



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 chimique

Thème

Étude de l'élimination des colorants en milieu aqueux par le procédé
d'adsorption sur des hydroxydes doubles lamellaires de type
ZnCuAl-HDL modifiés.

Présenté par

- 1- TOUMI Mouna
- 2- ZBALAH Miloudia

Soutenu le 23/06/ 2026 devant le jury composé de :

Présidente :	MEDEGHRI Meriem	M.C.B	Université de Mostaganem
Examinatrice :	MEDJDOUB Aicha	M.C.B	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BOUCIF Fatima	M.C.A	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	BESSAHA Fatiha	Pr	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2025/2026

Remerciements

Avant tout, nous remercions Allah le Tout-Puissant de nous avoir donné la force, la patience et le courage pour accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre encadrante, **Mme BOUCIF Fatima**, Maître de conférences classe A à l'Université de Mostaganem, pour son accompagnement précieux, ses conseils judicieux, sa disponibilité et son soutien tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nos vifs remerciements s'adressent également à notre co-encadrante, **Mme BESSAHA Fatiha**, Professeure à l'Université de Mostaganem, pour son aide, ses orientations pertinentes et ses encouragements constants.

Nous sommes honorées par la présence de **Mme MEDEGHRI Meriem**, Maître de conférences classe B à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui a bien voulu accepter la présidence du jury de soutenance de ce mémoire.

Nos chaleureux remerciements vont également à **Mme MEDJDOUB Aicha**, Maître de conférences classe B à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant d'examiner ce mémoire.

Nos sincères remerciements vont également à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation et à notre parcours universitaire.

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

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce travail de fin d'études :

À mes très chers parents, Fatima et Mohamed, en témoignage de mon profond amour et de ma reconnaissance pour leurs sacrifices, leur soutien indéfectible et leurs prières qui ont éclairé mon chemin vers la réussite.

À mon cher frère, Omar, pour son soutien moral, son affection et sa présence précieuse à mes côtés.

À mes chères cousines, filles de ma tante, pour leur tendresse, leurs encouragements et les beaux souvenirs partagés.

À mes précieuses amies, pour leur sincère amitié, leur aide et les moments agréables vécus ensemble tout au long de ce parcours.

À toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin.

Je vous dédie ce travail avec toute ma gratitude, mon respect et mon affection.



Mouna

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, le respect et la gratitude que je vous porte.

Merci pour votre soutien, votre patience, vos sacrifices et vos prières qui m'ont toujours guidé vers la réussite.

Que Dieu vous protège et vous accorde une longue vie pleine de bonheur et de santé.

À mes chers frères et sœurs

Houssam, Mourad, Zineb et Anissa,

Merci pour votre présence, votre affection et tous les beaux souvenirs partagés.

À toute ma famille, En témoignage de mon amour, de mon respect et de ma reconnaissance.

Que Dieu nous garde toujours unis dans la paix, la joie et la réussite.

MILOUDIA

Résumé

Cette étude a pour objectif d'évaluer l'efficacité des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) dans l'élimination du Bleu de Méthylène (BM) et de l'Acide Orange 7 (AO7) à partir de solutions aqueuses par adsorption. Deux adsorbants ont été étudiés: un HDL brut et un HDL modifié. L'influence de plusieurs paramètres opératoires, notamment le pH, le temps de contact, la température et la concentration initiale des colorants, a été examinée.

Les résultats obtenus montrent que les performances d'adsorption dépendent fortement des conditions expérimentales et que les HDL modifié présente une capacité d'adsorption supérieure à celle du HDL brut pour les deux colorants étudiés.

L'étude cinétique a révélé que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux les résultats expérimentaux. Les résultats obtenus démontrent ainsi le potentiel des HDL comme matériaux adsorbants efficaces et économiques pour le traitement des eaux contaminées par les colorants organiques.

Mots-clés: Adsorption, Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), Bleu de Méthylène, Acide Orange 7, traitement des eaux, cinétique.

Abstract

The aim of this study is to evaluate the efficiency of Layered Double Hydroxides (LDH) for the removal of Methylene Blue (MB) and Acid Orange 7 (AO7) from aqueous solutions through adsorption. Two adsorbents were investigated: raw LDH and modified LDH. The effects of several operating parameters, including pH, contact time, temperature, and initial dye concentration, was examined.

The obtained results showed that adsorption performance strongly depends on the experimental conditions and that modified LDH exhibits a higher adsorption capacity than raw LDH for both dyes.

Kinetic investigations indicated that the pseudo-second-order model provides a better fit to the experimental data. The results demonstrate that LDH materials are promising, efficient, and cost-effective adsorbents for the treatment of dye-contaminated wastewater.

Keywords: Adsorption, Layered Double Hydroxides (LDH), Methylene Blue, Acid Orange 7, wastewater treatment, kinetics.

المخلص

تهدف هذه الدراسة الى تقييم كفاءة الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقة في إزالة صبغتي ازرق الميثيلين و البرتقال المحليل المائية باستعمال تقنية الامتزاز . 2

من

تم تحضير ودراسة نوعية من المواد المازة هوما الخام و المعدل . مع تحليل تأثير عدة عوامل تشغيلية تشمل درجة الحموضة وزمن التلامس ودرجة الحرارة و التركيز الابتدائي للصبغات .

تم تحديد تراكيز ا لصبغات بواسطة مطيافية الاشعة فوق البنفسجية و المرئية كما تم انشاء منحنيات المعايرة وتحديد الاطوار الموجية العظمى للامتصاص أظهرت النتائج ان كفاءة الامتزاز تتأثر بشكل واضح بالظروف التشغيلية المدروسة و أن هيدروكسيد المزدوج المعدل يمتلك قدرة امتزاز اعلى مقارنة بالخام تجاه الصبغتين كما بينت الدراسة الحركية ان نموذج الرتبة الثانية يصف عملية الامتزاز بشكل افضل من نموذج الرتبة الاولى مما يدل على ان الية الامتزاز تعتمد على التفاعلات بين سطح المادة المازة وجزيئات الصبغة وتؤكد النتائج المحصل عليها امكانية استخدام الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقة كموثرات فعالة و منخفضة التكلفة لمعالجة المياه الملوثة بالصبغات العضوية .

الكلمات المفتاحية : الامتزاز , ازرق الميثيلين , البرتقال 2 , الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقة , معالجة المياه , الحركية .

SOMMAIRE

<i>Liste des figures</i>	7
<i>Liste des tableaux</i>	8
I. Introduction Générale.....	9
I. PARTIE THEORIQUE	10
I.1. HDL.....	10
I.1.1. Introduction	10
I.1.2. Structure des HDL.....	10
I.1.3. Application des HDL.....	11
I.2. Adsorption	11
I.2.1. Introduction	11
I.2.2. Définition de l'adsorption.....	12
I.2.3 Types d'adsorption	12
a. Adsorption physique (ou physisorption)	12
b. Adsorption chimique (ou chimisorption)	13
I.3. Les colorants.....	13
I.3.1. Introduction	13
I.3.2. Classification des colorants	14
I.3.3. Toxicité et maladies engendrées par les colorants	14
I.3.4. Utilisation des colorants	14
1. References bibliographiques	16
II. Elimination du colorant Acide Orange 7 et Bleu de Méthylène par HDL.....	18
II.1 introduction	18
II.2 Synthèse de ZnCuAl-HDL	18
II.2.1 Produits utilisés	18
II.2.2 Protocoles de synthèse de ZnCuAl modifié (HDL modifié)	18
II.3. Méthode de dosage par spectroscopie UV visible.....	19
II.4. Les colorant utilisés.....	20

II.4.1. Bleu de Méthylène (BM).....	20
II.4.2. Acide Orange 7 (Orange II ou AO7).....	21
II.5. Adsorption de acide Orange 07 et Bleu de Méthylène par HDL.....	22
II.5.1. Mode Opérateur	22
II.5.2. Choix de la longueur d'onde	26
II.5.3. Établissement des courbes d'étalonnage	27
II.5.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants:.....	28
II.5.5. Étude cinétique d'adsorption.....	30
II.5.5.1. Modél de pseudo-premier ordre	33
II.5.5.2. Modél de pseudo-second ordre	34
II.5.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire	35
II.5.5.4. Modèle d'Elovich.....	37
II.5.6. Affinité d'adsorption.....	40
II.5.7. Isotherme d'adsorption.....	38
II.5.8. Modélisation des isothermes d'adsorption	41
II.5.8.1. Modèle de Langmuir	42
II.5.8.2. Modèle de Freundlich.....	43
II.5.8.3. Modèle de Temkin	45
II.5.8.4. Isotherme de Dubinin–Radushkevich.....	46
II.5.9. Grandeurs thermodynamiques.....	47
II.6. Régénération.....	50
II.6.1. Désorption de bleu de méthylène et AO7 par différents solvant.....	50
II.6.2. Régénération.....	51
Conclusion générale.....	53
References bibliographiques	55

Liste des figures

Figure I.1: Structure des hydroxydes doubles lamellaires	11
Figure I.2: Phénomène d'adsorption.....	12
Figure II.1: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VISIBLE.....	20
Figure II.2: Structure moléculaire du Bleu de Méthylène (BM).....	21
Figure II.3: Structure moléculaire du AO7 Acide Orange 7.....	22
Figure II.4: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde d'AO7.	26
Figure II.5: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde de BM.....	26
Figure II.6: Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène	27
Figure II.7: Courbe d'étalonnage de l'Acide Orange 07	28
Figure II.8: Evolution de la quantité adsorbée de BM en fonction du pH pour HDL brut et modifié.	29
Figure II.9: Evolution de la quantité adsorbée de l'AO7 en fonction du pH pour HDL brute et modifiée.....	29
Figure II.10: Cinétique d'adsorption de Bleu de Méthylène par les HDL brut et modifié à pH 12.32	
Figure II.11: Cinétique d'adsorption de l'Acide Orange 7 par les HDL brut à pH= 2 et modifié à pH = 4.....	32
Figure II.12: Cinétiques d'adsorption de l'Acide Orange 7 (a) et de Bleu de Méthylène (b)	31
Figure II.13: Isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène (a) et de l'Acide Orange 7 (b) sur les différents HDL synthétisés.	41
Figure II.14: Isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les HDLs brut (a) et modifié (b), ainsi que de l'Acide Orange 7 sur les HDLs brut (c) et modifié (d)	40
Figure II.15: Désorption de l'AO7 (a) et du Bleu de Méthylène (b) à partir des HDL par différents éluants.....	51
Figure II.16: Régénération des HDL par l'éthanol vis-à-vis de l'adsorption de l'Acide Orange 7 (a) et du Bleu de Méthylène (b), à 55°C	52

Liste des tableaux

Tableau II.1: Quelques propriétés physico-chimiques du BM.....	21
Tableau II.2: Quelques propriétés physicochimiques de l'AO7	22
Tableau II.3: Conditions opératoires considérées d'AO7 pour l'adsorption de HDL brute et modifiée.....	24
Tableau II.4: Conditions opératoires considérées de Bleu de Méthylène pour l'adsorption de HDL brute et modifiée.....	25
Tableau II.5: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de l'Acide Orange 7 et le Bleu de Méthylène par les HDL bruts et modifiés	34
Tableau II.6: Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de l'Acide Orange 7 et de Bleu de Méthylène par les HDL brut et modifié.....	35
Tableau II.7: Paramètres du modèle de intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de l'Acide Orange 7 et Bleu de Méthylène par les HDL brut et modifié.	36
Tableau II.8: Paramètres du modèle d'Elovich vis à vis de l'adsorption de BM et AO7 par HDL brut et modifié.....	38
Tableau II.9: Paramètres du modèle de Langmuir vis à vis de l'adsorption de l'Acide Orange 7 et de Bleu de Méthylène par les HDL bruts et modifiés.....	43
Tableau II.10: Paramètres du modèle de Freundlich vis à vis de l'adsorption de BM et AO7 par HDL brut et modifié.....	44
Tableau II.11: Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin appliqué à l'Acide Orange 7 et au Bleu de Méthylène	45
Tableau II.12: Paramètres du modèle de Dubinin–Radushkevich vis à vis de l'adsorption de d'Acide Orange 7 et de Bleu de Méthylène par les HDL brut et modifié.....	47
Tableau II.13: Paramètres du modèle de etude thermodynamique vis à vis de l'adsorption de BM et AO7 par HDL brute et modifiée.....	49

INTRODUCTION GENERALE

La pollution provoquée par les rejets issus de l'industrie textile représente aujourd'hui un problème environnemental important. Les eaux usées générées lors des opérations de teinture contiennent généralement différentes substances polluantes, notamment des colorants synthétiques, des matières organiques ainsi que divers produits chimiques auxiliaires. En raison de leur stabilité et de leur persistance dans le milieu naturel, ces composés peuvent altérer la qualité des eaux, nuire aux organismes aquatiques et présenter des risques pour la santé humaine. Il devient ainsi nécessaire d'appliquer des traitements appropriés avant le rejet de ces effluents dans l'environnement. L'utilisation des colorants dans l'industrie agroalimentaire s'est largement développée afin d'améliorer l'aspect visuel des produits et de les rendre plus attractifs pour le consommateur. Ainsi, de nombreux colorants ont été ajoutés à différentes catégories d'aliments et de boissons. Toutefois, certains de ces composés chimiques peuvent présenter des effets indésirables sur la santé humaine, notamment lorsqu'ils sont consommés en quantités excessives ou sur de longues périodes. Leur toxicité potentielle a suscité de nombreuses préoccupations scientifiques et sanitaires. Néanmoins, certaines de ces méthodes nécessitent des coûts d'exploitation élevés ou présentent des limites liées à leur efficacité et à leur mise en œuvre.

Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une alternative particulièrement intéressante grâce à sa simplicité d'utilisation, son rendement élevé et son coût relativement modéré. Cette technique repose sur la fixation des molécules polluantes à la surface d'un matériau adsorbant. Le choix d'un adsorbant performant, économique et facilement disponible constitue donc un facteur déterminant pour l'efficacité du procédé.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) constituent une famille de matériaux prometteurs en raison de leur structure en feuillets, de leur grande surface spécifique et de leurs propriétés d'échange ionique. Ces caractéristiques leur confèrent un fort potentiel dans le domaine du traitement des eaux contaminées.

