la famille des argiles anioniques a vu le jour avec la découverte du minéral « Hydrotalcite » au XIXe siècle. Sa première formule exacte : $[Mg_6Al_2(OH)_{16}].CO_3.4H_2O$, une des raisons pour expliquer le fait qu'il y ait eu si peu de localisation de ce minéral est sa grande ressemblance physique avec le talc, rendant son identification très difficile sur le terrain . Ce n'est que depuis 1960 que la structure de ces argiles est connue, grâce aux travaux pionniers d'Almann et Taylor. La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique [36].

I.5.3. Structure

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ont une structure bidimensionnelle, ils sont constitués d'empilements alternés de feuillets incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés. Ces feuillets de composition $Mg(OH)_2$ analogue à ceux de la brucite, où une fraction des cations divalents est remplacée par des cations trivalents donnant lieu à l'apparition d'une charge positive. L'électro-neutralité est assurée par des espèces anioniques solvates par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuillett [37,38].

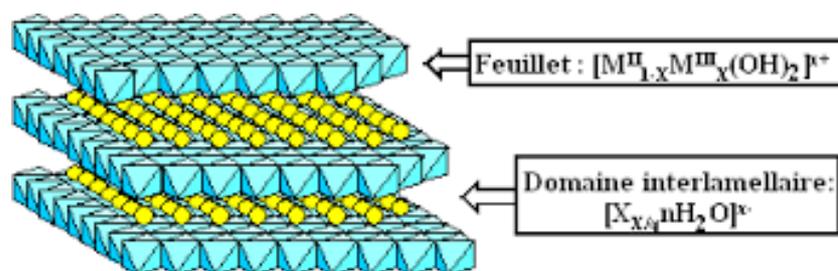


Figure I.8: Schématisation de la structure des hydroxydes doubles lamellaires

I.5.2. Méthodes de synthèse des HDLs

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont schématiquement représentées sur la Figure c'est dessous [39]

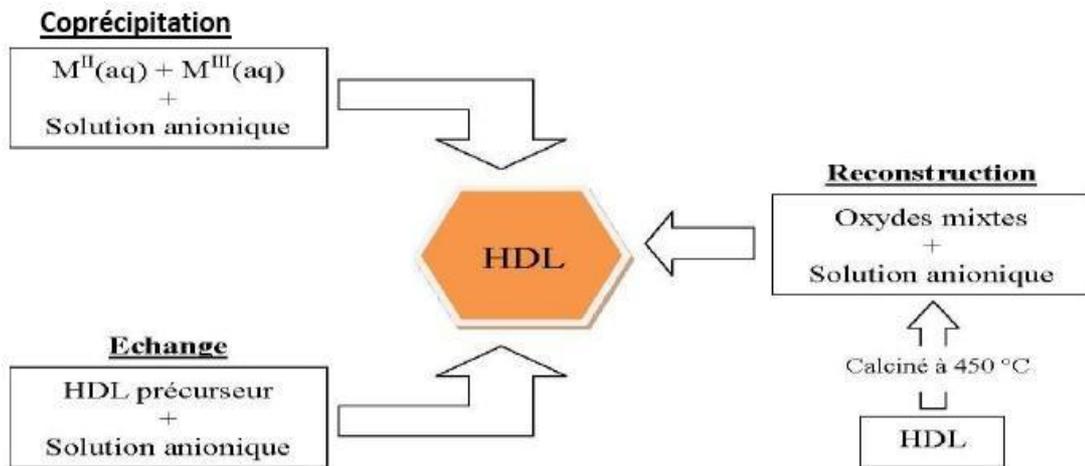


Figure I.9: Méthodes usuelles de synthèse des HDL.

I.5.2.1. Co- précipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie [39].

I.5.2.2. Echange anionique

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des hydroxydes doubles lamellaires, la réaction d'échange qui est une réaction topotactique [40], C'est-à-dire que la structure ion-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre une quantité d'argile anionique contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une

solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant. Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés [41].

I.5.2.3. Reconstruction

La méthode est basée sur l'effet mémoire, l'une des caractéristiques extraordinaires des matériaux HDL. Dans un premier temps, la HDL déjà synthétisée est traitée thermiquement, ce qui entraîne la perte de la structure en couches et la formation d'oxydes métalliques mixtes métastables. Cependant, dans un environnement humide, la disposition ordonnée originale des couches peut être complètement rétablie et, en parallèle, de nouveaux anions peuvent être intercalés entre les couches si la température de chaleur appliquée est suffisamment élevée pour éliminer les anions inter-lamellaires d'origine [42].

I.5.3. Domaines d'Application d'hydroxyde double lamellaire :

Les domaines d'applications des matériaux HDL sont extrêmement variés :

- **Précurseurs en catalyse**

Les oxydes mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m²/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.) [43]. Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH₃, la déshydrogénation oxydante du n-butane ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [44].

- **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 interfeuillet [45, 46].

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 [47,48].

- **Applications médicales**

Les hydrotalcites [Mg-Al-CO₃] sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique. Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [49].

- **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 [50]. 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.

CHAPITRE II

ELIMINATION DU COLORANT CARMIN INDIGO PAR MgAl-HDL

II.1. Introduction

Nous avons axé notre travail sur l'adsorption d'un colorant anionique de Carmin Indigo 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 d'étudier leur efficacité. L'hydroxyde double lamellaire utilisé est, dans notre cas, [MgAl-CO₃] calciné à 500°C symbolisé par [MgAl-500].

Le but de notre étude consiste à déterminer certains paramètres influençant l'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.

