



Faculty of Sciences and Technology
Department of Process Engineering
Ref :...../U.M/F.S.T/2026

كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق
رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2026

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Evaluation de l'efficacité des hydroxydes doubles lamellaires
(HDL) bruts et modifiés dans l'adsorption des colorants
industriels en milieu aqueux.**

Présenté par

- 1- BEDDANI Fatima Zohra
- 2- BELMOKTAR Fatma Zohra

Soutenu le 10/06/ 2026 devant le jury composé de:

Présidente :	BENALIOUA Bahia	M.C.A	Université de Mostaganem
Examinatrice :	MEDEGHRI Meriem	M.C.B	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BOUCIF Fatima	M.C.A	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	BESSAHA Fatiha	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2025/2026

Remerciements

Louange à Dieu, par la grâce duquel s'accomplissent les bonnes œuvres. Que la paix et la bénédiction soient sur le plus noble des messagers, notre Prophète Mohammed, ainsi que sur sa famille et l'ensemble de ses compagnons. Ceci étant dit :

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon encadrante, Madame BOUCIF Fatima, maitre de conférence classe A à l'université de Mostaganem, qui n'a ménagé aucun effort pour me guider par ses précieux conseils et ses orientations avisées. Son suivi constant et son soutien indéfectible ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères à la co-encadrante, Madame BESSAHA Fatiha, professeur à l'université de Mostaganem, pour sa disponibilité, son appui scientifique et technique, ainsi que pour ses remarques pertinentes qui ont éclairé mon cheminement dans la recherche.

Je remercie honorablement Madame BENALIOUA Bahia, maitre de conférence classe A à l'université de Mostaganem, qui me fait l'insigne honneur de présider le jury de ce mémoire. Je le/la remercie d'avoir accepté d'évaluer ce travail malgré ses nombreuses responsabilités.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury, Madame MEDEGHRI Meriem, maitres de conférence classe B à l'université de Mostaganem, qui a accepté d'examiner et de juger ce modeste travail. Leurs remarques et suggestions seront, sans aucun doute, d'une grande valeur pour l'amélioration de cette étude.

Nous n'oublions pas de remercier tout le personnel du laboratoire SEA2M pour les moyens mis à notre disposition ainsi que pour leurs encouragements.

*Enfin, j'adresse mes remerciements à l'ensemble du corps enseignant de la faculté de **Abd El Hamid Ibn Badis Mostaganem**, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.*



DEDICACES

Louange à Dieu qui guérit les cœurs et récompense la patience. Il a été à mes côtés dans mes moments les plus difficiles, lorsque je pensais ne plus pouvoir continuer. Aujourd'hui, je ne regarde Pas en arrière, car je sais combien il m'a coûté d'arriver jusqu'ici. Je ne rouvre pas des portes fermées Dans la douleur et n'évoque pas des visages qui m'ont déçu. Ce travail est le fruit de mes efforts, de ma patience et d'un espoir qui ne s'est jamais éteint.

*À celui qui a embelli mon nom des plus beaux titres, à celui qui m'a appris que la vie est un combat dont Les armes sont le savoir et la connaissance à celui qui a ancré en moi les nobles valeurs et les belles Vertus, mon premier soutien, mon pilier et ma force après Dieu, **mon chère père** . Je prie Dieu de t'accorder Une longue vie, de me permettre de voir dans tes yeux une joie encore plus grande que celle d'aujourd'hui. À celle sous les pieds de qui Dieu a placé le paradis, à celle qui a été mon ombre lorsque les jours m'ont Brûlé et qui a allégé mes épreuves par ses prières, à la lumière de notre foyer, la source de ma force et De réussite que Dieu la protège et veille sur elle, **ma très chère mère**.*

*À la plus belle de mes journées, à la prunelle de mes yeux, à celle qui lorsque la vie se resserrait autour de Moi l'illuminait par sa présence, et qui lorsque je tombais, était la première à relever par ses paroles **Ma sœur Naima**.*

*Je remercie ma partenaire **Beddani Fatima Zohra**, mon soutien tout au long de ce parcours*

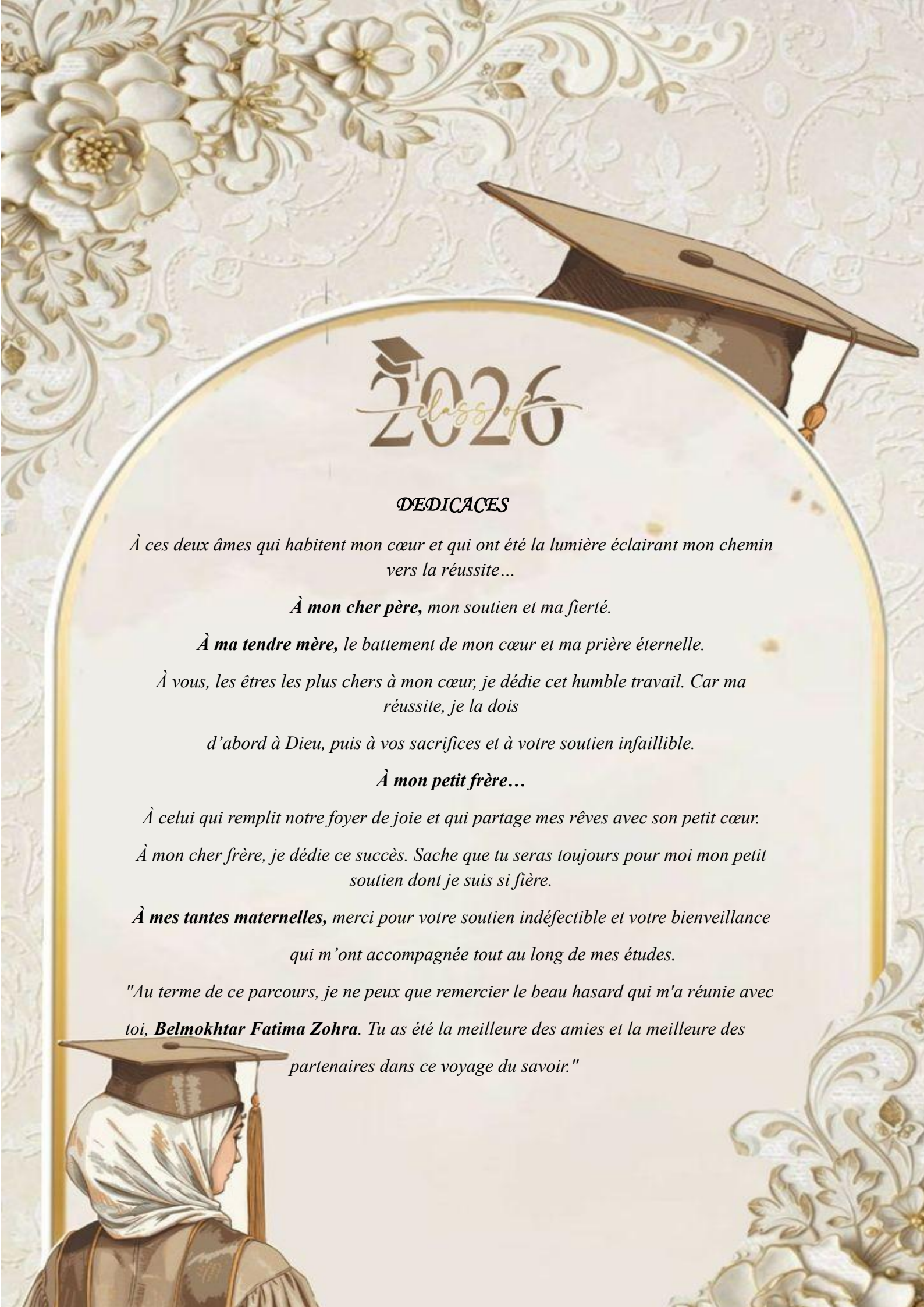
À mes compagnes de route, vous avez été bien plus amies

Vous resterez l'un de mes plus beaux souvenirs.

Aujourd'hui tourné une page de fatigue et inscrit mon nom comme

La première diplômée dans ma famille.





2026
class of

DEDICACES

À ces deux âmes qui habitent mon cœur et qui ont été la lumière éclairant mon chemin vers la réussite...

À mon cher père, mon soutien et ma fierté.

À ma tendre mère, le battement de mon cœur et ma prière éternelle.

À vous, les êtres les plus chers à mon cœur, je dédie cet humble travail. Car ma réussite, je la dois

d'abord à Dieu, puis à vos sacrifices et à votre soutien infaillible.

À mon petit frère...

À celui qui remplit notre foyer de joie et qui partage mes rêves avec son petit cœur.

À mon cher frère, je dédie ce succès. Sache que tu seras toujours pour moi mon petit soutien dont je suis si fière.

À mes tantes maternelles, merci pour votre soutien indéfectible et votre bienveillance qui m'ont accompagnée tout au long de mes études.

*"Au terme de ce parcours, je ne peux que remercier le beau hasard qui m'a réunie avec toi, **Belmokhtar Fatima Zohra**. Tu as été la meilleure des amies et la meilleure des partenaires dans ce voyage du savoir."*

Sommaire

Introduction générale	2
------------------------------------	----------

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Adsorption

I.1 Introduction.....	4
I.2 Définition.....	4
I.3 Types d'adsorbants industriels.....	5
I.5 utilisation industrielles de l'adsorption.....	5
I.5.1 Séparations gazeuses	5
I.5.2 Séparations liquides	5

II Les colorants

II.1 Définition.....	6
II.2 Structure des colorants	6
II.3 Origine de colorants	6
II.3.1 Les colorants naturels	6
II.3.2 Colorants synthétiques.....	6
II.4 Classification des Colorants	7
a) Les colorants azoïques	7
b) Les colorants anthraquinoniques	7
c) Les colorants indigoïdes.....	8
d) Les colorants Xanthines.....	8
e) Les phtalocyanines	8
f) Les colorants nitrés et nitrosés	9
II.5 Application des Colorants	9
II.6 Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	10

III. Les hydroxydes doubles lamellaires

III.1 Historique.....	11
III.2 Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires	11
III.3 Description structurale	11
III.3.1 Les applications des hydroxydes doubles lamellaires.....	13
III.3.2 Echangeurs anioniques et adsorbants.....	13
III.3.3 Electrolytes, conducteurs protoniques.....	13
III.3.4 Applications médicale	13

III.3.5 Applications diverse.....	14
-----------------------------------	----

CHAPITRE II : Partie expérimentale

II.1 Introduction	15
II.2 Synthèse de CuZnAl-HDL	15
II.2.1 Produits utilisés	15
II.2.2 Protocoles de synthèse de CuZnAl modifié (HDL modifié)	15
a) Bleu Bemacide	16
b) Bleu méthylène	16
II.3 Méthode de dosage par spectroscopie UV-VISIBLE	17
II.4 Adsorption de bleu Bemacide et bleu de méthylène par HDL	19
II.4.1 Conditions opératoires.....	19
II.4.2 Choix de la longueur d'onde	22
II.4.3 Courbe d'étalonnage.....	22
II.4.4 Effet de pH.....	24
II.4.5 Etude cinétique d'adsorption.....	25
II.4.5.1 Modèle de pseudo premier ordre (modèle lagergren)	28
II.4.5.2 Modèle du pseudo second ordre	30
II.4.5.3 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	33
II.4.5.4 Modèle d'Elovich	35
II.4.6 Affinité d'adsorption	37
II.4.7 Isotherme d'adsorption.....	38
II.4.8 Modélisation des isothermes	41
II.4.8.1 Modèle de Freundlich.....	41
II.4.8.2 Modèle de Langmuir	43
II.4.8.3 Modèle de Temkin	46
II.4.8.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich	48
II.4.9 Etude thermodynamique.....	50
Conclusion générale.....	53

La liste des figures

Figure I.1 Structure chimiques des colorants azoïques.....	7
Figure I.2 Structure chimiques des colorants anthraquinoniques.	7
Figure I.3 Structure chimiques des colorants indigoïdes	8
Figure I.4 Structure chimiques des colorants xanthines	8
Figure I.5 Structure chimiques des colorants phtalocyanines.....	9
Figure I.6 Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés	9
Figure I.7 présentation schématique de la structure de type CdI ₂	12
Figure I.8 schéma représentatif de la direction d'empilement des couches selon (z).....	12
Figure I.9 Formation d'hydroxyde double lamellaire	13
Figure II.1 Structure chimique de la molécule du bleu Bemacide	16
Figure II.2 Structure chimique de la molécule du Bleu de méthylène	16
Figure II.3 Spectrophotomètre UV-Visible	18
Figure II.4 Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde	22
Figure II.5 Courbe d'étalonnage du bleu Bemacide	23
Figure II.6 Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	23
Figure II.7 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour les HDL Brut et modifié pour bleu Bemacide	24
Figure II.8 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour les HDL Brut et modifié pour bleu méthylène	25
Figure II.9 Cinétiques d'adsorption des HDLs Brut et modifié à 55°C, (a) pour bleu Bemacide et (b) pour bleu de méthylène.....	26
Figure II.10: Cinétique d'adsorption du bleu Bemacide par le HDL brut (a), du bleu Bemacide par le HDL modifié (b), du bleu de méthylène par le HDL brut (c) et du bleu de méthylène par le HDL modifié (d).	27/28
Figure II.11 Cinétique de pseudo -premier ordre pour l'adsorption de bleu Bemacide pour HDL Brut et modifié	29
Figure II.12 Cinétique de pseudo -premier ordre pour l'adsorption de bleu de méthylène pour HDL Brut et modifié	29
Figure II.13 Cinétique de pseudo -second ordre pour l'adsorption du bleu Bemacide par HDL Brut et modifié	31
Figure II.14 Cinétique de pseudo -second ordre pour l'adsorption du Bleu de méthylène par HDL Brut et modifié	31

Figure II.15 Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du bleu Bemacide par HDL Brut et modifié.....	33
Figure II.16 Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du bleu de méthylène par HDL Brut et modifié	34
Figure II.17 Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du bleu Bemacide par HDL Brut et modifié	36
Figure II.18 Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du bleu de méthylène par HDL Brut et modifié	36
Figure II.19 Isothermes d'adsorption du bleu Bemacide (a) et du bleu de méthylène (b) sur les différents HDL synthétisés	38
Figure II.20 Isothermes d'adsorption du bleu Bemacide sur les HDLs brut (a) et modifié (b), ainsi que du bleu de méthylène sur les HDLs brut (c) et modifié (d).....	39/40
Figure II.21 Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, (a) pour bleu Bemacide et (b) pour bleu de Méthylène	45/46

La liste des tableaux

Tableau II.1 Propriétés physiques et Chimiques du colorants bleu Bemacide et bleu de méthylène	17
Tableau II.2 Conditions opératoires considérées pour bleu Bemacide.....	20
Tableau II.3 Conditions opératoires considérées pour Bleu de méthylène.....	21
Tableau II.4 Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du bleu Bemacide Pour les HDL (Brut et modifié).....	30
Tableau II.5 Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du bleu de méthylène Pour les HDL (Brut et modifié).....	30
Tableau II.6 Paramètres du modèle de pseudo -second ordre de l'adsorption du bleu Bemacide par HDL Brut et modifié.....	32
Tableau II.7 Paramètres du modèle de pseudo -second ordre de l'adsorption du bleu de méthylène par HDL Brut et modifié.....	32
Tableau II.8 Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour bleu Bemacide.....	34
Tableau II.9 Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pou bleu de méthylène.....	34
Tableau II.10 Paramètres de linéarisation du modèle d'Elovich pour bleu Bemacide et bleu de méthylène	37
Tableau II.11 Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich de bleu Bemacide	42
Tableau II.12 Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich de bleu de méthylène....	42
Tableau II.13 Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour bleu Bemacide.....	44
Tableau II.14 Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour bleu de méthylène	44
Tableau II.15 Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin pour bleu Bemacide.....	47
Tableau II.16 Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin pour bleu de méthylène....	48
Tableau II.17 Valeurs des Paramètres Dubunin -Radushkevich (D-R) pour bleu Bemacide.....	49
Tableau II.18 Valeurs des Paramètres Dubunin -Radushkevich (D-R) pour bleu de méthylène	50
Tableau II.19 Valeurs des Paramètres d'étude thermodynamique pour bleu Bemacide et bleu de méthylène	51