Le présent travail est consacré à la synthèse d'un hydroxyde double lamellaire de type ZnCuAl-HDL ainsi qu'à sa modification en vue d'évaluer ses performances adsorbantes vis-à-vis de deux colorants modèles: le Bleu de Méthylène (BM) et l'Acide Orange 7 (AO7). L'étude expérimentale porte sur l'influence de plusieurs paramètres opératoires, notamment le temps de contact, la masse d'adsorbant, la concentration initiale des solutions et le pH du milieu. Les résultats obtenus permettront d'apprécier l'efficacité de ce matériau et d'envisager son utilisation potentielle dans le traitement des eaux usées industrielles.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

I.1. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL)

I.1.1. Introduction

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), également connus sous le nom d'argiles anioniques, constituent une classe de matériaux lamellaires qui ont suscité un intérêt considérable au cours des dernières décennies en raison de leurs propriétés structurales et physicochimiques particulières. Ces matériaux sont formés d'un empilement ordonné de feuillets présentant de fortes interactions au sein des couches, tandis que les interactions entre les couches adjacentes demeurent relativement faibles.

Cette organisation confère aux HDL une structure bidimensionnelle caractérisée par la présence d'espaces interlamellaires capables d'accueillir différentes espèces chimiques. Grâce à cette particularité, ces matériaux possèdent une importante capacité d'intercalation permettant l'insertion d'ions ou de molécules entre les feuillets sans modification significative de leur structure de base.

La morphologie et la structure cristalline des HDL leur procurent également une grande flexibilité structurale. En effet, la distance interlamellaire peut être ajustée en fonction de la nature et de la taille des espèces intercalées, favorisant ainsi la formation d'une grande diversité de composés. Cette caractéristique distingue les HDL de nombreux autres matériaux lamellaires et contribue à l'élargissement de leurs domaines d'utilisation.

Grâce à leurs propriétés d'échange ionique, leur stabilité chimique et leur facilité de modification, les Hydroxydes Doubles Lamellaires trouvent aujourd'hui de nombreuses applications dans des domaines variés tels que la catalyse, l'électrochimie, la pharmacie, les matériaux fonctionnels et le traitement de l'environnement.

I.1.2. Structure des HDL

La structure des hydroxydes doubles lamellaire met en jeu des feuillets parallèles d'hydroxydes métalliques (métaux bivalents et trivalents) formant des espaces interfoliaires accueillant des anions et molécules d'eau (figure I.1). Leur composition générale peut être écrite sous la forme $[(M^{2+})_{1-x}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/m}(H_2O)_n]^{x-}$.

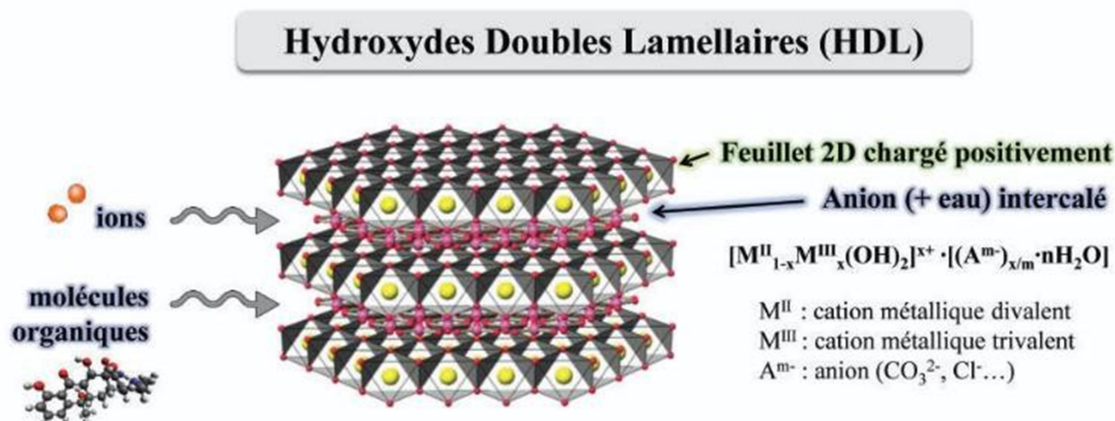


Figure I.1: Structure des hydroxydes doubles lamellaires

I.1.3. Application des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) suscitent un intérêt croissant dans le domaine du traitement des eaux et des sols contaminés grâce à leurs propriétés structurales et leur forte capacité d'adsorption des espèces anioniques. Ces matériaux sont particulièrement efficaces pour l'élimination des contaminants inorganiques toxiques, notamment l'arsenic sous ses formes As(III) et As(V), présentes dans les systèmes sol-eau contaminés [1,2]. La structure lamellaire des LDH, constituée de feuillets chargés positivement et d'anions échangeables dans l'espace interfoliaire, favorise les phénomènes d'échange ionique et l'adsorption des polluants [3,4].

Plusieurs études ont montré que les LDH à base de Mg-Fe et Cu-Al présentent des capacités d'adsorption élevées ainsi qu'une bonne stabilité vis-à-vis des anions compétiteurs présents dans les milieux naturels [5,6,7]. Ces matériaux peuvent ainsi être utilisés dans les procédés de dépollution des eaux souterraines, des sols agricoles et des effluents industriels contaminés par les métaux lourds et les métalloïdes toxiques. De plus, leur faible coût de synthèse, leur facilité de préparation et leur efficacité élevée rendent les LDH très prometteurs pour des applications environnementales à grande échelle [1,4].

I.2. ADSORPTION

I.2.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel des molécules provenant d'une phase gazeuse, liquide ou solide se fixent sur la surface d'un matériau appelé adsorbant. La substance retenue est généralement désignée comme adsorbat [8].

I.2.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption correspond à un phénomène physico-chimique de transfert de matière au cours duquel une ou plusieurs espèces présentes dans un fluide, appelées adsorbats, se fixent à la surface d'un matériau solide nommé adsorbant. Cette fixation peut être réversible et résulte d'interactions de nature physique et/ou chimique. Selon la phase du fluide en contact avec l'adsorbant, on distingue principalement deux systèmes d'adsorption : l'adsorption solide-liquide, qui constitue le cas étudié dans ce travail, et l'adsorption solide-gaz [9].

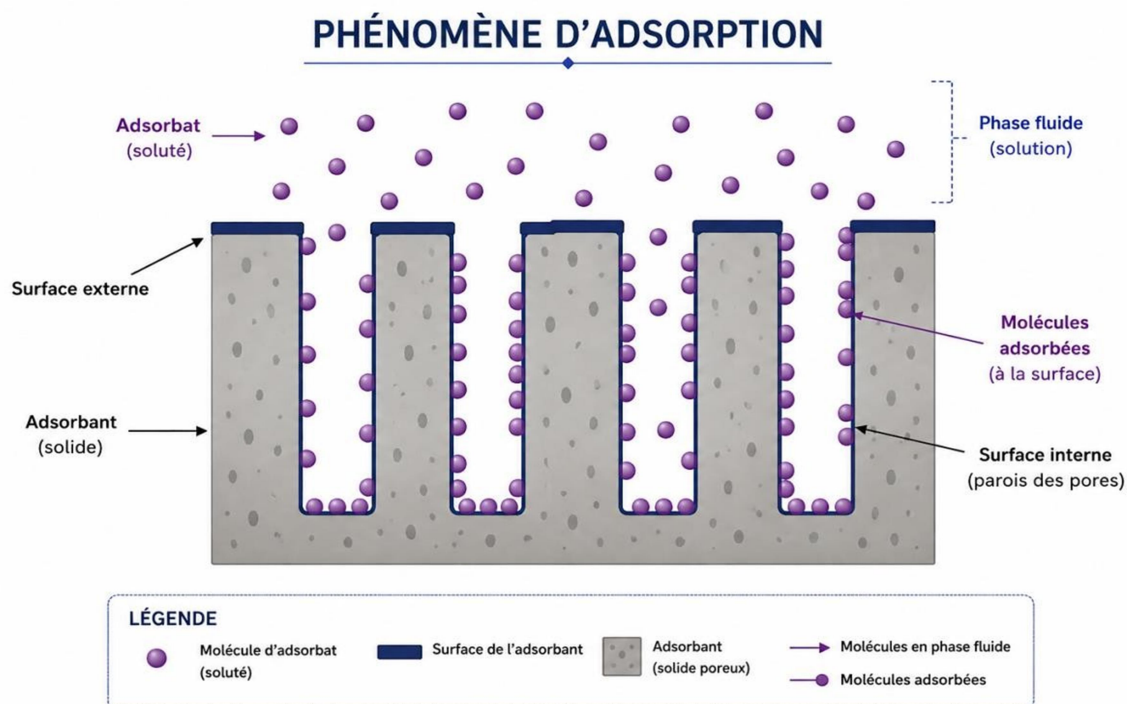


Figure I. 2: Phénomène d'adsorption.

I.2.3. Types d'adsorption

a. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se distingue de la chimisorption par le fait qu'elle se déroule généralement à basse température. Dans ce phénomène, les molécules adsorbées peuvent se fixer sous forme de multicouches à la surface de l'adsorbant, avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mol [10-12,14]. Les interactions responsables de cette adsorption sont principalement des forces faibles telles que les interactions de Van der Waals, les liaisons hydrogène ainsi que les forces électrostatiques de type dipôle [15-17].

La physisorption est un processus rapide et réversible qui n'entraîne aucune transformation chimique des molécules adsorbées. Cependant, la séparation entre physisorption et chimisorption reste

parfois difficile, car certaines physisorptions fortes peuvent présenter des niveaux d'énergie comparables à ceux observés dans les chimisorptions faibles.

b. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption implique la formation d'une ou de plusieurs liaisons chimiques, covalentes ou ioniques, entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption est généralement irréversible et peut provoquer une modification de la structure des molécules adsorbées. Contrairement à la physisorption, l'accumulation des molécules se limite à une seule couche adsorbée (monocouche), puisque seules les espèces directement liées à la surface du solide sont concernées [12].

La chaleur d'adsorption associée à la chimisorption est relativement élevée et se situe généralement entre 20 et 200 Kcal/mol [10,11,13,14]. De plus, la distance séparant la molécule adsorbée de la surface adsorbante est plus faible que dans le cas de la physisorption.

I.3. COLORANTS

I.3.1. Introduction

Les colorants occupent une place importante dans la vie quotidienne depuis l'Antiquité. L'être humain a utilisé les premières matières colorantes pour les peintures rupestres, la décoration des objets ainsi que la coloration des vêtements. Les premiers colorants employés étaient principalement d'origine minérale, végétale ou animale.

Avec le développement de la chimie moderne, l'industrie des colorants a connu une évolution considérable, notamment grâce à la synthèse de nouveaux composés offrant une grande variété de couleurs et une meilleure stabilité. Aujourd'hui, les colorants constituent un secteur industriel majeur et sont largement utilisés dans plusieurs domaines tels que le textile, le papier, le cuir, les plastiques, les encres d'imprimerie, les cosmétiques, l'industrie alimentaire, la pharmacie et certains usages biologiques.

En général, les colorants peuvent être classés en deux grandes familles : les colorants naturels, extraits de sources naturelles, et les colorants synthétiques, obtenus par synthèse chimique. Ces derniers sont les plus utilisés en raison de leur faible coût, de leur facilité de production et de leurs propriétés colorantes intéressantes.

Cependant, l'utilisation intensive des colorants, particulièrement synthétiques, est à l'origine de rejets industriels pouvant entraîner une contamination importante des eaux, ce qui justifie l'intérêt croissant porté à leur élimination par différentes techniques de traitement, notamment l'adsorption.

I.3.2. Classification des colorants

La classification des colorants organiques demeure complexe, car la terminologie utilisée dans ce domaine ne suit pas toujours des règles strictes comme en chimie organique. Ainsi, l'établissement d'un système de classement universel reste difficile. Certains auteurs proposent une classification fondée sur la structure chimique et plus particulièrement sur la nature des groupements chromophores présents dans la molécule, tels que les composés azoïques, anthraquinoniques, triarylméthaniques et phtalocyanines. D'autres approches reposent sur les méthodes d'application technologique, en distinguant notamment les colorants anioniques, regroupant les colorants acides, à mordant acide, directs, réactifs, de cuve et au soufre, ainsi que les colorants cationiques, représentés essentiellement par les colorants basiques. [18]

I.3.3. Toxicité et maladies engendrées par les colorants

Les colorants synthétiques largement utilisés dans plusieurs domaines industriels, notamment le textile, représentent une menace sérieuse pour l'environnement et la santé humaine lorsqu'ils sont rejetés sans traitement adéquat. Leur introduction dans les milieux aquatiques peut provoquer une augmentation excessive des nutriments, principalement les composés azotés et phosphorés, ce qui stimule le développement incontrôlé des algues et des plantes aquatiques. Ce phénomène, appelé eutrophisation, perturbe l'équilibre naturel des eaux et réduit la concentration en oxygène indispensable à la survie des organismes aquatiques [19]. Les colorants influencent également les propriétés physiques des eaux contaminées. Même à faible teneur, ils peuvent provoquer une coloration visible, augmenter la turbidité et générer des odeurs désagréables. La diminution de la transparence de l'eau limite la pénétration de la lumière solaire, ce qui réduit l'activité photosynthétique des végétaux aquatiques et accentue la dégradation de l'écosystème [20].

À long terme, plusieurs colorants organiques présentent une grande stabilité chimique, ce qui leur confère une forte résistance à la biodégradation naturelle et explique leur persistance prolongée dans l'environnement [21]. Certaines de ces substances peuvent être absorbées par les organismes vivants puis s'accumuler progressivement dans leurs tissus. D'autre part, lors des opérations de désinfection des eaux par chloration, les réactions entre le chlore et la matière organique dissoute peuvent conduire à la formation de sous-produits toxiques, notamment les trihalométhanes, reconnus pour leurs effets néfastes sur la santé [19]. Enfin, la transformation chimique ou biologique de certains colorants, en particulier les colorants azoïques, peut libérer des amines aromatiques cancérigènes ainsi que d'autres composés toxiques susceptibles de présenter un danger important pour l'être humain [22].