II.2. Synthèse de MgAl-HDL

II.2.1. Produits utilisés

Mg(NO₃)₂, 6H₂O, (99%, Sigma-Aldrich);

Al(NO₃)₃, 9H₂O, (98,5%, Sigma-Aldrich);

Na₂CO₃, 10H₂O, (99,5%, Sigma-Aldrich) et

NaOH, (98%, Sigma-Aldrich).

II.2.2. Protocoles de synthèse de MgAl-CO₃

La phase [MgAl-CO₃] 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(NO₃)₂. 6H₂O, Al(NO₃)₃. 9H₂O avec un rapport molaire Mg²⁺/Al³⁺ = 2 dans 200 ml d'eau distillée, la solution obtenue est notée solution (A). La solution (B) constitué d'un mélange de NaOH (1M) + Na₂CO₃ (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.

II.3. Colorant étudié

Le Carmin indigo (ou indigotine I, bleu CI n°1) est un colorant (n° E132) naturel extrait de l'indigotier. Il est membre de la famille des indigoïdes [51].

La structure de Carmin indigo est presque semblable à celle de l'indigotine, la molécule de l'indigo. Seuls deux groupes sulfates, en positions 5 et 5' les différencient.

Formule: $C_{16}H_8N_2O_8S_2Na_2$

M: 466,36 g.mol⁻¹

Solubilité : 10 g/l dans l'eau à 25 °C très soluble dans l'Ethanol

$\lambda_{max} = 608nm$

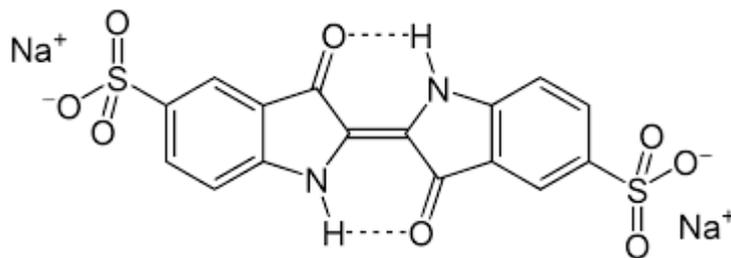


Figure II.1: Structure chimique de Carmin indigo

II.4. Méthode d'analyse

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible (SPECORD) au laboratoire SEA2M de l'Université de Mostaganem. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert:

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

Avec:

A: Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I₀: Intensité du faisceau émergent et incident

ε: Coefficient d'extinction moléculaire.

L: Epaisseur de la cuve



Figure II.2: spectrophotomètre UV-Visible

II.5. Adsorption de Carmin indigo par MgAl-500

II.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 Carmin indigo à pH= 6 et à la concentration désirée sous une agitation constante. L'équilibre est atteint au bout de 120 minutes. Par la suite, le mélange de la phase solide et la phase liquide est séparé par centrifugeuse. La quantité de Carmin indigo adsorbée est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et finale à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$).

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 :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \dots \dots \dots (2)$$

Où:

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

C_i : La concentration initiale de Carmin indigo (mg L^{-1}).

C_{eq} : La concentration de Carmin indigo à l'équilibre (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

$$Q_t = (C_i - C_t).V/ M..... (3)$$

Avec:

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

C_t : Concentration à l'instant t (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 (II.1) regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

Tableau II.1 : Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de MgAl-500

Ph				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	300	1	2 4 6 7 8 9 10 12	25
Cinétique				
temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
10 20 30 60 120 150 180 240	300	1	6	25 40 55
Isotherme				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	100 150 200 250 300 400 500 600	1	6	25 40 55

II.5.2. Choix de la longueur d'onde

Le spectrophotomètre utilisé est un UV-Visible (SPECORD). Le choix de la longueur d'onde a été effectué, suite à un balayage entre 400 et 800 nm (figure II.3). L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 608 nm.

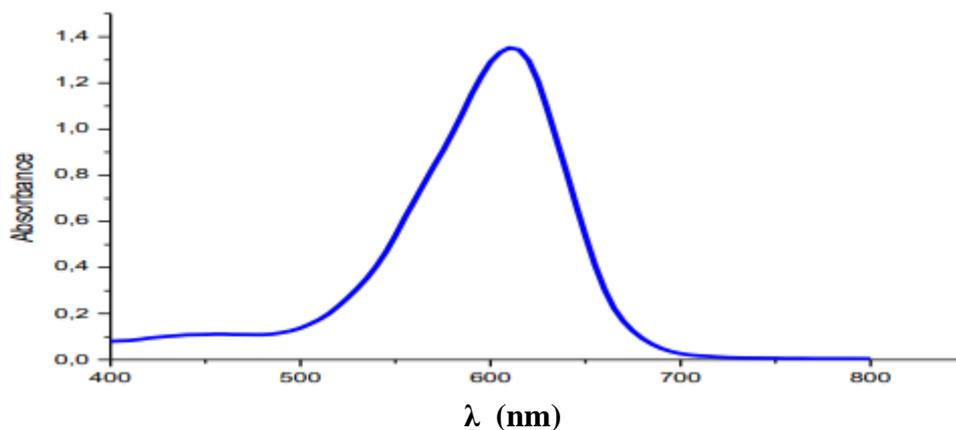


Figure II.3: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

II.5.3. Courbe d'étalonnage

D'après le balayage de colorant Carmin indigo on obtient une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 608$ nm.

Les solutions ayant des concentrations massiques variant de 10 à 40 mg/L. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure II.4.