الملخص

تتناول هذه الدراسة امتزاز ملوثين، هما أزرق بيماسيد (BB) وأزرق الميثيلين (BM) باستخدام هيدروكسيد مزدوج الطبقات (DLH) خام ومعدل تظهر النتائج أن أفضل معايير الامتزاز تحقق عند درجة حموضة 2 الأزرق بيماسيد ودرجة حموضة 12 الأزرق الميثيلين، عند درجة حرارة 55 درجة مئوية. ويتحقق توازن الامتزاز بعد 120 دقيقة من التلامس لكل من أزرق بيماسيد وأزرق الميثيلين على هيدروكسيد مزدوج الطبقات الخام، وبعد 150 دقيقة و 90 دقيقة من التلامس الأزرق بيماسيد وأزرق الميثيلين على هيدروكسيد مزدوج الطبقات المعدل على التوالي. وتصف حركة الامتزاز بدقة نموذج التفاعل من الرتبة الثانية الزائف ونموذج الانتشار داخل الجسيمات. وتمثل منحنيات الامتزاز المتوازنة على أفضل وجه بنماذج فروندليش، ولا نغيمر، وتمكين، ودوبينين. وتشير المعايير الديناميكية الحرارية إلى أن العملية تلقائية، وماصة للحرارة، وغير منتظمة تشير هذه النتائج إلى إمكانية استخدام هذه المواد لإزالة الملوثات من مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيد ذو طبقات مزدوجة امتزاز BB، BM

Résumé:

Le travail examine la possibilité d'adsorption de deux polluants : bleu bemacide (BB) et bleu de méthylène (BM) par un Hydroxyde double lamellaire brute et modifié. Les résultats montrent que les paramètres optimales d'adsorption sont obtenue à pH de 2 pour BB et à pH 12 pour BM avec une température de 55°C. L'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes de contact pour BB et BM sur HDL brute, il atteint après 150 et 90 minutes de contact pour BB et BM sur HDL modifié. La cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle du pseudo seconde ordre , le modèle de diffusion intra-particulaire . Les isothermes d'équilibre sont mieux représentées par les modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin et Dubinin Les paramètres thermodynamique indiquent que le processus est spontané endothermique et désordre . Ces résultats suggèrent que ces matériaux peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants des eaux usées

Mots Clés : Hydroxyde double lamellaire ; Adsorption ; BB ; BM.

Abstract:

This study investigates the adsorption capacity of two pollutants, Bemacid Blue (BB) and Methylene Blue (MB), using raw and modified layered double hydroxide (LDH). The results show that the optimal adsorption conditions are achieved at pH 2 for BB and pH 12 for MB, with a temperature of 55 °C. Adsorption equilibrium is reached after 120 minutes of contact for both BB and MB on the raw material, while for the modified material it is reached after 150 minutes for BB and 90 minutes for MB. The adsorption kinetics is well described by the pseudo-second-order model intra-particle diffusion model. The equilibrium isotherms are better fitted by the Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin models. Thermodynamic parameters indicate that the adsorption process is spontaneous, endothermic and accompanied by an increase in disorder. These results suggest that these materials can be effectively used for the removal of pollutants from wastewater.

Keywords: Layered double hydroxide; Adsorption; BB; BM.

Introduction générale

La pollution est certainement l'un des aspects les plus préoccupants de la détérioration du milieu naturel. La définition de celle-ci est une altération néfaste du milieu naturel qui résulte entièrement ou partiellement de l'action humaine, à travers des effets directs ou indirects qui modifient les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la composition physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces changements peuvent avoir un impact direct sur l'être humain, que ce soit par le biais des ressources agricoles, de l'eau et des produits biologiques. Elles ont également la capacité de l'influencer en modifiant les objets physiques qu'il possède ou les opportunités de loisirs du lieu. [1]

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [2] Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Plusieurs équipes de recherches ont testé un certain nombre d'adsorbants dans l'élimination des colorants comme l'argile naturelle pour l'élimination des colorants cationiques : en revanche, peu de chercheurs se sont intéressés à l'adsorption de colorants anioniques, bien qu'ils soient aussi répandus que les colorants cationiques, par une argile naturelle ; la raison majeure est probablement liée à la difficulté pour cette dernière d'adsorber des anions. En effet les argiles sont porteuses dans des conditions naturelles de charges globales plutôt négatives attirant ainsi des cations plutôt que des anions. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux matériaux lamellaires appelés les hydroxydes doubles lamellaires en raison de leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de Feuillet de charge positive, contenant des cations divalents et trivalents. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère de propriétés d'échange d'interaction, de conduction et d'adsorption [3].

Ce travail s'articule essentiellement en deux grandes parties :

Dans la première partie de ce mémoire, nous allons présenter une synthèse bibliographique regroupant les données essentielles relatives à l'adsorption, aux colorants ainsi qu'aux l'hydroxyde double lamellaire, en mettant l'accent sur leur structure, leurs méthodes de synthèse et leurs techniques de caractérisation

La deuxième partie expérimentale de ce mémoire est consiste à préparer le matériau et de l'appliquer à l'élimination du colorant bleu Bemacide et bleu de méthylène par la méthode d'adsorption.

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

[1]RAMADE, F., Eléments d'écologie, Livre, Dunod, Paris, France,2008

[2] BENNAMI ET *al.* 2010. IN HADJ BOUSSADA ET ZOUAOU ,2015

[3]EMMA ERRAIS, (2011) « réactivité de surface d'argile naturelle étude de l'adsorption de colorant anionique »thèse de doctorat université de STRASBOURG, France

CHAPITRE I

I. Adsorption

I.1 Introduction

L'adsorption est un procédé le plus adapté dans le traitement des eaux en raison de sa facilité d'emploi le plus fiable pour l'élimination des substances toxiques tel que les métaux lourds des eaux usées et les colorants dans les rejets textiles malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine. Elle se traduit par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [1]

I.2 Définition

C'est le processus d'attraction (fixation) des molécules d'un liquide ou d'un gaz, appelé l'adsorbat, sur la surface d'un support solide appelé l'adsorbant.

Il existe 2 types d'adsorption qui se différencient par les énergies mises en jeu :

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.

L'adsorption chimique ou chimisorption. [2]

❖ Adsorption physique

Est réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction (liaisons de Van der Waals) de faible énergie entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Elle fonctionne sur de plus longues distances (plusieurs couches). La substance adsorbée peut pénétrer dans les pores. La régénération (nettoyage ou désorption) de l'adsorbant est facile dans ce cas-là, ce qui permet de recycler l'adsorbant plusieurs fois jusqu'à saturation totale. De ce fait, ce type d'adsorption est recommandé à être utilisé au niveau de l'industrie. [2]

❖ Adsorption chimique

Est irréversible, résulte d'un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Les adsorbats liés par chimisorption ne peuvent pas s'accumuler à la surface d'adsorbant de plus d'une couche de molécules. Il y a donc formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant via des liaisons chimiques covalentes ou ioniques, de forte énergie difficile voire impossible de les enlever si une régénération de l'adsorbant est appliquée.

Dans ce cas, le rejet de l'adsorbant est inévitable, ce qui n'est pas recommandé d'utiliser ce type d'adsorption à l'échelle industrielle. [3]

I.3 Types d'adsorbants industriels

Les adsorbants les plus utilisés sont :

- Les charbons actifs, à base de carbone, utilisés notamment en traitement des eaux,
- Le gel de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), utilisé pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides,
- L'alumine activée ($(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$), utilisée pour le séchage des gaz,
- Les résines synthétiques, à base de polymère, utilisées en traitement des eaux et qui sont régénérables.
- Les tamis moléculaires : sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui sont naturels (argiles) ou synthétiques (zéolites), utilisés comme échangeurs d'ions, adsorbants en traitement des eaux (argiles), avec des détergents (zéolites) ou en catalyse (zéolites). [2]

I.4 Utilisation industrielles de l'adsorption

I.4.1 Séparations gazeuses

- déshumidification de l'air.
- séchage des gaz.
- élimination d'odeurs. [2]

I.4.2 Séparations liquides

- élimination des traces d'humidité dans les essences.
- décoloration des produits pétroliers.
- décoloration des solutions aqueuses de sucre (raffinage du sucre roux).
- fractionnement des mélanges d'hydrocarbures. [2]

II. Les colorants

II.1 Définition

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 (Witt, 1876) ; la molécule colorante étant le chromogène [4,5]

II.2 Structure des colorants

Les corps colorés absorbent sélectivement certaines radiations du spectre de la lumière blanche. Celles-ci apportent aux électrons l'énergie nécessaire pour passer d'un niveau d'énergie à un niveau supérieur ; la couleur observée est complémentaire de celle de la lumière absorbée. Cette absorption est due à la composition chimique ainsi qu'à la structure atomique des corps. [5]

II.3 Origine de colorants

Deux catégories principales de colorants existent, à savoir les colorants naturels et les colorants synthétiques.

II.3.1 Les colorants naturels

La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes. [6]

II.3.2 Colorants synthétiques

Il s'agit de composés qui utilisent des molécules comme le benzène, qui est produit par distillation de la houille. Grâce à différentes méthodes chimiques, qui impliquent généralement le remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit initial par des éléments ou des radicaux spécifiques, on peut obtenir ce qu'on appelle les intermédiaires qui seront utilisés pour fabriquer le colorant final [7]

II.4 Classification des Colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).[5]

a) Les colorants azoïques

Présentent 70 % de la production mondiale des colorants synthétiques [8]. Ce type de colorant est caractérisé par les groupements réactifs qui forment des liaisons covalentes avec les groupes $-OH$, $-NH$ ou $-SH$ (Figure I.1) des fibres (coton, laine, soie, nylon). [9]

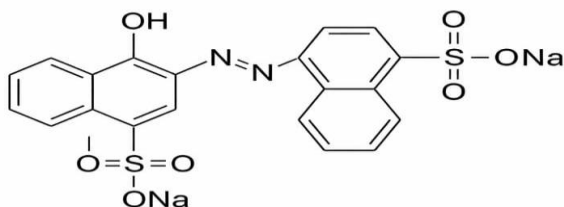


Figure I.1: Structure chimiques des colorants azoïques

b) Les colorants anthraquinoniques

Sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino (Figure I.2) [5]

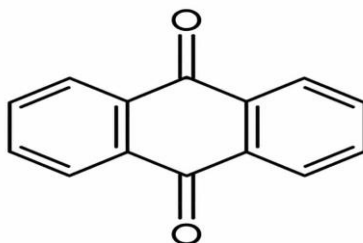


Figure I.2: Structure chimiques des colorants anthraquinoniques

c) Les colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, sulfuré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. [5]

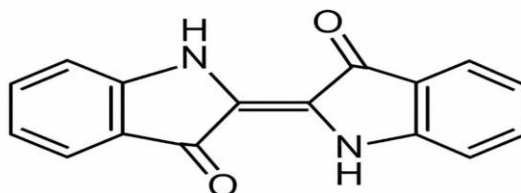


Figure I.3: Structure chimiques des colorants indigoïdes

d) Les colorants xanthines

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [5]

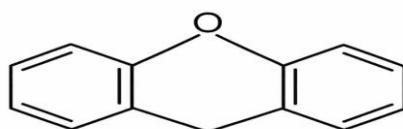


Figure I.4: Structure chimiques des colorants xanthines

e) 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.).[5]

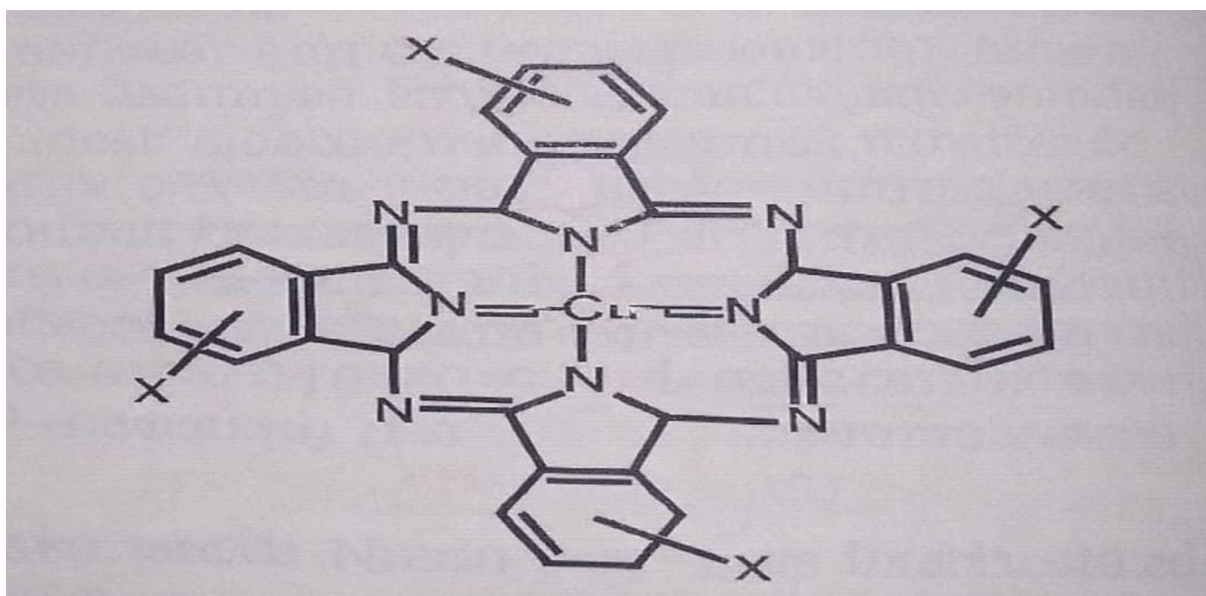


Figure I.5: Structure chimiques des colorants phtalocyanines

f) Les colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [5]

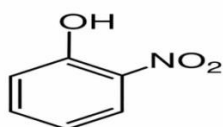


Figure I.6: Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés

II.5 Application des Colorants

Les colorants représentent un marché économique important car ils peuvent colorer de nombreux produits industriels, notamment :

- dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...) ;
- dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques... ;

- dans l'imprimerie (encres, papier);
- dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [10]

II.6 Les colorants et leurs impacts environnementaux

De nombreux colorants peuvent être observés dans l'eau, même à des concentrations très faibles ($< 1 \text{ mg/L}$). Ils jouent donc un rôle dans les problèmes de pollution causés par la production d'une quantité importante d'eau usée contenant des colorants résiduels [11]. La pollution, l'eutrophisation et les perturbations non esthétiques de la vie aquatique sont causées par le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème, ce qui représente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut avoir un impact sur l'homme lors du transport à travers la chaîne alimentaire.

S'il n'y a pas de mécanismes particuliers, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. , les espèces situées à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, dont l'homme, sont exposées à des concentrations de substances toxiques pouvant aller jusqu'à Cent mille fois supérieures aux concentrations initiales dans l'eau [11].

III. Les hydroxydes doubles lamellaires

III.1 Historique

Leur découverte date du milieu du XIX^e siècle, tandis que la présence d'hydroxydes mixtes et leur première description structurale a été établie en 1910 [12, 13]. Mais il fallut attendre l'année 1920 pour mettre en évidence la présence d'anions. Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par TREADWELL et BERNASCONI, qui ont remarqué que la précipitation de Mg^{2+} en présence de $Al(OH)_3$ s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter $Mg(OH)_2$ [14,15]. Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été réalisées vers l'année 1940 par FEITKNECHT par l'addition d'une solution basique à une solution contenant des cations métalliques M(II) et M(III) [16,17]. La structure fut décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. La structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 [18].