I.3.4. Utilisation des colorants

Ils possèdent de nombreuses applications, parmi lesquelles:

- Agent photosensibilisateur utilisé dans les traitements de thérapie photodynamique des tumeurs cancéreuses[23] ;
- Limiteur optique associé à des polymères afin d'assurer la protection des yeux contre les rayonnements laser de forte intensité [24];
- Colorant couramment utilisé dans les procédés de teinture et d'impression des textiles tels que le coton et la soie [25];
- Employé comme colorant médicamenteux en raison de ses propriétés antiseptiques et désinfectantes [25] ;
- Utilisé dans la détermination de la surface spécifique des matériaux en milieu aqueux [26].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Tichit, D.; Layrac, G.; Gerardin, C. Synthesis of layered double hydroxides through continuous flow process: A review. *J. Chem. Eng.* 369 (2019) 302–332.
- [2] Caporale, A.G.; Pigna, M.; Azam, S.M.G.G.; Sommella, A.; Rao, M.A.; Violante, A. Effect of competing ligands on the sorption/desorption of arsenite on/from Mg-Fe layered double hydroxides (Mg-Fe-LDH). *J. Chem. Eng.* 225 (2013) 704–709.
- [3] Dias, A.C.; Fontes, M.P.F. Arsenic (V) removal from water using hydrotalcites as adsorbents: A critical review. *Appl. Clay Sci.* 191 (2020) 105615.
- [4] Cavani, F.; Trifirb, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today* 11 (1991) 173–301.
- [5] Goh, K.H.; Lim, T.T.; Dong, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Res.* 42 (2008) 1343–1368.
- [6] Caporale, A.G.; Pigna, M.; Dynes, J.J.; Cozzolino, V.; Zhu, J.; Violante, A. Effect of inorganic and organic ligands on the sorption/desorption of arsenate on/from Al-Mg and Fe-Mg layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* 198 (2011) 291–298.
- [7] Pigna, M.; Dynes, J.J.; Violante, A.; Sommella, A.; Caporale, A.G. Sorption of arsenite on Cu-Al, Mg-Al, Mg-Fe, and Zn-Al layered double hydroxides in the presence of inorganic anions commonly found in aquatic environments. *Environ. Eng. Sci.* 33 (2016) 98–104.
- [8] A. Dabrowski, Adsorption—From Theory to Practice. *Adv. Colloid. Interface. Sci.* 93 (2001) 135–224.
- [9] N. Chaouch, “Utilisation Des Sous-Produits Du Palmier Dattier Dans Le Traitement Physico-Chimique Des Eaux Polluees,” Thèse de Doctorat en Chimie, Université Hadj akhdar – Batna 1 (2014).
- [10] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water treatment principles and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985)
- [11] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991) 499–528.
- [12] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385–427.
- [13] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledo, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14(1998) 1880–1886.

- [14] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 (1980) 33-62.
- [15] S.U. Khan, *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* 5 (1980), Elsevier, New York.
- [16] R. Morel, *I.N.R.A.* (1989) 29-117.
- [17] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin (1989) 37–90.
- [18] Ben Mansour, H., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24(2011) 209–238.
- [19] S. SAAIDIA, « Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage », thèse doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2018.
- [20] N. Willmott, T. Guthrie, et G. Nelson, « The biotechnology approach to color removal from textile effluent », *JSDC* (1998).
- [21] U. Pagga et D. Brown, « The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyes tuffs in aerobic biodegradation tests. », 4 (1986) 479-491.
- [22] F. Beland, R. Heflich, « Mutagenicity and carcinogenicity in relation », S.J. Culp
- [23] P. A. Bolotin, S. F. Baranovsky, and M. P. Evstigneev, "Spectrophotometric investigation of the hetero-association of caffeine and thiazine dye in aqueous solution" *Spectrochimica Acta* (2006) 693–697
- [24] V. S. Sukumaran and A. Ramalingam, "Third Order Optical Nonlinearities and Spectral Characteristics of Methylene Blue" *Journal of Quantum Information Science*, (2011) 69–72.
- [25] Kabita Dutta, Subrata Mukhopadhyay, Sekhar Bhattacharjee, Basab Chaudhuri, "Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction" *Journal of Hazardous Materials*, (2001) 57–71.
- [26] N. Hegyesi, R. T. Vad, and B. Pukánszky, "Determination of the specific surface area of layered silicates by Methylene Blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge" *Applied Clay Science*, (2017) 50–55.

CHAPITRE II PARTIE EXPERIMENTALE

II. Élimination des colorants Acide Orange 7 et Bleu de Méthylène par adsorption sur les HDL

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents aspects expérimentaux de cette étude consacrée à l'adsorption des colorants organiques par les hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Notre travail porte particulièrement sur l'élimination des colorants, notamment l'Orange Acide 7 (AO7), ainsi que du Bleu de Méthylène (BM), en utilisant des matériaux synthétisés au laboratoire. Nous décrirons dans ce chapitre les méthodes de synthèse et de caractérisation des adsorbants préparés, ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés pour la préparation des solutions et les différentes techniques de mesure et d'analyse utilisées. L'objectif principal de cette étude est d'examiner l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur le phénomène d'adsorption, tels que le temps de contact, le pH, la température et la concentration initiale du colorant. Ce travail comprend également l'étude cinétique du processus d'adsorption, l'établissement des isothermes expérimentales, leur modélisation ainsi que la détermination des paramètres thermodynamiques associés.

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

et NaOH, (98%, Sigma-Aldrich).

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

La phase $[\text{CuZnAl}-\text{CO}_2]$ 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 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Les sels ont été dissous dans 200 mL d'eau distillée ; la solution obtenue est notée (A). La solution (B), constituée d'un mélange de NaOH (1 M) et de l'agent modifiant, est introduite à débit constant dans la solution (A). Le

matériau obtenu est laissé par la suite au repos pendant toute une nuit à la température ambiante.

II.3. Méthode de dosage par spectroscopie UV visible

Le spectrophotomètre UV-Visible est un instrument utilisé pour réaliser des mesures spectrophotométriques. Son principe repose sur la détermination de l'absorbance d'une espèce chimique en solution selon une longueur d'onde donnée. [1]

Les principes généraux de l'absorption sont applicables aux spectres enregistrés dans les régions ultraviolette et visible.

L'analyse spectrophotométrique consiste à étudier la variation de l'absorption lumineuse d'un milieu en fonction de la concentration de l'espèce présente ainsi que de l'intensité du rayonnement absorbé par la solution. Cette méthode permet ainsi d'estimer la concentration de la substance absorbante. Pour cette analyse, une source lumineuse quasi monochromatique est généralement employée.

L'absorptiométrie occupe aujourd'hui une place plus importante que la volumétrie et constitue l'une des techniques d'analyse les plus employées, pour plusieurs raisons :

- Cette méthode possède un domaine d'application très large. Lorsqu'une substance présente une faible capacité d'absorption, il est possible d'ajouter un réactif approprié afin de former un composé absorbant.
- Elle représente, dans de nombreux cas, la méthode privilégiée pour le dosage des substances présentes à l'état de traces.
- Cette technique peut être très rapide, puisqu'elle permet d'effectuer des mesures directes sans recourir à l'ajout d'une solution titrée, tout en offrant une manipulation simple.

La colorimétrie constitue une application particulière de la spectrophotométrie dans le domaine du visible. Cette méthode utilise une source de lumière blanche et les mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique sert à évaluer l'intensité de la coloration. La lumière employée possède des longueurs d'onde situées dans une zone spectrale relativement étroite, obtenue grâce à des filtres ne laissant passer qu'une faible partie du spectre lumineux [2].

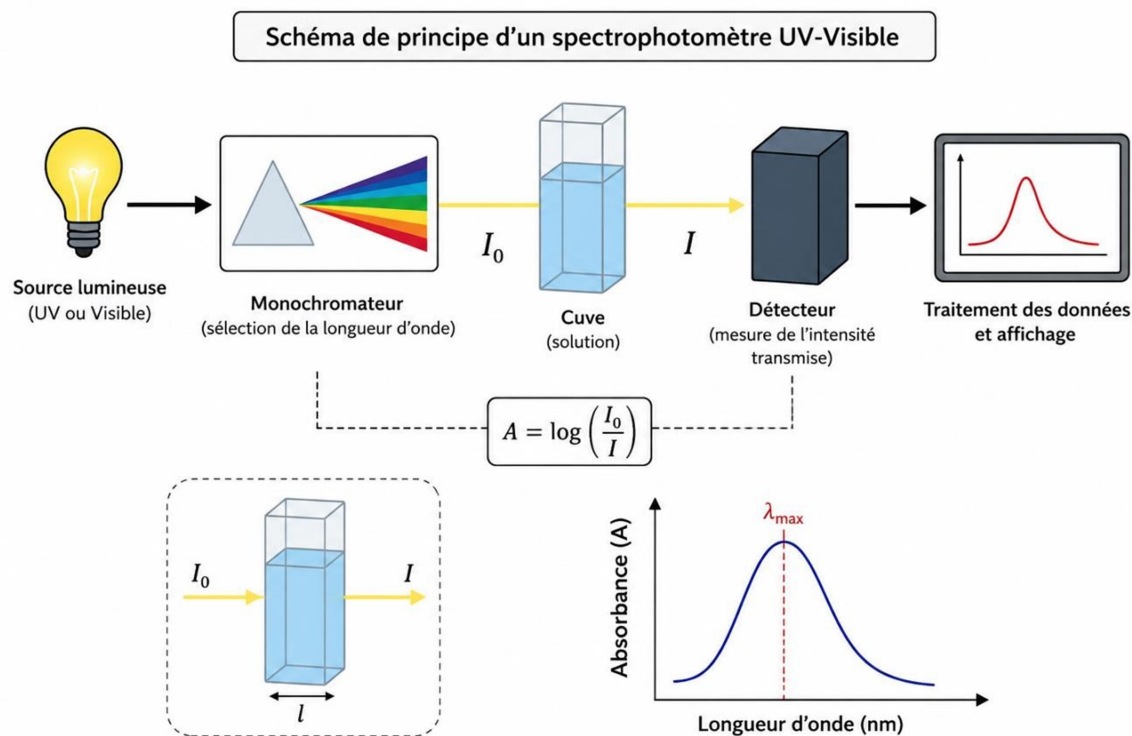


Figure II.1: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-VISIBLE.

II.3.1. La loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert est écrite sous la forme suivante

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

Avec :

A : Absorbance, appelée également densité optique.

C : Concentration massique du composé analysé.

I et **I_0** : Intensités respectivement du faisceau transmis et du faisceau incident.

L: Epaisseur de la cuve.

II.4. Les colorant utilisés

Les colorants sont des composés chimiques colorés ayant la propriété de communiquer leur couleur à différents matériaux. Ce sont généralement des substances organiques à structure aromatique et insaturée. De nos jours, la majorité des colorants utilisés industriellement provient de dérivés d'hydrocarbures issus du goudron de houille [3].

II.4.1. Bleu de Méthylène (BM)

Le Bleu de méthylène (BM) utilisé dans cette étude provient de la société Merck (Allemagne). Ce composé appartient à la famille des colorants xanthéniques et présente une forte solubilité dans

l'eau. À une température de 20 °C, sa solubilité est d'environ 50 g/L dans l'eau et de 40 g/L dans l'éthanol.

Les principales caractéristiques physico-chimiques du Bleu de méthylène sont regroupées dans le tableau II.1, tandis que sa structure moléculaire est illustrée dans la figure II.2.

Tableau II.1: Quelques propriétés physico-chimiques du BM [4]

Propriétés BM	VALEURS
Numéro de CAS	61-73-4
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse moléculaire	319.86 g/mole
Point de fusion	1800°C
Densité	400- 600
λ max	665 nm 664 nm
Etat	Poudre
Couleur	bleu foncé
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	50g/L à 20 °C
Solubilité dans l'éthanol	40 g/L à 20°C

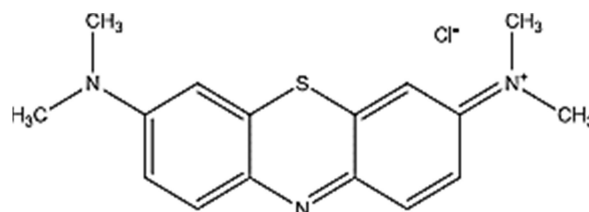


Figure II.2: Structure moléculaire du Bleu de méthylène (BM)

II.4.2. L'Acide Orange 7 (Orange II ou AO7)

L'Acide Orange 7 (AO7), commercialisé sous le nom d'Orange II, est fourni par Acros Organiques sous une désignation codifiée. Il s'agit d'un colorant azoïque présentant une bonne solubilité dans l'eau (116 g/L à 30 °C). Ce composé est largement employé dans plusieurs secteurs industriels tels que le textile, le cuir, le papier ainsi que les procédés de teinture. Les colorants azoïques se caractérisent généralement par la présence de sels sodiques dérivés des sulfoacides aromatiques.

Certaines caractéristiques physicochimiques de l'AO7 sont regroupées dans le tableau II.2, tandis que sa structure chimique est illustrée dans la figure II.3.

Tableau II.2: Quelques propriétés physicochimiques de l'AO7 [5]

Propriétés AO7	Propriétés AO7
Numéro de CAS	633-96-5
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S
Masse moléculaire	350.32g/mole
Point de fusion	164°C
Densité	300
λ max	485 nm
Etat	Poudreux
Couleur	Orange
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	30°C: 116g/L

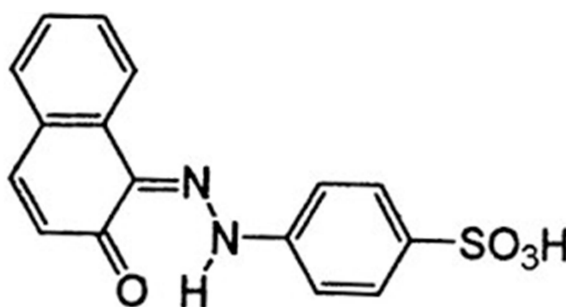


Figure II.3: Structure moléculaire de l'Acide Orange 7(AO7).

II.5. Adsorption d'Acide Orange 7 et Bleu de Méthylène par les HDL

II.5.1. Mode Opératoire

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté (JulaboSW22, Germany), 20 mg de matériau ont été mélangés avec 20 mL de chaque solution (bleu de méthylène (BM) ou acide orange 7 (AO7), à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5K$. Par la suite, la suspension a été centrifugée. La quantité de BM ou AO7 adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), à la longueur d'onde appropriée. (λ_{max} est de **485 nm** pour l'Orange II et de **664 nm** pour le BM).

Ces paramètres ont été retenus après optimisation du pH ainsi que du temps de contact.

La quantité adsorbée à l'équilibre, exprimée en mg par gramme d'adsorbant, est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_{eq}) \quad (II.2)$$

Où :

Q_e: La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en (mg/ g).

C_i: La concentration initiale de Acide Orange 07, bleu de méthylène (mg/ L).

C_{eq}: La concentration de Acide Orange 7, 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).

Les conditions prises en considération, au cours des expériences, ont été regroupées dans le tableau II.3 et le tableau II.4.

Tableau II.3: Conditions opératoires considérées d'AO7 pour l'adsorption les HDL brut et modifié.