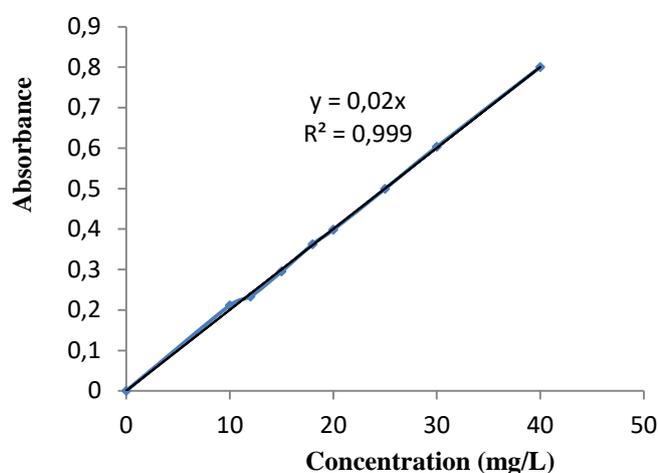


Figure II.4: Courbe d'étalonnage du Carmin indigo ($\lambda_{\max} = 608$ nm)

II.5.4. Effet de pH

le pH influe sur l'adsorption du fait de la nature de l'adsorbant dont les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier suivant la valeur du pH.

En utilisant les deux solutions NaOH (0.1N) et HCl (0.1N) pour les différents valeurs de pH étudiées.

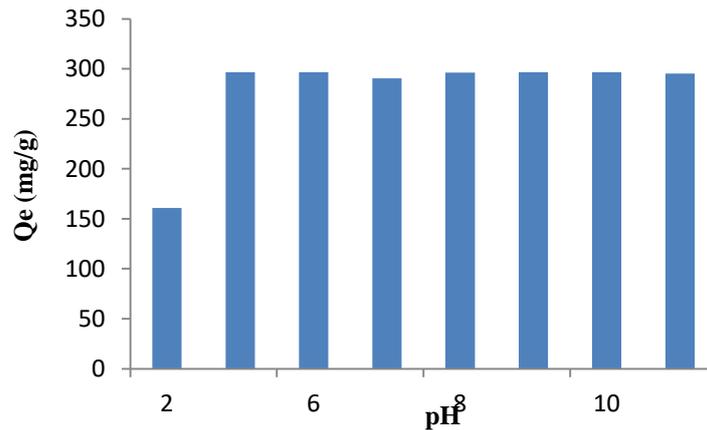


Figure II.5 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour MgAl-500

D'après les résultats obtenus on remarque que la quantité adsorbée de MgAl-500 dépend du pH. Elle est de 297 mg/g qui a été obtenue à pH=6 pour une concentration de colorant de 300 mg/L.

II.5.5. Etude cinétique d'adsorption

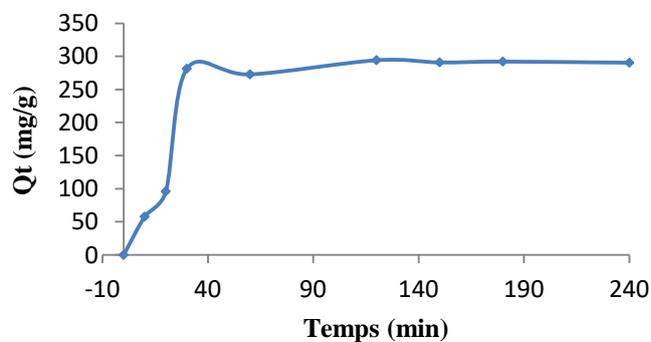


Figure II.6: Cinétiques d'adsorption de Carmin indigo, Conditions expérimentales: T=25 °C, pH = 6, $C_0 = 300$ mg/L, volume de solution = 20 mL, masse d'adsorbant = 20 mg.

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure II.6. L'adsorption du Carmin indigo est très rapide au cours des trente premières minutes. La courbe tend par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact, au-delà la variation n'est plus significative. L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption est représenté sur la figure II. 7

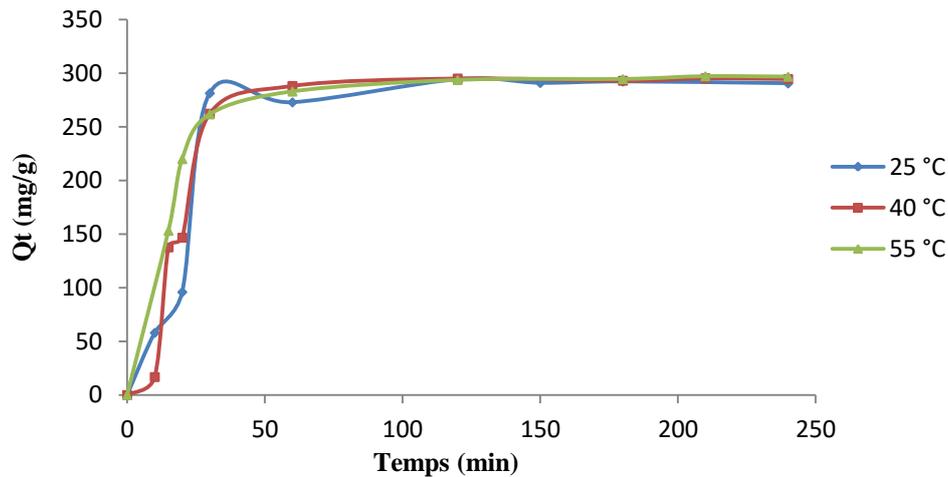


Figure II.7 : Cinétique d’adsorption de Carmin indigo par MgAl-500 à différentes températures

On remarque que la capacité de rétention de Carmin indigo n’est pas influencée par la température.

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.