III.2 Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires:

Le terme (HDL) est utilisé pour désigner les hydroxydes lamellaires naturels avec deux types de cations métalliques di et trivalent dans les couches principales, et les domaines inter lamellaires qui contiennent l'espèce anionique, et comme des composés de type hydrotalcite par référence à l'un des poly types de [Mg-Al] [19-23].

La structure peut être décrite par l'empilement de feuillets de composition $M(OH)_2$ analogues à ceux de la brucite. La présence de métal trivalent conduit à donner une charge positive aux feuillets. De telles phases existent comme minéraux: Hydrotalcite [Mg-Al], Hydrocalumite [Ca-Al], les « rouilles vertes » [Fe^{2+} - Fe^{3+}] [24].

III.3 Description structurale

Leur structure de base dérive de celle de la brucite. $Mg(OH)_2$, ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de couches (feuillets) de telle façon que la distance inter-feuillets soit plus importante que celle entre les atomes d'un même feuillet (Figure I.7) [24-27].

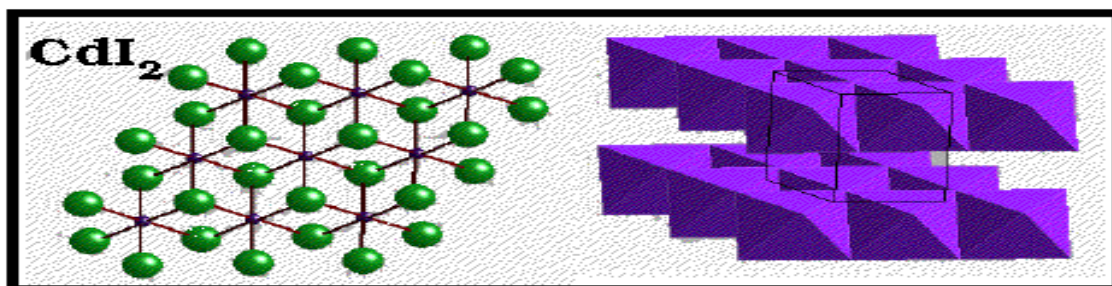


Figure I.7: présentation schématique de la structure de type CdI_2 [28]

Dans un feuillet brucitique, chaque cation Mg^{2+} est entouré par 6 ions hydroxyles (OH^-), formant des octaèdres $\text{M}(\text{OH})_6$ [29,30]. Le feuillet est alors construit par la continuité de ces octaèdres, partageant une arête ; Les ions hydroxyles sont agencés sur des plans perpendiculaires au plan cationique, Ces couches sont empilées selon la direction (z) pour former une structure tridimensionnelle (Figure I.11). Où les hydroxydes sont légèrement aplatis le long de la direction d'empilement de telle sorte que la symétrie s'apparente davantage à D_{3d} (m) système trigonal plutôt que O_h ($m\bar{3}m$) système cubique [31-32], Cette légère distorsion ne change en rien la symétrie hexagonale de la maille [33].

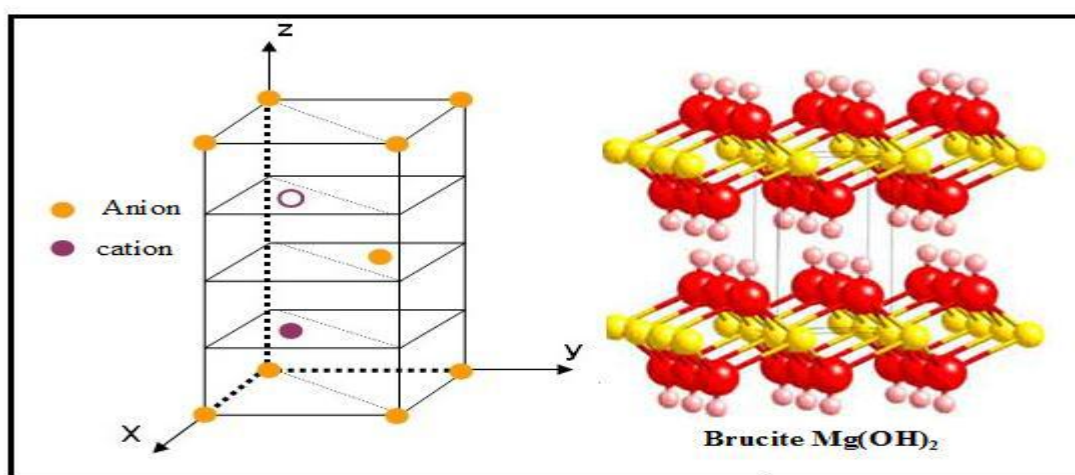


Figure I.8: schéma représentatif de la direction d'empilement des couches [34]

Les hydroxydes doubles lamellaires résultent de la substitution d'une partie des cations divalents de la structure brucitique par des cations trivalents (Figure I.8), conférant alors une charge positive au feuillet [35].

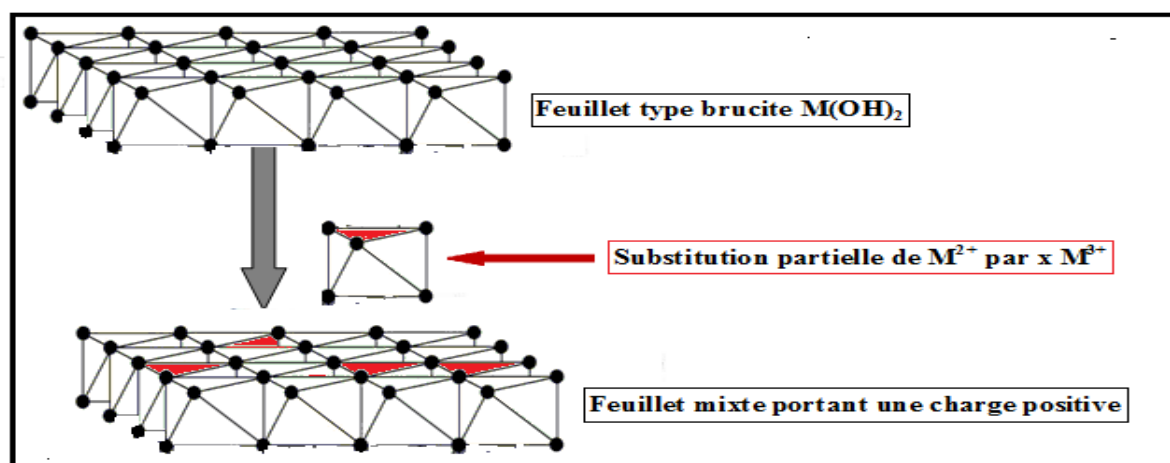


Figure I.9: Formation des feuillets d'hydroxyde double lamellaire.

III.3.1 Applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydrotalcite suscitent un grand intérêt aussi bien dans l'industrie que dans le milieu médical. Les domaines d'application sont extrêmement variés vu leur propriétés d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique.[36]

III.3.2 Echangeurs anioniques et adsorbants:

De par leurs propriétés de surface et d'échange anionique, les HDL sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux polluées. L'immobilisation de molécules organiques, inorganiques voire même radioactives, est envisageable par adsorption ou bien par incorporation [37].

III.3.3 Electrolytes, conducteurs protoniques:

Ces matériaux s'avèrent électro-chimiquement actifs, notamment dans le domaine des électrodes modifiées. Ils ont également montrés des performances en conduction ionique étudiée surtout pour la phase $Zn_2Cr(OH)_6Cl_2H_2O$, la conductivité ionique est attribuée d'une part aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau [38].

III.3.4 Applications médicales:

Dans le domaine médical, les matériaux HDL sont utilisés pour leurs propriétés basiques et leur effet tampon dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique. Ils sont commercialisés comme médicament anti-peps inique, et ainsi agir contre les ulcères gastriques.

Après avoir été administrée l'hydrotalcite ramène le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6, les propriétés de l'hydrotalcite ne sont guère affectées par les composants des sucs gastriques. La phase [Mg-Al, Fe] est utilisée pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer. Enfin, certaines HDL ont récemment été utilisés avec succès comme vecteur de molécules biochimiques telles que l'ADN. Ils assurent en effet le transport de la molécule jusqu'à la cellule cible, la protégeant du milieu. La molécule est ensuite libérée par simple dissolution de la matrice HDL [39].

III.3.5 Applications diverses

Les matériaux de type hydrotalcite possèdent aussi des propriétés physiques très intéressantes exploitées dans des domaines variés. On peut citer comme exemple leur utilisation comme charge dans le PVC pour augmenter la résistance de ce matériau à la température. Les HDL font aussi partie de la composition de résines de modelage. Ils empêchent la décoloration par immobilisation des agents colorants. Finalement, un aspect des HDL qui n'est pas souvent discuté, est leur fort pouvoir d'absorption des rayonnements. On trouve dans la littérature une application nouvelle liée à cette propriété: des phases HDL, intercalant des silicates ou des phosphates, sont utilisées comme charge dans un polymère dont on augmente ainsi l'absorption IR entre 5-30 μ m. De tels films polymères sont utilisés comme protecteurs dans les serres [40].

Elimination du colorant bleu Bemacide et bleu de Méthylène par HDL

II.1 Introduction

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de deux colorants, le bleu Bemacide, et le bleu de méthylène, en utilisant des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) que nous avons synthétisés au laboratoire. Le processus de décoloration des solutions contaminées a été suivi par spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV/Visible afin d'évaluer l'efficacité des matériaux préparés.

Les matériaux utilisés dans cette étude sont, d'une part, un HDL brut de type $[\text{CuZnAl}-\text{CO}_3]$, et d'autre part, un HDL modifié par la bentonite.

L'objectif principal de cette étude est d'identifier les différents paramètres influençant le phénomène d'adsorption, notamment le pH, le temps de contact, la température ainsi que la concentration initiale du colorant. Par ailleurs, l'étude comprend un suivi cinétique, l'établissement des isothermes expérimentales, leur modélisation, ainsi que la détermination des paramètres thermodynamiques.

II.2 Synthèse de CuZnAl-HDL

II.2.1 Produits utilisés

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (99%, Sigma-Aldrich);

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, (98,5%, Sigma-Aldrich);

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (99,5%, Sigma-Aldrich) et

NaOH , (98%, Sigma-Aldrich).

II.2.2 Protocoles de synthèse de CuZnAl modifié (HDL modifié)

La phase $[\text{CuZnAl}-\text{CO}_3]$ a été synthétisée par la méthode de coprécipitation à pH constant, maintenu à 10. La solution des sels métalliques a été préparée à partir d'un mélange de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dans des proportions appropriées correspondant à un rapport molaire Cu:Zn:Al de 1:2:1. Les sels ont été dissous dans 200 mL d'eau distillée ; la solution obtenue est notée (A). La solution (B) (constitué d'un mélange de NaOH (1M) + Na_2CO_3 (2M) + 3g de Bentonite) 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.

a) Bleu Bemacide

Est un colorant azoïque anionique, de couleur bleu, solide à l'état de poudre fine, soluble dans l'eau et peu biodégradable. Sa structure chimique est représentée ci-dessous :

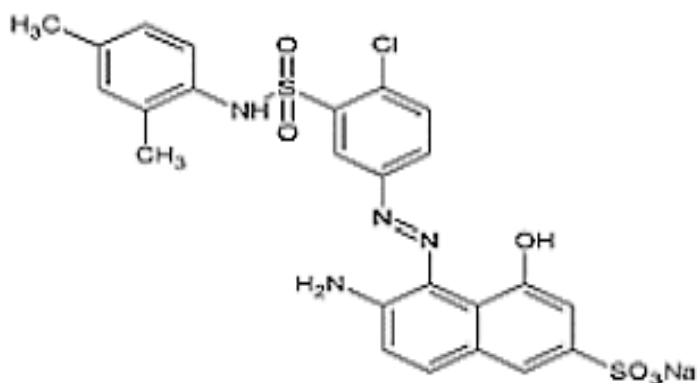


Figure II.1: Structure chimique de la molécule du bleu Bemacide

b) Bleu de Méthylène

Est un colorant organique basique de couleur bleu, solide à l'état de poudre fine. Sa structure chimique est représentée ci-dessous

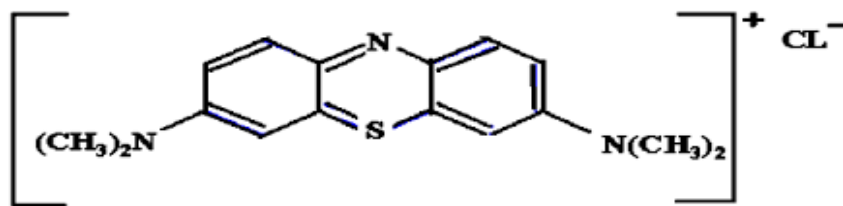


Figure II.2: Structure chimique de la molécule du bleu de méthylène

Tableau II.1 Propriétés physiques et Chimiques du colorants bleu Bemacide et bleu de méthylène

Colorant	Bleu Bemacide	Bleu de méthylène
Formule brute	$C_{20}H_{20}N_2O_5SNa$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	423,44	319.85
Absorbance (λ_{max}) nm	610	664
Couleur	bleu	bleu
Solubilité dans l'eau	Très bonne solubilité	Très soluble
Solubilité dans l'éthanol	Modérément soluble	Moins soluble
Odeur	inodore	N'a pas d'odeur significative

II.3 Méthode de dosage par spectroscopie UV-VISIBLE

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode d'analyse quantitative permettant de déterminer la concentration d'une substance chimique en solution à partir de la mesure de son absorbance ou de sa densité optique.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (SPECORD) au laboratoire SEA2M de l'Université de Mostaganem.

Le principe de cette technique repose sur la loi de Beer-Lambert:

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

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.3: Spectrophotomètre UV-Visible

II.4 Adsorption de bleu Bemacide et bleu de méthylène par HDL

II.4.1 Conditions opératoires

Pour chaque essai d'adsorption réalisé à l'aide d'un bain thermostaté, le protocole suivi est le suivant : une masse déterminée de 0,02 g d'adsorbant est mise en contact avec 20 ml d'une solution de bleu Bemacide ou de bleu de méthylène, ajustée à des pH de 2 et 12, et à la concentration souhaitée, tout en maintenant une agitation constante.

L'état d'équilibre est atteint après 120 et 150 minutes pour les HDL brut et modifié, respectivement dans le cas du bleu Bemacide. Pour le bleu de méthylène, les temps d'équilibre sont de 120 et 90 minutes pour les HDLs brut et modifié, respectivement.

Ensuite, les phases solide et liquide sont séparées par centrifugation. La quantité de colorant adsorbée est évaluée à partir de la différence entre les concentrations initiale et finale, mesurées à la longueur d'onde adéquate ($\lambda_{\max} = 610$ et 664 nm pour le colorant bleu Bemacide et bleu de méthylène, respectivement). Ces paramètres ont été retenus après optimisation du pH, du temps de contact et de la 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).

C_i : La concentration initiale de bleu bemacide, bleu de méthylène (mg/ L).

C_{eq} : La concentration de bleu bemacide, bleu de méthylène à l'équilibre (mg/ L).

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).

C_t : Concentration à l'instant t (mg/ L).