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

Tableau II.4: Conditions opératoires considérées de Bleu de Méthylène pour l'adsorption des HDL brut et modifié.

	pH	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Temps de contact (min)	Température (°C)
Effet de pH				
HDL Brut	2	15	180	25
	4			
	6			
HDL modifié	8			
	10			
	12			
Cinétique				
HDL Brut	12	15	5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 60 ; 120 ; 150 ; 180 ; 210 ;	25
HDL modifié			5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 60 ; 120 ; 150 ; 180 ; 240	55
Isotherme				
HDL Brut	12	10;15;20; 25;30 ; 35;40;50;60;70;100 ; 200; 400;600	150	25
HDL modifié		10;20;30 ;40;50;60;80;100 ; 150;200;300 400;500;800	60	55

II.5.2. Choix de la longueur d'onde

Avant de tracer les courbes d'étalonnage du Bleu de méthylène et de l'Acide Orange 7 par spectrophotométrie, un balayage préalable a été réalisé afin d'identifier les longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption. Les valeurs obtenues sont de 665 nm pour le Bleu de Méthylène et de 485 nm pour l'Acide Orange 7.

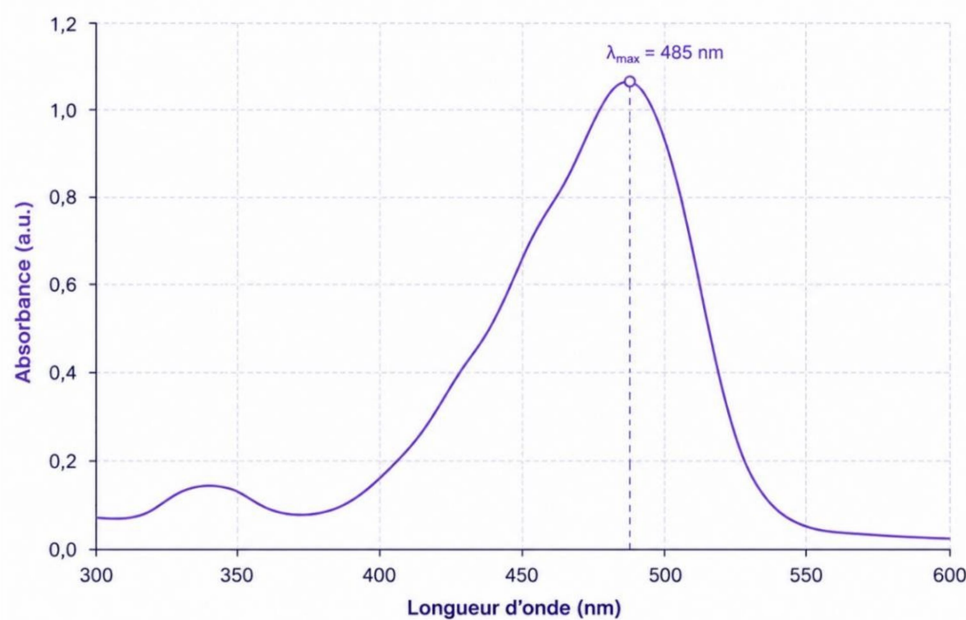


Figure II.4: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde d'AO7.

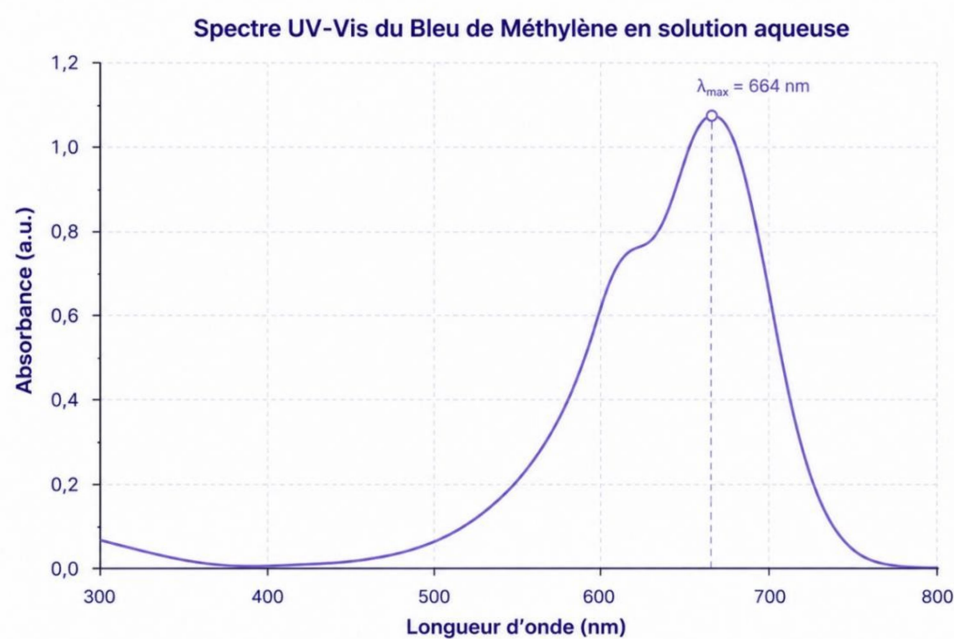


Figure II.5: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde de BM.

II.5.3. Établissement des courbes d'étalonnage

Pour l'ensemble des composés étudiés, la même démarche expérimentale a été adoptée. Une solution mère de concentration connue a d'abord été préparée, puis plusieurs dilutions successives ont été effectuées afin d'obtenir une gamme de solutions de concentrations déterminées. Les courbes d'étalonnage du bleu de méthylène et de l'orange II ont ensuite été établies à partir des mesures d'absorbance. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les figures II.6 et II.7.

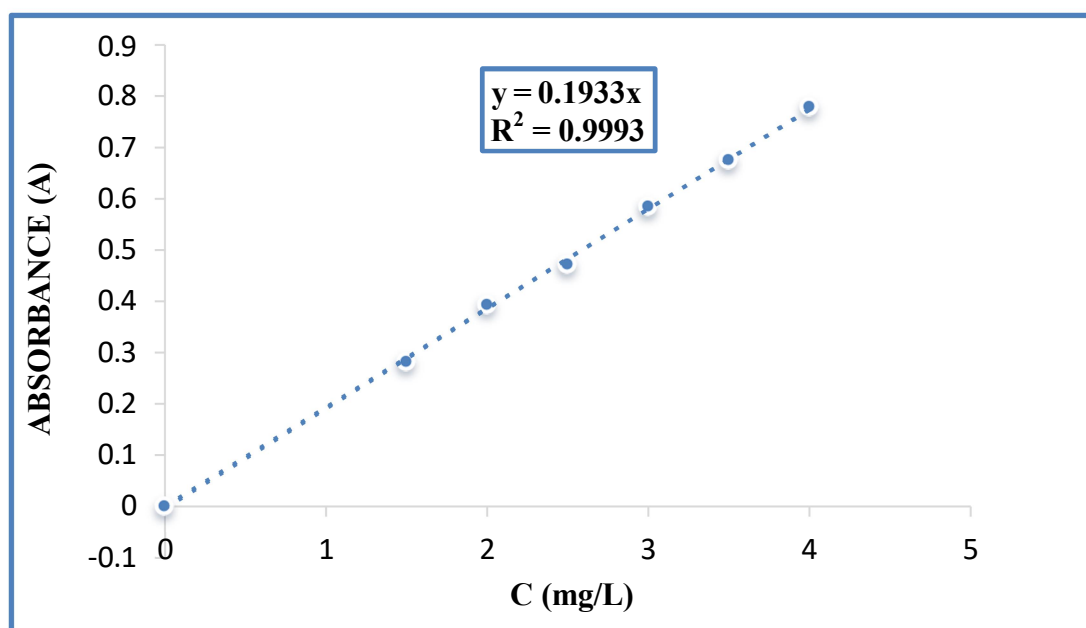


Figure II.6: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène montre une relation linéaire entre l'absorbance (A) et la concentration de la solution dans la gamme étudiée (0–4 mg/L).

La valeur très élevée de R^2 (0,9993) indique une excellente corrélation entre l'absorbance et la concentration, confirmant ainsi que la loi de Beer-Lambert est respectée dans cet intervalle de concentrations.

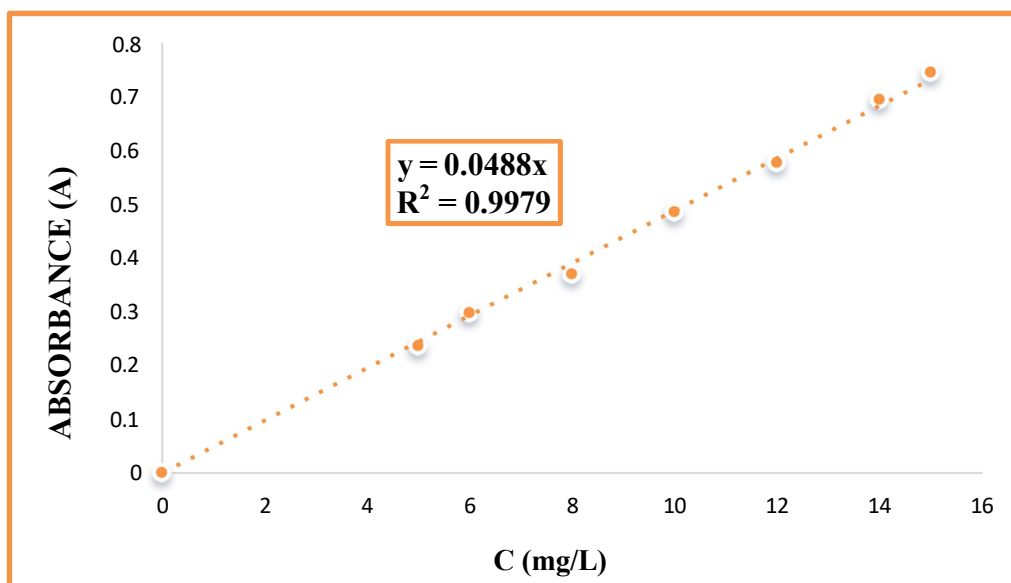


Figure II.7: Courbe d'étalonnage de l'Orange 07

La courbe d'étalonnage de l'Acide Orange 7 montre une relation linéaire entre l'absorbance (A) et la concentration (C) dans la gamme de concentrations étudiée (0–15 mg/L).

La valeur élevée de R^2 (0,9979) indique une excellente corrélation entre l'absorbance et la concentration, confirmant que la loi de Beer-Lambert est respectée dans l'intervalle étudié.

II.5.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des colorants:

L'étude de la capacité de fixation de l'Acide Orange 7 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.8 et II.9 illustrent l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre pour chaque matériau, en fonction du pH de la solution.

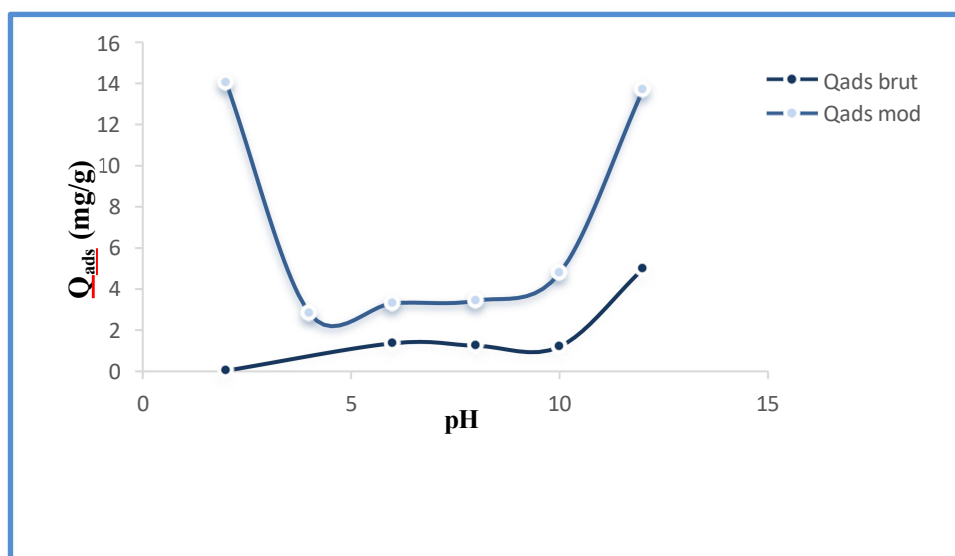


Figure II.8: Evolution de la quantité adsorbée de BM en fonction du pH pour les HDL brut et modifié.

La figure II.8 montre l'influence du pH sur la capacité d'adsorption (Q_e) du Bleu de Méthylène (BM) par l'HDL brut et l'HDL modifié.

On observe que la capacité d'adsorption varie significativement avec le pH de la solution. Pour les deux adsorbants, Pour l'HDL brut, la capacité d'adsorption augmente progressivement et atteint ses valeurs maximales en milieu basique (pH = 12).

L'HDL modifié présente des capacités d'adsorption nettement supérieures à celles de l'HDL brut sur toute la gamme de pH étudiée. La valeur maximale de la quantité adsorbée, Q_e , est d'environ 13 mg/g pour l'HDL modifié contre 4,5 mg/g pour l'HDL brut à pH = 12.

