



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
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

رقم :..... / ج.م. / ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

ETUDE DE L'ADSORPTION DE CARMIN INDIGO PAR
LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES DE
TYPE Zn -AL-HDL

Présenté par :

BOUKHERCHA Meriam

BENZIDANE Nassima

Soutenu le 25/ 06 / 2024 devant le jury composé de :

Présidente :	BESSAHA Fatiha	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	HEZIL ZIANE Samira	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BOUCIF Fatima	MCA	Université de Mostaganem

Année universitaire: 2023-2024

Remerciements

Avant tous nous tenons à remercier le bon DIEU ﷻ notre créateur, pour nos avoir donné la force et le courage d'accomplir ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à notre encadrante Madame **BOUCIF FATIMA** Maître de conférences à l'université de Mostaganem pour ses compréhensions, ses patiences, ses remarques qui ont été précieuses et ses soutiens et ses conseils qui nous a apporté tout au long de ce travail dans des moments difficiles.

Nous sommes particulièrement honorées par la présence de madame **BESSAHA Fatiha** maître conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury de mémoire.

Mes chaleureux remerciements vont à Mme **HEZIL ZIANE Samira** maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce mémoire.

Nos plus sincères remerciements vont également à tous les enseignants du département génie des procédés qui nous aidés, conseillés et guidés a fin de finaliser se présent mémoire de fin d'étude dans des bonnes conditions.

Sans oublier de remercier l'ensemble des personnels du laboratoire SEA2M pour les moyens qu'ils ont mis a notre disposition et leurs encouragements.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce mémoire

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus difficiles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci infiniment mes parents.

A mes frère Aimen et Larbi et Ahmed et Mohammed .

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ce que j'aime.

A celui qui a partagé ce travail avec moi mon amie et Binôme Mariam

Merci à tous

 *Nassima*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus difficiles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci infiniment mes parents.

A mes frère Abedka et Arbi, Habib, Sid Ahmed, Seliman .

A mes sœurs Karima et Malika.

A mes proche A. Abdel Malek

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ce que j'aime.

A celui qui a partagé ce travail avec moi mon amie et Binôme Nassima.

Merci à tous



Marïam

Résumé

Dans le développement de nouveaux procédés de dépollution, la recherche se concentre sur l'élaboration de nouveaux matériaux de propriétés performantes et sélectives d'adsorption des polluants. L'hydroxyde double lamellaire (HDL) est une famille de matériaux à fort potentiel d'application dans la dépollution environnementale.

Le ZnAl-HDL est préparé par une méthode de co-précipitation et calciné à 500°C pendant 3 heures. L'étude d'adsorption de Carmin Indigo par nos HDLs est favorisée pour un pH=8 et le temps d'équilibre a été estimé à 2h 30min et 4h pour les HDL brut et calciné respectivement, avec une concentration initiale de 200 mg/L de Carmin Indigo. Les résultats de l'adsorption montrent que la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo second ordre et que l'isotherme est conforme au modèle de Langmuir. La quantité maximale d'adsorption sur HDL calciné est 2,5 fois supérieure à celle trouvée pour HDL brut. L'étude thermodynamique suggère que l'adsorption du Carmin Indigo est spontanée et endothermique.

Mots-clés : hydroxyde double lamellaire, carmin indigo, adsorption, polluant, équilibre, thermodynamique .

SUMMARY

In the development of new pollution remediation processes, research is focused on creating new materials with highly effective and selective pollutant adsorption properties. Hydroxy double layered (HDL) materials represent a promising family for environmental remediation applications.

ZnAl-HDL is prepared using a co-precipitation method and calcined at 500°C for 3 hours. The adsorption study of Carmine Indigo by our HDLs shows that adsorption is favored at pH 8, with equilibrium times estimated at 2 hours and 30 minutes for raw HDL and 4 hours for calcined HDL, starting from an initial concentration of 200 mg/L of Carmine Indigo. Results indicate that the adsorption kinetics follow a pseudo-second-order model and the isotherm conforms to the Langmuir model. The maximum adsorption capacity of calcined HDL is 2.5 times higher than that of raw HDL. Thermodynamic analysis suggests that the adsorption of Carmine Indigo is spontaneous and endothermic.

Key words : double-layer hydroxide, carmine indigo, adsorption, pollutant, equilibrium, thermodynamics

المخلص

البحث في تطوير عمليات تنقية جديدة يركز على تطوير مواد جديدة ذات خصائص امتزازية متفوقة وانتقائية للملوثات. الهيدروكسيد اللاملائي المزدوج (HDL) هو عائلة من المواد ذات الإمكانيات العالية للاستخدام في تنقية البيئة يتم تحضير ZnAl-HDL بواسطة طريقة الترسيب المشترك وتكلس عند 500 درجة مئوية لمدة 3 ساعات. دراسة امتزاز الكارمين النيلي ب استخدام HDLs + مواتية عند pH=8 وتم تقدير وقت التوازن بحوالي 2 ساعة و30 دقيقة و4 ساعات ل HDL الخام والمكلس على التوالي، مع تركيز أولي للكارمين النيلي يبلغ 200 ملغ/لتر. أظهرت نتائج الامتزاز أن سينية الامتزاز تتبع نموذج الأمر الثاني الزائف وأن الايزوثيرم يتوافق مع نموذج لانغموير. كمية الامتزاز القصوى على HDL المكلس تزيد بنسبة 2.5 مرة عن تلك التي تم العثور عليها في HDL الخام. الدراسة الحرارية تشير إلى أن امتزاز الكارمين النيلي هو عملية فعالة ومتغيرة الحرارة

الكلمات الدالة: الهيدروكسيد المزدوج الطبقي، الكارمينالأنديجو، الامتزاز، الملوثات،

التوازن، الديناميكا الحرارية

Liste des figures

Figure I.1 Hydrotalcite	03
Figure I.2 Schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaire	04
Figure I.3 Structure chimique des colorants acides	06
Figure I.4 Structure chimiques des colorants basiques ou cationiques	07
Figure I.5 Structure chimiques des colorants azoïques	08
Figure I.6 Structure chimiques des colorants triphénylméthanés	08
Figure I.7 Structure chimiques des colorants indigoïdes	08
Figure I.8 Structure chimiques de colorantes xanthines	09
Figure I.9 Structure chimiques des colorants anthraquinoniques	09
Figure I.10 Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés	09
Figure I.11 Phénomène d'adsorption	11
Figure II.1 Structure chimique de la molécule du colorant Carmin Indigo (CI)	15
Figure II.2 Spectrophotomètre UV-Visible	16
Figure II.3 : Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde	19
Figure II.4 : Courbe d'étalonnage du Carmin Indigo	19
Figure II.5 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour les HDLs Brut et calciné	20
Figure II.6 Cinétiques d'adsorption du carmin indigo pour HDLs Brut et Calciné	21
Figure II.7 Cinétique de pseudo -premier ordre pour l'adsorption de Carmin Indigo pour HDLs Brut et Calciné	22
Figure II.8 Cinétique de pseudo -second ordre pour l'adsorption du Carmin Indigo par HDLs Brut et Calciné	23
Figure II.9 Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du Carmin Indigo par HDL Brut et Calciné, Conditions expérimentales : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=200\text{ mg/L}$, volume de solution =20mL, masse d'adsorbant=20mg	25
Figure II.10 Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du Carmin Indigo par HDLs Brut et Calciné, Conditions expérimentales : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=200\text{mg/L}$, volume de solution =20mL, masse d'adsorbant =20mg	26
Figure II.11 Isotherme d'adsorption du Carmin Indigo par les différents HDLs synthétisés	27
Figure II.12 Isothermes d'adsorption du Carmin Indigo par les HDLs (a) HDL Brut et (b) HDL Calciné	28
Figure II.13 Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale	32

Liste des tableaux

Tableau I.1 Principaux groupements chromophores et auxochromes	06
Tableau II.1 Propriétés physiques et Chimiques du colorant Carmin Indigo	15
Tableau II.2 Conditions opératoires considérées.....	18
Tableau II.3 Paramètre du modèle de pseudo -premier ordre de l'adsorption du Carmin Indigo pour Les HDLs (Brut et Calciné)	22
Tableau II.4 Paramètres du modèle de pseudo -second ordre de l'adsorption du Carmin Indigo par HDLs (Brut et Calciné)	24
Tableau II.5 Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.....	25
Tableau II.6 Paramètres de linéarisation du modèle d'Elovich.....	27
Tableau II.7 Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.....	30
Tableau II.8 Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.....	31
Tableau II.9 Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin.....	33
Tableau II.10 Valeurs des Paramètres Dubunin -Radushkevich (D-R)	35
Tableau II.11 Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption du Carmin Indigo sur les HDLs (Brut et Calciné)	36