II.5.5.1. Modèle de pseudo premier ordre

Ce modèle été proposé par Lagergren, il est exprimé par la formule suivante: [52]

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t).....(4)$$

Avec:

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

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

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

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 .t / 2,303).....(5)$$

En portant $\text{Log} (Q_e - Q_t)$ en fonction de (t) , on obtient une droite dont l’ordonnée à l’origine et la pente obtenue permet de calculer Q_e théorique et la constante de vitesse de premier ordre

K_1 .

L'application du modèle est illustrée sur la figure II.8, les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.2.

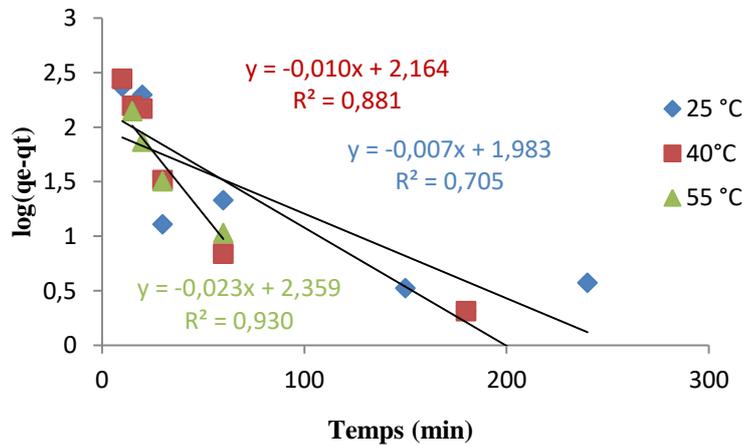


Figure II.8: Cinétique du modèle pseudo premier ordre pour l'adsorption de Carmin indigo.

Tableau II.2: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de Carmin indigo par MgAl-500.

Modèle de pseudo premier ordre			
T (°C)	25	40	55
Qe calculé (mg/g)	96,161	145,881	228,559
Qe exp (mg/g)	294.35	295.195	293.715
k_1 (min^{-1})	0,0161	0,023	0,053
R^2	0.705	0.881	0.930

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_{exp} , et calculées, Q_{cal} (Tableau II.2). L'évolution du coefficient de détermination confirme également la non validité de ce modèle.

II.5.5.2. Modèle de pseudo second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de

pseudo-second ordre: [53]

Ce modèle attribué à Ho et McKays' exprime comme suit: [54]

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots(6)$$

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

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \dots\dots\dots(7)$$

Où

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

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \dots\dots\dots(8)$$

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

L'évolution de t/q_t en fonction du temps est présentée sur les figures II.9. Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo second ordre k_2 et le coefficient de régression R^2 sont regroupés dans le tableau II.3.

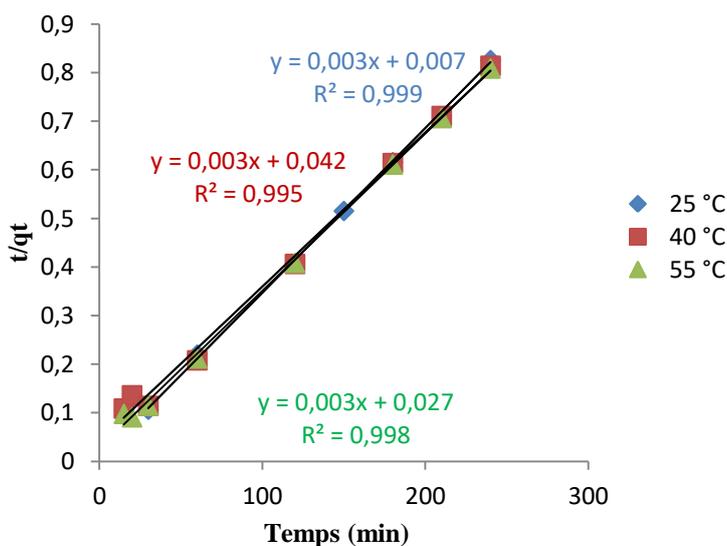


Figure II.9: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Carmin indigo

Tableau II.3: Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de Carmin indigo par MgAl-500.

Modèle de pseudo-second ordre			
T (°C)	25	40	55
Qe exp (mg/g)	294.35	295.195	293.715
Qe calculé (mg/g)	333,33	333,33	333,33
h (mg/g.min)	142,857	23,809	37,037
K ₂ (g/mg.min)	0,0013	0,0002	0,0003
R ²	0.999	0.995	0.998

Les résultats montrent que l'adsorption de Carmin indigo suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre pour les différentes températures (25°C, 40°C, et 55°C). Les coefficients de détermination, R² tend vers 1. Aussi, les valeurs des quantités adsorbées calculées (Qecal) par ce modèle sont comparables à celles obtenues expérimentalement (Qeexp).

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h, MgAl-500 adsorbent très rapidement à la température 25°C par rapport aux autres températures.

II.5.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle est basé sur la théorie proposée par Weber et Morris [55]. Il s'exprime comme suit:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \dots \dots \dots (9)$$

Où

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

Q_t: Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant.

t: le temps de contact en minutes.

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

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure II.10 et dans le tableau II.4.