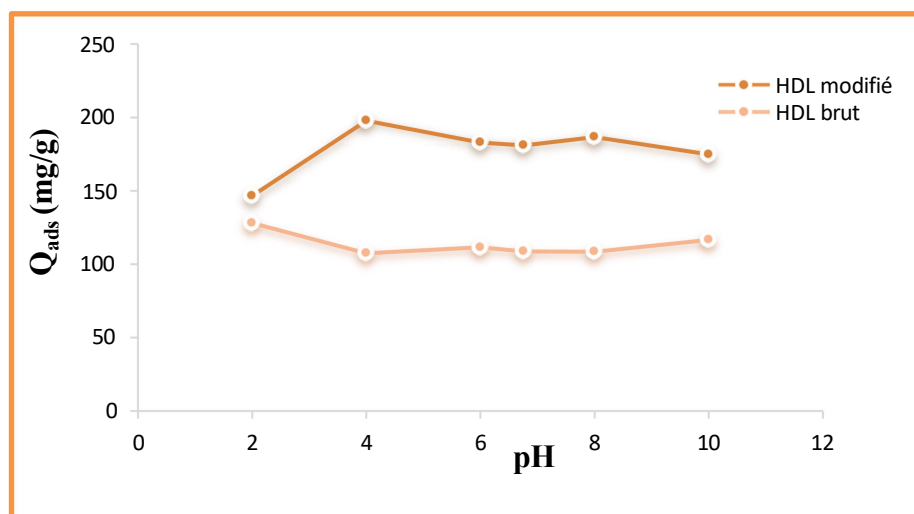


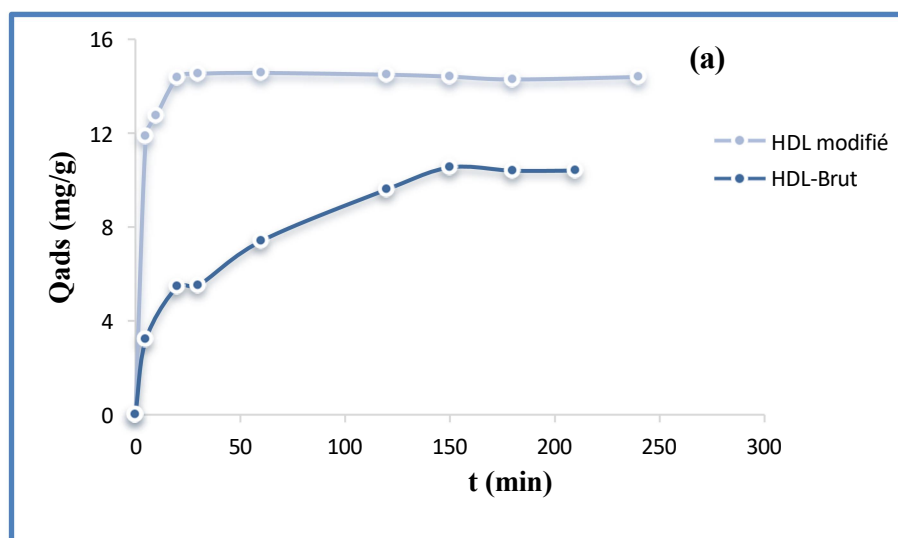
Figure II.9: Evolution de la quantité adsorbée de l'AO7 en fonction du pH pour les HDL brut et modifié.

La figure II.9 montre que le pH influence la capacité d'adsorption de l'Acide Orange 7 (Orange II ou AO7) par les deux adsorbants. Pour l'HDL modifié, la capacité d'adsorption augmente de pH 2 à pH 4 et atteint une valeur maximale d'environ 195 mg/g, puis diminue légèrement et reste relativement stable aux pH plus élevés. En revanche, pour l'HDL brut, la capacité d'adsorption maximale est observée à pH 2 avec une valeur d'environ 125 mg/g, suivie d'une légère diminution lorsque le pH augmente.

Ces résultats indiquent que les conditions optimales d'adsorption sont obtenues à pH 4 pour l'HDL modifié et à pH 2 pour l'HDL brut. De plus, l'HDL modifié présente des capacités d'adsorption nettement supérieures à celles de l'HDL brut.

II.5.5. Étude cinétique d'adsorption

Dans une série de béchers, 20 mL d'une solution d'Acide Orange 7 ou de Bleu de Méthylène ont été introduits, puis 0,02 g d'adsorbant ont été ajoutés. Le mélange a ensuite été soumis à une agitation pendant différents intervalles de temps, comme indiqué dans les tableaux II.3 et II.4. Après agitation, les échantillons ont été centrifugés pendant 15 minutes, puis analysés par spectrophotométrie.



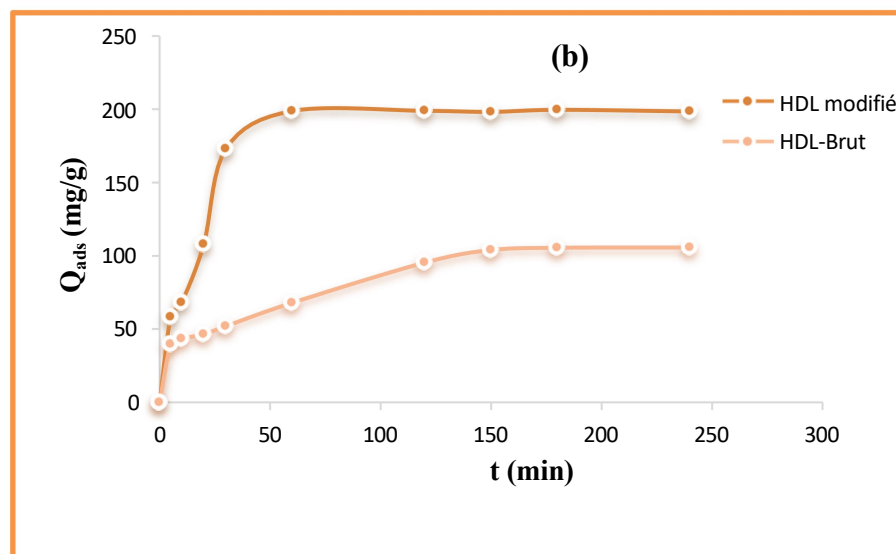
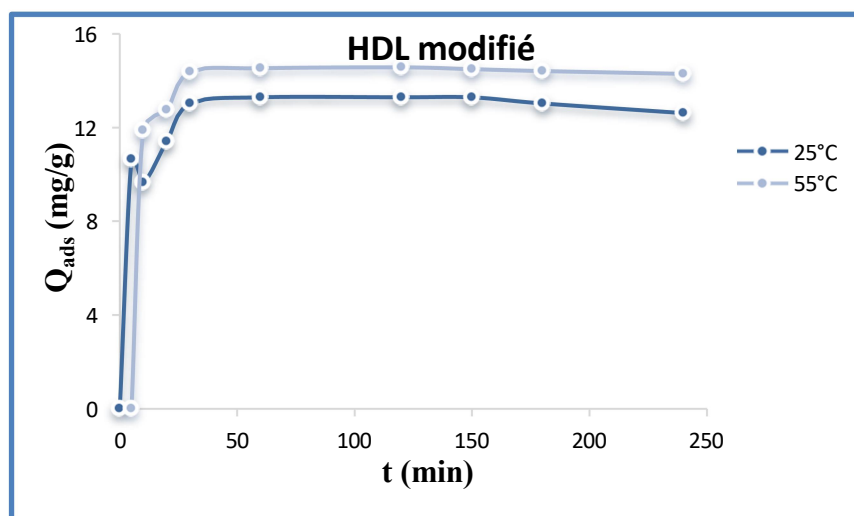


Figure II.10: Cinétiques d'adsorption de l'Acide Orange 7 (a) et de Bleu de Méthylène (b).

L'adsorption des colorants par les HDL bruts et modifiés est rapide durant les 150 et 20 premières minutes pour le Bleu de Méthylène, et les 120 et 30 premières minutes pour l'Acide Orange 7, respectivement. Les courbes tendent ensuite vers un palier. L'équilibre est atteint après 150 min et 20 min de contact pour le Bleu de Méthylène sur les HDL brut et modifié, respectivement, et après 150 min et 60 min pour l'Acide Orange 7 sur les HDL brut et modifié, respectivement. Au-delà de ces temps de contact, la variation de la quantité adsorbée devient négligeable (Figure II.10).



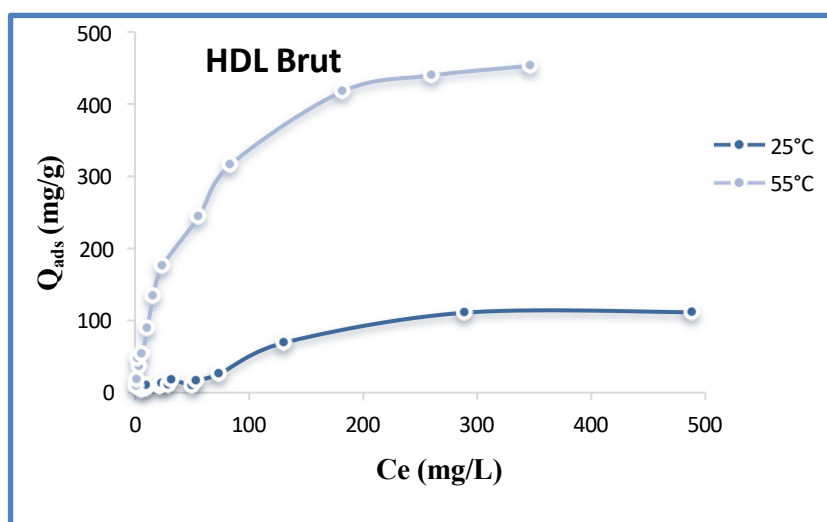


Figure II.11: Cinétique d'adsorption de Bleu de Méthylène par les HDL brut et modifié à pH 12.

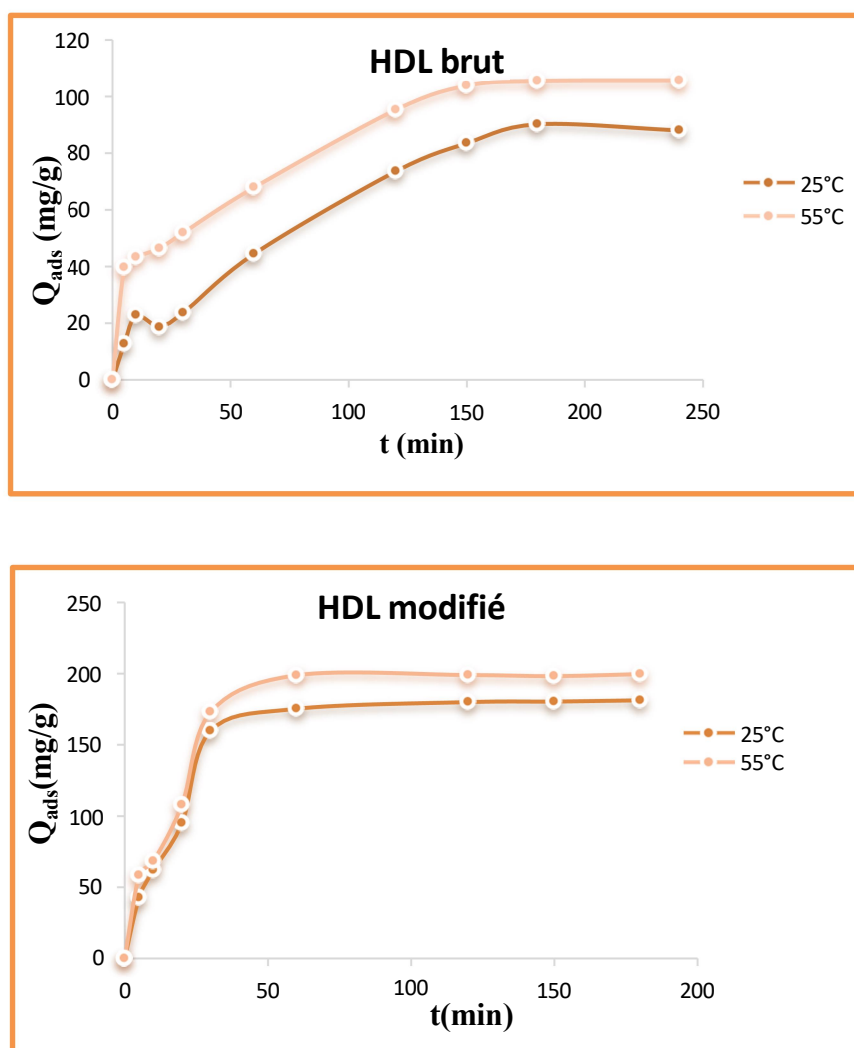


Figure II.12: Cinétique d'adsorption de l'Acide Orange 7 par les HDL brut à pH = 2 et modifié à pH = 4

La quantité maximale adsorbée par les HDL bruts et modifiés pour les colorants Acide Orange 7 et Bleu de méthylène augmente avec la température (Figures II.11 et II.12).

À titre d'exemple, pour l'Acide Orange 7, la quantité adsorbée atteint environ 90 mg/g à 25 °C et 106 mg/g à 55 °C avec le HDL brut, tandis qu'elle passe de 175 mg/g à 25 °C à 200 mg/g à 55 °C avec le HDL modifié.

Ces résultats montrent que l'adsorption est favorisée par l'augmentation de la température, ce qui suggère que le processus d'adsorption est de nature endothermique.

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus au cours du temps, quatre modèles cinétiques sont généralement employés. Ces modèles sont largement utilisés grâce à leur simplicité d'application et à leur efficacité dans la description des phénomènes expérimentaux.

II.5.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre proposé par Lagergren repose sur une relation linéaire entre la quantité de soluté adsorbée à la surface du matériau et le temps de contact. L'expression linéarisée du modèle est donnée par [6, 7]:

$$\text{Log } (Q_e - Q_t) = \text{Log } Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (\text{II.4})$$

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 (mg. g^{-1}).

Tableau II.5: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de l'Orange 7 et le bleu de méthylène par les HDL bruts et modifiés.

AO7				
Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	$Q_{exp}(mg/g)$	$Q_{ecal} (mg/g)$	$K_1 (min^{-1})$	R^2
HDL Brut	198,152	238,726	0,067	0,876
HDL modifié	19,206	6,362	0,021	0,959
Bleu de Méthylène				
Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	$Q_{exp}(mg/g)$	$Q_{ecal} (mg/g)$	$K_1 (min^{-1})$	R^2
HDL Brut	14,569	0,034	0,0085	0,744
HDL modifié	19,206	6,362	0,021	0,959

D'une manière générale, le modèle de pseudo-premier ordre ne décrit pas parfaitement l'adsorption de l'Acide Orange 7 et le bleu de méthylène par les HDL brut et modifié comme le montrent la faible valeur de R^2 et l'écart important entre les valeurs expérimentale et calculée de la capacité d'adsorption.

II.5.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est fréquemment utilisé pour interpréter les mécanismes de fixation des polluants à la surface de l'adsorbant. Ce modèle permet de décrire avec une meilleure précision les phénomènes d'adsorption lorsque les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant deviennent plus importantes.

Ce modèle permet de décrire les cinétiques d'adsorption en tenant compte simultanément d'une adsorption rapide des solutés sur les sites les plus actifs ainsi que d'une adsorption plus lente sur des sites à faible énergie [8]. Le modèle linéarisé est exprimé par [8,9] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (II.5)$$

Cette relation peut également être représentée sous sa forme non linéaire:

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

Où :

K₂ : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g/mg.min).

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

$$h = K_2 Q_e^2 \quad (II.7)$$

h, Q_e et k₂ sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire

Tableau II.6: Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de l'Acide Orange 7 et de bleu de méthylène par les HDL brut et modifié.

