

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB BLIDA I

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de master en génie des procédés

Option : Génie des Procédés des Matériaux

Intitulé du mémoire

Contribution à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur deux argiles : synthétique (Hydroxyde double lamellaire) et naturelle (montmorillonite pontée par l'aluminium)

Présenté par :

CHEDIK BOUCHRA

BELMILOUD BELKACEM

Encadré par :

Z. CHEMAT-DJENNI

N. TAOUALIT

Année universitaire 2018/2019

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة إمتزاز أزرق الميثيلين و حمض الفوشين عن طريق طين إصطناعي أنيوني و الذي هو هيدروكسيد مزدوجة الطبقات و طين طبيعي كاتيوني و الذي هو المونتموريونيت المعمد .

تم توصيف الممتزازات عن طريق التحليل المطيافي بالأشعة تحت الحمراء .

تم إجراء سلسلة من التجارب في النظام الدفعي من أجل دراسة تأثير بعض العوامل مثل وقت التلامس ، كتلة الممتزازات، التركيز الابتدائي للأصباغ و الرقم الهيدروجيني على مردود الإمتزاز.

تحسين هذه العوامل أدى إلى الحصول على فعالية الإمتزاز مهمة و التي هي 95% و 79,4% مع حمض الفوشين و أزرق الميثيلين على الترتيب في حالة هيدروكسيد مزدوج الطبقات ، 94,6% و 77% مع حمض الفوشين و أزرق الميثيلين على الترتيب في حالة المونتموريونيت المعمد .

مجموعة النتائج المتحصل عليها أثبتت أن حركية الإمتزاز للملونين تخضع للنموذج الحركي 2 ، تجارب الإدمصاص أثبتت أن إمتزاز أزرق الميثيلين و حمض الفوشين عن طريق هيدروكسيد مزدوج الطبقات يخضعان لنموذج Freundlich أما في حالة المونتموريونيت المعمد فإن إمتزاز أزرق الميثيلين و حمض الفوشين يخضعان لنماذج Temkin و Langmuir على الترتيب.

إن استعمال خليط الممتزازات أدى إلى الحصول على مردود إمتزاز عالي وصل إلى 99% في حالة أزرق الميثيلين و 100% في حالة حمض الفوشين و هذا يثبت أهمية استعمال خليط الممتزازات من أجل تقليص هذه الملونات الغير قابلة للتحلل.

الكلمات المفتاحية : هيدروكسيد مزدوج الطبقات ، المونتموريونيت المعمد ، أزرق الميثيلين ، حمض الفوشين ، إمتزاز ، نظام دفعي .

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié l'élimination de deux colorants synthétiques, bleu de méthylène et la fuchsine acide, par adsorption sur une argile anionique synthétique, l'hydroxyde double lamellaire HDL et une argile cationique naturelle qui est la montmorillonite pontée par l'aluminium Mt-Al.

Les deux adsorbants ont été caractérisés par IRTF.

Une série d'expérience a été réalisée en système batch afin d'étudier l'influence de certains paramètres tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale des adsorbats et le pH sur le rendement de la rétention des deux colorants.

L'optimisation de ces paramètres a révélé d'importantes efficacités d'adsorption, de l'ordre de 95% et 79,4% dans le cas de HDL pour la fuchsine acide et le bleu de méthylène respectivement. 94,6% et 77% dans le cas de Mt-Al pour la fuchsine acide et le bleu de méthylène respectivement.

L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption des deux colorants sur les deux matériaux est bien décrite par le modèle du pseudo-2^{ème} ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites par le modèle de Freundlich pour les deux colorants dans le cas de l'HDL, et par le modèle de Langmuir et Temkin pour le bleu de méthylène et la fuchsine acide respectivement dans le cas de Mt-Al.

L'utilisation du mélange (HDL+Mt) conduit à des rendements d'élimination de 99% et 100% pour le bleu de méthylène et la fuchsine acide respectivement ce qui prouve l'intérêt de l'utilisation des mélanges des matériaux adsorbants pour la rétention de ces colorants non biodégradables.

Mots clés : hydroxyde double lamellaire, montmorillonite pontée, bleu de méthylène, fuchsine acide, adsorption, système batch.

Abstract

In this work, we have studied the removal of acid fuchsine and methylene blue by adsorption on synthetic anionic clay, named double layered hydroxide Mg-Al-LDH and pillared natural cationic clay, named montmorillonite Mt-Al.

The two adsorbents were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy FTIR.

A series of experiments was then carried out in a batch system to study the influence of certain parameters on retention efficiency such as contact time, adsorbent mass, initial concentration of the dyes and pH.

The optimization of these parameters revealed important adsorption efficiency of the order of 95 % and 79.4% for acid fuchsine and methylene blue respectively in the case of Mg-Al-LDH. 94.6% and 77% in the case of Mt-Al for acid fuchsine and methylene blue respectively.

The overall obtained results show that the adsorption kinetics of the two dyes onto the two materials is well described by the pseudo-second order model. The adsorption isotherms of the adsorbent/adsorbate studied systems are described by the model of Freundlich for the two dyes in the case of Mg-Al-LDH, and by the Langmuir and Temkin model for methylene blue and acid fuchsine respectively with pillared montmorillonite.

The use of the mixture of Mg-Al-LDH+Mt revealed a very important elimination efficiency of 99% and 100% for methylene blue and acid fuchsine respectively, which proves the interest of using mixtures of adsorbent materials for the retention of these non-biodegradable dyes.

Keywords: double layered hydroxide, pillared montmorillonite, methylene blue, acid fuchsine, adsorption, batch system.

Remerciements

En premier lieu, nous remercions ALLAH Le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a données pour réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre plus haute estime à notre encadreur et initiateur de ce projet, Pr **Z. CHEMAT**, pour ses observations pertinentes, pour son soutien moral et la confiance qu'elle nous a accordée tout au long de ce travail. Nous remercions également notre Co-promoteur **Mme N. TAOUALIT** pour son suivi, et les conseils prodigués durant la réalisation de ce travail.

On témoigne ici notre reconnaissance aussi Madame **F. ZERMANE**, qui a su nous guider et nous encourager dans toutes nos démarches.

On remercie aussi Mme **CHERIFA**, technicien du laboratoire 102 qui nous a facilité toutes les démarches en nous donnant les moyens nécessaires à la réalisation de ce projet

On remercie Mr **SAMIR**, doctorant au même département, qui nous a aidés pour réaliser ce travail.

Nous voudrions aussi exprimer nos vifs remerciements à tous nos enseignants du département de génie des procédés qui ont contribué à notre formation.

On tient à remercier le président et les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font d'accepter la tâche d'examiner notre travail pour la soutenance de notre mémoire.

Enfin, un très grand merci à **nos parents** pour leurs innombrables sacrifices, et qui nous ont toujours entourés et aidés de près ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

Ma très chère mère, qui a toujours été présente pour moi, dans les moments les plus difficiles et qui sans cesse veille sur moi avec ses prières, pour ses grands sacrifices et tout l'amour quelle me porte.

Mon très cher père, pour tout ses conseils et pour toute la confiance qu'il a mise en moi et pour son dévouement pour mon bonheur : que dieu me le garde.

A mes grands parents pour leurs amours et leurs prières.

A mes très chers frères :

Younes, Adem et Oualid

A mes oncles et tantes pour leur soutien, leur amour et leurs encouragements.

A mes cousins et cousines

Je vous souhaite à tous un avenir brillant et une vie heureuse.

*A tous mes amis et spécialement Amine, Amina, Nassima, Fatiha,
Nour el houda et Meriem*

qui m'ont soutenue durant les durs moments.

A tout la promotion 2019

Melle Bouchra

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

Ma très chère mère, qui a toujours été présente pour moi, dans les moments les plus difficiles et qui sans cesse veille sur moi avec ses prières, pour ses grands sacrifices et tout l'amour quelle me porte .

Mon très cher père, pour tout ses conseils et pour toute la confiance qu'il a mise en moi et pour son dévouement pour mon bonheur : que dieu me le garde.

A ma grand-mère pour son amour et ses prières.

A mes très chères sœurs :

Yasmina et Lamia

A mon cher frère :

Oussama

A mes oncles et tantes pour leurs soutien, leur amour et leurs encouragements.

A mes cousins et cousines

A tous mes amis et spécialement Sidali et Abderrahmane, .

Qui m'ont soutenu durant les durs moments.

A tout la promotion 2019

Belkacem

SOMMAIRE

RESUME

REMERCIEMENTS

LISTE DES TABLEUX

LISTE DES FIGURES

ABRIVIATION

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|----|
| I.1. Phénomène d'adsorption..... | 3 |
| I.1.2. Différents types d'adsorption | 3 |
| I.1.3. Description du mécanisme d'adsorption | 4 |
| I.1.4. Facteurs influençant..... | 4 |
| I.1.5. Classification des isothermes d'adsorption | 5 |
| I.1.6. Modèles d'isothermes | 7 |
| I.1.7. Cinétiques d'adsorption | 9 |
| I.2. Argiles | 11 |
| I.2.1. Argiles anioniques : Hydroxydes doubles lamellaires (HDL) | 11 |
| I.2.2. Argile cationique : bentonite | 19 |
| I.3. Application de l'adsorption dans la rétention des colorants | 24 |

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

| | |
|-----------------------------------|----|
| II.1. Produits et appareils | 26 |
| II.1.1. Produits chimiques | 26 |

| | |
|--|----|
| II.1.2. Appareils utilisés | 27 |
| II.2. Préparation et caractérisation des matériaux adsorbants Mg-Al-HDL et Mt-Al | 27 |
| II.2.1. Procédure de préparation de Mg-Al-HDL | 28 |
| II.2.2. Procédure de préparation de l'argile pontée | 30 |
| II.2.3. Méthodes et techniques de caractérisation des HDLs et Mt-Al | 32 |
| II.3. Préparation des produits | 32 |
| II.3.1. Préparation de la solution du bleu de méthylène et de la fuchsine acide | 32 |
| II.3.2. Dosage du bleu de méthylène et de la fuchsine acide | 32 |
| II.4. Adsorption des colorants par HDL et Mt-Al | 33 |
| II.4.1. Choix des deux colorants | 33 |
| II.4.2. Etude paramétrique du bleu de méthylène et de la fuchsine acide | 34 |
| II.5. Adsorption du BM et de la FA par le mélange (HDL+ Mt) | 36 |
| II.5.1. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide | 36 |

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

| | |
|---|----|
| III.1. Caractérisation du Mg-Al-HDL et Mt-Al par IRTF | 38 |
| III.1.1. Cas du Mg-Al-HDL | 38 |
| III.1.2. Cas de la Mt-Al | 39 |
| III.2. Etude de l'adsorption des colorants synthétiques | 40 |
| III.2.1. Cas du Mg-Al-HDL | 40 |
| III.2.2. Cas du Mt-Al | 46 |
| III.2.3. Cas du mélange (HDL+ Mt) | 52 |
| III.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL..... | 53 |
| III.3.1. Cas du bleu de méthylène | 53 |
| III.3.2. Cas de la fuchsine acide | 55 |

| | |
|--|----|
| III.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur Mt-Al | 57 |
| III.4.1. Cas du bleu de méthylène | 57 |
| III.4.2. Cas de la fuchsine acide | 58 |
| III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption | 60 |
| III.5.1. Cas de Mg-Al-HDL | 60 |
| III.5.2. Cas de Mt-Al | 66 |
| CONCLUSION..... | 74 |
| REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES | |
| ANNEXES | |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure I.1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux..... | 4 |
| Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll | 6 |
| Figure. I.3: Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire..... | 11 |
| Figure. I.4: Structure générale d'un HDL, avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet | 13 |
| Figure. I.5: Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire | 14 |
| Figure. I.6 : Différents types d'arrangements des chaînes alkyles dans l'espace interfeuillet des hydroxydes doubles lamellaires..... | 15 |
| Figure I.7 : Dispositif expérimental de la synthèse des HDLs par co-précipitation..... | 16 |
| Figure I.8 : Illustration de l'empilement des feuillets de bentonite | 20 |
| Figure I.9 : représentation d'un tétraèdre et agencement tétraèdres | 21 |
| Figure I.10 : représentation d'un octaèdre et agencement octaèdres | 21 |
| Figure I.11: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate | 21 |
| Figure I.12 : Représentation de l'effet de l'activation acide | 22 |
| Figure II.1 : Etapes de préparation des HDLs non calciné par la méthode de co-précipitation..... | 28 |
| Figure II.2 : Etapes de préparation de la montmorillonite pontée par des polycations d'aluminium..... | 30 |
| Figure III.1 : Spectre IR de Mg-Al-HDL..... | 38 |
| Figure III.2: Spectre IR de Mt-Al..... | 39 |
| Figure III.3 : Rendement d'élimination du bleu de méthylène sur le Mg-Al-HDL en fonction du temps | 41 |
| Figure III.4 : Rendement d'élimination de la fuchsine acide sur le Mg-Al-HDL en fonction du temps | 42 |

| | |
|---|----|
| Figure III.5 : Rendement d'élimination des deux colorants en fonction de la masse de Mg-Al-HDL..... | 43 |
| Figure III.6 : Rendement d'élimination des deux colorants sur le Mg-Al-HDL en fonction des concentrations initiales des deux colorants | 44 |
| Figure III.7 : Quantité adsorbée de bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur le Mg-Al-HDL en fonction de pH..... | 45 |
| Figure III.8 : Rendement d'élimination du bleu de méthylène sur le Mt-Al en fonction du temps | 46 |
| Figure III.9 : Rendement d'élimination de la fuchsine acide sur le Mt-Al en fonction du temps | 47 |
| Figure III.10 : Rendement d'élimination des deux colorants en fonction de la masse de Mt-Al..... | 48 |
| Figure III.11 : Rendement d'élimination des deux colorants sur le Mt-Al en fonction des concentrations initiales des deux colorants..... | 49 |
| Figure III.12 : Quantité adsorbée de bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur le Mt-Al en fonction du pH..... | 50 |
| Figure III.13 : Rendement d'élimination du bleu de méthylène et de la fuchsine acide en fonction du temps..... | 52 |
| Figure III.14 : Rendement d'élimination du bleu de méthylène et de la fuchsine acide en fonction de la fraction massique des 2 adsorbants dans le mélange (HDL+Mt)..... | 53 |
| Figure III.15 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Mg-Al-HDL par le modèle pseudo-1 ^{er} ordre | 54 |
| Figure III.16 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Mg-Al-HDL par le modèle pseudo-2 ^{ème} ordre..... | 54 |
| Figure III.17 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL par le modèle pseudo-1 ^{er} ordre..... | 55 |
| Figure III.18 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL par le modèle pseudo-2 ^{ème} ordre..... | 56 |

| | |
|---|----|
| Figure III.19 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al par le modèle pseudo-1 ^{er} ordre..... | 57 |
| Figure III.20 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al par le modèle pseudo-2 ^{ème} ordre..... | 58 |
| Figure III.21 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al par le modèle pseudo-1 ^{er} ordre..... | 59 |
| Figure III.22 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al par le modèle pseudo-2 ^{ème} ordre | 59 |
| Figure III.23 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL selon Langmuir..... | 61 |
| Figure III.24 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL selon Freundlich | 61 |
| Figure III.25 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL selon Elovitch..... | 62 |
| Figure III.26 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL selon Temkin | 62 |
| Figure III.27 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL selon le modèle de diffusion intra-particulaire | 63 |
| Figure III.28 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur HDL selon Langmuir | 63 |
| Figure III.29 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur HDL selon Freundlich | 64 |
| Figure III.30 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur HDL selon Elovitch | 64 |
| Figure III.31 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur HDL selon Temkin..... | 65 |

| | |
|---|----|
| Figure III.32 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide par HDL selon le modèle de diffusion intra-particulaire..... | 65 |
| Figure III.33 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al selon Langmuir | 67 |
| Figure III.34 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al selon Freundlich | 67 |
| Figure III.35 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al selon Elovitch | 68 |
| Figure III.36 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al selon Temkin..... | 68 |
| Figure III.37 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al selon le modèle de diffusion intra-particulaire | 69 |
| Figure III.38 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al selon Langmuir..... | 70 |
| Figure III.39 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al selon Freundlich..... | 70 |
| Figure III.40 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al selon Elovitch..... | 71 |
| Figure III.41 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al selon Temkin..... | 71 |
| Figure III.42 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al selon le modèle de diffusion intra-particulaire..... | 72 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption..... | 3 |
| Tableau I.2 : Adsorption des colorants synthétiques sur différents matériaux adsorbants | 25 |
| Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés..... | 26 |
| Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthylène et de la fuchsine acide | 33 |
| Tableau III.1 : Comparaison entre nos matériaux adsorbants et quelque matériaux adsorbants | 51 |
| Tableau III.2 : Paramètres des deux modèles cinétiques pour les deux colorants dans le cas de Mg-Al-HDL | 56 |
| Tableau III.3 : Paramètres des deux modèles cinétiques pour les deux colorants dans le cas de Mt-Al | 60 |
| Tableau III.4 : Paramètres des modèles d'isothermes pour les deux colorants dans le cas de Mg-Al-HDL..... | 66 |
| Tableau III.5 : Paramètres des modèles d'isothermes pour bleu de méthylène et fuchsine acide dans le cas de Mt-Al | 72 |

LISTE DES SYMBOLES ET ABRIVIATION

Å : Angström.

Al : Aluminium.

Mg : Magnésium .

C : Concentration.

C₀ : Concentration initiale de la solution en adsorbat (mg/L).

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

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

DRX : Diffraction des rayons X

IRTF : Infra rouge à transformée du Fourier.

MEB : Microscope électronique à balayage

HDL : Hydroxyde double lamellaire

Mt : Montmorillonite

h : Heure

g : Gramme.

K₁ : Constante de vitesse du modèle 1^{er} ordre (min⁻¹)

K₂ : Constant de vitesse du modèle 2^{ème} ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹)

min : Minute

m : Masse

mL : Millilitre

BM : Bleu de méthylène

FA : Fuchsine acide

N : Normalité

M : Molarité

nm : Nano mètre

K_f : Constantes de Freundlich (L/mg)

K_L : Constant de Langmuir (L/g)

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

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

K : constant d'Elovitch

A et B : paramètres caractéristiques du modèle de Temkin

K_d : Coefficient de diffusion intra-particulaire ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$)

R : Rendement d'élimination (%)

R^2 : Coefficient de corrélation

T : Température

t : Temps

UV : Ultra -violet

V : Volume

λ : Longueur d'onde d'absorption (nm)

INTRODUCTION

Les matériaux sont utilisés dans des nombreuses techniques d'élimination des rejets et en particulier les colorants synthétiques à cause de leurs propriétés intéressantes, et parmi ces techniques le phénomène d'adsorption qui présente un grand intérêt économique et environnementales.

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 [1,2]. Les colorants non biodégradables ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [1,3]. Parmi ces colorants, le bleu de méthylène qui est utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie présente un grand impact sur l'environnement Quant à la fuchsine acide elle est utilisée pour faire des tracés persistante sur la peau notamment en radiothérapie externe, et aussi intervient dans la coloration de gram en biochimie. Ces derniers peuvent provoquer des maladies dans différentes voies du corps humains telles que la voie respiratoire, oculaire et orale [1,4].

Le traitement de ces rejets industriels contenant des colorants s'avère d'un grand intérêt pour l'environnement et pour la santé de l'être humain. Une large variété de procédés physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont couteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés [1,5]. Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste parmi les procédés les plus utilisés et faciles à mettre en œuvre [1,6].

Pour la rétention des effluents industriels, il existe différents adsorbants tels que : charbon actif, les zéolithes, les gels de silice, qui sont chers et efficace et la recherche d'un autre adsorbant moins couteux s'avère donc intéressante.

Dans cette optique, nous nous proposons d'utiliser deux types d'argiles, l'une naturelle et l'autre synthétique en tant qu'adsorbants présentant un grand intérêt en raison de leurs efficacités, leurs couts accessibles et leurs abondances [1,7].