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
I.1 HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES	3
I.1.1 Introduction.....	3
I.1.2 Structure.....	3
I.1.3 Méthode de synthèse.....	4
I.1.3.1 Co-précipitation directe.....	4
I.1.3.2 Echange anionique	4
I.1.4 Applications des hydroxydes doubles lamellaires	5
I.2 COLORANTS	5
I.2.1 Introduction.....	5
I.2.2 Classification des colorants	6
I.2.2.1 Colorants acides ou anioniques :	6
I.2.2.2 Colorants basiques ou cationiques	6
I.2.2.3 Colorants à complexe métallique	7
I.2.2.4 Colorants réactifs	7
I.2.2.5 Colorants azoïques	7
I.2.2.6 Colorants triphénylméthanes.....	8
I.2.2.7 Colorants indigoïdes.....	8
I.2.2.8 Colorants xanthènes	8
I.2.2.9 Colorants anthraquinoniques.....	9
I.2.2.10 Colorants nitrés et nitrosés	9
I.2.3 Toxicité des colorants	9
I.2.4 Utilisation et application des colorants	10
I.3 ADSORPTION.....	11
I.3.1 Définition	11
I.3.2 Type d'adsorption	11
I.3.2.1 Adsorption physique ou physisorption.....	11
I.3.2.2 Adsorption chimique ou Chimisorption.....	12
I.3.3 Applications de l'adsorption.....	12
II.1 Adsorption d'un polluant par Hydroxyde double lamellaire	14
II.1.1. Introduction.....	14

II.2 Synthèse de ZnAl-HDL.....	14
II.2.1 Produits utilisés.....	14
II.2.2 Protocoles de synthèse de ZnAl-CO ₃	14
II.3 Le colorant Carmin Indigo (CI).....	15
II.4 Méthode de dosage par spectroscopie UV-VISIBLE.....	15
II.5 Adsorption de Carmin indigo par ZnAl-HDL.....	16
II.5.1 Conditions opératoires.....	16
II.5.2 Choix de la longueur d'onde.....	19
II.5.3 Courbe d'étalonnage.....	19
II.5.4 Effet de pH.....	20
II.5.5 Etude cinétique d'adsorption.....	20
II.5.6 Affinité d'adsorption.....	27
II.5.7 Isotherme d'adsorption.....	28
II.5.8 Modélisation des isothermes.....	29
II.5.8.1 Modèle de Freundlich.....	29
II.5.8.2 Modèle de Langmuir.....	30
II.5.8.3 Modèle de Temkin.....	33
II.5.8.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	34
II.5.9 Etude thermodynamique.....	35
CONCLUSION GENERALE.....	38
Bibliographie.....	39

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est considérée comme un élément central de tous les processus de l'industrie. En effet, les activités industrielles génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre [1].

Les colorants contenus dans les rejets d'effluents présentent un danger sérieux pour l'environnement. La coloration des eaux par ces colorants peut interférer avec la pénétration de la lumière affectant ainsi les écosystèmes aquatiques. L'élimination de la couleur des eaux usées est un sujet important de préoccupation pour les environmentalistes et les chercheurs.

Il existe de nombreux procédés disponibles pour l'élimination des colorants par les technologies de traitement conventionnelles, notamment l'oxydation biologique et chimique, la coagulation et l'adsorption. L'adsorption est largement reconnue comme la méthode la plus prometteuse et efficace en raison de son faible investissement en capital, sa simplicité de conception, sa facilité d'utilisation et sa capacité à éliminer les polluants [2].

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 [3].

L'objectif essentiel de notre travail est d'étudier l'adsorption du colorant Carmin indigo contenue dans les solutions aqueuses par l'hydrotalcite.

Notre travail est subdivisé en deux chapitres :

- **Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré à une partie théorique sur les hydroxydes doubles lamellaires, les colorants et le phénomène d'adsorption.
- **Le deuxième chapitre** consiste à préparer le matériau et de l'appliquer à l'élimination du colorant Carmin indigo par la méthode d'adsorption.

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

BIBLIOGRAPHIE

[1] S. HAMMAMI. « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Doctorat, Université Paris, 2008.

[2] H.S. BENAMMAR. Effets synergiques et pouvoir adsorbant du charbon actif l'élimination de deux colorants azoïques. Thèse doctorat, Université Mohamed Khi der, 2023

[3] H. BELDJILALI. Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice d'hydroxydes doubles lamellaires sur l'adsorption : application sur un colorant textile. Mémoire de magister : chimie industrielle. Oran : Mohamed Boudiaf, 2010

I.1 HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES

I.1.1 Introduction

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires notés HDL sont des matériaux synthétiques appelés aussi argiles anioniques, appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Découverts en Suède en 1842 [1]. C'est un hydroxy carbonate de magnésium et d'aluminium qu'on trouve dans la nature sous forme de plaquettes feuilletées ou tordues ou sous forme de masses fibreuses et qui se présente après broyage sous la forme d'une poudre blanche semblable au talc [2]. Les hydroxydes doubles en couches suscitent l'intérêt depuis les années 1960. En développement continu dans le domaine scientifique et industriel car ils ont plusieurs Propriétés physiques et chimiques, telles que l'échange d'anions, les propriétés alcalines, les propriétés d'adsorption, l'absorptivité... etc. [3].



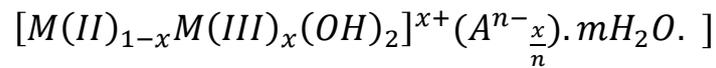
Figure I.1 Hydrotalcite

I.1.2 Structure

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), également connus sous le nom d'argiles anioniques, sont des matériaux moins fréquents dans la nature mais qui se distinguent par leur simplicité relative et leur coût modéré de synthèse. Leur intérêt s'accroît ces dernières années en raison de leurs nombreuses applications diverses [4]. Il s'agit de minéraux qui se trouvent en quantités limitées dans la nature, mais qui peuvent être aisément synthétisés en laboratoire.

Ces minéraux se composent de feuillets octaédriques, et leur charge peut être ajustée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents et d'inter feuillets d'anions hydratés [5].

D'après l'ensemble de ces considérations, les HDL ayant une structure type hydrotalcite peuvent être alors définis par la formule suivante : [6]



- M(II) un métal divalent tel Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}
- M(III) un métal trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ...
- An- étant l'anion de compensation (CO_3^{3-} , Cl^{-} , NO_3 ,....)

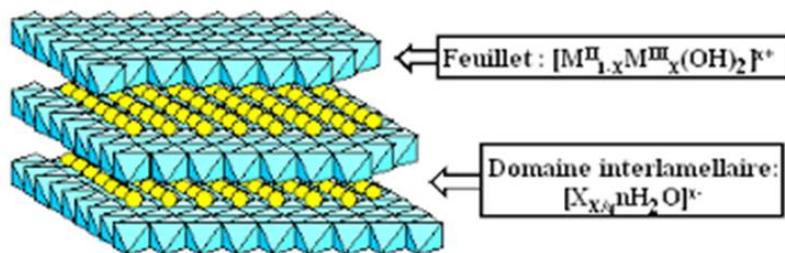


Figure I.2 Schématisation de la structure des hydroxydes doubles lamellaire

I.1.3 Méthode de synthèse

Elles sont principalement au nombre de trois [7]. Les matériaux HDL sont généralement préparés selon deux méthodes qui sont la Co précipitation et les réactions d'échange d'anion.

I.1.3.1 Co-précipitation directe

La co-précipitation est une technique courante pour la synthèse des HDL, qui contiennent une variété de cations et d'anions dans leurs feuillettes et couches intermédiaires. Il s'agit d'une précipitation contrôlée d'une solution contenant des proportions appropriées de sels métalliques divalents et trivalents avec une solution alcaline. Le sel métallique est ajouté à débit constant dans le milieu réactionnel, initialement constitué d'eau distillée, et le pH est maintenu constant par ajout d'une solution alcaline de soude ou de carbonate de sodium [8].

I.1.3.2 Echange anionique

Dans cette méthode, l'une des principales caractéristiques du HDL est utilisée. Les réactions d'échange d'anions sont des réactions topologiques, plus précisément, la structure ionique-covalente du feuillet est préservée et les liaisons anion/feuillet les plus faibles sont modifiées. L'échange s'effectue en plaçant un précurseur, contenant généralement des ions chlorure ou nitrate, dans une solution contenant l'anion à insérer et en agitant. Il est à noter que les phases contenant des anions nitrate intercalés sont plus susceptibles à l'échange que les

phases contenant des anions carbonatés ou chlorure intercalés, puisque l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est inférieure à l'affinité des ions Cl^- et CO_3^{2-} [9].

I.1.4 Applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les argiles anioniques, en raison de leur capacité élevée d'échange anionique et de la forte charge de surface de leurs feuillets. Elles sont utilisées pour piéger diverses espèces polluantes inorganiques telles que des phosphates et des anions oxométallates. Les phases HDL se révèlent également efficaces pour immobiliser des polluants organiques présents dans les milieux aquatiques, tels que des phénols, des pesticides (MCP, Di camba), des colorants et des substances humiques [10].

Les argiles anioniques synthétiques, une fois décomposées, peuvent trouver diverses applications industrielles dans des domaines encore inexplorés et pourraient trouver d'autres applications dans le futur. Divers hydroxydes doubles feuilletés ont été synthétisés et étudiés dans le but de préparer des composés ayant des applications en catalyse (comme catalyseur ou comme support de catalyseur), adsorption, échange d'anions, industrie pharmaceutique, céramique, matières premières polymères, revêtements et additifs, production de câbles. Stabilisateurs thermiques..Etc. [11].

Le domaine de l'électrochimie s'intéresse aussi à l'utilisation des phases HDLs en tant qu'électrolytes et conducteurs protoniques grâce à leur bonne conduction protonique [12].