Acide Orange 7					
Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q _{exp} (mg /g)	Q _{ecal} (mg/ g)	h (mg/ g.min)	K ₂ (g/ mg. min)	R ²
Brut	105,491	114,942	6,234	0,0005	0,995
HDL modifié	198,252	212,765	0,077	0,0004	0,995
Bleu de Méthylène					
Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q _{exp} (mg /g)	Q _{ecal} (mg/ g)	h (mg/ g.min)	K ₂ (g/ mg. min)	R ²
Brut	10,540	11,750	0,470	0,0034	0,991
HDL modifié	14,569	14,409	46,948	0,229	0,999

Le modèle de pseudo-second ordre décrit très bien l'adsorption du bleu de méthylène sur les HDL brut et modifiés, comme le montrent les coefficients de corrélation très élevés ($R^2 > 0,99$). De plus, les valeurs de Q_e calculée sont proches de celles de Q_e expérimentale, ce qui confirme la validité du modèle.

II.5.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire a été développé par Weber et Morris. Le processus d'adsorption des colorants sur les adsorbants élaborés peut être interprété à travers plusieurs phénomènes successifs comprenant quatre principales étapes :

- ✓ Le déplacement du soluté depuis le milieu de la solution vers le film liquide entourant les particules,
- ✓ La migration du soluté à travers le film liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant (diffusion externe),
- ✓ Le transfert du soluté depuis la surface vers les sites actifs internes de l'adsorbant (diffusion intraparticulaire),
- ✓ L'interaction du soluté avec les fonctions actives responsables de la fixation.

Les deux premières étapes sont généralement rapides grâce à l'agitation du milieu, qui réduit les gradients de concentration à proximité des particules ; ainsi, la diffusion intraparticulaire devient l'étape limitante du mécanisme d'adsorption [10].

La diffusion intraparticulaire est généralement décrite par l'équation suivante [11, 12]:

$$Q_t = K_{id} t^{0.5} + I \quad (\text{II.8})$$

Où :

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

Tableau II.7: Paramètres du modèle de intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de l'Acide Orange 7 et de Bleu de Méthylène par les HDL brut et modifié.

Acide Orange 7				
Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	$K_{id} (\text{mg/g min}^{1/2})$	$I(\text{mg/g})$	R^2
HDL Brut	105,491	0,139	2,161	0,986
HDL modifié	198,252	0,037	0,347	0,991
Bleu de Méthylène				
Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	$K_{id} (\text{mg/g min}^{1/2})$	$I(\text{mg/g})$	R^2
HDL Brut	10,540	1,446	2,967	0,990
HDL modifié	14,569	0,046	14,946	0,899

Le modèle de diffusion intra-particulaire décrit correctement l'adsorption du bleu de méthylène, en particulier pour le HDL brut ($R^2 = 0,99$). Les valeurs de Q_e montrent que le HDL modifié possède une capacité d'adsorption plus élevée (14,569 mg/g) que le HDL brut (10,540 mg/g). De plus, les valeurs non nulles de la constante I indiquent que la diffusion

intra-particulaire n'est pas l'unique étape limitante, d'autres mécanismes, tels que la diffusion externe et les interactions de surface, participent également au processus d'adsorption.

L'adsorption du bleu de méthylène sur les HDL brut et modifié est gouvernée par un mécanisme complexe impliquant à la fois la diffusion intra-particulaire et la diffusion à travers la couche limite. La diffusion intra-particulaire participe au processus, mais elle n'en constitue pas l'unique étape limitante, comme l'indiquent les valeurs non nulles. De plus, l'augmentation de la température favorise globalement les performances d'adsorption, en particulier pour le HDL brut.

II.5.5.4. Modèle d'Elovich

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

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.9})$$

Où :

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

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

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

t : le temps d'adsorption.

En portant Q_t en fonction de $\ln(t)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination de β et α , respectivement. [13].

Tableau II.8: Paramètres du modèle d'Elovich vis à vis de l'adsorption de BM et AO7 par les HDL brut et modifié.

Acide Orange 7			
Adsorbant	α (mg/ g min)	β (g/mg)	R²
HDL brut	9,138.10 ⁹	24,937	0,945
HDL modifié	3,648.10 ³⁰	68,027	0,914
Bleu de Méthylène			
Adsorbant	α (mg g⁻¹ min⁻¹)	B (g mg⁻¹)	R²
HDL brut	1,404	2,207	0,964
HDL modifié	13860943,35	1,527	0,956

Le modèle d'Elovich a été utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption de l'Acide Orange 7 (AO7) et du Bleu de Méthylène (BM) sur les adsorbants HDL brut et HDL modifié. Les coefficients de corrélation obtenus ($R^2 < 0.97$) indiquent que ce modèle ne représente pas le processus d'adsorption des colorants Acide Orange 7 et Bleu de Méthylène par les HDL brut et modifié.

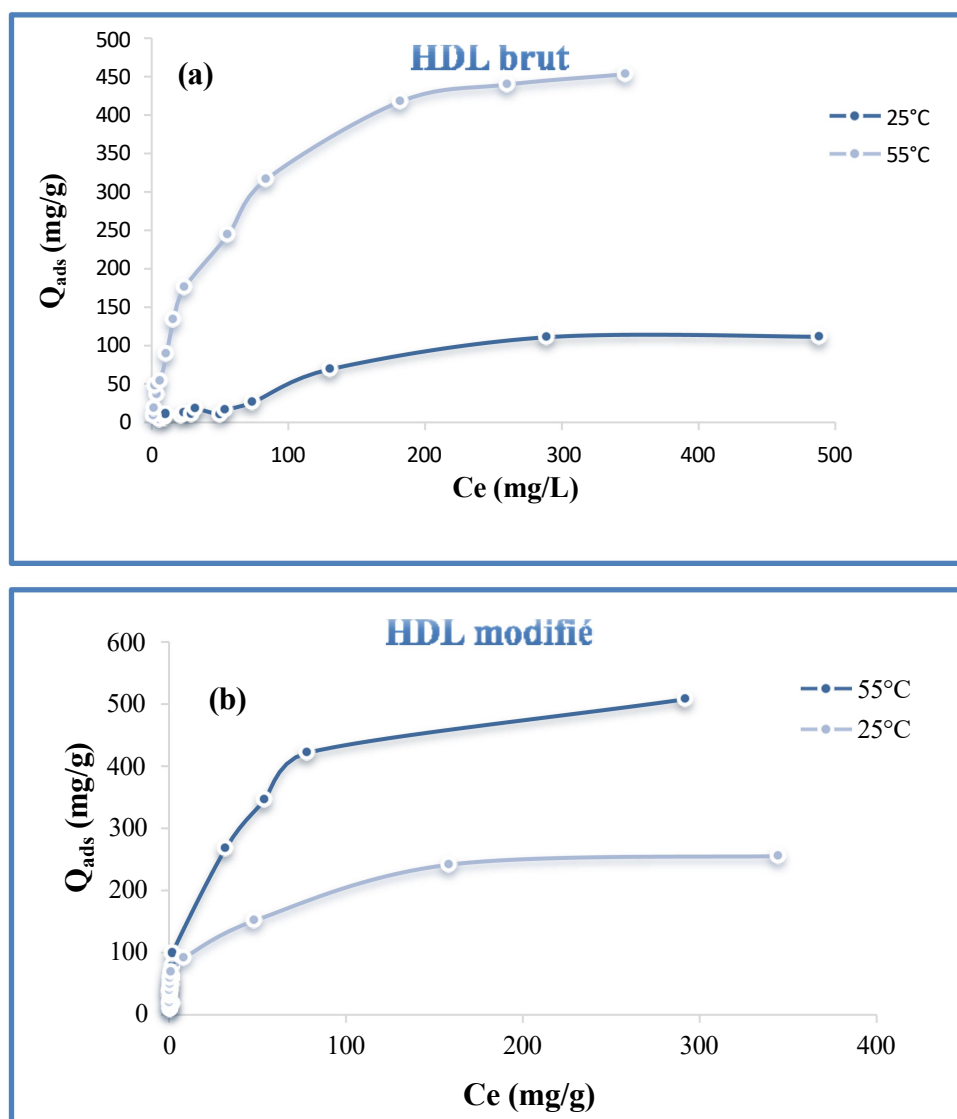
II.5.6. Isotherme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption sont généralement représentés par des courbes appelées isothermes d'adsorption. Ces représentations graphiques traduisent la relation établie, à l'équilibre, entre la quantité d'adsorbat fixée par l'adsorbant (Q_{eq}) et la concentration résiduelle de cet adsorbat dans la solution à l'équilibre (C_e), pour une température maintenue constante. L'allure de chaque isotherme fournit des informations importantes concernant le type de phénomène d'adsorption observé [14].

L'étude de l'isotherme d'adsorption de l'Acide Orange 7 et du Bleu de Méthylène a été réalisée à l'air libre à différentes températures (25 et 55 °C). Pour chaque essai, des béchers contenant 20 mL de solution ont été préparés avec des concentrations initiales variant de 50 à 900 mg/L pour l'Acide Orange 7 et de 10 à 800 mg/L pour le Bleu de Méthylène. Après agitation pendant une durée déterminée, les suspensions ont été centrifugées durant 20 minutes avant l'analyse.

Dans l'intervalle de températures étudié, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée avec l'élévation de la température, ce qui indique que le processus d'adsorption est de nature endothermique. À titre d'exemple, l'HDL modifié adsorbe respectivement 359 mg/g et 473 mg/g d'Acide Orange 7, ainsi que 255 mg/g et 507 mg/g de Bleu de Méthylène à 25 °C et 55 °C.

Les isothermes présentées à la Figure II.13 montrent également que la quantité de colorant adsorbée augmente avec la concentration résiduelle à l'équilibre. Selon la classification de Giles et al. [15], les isothermes obtenues pour les HDL bruts sont de type S pour l'Acide Orange 7 et de type L pour le Bleu de Méthylène. En revanche, les isothermes obtenues avec les HDL modifiés sont de type H pour les deux colorants, l'Acide Orange 7 et le Bleu de Méthylène.



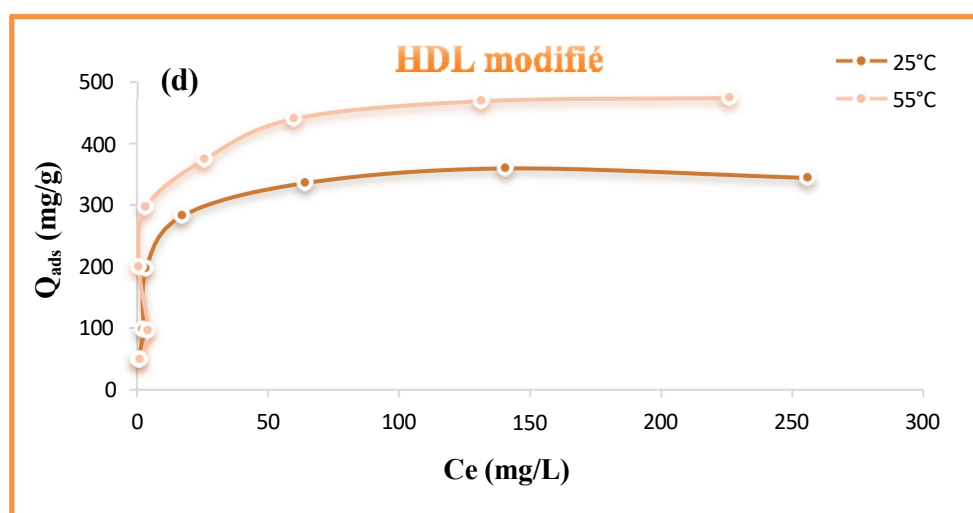
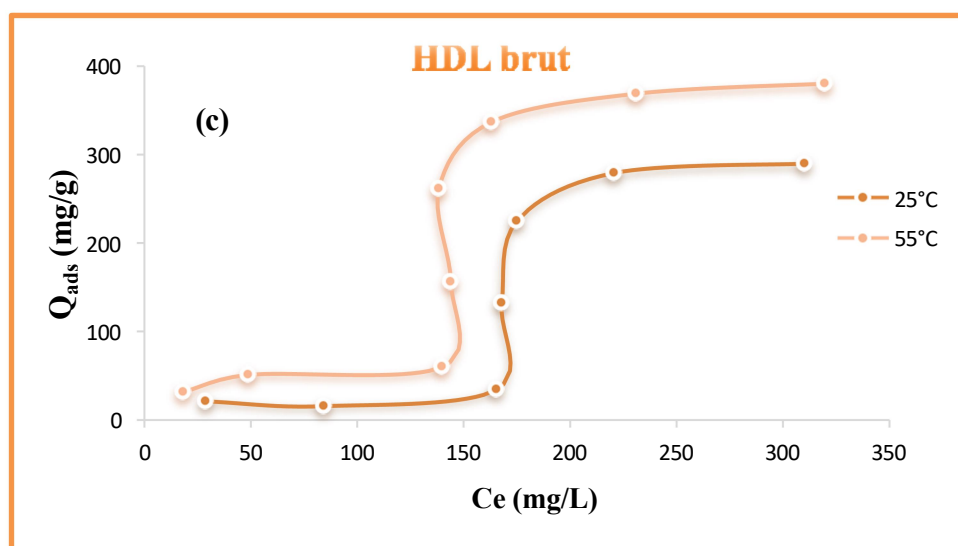


Figure II.13: Isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène sur les HDLs brut (a) et modifié (b), ainsi que de l'Acide Orange 7 sur les HDLs brut (c) et modifié (d).

II.5.7. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption traduit la quantité de colorant retenue par l'adsorbant à l'équilibre pour une température donnée. Les résultats obtenus à 55 °C montrent que le matériau HDL modifié présente une meilleure affinité vis-à-vis des deux colorants comparativement au HDL brut. De plus, les matériaux modifiés se distinguent par des capacités d'adsorption supérieures à celles des matériaux non modifiés. À titre d'exemple, à 55 °C, les quantités adsorbées de l'Acide Orange 7 atteignent 384mg/g pour le HDL brut contre 473,83 mg/g pour le HDL modifié. De la même manière, pour le Bleu de Méthylène, les capacités d'adsorption sont respectivement de 453,23 mg/g et 507,86 mg/g pour les HDL brut et modifié.