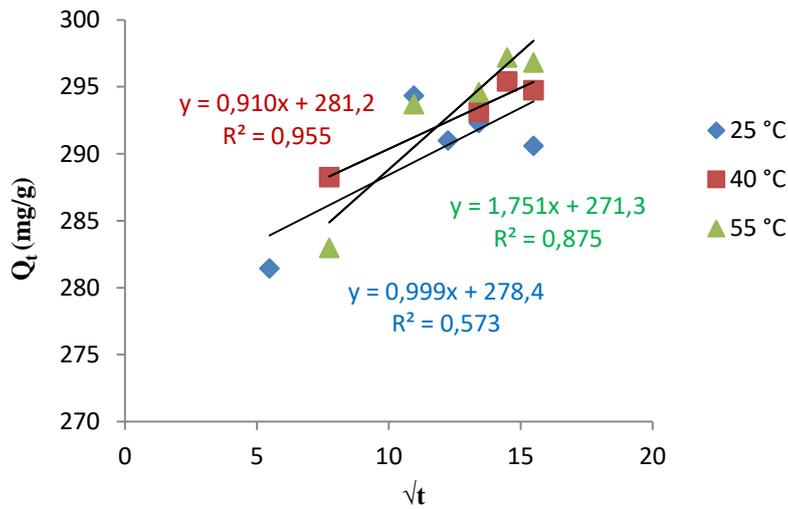


Figure II.10 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du Carmin indigo par HDL

Tableau II.4: Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de Carmin indigo par MgAl-500.

Modèle de diffusion intra-particulaire			
T (°C)	25	40	55
Q _e exp (mg/g)	294.35	295.15	293.71
K _{id} (mg/g.min ^{1/2}).	0.999	0.91	1.751
l (mg/g)	278,4	281,2	271,3
R ²	0.573	0.955	0.875

D'après les coefficients de corrélation R², nous pouvons conclure que le modèle de diffusion intra particulaire ne décrit pas la cinétique d'adsorption de Carmin indigo par

MgAl-500.

II.5.5.4. Modèle d'Elovich

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

$$Q_t = (1/\beta) \ln(\alpha \beta) + (1/\beta) \ln(t) \dots \dots \dots (10)$$

Où :

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

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

β : la constante d'adsorption (g.mg^{-1}).

t : le temps d'adsorption.

En portant Q_t en fonction de $\ln(t)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination de β et α , respectivement [56].

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimie-sorption active sur une surface d'un solide hétérogène [57]. L'ajustement mathématique des données expérimentales avec le modèle d'Elovich est illustré sur la Figure. II.11, et les constantes du modèle α , β sont regroupé dans le tableau II.5 :

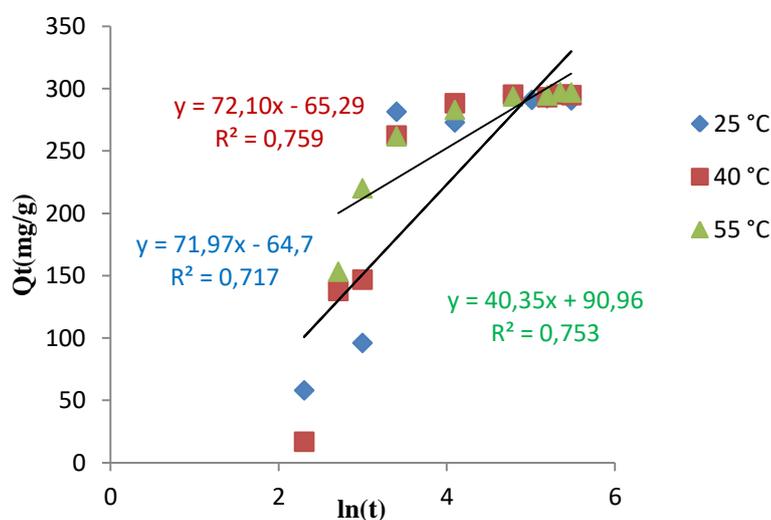


Figure II.11: Cinétique d'Elovich pour l'adsorption de Carmin indigo sur HDL

Tableau II.5: Paramètres du modèle d'Elovich vis à vis de l'adsorption de Carmin indigo par HDL.

Modèle d'elovich			
T (°C)	25	40	55
B	0,0138	0,0138	0,0247
α	29,291	29,151	384,470
R²	0.717	0.759	0.753

Nos résultats montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de l'adsorption de Carmin indigo par MgAl-500, car le coefficient R^2 est insignifiant ($\leq 0,76$). Ceci prouve également qu'on n'a pas affaire à une chimisorption.

II.5.6. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du Carmin indigo à 25, 40 et 55 °C, par l' HDL calciné (MgAl-500), sont représentées sur la figure II.12, 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 452 mg/g et 265 mg/g à 25 et 55 °C, respectivement.

Les isothermes obtenues sur la figure II.12 montrent que la quantité de colorant adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle. Toutes les isothermes ont une allure de type H. selon la classification de Giles et al [58].

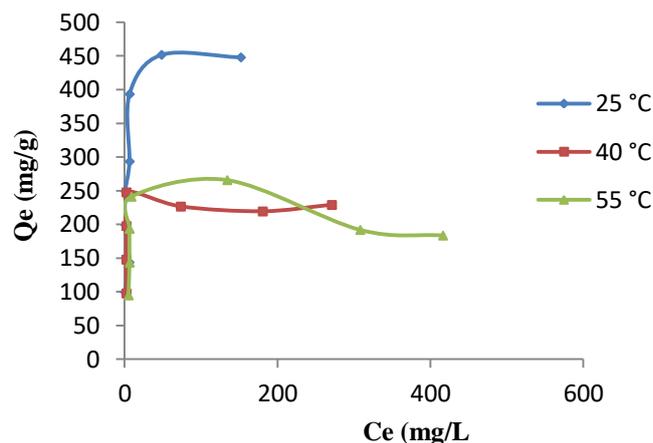


Figure II.12: Isothermes d'adsorption de Carmin indigo par MgAl-500.

II.5.7. 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 [59].

II.5.7.1. Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption, repose un certain nombre d'hypothèse. [60].