Plusieurs paramètres ont été étudiés, notamment le pH, le temps de contact, la concentration de la solution ainsi que la température. Les tableaux II.2 et II.3 regroupent l'ensemble des conditions opératoires retenues pour bleu Bemacide et bleu de méthylène

Tableau II.2: Conditions opératoires considérées pour bleu Bemacide

	pH	Concentration de l’adsorbat (mg/L)	temps de contact (min)	Température (°C)
Effet de pH				
HDL Brut	2	200	180	25
	4			
HDL modifié	6			
	6,65			
	8			
	10			
	12			
Cinétique				
HDL Brut	2	200	5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 60 ; 90 ; 120 ; 150 ; 180 ; 210 ; 240 ; 270 ; 300 ; 360	25
				40
HDL modifié				55
Isotherme				
HDL Brut	2	50 ; 100 ; 200 ; 300 ; 400 ; 500 ; 600 ;700 ; 800 ; 900	120	25
				40
HDL modifié			150	
				55

Tableau II.3: Conditions opératoires considérées pour bleu de méthylène

	pH	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	temps de contact (min)	Température (°C)			
Effet de pH							
HDL Brut	2 4 5.07 6	20	180	25			
HDL modifié	8 10 12						
Cinétique							
HDL Brut	12				20	5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 60 ; 90 ; 120 ; 150 ; 180 ; 210 ; 240 ; 270	25
HDL modifié		40					
		55					
Isotherme							
HDL Brut	12	10;15;20; 25;30 ; 40;50;60;80;100 ; 200 300; 400; 500 600;700	120	25			
				40			
HDL modifié			90	55			

II.4.2 Choix de la longueur d'onde

Le dispositif utilisé est un spectrophotomètre UV-Visible (SPECORD). La détermination de la longueur d'onde optimale a été réalisée après un balayage compris entre 400 et 800 nm (Figure II.4). La variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde présente une forme de type gaussien. Le pic maximal est observé aux alentours de 610 nm pour le bleu Bemacide et de 664 nm pour le bleu de méthylène

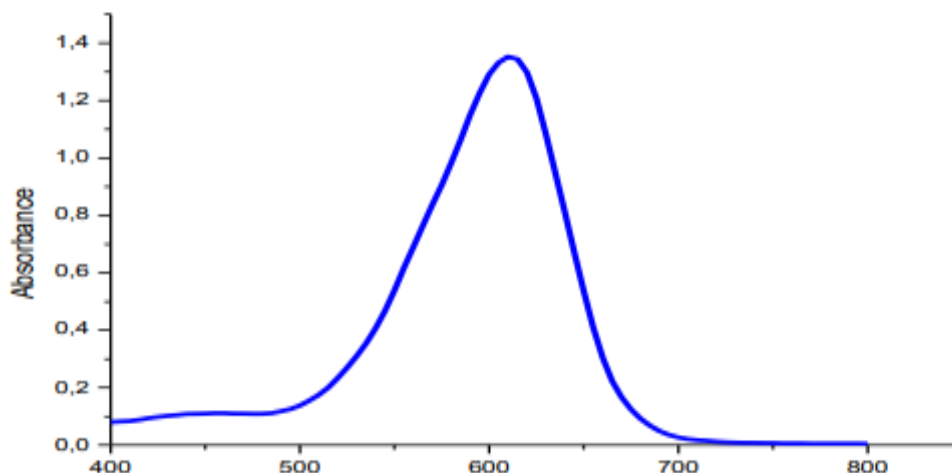


Figure II.4: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

II.4.3 Courbe d'étalonnage

Le bleu Bemacide a été analysé à une longueur d'onde de 610 nm. Les solutions étalons utilisées couvrent une plage de concentrations allant de 20 à 50 mg/L. La courbe d'étalonnage correspondante est présentée à la figure II.5. On observe que la densité optique évolue de manière linéaire jusqu'à 50 mg/L, avec un coefficient de détermination, R^2 égal à 0.997 ce qui confirme une excellente linéarité.

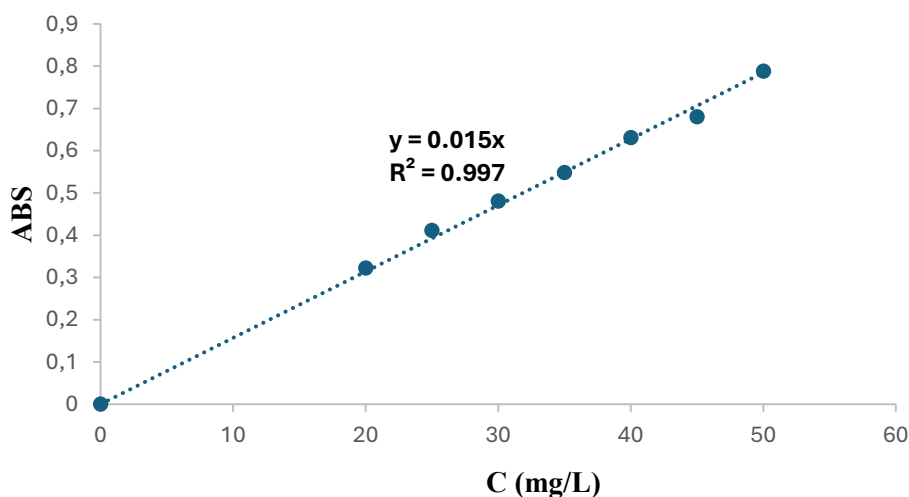


Figure II.5: Courbe d'étalonnage du bleu Bemacide

Le dosage du bleu de méthylène a été réalisé à 664 nm. Les concentrations des solutions étalons varient entre 1,5 et 4 mg/L. La courbe d'étalonnage obtenue est présentée dans la figure II.6. On observe une relation linéaire de la densité optique jusqu'à une concentration de 4 mg/L, avec coefficient de détermination R^2 de 0,999, indiquant une excellente corrélation

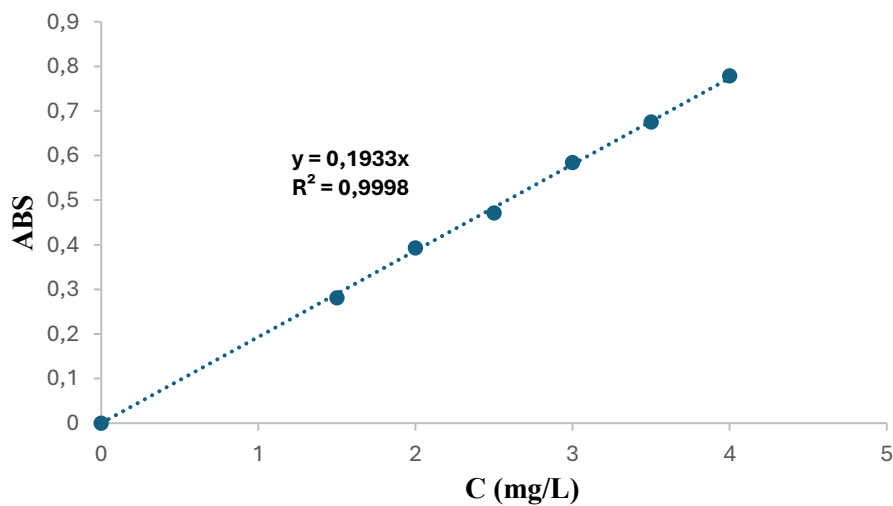


Figure II.6: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

II.4.4 Effet de pH

L'étude de la capacité de fixation du bleu Bemacide et du bleu de méthylène par les HDL a été réalisée sur une large gamme de pH, comprise entre 2 et 12.

Afin d'ajuster les différentes valeurs de pH, des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'acide chlorhydrique (HCl), à des concentrations de 0,1 N et 1 N, ont été utilisées.

Les figures II.7 et II.8 illustrent l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre pour chaque matériau, en fonction du pH de la solution.

Les résultats obtenus montrent clairement que le pH exerce une influence significative sur la rétention des colorants. Dans le cas du bleu Bemacide, la capacité d'adsorption maximale atteint 96,1 mg/g pour le HDL brut et 128,8 mg/g pour le HDL modifié. Concernant le bleu de méthylène, les capacités maximales enregistrées sont respectivement de 15,73 mg/g pour le HDL brut et 17,47 mg/g pour le HDL modifié.

Ces performances optimales ont été observées à pH = 2 pour le bleu Bemacide, aussi bien pour le HDL brut que pour le HDL modifié, tandis que pour le bleu de méthylène, les valeurs maximales ont été obtenues à pH = 12 pour les deux types de matériaux.

Avec une concentration de colorant de 200 mg/L pour bleu bemacid et 20 mg/L pour bleu de méthylène.[41]

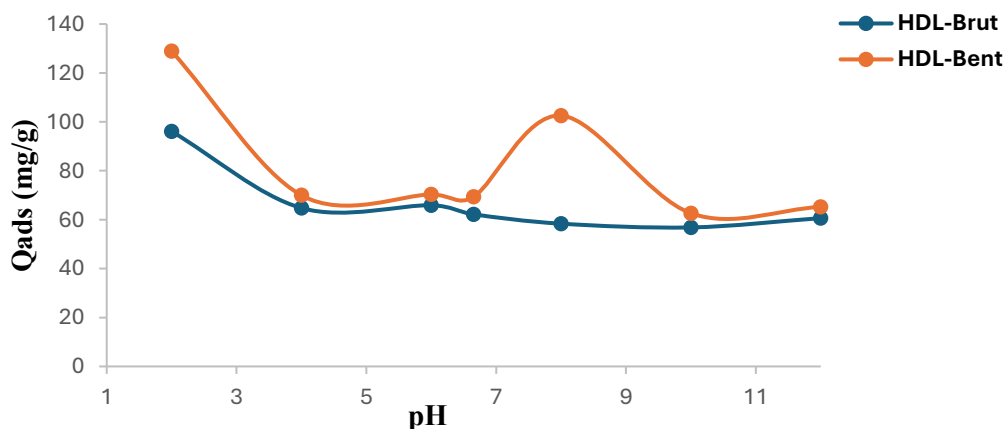


Figure II.7: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour les HDL Brut et modifié pour bleu Bemacide

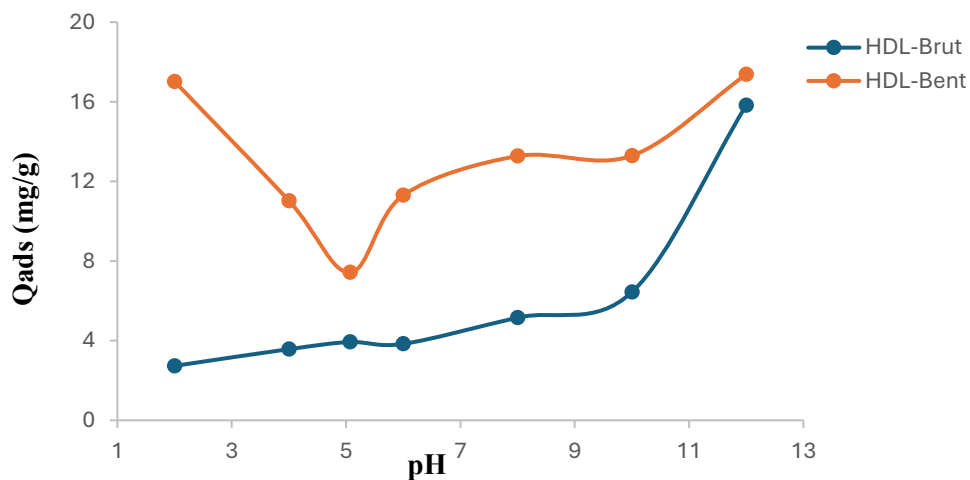


Figure II.8: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH pour les HDL Brut et modifié pour bleu de méthylène

II.4.5 Etude cinétique d'adsorption

Dans une série de béchers, 20 ml de solution de bleu Bemacide ou de bleu de méthylène ont été introduits, puis 0,02 g d'adsorbant ont été ajoutés. Le mélange a été soumis à une agitation pendant différents intervalles de temps : 5 ; 10 ; 20, 30 ; 40 ; 60 ; 90 ; 120 ; 150 ; 180 ; 240 ; 300 et 360 minutes.

Après agitation, les échantillons ont été centrifugés pendant 15 minutes, puis analysés par spectrophotométrie.

La cinétique d'adsorption a été étudiée à l'aide de quatre modèles : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et modèle d'Elovich.

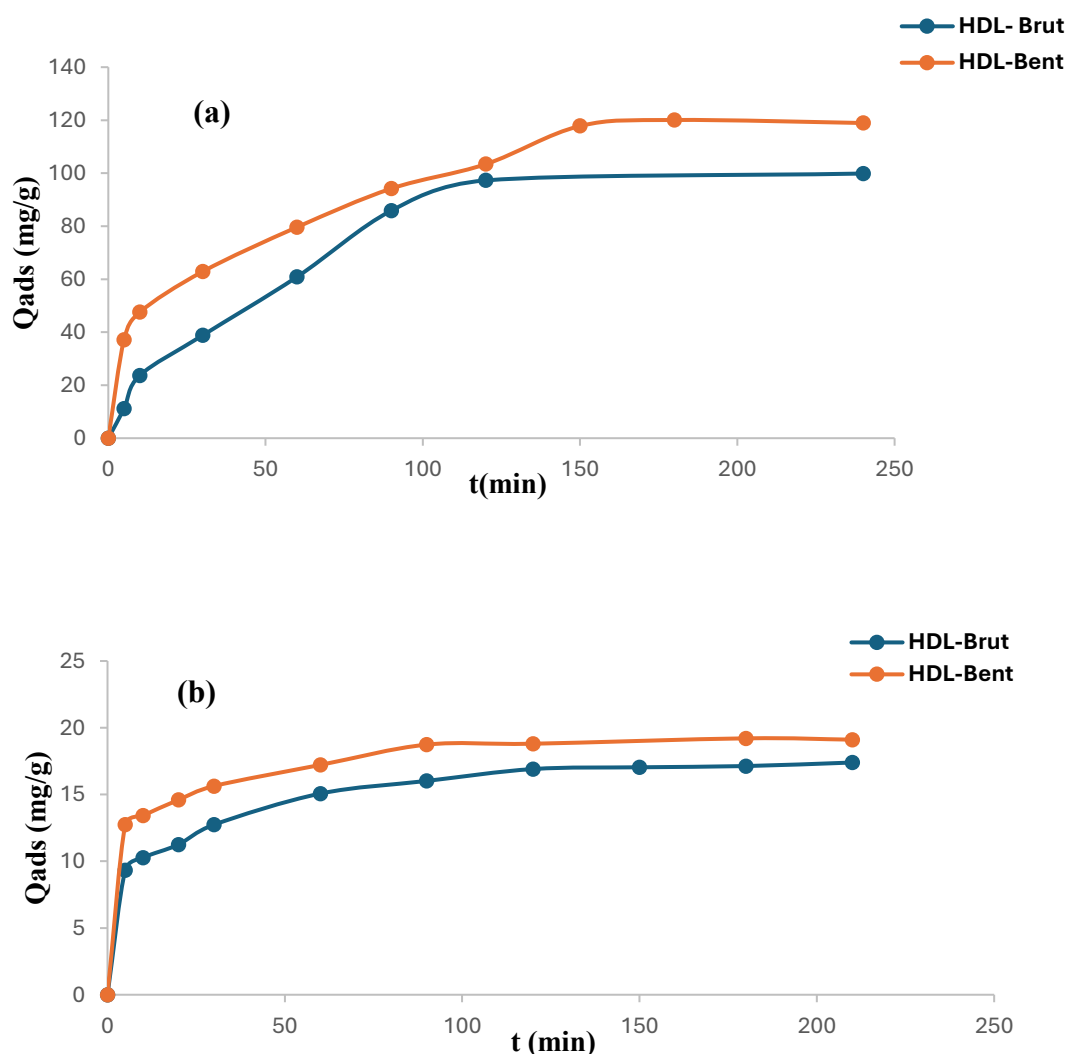
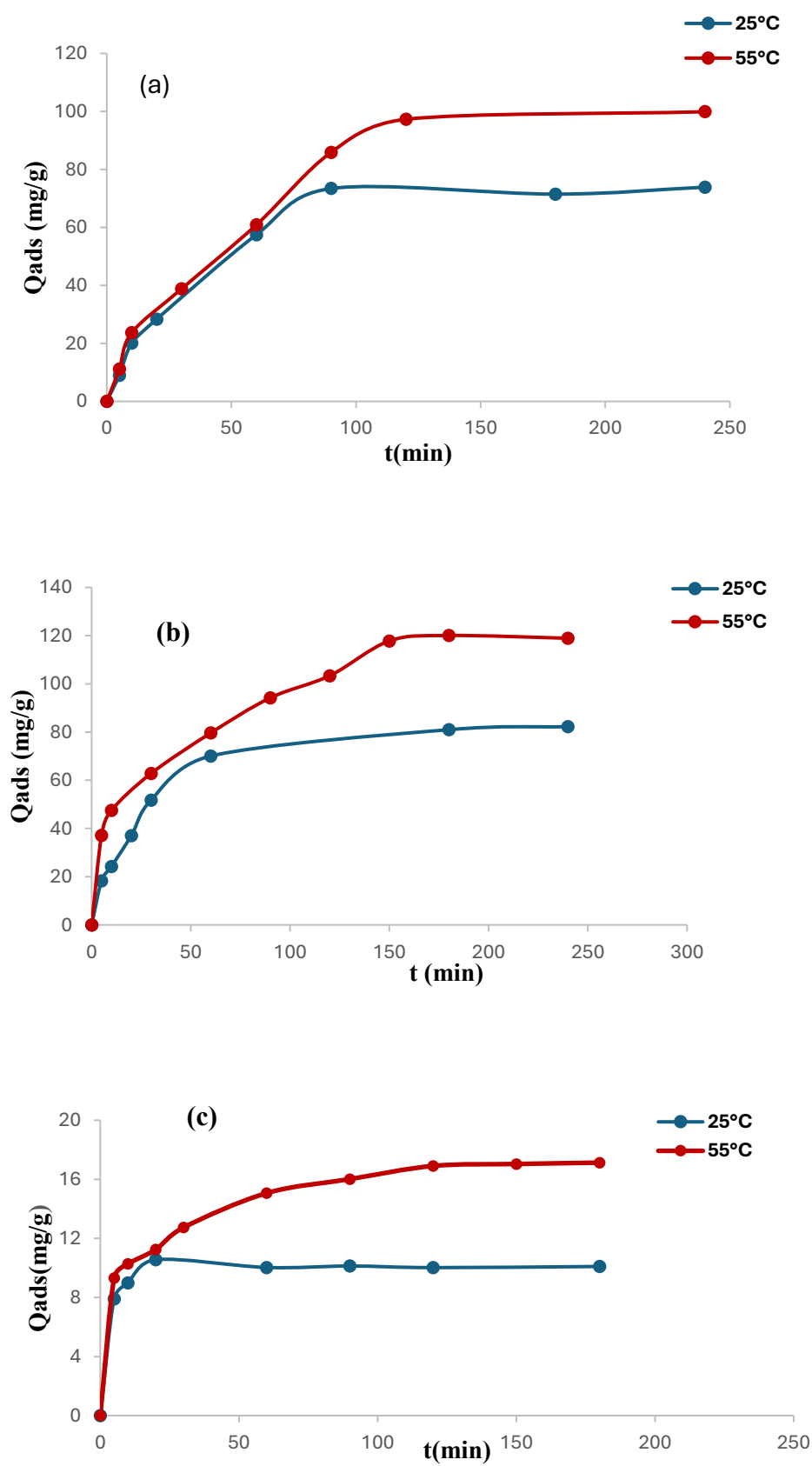