Dans ce mémoire, l'objectif principal est la mise au point de deux argiles. La bentonite qui est une argile naturelle cationique (Mt) qui va être pontée par l'aluminium (Mt-Al) et l'autre argile synthétique est anionique (hydroxyde double lamellaire) de type Mg-Al-HDL. Ces adsorbants sont testés dans l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide. L'étude des différents paramètres tels que (le temps, la masse des adsorbants, la concentration et le pH des solutions) ont été étudiés.

Le mémoire est composé de trois chapitres :

Le chapitre I comporte la synthèse bibliographique qui traite un aperçue générale sur le phénomène d'adsorption ainsi que les différents procédés de synthèse et de pontage des argiles.

Le chapitre II traite de la synthèse et de la caractérisation du Mg-Al-HDL et du Mt-Al, et des techniques expérimentales utilisées pour l'étude de l'adsorption des deux colorants.

Le chapitre III est consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à la caractérisation des matériaux adsorbants, et à l'application de ces matériaux pour l'adsorption des colorants.

Enfin, une conclusion et des perspectives de l'étude sont proposées.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1) Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique, et il se traduit par la fixation des molécules présentes dans la phase liquide à la surface d'un solide [8, 9].

I.1.2) Différents types d'adsorption

Généralement on distingue dans l'adsorption deux types différents de mécanismes : physique et chimique.

- La physisorption est attribuée à des forces électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Dans le premier cas, il s'agit d'interactions types Van der Waals et dans l'autre cas d'interaction entre dipôles permanents ou induits et des liaisons hydrogènes [10].
- La chimisorption est attribuée à la formation des liaisons chimiques covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant [14, 11] et ce type d'adsorption va apporter des modifications au niveau de la structure moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ .mol⁻¹[14, 12].

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau I.1

Tableau I.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [13 ,14].

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Type de liaison | Liaison de Van der Waals | Liaison chimique |
| Température du processus | <T _{eb} de l'adsorbat | >>>>T _{eb} de l'adsorbat |
| Désorption | Facile | Difficile |
| Cinétique | Rapide | Très lente |
| Energie mise en jeu | Faibles | Elevées |
| Type de formation | Multicouches et monocouche | Monocouche |
| Chaleur d'adsorption | Inférieur à 10 kcal mol ⁻¹ | Supérieur à 10 kcal mol ⁻¹ |

I.1.3) Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 présente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

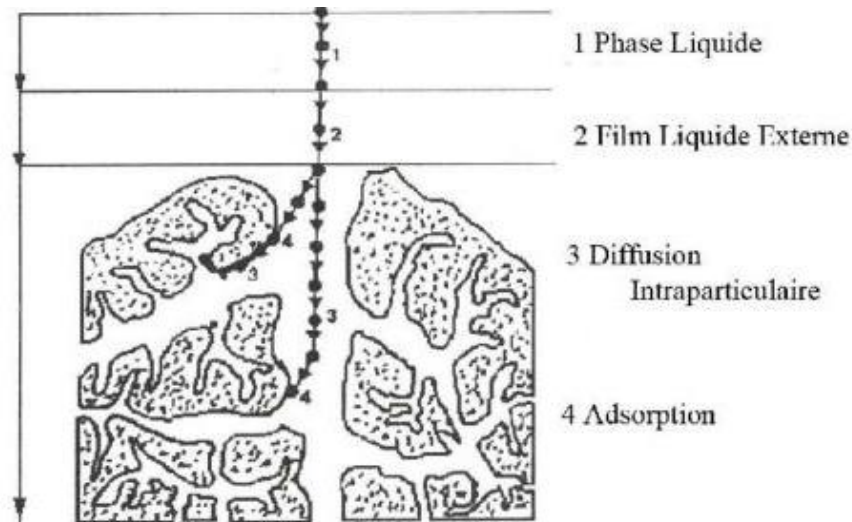


Figure I.1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [1,15]

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse : de la surface extérieure des graines vers les sites actifs);
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [16,17].

I.1.4) Facteurs influençant

I.1.4.1) Influence de la température

L'adsorption physique est un processus exothermique et avec l'augmentation de la température il va avoir une domination du phénomène de désorption. Par contre la chimisorption, l'augmentation de la température favorise l'adsorption [14].

I.1.4.2) Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH[18].

I.1.4.3) Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [1].

I.1.4.4) Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires.
- Adsorbants polaires comme les gels de silice et les argiles, qui adsorbent les électrolytes ; dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés [14].

I.1.4.5) Influence de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre, les solides apolaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [14].

I.1.4.6) Effet de la concentration

L'adsorption de substances ou ions accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration. Il se produit plus lentement [16, 19].

I.1.5) Classification des isothermes d'adsorption

Concernant les isothermes d'adsorption, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (Partition constante).

La **figure I.2** présente cette classification [8].

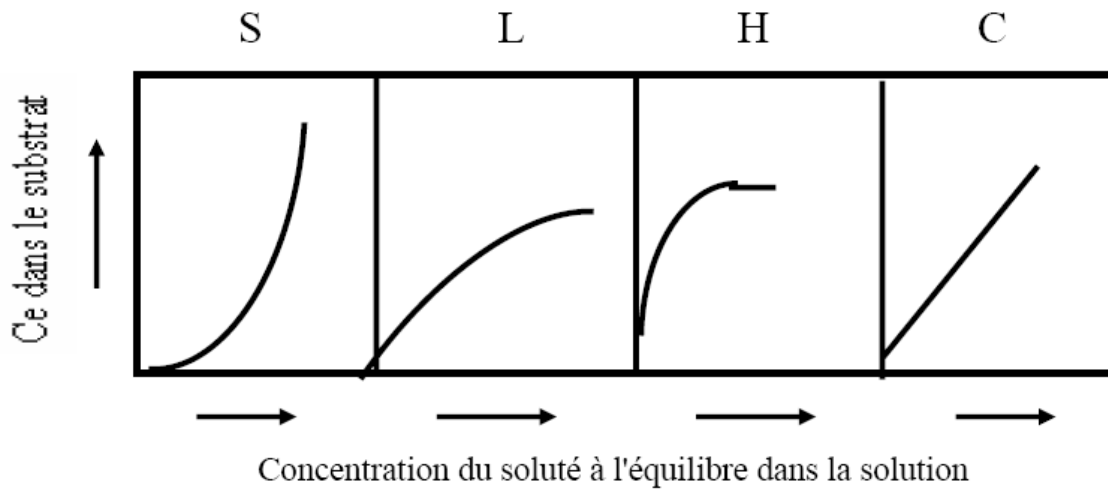


Figure I.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll. [8,20].

Ces isothermes d'adsorption relient la concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg.L^{-1}) et la quantité (Q_e) adsorbée sur la phase solide (mg.g^{-1}) à température constante [14].

L'isotherme en S est caractérisée par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance considérée en solution. Elle traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée pour des concentrations faibles.

Les isothermes en L sont caractérisées par une pente qui croît en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est le résultat d'une affinité relativement haute de la phase solide pour la substance adsorbée, couplée à une diminution du nombre de sites adsorbants.

La courbe H est une version extrême de courbe L traduisant une grande affinité de la phase solide pour la substance adsorbée pour des concentrations faibles.

La courbe C est caractérisé par une pente constante quelle que soit la concentration de l'espèce considérée jusqu'au maximum d'adsorption.

Ce type d'isotherme peut être produit, soit par une répartition constante de la substance entre la région interfaciale et externe, soit par une croissance proportionnelle du nombre de nombre de sites adsorbants avec la concentration de l'adsorbat [14]

I.1.6) Modèles d'isothermes

I.1.6.1) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [16,131]:

- L'existence de sites bien définis d'adsorption uniformément distribués sur la surface plane du solide ;
- Une seule entité est adsorbée par site ;
- L'adsorption doit être localisée c'est à dire que la molécule reste adsorbée sur son site définitivement ;
- Une énergie d'adsorption constante ;
- L'absence d'interaction latérale entre les molécules adsorbées, sinon l'énergie de l'adsorption ne serait pas constante en fonction du taux de recouvrement de la surface.

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est la supposition d'une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai.

En appelant " q_m " la capacité maximale d'adsorption (mg/g), et " K " la constante de l'équilibre d'adsorption, on obtient la relation de Langmuir :

$$q = q_m \times [K \times C_e / (1 + K \times C_e)] \quad (\text{Equation I-1})$$

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$1/q = [(1/q_m \times K) \times (1/ C_e)] + (1/ q_m) \quad (\text{Equation I-2})$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente " $(1/q_m) \times K$ " et d'ordonnée à l'origine " $1/q_m$ " ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre " q_m " et " K ".

I.1.6.2) Modèle de Freundlich

L'équation correspondant à cette relation s'écrit :

$$Q = K_f \times C_e^{(1/n)} \quad (\text{Equation I-3})$$

Où " K_f " caractérise le pouvoir adsorbant du support et " $1/n$ " l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

La linéarisation conduit à l'équation suivante :

$$\text{Log } q = \text{Log } K_f + (1/n) \log C_e \quad (\text{Equation I-4})$$

Il est constaté que cette isotherme ne prévoit pas de limite supérieure pour l'adsorption ce qui implique qu'elle n'est pas applicable dans le domaine des taux de recouvrement élevés [16,131].

I.1.6.3) Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide [16,132].

$$q_e = \frac{RT}{b} \times \ln (A \cdot C_e) \quad (\text{Equation I-5})$$

Où, sous sa forme linéaire :

$$q_e = B \cdot \ln A + B \ln C_e \quad (\text{Equation I-6})$$

Avec $B = RT/b$, A et b des constantes caractéristiques du système adsorbant/adsorbant.

La constante b est liée à l'énergie d'adsorption. En portant q_e en fonction de $\ln C_e$ on obtient une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $B \cdot \ln A$, cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, A et b.

I.1.6.4) Modèle d'Elovitch

Le modèle d'Elovitch est de nature cinétique. Cette relation diffère de celle de Langmuir par une évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption. La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation :

$$K \times C_e \times \exp(-q/q_m) = q/q_m \quad (\text{Equation I-7})$$

Où, sous sa forme linéaire :

$$\ln (q/C_e) = \ln (K \times q_m) - q/q_m \quad (\text{Equation I-8})$$

Ce qui correspond à une droite de pente $(-1/q_m)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln (K \times q_m)$ [16,131].

I.1.6.5) Modèle de la diffusion intra particule

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux (Lopez et al. 2000) et qui sont les suivantes :

1. Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
2. Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface absorbante ;
3. Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro-pores ;
4. Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexations et précipitation.

a) Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion intra particulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra particulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale. Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$qt = K_{int} t^{0.5} + X_i \quad (\text{Equation I-9})$$

Où :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) ;

qt : Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1}) ;

X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite ;

t : temps (min) [14].

I.1.7) Cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides.

I.1.7.1) Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre a été décrit par Lagergren [16,21]:

$$dq_t / dt = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equation I-10})$$

Où :

q_e : quantité de soluté adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : quantité de soluté adsorbée par un gramme de solide à l'instant "t" (mg/g) ;

K_1 : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min).

L'intégration de l'équation (I-9) pour les conditions aux limites de $q_t = 0$ pour $t = 0$ à q_t pour $t = t$ donne :

$$\text{Ln}\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -K_1 t \quad (\text{Equation I-11})$$

I.1.7.2) Modèle de pseudo-second ordre

L'expression du pseudo-second ordre ; également très souvent utilisé, est le suivant [16,21]:

$$dq_t / dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equation I-12})$$

Où k_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation conduit à :

$$1 / (q_e - q_t) = 1/q_e + k_2 t \quad (\text{Equation I-13})$$

Le réarrangement de cette équation conduit à la forme linéaire [16,21] :

$$\left(\frac{t}{q_t}\right) = \left(\frac{t}{q_e}\right) + \left(\frac{1}{k_2 \times (q_e)^2}\right) \quad (\text{Equation I-14})$$

I.2) Argiles

Il existe différents types d'argiles, nous pouvons les classer en deux grandes familles : les argiles cationiques et les argiles anioniques.

Dans notre travail, les argiles étudiées sont : une argile anionique hydroxyde double lamellaire et une argile cationique la montmorillonite pontée par l'Aluminium.

I.2.1) Argiles anioniques : Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Les argiles anioniques ou les hydrotalcites, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [8,22]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelque année en raison de leurs propriétés électrochimiques, d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [8,23].

Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés [8,24] (Voir Fig. I.3).

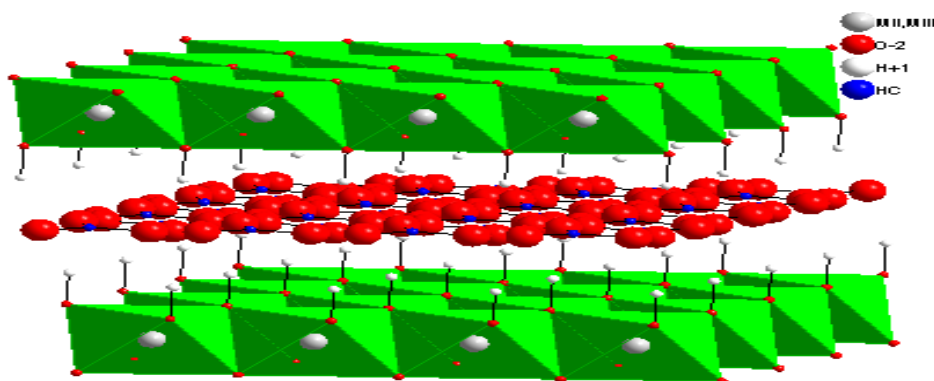


Fig. I.3: Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire

Les hydroxydes doubles lamellaires ; souvent dénommés par l'acronyme HDL, connaissent un intérêt croissant depuis quelques décennies et aujourd'hui, ils sont largement étudiés par de nombreux laboratoires de recherche. Ils ont d'abord été découverts à leur état de minéraux naturels [25,8] puis comme matériaux obtenus de manière synthétique [25,26].

I.2.1.1. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$, sont des composés solides formés d'un empilement de feuillets contenant des cations métalliques entre lesquels peuvent s'intercaler des espèces anioniques et des molécules d'eau. Leur structure est basée sur celle de la brucite $Mg(OH)_2$, dans laquelle une partie des ions divalents est aléatoirement substituée par des ions trivalents, [8,24] conférant ainsi au plan d'octaèdres un excès de charge positive.

Afin d'assurer la neutralité électrique globale, cet excédent de charge est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les interfeuillets.

Des molécules d'eau sont également présentes dans ces espaces inter lamellaires [8, 29,30], dont le nombre dépend des conditions de température et d'hygrométrie du milieu [8,31].

Les feuillets cationiques sont composés d'octaèdres de type $M(OH)_6$, où M est un cation divalent ou trivalent qui sont liés entre eux par les arêtes de façon coplanaire, à l'origine de la structure en feuillets. Dans ce cas, la cohésion de la structure résulte, d'une part des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques, oxygène et anions et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions inter lamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, on définit le composé d'hydroxyde double lamellaire, par la formule suivante :

$[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]^{x+} [A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$, où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations di et trivalents du feuillet et A est l'espèce anionique interfoliaire [8,32]. Pour les composés naturels, le rapport M^{II}/M^{III} est généralement proche de 3, et on trouve $x = [M^{III}] / ([M^{III}] + [M^{II}])$, taux de métal trivalent, de l'ordre de 0,25. Dans les matériaux synthétiques, les proportions relatives des cations di et trivalents peuvent varier et x prend généralement des valeurs comprises entre 0,20 et 0,33 [8,33,34].

Cette formulation fait apparaître la structure des phases hydroxydes doubles lamellaires, constituée de deux parties bien distinctes : le feuillet $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]^{x+}$ et l'interfeuillets $[X_{x/m}^m \cdot nH_2O]^{x-}$, et montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de

deux métaux et de deux anions différents[8].La **Figure. I.4** montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire.

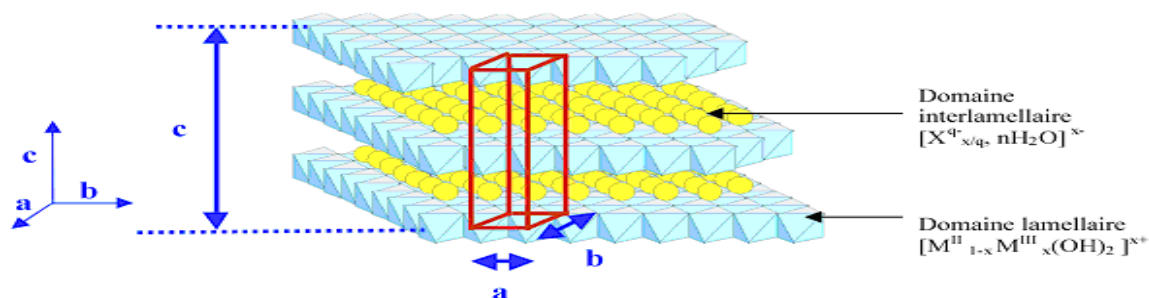


Fig. I.4: Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet [8,35].

Ces composés ont des propriétés physico-chimiques et morphologiques modulables, qui dépendent de leur mode de synthèse. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés, de leur rapport, des conditions de précipitation, ainsi que la nature de l'anion utilisé pour compenser la charge du feuillet [8].

a) **Composition des feuillets : nature de M^{II} et M^{III}**

Les hydroxydes doubles lamellaires diffèrent par leur composition chimique d'où on trouve un nombre important de composés en raison des différentes associations possibles entre les ions di- et trivalents occupant d'une façon aléatoire les centres d'octaèdres $M(OH)_6$ qui sont liés par des arêtes et formant ainsi une chaîne de feuillet infinie.

Les composés les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'Hydrotalcite naturelle. Cependant, les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'un hydroxyde double lamellaire.

Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

Parmi ces métaux qui peuvent être associés : Zn^{2+} , Ni^{+2} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} et Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , V^{+3} [8,36].

La **Figure. I.5** présenté ci-dessous, regroupe tous les cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans une structure de type hydroxyde double lamellaire, comme recensés dans la littérature.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|----------------|----|-----------------|----|-----------------|----|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|----|----|
| H | Layers : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | |
| Na | Mg | M ⁺ | | M ²⁺ | | M ³⁺ | | M ⁴⁺ | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | |
| Fr | Ra | Ac | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | | | |
| | | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | | |

Figure. I.5: Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire [8,37].

b) Composition et description du domaine inter lamellaire

Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie en raison des liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, et faibles pour la cohésion entre les feuillets.

Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'espèces chimiques, tant inorganiques qu'organiques ainsi que biologiques permettant de modifier la réactivité du matériau [8,38,39].

Il est possible d'intercaler des molécules organiques chargées négativement dans les HDL, soit par une réaction d'échange, soit par une réaction de co-précipitation en présence de l'anion organique à intercaler sous atmosphère inerte (N_2) afin d'éviter l'intercalation de carbonates. L'affinité des anions monovalents pour les feuillets HDL varie dans le sens $OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ et pour les anions divalents $CO_3^{2-} > C_{10}H_4N_2O_8S^{2-} > SO_4^{2-}$ [8,40].

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuille. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide ; on peut donc dire que, généralement, l'espace inter lamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [23]. L'espace interfeuille est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions et la littérature rapporte l'intercalation d'une grande variété d'espèces anioniques dans l'espace inter-feuillets

- Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^-

- Cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$
- Oxométalates: Chromate, Vanadate
- Anions organiques ou polymère : Sulfonate, Acides adipique, Oxalique

De façon générale, l'épaisseur de l'espace inter feuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets. Dans le cas des anions avec des chaînes n-alkyles, la distance inter-feuillets varie généralement de façon linéaire avec le nombre de carbones de la chaîne [8,36, 41-42].