I.2 COLORANTS

I.2.1 Introduction

Un colorant est une substance hautement colorée qui réagit avec son environnement lorsqu'elle y est ajoutée, le teintant en se dissolvant et en se dispersant. En général, un colorant à une forte capacité à se fixer par teinture ou impression sur divers matériaux [13].

Il existe généralement des colorants naturels et d'autres colorants de synthèse... Ces colorants sont utilisés dans différents secteurs industriels, tels que : l'industrie agroalimentaire, l'industrie textile, l'industrie de la peinture, etc... Il y a plus de 100 000 colorants et pigments différents produits chaque année, totalisant 700 000 tonnes dans le monde, 8 à 12 % du colorant non utilisé est rejeté directement dans les ruisseaux et les rivières [14].

Tableau I.1 Principaux groupements chromophores et auxochromes : [15]

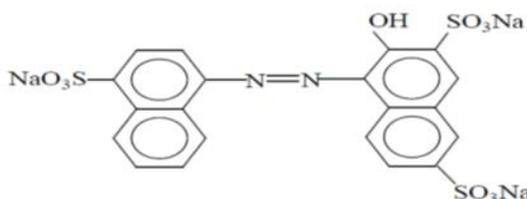
Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N = N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Methylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Demethylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2.2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

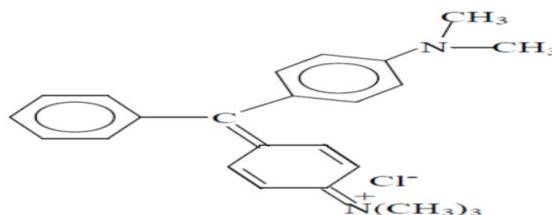
I.2.2.1 Colorants acides ou anioniques :

Les colorants acides, également appelés colorants anioniques, sont caractérisés par leur solubilité dans l'eau, facilitée par leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Leur appellation découle de leur capacité à teindre les fibres d'origine animale telles que la laine et la soie, ainsi que certaines fibres acryliques modifiées comme le nylon et le polyamide, dans un milieu légèrement acide [16].

**Figure I.3** Structure chimique des colorants acides

I.2.2.2 Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des composés constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur procure une excellente solubilité dans l'eau. Ils englobent diverses classes chimiques, notamment les azoïques et les dérivés du di- et du triphénylméthane. Bien qu'ils soient désignés sous le nom de colorants cationiques, ils présentent en réalité une variété de structures chimiques distinctes [17].

**Figure I.4** Structure chimiques des colorants basiques ou cationiques

I.2.2.3 Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique, faisant partie des classes azoïques et anthraquinoniques, sont des composés organiques dotés de groupes fonctionnels suffisamment proches pour former des complexes par chélation avec divers sels métalliques tels que le chrome, le cobalt, le calcium, l'étain ou l'aluminium. Ces sels sont communément appelés mordants. Un mordant, qu'il s'agisse d'un sel métallique ou d'un acide, est appliqué sur la fibre avant la teinture. Au cours du processus de teinture, un complexe insoluble se forme à l'intérieur des pores de la fibre, ce qui favorise la rétention du colorant sur celle-ci [18].

I.2.2.4 Colorants réactifs

Les colorants réactifs, parmi les plus récents dans leur classe, tirent leur nom de leur méthode d'attachement à la fibre. Leur structure moléculaire comprend à la fois un groupe chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone, permettant la création d'une liaison covalente avec les fibres. Leur utilisation est de plus en plus courante dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [19].

I.2.2.5 Colorants azoïques

Les colorants azoïques se caractérisent par la présence, dans leur molécule, d'un groupe azo (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est la plus largement utilisée dans diverses applications, représentant plus de 50 % de la production mondiale de colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, ainsi que de colorants azoïques dispersés et de mordants non-ioniques insolubles dans l'eau. Environ 10 à 15 % de ces colorants sont estimés être perdus au cours des procédures de teinture et sont rejetés sans traitement préalable dans les effluents [20]. Ces composés organiques sont considérés comme cancérigènes et sont difficiles à éliminer avec les méthodes de traitement conventionnelles, présentant une forte résistance à la biodégradation [21].

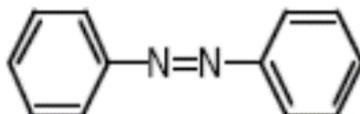


Figure I.5 Structure chimiques des colorants azoïques

I.2.2.6 Colorants triphénylméthanés

Les colorants dérivés du triphénylméthane proviennent de cet hydrocarbure comportant trois cycles phényle liés à un carbone central. Cette structure de base est présente dans de nombreux composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques représentent la classe la plus ancienne de colorants synthétiques. Ils sont largement utilisés dans les industries papetières et textiles pour la teinture du nylon, de la laine, de la soie et du coton. Leur application ne se limite pas à ces secteurs industriels, car on les retrouve également dans le domaine médical en tant que marqueurs biologiques [22].

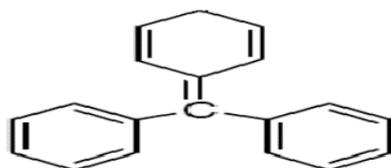


Figure I.6 Structure chimiques des colorants triphénylméthanés

I.2.2.7 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes, dérivés de l'indigo, tirent leur nom de cette substance. Les versions sélénées, soufrées et oxygénées de ce bleu indigo produisent des variations de couleur allant de l'orange au turquoise, grâce à d'importants effets hypochromes. Ces colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile, en tant qu'additifs dans les produits pharmaceutiques et la confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux [17,23].

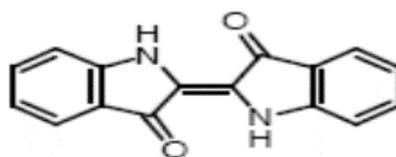


Figure I.7 Structure chimiques des colorants indigoïdes

I.2.2.8 Colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés dérivés de la fluorescéine halogénée, caractérisés par une fluorescence intense. Bien qu'ils soient largement utilisés comme marqueurs dans les enquêtes sur les accidents maritimes ou comme traceurs pour suivre les écoulements des rivières souterraines, leur utilisation en tant que colorants est également répandue dans les secteurs alimentaires, cosmétique, textile et d'impression [24].

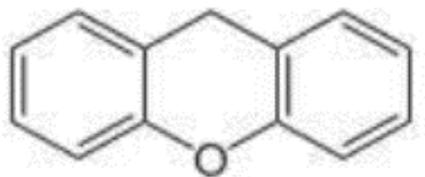


Figure I.8 Structure chimiques de colorantes xanthines

I.2.2.9 Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques, après les colorants azoïques, sont parmi les plus significatifs sur le plan commercial. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, révèle un noyau chromophore auquel peuvent se lier des groupes hydroxyles ou amino. Ces colorants sont couramment utilisés pour teindre les fibres de polyester, d'acétate et de tri acétate de cellulose [25].

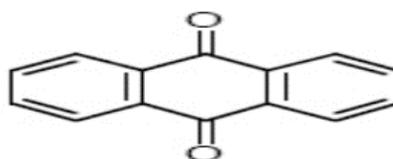


Figure I.9 Structure chimiques des colorants anthraquinoniques

I.2.2.10 Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés constituent une classe restreinte et relativement ancienne de colorants. Malgré cela, ils sont encore employés de nos jours en raison de leur coût modéré, attribuable à leur structure moléculaire simple caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur tel qu'un hydroxyle ou un groupe amino [26].

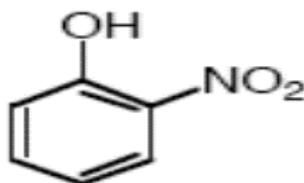


Figure I.10 Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés

I.2.3 Toxicité des colorants

Les colorants présentent une toxicité notable, principalement attribuée à la présence de groupes phthalogènes, de cyanures, de sels de baryum et de plomb dans leur composition moléculaire. Leur rejet dans les effluents constitue une menace environnementale sérieuse, exigeant des recherches approfondies visant à éliminer ces substances de l'environnement [26].

I.2.4 Utilisation et application des colorants

Les principaux domaines d'application des colorants sont les suivants :

- ✓ Dans l'industrie textile, notamment pour la fabrication de vêtements, de décorations, d'articles de bâtiment, de transports, et même dans le textile médical.
- ✓ Dans l'industrie des matières plastiques, où ils sont employés en tant que pigments.
- ✓ Dans l'industrie du bâtiment, particulièrement pour la coloration des peintures (pigments).
- ✓ Dans l'industrie pharmaceutique, pour la coloration de certains produits.
- ✓ Dans l'industrie des cosmétiques.
- ✓ Dans l'industrie agroalimentaire, pour la coloration des aliments.
- ✓ Dans le domaine de l'imprimerie, notamment pour l'encre et le papier [26].

I.3 ADSORPTION

I.3.1 Définition

L'adsorption se réfère à une méthode couramment employée dans le processus de séparation des phases, particulièrement efficace pour éliminer divers composés indésirables présents dans notre environnement. Principalement utilisée dans le traitement de l'eau et de l'air.

L'adsorption représente un phénomène physico-chimique de surface spontané où des molécules de fluide se fixent de manière plus ou moins réversible sur les surfaces des solides. Cela se traduit par l'accumulation de molécules de fluide à l'interface, résultant en un transfert de matière de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du solide. En conséquence, le solide acquiert des propriétés superficielles susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu [27].