Figure II.9: Cinétiques d'adsorption des HDLs Brut et modifié à 55°C, (a) pour bleu Bemacide et (b) pour bleu de méthylène.

L'adsorption des colorants par les HDLs, brut et modifié, est rapide au cours des 30 et 90 premières minutes pour le bleu de méthylène et le bleu Bemacide, respectivement. Les courbes tendent ensuite vers un palier. L'équilibre est atteint après 90 min de contact pour le bleu de méthylène, et après 120 min et 150 min pour le bleu Bemacide pour les HDLs brut et modifié, respectivement, car au-delà, la variation n'est plus significative (Figure II.9).



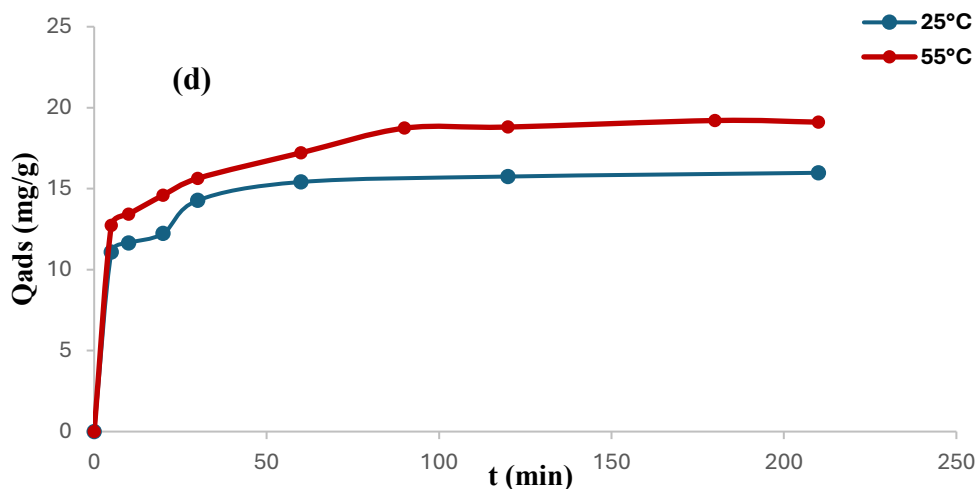


Figure II.10: Cinétique d'adsorption du bleu Bemacide par le HDL brut (a), du bleu Bemacide par le HDL modifié (b), du bleu de méthylène par le HDL brut (c) et du bleu de méthylène par le HDL modifié (d).

La quantité adsorbée maximale par les HDLs brut et modifié, pour les colorants bleu Bemacide et bleu de méthylène, augmente avec la température (Figure II.10).

À titre d'exemple, pour le bleu Bemacide, la quantité adsorbée atteint environ 73,4 mg/g à 25 °C et 97,23 mg/g à 55 °C avec le HDL brut, tandis qu'elle passe de 82 mg/g à 25 °C à 120 mg/g à 55 °C avec le HDL modifié.

Ces résultats confirment que l'adsorption est favorisée à des températures élevées, ce qui suggère un processus de nature endothermique.

II.4.5.1 Modèle de pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Le modèle de Lagergren (1898) décrit la cinétique d'adsorption en supposant que la vitesse est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant :

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

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 l'équation précédente permet d'obtenir la relation suivante :

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

Dans le cas où la cinétique d'adsorption obéit au modèle du pseudo-premier ordre, la représentation de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps donne une droite dont la pente est égale à $-k_1 / 2,303$. L'application de ce modèle est présentée dans les figures II.11 et II.12. Les paramètres issus de la linéarisation sont regroupés dans les tableaux II.4 et II.5, relatifs au bleu Bemacide et au bleu de méthylène.

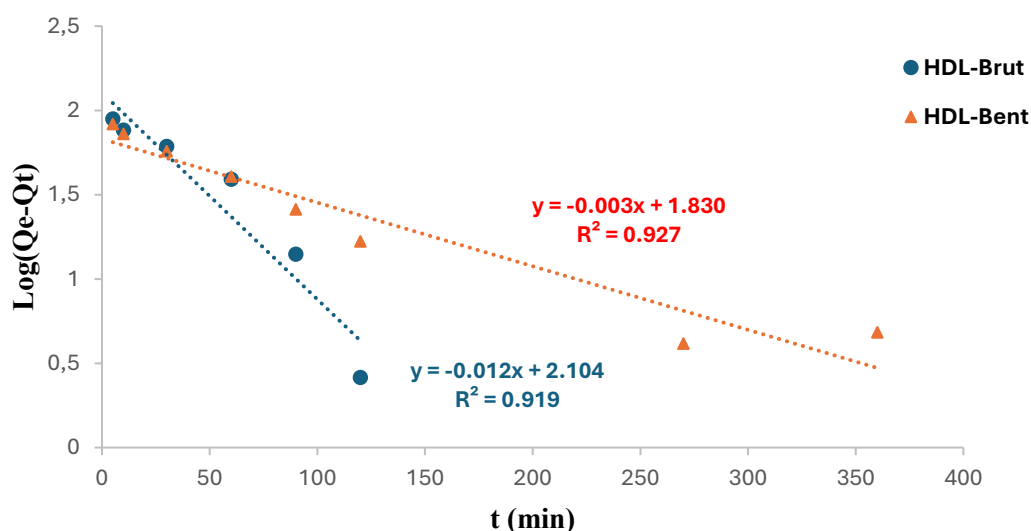


Figure II.11: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de bleu Bemacide pour HDL Brut et modifié

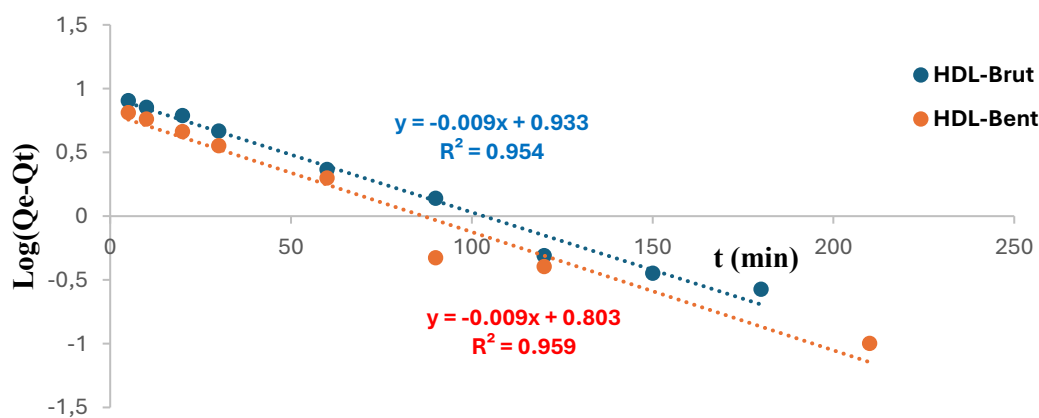


Figure II.12: Cinétique de pseudo -premier ordre pour l'adsorption de bleu de méthylène pour HDL Brut et modifié.

Tableau II.4: Paramètre du modèle de pseudo -premier ordre de l'adsorption du bleu Bemacide pour Les HDL (Brut et modifié)

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	99,866	127,057	0,027	0,919
HDL modifié	120,066	67,608	0,006	0.927

Nous observons que ce modèle ne correspond pas correctement à nos résultats expérimentaux. En effet, une différence significative existe entre les quantités adsorbées mesurées expérimentalement, $Q_{e\text{exp}}$, et celles calculées, $Q_{e\text{cal}}$ (voir Tableau II.4).[42]

Tableau II.5: Paramètre du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du bleu de méthylène pour Les HDL (Brut et modifié)

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	17,396	8,683	0,020	0,954
HDL modifié	19,206	6,362	0,021	0,959

Le modèle pseudo-premier ordre ne décrit pas correctement l'adsorption du bleu de méthylène sur les HDLs brut et modifié car $R^2 < 0.96$. [42]

II.4.5.2 Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre met en évidence l'intervention d'un mécanisme de chimisorption, pouvant impliquer notamment un transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant solide. Il est exprimé par la relation suivante

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

Où :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g/mg.min).

L'intégration de cette équation conduit à l'expression suivante:[43]

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

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

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

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 les Figures II.13 et II.14 pour le bleu Bemacide et le bleu de méthylène respectivement. Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , des constantes de pseudo-second ordre k_2 ainsi que du coefficient de régression R^2 sont regroupées dans le Tableau II.6 pour le bleu Bemacide et dans le Tableau II.7 pour le bleu de méthylène.

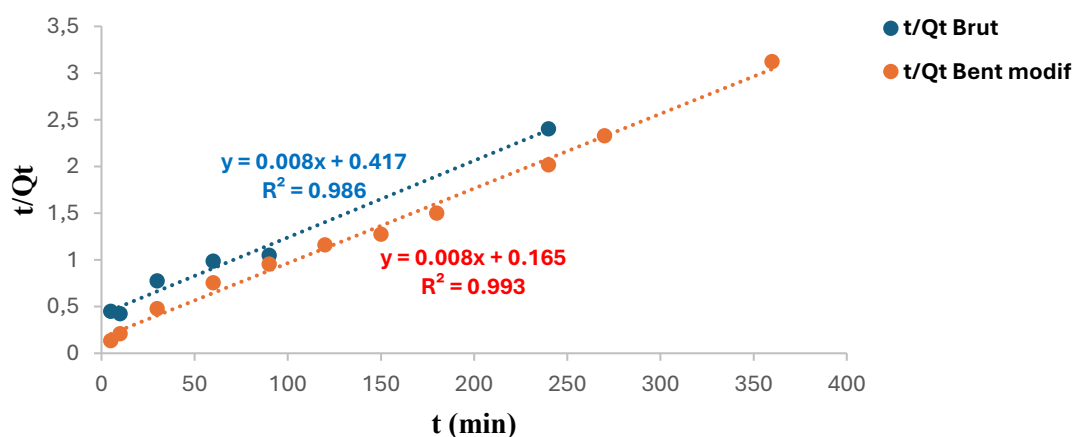


Figure II.13: Cinétique de pseudo -second ordre pour l'adsorption du bleu Bemacide par HDL Brut et modifié.

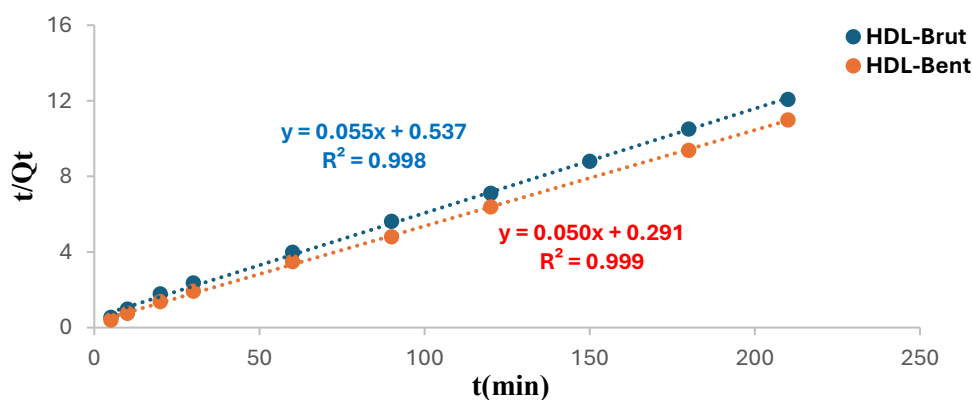


Figure II.14: Cinétique de pseudo -second ordre pour l'adsorption du Bleu de méthylène par HDL Brut et modifié.

Tableau II.6: Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du bleu Bemacide par les HDLs Brut et modifié.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{eexp} (mg/ g)	Q_{ecal} (mg/g)	h (mg / g.min)	K_2 (g /mg .min)	R^2
HDL-Brut	99.86	112.359	2.398	0.00018	0,986
HDL modifié	120.06	125	6.060	0.0003879	0,993

Ces résultats montrent que l'adsorption du bleu Bemacide est correctement décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre pour les deux adsorbants, ce qui est confirmé par les valeurs élevées de R^2 , proches de l'unité. [42]

Tableau II.7: Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du bleu de méthylène par les HDLs Brut et modifié.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{eexp} (mg /g)	Q_{ecal} (mg/ g)	h (mg/ g.min)	K_2 (g/ mg. min)	R^2
Brut	17,39	18,11	196402,15	598,44	0,998
HDL modifié	19,206	19,685	514588,24	1327,96	0,999

Les résultats obtenus indiquent que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit adéquatement l'adsorption du bleu de méthylène par les HDLs brut et modifié. Les coefficients de corrélation R^2 étant très proches de 1. De plus, les quantités adsorbées expérimentales et calculées sont proches pour les HDLs bruts et modifié. [42]

II.4.5.3 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:

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

Où :

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

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 [44].