Plusieurs types d'arrangement des chaînes n-alkyles sont possibles : arrangement en monocouche ou arrangement en bicouche (**Voir Figure. I.6**)

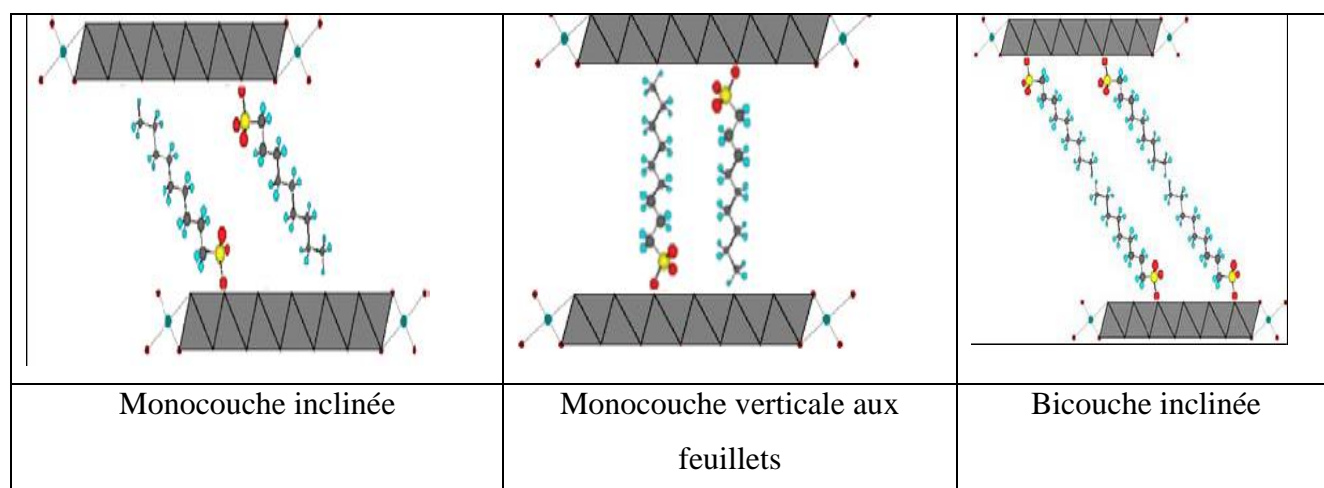


Fig. I.6 : Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace inter-feuillets des Hydroxydes doubles lamellaires [43]

I.2.1.2 Méthodes de synthèse des HDL

Dans les années 1930, Feitknecht a réalisé la synthèse des premiers HDLs en précipitant une solution aqueuse diluée de sels métalliques avec une base [44,27,28]. Le développement des recherches a ensuite amélioré cette synthèse et donné naissance à différentes méthodes [44,45, 46].

Les trois méthodes les plus connues actuellement sont la co-précipitation directe, l'échange anionique (les plus utilisées) et la reconstruction. De nouvelles méthodes sont également apparues telles que la méthode hydrothermale, la méthode de « chimie douce », la synthèse à la surface d'un support et l'électrosynthèse[44].

a) Co-précipitation directe

La co-précipitation consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par ajout d'une espèce basique (NaOH, KOH) à une solution de sels métalliques correspondants (divalents et trivalents) pris en proportions adéquates pour avoir un rapport M^{II}/M^{III} fixé (**Figure I.7**).

Les meilleurs résultats sont obtenus en maintenant la température et le pH à des valeurs constantes pendant toute la durée de la synthèse pour permettre la co-précipitation des deux sels métalliques sous forme d'une phase homogène d'hydroxydes. La valeur du pH dépend de la nature des cations métalliques utilisés. Afin d'éviter la formation d'une phase d'ions carbonate intercalés, il est préférable que la préparation se fasse sous atmosphère exempte de CO₂ (généralement sous un flux d'azote). Cette méthode permet aussi de choisir la nature de l'anion à intercaler lors de la formation du matériau.

En dehors de la température et du pH, la vitesse d'ajout des sels et l'agitation influencent les propriétés des HDLs synthétisés [44].

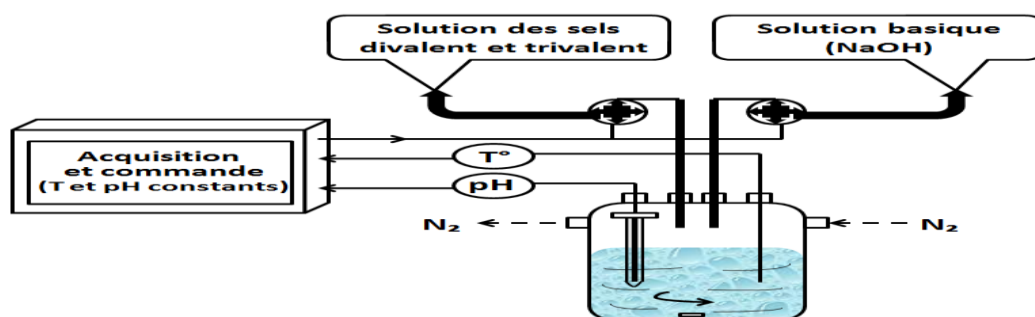


Figure I.7. Dispositif expérimental de la synthèse des HDLs par co-précipitation [44,47].

b) Echange anionique

Cette méthode repose sur le principe d'une réaction topotactique, en opposition à une réaction chimique classique en solution. Une réaction chimique conduit généralement à la disparition du composé initial et à l'apparition du produit de la réaction formé à partir des "briques" libérée dans la solution. Une réaction topotactique se produit, elle, entre deux composés ayant une structure cristalline proche, sans qu'il y ait de bouleversements importants de cette structure [44].

Dans le cas des HDLs, la structure iono-covalente des feuillettes est ainsi conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillettes sont cassées. Cependant, tous les anions ne sont pas équivalents en termes de capacité d'échange. Les anions nitrates (NO₃⁻),

présentant une affinité plus faible par les feuillets métalliques, s'échangent plus facilement que les ions chlorure (Cl^-) ou carbonate (CO_3^{2-}) [44,45,46].

De nombreux ions organiques et inorganiques ont été ainsi incorporés par cette méthode dans des HDLs : carboxylates [44,48], phosphonates[44,49], dérivés de β -cyclodextrine [44,50], sulfonates [44,51], ions phosphate [44,52], ions complexes métalliques [44,53].

c) Reconstruction

Les HDLs se caractérisent par leur pouvoir de se régénérer après calcination et formation d'oxydes mixtes. On parle alors de l'effet mémoire des HDLs. En effet, quand l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On peut ainsi citer :

- le remplacement d'ions CO_3^{2-} par Cl^- dans un HDL de ZnCrCO_3 pour former le ZnCr-Cl [45,54] ;
- la synthèse d'HDL de CdCrCl à partir de CdO et CrCl_3 [44,54] ;
- la synthèse d'HDL de MgAlCO_3 à partir du mélange MgO et Al_2O_3 [44,55] ;
- l'intercalation d'acides aminés et de peptides dans le Mg-Al-HDL [44,56] ;
- l'intercalation d'ions Eu^{3+} dans le HDL MgAl [44,57] ;
- la synthèse de l'oxyde mixte ZnGaAl issu de la calcination de ZnAl [44,58].

Après calcination, les propriétés du HDL régénéré ne sont pas toujours réversibles, le changement de la structure cristallographique du HDL initial étant possible. A titre d'exemple, la structure octaédrique que forme le cation Al^{3+} dans le HDL se transforme en structure tétraédrique après calcination [59]. Pour cette raison, selon P. Kowalik le terme « reconstruction » devrait être utilisé uniquement lorsque la réaction du HDL calciné permet de récupérer à la fois la structure et la composition de l'ex-HDL [44,60].

d) Autres méthodes de synthèse

- Méthode hydrothermale [44,60-62] ;
- Méthode de « chimie douce » [44,63-66] ;
- Synthèse à la surface d'un support [44,67].

I.2.1.3) Propriétés des HDLs

Plusieurs propriétés caractérisent les HDL, parmi lesquelles on cite :

- a) Porosité et surface spécifique :** La porosité et la surface spécifique des (HDLs) sont des paramètres très importants, les (HDLs) possèdent une surface spécifique très importante qui varie entre 50 – 80 m²/ g pour les (HDLs) non calcinés, alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcinées [68,69].
- b) Délamination :** la délamination est un processus unique des composées lamellaires. C'est la méthode la plus utilisée pour la construction des matériaux nanocomposites. Elle consiste à un gonflement infini des feuillets d'HDL, conduisant à des solutions colloïdales stables. Les réseaux inorganiques bidimensionnelles des HDL permettent l'intercalation et l'expansion des domaines interfeuillets. La délamination des HDL a été récemment mise en évidence en utilisant des HDL modifiés par des molécules de tensioactif dans du butanol. D'autres molécules organiques telles que les acides aminés sont aussi utilisées pour délaminer les HDL et différents solvant comme la formamide induisent également la délamination des HDL. à partir des solutions de feuillets d'HDL délaminés, il est possible de reconstituer les phases HDL ou encore des hétéro-structures, dans l'eau tout en gardant les propriétés des feuillets intacts [70].

I.2.1.4) Domaine d'application

Les matériaux HDL suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'association entre cation et anions.

Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel [71,72] ; comme précurseurs en catalyse [71,73], médical [71,75-81] et environnemental. Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace interfeuille [71,74].

I.2.2. Argile cationique : bentonite

La bentonite est une argile d'origine volcanique, contenant principalement la montmorillonite ; l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite [1,84].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest algérien, en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [85,86].

Les argiles sont des minéraux aluminosilicates appartient à la famille des phyllosilicates qui possèdent une épaisseur de feuillet très faibles (7, 10 ou 14 Å) et ces argiles représentent une fraction inférieure à 2µm d'un sol ou d'une formation géologique. Les matériaux argileux développent des surfaces spécifiques très élevées, comprises entre 5 et 800 m²/g, ce qui leur confère des propriétés d'adsorption très importantes [87,88].

I.2.2.1) Structure de la bentonite

Le terme BENTONITE désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite. Les propriétés de gonflement et de perméabilité des bentonites dépendent étroitement de la nature du cation compensateur [87,97].

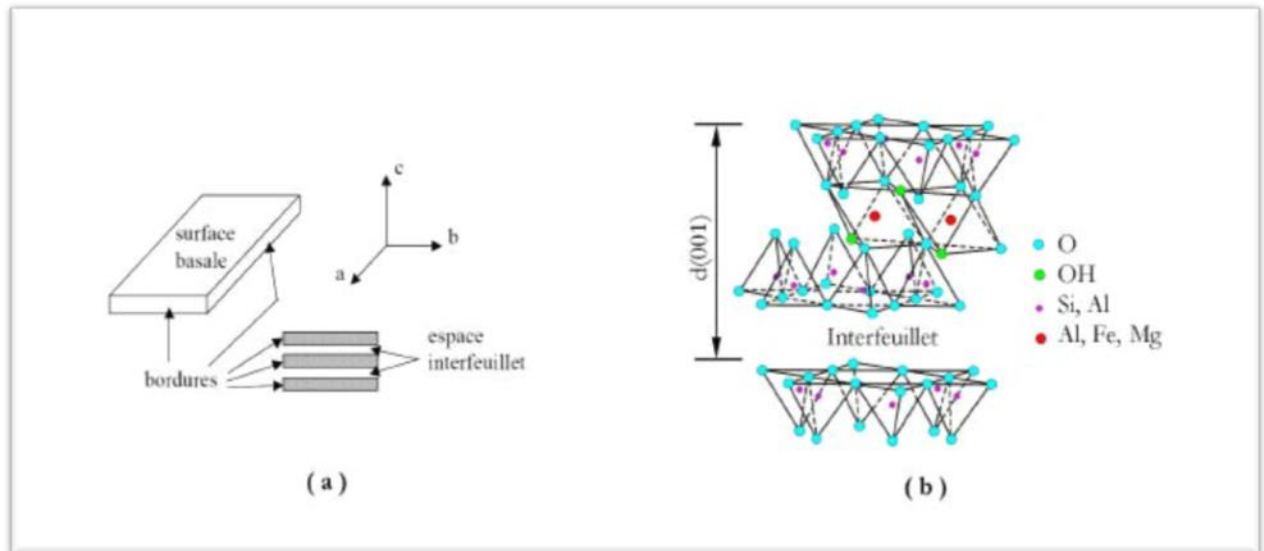


Figure I.8a) Illustration de l'empilement des feuillets de bentonite, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets [99]. **b)** Représentation schématique [100] de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite [98].

La bentonite se caractérise principalement par une structure en feuillets dans la plupart des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates [89].

Les phyllosilicates se constituent par des feuillets tétraédriques bidimensionnels condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [83, 90].

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur les ions O^{2-} et OH^- [83,91]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) (Figure I.9) et tétraédriques O^{2-} (Figure I.10). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

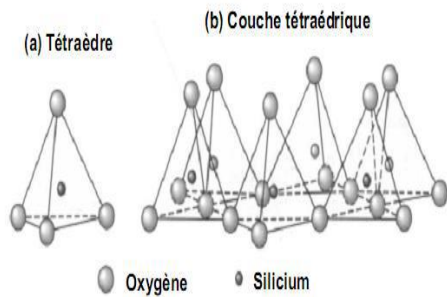


Fig I.9: Représentation (a) d'un tétraédre de silice et (b) agencement tétraédres en couche tétraédrique [83, 92, 93]

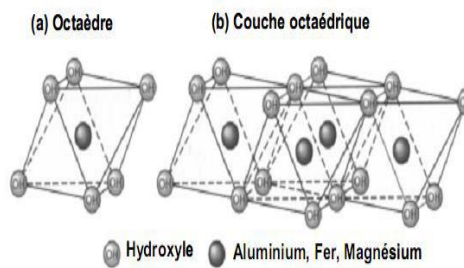


Fig I.10: Représentation (a) d'un octaédre de silice et (b) agencement d'octaédres en couche octaédrique [83, 92, 93]

La bentonite présente des feuillets des minéraux de type 2/1 (TOT) sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium.

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire. La distance basale est de l'ordre de 9Å. Bien souvent, cependant, dans les minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont observées. Dans les tétraédres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaédres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ . Cette substitution entraîne un déficit de charge positive au niveau du feuillet.

La compensation se fait par des cations interfoliaires (K^+ , Na^+ et Ca^{2+}) hydratés. Ces cations pénètrent dans l'espace interfoliaire, induisant ainsi un gonflement de la particule. En effet, les molécules d'eau font écran entre le cation compensateur et le feuillet, réduisant ainsi l'attraction cation compensateur-feuillet. Plus il y a de molécules d'eau, plus l'écran est important et plus la distance basale augmente [83,95] (Figure I.11).

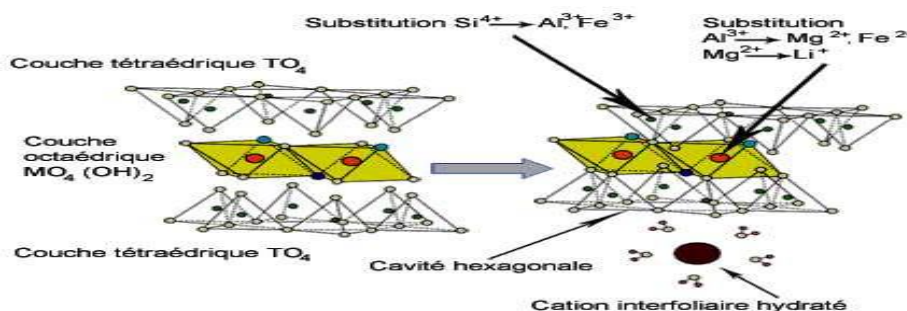


Figure I.11: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1 [96,85].

I.2.2.2. Principales caractéristiques des minéraux argileux

a) Surface spécifique

La surface spécifique des argiles est définie comme étant la surface totale (surface externe et interne des feuillets) par unité de masse du solide, accessible aux atomes et aux molécules. Elle est généralement exprimée en m^2/g . son estimation est conventionnellement fondée sur les mesures de la quantité de substance adsorbée par les matériaux [101,102]

b) Capacité de gonflement

L'une des propriétés les plus importantes de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses. Le gonflement des bentonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres [82, 103].

c) Activation acide de la bentonite

C'est le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl , H_2SO_4), dans le but d'augmenter la surface spécifique [82,106]. Elle fait augmenter la surface spécifique de l'argile de $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ à $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ par l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [82,107].

Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (**figure I.12**). Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d' Al^{3+} et de H^+ [82,107].

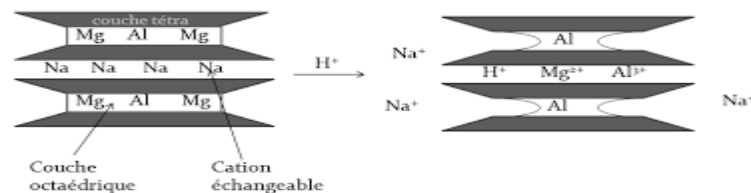


Figure I.12 : Représentation de l'effet de l'activation acide [82,107].

I.2.2.3) Argiles pontées

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers [85, 108-117].

Les argiles pontées constituent une des familles les plus largement étudiées parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux développés par la technologie moléculaire [96].

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [85].

Elles peuvent être classées en trois grandes catégories :

Les complexes Organo-argileux en poudre COAP, les Inorgano- argileux en poudre CIAP et les Organo -Inorgano- argileux en poudre COIAP [96].

a) Complexes Organo-Argileux en Poudre (COAP)

Les modifications des argiles par des composés organiques ont été décrites initialement par Barrer et al. [118] qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammoniums. Vu l'importance de ces nouveaux matériaux, de nombreux auteurs (Rodriguez- Gonzalo et al. [119] ; Bouras et al. [120] ; Bouberka et al. [121]) se sont intéressés à préparer plusieurs complexes organo-argileux en fonction de la nature de l'agent intercalant [96].

Toutes ces modifications ont permis, non seulement, d'espacer les feuillets en fonction de la taille de la molécule intercalante, mais aussi, de transformer le caractère hydrophile initial en un caractère hydrophobe et organophile [96].

b) Complexes Inorgano-Argileux en Poudre (CIAP)

L'intérêt accordé ces deux dernières décennies à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

A vrai dire, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", a été mise en œuvre, pour la première fois, en intercalant, par échanges cationiques, certaines argiles de types montmorillonites par des polycations hydroxymétalliques [96].

Brindley (l'un des pionniers dans ce domaine) et son collaborateur Semples, qui travaillaient déjà bien avant sur l'insertion des argiles par des tensioactifs, ont publié leurs premiers travaux sur l'intercalation de smectites par des polycations d'aluminium [96,108].

Par la suite, plusieurs autres auteurs se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre leurs feuillets, des polycations d'aluminium (Lahav et al. [111] ; Plee et al. [122] ; Bouras, [120] ; Khalaf et al. [123]), des polycations de Cr,

Zr, Fe ou Ti (Brindley et al, [111] ; Gil et al. [124] ; Balci et al. [125] ; Einaga et al. [126] et Bouras, [85]).

c) Complexes Organo-Inorgano-Argileux en Poudre (COIAP)

Ces complexes COIAP (COIMP par les montmorillonites) sont préparés par co-insertion de molécules de tensioactifs sur les complexes inorgano-argileux en poudre (CIAP) afin de conférer à ces matrices des propriétés hydrophobiques et organophiliques importantes (Wolfe et al. [127] ; Khalaf et al. [123] ; Bouras, [85]) [96].

I.2.2.4. Domaines d'application de la bentonite

Du fait des propriétés présentées par la bentonite citée plus haut, elles connaissent un champ d'applications très variés :

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [82,128] :

La bentonite traitée par acide est utilisée dans nombre de réactions tels que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.

Les bentonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple : les bentonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que : Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate éthylique à partir de l'éthylène et l'acide acétique.

- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs.
- Dans le forage comme un fluide de forage. [82,129, 130]

I.3) Application de l'adsorption dans la rétention des colorants

Les colorants synthétiques en tant que polluants présentent un grand problème pour l'environnement et pour la santé de l'être humain, et ce problème est causé par la non-biodégradabilité des certains colorants comme le bleu de méthylène et la fuchsine acide. L'élimination de ces colorants synthétiques par adsorption sur les matériaux argileux et les matériaux biodégradable reste une méthode efficace à cause de leur rendement d'élimination important. Le tableau I.2 suivant regroupe l'étude de l'adsorption de quelques colorants synthétiques sur différents matériaux adsorbants :

| Colorants | Adsorbant | Conditions optimaux | R% ou Q _t | Référence |
|-----------------------------|--------------------------------------|--|----------------------|-----------------|
| Jaune drimarene(basique) | Phosphate Noir | m=2g, pH=8, C ₀ =20ppm, t=90min, T=20°C | 88% | [133] |
| Rouge solophenyl (acide) | | m=2g, pH=6, C ₀ =20ppm t=120min, T=20°C | 85% | |
| Bleu de méthylène | Cendres volantes | t=120min, m=1,2g, C ₀ = 20ppm, pH= 6,5, T=24°C | 45% | [134] |
| Red 195 (anionique) | | t=100min, m=1,2g, C ₀ =24ppm, pH=6,5 , T=24°C | 85% | |
| Bleu de méthylène | Argile brute | t= 10min, m=40mg, C ₀ =24ppm , pH=11,6 , T=25°C | 50mg/g | [135] |
| | Argile purifié | | 59,6mg/g | |
| Jaune d'alizarine | Grignons d'olive lavé (GOL) | t= 240min, m= 0,2g, C ₀ =46,31ppm , pH=6,12 | 6,528mg/g | [136] |
| | Copaux de bois (CBP) | t=45min, m=1,5g, C ₀ =48,06ppm , pH=5,7 | 1,747mg/g | |
| Bleu de méthylène | HDL | t=5min, m=0,02g, C ₀ =35ppm , pH=7 | 79,4% | (nos études) |
| Fuchsine acide | HDL | t=10min, m=0,1g , C ₀ = 25ppm, pH=7 | 95% | (nos études) |
| Bleu de méthylène | Mt-Al | t=10min, m=0,08g , C ₀ = 15ppm, pH=7 | 77% | (nos études) |
| Fuchsine acide | Mt-Al | t=20min, m=0,01g , C ₀ =15ppm , pH=7 | 94,6% | (nos études) |

Notre étude est une contribution à l'adsorption de deux colorants synthétiques non biodégradables qui sont la fuchsine acide et le bleu de méthylène par deux types d'argiles l'un anionique synthétique qui est le HDL et l'autre cationique naturelle qui est Mt-Al.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Introduction

Ce chapitre est consacré à la méthode de synthèse et à la caractérisation des hydroxydes double lamellaires HDL à base des cations trivalents (Al^{3+}) et des cations divalents de magnésium (Mg^{2+}) et celles de la montmorillonite pontée par l'aluminium .

Ainsi que l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide par Mg-Al-HDL et Mt-Al et par le mélange (HDL+ Mt).

II.1. Produits et appareils

II.1.1. Produits chimiques

Pour la synthèse des HDL et Mt-Al et la préparation des solutions de bleu de méthylène et fuchsine acide, nous avons utilisés les produits chimiques qui sont récapitulés dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés

| Nom usuel | Formule Chimique | Propriétés physiques | Fournisseur |
|-------------------------------|------------------|---------------------------------------|-------------|
| Chlorures d'aluminium hydraté | $AlCl_3$ | M= 241,33 g/mol Pureté : 98% | Fluka |
| Chlorure de magnésium | $MgCl_2$ | M= 101,11 g/mol Pureté : 98% | Fluka |
| Carbonate de sodium | Na_2CO_3 | M= 105,99 g/mol Densité: 2,93 g/mL | Cheminova |
| Hydroxyde de sodium | NaOH | M= 40 g/mol Pureté : 98% | Biochem |
| Nitrates d'argent | $AgNO_3$ | M = 63,01 g/mol Pureté : 70% | Biochem |

| | | | |
|---------------------|-----------------------------|--|---------|
| Acide chlorhydrique | HCl | $M= 36,46 \text{ g/mol}$ Pureté : 37% | Biochem |
| Bleu de méthylène | $C_{16}H_{18}ClN_3S$ | $M=31,852 \text{ g/mol}$ | Fluka |
| Fuchsine acide | $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$ | $M=585,54 \text{ g/mol}$ | Fluka |

II.1.2. Appareils utilisés

Pour la préparation des HDL et Mt-Al, nous avons utilisé plusieurs appareils à savoir :

Une balance.

Un agitateur.

Une plaque chauffante.

Une pompe à air.

Une étuve.

Un mortier.

Un thermocouple.

Secoueur

Spectromètre UV/VIS

Une pompe péristaltique

Un pH mètre.

Pour l'adsorption, nous avons utilisé :

Une table oscillante.

Concernant la caractérisation, nous avons utilisé :

Un appareil IRTF de type « SHIMADZU ».

II.2. Préparation et caractérisation des matériaux adsorbants Mg-Al-HDL et Mt-Al

II.2.1. Procédure de préparation de Mg-Al-HDL

La technique de préparation des HDL la plus utilisée est la méthode de co-précipitation. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments métalliques au sein d'une solution généralement aqueuse. Le premier élément doit être divalent M^{II} et le second un élément trivalent M^{III} . [137]

II.2.1.1. Protocole de synthèse

La synthèse des HDL est réalisée en respectant un rapport molaire de :

$$R = \frac{M^{+2}}{M^{+3}} = 2$$

Le protocole de préparation est illustré par l'organigramme de la figure II.1

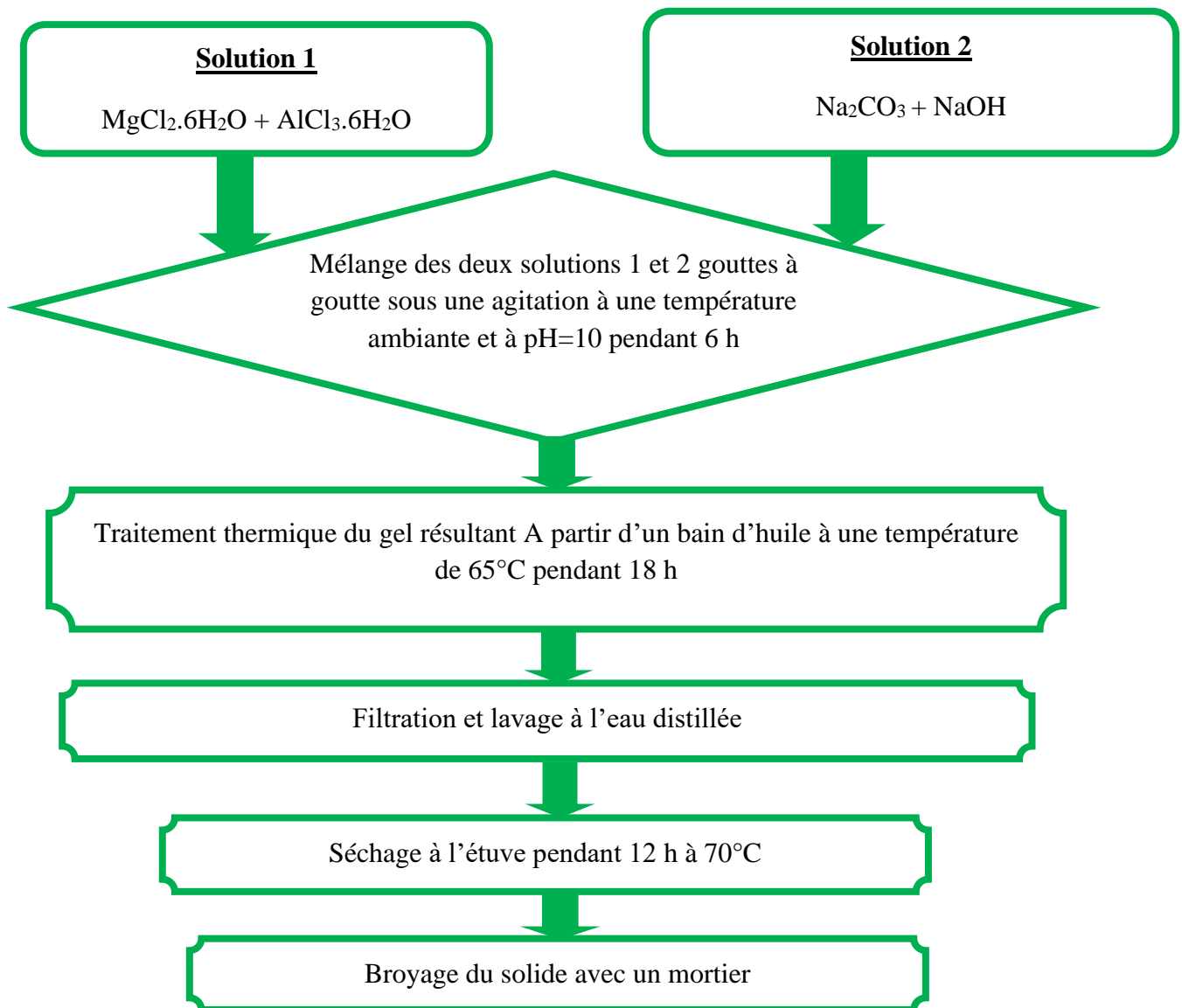


Figure II.1 : Etapes de préparation des HDLs non calcinés par la méthode de co-précipitation

Etape 1

La solution 1 contient un mélange de chlorure d'un métal bivalent $M^{II} (Cl_3).6H_2O$ ($M=Mg$) et de sels de Chlorure d'un métal trivalent : $M^{III} (Cl_3).6H_2O$ ($M= Al$), définie par un rapport molaire égal à 2.

La solution 2 contient 1M de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et 2M d'hydroxydes de sodium ($NaOH$).

Après la préparation des deux solutions, on fait le titrage de 400 mL de la solution 1 par 400 mL de la solution 2 à l'aide de deux ampoules à température ambiante sous une forte agitation pendant 6 h.

Etape 2

Une fois que la réaction de précipitation est terminée, on passe au traitement thermique qui consiste à mettre le gel résultant dans un bain d'huile pendant 18 h à $T=65^{\circ}C$.

Etape 3

Une fois que le traitement thermique est terminé, on passe à la filtration et au lavage qui consiste à filtrer et à lavés plusieurs fois le gel obtenus jusqu'à l'élimination complète des chlorures, le contrôle de la propreté du gel se fait par l'ajout de quelques cristaux de nitrate d'argent $AgNO_3$.

Etape 4

Le produit obtenu est séchée à l'étuve à $T=70^{\circ}C$ pendant un temps de 12 h

Etape 5

Le produit obtenu est broyé par un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine blanche.

II.2.2. Procédure de préparation de l'argile pontée

Pour la préparation de l'argile pontée par des polycations métalliques qui sont pour notre matériau des polycations d'aluminium, nous avons utilisés une bentonite naturelle provenant des gisement de Maghnia (Hammam bouhrara) fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des substances utiles et Matériaux non ferreux) [96].

Les différentes étapes de préparation de l'argile pontée à travers la préparation de la solution pontante PCBA qui contient des polycations hydro-aluminiques $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, et la préparation de la suspension argileuse, l'intercalation de cette suspension par la solution pontante, sont illustré dans la figure II.6 :

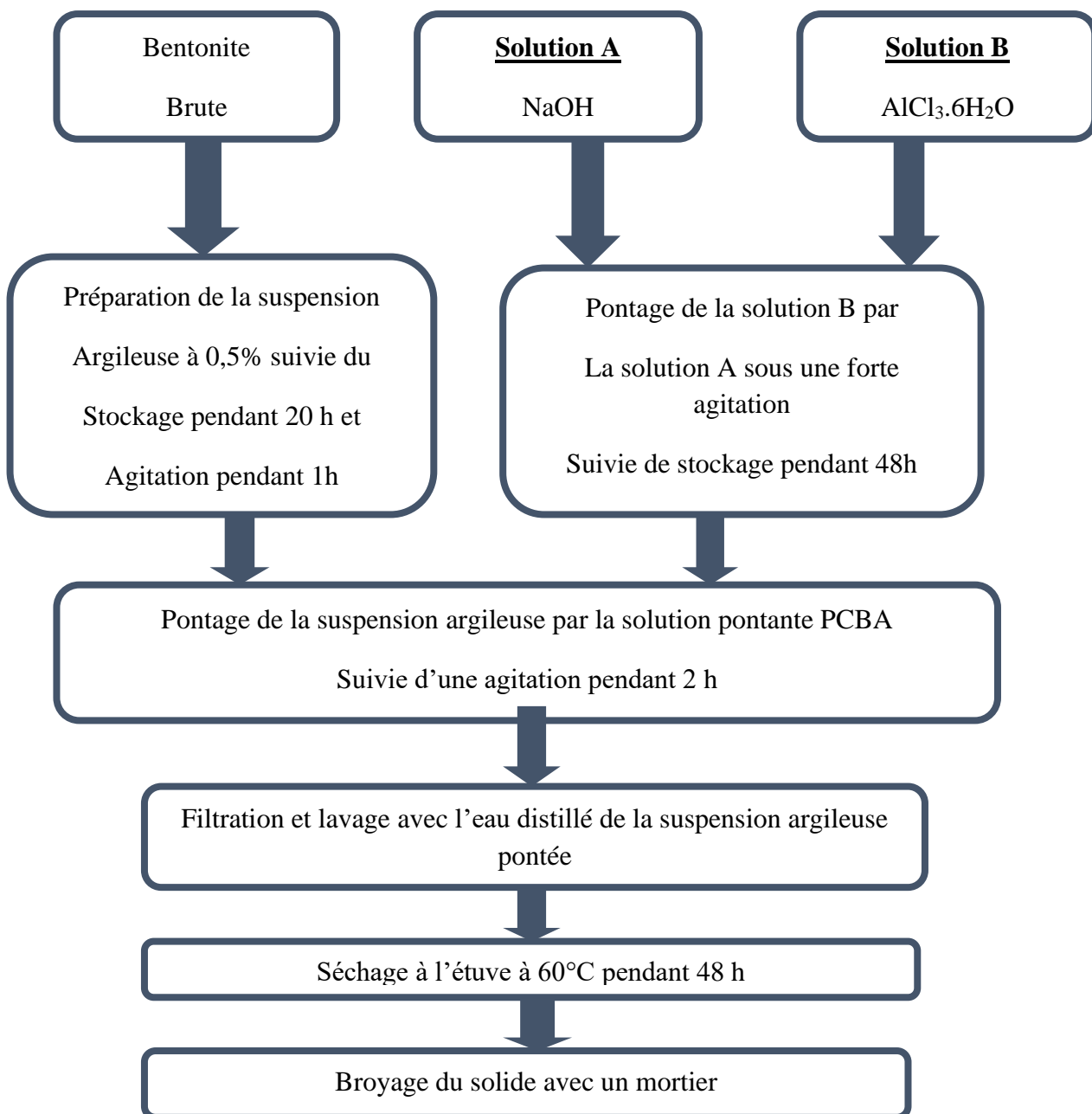


Figure II.2 : Etapes de préparation de la montmorillonite pontée par des polycations d'aluminium

Etape 1

La préparation de la suspension argileuse à 0,5% par la dissolution d'une masse de 0,5 g de la bentonite brute dans un volume de 1000 mL de l'eau distillé.

Une solution A contient de la soude NaOH à une concentration de 0,225 M préparée par la dissolution d'une masse de 1,47g dans un volume de 160 mL de l'eau distillée.

Une solution B Contient le chlorure d'aluminium hexa-hydraté $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à une concentration de 0,5M préparée par la dissolution d'une masse de 5,08 g dans un volume de 40 mL de l'eau distillée.

Après la préparation des deux solutions, On fait le pontage de la solution B par la solution de NaOH à l'aide d'une pompe péristaltique sous une forte agitation pour éviter la formation des précipités des hydroxydes d'aluminium $\text{Al}_x(\text{OH})_y$.

Etape 2

Après le stockage de la solution pontante PCBA et de la suspension argileuse pendant 48 h et 20 h respectivement, on procède au pontage de la suspension argileuse par PCBA à l'aide d'une pompe péristaltique sous une forte agitation, une fois le pontage terminé on fait une autre agitation de la suspension argileuse pontée pendant 2h.

Une fois l'agitation est terminée, on fait le stockage de la suspension argileuse pontée pendant 24 h dans un endroit sombre et fermé pour avoir la décantation de l'argile pontée.

Etape 3

Après la décantation de la suspension argileuses pontée on enlève l'eau surnageant et on procède à la filtration et au lavage plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une pâte visqueuse.

Etape 4

Le produit obtenu est séché à l'étuve à $T=60^\circ\text{C}$ pendant un temps de 48h.

Etape 5

Le produit obtenu est broyé en suite à l'aide d'un mortier d'agate.

II.2.3. Méthodes et techniques de caractérisation des HDLs et Mt-Al

Parmi les techniques de caractérisations des matériaux adsorbants **HDLs et Mt-Al** nous citons : diffraction des rayons X, infra rouge à transformée de fourrier, microscopie électronique à balayage etc.....

Dans notre travail, nous avons effectués seulement l'IRTF puisque les autres caractérisations ont été largement développés pour les mêmes matériaux dans des mémoires et thèses antérieures [137]

II.2.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface de l'HDL et Mt-Al, comme elle peut permettre la compréhension des phénomènes et des mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces.

Les échantillons poudres peuvent être placés entre deux plaques d'un sel, comme le KBr ou le CaF₂. Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre.

Dans cette étude, les spectres infrarouges sont obtenus dans le domaine 4000-400cm⁻¹ sur un appareil de type « SHIMADZU » [137].

II.3. Préparation des produits

II.3.1. Préparation de la solution de bleu de méthylène et de la fuchsine acide

Des solutions de bleu de méthylène et de fuchsine acide à une concentration de 25 mg/L sont préparés en utilisant le bleu de méthylène et la fuchsine acide sous forme d'une poudre.

Les solutions étalons sont préparées en faisant la dilution avec l'eau distillée pour la conception de la courbe d'étalonnage.

La gamme des concentrations des solutions étalons est : 0, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8,10 mg/L.

II.3.2. Dosage du bleu de méthylène et de la fuchsine acide

Le bleu de méthylène et la fuchsine acide sont dosés par spectrophotomètre UV visible (SHIMADZU-1700).

Les spectres d'absorption obtenus permettent de déterminer les longueurs d'ondes où il y a un maximum d'absorption de bleu de méthylène et de la fuchsine acide.

Les longueurs d'onde du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sont respectivement 623nm et 547nm.

Les courbes d'étalonnage du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sont illustrées dans les figures 1 et 2 respectivement. (Voir annexe).

II.4. Adsorption des colorants par HDL et Mt-AI :

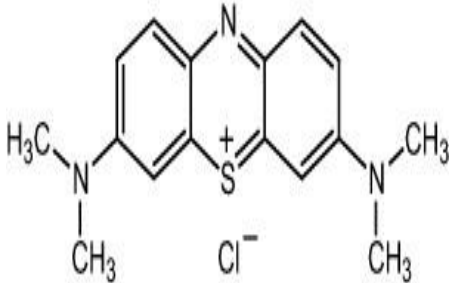
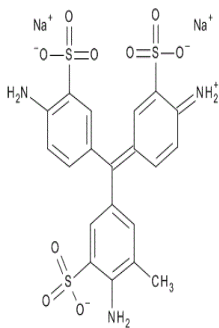
II.4.1. Choix des deux colorants :

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure différente. [18]

L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et de la fuchsine acide

| Nom Usuel | Bleu de Méthylène | Fuchsine acide |
|-----------------------|--|---|
| Structure |  |  |
| Masse molaire | 319,852g/mol | 585,54g/mol |
| Solubilité dans l'eau | Elevée | Elevée |
| Utilisation | Désinfectant et colorant en Bactériologie | Textile |

| | | |
|-------------------|--------|--------|
| Tension de vapeur | Faible | Faible |
|-------------------|--------|--------|

II.4.2. Etude paramétrique de l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide

II.4.2.1. Effet du temps de contact

Le principe consiste à préparer plusieurs flacons en verre de 250 mL fermés à bouchont, contenant tous les mêmes masses de Mg-Al-HDL (0,01g) auxquelles sont ajoutés séparément les mêmes volumes (V=100 mL) de la solution du bleu de méthylène à une concentration fixe de 25mg/L et au pH du milieu synthétique.