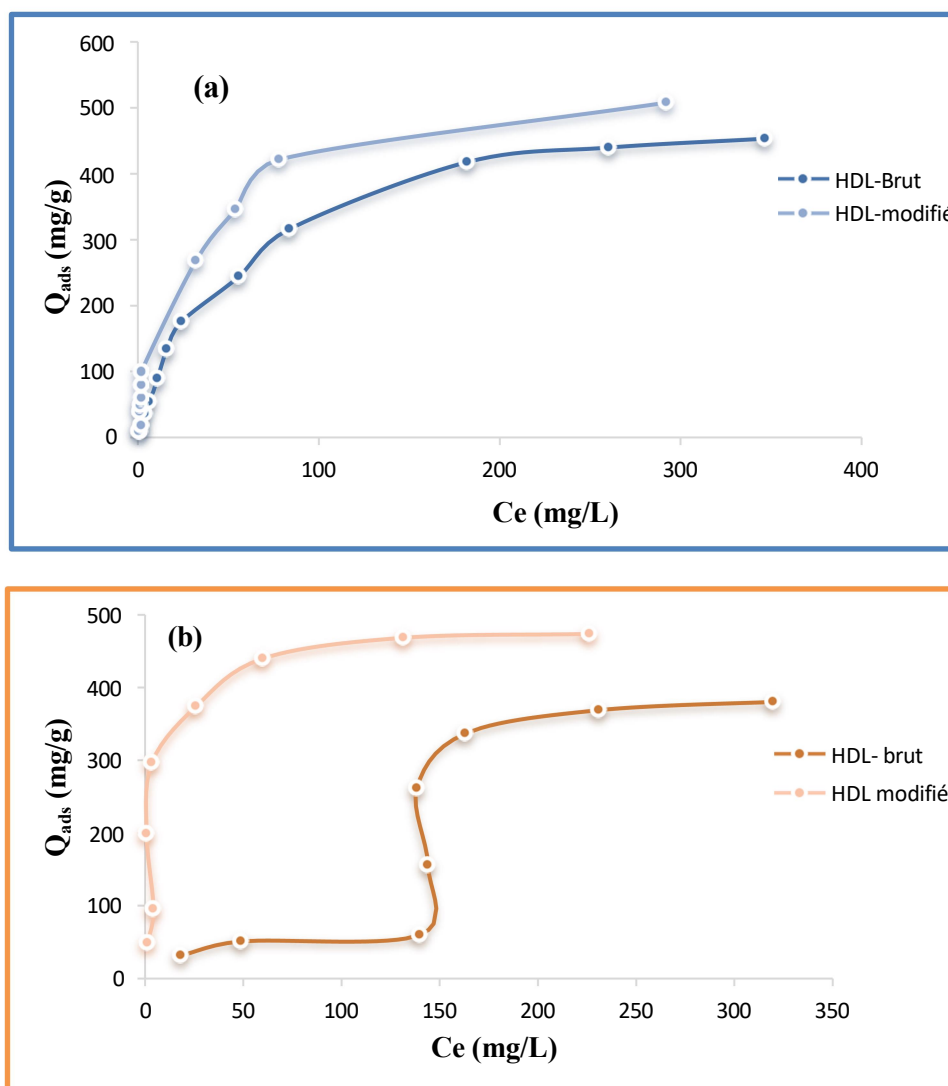


Figure II.14: Isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène (a) et de l'Acide Orange 7 (b) sur les différents HDL synthétisés.

La quantité adsorbée (Q_{ads}) augmente progressivement avec l'élévation de la concentration à l'équilibre (C_e), puis se stabilise en atteignant un plateau, ce qui traduit la saturation des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant.

II.5.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats expérimentaux obtenus à partir des isothermes ont été interprétés à l'aide de plusieurs modèles mathématiques largement utilisés, notamment ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich.

. Ces modèles permettent d'évaluer les différents paramètres liés au mécanisme d'adsorption. Les principaux modèles employés sont présentés dans ce qui suit.

II.5.8.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur l'étude de l'équilibre établi entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et celles restant libres dans la solution. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes [16,17]:

- ✓ Les sites d'adsorption présents à la surface du matériau sont homogènes, indépendants et énergétiquement équivalents ;
- ✓ Chaque site d'adsorption ne peut retenir qu'une seule molécule, conduisant ainsi à la formation d'une monocouche ;
- ✓ Les molécules adsorbées n'exercent aucune interaction entre elles.

Le modèle peut être exprimé par la relation suivante [18, 19]:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II. 10})$$

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)

La forme linéarisée de cette équation s'écrit comme suit :

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m \cdot K_L) + C_e/Q_m \quad (\text{II.11})$$

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

Tableau II.9: Paramètres du modèle de Langmuir vis à vis de l'adsorption de l'acide Orange 7 et de Bleu de Méthylène par les HDL bruts et modifiés.

Acide Orange 7				
Adsorbant	T°C	Q_m (mg/g)	K_L(L/mg)	R²
HDL Brut	25	232,551	0,272	0,992
	55	344,827	0,183	0,985
HDL modifié	25	357,142	0,014	0,999
	55	476,190	0,004	0,995
Bleu de Méthylène				
Adsorbant	T°C	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R²
HDL Brut	25	175,438	0,003	0,997
	55	425,731	0,020	0,994
HDL modifié	25	256,410	0,132	0,992
	55	526,315	0,059	0,992

Le modèle de Langmuir décrit parfaitement l'adsorption de l'Orange 7 et du Bleu de Méthylène sur les HDL bruts et modifiés ($R^2 > 0,98$). Les résultats montrent que la modification des HDL améliore leur capacité d'adsorption et que l'augmentation de la température favorise ce processus. À titre d'exemple, pour le Bleu de Méthylène à 55 °C, la capacité maximale d'adsorption atteint environ 425 mg/g et 526 mg/g pour les HDL brut et modifié, respectivement.

II.5.8.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich décrit les phénomènes d'adsorption se produisant sur des surfaces solides hétérogènes, contrairement au modèle de Langmuir qui suppose une surface homogène. Ce modèle considère l'existence de différents types de sites actifs à la surface du matériau adsorbant et admet que l'adsorption peut se produire en multicouches [19].

Il est représenté par l'équation suivante [17, 18] :

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

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.

. La transformation logarithmique de l'équation conduit à la relation suivante :

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

Tableau II.10: Paramètres du modèle de Freundlich vis à vis de l'adsorption de BM et AO7 par HDL brut et modifié.

Acide Orange 7				
Adsorbant	T (°C)	K_F	n	R²
HDL Brut	25	0,839	1,226	0,981
	55	32,848	2,087	0,975
HDL modifié	25	51,193	3,471	0,980
	55	41,817	2,025	0,974
Bleu de Méthylène				
Adsorbant	T (°C)	K_F	n	R²
HDL Brut	25	166,251	10,352	0,993
	55	1,699	0,982	0,991
HDL modifié	25	63,301	2,668	0,983
	55	211,410	5,851	0,994

Le modèle de Freundlich décrit convenablement l'adsorption de l'Acide Orange 7 (AO7) et du Bleu de Méthylène sur les HDL bruts et modifiés, comme l'indiquent les coefficients de corrélation élevés ($R^2 > 0,97$) obtenus pour toutes les conditions expérimentales. Ces résultats témoignent d'une bonne adéquation entre les données

expérimentales et le modèle de Freundlich. Par ailleurs, les valeurs de n supérieures à 1 indiquent que l'adsorption de l'Acide Orange 7 et du Bleu de Méthylène sur les HDL bruts et modifiés est favorable.

II.5.8.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin considère que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules présentes à la surface décroît progressivement avec l'augmentation du taux de recouvrement, en raison des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce modèle suppose également une répartition homogène des énergies de liaison à la surface du matériau adsorbant.

L'équation de Temkin peut être exprimée sous la forme suivante :

$$Q_e = B_t \ln K_t + B \ln C_e \quad (II.14)$$

Où

B_t: constant 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. et **K_t**, la constante d'équilibre de Temkin associée à l'énergie maximale de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat [20].

Tableau II.11: Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin appliqué à l'Acide Orange 7 et au Bleu de Méthylène.

AO7				
Adsorbant	T (°C)	B _t (J / mol)	K _t (L / g)	R ²
HDL Brut	25	28,305	89,155	0,995
	55	191	0,031	0,824
HDL modifié	25	44,241	27,975	0,989
	55	101,720	0,020	0,958
Bleu de Méthylène				
Adsorbant	T (°C)	B _t (J / mol)	K _t (L / g)	R ²
HDL Brut	25	24,857	0,153	0,994
	55	83,286	0,692	0,997
HDL modifié	25	34,611	5,592	0,991
	55	84,209	1,446	0,992

Le modèle de Temkin décrit de manière satisfaisante l'adsorption de l'Acide Orange 7 et du bleu de méthylène sur les deux adsorbants (HDL brut et modifié), comme le montrent les coefficients de corrélation élevés ($R^2 > 0.98$) sauf pour HDL brut à 55°C ($R^2 = 0.82$). Ces valeurs indiquent une bonne concordance entre les données expérimentales et le modèle théorique.

II.5.8.4. Isotherme de Dubinin–Radushkevich

Le modèle de Dubinin–Radushkevich, proposé en 1947 par Dubinin et Radushkevich[21,22], constitue une autre approche largement utilisée dans l'étude des isothermes d'adsorption. Ce modèle suppose une surface hétérogène et permet d'évaluer les caractéristiques de porosité apparente ainsi que l'énergie libre d'adsorption [23].

L'équation du modèle est donnée par :

$$Q_e = Q_m \exp \left(-B_d \left(RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{C_e} \right)^2 \right) \right) \right) \quad (\text{II.15})$$

Où

ε : le potentiel de Polanyi, $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$.

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 ($\text{mol}^2 \cdot \text{KJ}^{-2}$)

R : constante universelle des gaz ($\text{KJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : température absolue (K)

La constante β traduit l'énergie d'adsorption de la molécule sur l'adsorbant après son transfert depuis la solution. Les paramètres B_d et E sont reliés par la relation suivante [24] :

$$E_D = \sqrt{\frac{1}{2B_d}} \quad (\text{II.11})$$

Le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de ε^2 permet de déterminer les valeurs de Q_m ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) et de β .

Tableau II.12: Paramètres du modèle de Dubinin–Radushkevich vis à vis de l'adsorption de d'Acide Orange 7 et de Bleu de Méthylène par les HDL brut et modifié.

Acide Orange 7					
Adsorbant	T (°C)	Modèle de DubininRadushkevich (D–R)			
		Q _m (mg/g)	B _D (mol ² /J ²)	E _D (kJ/mol)	R ²
HDL Brut	25	247,408	-0,004	0,043	0,987
	55	329,079	-0,0001	0,022	0,987
HDL modifié	25	404,845	-2E-06	0,001	0,993
	55	515,551	-9E-07	0,001	0,992
Bleu de Méthylène					
Adsorbant	T (°C)	Modèle de DubininRadushkevich (D–R)			
		Q _m (mg/g)	B _D (mol ² /J ²)	E _D (kJ/mol)	R ²
HDL Brut	25	280,275	0,290	0,381	0,992
	55	293,234	-2E-06	0,001	0,982
HDL modifié	25	352,775	0,266	0,365	0,988
	55	423,921	0,426	0,461	0,987

Le modèle D–R décrit convenablement l'adsorption de l'Acide Orange 7 et du Bleu de Méthylène sur les HDL brut et modifié. Les valeurs élevées de R² confirment la validité du modèle, tandis que l'augmentation de Q_m, notamment pour les HDL modifiés, montre que la modification de l'adsorbant améliore significativement sa capacité de rétention du colorant et favorise les interactions entre les colorants (AO7 et BM) et les sites actifs de la surface.

II.5.9. Grandeurs thermodynamiques

Le phénomène d'adsorption s'accompagne d'un processus thermique [25] qui peut être exothermique ou endothermique. La fonction thermodynamique impliquée est l'enthalpie, ΔH° et l'entropie, ΔS°. Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de van't Hoff [26]:

$$\ln K_d = \left(-\frac{\Delta H^\circ}{R.T} \right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) \quad (\text{II.12})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution.

ΔH: Enthalpie (Joule/mole)

ΔS: Entropie (Joule/mole. K)

T: Température absolue (K)

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

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

$$K_d = Q_e / C_e \quad (II.13)$$

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.13: Paramètres du modèle de l'étude thermodynamique vis à vis de l'adsorption de BM et AO7 par HDL brut et modifié.

Acide Orange 7					
Adsorbant	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole.K)	ΔG (KJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
HDL Brut	10,376	0,118	-8,485	-10,255	-12,025
HDL modifié	26,671	0,063	-8,421	-9,367	-10,314
Bleu de Méthylène					
Adsorbant	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole.K)	ΔG (KJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
HDL Brut	34,245	0,217	-30,370	-33,62	-36,875
HDL modifié	21,982	0,101	-7,991	-11,009	-9,500

Les paramètres thermodynamiques obtenus (ΔH , ΔS et ΔG) permettent d'évaluer la nature et la faisabilité du processus d'adsorption sur les HDL bruts et modifiés.

Les valeurs positives de ΔH observées pour tous les systèmes étudiés indiquent que le processus d'adsorption est endothermique, c'est-à-dire qu'il est favorisé par une augmentation de la température. Les faibles valeurs de ΔH (inférieures à 40 kJ·mol⁻¹) suggèrent que l'adsorption est principalement de nature physique (physisorption), gouvernée par des interactions électrostatiques et des forces de Van der Waals.

Les valeurs positives de ΔS traduisent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution au cours de l'adsorption. Cette augmentation peut être attribuée au déplacement des molécules d'eau adsorbées à la surface du matériau par les molécules du colorant, ce qui accroît la liberté de mouvement des espèces présentes dans le système.

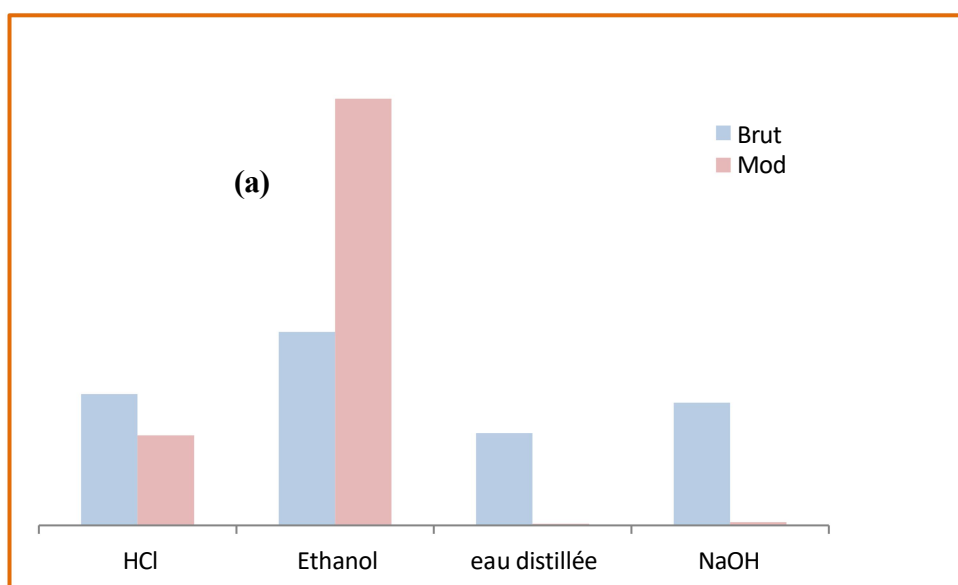
Toutes les valeurs de ΔG° sont négatives, ce qui montre que le processus d'adsorption est spontané et thermodynamiquement favorable dans les conditions expérimentales étudiées.