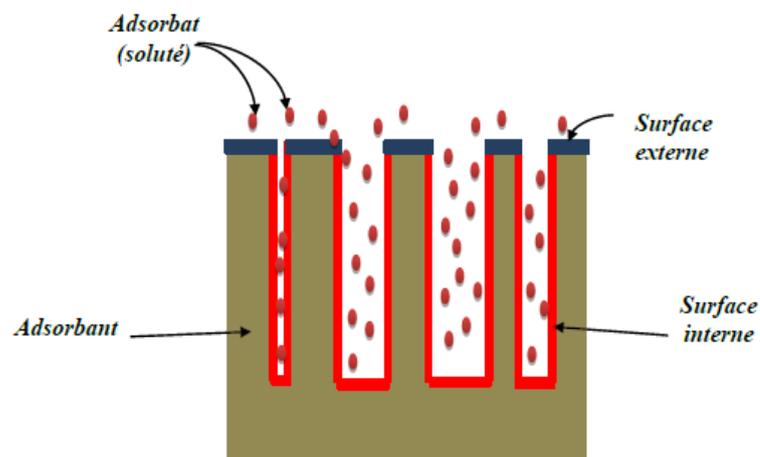


Figure I.11 Phénomène d'adsorption

I.3.2 Type d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

I.3.2.1 Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible résultant de l'attraction entre des substances Molécules adsorbées et molécules de soluté qui composent la surface solide Dans les fluides, ces forces d'attraction ont des propriétés physiques, notamment les forces dites de Van der Waals ne détruisent pas la personnalité des molécules et lorsqu'ils opèrent, correspondent à L'énergie est faible, de l'ordre de quelques KJ par mole [28].

Les caractéristiques de ce type d'adsorption sont :

- ❖ La vitesse à laquelle s'établit l'équilibre entre la phase adsorbée (liquide) et la phase Solide, en fonction de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.
- ❖ La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température.
- ❖ Réversible [29].

I.3.2.2 Adsorption chimique ou Chimisorption

Il s'agit d'un type chimique d'adsorption qui résulte de forces de liaison (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec la nature chimique du partage ou du transfert d'électrons ; par conséquent, la rupture et la formation de liaisons chimiques se produisent à la surface entre le réactif et l'actif. Site du produit adsorbant.

Les caractéristiques de l'adsorption chimique sont :

Un équilibre plus long est atteint entre la phase adsorbée et le milieu fluide

- ❖ La quantité de matériau adsorbant augmente avec la température
- ❖ La chaleur dégagée lors de l'adsorption est comparable à la chaleur de réaction (40 à 100 kJ/mol), soit environ 10 fois celle de l'adsorption physique
- ❖ Irréversibilité
- ❖ Spécificité remarquable, c'est-à-dire que certains adsorbats se fixent sur des adsorbants spécifiques [30].

I.3.3 Applications de l'adsorption

Les multiples applications techniques de l'adsorption découlent de trois caractéristiques qui la distinguent des autres procédés de séparation.

- Ces caractéristiques comprennent la capacité à retenir des particules très petites, telles que les colloïdes.

- la rétention de composants à très faible concentration, tels que les impuretés, les molécules et ions métalliques conférant au produit des couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité.

- la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les diverses applications, on peut citer :

-Le séchage, la purification et la désodorisation des gaz.

- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse, une méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances diverses sur un adsorbant spécifique [31].

II.1 Adsorption d'un polluant par Hydroxyde double lamellaire

II.1.1. 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. Les hydroxydes doubles lamellaires utilisés sont, dans notre cas, HDL brut [ZnAl-CO₃] ainsi que le produit calciné à 500°C HDL calciné [ZnAl-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 ZnAl-HDL

II.2.1 Produits utilisés

Zn(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 ZnAl-CO₃

La phase [ZnAl-CO₃] est obtenue par la méthode de Co-précipitation en maintenant le pH constant égale à 10. La solution des sels métalliques sont préparées á partir d'un mélange de proportions adéquates de Zn(NO₃)₂. 6H₂O, Al(NO₃)₃. 9H₂O avec un rapport molaire $Zn^{2+}/Al^{3+} = 2$ dans 200 ml d'eau distillée, la solution obtenue et 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 Le colorant Carmin Indigo (CI)

Le colorant choisi dans cette étude est un colorant anionique, le Carmin Indigo (CI). Ce colorant est une matière organique, de couleur bleue, solide à l'état de poudre fine, soluble dans l'eau. Sa structure chimique est représentée ci-dessous :

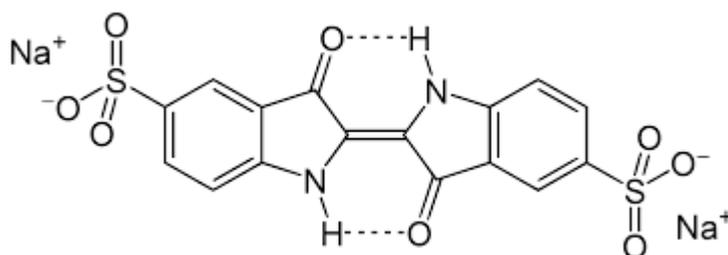


Figure II.1 Structure chimique de la molécule du colorant Carmin Indigo (CI)

Tableau II.1 Propriétés physiques et Chimiques du colorant Carmin Indigo

Colorant	Carmin Indigo
Formule brute	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂
Masse molaire (g/mol)	466,353
Odeur	inodore
Absorbance (λ_{\max}) nm	608
couleur	Bleu
Solubilité dans l'eau	Soluble 10 g.l ⁻¹ à 25 °C
Solubilité dans l'éthanol	Très soluble dans l'éthanol

II.4 Méthode de dosage par spectroscopie UV-VISIBLE

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 :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (\text{II.1})$$

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 ZnAl-HDL

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 11 et à la concentration désirée sous une agitation constante. L'équilibre est atteint au bout de 150 et 240 minutes pour HDL brut et calciné respectivement. 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 ($\lambda_{\text{max}} = 608 \text{ nm}$).

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

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

$$Q_e = (C_i - C_e).V/M \quad (II.2)$$

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

$$Q_e = (C_i - C_t).V/M \quad (II.3)$$

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 IV.2 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

Tableau II.2 Conditions opératoires considérées

pH						
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution		Température (°C)
120		200	1	3 5 7 9 10 11		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 90 120 150 180 240		200	1	HDL brut	HDL calciné	25
				11,03	5,27	
Isotherme						
Temps de contact (min)		Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution		Température (°C)
HDL brut	HDL calciné	50	1	HDL brut	HDL calciné	25
150	240	100		11,03	5,27	
		150				40
		200				
		250				
		300				55
		400				
		500				

Le pH est ajusté à 11,03 et 5,27 pour HDL brut et calciné respectivement

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.

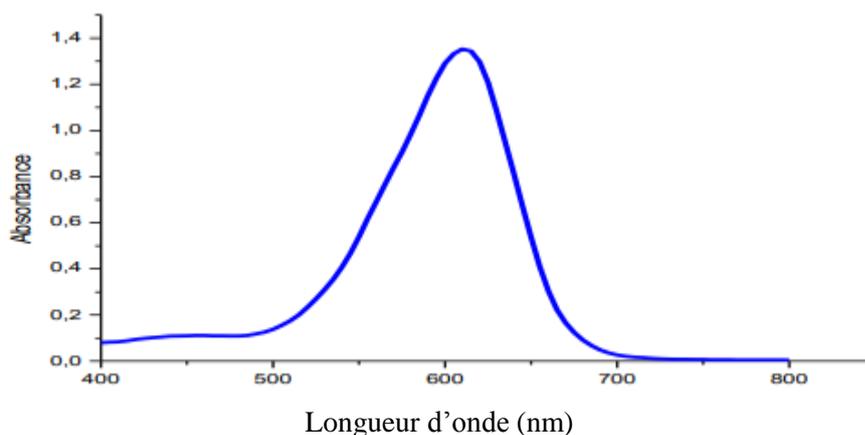


Figure II.3 : Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

II.5.3 Courbe d'étalonnage

Carmin Indigo a été dosé à 608 nm. Les solutions étalons considérées sont compris entre 6 à 20 mg/L. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure II.4. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 18 mg/L, avec un coefficient de détermination, R^2 égal à 0,997.

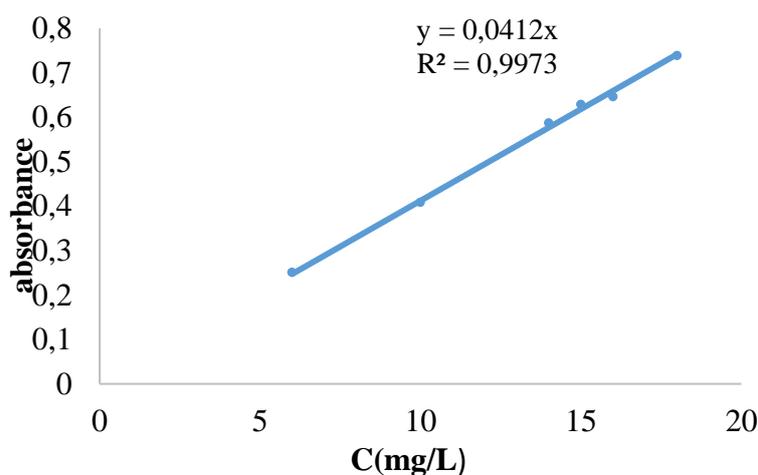


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage du Carmin Indigo

II.5.4 Effet de pH

La capacité de fixation de Carmin Indigo par les HDLs a été étudiée sur une gamme de pH allant de 3 à 11.