On procède de la même manière dans le cas de la fuchsine acide.

L'ensemble des flacons sont placés sur une table oscillante de 250 tr/min à la température ambiante.

Des prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps de 0 à 24h. Après filtration, les filtrats sont analysés directement par UV- Visible à des longueurs d'ondes de 623nm et 547 nm pour le bleu de méthylène et la fuchsine acide respectivement.

On fait les mêmes étapes citées ci-dessus dans le cas de Mt-Al.

Les cinétiques d'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants sont obtenues en traçant la courbe $R (\%) = f(t)$.

Le rendement d'élimination est calculé par la formule suivante :

$$R (\%) = \frac{[C]_i - [C]_f}{[C]_i} 100 \quad \text{Équation II.1}$$

Avec :

$[C]_i$: concentration initiale en mg/L (avant adsorption)

$[C]_f$: concentration finale en mg/L (après adsorption)

II.4.2.2. Effet de masse des adsorbants

Des masses variables de Mg-Al-HDL ont été mélangées avec des mêmes volumes $V=100$ mL de la solution de bleu de méthylène à une concentration de 25 ppm dans des flacons de 250 mL fermés à bouchont.

On procède de la même manière avec la fuchsine acide.

L'ensemble des flacons sont placés sur une table oscillante de 250 tr/min à la température ambiante pendant un temps de 5min pour le bleu de méthylène et 10min pour fuchsine acide.

Les adsorbats sont analysés directement par UV-Visible à des longueurs d'ondes de 623nm et 547nm pour le bleu de méthylène et la fuchsine acide respectivement.

On fait les mêmes étapes citées ci –dessus dans le cas de Mt-Al avec un temps d'agitation de 10 min pour le bleu de méthylène et 20 min pour fuchsine acide.

La gamme de masse choisie pour les deux colorants est : 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,1, 0,5g

Les différents résultats obtenus sont exprimés sous forme de courbes, rendement d'élimination en fonction de la masse.

II.4.2.3. Effet des concentrations initiales du bleu de méthylène et de la fuchsine acide

Des concentrations variables du bleu de méthylène et de la fuchsine acide ont été mélangés avec une masse de 0,02 g de HDL dans le cas du bleu de méthylène et 0,1g dans le cas de la fuchsine acide dans des flacons de 250ml fermés à bouchont.

L'ensemble des flacons sont placés sur une table oscillante de 250tr/min à la température ambiante pendant un temps de 5min pour le bleu de méthylène et 10min pour fuchsine acide.

Les mêmes protocoles de dosage sont utilisés.

On fait les mêmes étapes citées ci –dessus dans le cas de Mt-Al avec une masse de 0,08g et un temps d'agitation de 10 min pour le bleu de méthylène et une masse de 0,01g et un temps d'agitation de 20min pour la fuchsine acide.

La gamme de concentration initiale choisie pour les deux adsorbants est : 15, 25, 35, 50,100 mg/L.

Les différents résultats obtenus sont exprimés sous forme de courbes, rendement d'élimination en fonction de la concentration initiale des deux colorants.

II.4.2.4. Effet du pH

L'influence de pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide est réalisée en faisant varier le pH de gamme (2, 7,10) pour le bleu de méthylène et (2,7) pour la fuchsine acide.

Dans le cas de Mg-Al-HDL : (t= 5 min, m= 0,02 g, [C]=35 mg/L) pour le bleu de méthylène et (t=10 min, m=0,1 g, [C]=25 mg/L) pour la fuchsine acide.

Dans le cas de Mt-Al : (t= 10 min, m= 0,08 g, [C]= 15 mg/L) pour le bleu de méthylène et (t = 20 min, m=0,01 g, [C]=15 mg/L) pour la fuchsine acide.

L'ajustement du pH est effectué goutte à goutte en ajoutant soit quelles que gouttes de solutions d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1N).

Lors de l'ajustement de pH de la solution de fuchsine acide à une valeur de 10, nous avons rencontrés un problème qui est la disparition de la couleur rose de ce colorant, c'est pour cette raison que nous ne pouvons pas étudier l'adsorption de ce colorant à cette valeur de pH.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes, la quantité adsorbée en fonction du pH.

La quantité est calculée par la formule suivante :

$$Q_t = \frac{[c]_i - [c]_f}{m} \times V \quad \text{Equation II.2}$$

Avec :

m : masse de l'adsorbant en g

V : volume de la solution aqueuse du colorant synthétique en ml

II.5. Adsorption du BM et de la FA par le mélange (HDL+ Mt)

II.5.1. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide

II.5.1.1. Effet du temps de contact

Le principe consiste à préparer plusieurs flacons en verre de 250 mL fermés à bouchont, contenant tous les mêmes masses du mélange (0,5g) avec des fractions massiques 50% pour Mg-Al-HDL et 50% pour Mt-Al auxquelles sont ajoutés séparément les mêmes volumes (V=100 mL) de bleu de méthylène à une concentration de 25 mg/L et au pH du milieu synthétique.

On procède de la même manière dans le cas de fuchsine acide.

L'ensemble des flacons sont placés sur une table oscillante de 250tr/min.

Des prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps de 0 à 1h.

Les mêmes protocoles de dosage sont effectués.

Les différents résultats obtenus sont exprimés sous forme d'histogramme, donnant le rendement en fonction du temps.

II.5.1.2. Effet de la fraction massique des deux adsorbants

Des fractions variantes du mélange (HDL+Mt) ont été mélangées avec des mêmes volumes ($V=100$ mL) de la solution de bleu de méthylène.

On procède de la même manière dans le cas de fuchsine acide.

L'ensemble des flacons sont placés sur une table oscillante de 250tr/min pendant un temps de 10 min pour les deux colorants.

Les mêmes protocoles de dosage sont utilisés.

La gamme des fractions choisie est :(50% HDL+50%Mt-Al), (75% HDL+25% Mt-Al), (75% Mt-Al + 25% HDL).

Les différents résultats obtenus sont exprimés sous forme d'histogramme, donnant le rendement d'élimination en fonction des fractions des HDLs et Mt-Al.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

III. Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus, d'une part sur la caractérisation de nos matériaux adsorbants et d'autre part sur l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL et Mt-Al et par le mélange des 2 matériaux (Mt-HDL)

III.1. Caractérisation du Mg-Al-HDL et Mt-Al par IRTF :

III.1.1. Cas du Mg-Al-HDL :

Les spectres IR de l'échantillon Mg-Al-HDL représenté sur la figure III.1, montre les différentes bandes caractéristiques d'absorption enregistrées entre 4000 et 400cm⁻¹. [137]

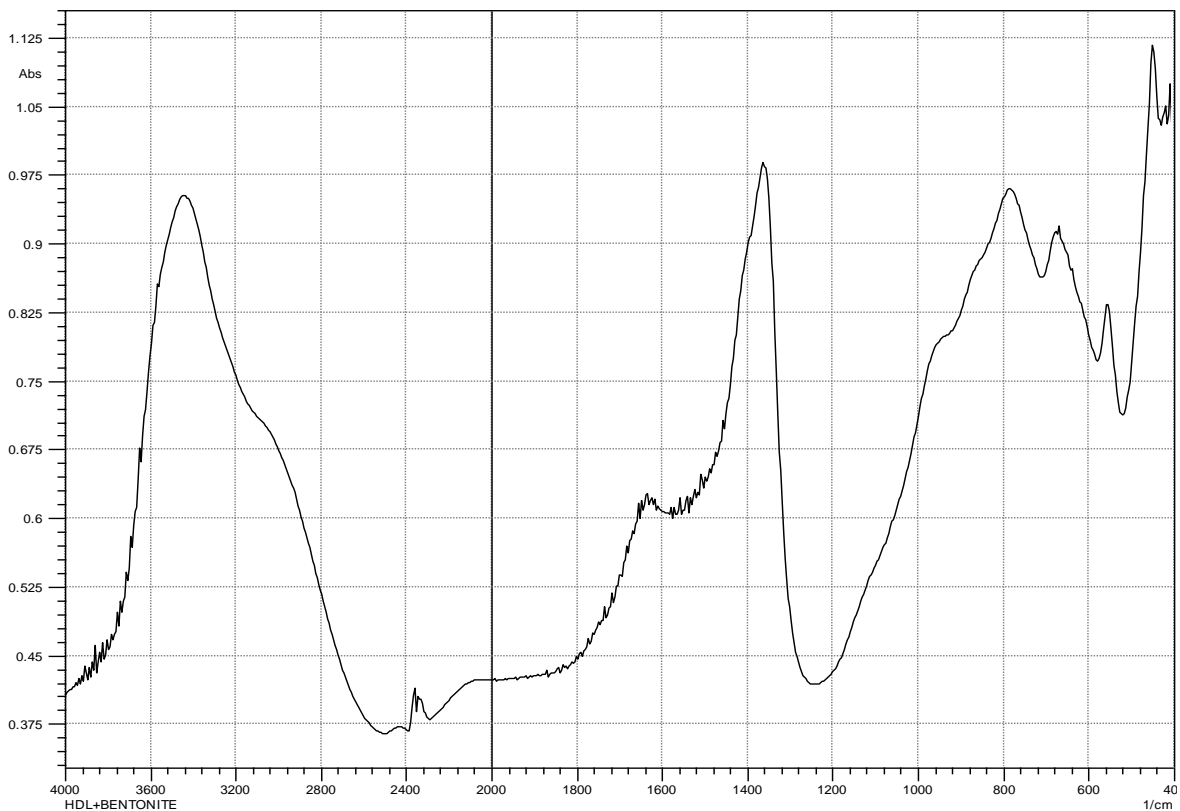


Figure III.1 : Spectre IR de Mg-Al-HDL

Le spectre IR de Mg-Al-HDL obtenu (figure III.1) est typique de celui des hydrotaalcites. Les principales bandes de vibrations sont comme suit :

Domaine compris entre 2000 et 3600 cm^{-1} : Les bandes situées aux environ de 3440.77 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupements hydroxyles (ν_{OH}) de la couche pseudo-brucite incluant les molécules d'eau intercalées et adsorbées physiquement [8]

Un épaulement à 2358.78 cm^{-1} correspondant aux interactions des molécules d'eaux avec les anions carbonates par des liaisons hydrogène [137].

Domaine compris entre 1250 et 1750 cm^{-1} : Au milieu du spectre, la bande intense située à 1591.16 et 1627.81 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau intercalées ($\delta\text{H}_2\text{O}$). L'anion carbonaté est représenté par la bande d'adsorption intense environ de 1361.65 cm^{-1} [8]

Domaine inférieur à 800 cm^{-1} : Les bandes d'adsorption inférieure à 800 cm^{-1} caractérisent les vibrations métal-oxygène M-O-Met M-O [8]

III.1.2. Cas de la Mt-Al :

Les spectres IR de l'échantillon Mont-Al représenté sur la figure III.2, montre les différentes bandes caractéristiques d'absorption enregistrées entre 4000 et 400 cm^{-1} . [1]

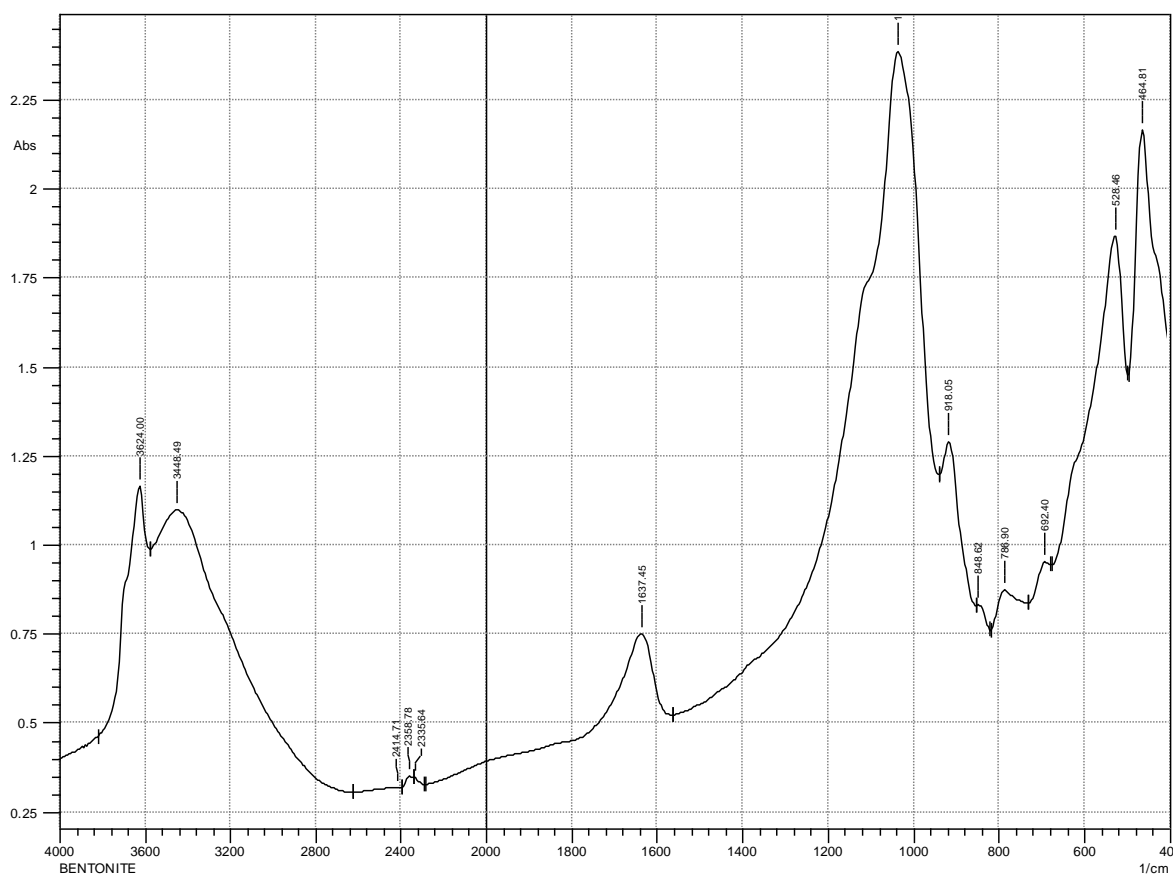


Figure III.2 : Spectre IR de Mt-Al

Les résultats obtenus du spectre IR de la Mt-Al représenté dans de la figure III.2 montrent les principales bandes de vibrations qui sont comme suit : [1]

- Deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3448.49-3624 cm^{-1} .
- Une autre bande moyenne s'étale entre 1500-1750 cm^{-1} , cette bande est centrée vers 1637.45 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.
- Une bande d'absorption intense entre 900-1250 cm^{-1} , cette bande est centrée vers 1037.63 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O.
- Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 918.05 cm^{-1} .
- Les bandes de vibration des liaisons Si-O-M^{VI} (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle 400-600 cm^{-1} .

III.2. Etude de l'adsorption des colorants synthétiques

III.2.1. Cas du Mg-Al-HDL

a) Effet de temps de contact

- **Bleu de méthylène**

La figure III.3 présente le rendement d'élimination de bleu de méthylène sur le support solide Mg-Al-HDL en fonction du temps. $R(\%) = f(t)$.

Nous constatons que le temps d'équilibre est atteint au bout de 5 minutes avec un rendement d'élimination de 68,12% ce qui veut dire que l'adsorption du bleu méthylène par HDL est rapide.

Un temps de contact de 5 minutes est considéré comme suffisant pour une adsorption optimale.

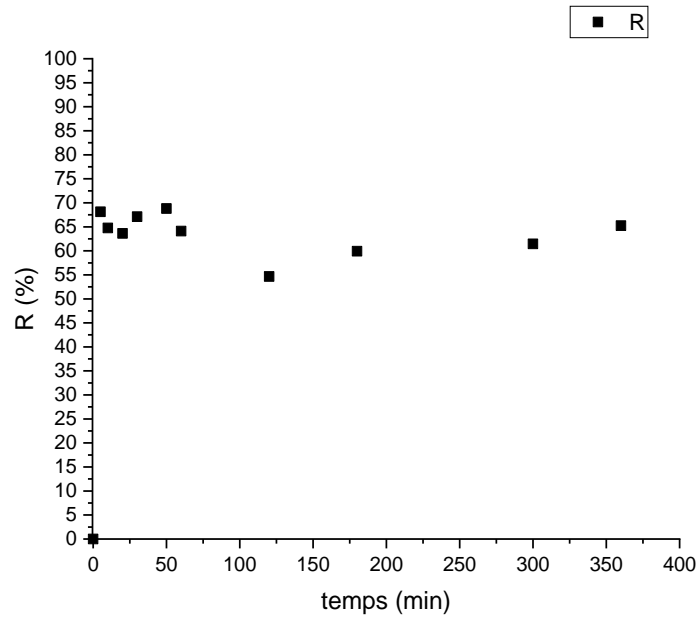


Figure III.3 : Rendement d'élimination du bleu de méthylène sur le Mg-Al-HDL en fonction du temps

- **Fuchsine acide**

La figure III.4 présente le rendement de rétention de fuchsine acide sur le matériau adsorbant Mg-Al-HDL en fonction de temps. $R (\%) = f(t)$

Nous constatons que le temps d'équilibre est atteint au bout de 10 minutes. Le rendement d'élimination le plus élevé est de 83,56% ce qui veut dire que l'adsorption de la fuchsine acide sur HDL est rapide

Un temps de contact de 10 minutes est considéré comme suffisant pour une adsorption maximale.

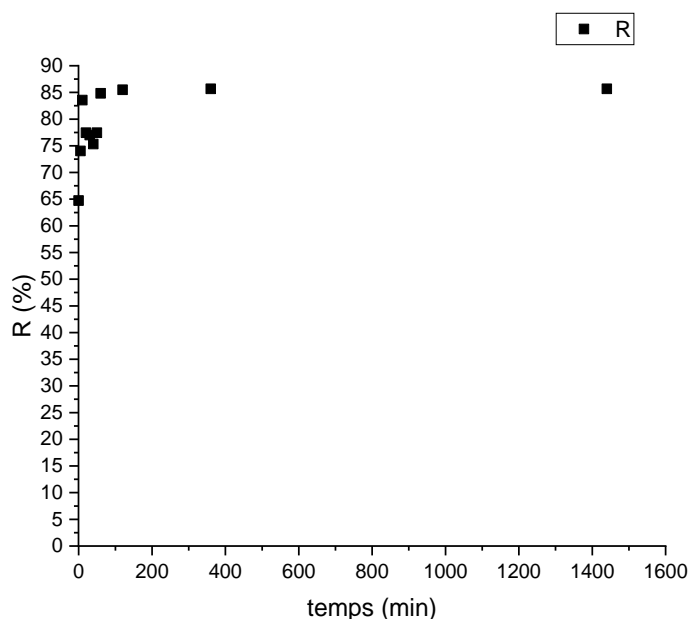


Figure III.4 : Rendement d'élimination de la fuchsine acide sur le Mg-Al-HDL en fonction du temps

b) Effet de masse de l'adsorbant

La figure III.5 présente le rendement d'élimination de bleu de méthylène et fuchsine acide en fonction de la masse de Mg-Al-HDL.

Dans le cas du bleu de méthylène nous remarquons que le rendement augmente d'une façon rapide de 65,12 à 74,6% pour une montée de masse de 0,01g à 0,02 g, et une diminution du rendement d'élimination de 74,6 à 69,28% pour une montée de masse de 0,02g à 0,06g , et pour une variation de masse de 0,06g à 0,1g il ya une augmentation assez lente par rapport à l'intervalle [0,01-0,02] , et au-delà de 0,1g il y a un équilibre jusqu'à la masse de 0,5 g qui correspond à un rendement de 76,44%.