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

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

Langmuir a établi une équation de la forme: [61]

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots(11)$$

Avec :

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

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

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale Q_m et la constante K_L : [62]

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \dots\dots\dots(12)$$

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

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 II.6 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

T (°C)	25	40	55
Q_m (mg/g)	454,545	250	188,679
k_L (L/mg)	0,314	0,2	0,204
R^2	0,993	0,987	0,991

On remarque que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les isothermes expérimentales, vu le coefficient de corrélation R^2 , $R^2 \geq 98$. A 25°C, la capacité d'adsorption maximale, Q_m , est plus grande que celle obtenue à 55°C, confirmant à nouveau le caractère exothermique de l'adsorption de carmin indigo.

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 25 °C est représentée sur la figure II.13. Les valeurs de R_L sont inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption de Carmin indigo par les MgAl-500 est un processus favorable.

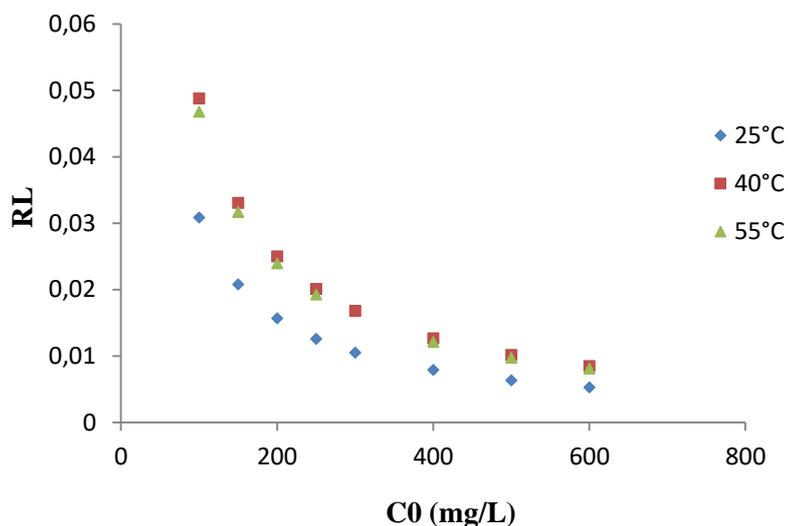


Figure II.13: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale

II.5.7.2. Isotherme de Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents), on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich

(1926) qui ne repose sur aucune théorie particulière. L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution. L'équation de Freundlich est donnée sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(13)$$

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

$$\ln Q_e = (1/n) \ln C_e + \ln K_f \dots\dots\dots(14)$$

Avec:

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

qui caractérise le pouvoir adsorbant du solide, lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente. [63]

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

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

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

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

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

1/n << 1: L'isotherme est de type H

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.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ donne une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.7.

Tableau II.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

T (°C)	25	40	55
n	6,579	12,048	7,576
K_F	234,159	152,323	109,837
R^2	0.810	0.357	0.457

L'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich est inapproprié pour l'adsorption de carmin indigo par MgAl-500. Les valeurs de coefficient de corrélation R^2 sont insignifiantes.

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

II.5.7.3. Modèle de Temkin

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

$$Q_e = R \cdot (T/b_t) \cdot \ln(K_t \cdot C_e) \dots\dots\dots(15)$$

Ou sous la forme :

$$Q_e = B_1 \cdot \ln K_t + B_1 \cdot \ln C_e \dots\dots\dots(16)$$

Avec $B_1 = R \cdot T / b_t$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_t , la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [64].

Tableau II.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin.

T(°C)	25	40	55
B	49,2	6,087	-5,629
K_T	-116,528	-6,829	-3212,234
R^2	0.845	0.863	0.747

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 inférieur à 0,90.

II.5.7.4. Modèle de Dubinin Radushkevich (D–R)

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin

et Radushkevich en 1947 [65 - 67]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [68]. L'isotherme de Dubinin- Radushkevich (D-R) est donnée par l'équation :

$$Q_e = Q_m \exp (-B_d (RT \ln (1 + (1/C_e)) ^2) \dots \dots \dots (17)$$

Où

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

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

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

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

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

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

T: température (K) ;

En traçant $\ln Q_e$ en fonction de ϵ^2 il est possible d'obtenir la valeur de Q_m (mol.g^{-1}) et

B_d .

Les valeurs des constantes de D-R, Q_m et B_D sont reportées dans le Tableau II.9

Tableau II.9: Valeurs des paramètres Dubunin-Radushkevish (D-R)

T(°C)	25	40	55
B_D	0,0002	0,0002	0,001
Q_m	353,117	237,175	226,241
R^2	0.947	0.966	0.779

On remarque que le modèle de Dubinin Radushkevich (D–R) est applicable pour l'ensemble des isothermes expérimentales à 25°C et 40°C car le coefficient de détermination $R^2 \geq 0.94$, Alors qu'il ne décrit pas les isothermes expérimentales à 55°C car le coefficient de détermination, R^2 , est insignifiant.

II.5.8. Grandeurs thermodynamique

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 [69]. Le procédé d'adsorption est un processus réversible caractérisé par un équilibre thermodynamique entre le soluté en solution et celui adsorbé à la surface du solide.

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

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \dots \dots \dots (18)$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole K)

T: Température absolue (K)

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

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit [70]:

$$K_d = Q_e / C_e \dots \dots \dots (19)$$

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

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots \dots \dots (20)$$

Le tableau II.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 Carmin indigo sur MgAl-500.

T(K)	ΔS (KJ/mol.K)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)
298	-0,135	-60,185	-20,073
313			-18,054
328			-16,035

La valeur négative de ΔG indique que le processus d'élimination est spontané pour MgAl-500. La valeur négative de ΔH montre que le processus d'adsorption est exothermique.