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

La figure II.5 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre pour chaque matériau, en fonction du pH de la solution.

Les résultats montrent que le pH de la solution influence d'une façon significative la rétention du colorant. La quantité adsorbée maximale est de 99,76 mg/g et 63,37 mg/g qui a été obtenue à pH=5,27 pour HDL calciné et pH=11,03 pour HDL brut respectivement. Avec une concentration de colorant de 200 mg/L.

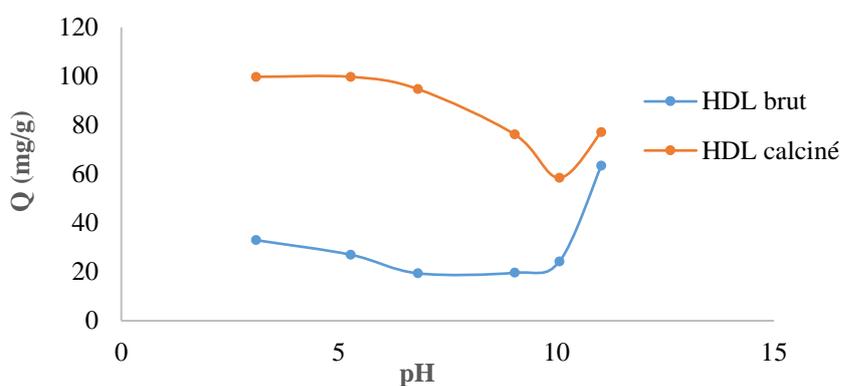


Figure II.5 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour les HDLs Brut et calciné

II.5.5 Etude cinétique d'adsorption

Dans une série des béchers nous avons introduit 20 ml de solution du Carmin Indigo et nous avons ajouté 0,02 g d'adsorbant, l'ensemble est agité à des temps de 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 60 ; 90 ; 120 ; 150 ; 180 ; 240 et 300 minutes puis centrifuger durant 20min et analyser par spectrophotométrie.

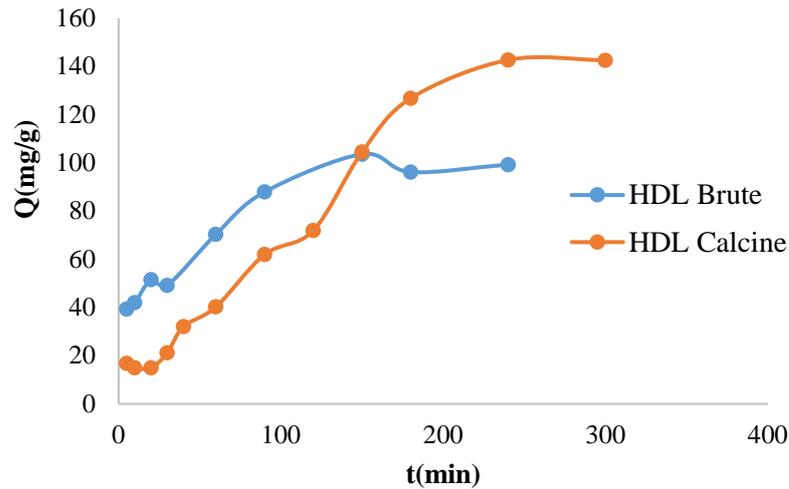


Figure II.6 Cinétiques d'adsorption du carmin indigo pour HDLs Brut et Calciné

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 lente au cours des 150 premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 2 h30 et 4 heures de contact pour HDLs Brut et Calciné respectivement, car au-delà la variation n'est plus significative.

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 (modèle lagergren)

Lagergren (1898) a formulé un modèle cinétique du pseudo-premier ordre, représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 \cdot (Q_e - Q_t) \quad (II.4)$$

Où :

K_1 : est la constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-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 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

L'intégration de cette équation conduit à l'expression suivante :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{II.5})$$

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 II.7, les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.3.

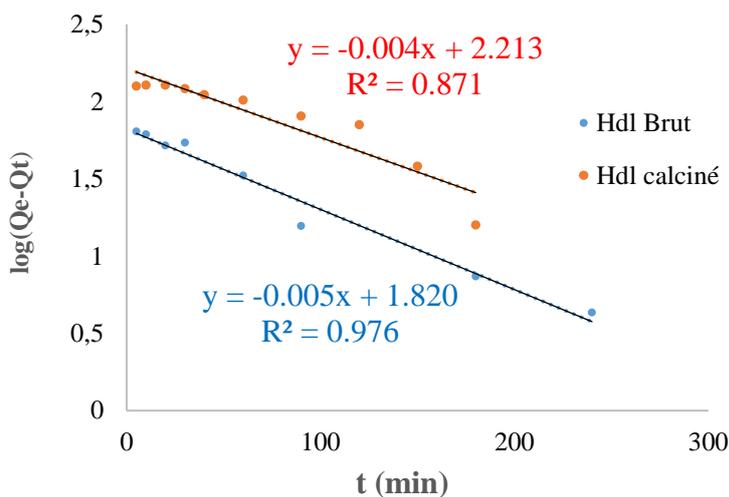


Figure II.7 Cinétique de pseudo -premier ordre pour l'adsorption de Carmin Indigo pour HDLs Brut et Calciné

Tableau II.3 Paramètre du modèle de pseudo -premier ordre de l'adsorption du Carmin Indigo pour Les HDLs (Brut et Calciné)

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	$Q_{e \text{ exp}} \text{ (mg/g)}$	$Q_{e \text{ cal}} \text{ (mg/g)}$	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
HDL Brut	103,567	66,130	0,011	0,976
HDL Calciné	142,657	163,568	0,010	0,871

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, $Q_{e \text{ exp}}$, et calculées, $Q_{e \text{ cal}}$ (Tableau II.3).

II.5.5.2 Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre suggère la présence d'une chimisorption, impliquant par exemple un échange d'électrons entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est formulé comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \quad (II.6)$$

Où :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration de cette équation conduit à l'expression suivante : [32]

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (II.7)$$

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

$$h = K_2 \cdot Q_e^2 \quad (II.8)$$

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 le Figure II.8. 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.4.

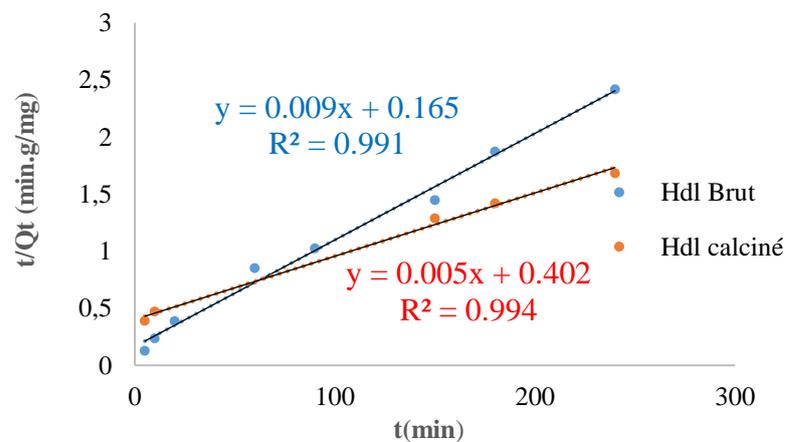


Figure II.8 Cinétique de pseudo -second ordre pour l'adsorption du Carmin Indigo par HDLs Brut et Calciné

Tableau II.4 Paramètres du modèle de pseudo -second ordre de l'adsorption du Carmin Indigo par HDLs (Brut et Calciné)

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{eexp} (mg g ⁻¹)	Q_{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
HDL Brut	103,567	111,111	6,060	0,0004	0,991
HDL Calciné	142,657	200,000	2,487	$6,2189 \cdot 10^{-5}$	0,994

Les résultats montrent que l'adsorption du Carmin Indigo suit le modèle de pseudo-second ordre pour les deux matériaux HDL_S Brut et Calciné. Les coefficients de détermination, $R^2 > 0.994$.

II.5.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

L'équation de Weber et Morris permet de caractériser la vitesse de diffusion au sein des pores à l'aide de l'expression suivante :

$$Qt = K_{id} t^{0.5} + l \quad (II.9)$$

Où :

K_{id} : Représente la constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g.min^{1/2}).

l : Est l'ordonnée à l'origine (mg·g⁻¹).

Si Q_t est une fonction de \sqrt{t} et donne une droite, la pente de cette droite correspond à K_{id} . Lorsque la diffusion intra particulaire est un élément du processus d'adsorption, l'obtention d'une droite est cruciale. Cette étape est déterminante si la droite passe par l'origine [33].

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la Figure II.9 et dans le Tableau II.5.

La pente du second tronçon 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.