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la Figure II.15 et la Figure II.16 et dans le Tableau II.8 et le Tableau II .9 pour bleu Bemacide et bleu de méthylène

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.

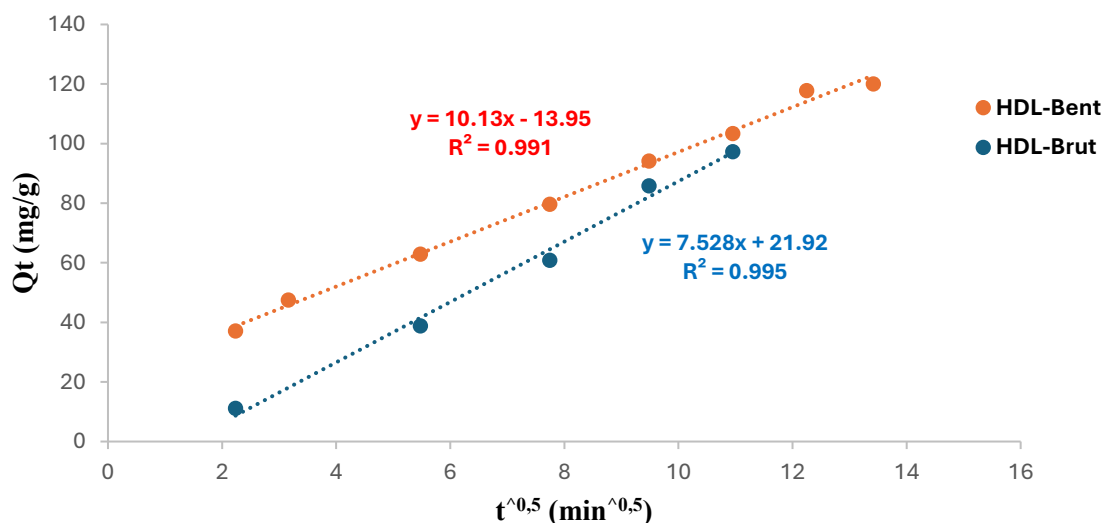


Figure II.15: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du bleu Bemacide par HDL Brut et modifié.

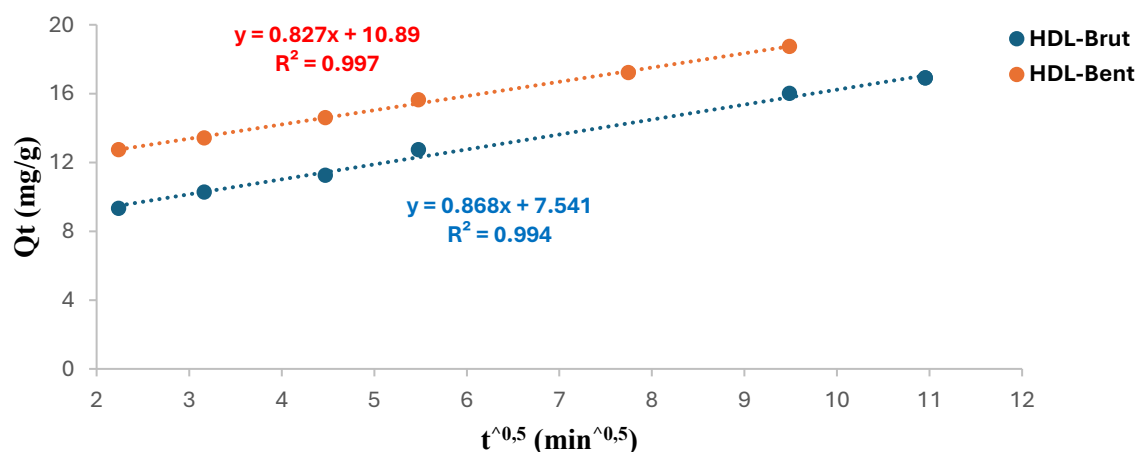


Figure II.16: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du bleu de méthylène par HDL Brut et modifié.

Tableau II.8: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour bleu Bemacide

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	$Q_{e \text{ exp}} \text{ (mg/ g)}$	$K_{id} \text{ (mg/g min}^{1/2}\text{)}$	$l \text{ (mg/g)}$	R^2
HDL Brut	97,266	10,13	13,95	0,991
HDL modifié	120.06	7,528	21,92	0,995

D'après les valeurs des coefficients de corrélation R^2 , le modèle de diffusion intra-particulaire décrit de manière satisfaisante la cinétique d'adsorption du bleu Bemacide sur les HDLs bruts et modifiés.

Tableau II.9: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour Bleu de méthylène

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	$Q_{e \text{ exp}} \text{ (mg/ g)}$	$K_{id} \text{ (mg/g min}^{1/2}\text{)}$	$l \text{ (mg/g)}$	R^2
HDL Brut	16,906	0,694	8,473	0,993
HDL modifié	18,734	0,551	12,227	0,997

Sur la base des coefficients de corrélation R^2 , on peut affirmer que le modèle de diffusion intra-particulaire représente correctement la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les HDLs bruts et modifiés.

II.4.5.4 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.

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

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

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 : [45]

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

Où :

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

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

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

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 [46].

Les résultats de l'application de ce modèle sont présentés dans le tableau II.10 pour le bleu Bemacide et le bleu de méthylène.

L'ajustement mathématique des données expérimentales selon le modèle d'Elovich est illustré à la Figure II.17 pour le bleu Bemacide et à la Figure II.18 pour le bleu de méthylène.

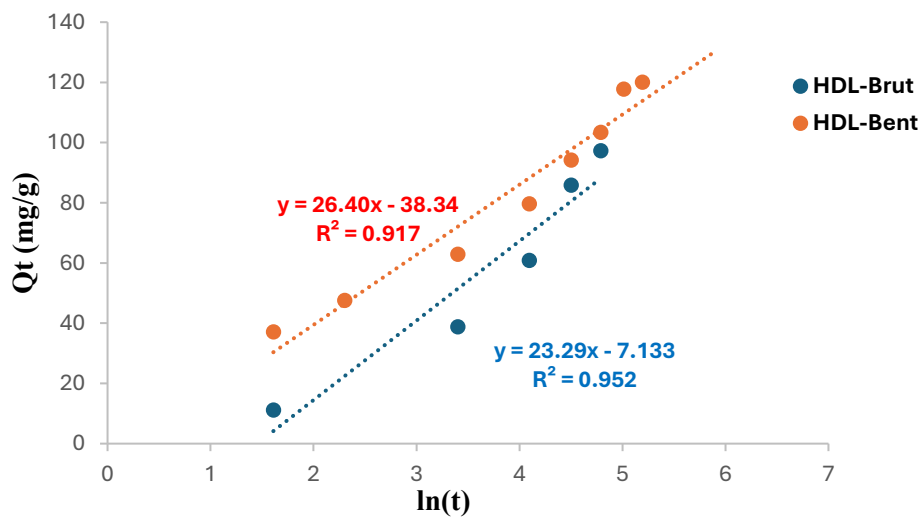


Figure II.17: Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du Bleu Bemacide par HDL Brut et modifié

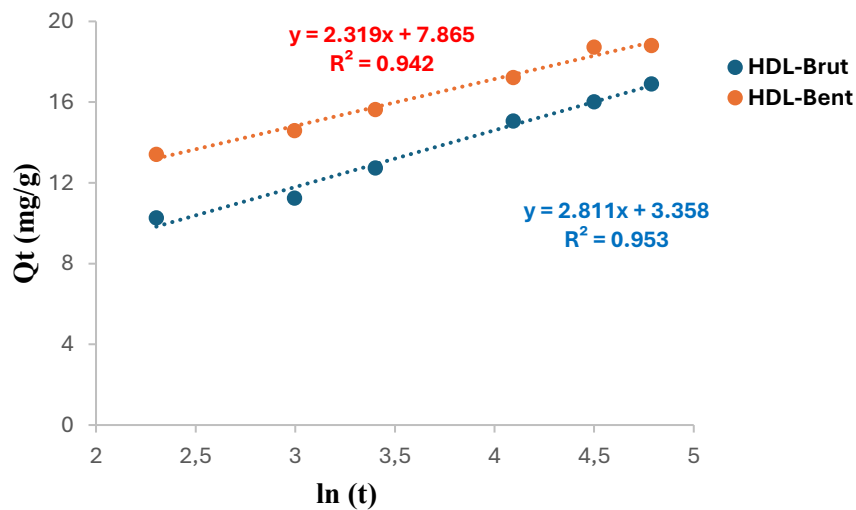


Figure II.18: Application du modèle d'Elovich à l'adsorption du bleu de méthylène par HDL Brut et modifié.

Tableau II.10: Paramètres de linéarisation du modèle d'Elovich pour bleu Bemacide et bleu de méthylène

Bleu Bemacide			
Adsorbant	α (mg/ g min)	β (g/mg)	R^2
HDL brut	26,188	0,059	0,917
HDL modifié	17,146	0,043	0,952
Bleu de méthylène			
Adsorbant	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	B (g mg ⁻¹)	R^2
HDL brut	9,282	0,355	0,953
HDL modifié	68,902	0,431	0,942

Nos résultats montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de l'adsorption du bleu Bemacide et bleu de méthylène par nos HDLs, car le coefficient R^2 est insignifiant ($R^2 < 0.96$). Ceci prouve également qu'on n'a pas affaire à une chimisorption.

II.4.6 Affinité d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des polluants étudiés (bleu Bemacide et bleu de méthylène) ont été réalisées à l'air libre à différentes températures ($T = 25$ et 55 °C). Une série de béchers contenant chacun 20 ml de solution a été préparée, avec des concentrations initiales comprises entre 50 et 900 mg/L pour le bleu Bemacide, et entre 10 et 700 mg/L pour le Bleu de méthylène. Les mélanges ont été soumis à une agitation pendant un temps de contact prédéterminé, puis centrifugés pendant 20 minutes avant analyse.

L'affinité d'adsorption correspond à la quantité de bleu Bemacide ou de bleu de méthylène retenue par les échantillons, à une température donnée, en fonction de la concentration à l'équilibre. La Figure II.19 présente les résultats obtenus à 55 °C pour le bleu Bemacide et le bleu de méthylène. L'analyse des résultats met en évidence que le matériau HDL modifié possède la meilleure affinité d'adsorption, alors que le HDL brut présente la capacité de fixation la plus faible. Par ailleurs, la capacité d'adsorption des matériaux modifiés (HDL modifié) est globalement supérieure à celle des matériaux non modifiés (HDL brut). À titre d'exemple, à 55 °C, les quantités adsorbées pour le bleu Bemacide sont de 465 mg/g pour le HDL brut et de 554 mg/g pour le HDL modifié. De même, pour le bleu de méthylène à la même température, les quantités

adsorbées sont respectivement de 385.95mg/g pour le HDL brut et de 423.92 mg/g pour le HDL modifié.

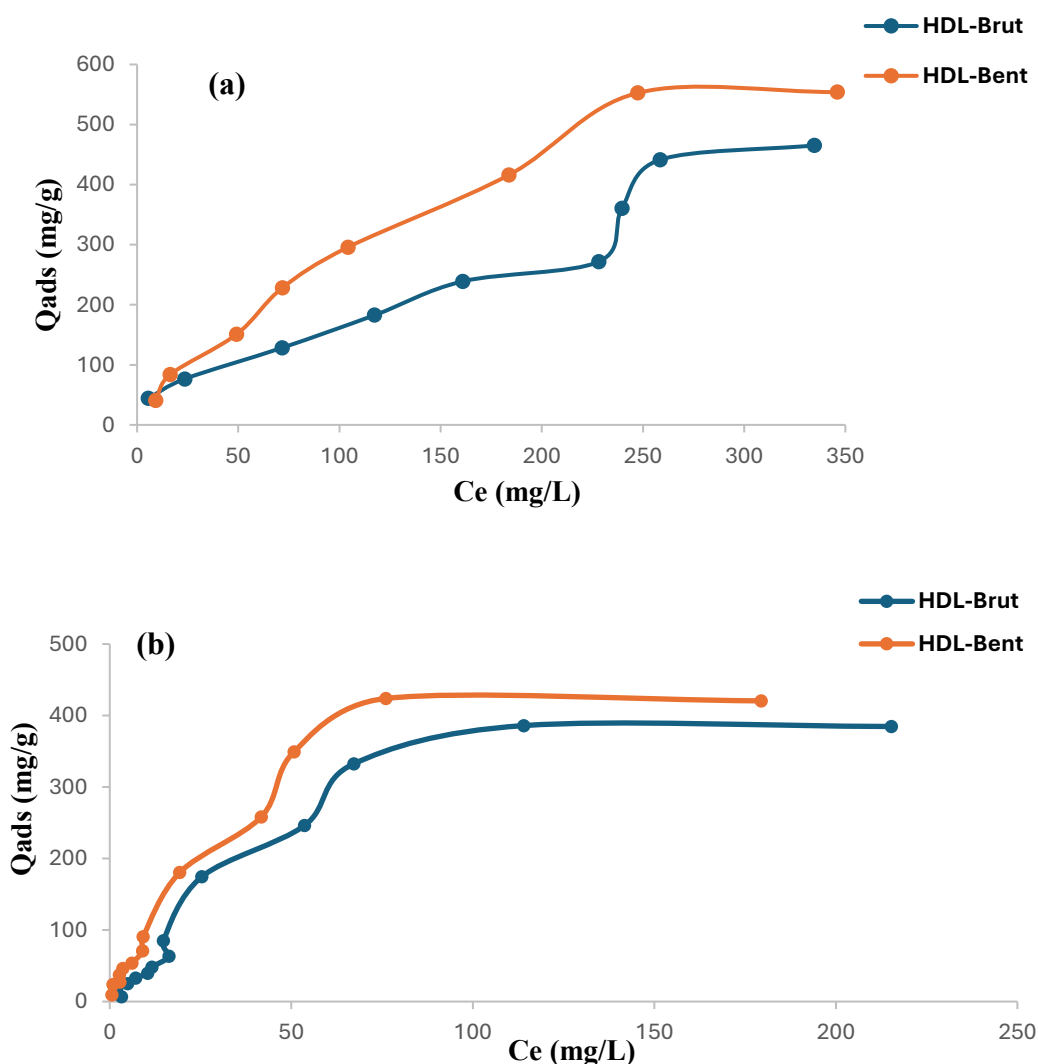


Figure II.19: Isothermes d'adsorption du bleu Bemacide (a) et du bleu de méthylène (b) sur les différents HDL synthétisés.