La variation de l'entropie ΔS est négative, ce qui signifie que les molécules de colorant Carmin indigo à l'interface matériau-solution sont plus organisées et ordonnées au cours du processus d'adsorption [71].

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a pour objectif principal l'application des hydrotalcite (MgAl-500) dans le but d'éliminer le colorant anionique Carmin Indigo dans un milieu aqueux. Le matériau (MgAl-500) a été préparé par la méthode de coprécipitation directe à partir des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé, dont le rapport molaire égal à 2.

Les résultats de cette étude indiquent que: L'effet du pH de la solution influe sur l'élimination du colorant Carmin Indigo dont la valeur maximale de Q_e est atteinte à un pH naturel qui est de l'ordre de 6. La cinétique d'élimination de ce colorant sur le matériau étudié suit l'adsorption du pseudo-second ordre avec un temps de contact optimum de 2 heures. Pour une concentration initiale $C_i=300$ mg/L et un rapport solide/solution de 1g/L. Les isothermes d'adsorption de Carmin Indigo par le matériau étudié MgAl-500 montrent que l'élimination du colorant (CI) est favorable par le modèle de Langmuir que celui de Freundlich avec un coefficient de détermination élevé qui proche de l'unité. La quantité maximale éliminée du colorant (CI) par le matériau synthétisé MgAl-500 est de l'ordre de 452 mg/g. L'effet de la température sur l'élimination du colorant par MgAl-500 a montré que le processus est exothermique ($\Delta H^0 < 0$). La valeur négative de l'énergie de Gibbs ($\Delta G^0 < 0$) indique que le processus d'élimination de ce polluant par le matériau synthétisé est spontané.

REFERENCES

- [1] M. FLANDRIN-BLETTY Technologie et Chimie des Textiles. Toulouse : Edition Cépaduès, 1976.
- [2] M.CHAOUKI, Evolution spatio-temporelle et la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines de la région de Ouargla , thèse Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [3]SOER 2020, 12 consacré à la pollution industrielle: www.eea.europa.eu/publications/soer-2020/chapter-12_soer2020industrial-pollution/view.
- [4] <http://www.cotebleue.org/pollindust.html>
- [5] Article 220-2 « ex-art 2 » du code de l'environnement France. Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin. Mémoire de troisième cycle. Institut agronomique et vétérinaire Hassan II Rabat. GALAF 2003, p 101
- [6] F. Ramade, «les polluants de l'environnement et de l'homme» dictionnaire encyclopédique des pollutions, Ediscience international, Paris, pages (13, 33,424), (2000).

- [7] N. Vladislav, « Caractérisation de l'impact de l'activité de Saint – Gobain sur les concentrations de particules fines et de métaux lourds », compagnie de mesure Atmo Poitou-Charentes, (2009).
- [8] M.CHAOUKI, Evolution spatio-temporelle et la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines de la région de Ouargla , thèse Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2016.
- [9] F. Vouvé, Cunha LC da, Serve L, et al. Spatio-temporal variations of fluorescence properties of dissolved organic matter along the River Têt (Pyrénées-Orientales, France). *Chemistry and Ecology*.p435–452, 2009.
- [10] Fluorescence Tracking of Dissolved and Particulate Organic Matter Quality in a River Dominated Estuary - *Environmental Science & Technology* (ACS Publications) [Internet]. Cité le 21 novembre 2018 : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es3007723>
- [11] R. Molitta , *Le traitement des déchets*.Éditions Tec & Doc – Lavoisier, p 712, (2009).
- [12] M. CAPON., V. COURILLEU et C. VALTTE. *Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique*. Nantes ISBN 2-9502444-2-4,(1999).
- [13]<http://tpecolorants1s1.free.fr/index.php?title=Special:Recentchangeslinked&target=Structure chimique des colorants>
- [14] N. BOUANIMBA, *Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂*, Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, page (7, 9 ,12,13,17), 2014
- [15] Samira Guendouz, *Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau*, thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, page 18, 2014
- [16] Mr Lamri NAIDJA, *Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*, *Magister en chimie*, Université Mentouri de Constantine, page (9, 10,11, 26,27,29, 31,32),2010
- [17] J.MACK, J.R.BOLTON, photochemistry of nitrite and nitrates in aqueous solution. *J.of photochemistry and photobiology, A chemistry* p 1-13,128(1999).

- [18] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, d., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L. & Mosrati, R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(3), 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>,(2011).
- [19] J. A. Bumpus, B. J. Brock Biodegradation of pentachlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied and Environmental Microbiology*, p 1143–1150, 54(1988).
- [20] J. Belegald .Les colorants industriels, *Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris*. Editions techniques, p5, (1987).
- [21] J.C Greene., G.L Baughman., Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color*, P 23-30, (1996).
- [22] L.W Little., M.A Chillingworth., in *Reports on selected dyes and their effect*, Editor :, American Dye Manufacturers Institute, New York, 1974.
- [23] A.E Clarke., R. Anliker, *Organic dyes and pigments*, in *The handbook of environmental chemistry*, Hutzinger, Editor, Springer-Verlag: Berlin ,1980.
- [24] K. Specht, T. Platzek, *Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects*, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* p352-359 ,(1995).
- [25] (<http://www.Lycos.fr/> <http://www.Centren-Umontral.call> dugas. Département de chimie, Université de Montréal.)
- [26] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* p 387-395,(2009).
- [27] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kineti, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 122-130,(2009).
- [28] C.E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces*, vol 2, édition OPU 1992.
- [29] Koller : *Aide mémoire Génie chimique* ,Troisième édition I.S.B.N..
- [30] N.Bark, *Thèse de Doctorat, Université de IbnZohr ,physico-chimie des*

matériaux à caractères appliqué, (2008).