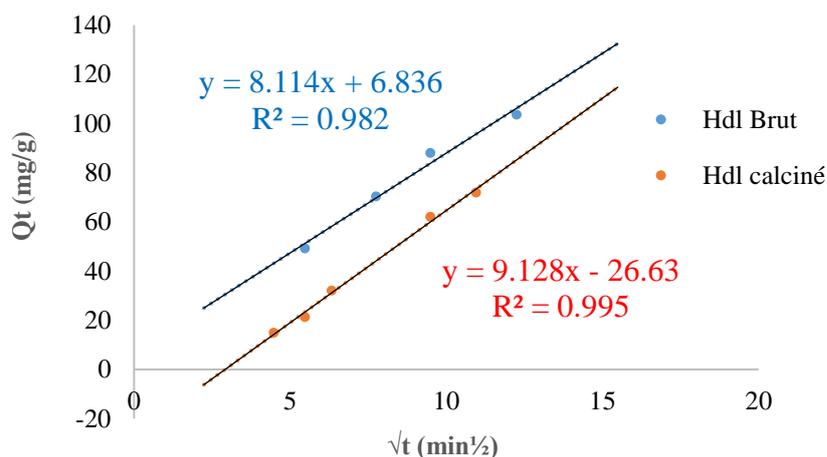


Figure II.9 Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du Carmin Indigo par HDLs Brut et Calciné, Conditions expérimentales : $T=25^{\circ}\text{C}$, $C_0=200\text{ mg/L}$, volume de solution =20mL, masse d'adsorbant=20mg.

Tableau II.5 Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	Q_{exp} (mg/ g)	K_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
HDL Brut	103,567	8,000	6,836	0,982
HDL Calciné	142,657	9,128	0,000	0,995

D'après les coefficients de corrélation R^2 , nous pouvons conclure que le modèle de diffusion intra particulaire décrit convenablement la cinétique d'adsorption du Carmin Indigo par les HDLs brut et calciné.

II.5.5.4 Modèle d'Elovich

Le modèle d'elovich, dédié à la description de l'adsorption chimique sur des adsorbants fortement hétérogènes, n'offre pas de mécanisme d'interaction détaillé entre l'adsorbat et l'adsorbant. Bien que dépourvue d'une explication mécanistique, l'équation d'Elovich s'est avérée être une approche adaptée pour les systèmes très hétérogènes, comme observé dans l'adsorption du chrome sur un mélange de grignons d'olive et de noyaux de dattes.

La formulation du modèle est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = \alpha e^{(-\beta Qt)} \quad (II.10)$$

En simplifiant l'équation d'Elovich sous les conditions initiales : $\alpha\beta \gg t$, $Q_t = 0$ à $t=0$ et $Q_t = Q_t$ à $t=t$, l'équation s'écrit comme suit :[34]

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (II.11)$$

Où :

Q_t : La concentration du soluté adsorbé au temps t (mg. g⁻¹).

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg.g⁻¹ min⁻¹)

β : Constante relié à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (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.

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption sur une surface d'un solide hétérogène [35]. Les résultats de l'application de ce modèle sont représentés dans le tableau II.6.

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

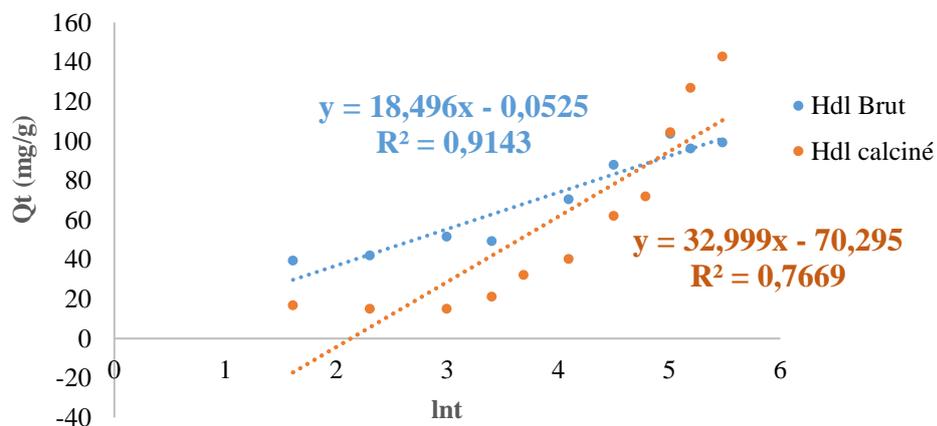


Figure II.10 Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du Carmin Indigo par HDLs Brut et Calciné, Conditions expérimentales : T=25°C, C0=200mg/L, volume de solution =20mL, masse d'adsorbant =20mg.

Tableau II.6 Paramètres de linéarisation du modèle d'Elovich

Adsorbant	Modèle d'Elovich		
	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	B (g mg ⁻¹)	R ²
HDL brut	18,443	0,0540	0,914
HDL calcine	3,735	0,0307	0,766

Nos résultats montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de l'adsorption du carmin indigo par nos HDLs, car le coefficient R² est insignifiant. Ceci prouve également qu'on n'a pas affaire à une chimisorption.

II.5.6 Affinité d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du polluant étudié (Carmin Indigo) ont été réalisées sous air à une température T = 25 °C, Dans une série de béchers contenant 20 ml de solution de concentration qui varient entre 50 mg/L à 500 mg/L, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé 60 min (temps de contact déterminé), puis centrifuger durant 20 min et analyser.

L'affinité d'adsorption est la quantité du Carmin Indigo adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité mesurée à 55 °C, est représentée sur la figure II.11. Nous remarquons que (HDL calciné) présente la plus grande affinité, tandis que (HDL brut) manifeste la plus petite capacité de fixation (Figure II.11). La capacité d'adsorption des matériaux calcinés (HDL Cal) est approximativement 1,5fois plus élevée que celle des matériaux non calcinés (HDL Brut). A titre d'exemple, à 55 °C, les quantités adsorbées sont de 273 mg/g et 400 mg/g pour HDL Brut et HDL Calciné respectivement.

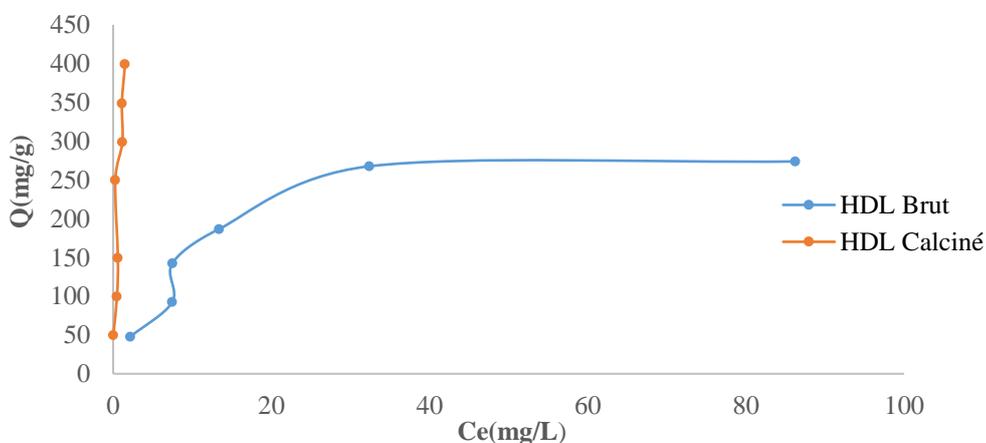


Figure II.11 Isotherme d'adsorption du Carmin Indigo par les différents HDLs synthétisés

II.5.7 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du Carmin Indigo à 25, 40 et 55 °C, par l'HDL calciné, sont représentées sur (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 augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente ; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, HDL Calciné adsorbe 180 mg/g et 400 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. Les isothermes ont une allure de type H pour les HDLs brut et calciné à 25°C et de type H pour les HDLs calciné selon la classification de Giles et al [36].

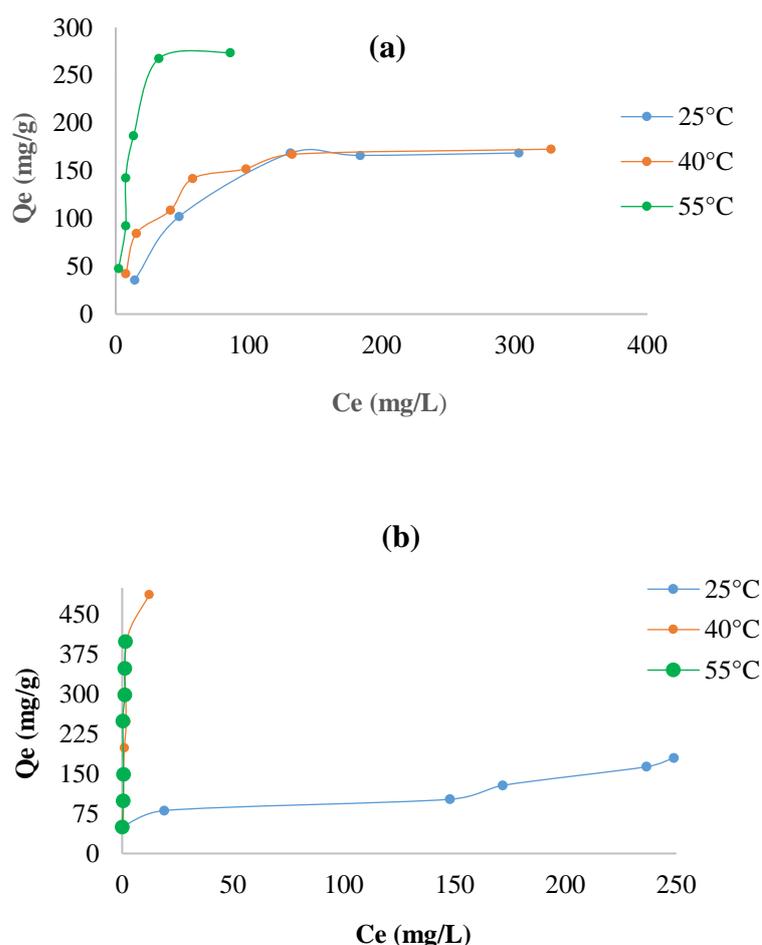


Figure II.12 Isothermes d'adsorption du Carmin Indigo par les HDLs (a) HDL Brut et (b) HDL Calciné

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. L'erreur relative moyenne, E_{rm} (%), qui est une fonction qui minimise la distribution des erreurs fractionnaires à travers tout l'intervalle de quantités adsorbées. Elle est exprimée par la relation suivante :

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

Avec :

Q_{exp} : Quantité adsorbée expérimentale,

Q_{cal} : Quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

II.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 [37].