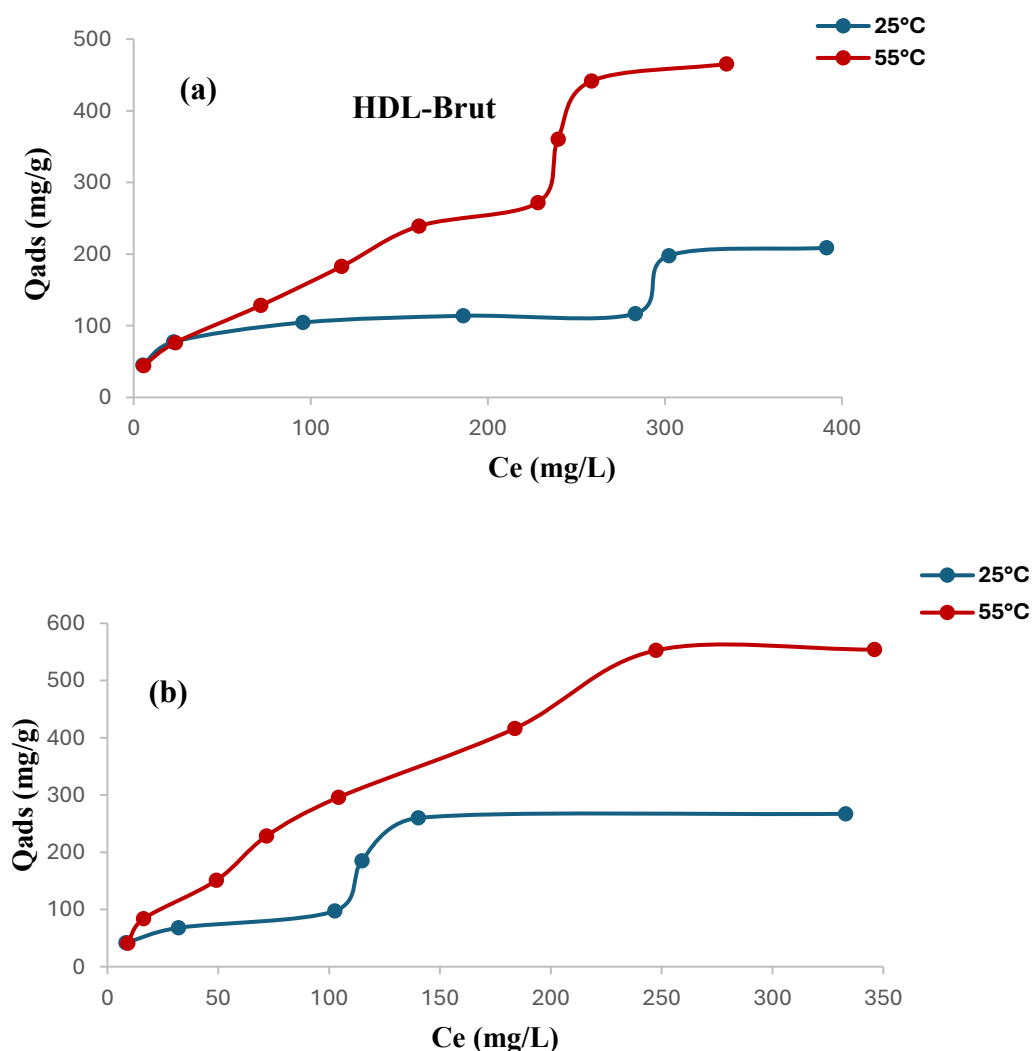
La quantité adsorbée (Q_{ads}) augmente avec C_e puis atteint un plateau, indiquant la saturation des sites actifs.

II.4.7 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du bleu Bemacide et bleu de méthylène à 25, 40 et 55 °C, par l'HDL Brut et modifié, sont représentées sur la figure II.20, 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, l'HDL modifié adsorbe 267,07 mg/g et 554 mg/g pour bleu Bemacide et 386,71 mg/g et 420,08 mg/g pour Bleu de méthylène à 25°C et 55°C respectivement.

Les isothermes obtenues sur la Figure II.20 montrent que la quantité de colorant adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration résiduelle. Les isothermes présentent une allure de type S pour les HDLs brut et modifié à 25 °C pour les deux colorants, ainsi que pour l' HDL brut à 55 °C avec le bleu Bemacide. Elles sont de type L pour les HDLs brut et modifié à 55 °C pour les deux colorants, le bleu Bemacide et le bleu de méthylène, selon la classification de Giles et al.



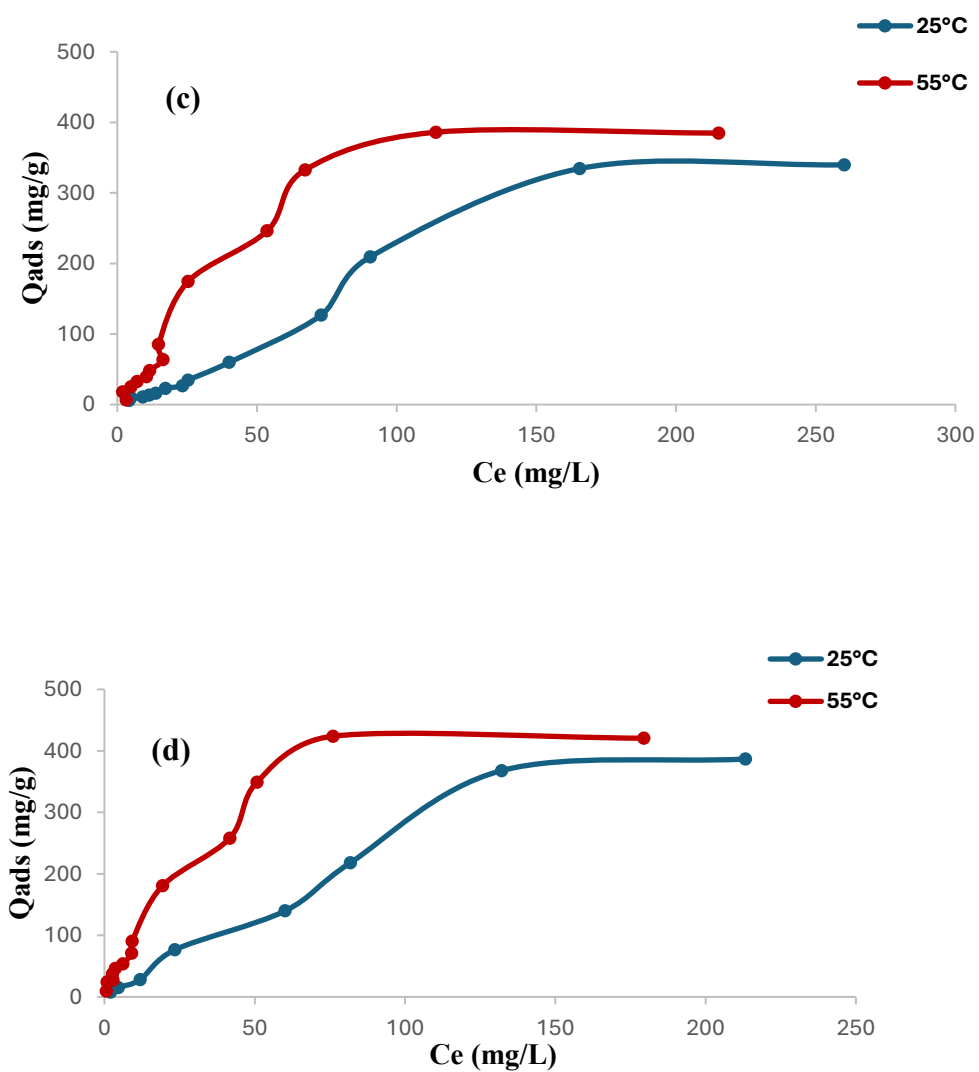


Figure II.20: Isothermes d'adsorption du bleu Bemacide sur les HDLs brut (a) et modifié (b), ainsi que du bleu de méthylène sur les HDLs brut (c) et modifié (d).

II.4.8 Modélisation des isothermes

II.4.8.1 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 :

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

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: [47]

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

En représentant graphiquement $\ln(Q)$ en fonction de $\ln(C_e)$, on obtient une relation linéaire caractérisée par une pente égale à $1/n$ et une ordonnée à l'origine correspondant à $\ln(K_F)$.

Selon le modèle de Freundlich, il existe différents types de sites d'adsorption présentant des énergies variées, distribuées suivant une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction traduit l'hétérogénéité des sites d'adsorption.

La linéarisation des données expérimentales relatives aux processus d'adsorption sur les HDL, qu'ils soient modifiés ou bruts, conformément au modèle de Freundlich, est présentée dans le tableau II.11 pour le bleu Bemacide, et dans le tableau II.12 pour le bleu de méthylène.

Tableau II.11: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich de bleu Bemacide

Adsorbant	T (°C)	K_F	n	R^2
HDL Brut	25	24,828	2,849	0,979
	40	1,381	1,223	0,989
	55	17,357	2,012	0,982
HDL modifié	25	6,528	1,876	0,974
	40	7,893	1,795	0,994
	55	8,697	1,329	0,989

D'après le Tableau II.11, le modèle de Freundlich présente une bonne adéquation avec les données expérimentales pour HDL Brut et modifié ($R^2 > 0,97$), il montre une excellente corrélation à 40 et 55°C mais devient moins représentatif à 25°C. [42]

Tableau II.12: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich de bleu de méthylène

Adsorbant	T (°C)	K_F	n	R^2
HDL Brut	25	1,030	0,924	0,993
	40	0,710	0,834	0,980
	55	3,966	0,956	0,983
HDL modifié	25	4,371	1,148	0,992
	40	3,043	0,996	0,983
	55	16,022	1,312	0,981

Les résultats de tableau.12, confirment que le modèle de Freundlich est adéquat pour Bleu de méthylène sur HDL Brut et modifié car le coefficient de corrélation R^2 est significative ($R^2 > 0.98$). [42]

II.4.8.2 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle simple d'adsorption en monocouche. Il suppose qu'une seule espèce, provenant de la solution, est adsorbée sur une surface homogène constituée d'un nombre limité de sites d'adsorption. L'expression mathématique associée à ce modèle s'écrit généralement comme suit :

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

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 : représente la constante de Langmuir, liée à l'énergie d'adsorption. Elle dépend de la température et augmente avec l'intensité des interactions entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Son unité est (L/g) ou (dm³/g)

Ce modèle peut être étendu à plusieurs espèces adsorbées ou à différents sites d'adsorption. Toutefois, le fait que les données expérimentales s'ajustent à une relation de type Langmuir ne signifie pas forcément que toutes les hypothèses du modèle sont vérifiées. Néanmoins, cet ajustement permet d'estimer empiriquement la capacité maximale d'adsorption d'une surface donnée pour une espèce précise.

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir peut s'écrire sous la forme suivante : [48]

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

La représentation graphique de la relation $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de C_e permet de déterminer les valeurs de Q_{max} et de K_L

L'évaluation de la pertinence du modèle théorique par rapport aux données expérimentales repose sur le coefficient de détermination R^2 .

Tableau II.13: Paramètres issus de la linéarisation du modèle de Langmuir pour le bleu Bemacide

Adsorbant	T°C	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
HDL Brut	25	125	0,082	0,999
	40	250	0,011	0,999
	55	512,820	0,004	0,999
HDL modifié	25	333,333	0,014	0,993
	40	322,58	0,005	0,989
	55	625	0,007	0,997

Les données expérimentales s'ajustent mieux au modèle de Langmuir pour les HDL bruts et modifiés, comme l'indique la valeur du coefficient de détermination (R^2), proche de l'unité.

Tableau II.14: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour bleu de méthylène

Adsorbant	T°C	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
HDL Brut	25	333,333	0,003	0,995
	40	294,117	0,007	0,993
	55	434,78	0,021	0,997
HDL modifié	25	384,61	0,010	0,995
	40	416,666	0,021	0,977
	55	471,698	0,029	0,997

On remarque que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les isothermes expérimentales, vu le coefficient de corrélation R^2 , $R^2 \geq 98$.

À 55°C, la capacité d'adsorption maximale, Q_m , est plus grande, confirmant à nouveau le caractère endothermique de l'adsorption de bleu Bemacide et de bleu de méthylène.

Les propriétés de l'isotherme de Langmuir peuvent également être décrites à l'aide du facteur de séparation R_L , déterminé par l'expression suivante :

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

Où

C_0 : Représente la concentration initiale de l'adsorbat en solution.

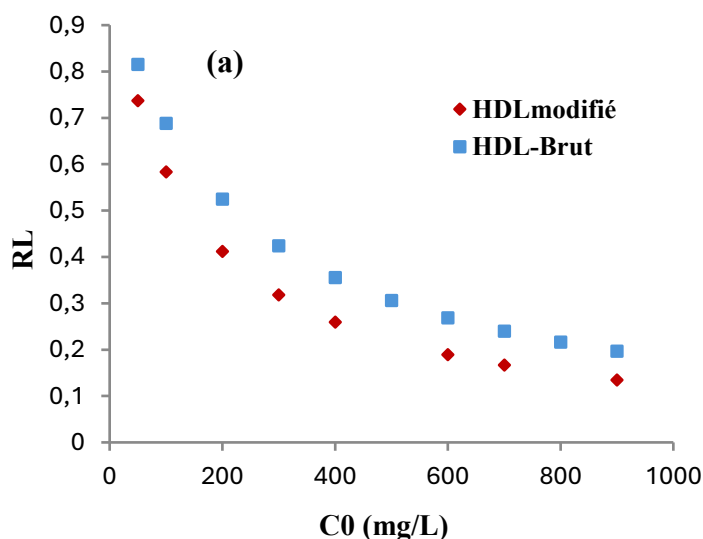
Les valeurs du facteur R_L permettent de déterminer la nature de l'adsorption, qui peut être :

Défavorable lorsque $R_L > 1$

Linéaire lorsque $R_L = 1$

Irréversible lorsque $R_L = 0$

- Favorable pour $0 < R_L < 1$ L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 55°C est représentée sur la figure II.21. Pour les HDL Brut et modifié et pour les colorants bleu Bemacide et bleu de Méthylène. Les valeurs du facteur de séparation R_L sont comprises entre 0 et 1, Ceci montre que l'adsorption est un processus favorable pour les deux colorants (bleu Bemacide et bleu de Méthylène).[42]



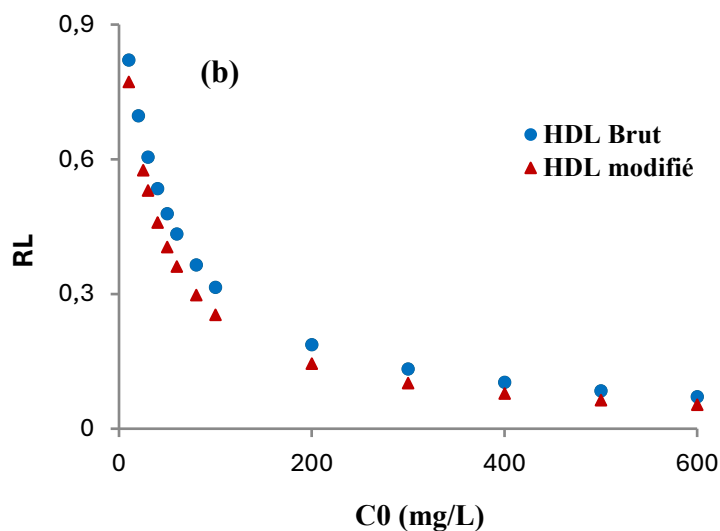


Figure II.21: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, (a) pour bleu Bemacide et (b) pour bleu de Méthylène.

II.4.8.3 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) [49].

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

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

Où

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

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

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

T : la température absolue.

L'isotherme de Temkin considère que la diminution de la chaleur d'adsorption en fonction du degré de recouvrement suit une évolution linéaire plutôt que logarithmique. Afin d'évaluer les constantes de Temkin B_t et K_t , la courbe Q_e de en fonction de $\ln C_e$ a été tracée, ce qui a permis de déterminer la pente ainsi que l'ordonnée à l'origine.

Les valeurs des paramètres B_t , K_t et du coefficient de corrélation R^2 sont présentées dans le tableau II.15 pour le bleu Bemacide et dans le tableau II.16 pour le bleu de méthylène

Tableau II.15: Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin appliqué au bleu Bemacide

Adsorbant	T (°C)	B_t (J / mol)	K_t (L / g)	R^2
HDL Brut	25	18,24	2,672	0,988
	40	97,61	0,015	0,981
	55	127,7	0,037	0,988
HDL modifié	25	59,9	0,228	0,993
	40	70,32	0,058	0,987
	55	206	0,041	0,999

Le modèle de Temkin est approprié pour décrire le processus d'adsorption. Les résultats suggèrent que nos matériaux pourraient être des adsorbants efficaces pour le bleu Bemacide.