[31] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J. Colloid. Int. Sci, p 755-765, 47 (1974).

[32] S. Carlino, Anionic C. p 135.(2003).

[33] V. Rives, App. Clay Sci. 22 (2002).

[34] H. Roussel, V. Briois, E. Elkaim, A. De Roy, J. P. Besse and J. P. Jolivet, Chem. Mater., 13 (2001) 329

[35] N. Daniels, C. Franzenc, G.L. Murphyb, K. Kvashninac, V. Petrovd, N. Torapavaa, A. Bukaemskiyb, P. Kowalskib, H. Sib, Y. Jib, A. Hölzera, C. Walthera, Application of layered double hydroxides for ⁹⁹Tc remediation. Applied Clay Science p1–10, (2019).

[36] M.-S. Pîrvan, D. Mirilă, A. v. a. a.- m. georgescu, g. muntianu, a. m roșu., n. platon, r. brahmi, l. pirault- roy, d. i. n. plumee, Nanocomposites materials - lamellar double hydroxides used in environmental protection. plume, (2017).

[37] E. KOOLI, C. DEPEGE, A. ENNAQADI, A. DERROY, J. P. BESSE. Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides. Clays and Clay miner, Volume 45, Issue 1, 92- 98, 1997.

[38] Y.WANG, GAO H. Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs). Journal of Colloid and Interface Science, 2006, Volume 301, 19-26.

[39] GREGOIRE, Brian. *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire*. Thèse de Doctorat : Chimie. France: Université de Lorraine (Nancy), 2012, 309.

[40] M. Figlarz, F. Fiévet, J.P. Lagier, patents, Europe No. 0113281(1987) ; USA No. 4539041(1985) ; Finlande No. 74416 (1988) ; Japan No. 04024402 (1992)

[41] M. Taïbi, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, P. Molinié, and M. Drillon, J. Mater. Chem, p 3238-3244,(2002).

[42] M. Szabados, Z Kónya, Á. Kukovecz, P.Siposb, I. Pálinkóa ,Structural reconstruction of mechanochemically disordered CaFe-layered double hydroxide. *Applied Clay Science* ,p 138–145,(2019).

- [43] D. Abdou, « Elimination des ions nitrate en solution aqueuse par adsorption sur un organosilicate mésoporeux type SBA-15 », Mémoire pour l'obtention du grade de Maître des Sciences, Université Laval, Québec, 2013.
- [44] H. Anabuki and S. Myata, Eur. Patent, 611, 75 (1982).
- [45] S. P. Newman, W. Jones. J. Solid State Chem. P 26–40,148 (1999).
- [46] T. Toraishi, S. Nagasaki, S. Tanaka. Clay Sci. p 17–23,22(2002)
- [47] R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya, D. K. Dutta. Appl Clay Sci. p 21–34,13(1998).
- [48] T. Kameda, F. Yabuuchi, T. Yoshioka, M. Uchida, A. Okuwaki. Water Res. P 1545–1550 ,37(2003).
- [49] H. Anabuki, and S. Mayata, Eur. Patent, 611 (1982) 75.
- [50] J.-H. Choy, S.-Y. Kwak, Y.-J. Jeong and J.-S. Park, Angew. Chem. Int. Ed, 39 No 22 (2000) 4041.
- [51] <http://www.chimie analytique.wikibis.com/carmin indigo.php>
- [52] A. Derylo-Marczewska et A.W. Markweski, Influence of pH and adsorbate on adsorption of benzene derivatives on activated carbon, J. Ads. Sci. Tech, 174-178,(2000).
- [53] F. A. Batzias et D. K. Sdiras, Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems, J. Bioresource technology .p 1208-1217,98(2007).
- [54] F. Boudrahem, Adsorption du plomb et de Cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétales, Thèse de Doctorat, Université de Bejaïa, (2012).
- [55] V.C. Srivastava et Al, Adsorptive removed of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, Kinetics and thermodynamics, J. Colloids and surfaces. Physicochem, 104 (2006) 27289.
- [56] Weber et J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. J.Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, p 31–60 ,89 (1963).

- [57] A. Özcan, S. Özcan, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, p 252–259, 125 (2005).
- [58] C. CHITOUR, *Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, Alger : Office des publications universitaires, (2004).
- [59] O. Abdelwahab, *Egypt. J. aquatic research*, p 125-143, 33 (2007).
- [60] F. Boudrahem, Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale,. Thèse doctorat, Université de Bejaia, (2012).
- [61] R. Julien, Étude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2007).
- [62] D. Das et Al, Removal of CR (VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon, *J. Colloid and interface science*. P 235-240, 232(2000).
- [63] A. Aziza. B. Mouna, Université de Jijel, Mémoire de fin d'études, Filière science et genie de l'environnement (2019).
- [64] M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem*, 57 (1906) 385-470
- [65] D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, p 14–21 ,98 (2007).
- [66] A. Özcan, S. Özcan, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, p 252–259,125 (2005).
- [67] 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* ,p 90–97, 277 (2006).
- [68] M. Horsfall Jnr and I. S. Ayebaemi, Equilibrium Sorption Study of Al^{3+} , Co^{2+} Agin Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin, *Waste Biomass, Acta Chim. Slov*, p 174–181 ,52 (2005).
- [69] IJBC-Article-Anatole Kifuani, 1319.

[70] A. M. Aljeboree et al, Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut husk based activated carbon, *Desalination and Water Treatment*, p 1-12 ,(2014).

[71] H. Qihong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghseresht, M. Wilson, G Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Coll. Interf. Sci*, p 191-199,308 (2007)