II.5.8.1 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une expression couramment utilisée pour modéliser l'équilibre d'adsorption de manière pratique. Elle est formulée comme suit :

$$Q = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.12})$$

Où :

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_F et $1/n$: Constantes de Freundlich spécifiques à l'efficacité d'un adsorbant particulier pour un soluté donné.

Pour évaluer la validité de cette équation, une transformation linéaire est effectuée en prenant les logarithmes : [38]

$$\ln Q = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (II.13)$$

En représentant graphiquement $\ln(Q)$ en fonction de $\ln(C_e)$, on obtient une ligne droite avec une pente de $1/n$ et une ordonnée à l'origine de $\ln(k_f)$.

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.

La représentation linéaire des valeurs expérimentales des processus d'adsorption sur les

HDLs calciné et brut selon le modèle de Freundlich est illustrée dans le tableau II.7.

Tableau II.7 Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Adsorbant	T (°C)	K_F	n	R²	ERM (%)
HDL Brut	25	10,844	0,419	0,898	155,000
	40	26,714	2,745	0,864	16,849
	55	41,120	2,048	0,859	22,946
HDL Calciné	25	63,376	6,887	0,837	16,022
	40	157,448	1,712	0,704	36,998
	55	215,853	3,739	0,606	45,241

D'après le Tableau II.7, le modèle de Freundlich ne décrit pas les isothermes expérimentales, car les coefficients de détermination sont faibles.

II.5.8.2 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, un modèle d'adsorption monocouche simple, considère une espèce unique provenant de la solution adsorbée sur un adsorbant unique composé d'un nombre fini de sites d'adsorption. L'équation associée à l'isotherme de Langmuir est généralement formulée comme suit :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.14})$$

Où :

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

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

Q_m : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.

K_L : constante de Langmuir, fonction de l'énergie d'adsorption, dépendante de la température, et croissant avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (L/g) ou (dm³/g).

Cette isotherme peut être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou à plusieurs sites d'adsorption. L'ajustement des points expérimentaux avec une relation de type Langmuir ne garantit pas nécessairement que les hypothèses sous-jacentes au modèle soient satisfaites. Néanmoins, cela permet empiriquement de déterminer la capacité de sorption maximale d'une surface donnée pour une espèce spécifique.

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante : [39]

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m \cdot K_L) + C_e/Q_m \quad (\text{II.15})$$

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

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.8 Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Adsorbant	T°C	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
HDL Brut	25	204,081	0,020	0,980
	40	185,185	0,046	0,997
	55	321,5	0,089	0,982
HDL Calciné	25	376	0,041	0,991
	40	500	1	0,986
	55	500	0.2	0,994

L'ajustement des données expérimentales par le modèle de Langmuir s'avère bien meilleur pour les HDLs Brut et Calciné, comparativement au modèle de Freundlich, car le coefficient de détermination, R^2 , est proche de l'unité.

A 40°C et 55°C, la capacité d'adsorption maximale, Q_m , est plus grande, confirmant à nouveau le caractère endothermique de l'adsorption de Carmin Indigo.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0) \quad (II.16)$$

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

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

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

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 25°C est représentée sur la figure II.13. Pour les HDLs Brut et Calciné, les valeurs du facteur de séparation R_L sont comprises entre 0 et 1, Ceci montre que l'adsorption du Carmin Indigo par les HDLs est un processus favorable.

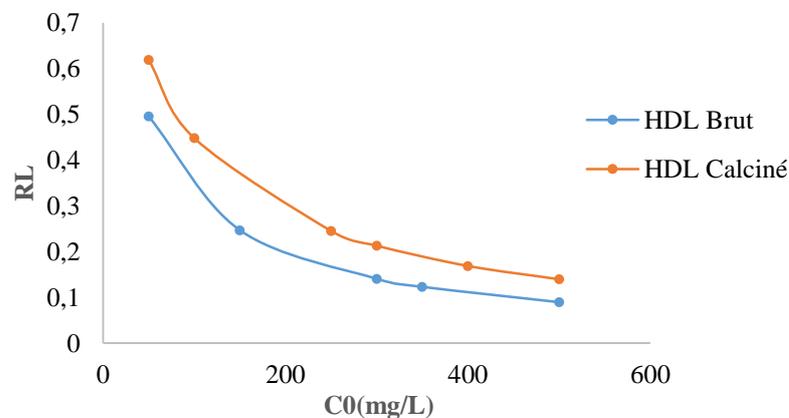


Figure II.13 Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale

II.5.8.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin se distingue par son approche qui postule un abaissement linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction de la couverture de surface, à la différence de l'approche logarithmique de l'équation de Freundlich. L'expression générale de l'isotherme de Temkin est souvent représentée par l'équation (II.17) et sa linéarisation est donnée par l'équation (II.18) [40].

$$Q_e = B_t \ln(K_t C_e) \quad (II.17)$$

$$Q_e = B_t \ln K_t + B_t \ln C_e \quad (II.18)$$

Où :

B_t et K_t : sont des constants d'isotherme de Temkin .

R : constante de gaz universelle (8.314 Joule/mol.K).

C_e : la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l).

T : la température absolue.

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

Les paramètres de Temkin B_t , k_t ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont résumés dans le Tableau. II. 9

Tableau II.9 Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin

Adsorbant	T (°C)	B_t (j mol ⁻¹)	K_t (L g ⁻¹)	R^2	ERM (%)
HDL Brut	25	46,957	0,176	0,939	9,503
	40	36,173	0,584	0,939	9,790
	55	68,461	0,909	0,910	13,717
HDL Calciné	25	138,2	0,014	0,982	533,441
	40	130,65	4,574	0,876	32,141
	55	265,3	2,977	0,968	5,033

Nous remarquons que l'application du modèle de Temkin pour l'adsorption du Carmin Indigo par les HDLs brut et calciné nous permet d'avoir des résultats d'affinement globalement satisfaisant comme l'indique les valeurs de R^2 obtenues.

II.5.8.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich

Une équation supplémentaire largement utilisée dans l'analyse des isothermes a été introduite par Dubinin et Radushkevich en 1947. Cette équation, adaptée à des surfaces hétérogènes, est employée pour évaluer les caractéristiques de porosités apparentes ainsi que l'énergie libre d'adsorption. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) est exprimée par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m e^{(-B_d(RT \ln(1+(1/C_e)))^2)} \quad (\text{II.19})$$

Où :

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

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

Q_m : capacité d'adsorption (mg/ g).

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

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

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

T : température (K)

Il est possible d'obtenir de l'énergie libre de la manière suivante :

$$E_D = \sqrt{\frac{1}{2B_d}} \quad (\text{II.20})$$

En traçant le logarithme naturel de Q_e en fonction de ε^2 , il devient possible d'extraire les valeurs de Q_m en (mol/g) et de B_d . L'énergie d'adsorption (E) fournit des indications sur le mécanisme de l'adsorption. Lorsque E se situe entre 8 et 16 kJ/mol, cela indique un processus d'adsorption par échange d'ions. Pour des valeurs de E_D inférieures à 8 kJ/mol, l'adsorption est principalement de nature physique, tandis que des valeurs de E_D supérieures à 16 kJ/mol

suggèrent une prédominance de la diffusion intraparticulaire dans le processus d'adsorption [41].

Les valeurs des constantes de D-R, Q_m et E_D sont reportées dans le Tableau II.10.

Tableau II.10 Valeurs des Paramètres Dubunin -Radushkevich (D-R)

Adsorbant	T (°C)	Modèle de Dubinin Radushkevich (D-R)				
		Q_m (mg/g)	B_D (mol ² /J ²)	E_D (kJ/mol)	R^2	ERM (%)
HDL Brut	25	186,998	0,0049	0,010050	0,990	59,5677
	40	169,847	0,0022	0,015075	0,974	51,203
	55	282,026	0,0005	0,0316	0,989	62,285
HDL Calciné	25	382,603	0,039	0,00358	0,984	21,521
	40	539,369	0,0003	0,040824	0,986	44,776
	55	522,069	0,0001	0,07071	0,972	87,933

Pour 25°C, l'énergie libre moyenne $E_D = 0,071$ et $0,032$ kJ mol⁻¹ pour les HDLs calciné et brut respectivement. E_D est un paramètre utilisé pour prédire le type d'adsorption (l'énergie d'interaction lors de l'intercalation du Carmin Indigo). Une valeur $E_D < 8$ kJ mol⁻¹ est une indication de physisorption.