II.6. Etude de la Régénération

II.6.1. Désorption de bleu de méthylène et AO7 par différents solvant

Pour la désorption, 4 éluants ont été utilisés pour éliminer le bleu de méthylène et Acide Orange 7. Pour chaque expérience d'adsorption réalisée en utilisant un bain thermostaté à 55 °C, 60 mg de HDL ont été mélangés avec 60 ml de solution de bleu de méthylène, à pH= 12, et à la concentration de 600 mg/L. Après agitation, séparation et séchage, le matériau contenant le bleu de méthylène est mis en contact avec chacun des éluants. Après agitation, on dose la quantité de BM libérée dans la solution, par spectrophotométrie visible. Pour l'AO7 on prélève 150 mg de HDL modifiée avec 150 ml de solution de AO7 à pH= 4 et 60 mg de HDL brut avec 60 ml de solution de AO7 à pH = 2 et à la concentration de 500 mg/L

Les résultats sont représentés sur la figure II.15



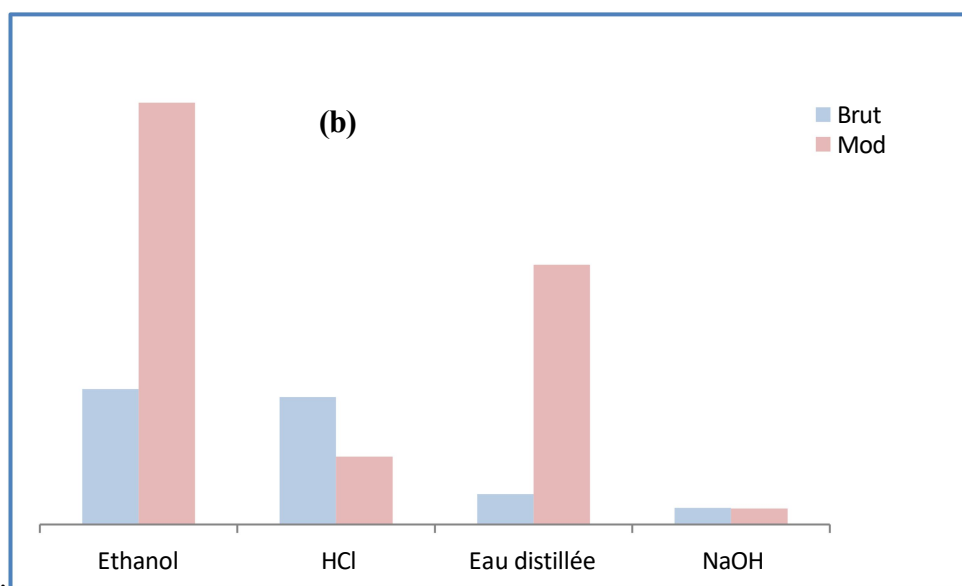


Figure II.15: Désorption de l'AO7 (a) et du Bleu de Méthylène (b) à partir des HDL par différents éluants.

L'éthanol s'est révélé être l'éluant le plus efficace pour la désorption de l'Acide Orange 7 et du Bleu de Méthylène. En revanche, l'eau distillée et la solution de NaOH ont présenté les plus faibles efficacités de récupération pour l'Acide Orange 7 et le Bleu de Méthylène, respectivement.

II.6.2. Régénération

La régénération des adsorbants constitue un aspect économique très important, puisqu'elle permet la réutilisation de l'adsorbant à plusieurs reprises. Cette opération est généralement réalisée après l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Différentes méthodes de régénération peuvent être employées : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, utilisation de fluides supercritiques ou décomposition des adsorbats à l'aide d'agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ainsi que biologique.

Au cours des cycles d'utilisation, le matériau se sature progressivement jusqu'à perdre sa capacité à fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser ce matériau et d'éviter son élimination comme déchet final, il est nécessaire de le régénérer afin qu'il retrouve ses propriétés adsorbantes initiales.

Dans cette étude, l'éthanol a été utilisé comme solvant de désorption. L'échantillon saturé par les colorants AO7 et BM a été mis en contact avec l'eau selon un rapport de 1 g/L pendant une durée de 24 h. L'évaluation de la régénération a été réalisée à travers des cycles successifs d'adsorption/désorption. Après chaque cycle, la quantité adsorbée a été déterminée selon la

même méthode utilisée précédemment. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (II.16).

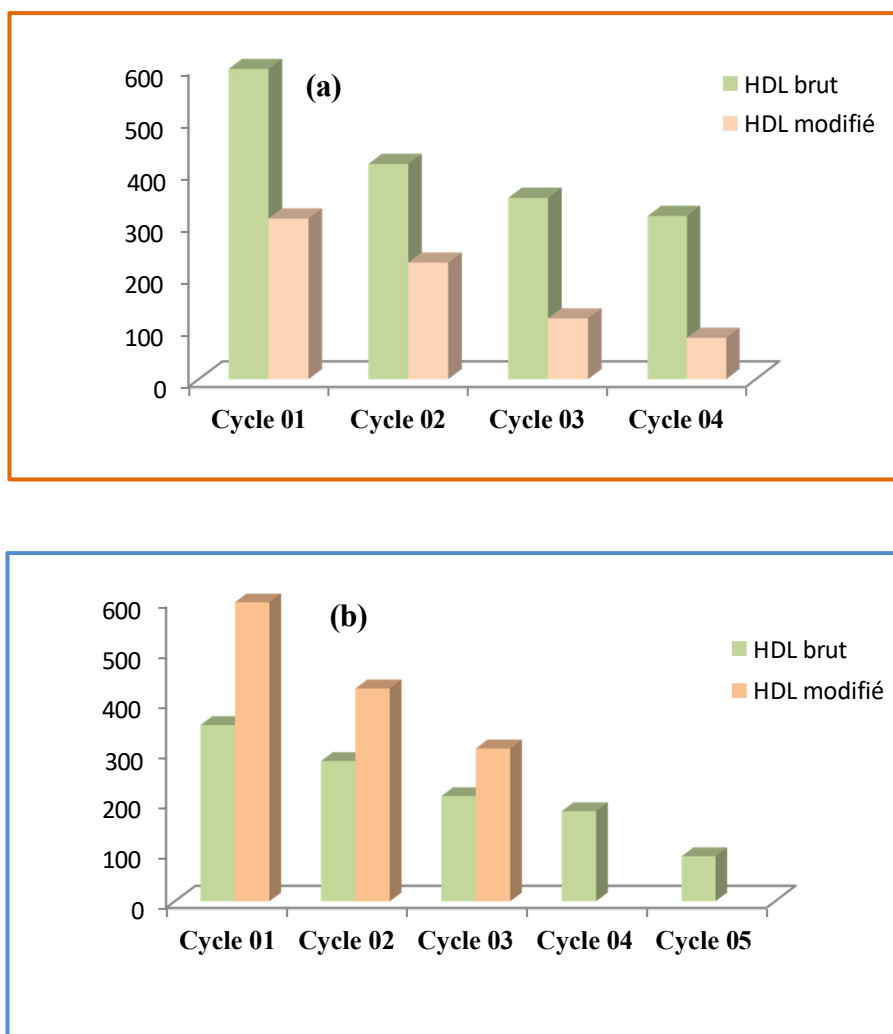


Figure II.16: Régénération des HDL par l'éthanol vis-à-vis de l'adsorption de l'Acide Orange 7 (a) et du Bleu de Méthylène (b), à 55°C.

Au cours de quatre cycles successifs pour l'Acide Orange 7 et de trois cycles successifs pour le Bleu de Méthylène, la capacité d'adsorption diminue, ce qui traduit une perte partielle des performances du matériau au fil des réutilisations. Malgré cette diminution, les résultats montrent que le matériau conserve une capacité d'adsorption satisfaisante, confirmant ainsi son potentiel de réutilisation pour l'élimination des colorants AO7 et BM.

CONCLUSION GENERALE

L'élimination des colorants synthétiques des effluents aqueux représente un défi environnemental majeur en raison de leur persistance, de leur stabilité chimique et de leur toxicité potentielle. Dans ce contexte, le présent travail a été consacré à l'évaluation des performances adsorbantes des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), sous leurs formes brute et modifiée, pour l'élimination de deux colorants modèles : le Bleu de Méthylène (BM), de nature cationique, et l'Acide Orange 7 (AO7), de nature anionique.

L'étude expérimentale a mis en évidence l'influence significative des paramètres opératoires sur les capacités d'adsorption. Les conditions optimales ont été établies à pH = 12 pour le BM, et à pH = 4 pour les HDL modifiés ou pH = 2 pour les HDL bruts.

L'étude cinétique a démontré que l'adsorption des deux colorants est rapide durant les premières minutes, suivie d'une progression plus lente vers l'équilibre. Le modèle de pseudo-second ordre a présenté la meilleure adéquation avec les résultats expérimentaux ($R^2 > 0,99$), avec une excellente concordance entre les capacités d'adsorption expérimentales et calculées.

L'analyse des isothermes d'adsorption a révélé que le modèle de Langmuir décrit convenablement les données expérimentales, indiquant une adsorption en monocouche sur des sites énergétiquement homogènes. Les capacités maximales d'adsorption obtenues à 55 °C atteignent respectivement 473,83 mg/g et 507,86 mg/g pour l'AO7 et le BM sur le HDL modifié, contre 384 mg/g et 453,23 mg/g pour le HDL brut. Les paramètres thermodynamiques calculés ($\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$) confirment le caractère endothermique et spontané du processus d'adsorption, avec des valeurs d'enthalpie (4,73 à 23,09 kJ/mol) suggérant une adsorption majoritairement physique, bien que renforcée par des interactions chimiques.

La modification des HDL a nettement amélioré ses performances adsorbantes, avec une augmentation significative des capacités d'adsorption (jusqu'à 23 % pour l'AO7 et 12 % pour le BM). Les essais de désorption ont démontré que l'éthanol constitue l'éluant le plus efficace. Au cours des cycles successifs de réutilisation, une diminution de la capacité d'adsorption est observée pour l'Acide Orange 7 et le Bleu de Méthylène, traduisant une légère perte de performance du matériau. Néanmoins, celui-ci conserve une capacité

d'adsorption satisfaisante, ce qui confirme son potentiel de réutilisation pour l'élimination des colorants AO7 et BM.

Cette étude démontre que les hydroxydes doubles lamellaires, particulièrement sous leur forme modifiée, constituent des adsorbants efficaces, économiques et réutilisables pour le traitement des eaux contaminées par les colorants organiques. Ces résultats prometteurs ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement de procédés de dépollution à l'échelle industrielle, ainsi que pour l'extension de ces matériaux à d'autres polluants émergents.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Knappe D.R.U, Snoeyink V.L., Predicting the removal of atrazine by powdered and
- [2] Lagergren S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, K Svenska VetenskapsakadHandl, 1898, 24, p. 1.
- [3] V. S. Sukumaran and A. Ramalingam, “Third Order Optical Nonlinearities and Spectral Characteristics of Methylene Blue” Journal of Quantum Information Science, pp. 69–72, 2011.
- [4] Ghita SBAI, Kawtar OUKILI, and Mohammed LOUKILI, “Etude de la dégradation descolorants de textile application sur le Bleu de Méthylène” International Journal of Innovation and Applied Studies, pp. 272–279, 2 jui 2016.
- [5] N.Berka, l’Elimination des Colorants de Synthèse par Adsorption sur un Phosphate Naturel et par Dégradation Photo Catalytiques Tio2 Supporté, Thèse de Doctorat, Université Ibn zohir-Agadir. (2008)
- [6] S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, J. Colloid and Interface Sci 276 (2004) 47–52.
- [7] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, J. Hazardous Materials 154 (2008) 337-346.
- [8] E. ERRAIS, Réactivité de surface d’argiles naturelles Etude de l’adsorption de colorants anioniques, thèse doctorat, université de Strasbourg (2011).
- [9] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, Eng. J. (2008).
- [10] A. ELY, Synthèse et propriétés de biosorbants à base d’argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux, thèse doctorat, université de Limoges (2010).
- [11] A. S. Elsherbiny, M. A. Salem, A. A. Ismail, Influence of the alkyl chain length of cyanine dyes on their adsorption by Na⁺-montmorillonite from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal 200–202 (2012) 283–290.
- [12] F. Liu, Zhaobing Guo, H. Ling, Z. Huang, D. Tang, Effect of pore structure on the adsorption of aqueous dyes to ordered mesoporous carbons, Microporous and Mesoporous Materials 227 (2016) 104-111.
- [13] W. J. Weber et J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. J.Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, 89 (1963) 31–60.

- [14] Y-P. Chang, C-L. Ren, Q. Yanga, Z-Y Zhang, L-J Dong, X-G. Chena, D-Sh. Xue, Preparation and characterization of hexadecyl functionalized magnetic silica nanoparticles and its application in Rhodamine 6G removal, *Applied Surface Science* 257 (2011) 8610–8616.
- [15] V. Rocher, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, thèse doctorat, Université de Lyon (2002).
- [16] L. Gh. OBEID, Synthèse et Caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, thèse doctorat, université Pierre et Marie Curie (2014).
- [17] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 381–394.
- [18] B.H. Hameed, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Coll and Surf A: Physicochem. Eng. Aspects* 307 (2007) 45–52.
- [19] A. Nedjib, Interactions argiles naturelles-effluents teintures-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanisme d'adsorption des colorants, thèse doctorat, Faculté des sciences de Tunis et université de Poitiers (2015).
- [20] H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385–470.
- [21] D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 14–21.
- [22] A. Özcan, S. Özcan, Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *Journal of Hazardous Materials*, 125 (2005) 252–259.
- [23] A. Özcan, M. Öncü, S. Özcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 277 (2006) 90–97.
- [24] M. Horsfall Jnr and I. S. Ayebaemi, Equilibrium Sorption Study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{+} in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin, *Waste Biomass, Acta Chim. Slov*, 52 (2005) 174–181.
- [25] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.
- [26] J.H. van 't Hoff, *Études de dynamique chimique (Studies in dynamicchemistry)*, 1884