La valeur du rendement optimale est de 74,6%. Une masse de 0,02g est considérée comme suffisante pour une adsorption maximale.

Dans le cas de la fuchsine acide et d'après les résultats obtenus nous remarquons que le rendement d'élimination augmente proportionnellement avec la masse de Mg-Al-HDL.

Nous constatons que le rendement d'élimination varie de 71,08 à 92,88% lorsque la masse de l'adsorbant varie de 0,01g à 0,1g, et au-delà de cette masse il y a un équilibre.

Le rendement le plus élevé est 92,88% pour une masse égale à 0,1g, donc la masse de 0,1g est considérée comme suffisante pour une adsorption optimale.

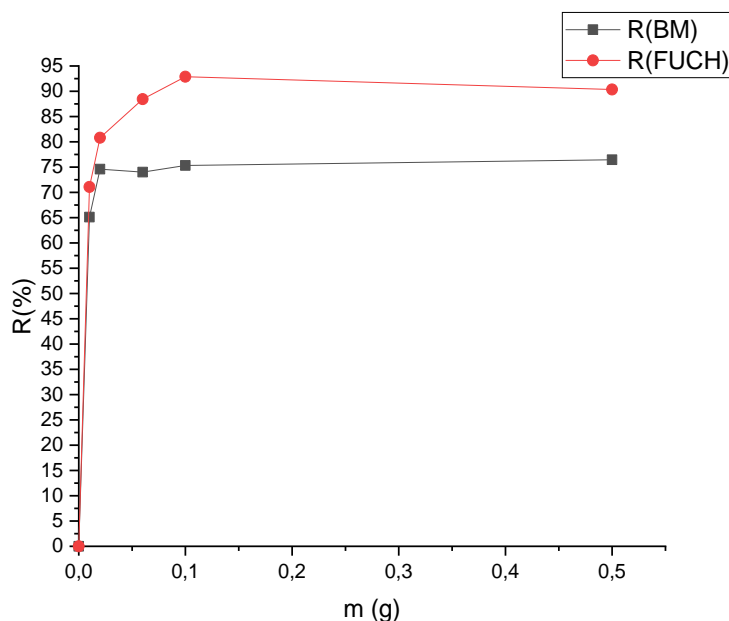


Figure III.5 : Rendement d'élimination des deux colorants en fonction de la masse de Mg-Al-HDL

c) Effet de la concentration initiale

La figure III.6 présente l'évolution du rendement d'élimination du bleu de méthylène et de la fuchsine acide en fonction de la concentration initiale des deux colorants.

Dans le cas de bleu de méthylène et d'après les résultats obtenus, nous remarquons qu'il y a une augmentation du rendement jusqu'à atteindre une valeur de 78,6% pour une concentration de 35mg/L et au-delà de cette concentration il y a un équilibre.

Donc une concentration de 35mg/L est considérée comme suffisante pour une adsorption optimale du bleu de méthylène.

Dans le cas de la fuchsine acide, il y a une augmentation du rendement jusqu'à atteindre une valeur de 95,4% pour une concentration de 25mg/L, et au-delà de cette concentration il y a un équilibre.

Donc une concentration de 25mg/L est considérée comme suffisante pour une adsorption maximale de la fuchsine acide.

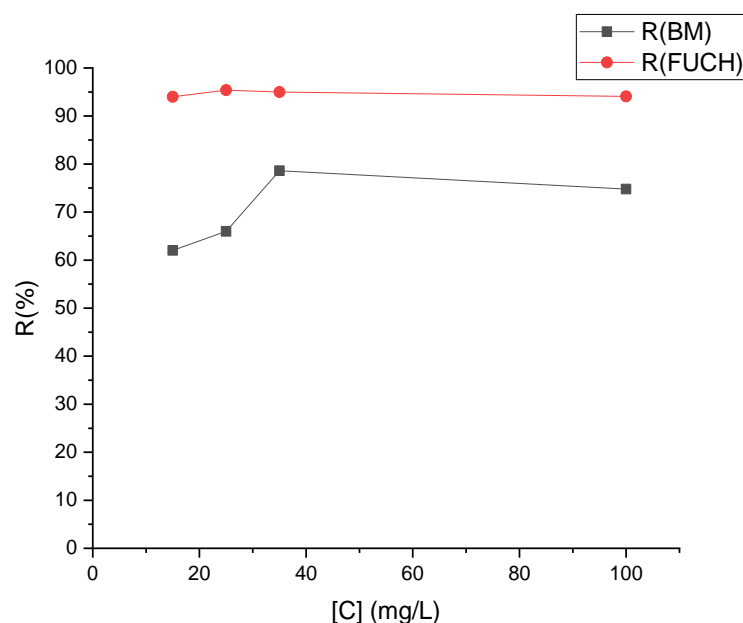


Figure III.6: Rendement d'élimination des deux colorants sur le Mg-Al-HDL en fonction de concentration initiale des deux colorants

d) Effet du pH

La figure III.7 présente l'évolution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène et de la fuchsine acide par HDL en fonction de pH.

Les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée du bleu de méthylène par Mg-Al-HDL est maximale à une valeur de 101,6mg/g à pH 7, donc cette valeur de pH est considérée comme suffisante pour l'adsorption du bleu de méthylène par HDL.

Nous remarquons que la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur HDL pour une valeur de pH=2 est minimal, parce qu'à ce pH le bleu de méthylène porte une charge positive car ($pH < pK_a$) d'une part et d'autre part la surface de HDL est chargée positivement car $pH_{pzc} = 8,7$ [137], donc il s'agit des forces de répulsion entre le bleu de méthylène et l'HDL ce qui défavorise l'adsorption du bleu de méthylène sur HDL à pH=2.

Puis nous observons une augmentation de la quantité adsorbée, parce que à pH=7 le bleu de méthylène est chargé négativement d'une part et d'autre part la surface de HDL est chargée positivement donc il s'agit des forces d'attraction entre le bleu de méthylène et

HDL ce qui favorise l'adsorption du bleu de méthylène sur HDL à pH=7 , et au-delà de ce pH il y a une diminution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur HDL .

Dans le cas de la fuchsine acide, nous remarquons une faible augmentation jusqu'à atteindre une valeur optimale de 16,13 mg/g qui correspond à une valeur de pH= 7, et nous constatons que sous l'effet de la variation de pH, l'adsorption du bleu de méthylène est mieux que fuchsine acide.

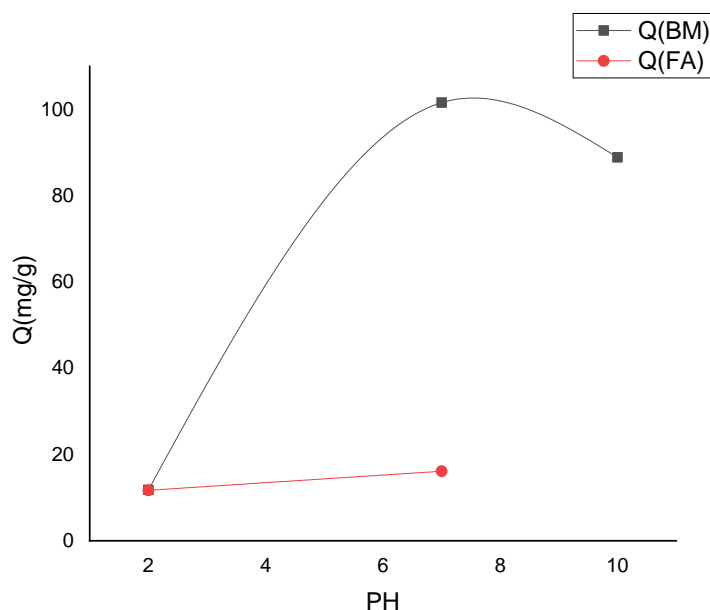


Figure III.7 : Quantité adsorbée du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur le Mg-Al-HDL en fonction de pH

D'après les résultats obtenus sur l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide par HDL à travers les différents effets (temps de contact, la masse, la concentration initiale) nous constatons que l'adsorption de la fuchsine acide par HDL est mieux à celle du bleu de méthylène, nous pouvons expliquer cela par le fait que les rendements d'élimination à l'équilibre dans le cas de la fuchsine acide est supérieur à celle du bleu de méthylène. Sauf dans l'effet du pH où l'adsorption du bleu de méthylène par HDL est mieux.

III.2.2) Cas de la Mt-Al

a) Effet du temps de contact

- **Bleu de méthylène**

La figure III.8 présente le rendement d'élimination du bleu de méthylène sur le matériau adsorbant Mt-Al en fonction du temps. $R (\%) = f(t)$

Nous constatons que le temps d'équilibre est atteint au bout de 10 minutes qui correspond à un rendement de 62,92% donc on peut dire l'adsorption du bleu de méthylène par Mt-Al est rapide.

Un temps de contact de 10 minutes est considéré comme suffisant pour une adsorption optimale.

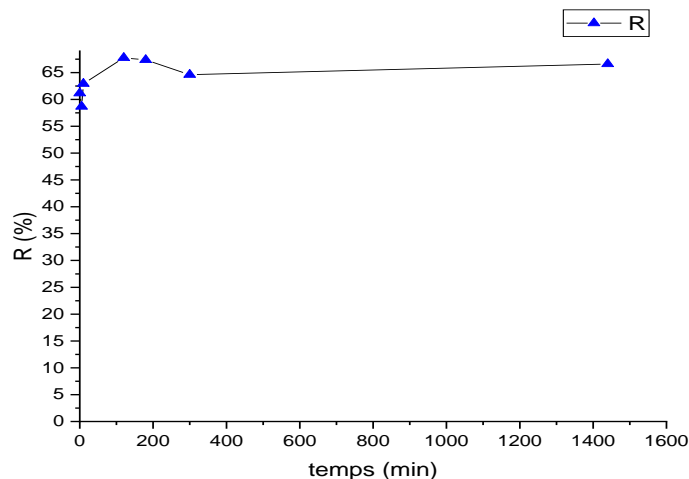


Figure III.8 : Rendement d'élimination de bleu de méthylène sur le Mt-Al en fonction du temps.

- **Fuchsine acide**

La figure III.9 présente le rendement d'élimination de la fuchsine acide sur le support Mt-Al en fonction du temps. $R (\%) = f(t)$

Nous remarquons que le temps d'équilibre est atteint au bout de 20 minutes qui correspond à un rendement de 68,56% donc l'adsorption de la fuchsine acide par Mt-Al est rapide.

Un temps de contact de 20 minutes est considéré comme suffisant pour une adsorption maximale.

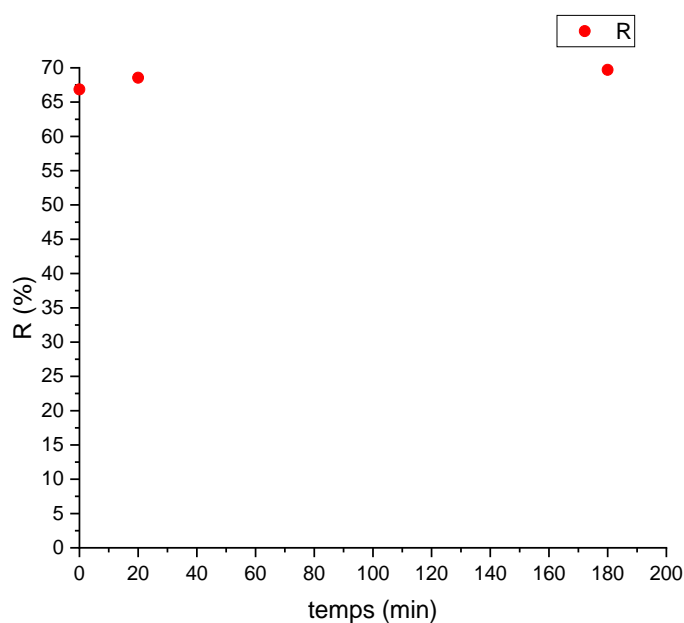


Figure III.9 : Rendement d'élimination de la fuchsine acide sur le Mt-Al en fonction du temps.

b) Effet de la masse de l'adsorbant

La figure III.10 présente le rendement d'élimination du bleu de méthylène et de la fuchsine acide en fonction de la masse de Mt-Al.

Dans le cas du bleu de méthylène nous remarquons que le rendement augmente avec l'augmentation de la masse de Mt-Al jusqu'à atteindre un équilibre pour une masse de 0,08g qui correspond à un rendement de 90,84%.

Donc une masse de 0,08g est suffisante pour une adsorption optimale de bleu de méthylène.

Dans le cas de la fuchsine acide nous remarquons que le rendement a une valeur maximale de 91,8% pour une masse de 0,01 g, puis nous observons une diminution de rendement pour des masses supérieures à 0,01 g.

Donc une masse de 0,01g est considérée comme suffisante pour une meilleure adsorption de la fuchsine acide.

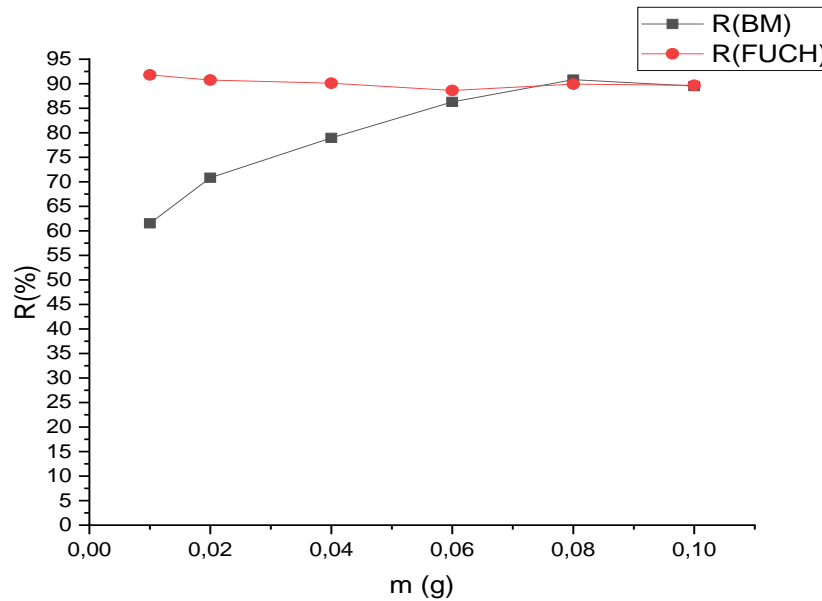


Figure III.10 : Rendement d'élimination des deux colorants en fonction de la masse de Mt-Al

c) Effet de la concentration initiale

La figure III.11 présente La variation du rendement d'élimination du bleu de méthylène et de la fuchsine acide en fonction de la concentration initiale des deux colorants.

Dans le cas du bleu de méthylène et d'après les résultats obtenus nous remarquons que le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale et la valeur de rendement la plus élevée est de 94,6% pour une concentration de 15mg/L.

Donc une concentration de 15mg/L est considérée comme suffisante pour une meilleure adsorption du bleu de méthylène par Mt-Al.

Dans le cas de la fuchsine acide, nous remarquons que le rendement est maximal pour une concentration de 15 mg/l puis il diminue pour des concentrations supérieures à 15mg/L.

La valeur de rendement est 68,73%. Donc une concentration de 15mg/L est suffisante pour une adsorption optimale.

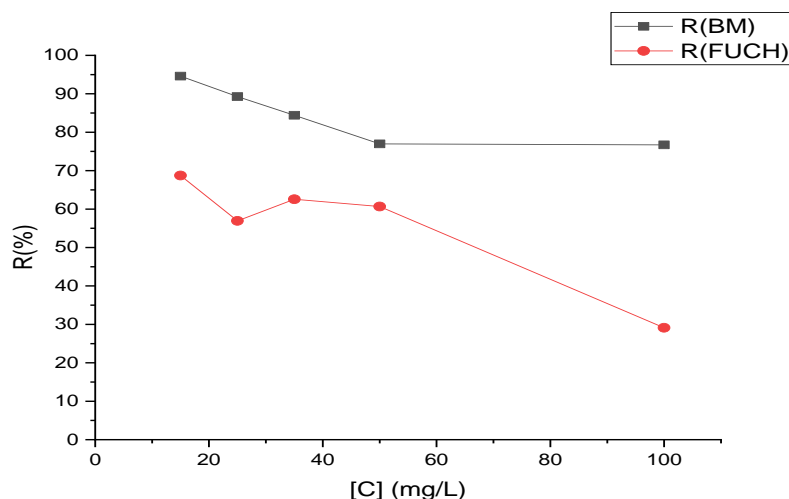


Figure III.11 : Rendement d'élimination des deux colorants sur le Mt-Al en fonction de concentration initiale des deux colorants

d) Effet de pH

La figure III.12 présente l'évolution de la quantité adsorbée du bleu de méthylène et de la fuchsine acide par Mt-Al en fonction de pH.

Nous remarquons que la quantité adsorbée du bleu de méthylène sur Mt-Al pour une valeur de pH=2 est minimal parce que à ce pH le bleu de méthylène porte une charge positive et la surface de Mt-Al porte une charge positive car ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$) ce qui provoque la répulsion ça veut dire que l'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al est défavoriser à pH=2, puis il ya une faible augmentation de la quantité adsorbée jusqu'à atteindre une valeur de 15,96mg/g pour pH=7.

Nous pouvons expliquer la faible augmentation de la quantité adsorbée du bleu de méthylène par la faite que la surface de Mt-Al pour pH=7 est neutre car cette valeur appartient à l'intervalle des valeurs de pH_{pzc} de Mt-Al qui varie de 6 à 8, et au-delà de cette valeur de pH il ya un équilibre.

Dans le cas de la fuchsine acide nous remarquons une forte augmentation jusqu'à atteindre une valeur optimale de 143,5mg/g qui correspond à une valeur de pH =7.

Et nous constatons que sous l'effet de la variation de pH l'adsorption de la fuchsine acide est mieux que bleu de méthylène.

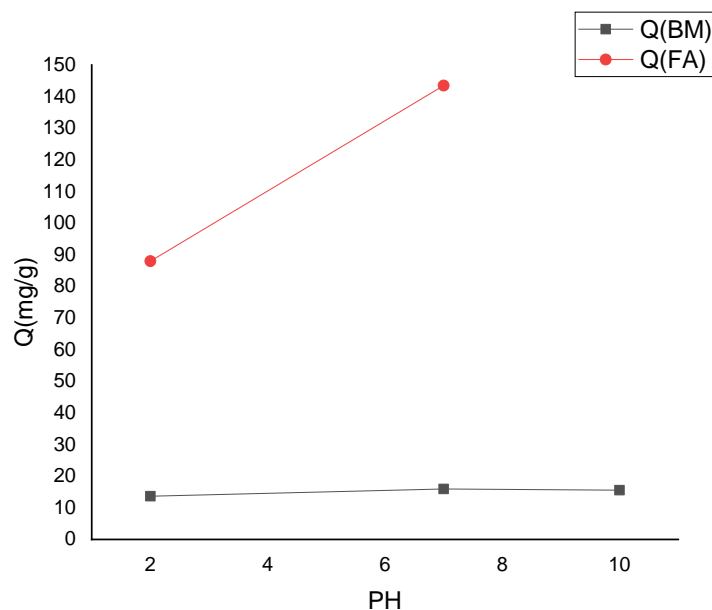


Figure III.12 : Quantité adsorbée du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur le Mt-Al en fonction de pH

D'après les résultats obtenus sur l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide par Mt-Al, nous constatons que l'adsorption de la fuchsine acide par Mt-Al est mieux que bleu de méthylène dans la plupart des cas, sauf dans le cas de concentration initiale où l'adsorption du bleu de méthylène est mieux que fuchsine acide.

Des travaux sont faits sur l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide par différents adsorbants nous a permis de faire une étude comparative entre les différents matériaux et nos matériaux.

Le tableau III.1 représente une comparaison entre nos matériaux et quelques adsorbants concernant la rétention du bleu de méthylène et de la fuchsine acide.