En outre, les quantités d'adsorption Q_m à 55°C sont : 522 et 282 mg/g pour HDL calciné et brut respectivement

II.5.9 Etude thermodynamique

L'examen des paramètres thermodynamiques s'avère essentiel pour évaluer un procédé d'adsorption de manière approfondie. Ces paramètres ont été élaborés en supposant une distribution uniforme de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [42]. Le processus d'adsorption est réversible et se caractérise 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 :

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.21})$$

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 exprime la relation entre la quantité absorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, formulé ainsi : [43]

$$K_d = Q_e/C_e \quad (\text{II.22})$$

Pour obtenir un graphique linéaire, on représente $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température. En utilisant la pente et l'ordonnée à l'origine de ce graphique, on peut déduire l'enthalpie standard (ΔH) et l'entropie standard (ΔS).

L'équation suivante permet de calculer l'énergie libre de Gibbs (ΔG) : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, où ΔH et ΔS sont respectivement l'enthalpie et l'entropie standard.

Les paramètres thermodynamiques : énergie libre de Gibbs (ΔG°), variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°), ont été calculés pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption.

Le tableau II.11 regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas des HDLs brute et calciné.

Tableau II.11 Les paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption du Carmin Indigo sur les HDLs (Brut et Calciné)

Adsorbant	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole.K)	ΔG (KJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
HDL Brut	33,173	0,168	-16,872	-19,727	-21,896
HDL Calciné	39,733	0,027	-32,249	-29,923	-31,562

Les valeurs de ΔG° indiquent que le processus d'élimination est spontané. On remarque aussi, que les valeurs positives de ΔH° montrent que le processus d'adsorption est endothermique pour les deux matériaux.

La faible valeur de ΔH (< 50 KJ/mole) indique que le processus est probablement physisorption.

Les variations de l'entropie ΔS° sont positives, ce qui signifie que les molécules de colorant Carmin Indigo à l'interface matériau-solution sont désordonnées au cours du processus d'adsorption [44].

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a pour objectif principal l'application des HDLs dans le but d'éliminer le colorant Carmin Indigo. Notre matériau 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 1.

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

Les HDLs calcinés montrent une grande affinité pour l'adsorption du Carmin Indigo par rapport aux HDLs non calcinés.

L'étude cinétique montre que :

L'équilibre est atteint après 2h30 min et 4 heures pour les HDLs brut et calciné respectivement.

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

La capacité d'adsorption des matériaux calcinés (HDL Calciné) est approximativement 2,5 fois plus élevée que celle des matériaux non calcinés (HDL Brut). Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique du matériau calciné.

Les grandeurs thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° , déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé :

La nature physique ($\Delta H < 50$ KJ/mol) et endothermique ($\Delta H > 0$) pour HDL Brut et Calciné du processus de fixation du Carmin Indigo.

Les molécules de colorant Carmin Indigo à l'interface matériau-solution sont plus désordonnées au cours du processus d'adsorption ($\Delta S > 0$).

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

Bibliographie

- [1] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today.*, 11 (1991) 173.
- [2] J.H Thomassin, J.C. Touray, Mixed-valence hydroxides as bioorganic host minerals, *Bull.Minéral*, 105 (1982) 312-319.
- [3] Z. ABDELSADEK, Exploitation des Matriaux de Type Hydroxydes Doubles Lamellaires, Appliqués à la Réaction de Reformage Sec du Méthane Préparation et caractérisation. Thèse De Doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene .2018
- [4] G. Agricola, *De Nature Fossilium*, (1546)
- [5] S.Guggenheim ,R.T.Martin,*Clays.Clay.Miner*,43(1995)255
- [6] X. Chen, Y. Zhang, X. P. Gao, G. L. Pan, X. Y. Jiang, J. Q. Qu, F. Wu, J. Yan, D. Y. Song, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 743.
- [7] Abdallah ILLAIK, Synthèse et caractérisation de nanocomposite polymères / Hydroxydes doubles lamellaires (HDL) Université Blaise Pascal (2008).
- [8] F. KFIF, Synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaires (HDL)et application dans la sorption de colorant. Mémoire de Magister, Université Des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf Oran. 2010
- [9] M. KADARI. Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants. Thèse De Doctorat, Université sciences exactes Sidi Bel Abbès, 2016.
- [10] H. BELDJILALI. Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice d'Hydroxyde Double Lamellaire sur l'adsorption : Application sur un colorant. Mémoire de Magister, Université Des sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf Oran .2010
- [11] M. BERKANE. Elimination D'un colorant carmin Indigo en solution aqueux par double hydroxyde lamellaire, Mémoire Master Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem,2014
- [12] A. ZERRPOKI. Etude D'élimination D'une substance polluants BBG un adsorbant Argileux de type Hydrotalcite. Mémoire de Master, Université Abdelhamid ibn badis de Mostaganem, 2017.
- [13] B. Maba (2014), dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu

BIBLIOGRAPHIE

De méthylène) par procédé « Fenton » en utilisant la latérite, Mémoire de master, Eau et Assainissement, Institut International d'Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 44 p.

[14] F.Z Saidi., Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid-Tlemcen-. (2013).

[15] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorant, Faculté des sciences, Agadir (2008).

[16] M A M.Salleh, D K Mahmoud, W A Karim, A Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, Vol 280, 2011.

[17] S.Attouti. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants, thèse doctorant, université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2013.

[18] I.feddal. Contribution à l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de méthylène (BM), sur des matériaux argileux modifiés, thèse doctorant, université Djilali liabes faculté des sciences exactes Sidi bel abbés, 2016.

[19] N.khelloul, Dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc. Étude de l'influence de différentes substances, Mémoire de Magister, université Abdelhamid ibn badis de Mostaganem, 2011.

[20] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.

[21] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.

[22] N.belaref, I.zaroud, Adsorption de rouge Congo sur la silice activée, Mémoire de Master, Génie des Procédés, Université Akâli Mohan Oulhadj – Bouira, 2017.

[23] N. Barka, S.Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, & A.I. Yhya, Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. Journal of Environmental Sciences, 20(10), 1268-1272, (2008).

[24] R.Houri, M.Kebaili, S.Mogdad, Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux Contaminées par des colorants, Mémoire de Master, Université Kasdi-Merbah Ouargla, 2020.

BIBLIOGRAPHIE

- [25] Carolin Fleischmann, Melanie Lievenbrück, and Helmut Ritter, *Polymers and Dyes: Developments and Applications*, *Polymers* 7, 2015.
- [26] H.Djedid, traitement d'une eau chargée en colorant carmin indigo par hydroxyde double lamellaire calcinée à base de Zn et Al, Mémoire de Master, université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2015
- [27] N. Bezzi, F.B. Bouaifel, *chimie des surfaces et catalyse*, paris, ISBN 9782340-069725, 2022.
- [28] H. Lassoued, Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires : Application à l'élimination des cations Co^{2+} , Mémoire de master, Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued, 2017.
- [29] H. AZI, Adsorption d'un colorant anionique sur Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), Mémoire de fin d'étude, université ahmed draia -Adrar-2021.
- [30] S. GUESMIA, l'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome iii) sur la bentonite, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra- 2015.
- [31] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse doctorant, université de strasbourg, 2011.
- [32] D. Giles, C. H. Macewan, T. H. Nakhwa, S. N. Smith, *Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids*, *Chem. Soc.* 93, 3973, 1960.
- [33] S. Arris, Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales, thèse doctorant, 2008.
- [34] B. Bouzidi, adsorption des espèces métallique d'argent sur les hydroxydes doubles lamellaires type Fe-Al-HDL application aux rejets de l'analyse de la DCO, Mémoire de master, université de Blida, 2016.
- [35] A. Hamouche, étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse doctorant, université M'hamed bougara-boumerdes, 2013.
- [36] BC-Article-Anatole Kifuani, 1319.

BIBLIOGRAPHIE

- [37] A. M. Aljeboree et al, Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut husk based activated carbon, *Desalination and Water Treatment*, (2014) 1-12.
- [38] A.Bahamid, Z.hayaoui, Etude de la valorisation des déchets agricoles par l'adsorption des colorants, mémoire de Master, université Ahmed Draia –ADRAR-2021.
- [39] Tempkin, V.Pyzhev, *Acta Physiochim. URSS*125(1940) 217-222.
- [40] CH.Kadi, F.Z.Guerbali, élimination d'un colorant de textile par les hydroxydes double lamellaires Mg Al-HDL en solution aqueuse, mémoire de Master, Abdelhamid Ibn Badis Université de Mostaganem, 2022.
- [41] N.Gaid, Effet de l'intercalation d'une bentonite sur l'adsorption d'un composé organique, mémoire de Master, Université Ibn Khaldoun-Tiaret-2018.
- [42] Koller .Emilian, *Génie chimique*, 3eme édition, Dunod, Paris, 2001, 2005, 2009, ISBN 978-2-10-054845-3.
- [43] C. Chitour, *Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide*, Alger : Office des publications universitaires, (2004).
- [44] O. Abdelwahab, *Egypt. J. aquatic research*, 33 (2007) 125-143.