Tableau II.16: Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin appliqué au bleu de méthylène

Adsorbant	T (°C)	B _t (J/ mol)	K _t (L/ g)	R ²
HDL Brut	25	17,64	0,194	0,974
	40	62,37	0,082	0,993
	55	180,2	0,111	0,996
HDL modifié	25	89,96	0,105	0,933
	40	34,4	0,308	0,994
	55	111,5	0,242	0,995

Le modèle de Temkin présente une adéquation globalement satisfaisante avec les données expérimentales, comme l'indiquent les valeurs des coefficients de corrélation R².

II.4.8.4 Modèle de Dubinin-Radushkevich

Une relation supplémentaire, couramment appliquée dans l'étude des isothermes, a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947. Cette expression, adaptée aux surfaces hétérogènes, permet de déterminer les propriétés de porosité apparente ainsi que l'énergie libre d'adsorption.

L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R) s'écrit sous la forme suivante :

$$Q_e = Q_m \exp \left(-B_d \left(R T \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C_e} \right)^2 \right) \right) \right) \quad (\text{II.19})$$

Où

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

Q_e : quantité d'ions adsorbés par unité de masse (mg/g)

Q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : concentration des ions à l'équilibre dans la solution (mg/L)

B_d : constante associée à l'énergie d'adsorption (mol²·KJ⁻²)

R : constante universelle des gaz (KJ·K⁻¹·mol⁻¹)

T: température absolue (K)

L'énergie libre peut être déterminée selon l'expression 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 [50].

Les valeurs des constantes de D-R, Q_m et E_D sont reportées dans le Tableau II.17 pour bleu Bemacide et le Tableau II.18 pour bleu de méthylène

Tableau II.17: Valeurs des Paramètres Dubunin -Radushkevich (D-R) pour Bleu Bemacide

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
HDL Brut	25	215,293	1,00E-03	0,0224	0,999
	40	196,763	2,00E-03	0,0158	0,999
	55	494,229	0,002	0,0158	0,979
HDL modifié	25	347,929	2,00E-03	0,0158	0.710
	40	243,715	1,00E-03	0,0224	0.971
	55	608,501	1,00E-03	0,0224	0.993

Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide du modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R), qui a révélé que les HDLs modifiés présentent une capacité d'adsorption maximale (Q_m) significativement plus élevée que les HDLs Brut à toutes les températures étudiées, avec des valeurs respectives de 608.5 mg/g et 494.2 mg/g à 55°C. Pour 55°C, l'énergie libre moyenne $E_D = 0,0224$ et 0,0158 kJ mol⁻¹ pour les HDLs modifié et brut respectivement. E_D est un paramètre utilisé pour

prédire le type d'adsorption (l'énergie d'interaction lors de l'intercalation du Bleu Bemacide). Une valeur $E_D < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ est une indication de physisorption.

Tableau II.18: Valeurs des Paramètres Dubunin -Radushkevich (D-R) pour bleu de méthylène

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
HDL Brut	25	331,955	5,00E-04	0,0316	0,887
	40	200,537	3,40E-05	0,0086	0,996
	55	393,763	7,00E-05	0,0084	0,998
HDL modifié	25	406,628	7,00E-04	0,0267	0,984
	40	348,974	3,50E-05	0,0120	0,988
	55	442,747	2,10E-05	0,0154	0,993

Le modèle de Dubinin–Radushkevich montre une forte adéquation pour l'adsorption du bleu de méthylène, avec des valeurs de $R^2 > 0,98$ sauf pour l'HDL brut à 25°C (R^2 insignifiant). Pour les HDLs brut et modifié, à différentes températures, les valeurs de l'énergie d'adsorption E_D sont inférieure à 8 KJ/mol indiquent une physisorption.

En outre, les quantités d'adsorption Q_m à 55°C sont 442,7 et 393,8 mg/g pour les HDLs modifié et brut respectivement

II.4.9 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 [51]. 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 :

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

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: [52]

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

Afin d'obtenir une relation linéaire, on trace $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température. L'analyse de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite permet de déterminer l'enthalpie standard (ΔH) ainsi que l'entropie standard (ΔS).

Par ailleurs, l'énergie libre de Gibbs (ΔG) est donnée par la relation : $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Où

ΔH et ΔS représentent respectivement l'enthalpie et l'entropie standards. Les paramètres thermodynamiques, à savoir ΔG° , ΔH° et ΔS° , sont évalués afin d'apprécier la faisabilité et la nature du phénomène d'adsorption.

Tableau II.19: Valeurs des Paramètres d'étude thermodynamique pour bleu Bemacide et Bleu de méthylène.

Bleu Bemacide						
Adsorbant	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole.K)	ΔG (KJ/mole)			
			25°C	40°C	55°C	R ²
HDL Brut	1,132	0,042	-11,543	-12,181	-12,819	0,999
HDL modifié	0,463	0,054	-15,775	-16,592	-17,409	0,968
Bleu de méthylène						
Adsorbant	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole.K)	ΔG (KJ/mole)			
			25°C	40°C	55°C	R ²
HDL Brut	0,622	0,086	-24,996	-26,285	-27,575	0,978
HDL modifié	0,379	0,086	-25,264	-26,554	-27,845	0,999

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 et pour les deux colorants.

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

Les variations d'entropie (ΔS°) sont positives, ce qui indique une augmentation du désordre des molécules des colorants bleu Bemacide et bleu de méthylène à l'interface matériau-solution au cours du processus d'adsorption. [53].

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a pour objectif principal l'application des HDLs en vue de l'élimination des colorants bleu Bemacide et Bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses. 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 2.

Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes ainsi qu'une étude thermodynamique. Les isothermes sont de type S et L pour les HDLs brut et modifié 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 modifiés montrent une grande affinité pour l'adsorption du bleu Bemacide et de bleu de méthylène par rapport aux HDLs brut.

L'étude cinétique montre que:

Pour le bleu de méthylène, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 90 min pour les deux matériaux. En revanche, pour le bleu Bemacide, les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre sont de 120 min et 150 min pour les HDLs brut et modifié, respectivement.

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

La capacité d'adsorption des matériaux modifiés (HDL modifié) est plus élevée que celle des matériaux bruts (HDL Brut) pour les deux colorants étudiés (bleu Bemacide et Bleu de méthylène). Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la surface spécifique du matériau modifié.

Les grandeurs thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° , déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff, ont révélé que:

Le processus de fixation des colorants bleu Bemacide et bleu de méthylène sur les HDLs bruts et modifiés est de nature physique ($\Delta H^\circ < 50 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et endothermique ($\Delta H^\circ > 0$)

Les molécules des colorants bleu Bemacide et bleu de méthylène à l'interface matériau-solution deviennent plus désordonnées au cours du processus d'adsorption, comme l'indique la valeur positive de l'entropie ($\Delta S^\circ > 0$).

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 et cationiques.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] AKSAS HAMOUCHE «étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels » thèse de doctorat Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, Algérie, 2013
- [2] HABIB BOUZID,(2023) «les procédés d'adsorption et séparation membranaire principes et application ».Edition des Itinéraires Scientifiques
- [3] Crittenden J.C., Trussell R.R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G., MWH's Water Treatment: Principles and Design, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken NJ, 2005, p. 984.
- [4] PERRIN ET PIERRE,S.J. (1999), chimie industrielle , IN BOUAZZA, 2012
- [5] MASOUD B.KASIRI (2011) « traitement des eaux usées colorées », procédé photo-Fenton. Editions Universitaires Européennes, Allemagne.
- [6] Khaoula, S., & Talbi, F.(2019), Étude d'adsorption du rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier (Mémoire de master). Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie.
- [7] Benmeziane, K., & Lehlali, S.(2017), Étude de phénomène d'adsorption de bleu de Méthylène sur les coquilles des amandes (Master académique). Université A. Mira-Bejaia, Algérie p. 5
- [8] Zollinger, H.(1987) Color chemistry, syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, VCH Publishers weinheim, Germany
- [9] Bauer, C ., Jacques ,P . , Kalt, A.(2001), Photo oxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂ ,J.Photo biol .A 140 , p. 87-92.Elsevier ,Netherlands.
- [10] CHIOUM, 2004 cité dans BENALI, 2013
- [11] Bengrine, A. (2011)(n.d.). Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentonite(Magistère). Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen, Algérie pp. 16-18
- [12] BENDOU SAMIRA,(2009) «utilisations des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture», Mémoire de magistère, université M'HAMAD BOUGRA BOUMERDES ,Algérie
- [13] R.M.TAYLOR (1984) «the rapid formation of crystalline double hydroxide salts and other compounds by controlled hydrolysis » clay minerals, pp 591-603, United Kingdom

- [14] CARLOS J.SERMA, JOSE L.RENDON, JUAN E.IGLESIAS «Crystal-chemical study of layered $[Al_2Li(OH)] + X \cdot nH_2O$ » Clays and clays minerals, vol 30, 1982, pp180-184.
- [15] D.R.C KEMPE (1969)«the cell parameters of the arfredsonite-eckermannite series, with observations on the MgO and total iron content of amphiboles »Mineralogical magazine, vol 37, pp 319-334,United Kingdom
- [16] H.F.W TAYLOR (1969) «ségrégation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite »Mineralogical magazine, vol 37, pp 338-342,United Kingdom
- [17] E.DOMANSKA, J.NEDOMA, W.ZABINSKI(1969) «X ray powder data for idocrase » Mineralogical magazine, vol 37, pp344-349,United Kingdom
- [18] P.R.HOOPER, L.ATAKINS (1969) «the preparation of fused samples in X-ray fluorescence analysis » Mineralogical magazine, vol 37, pp 410-415, United Kingdom
- [19] A.AMOSS, E.E.FEJER, P.G.EMBREY (1969) «on the X-ray identification of amblygonite and monte brasite » Mineralogical magazine, vol 37, pp 415-422, United Kingdom
- [20] H.F.W TAYLOR (1969) « Crystal structure of some double hydroxide minerals» Mineralogical magazine, vol 39, United Kingdom
- [21] M.VUCELIC, W.JONES, G.D.MOGGRIDGE(1997) « Cation ordering in synthetic layered double hydroxide » clays and clay minerals, vol 45, 1997, pp 803-813,USA
- [22] MARIA.J.HERNANDEZ-MORENO, M.A.ULIBARRI, C.J.SERMA; «IR characteristics of hydrotalcite-like compounds » physics and chemistry of minerals, Springer-Verlag, Germany, 1985, pp 34-38
- [23] S.KANNAN « catalytic application of hydrotalcite -like materials and their derived forms» catalysis survery from Asia, vol 10, 2006, pp117-137, Netherlands
- [24] ANTHONY CADENE «Etude expérimentale multi echelle du transport ionique et aqueux en milieu poreux chargé : argile » thèse de doctorat Université PIERRE et MARIE CURIE – PARIS, 2005, France
- [25] M. NIKI BACCILE «Contribution à l'étude des interactions tensioactif/silice au sein de poudres mésostructurées de silice » thèse de doctorat Université PARIS 6.2006, France
- [26] ERWAN GÉRAUD «élaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses» thèse de doctorat Université BLAISE PASCAL 2006, France

- [27] M. DIARRA ; M. MBODJA. NDIAYE,O. NDOYE, G. MBAYE, L. A. D. DIOUFM. MBODJ, A. NDIAYE, O. NDOYE, G. MBAYE, L. A. D. DIOUF «synthèse et propriétés magnétiques de nitrates basiques mixtes unidimensionnels $Zn_xCO_{1-x}(OH)(NO)_3, H_2O$ » Journal des Sciences vol 7, 2007, pp 33-40,Sénégal.
- [28] SOLENE TADIER «étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage» thèse de doctorat Université de TOULOUSE, France ,2009.
- [29] BRIAN GRECOIRE «relation composition-structure des hydroxydes doubles lamellaire : effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire »thèse de doctorat Université de LORRAINE, France, 2012
- [30] K.HEDUIT, N. PATOUILLET cour « génialité sur la structure cristalline » Ecole Technique Supérieure de Chimie de l'Ouest ANGERS Ouest de la France site internet eduscol.education.fr/rnchimie/chi_gen/.../01_structure_cristalline.pdf
- [31] AZZAM FAOUR «relation entre synthèse, microstructure et propriété électrochimie : d'hydroxyde double lamellaire (HDL)» thèse de doctorat Université BLAISE PASCAL, France, 2012.
- [32] MICHEL JULLIEN «polytysme, ordre d'empilement et interatification dans la cookéite et les phyllosilicate non micacés du métamorphisme influence de la pression »thèse de doctorat Université de RENES I, France, 1995.
- [33] MARC REINHOLDT «synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite : étude structurale par spectroscopie d'adsorption des rayons X et de résonance magnétique nucléaire» thèse de doctorat Université de HAUTE ALSACE, France, 2001.
- [34] FATIMA LEHBAB « contribution à la dépollution des eaux colorées par les argiles anionique » Université SAAD DAHLEB, Blida, Algérie, 2010.
- [35] RACHID MOSTARIH« Elaboration de phase hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate : étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique» thèse de doctorat Université BLAISE PASCAL, Clermont-Ferrand, France, 2006.
- [36] HENNI- CHEBRA.FATMA EL BATOUL «synthèse, caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et leur application dans l'élimination des polluants industriels » mémoire de magister Université HASSIBA BEN BOUALI de chlef, Algérie, 2015
- [37] REMI WACHE «formulation et caractérisation de polyéthylène chargés avec argile » thèse de doctorat Université de BRETAGNE OCCIDENTALE, Brest, France, 2004.

- [38] ZHI PING XU «Catalytic applications of layered double hydroxides and Derivatives» Applied Clay Science vol 53, Elsevier,Amsterdam,Netherlands,2011
- [39] YE KUANG « morphologies, preparations and applications of layered double hydroxide micro-/nanostructures» journal materials, Basel, Switzerland, 2010
- [40] FRANTIŠEK KOVANDA« layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in preparation of LDH/polymer nanocomposites» Acta Geodyn. Geomater. Vol. 6, Czech Republic, 2009
- [41] F. Boucif, D.R. Merouani, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Adsorption of Orange I by modified dolomite: performance and mechanism, Int. J. Environ. Sci. Technol. 18 (2021) 3179–3188, <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03070-8>.University of Mostaganem, Mostaganem, Algeria
- [42] F. Bessaha, G. Bessaha, F. Boucif, et al., Acid red 114 removal using a low-cost material : Experimental study and statistical physics modeling, Iran. J. Chem. Chem. Eng.(2024) University of Mostaganem, Mostaganem, Algeria
- [43] 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,Royaume-Uni(United Kingdom), 1960, p 3973.
- [44] S.Arris, Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales, thèse doctorant, Université de Constantine, Algérie 2008.
- [45] 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 , Algérie,2016.
- [46] 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, Algérie, 2013.
- [47] A.Bahamid, Z.hayaoui, Etude de la valorisation des déchets agricoles par l'adsorption des colorants, mémoire de master, Universite Ahmed Draia, ADRAR, Algérie, 2021.
- [48] Tempkin, M. I., & Pyzhev, V. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. Acta Physicochimica U.R.S.S., Vol. 12, 1940, pp. 217–222.
- [49] 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, Algérie 2022.

- [50] N. Gaid, Effet de l'intercalation d'une bentonite sur l'adsorption d'un composé organique, mémoire de master, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, Algérie 2018.
- [51] koller. Emilian, Génie chimique, 3eme édition, Dunod, Paris, 2001, 2005, 2009. France, ISBN 978-2-10-054845-3.
- [52] C. Chitour, Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, Alger: Office des publications universitaires, 2004.
- [53] Abdelwahab, O., "Kinetic and Isotherm Studies of Copper (II) Removal from Wastewater Using Various Adsorbents", Egyptian Journal of Aquatic Research, Vol. 33, No. 1, 2007, pp. 125–143, Alexandria, Egypt