Tableau III.1 : Comparaison entre nos matériaux adsorbants et quelques matériaux adsorbants.

| adsorbants | Conditions optimales | R% ou Q_t | Référence |
|--|--|---|-----------------|
| Kaolin+bleu de méthylène | $C_0=100\text{mg/L}$, $m=0,25\text{g}$, $t=45\text{min}$ | $Q_t=20,99\text{mg/g}$ | [138] |
| Biomatériau à base de l'eucalyptus + bleu de méthylène | $t=60\text{min}$, $T=25^\circ\text{C}$, $m=0,25\text{g}$, $C_0=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=4$ | $R\%=99,46\%$ | [139] |
| carbone+alumine avec fuchsine acide | $C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=7,5$ $T=35^\circ\text{C}$ | $Q_t=181,82\text{mg/g}$ | [140] |
| Zéolite 5A + fuchsine acide | $C_0=250\text{ppm}$, $m=2\text{g}$, $t=6\text{h}$, $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2$ | $R\%=94,944\%$ | [141] |
| HDL+bleu de méthylène | $t=5\text{min}$, $m=0,02\text{g}$, $C_0=35\text{mg/L}$, $\text{pH}=7$ | $R\%=79\%$ $Q_t=138,95\text{mg/g}$ | (nos résultats) |
| HDL+fuchsine acide | $t=10\text{min}$, $m=0,1\text{g}$, $C_0=25\text{ppm}$, $\text{pH}=7$ | $R\%=95\%$ | (nos résultats) |
| Mt-Al +bleu de méthylène | $m=0,08\text{g}$, $t=10\text{min}$, $C_0=15\text{ppm}$, $\text{pH}=7$ | $R\%=77\%$ | (nos résultats) |
| Mt-Al + bleu de méthylène | $m=0,01\text{g}$, $t=20\text{min}$, $C_0=15\text{ppm}$, $\text{pH}=7$ | $R\%=94,6\%$ | (nos résultats) |

D'après cette synthèse des résultats des différents matériaux sur l'adsorption du bleu de méthylène et la fuchsine acide, nous constatons que nos résultats avec les deux argiles HDL et Mt donne des performances de rétention considérables.

III.2.3. Cas du mélange (HDL+ Mt)

a) Effet de temps de contact

L'histogramme illustré dans la figure III.13 présente le rendement d'élimination du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur le mélange (HDL+Mt) en fonction du temps $R(\%) = f(t)$.

D'après la figure ci-dessous nous remarquons que lorsque le temps varie de 5 à 10min nous remarquons que le rendement d'élimination augmente d'une manière faible de 98,88% à 99% pour le bleu de méthylène et de 98,8% à 99% pour la fuchsine acide et au-delà de 10min il y a un équilibre pour les deux colorants.

Nous constatons que le temps d'équilibre est atteint au bout de 10 minutes qui correspond à un rendement de 99% pour les deux colorants.

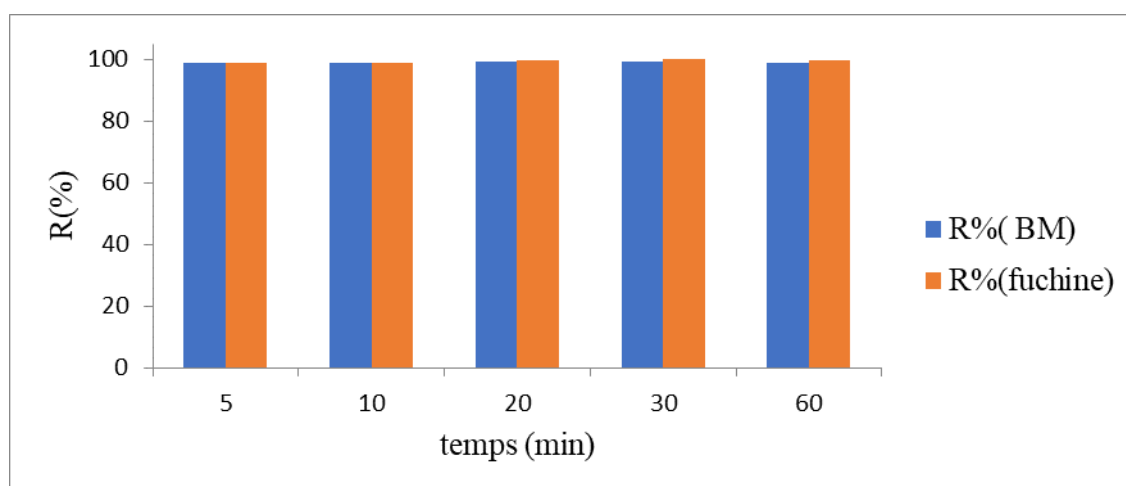


Figure III.13 : Rendement d'élimination du bleu de méthylène et de la fuchsine acide en fonction du temps.

b) Effet de la fraction massique des deux adsorbants dans le mélange

L'histogramme illustré dans La figure III.14 présente le rendement d'élimination des deux colorants en fonction de la fraction massique des deux adsorbants.

Dans le cas du bleu de méthylène nous remarquons que le rendement est maximum dans le cas du mélange où le Mt-Al est majoritaire avec une fraction de 75% de Mt-Al et la valeur du rendement qui correspond à cette fraction est 99,32%.

Dans le cas de la fuchsine acide nous remarquons que le rendement d'élimination est maximum dans le cas du mélange où Mg-Al-HDL est majoritaire avec une fraction de 75% de HDL, et la valeur du rendement qui correspond à cette fraction est 99,44%.

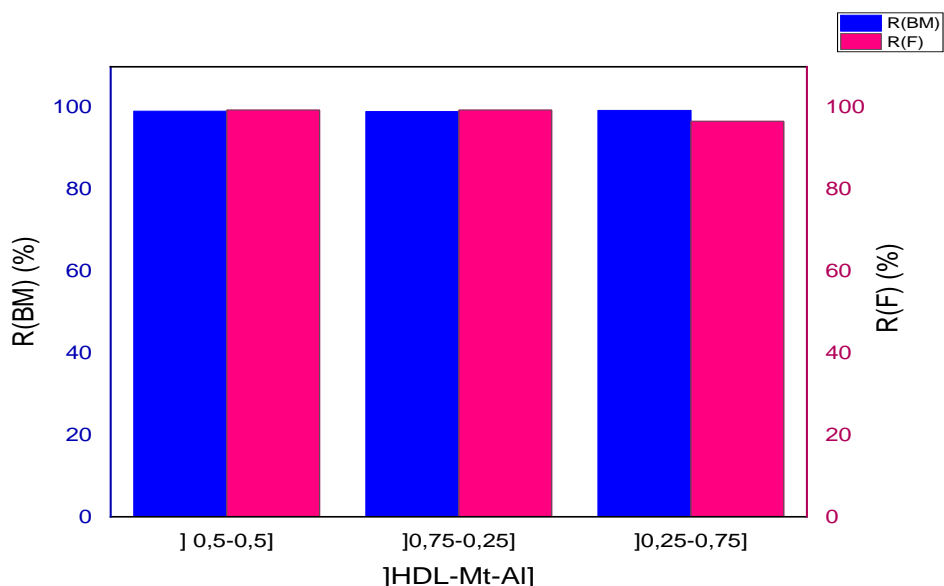


Figure III.14 : Rendement d'élimination du bleu de méthylène et de la fuchsine acide en fonction de la fraction massique des 2 adsorbants dans le mélange (HDL+Mt).

III.3) Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL

Concernant la modélisation des cinétiques d'adsorption des deux colorants nous avons utilisés deux modèles, modèle pseudo premier ordre, modèle pseudo deuxième ordre.

III.3.1) Cas du bleu de méthylène

➤ Modèle pseudo- premier ordre

La figure III.15 présente la modélisation des valeurs expérimentales de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Mg-Al-HDL par le biais du modèle de 1^{er} ordre.

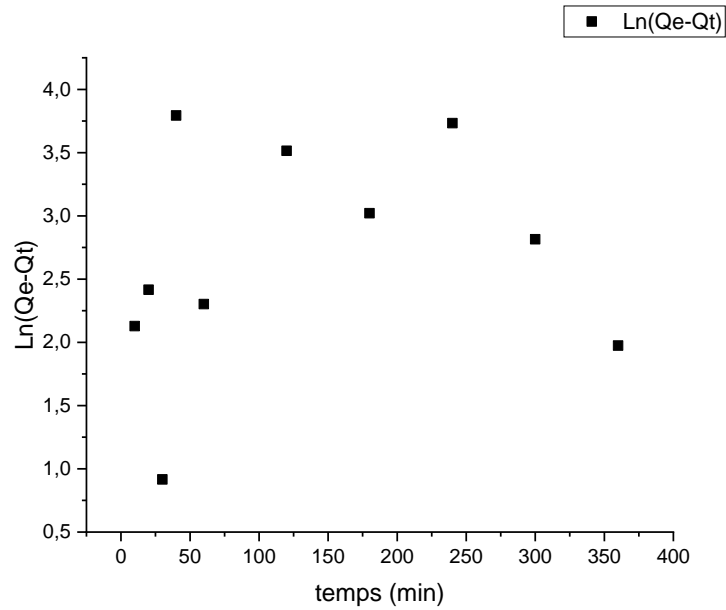


Figure III.15 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Mg-Al-HDL par le modèle pseudo-1^{er} ordre

➤ **Modèle pseudo-2^{ème} ordre**

La courbe $\frac{t}{Q_t}$ en fonction du temps est présentée dans la figure III.16.

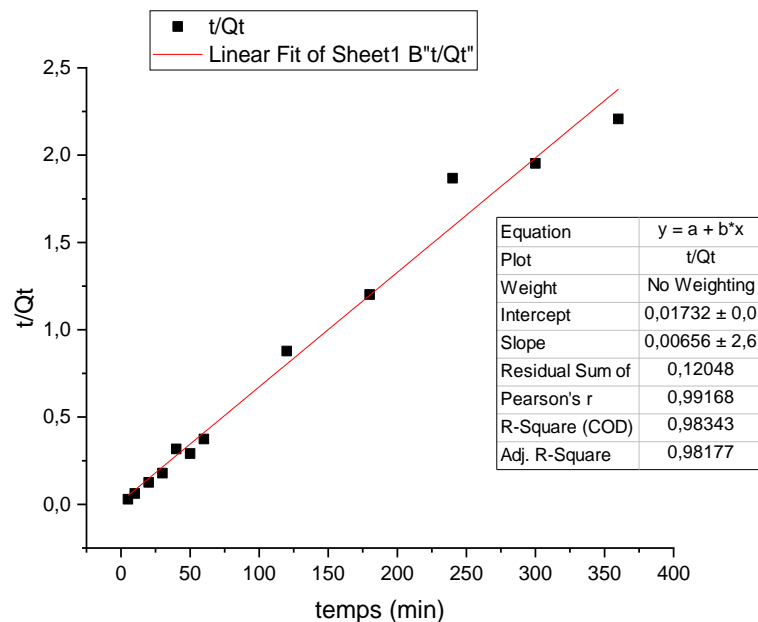


Figure III.16 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Mg-Al-HDL par le modèle pseudo-2^{ème} ordre.

D'après la figure III.16 nous remarquons que le coefficient de corrélation R^2 de modèle de 2^{ème} ordre est très élevé par rapport au R^2 du 1^{er} ordre ce qui indique que le modèle du 2^{ème} ordre est le plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par HDL.

III.3.2) Cas de la fuchsine acide

➤ Modèle pseudo- premier ordre

La figure III.17 présente la modélisation des valeurs expérimentales de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL par le biais du modèle de 1^{er} ordre.

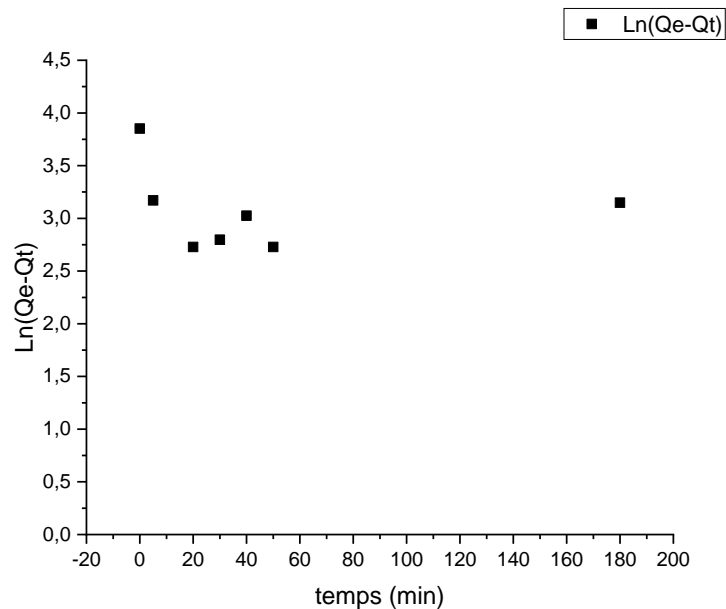


Figure III.17 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL par le modèle pseudo-1^{er} ordre.

➤ Modèle pseudo-2^{ème} ordre

La courbe $\frac{t}{Q_t}$ en fonction du temps est présentée dans la figure III.18

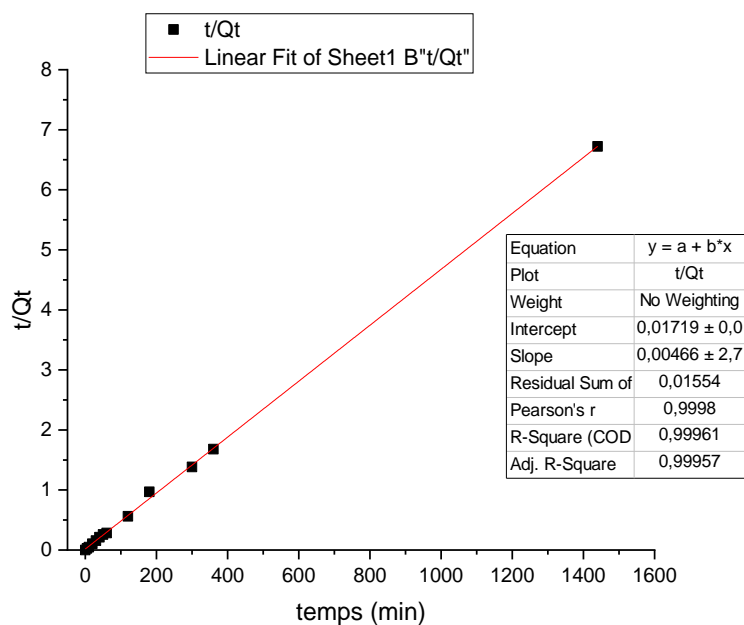


Figure III.18 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL par le modèle pseudo-2^{ème} ordre.

D'après la figure III.18 nous remarquons que le coefficient de corrélation R^2 de modèle de 2^{ème} ordre est très élevé par rapport au R^2 du 1^{er} ordre ce qui indique que le modèle du 2^{ème} ordre est le plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide par HDL.

Le tableau III.2 récapitule les paramètres des deux modèles pour les deux colorants.

Tableau III.2 : Les paramètres des deux modèles cinétiques pour les deux colorants dans le cas de Mg-Al-HDL.

| | Modèle pseudo-1 ^{er} ordre | | | Modèle pseudo-2 ^{ème} ordre | | |
|----|-------------------------------------|------------------------|-------|---|-------------------------------------|-------|
| | $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$ | | | $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{K_2 Q_e^2}$ | | |
| | $Q_e(\text{mg/g})$ | $K_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 | $Q_e(\text{mg/g})$ | $K_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$ | R^2 |
| BM | 12,04 | -0.001 | 0,031 | 166,7 | $2,12 \cdot 10^{-3}$ | 0,983 |
| FA | 22,17 | 0 | 0,014 | 250 | $9,41 \cdot 10^{-4}$ | 0,999 |

III.4) Modélisation des cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur Mt-Al

Pour la modélisation des cinétiques d'adsorption des deux colorants nous avons utilisés deux modèles, modèle pseudo premier ordre, modèle pseudo deuxième ordre.

III.4.1) Cas du bleu de méthylène

➤ Modèle pseudo-1^{er} ordre

La figure III.19 présente la modélisation des valeurs expérimentales de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al par le biais du modèle de 1^{er} ordre.

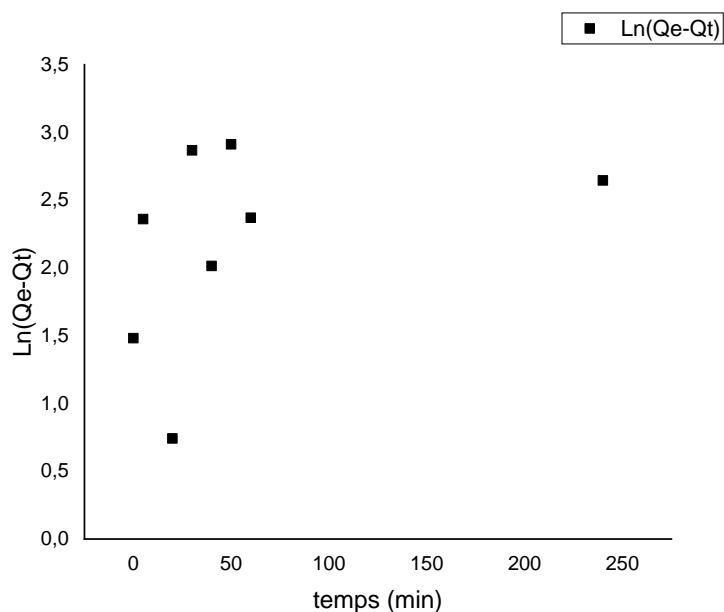


Figure III.19 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al par le modèle pseudo-1^{er} ordre

➤ Modèle pseudo-2^{ème} ordre

La courbe t/Q_t en fonction du temps est présentée dans la figure III.20.

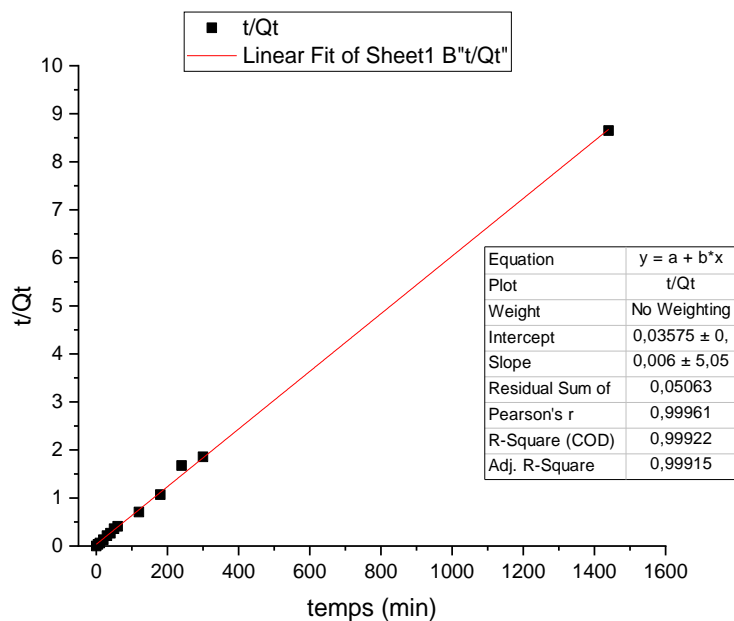


Figure III.20 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al par le modèle pseudo-2^{ème} ordre.

D'après la figure III.20 nous remarquons que le coefficient de corrélation R^2 de modèle de 2^{ème} ordre est très élevé par rapport au R^2 du 1^{er} ordre ce qui indique que le modèle du 2^{ème} ordre est le plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par Mt-Al.

III.4.2) Cas de la fuchsine acide

➤ Modèle pseudo-1^{er} ordre

La figure III.21 présente la modélisation des valeurs expérimentales de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al par le biais du modèle de 1^{er} ordre.

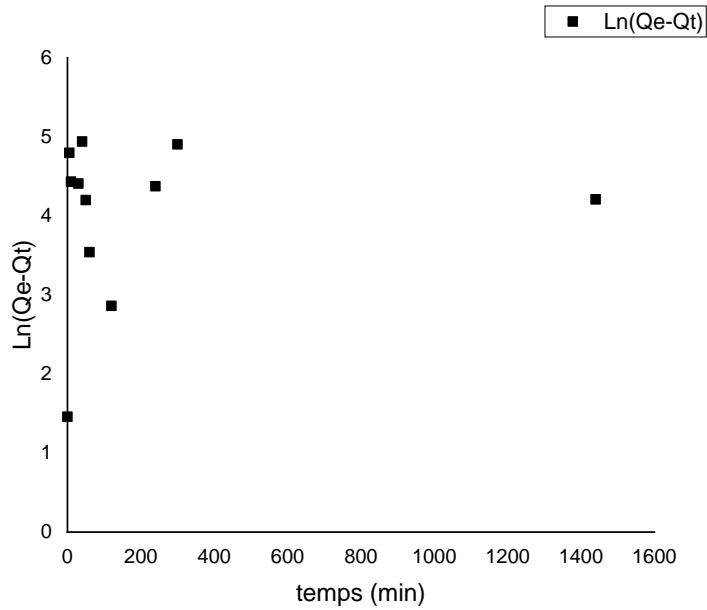


Figure III.21 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al par le modèle pseudo-1^{er} ordre.

➤ **Modèle pseudo-2^{ème} ordre**

La courbe t/Q_t en fonction du temps est présentée dans la figure III.22.

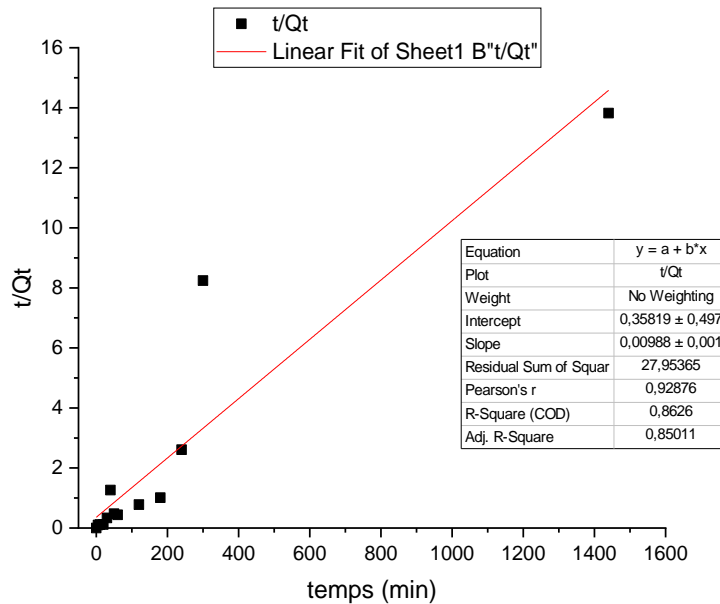


Figure III.22 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al par le modèle pseudo-2^{ème} ordre.

D'après la figure III.22 nous remarquons que le coefficient de corrélation R^2 de modèle de 2^{ème} ordre est très élevé par rapport au R^2 du 1^{er} ordre donc nous constatons que le modèle du 2^{ème} ordre est le plus convenable pour décrire la cinétique d'adsorption de la Fuchsine acide par Mt-Al.

Le tableau III.3 récapitule les paramètres des deux modèles pour les deux colorants.

Tableau III.3 : Paramètres des deux modèles cinétiques pour les deux colorants dans le cas de Mt-Al.

| | Modèle pseudo-1 ^{er} ordre | | | Modèle pseudo-2 ^{ème} ordre | | |
|----|-------------------------------------|------------------------|-------|---|------------------------|-------|
| | $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$ | | | $\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{K_2 Q_e^2}$ | | |
| | $Q_e(\text{mg/g})$ | $K_1(\text{min}^{-1})$ | R^2 | $Q_e(\text{mg/g})$ | $K_2(\text{g/mg.min})$ | R^2 |
| BM | 7,22 | -0,003 | 0,135 | 166,7 | $1,03.10^{-3}$ | 0,999 |
| FA | 51,83 | 0 | 0,015 | 111,11 | $2,26.10^{-4}$ | 0,862 |

III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude expérimentale de l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur les matériaux adsorbants Mg-Al-HDL et Mt-Al, nous a permis de traiter les résultats obtenus à l'aide des cinq modèles qui sont : Langmuir, Freundlich, Elovitch, Temkin et diffusion intra-particulaire.

III.5.1) Cas de Mg-Al-HDL

➤ Bleu de méthylène

Les résultats de la modélisation des l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène selon Langmuir, Freundlich, Elovitch, Temkin et diffusion intra-particulaire sont présentés dans les figure III.23, III.24, III.25, III.26 et III.27 respectivement :

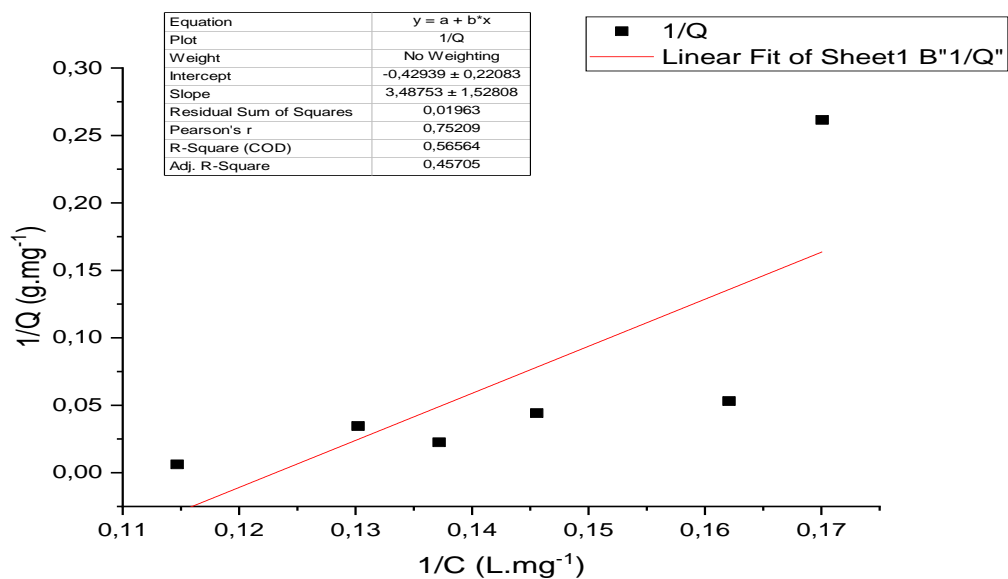


Figure III.23 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL selon Langmuir.

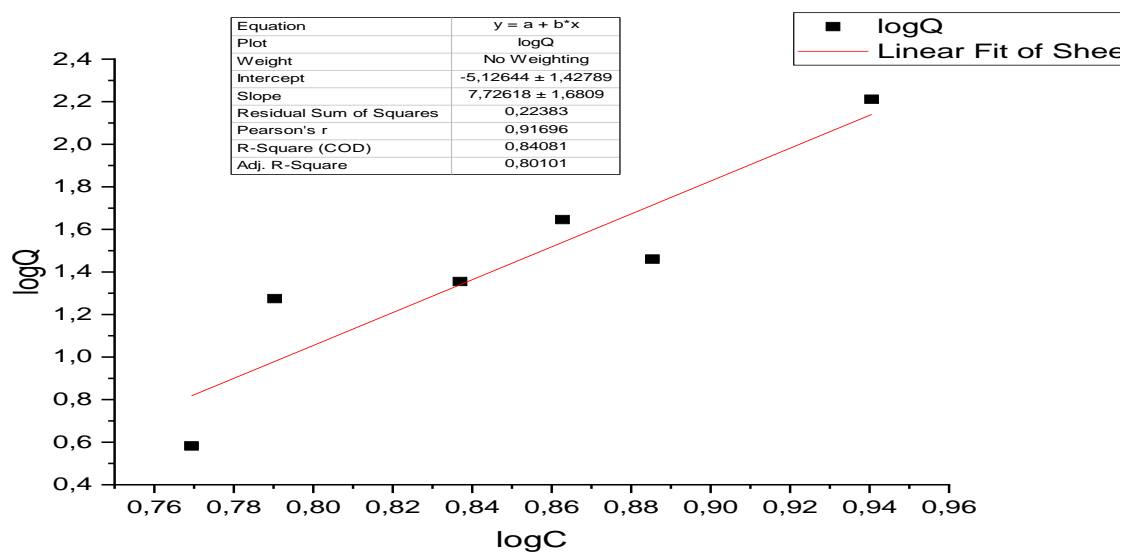


Figure III.24 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL selon Freundlich.

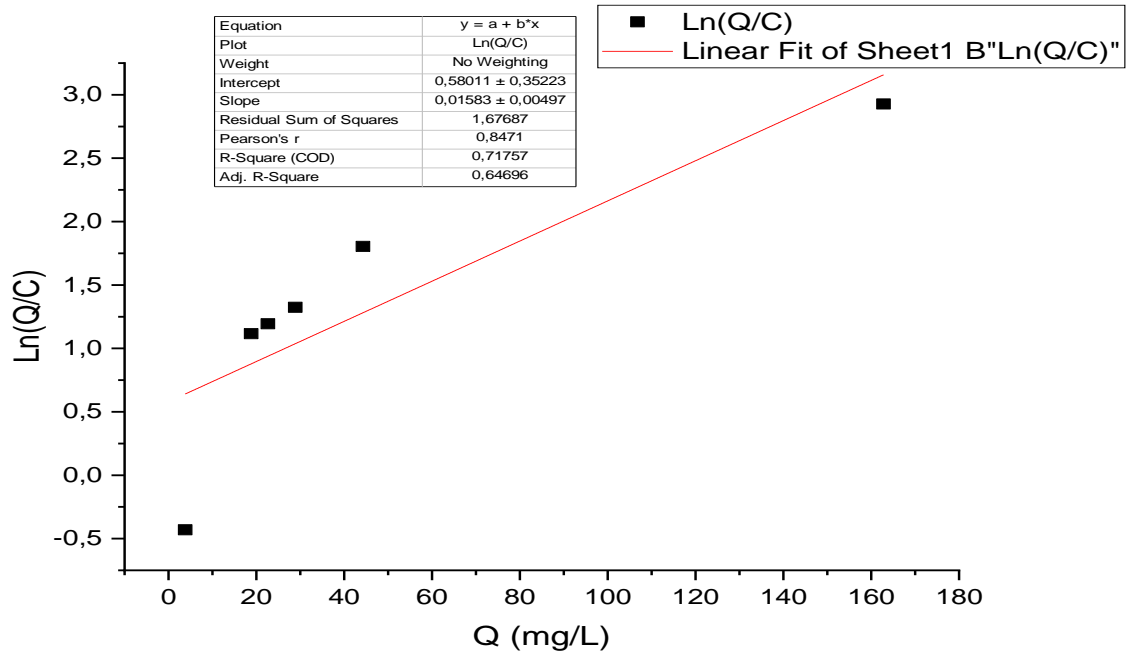


Figure III.25 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL selon Elovitch.

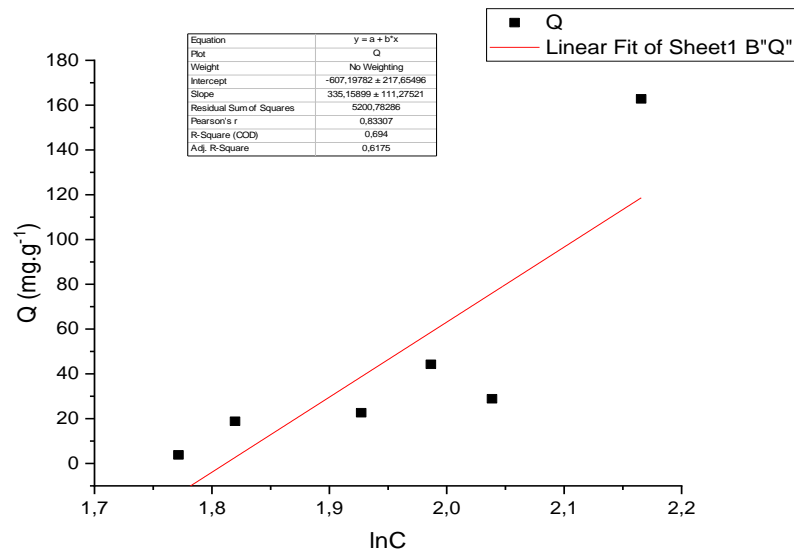


Figure III.26 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur HDL selon Temkin.

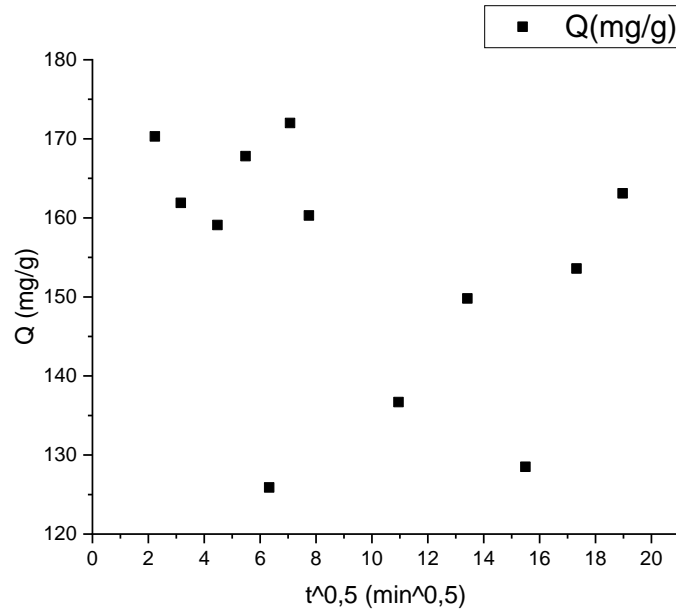


Figure III.27 : Modélisation de l’isotherme d’adsorption du bleu de méthylène sur HDL selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les résultats expérimentaux obtenus dans les figures ci-dessus montrent que le coefficient de corrélation R^2 du modèle de Freundlich est supérieur à celle de Langmuir, Elovitch, Temkin et diffusion intra-particulaire donc nous constatons que l’adsorption du bleu de méthylène par HDL suit le modèle de Freundlich.

➤ **Fuchsine acide**

Les résultats de la modélisation des l’isotherme d’adsorption de fuchsine acide selon Langmuir, Freundlich , Elovitch ,Temkin et diffusion intra-particulaire sont présentés dans les figure III.28, III.29 , III.30, III.31 et III.32 respectivement :

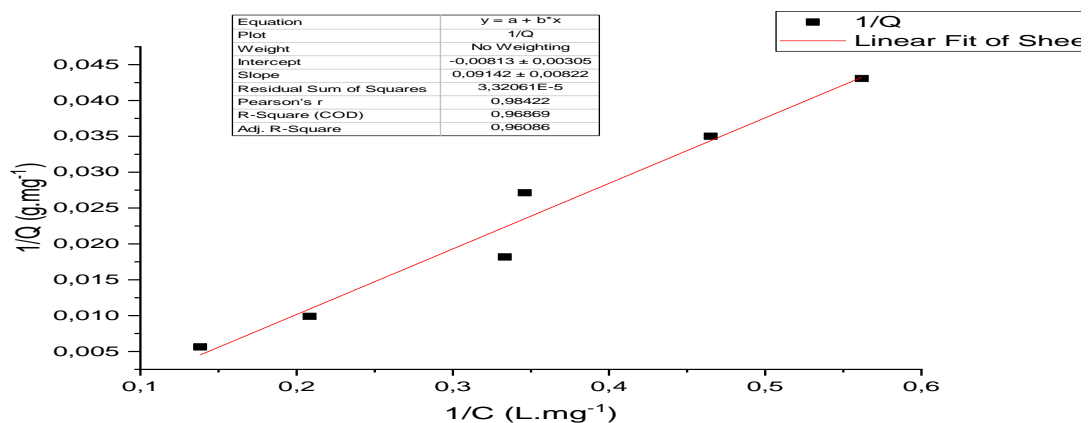


Figure III.28 : Modélisation de l’isotherme d’adsorption de la fuchsine acide sur HDL selon Langmuir.

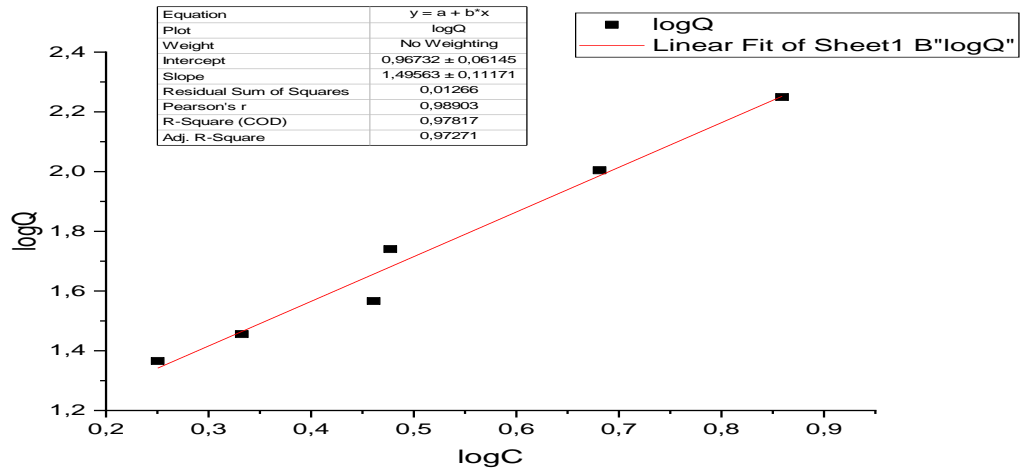


Figure III.29 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur HDL selon Freundlich.

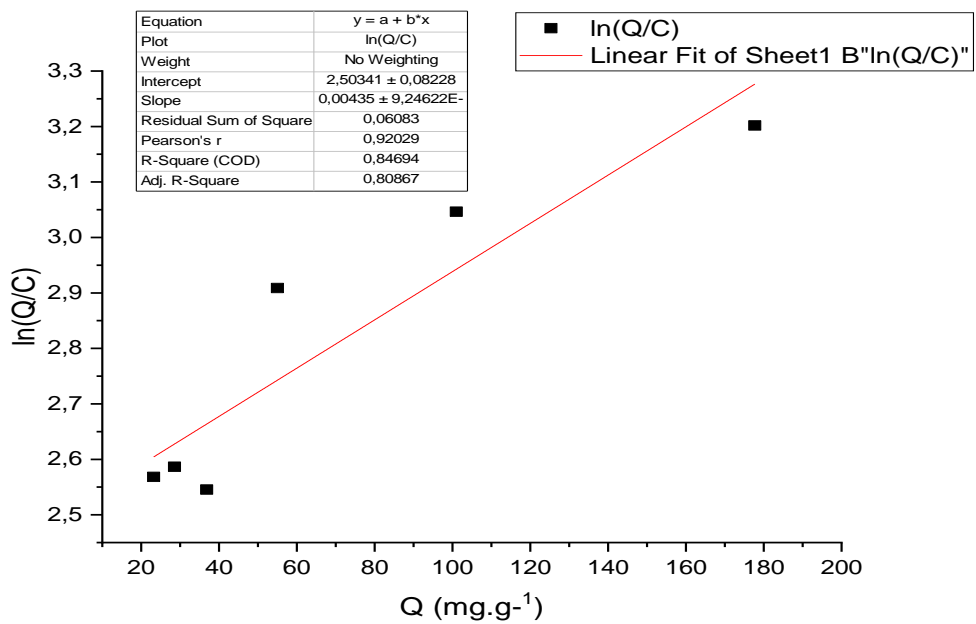


Figure III.30 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur HDL selon Elovitch.

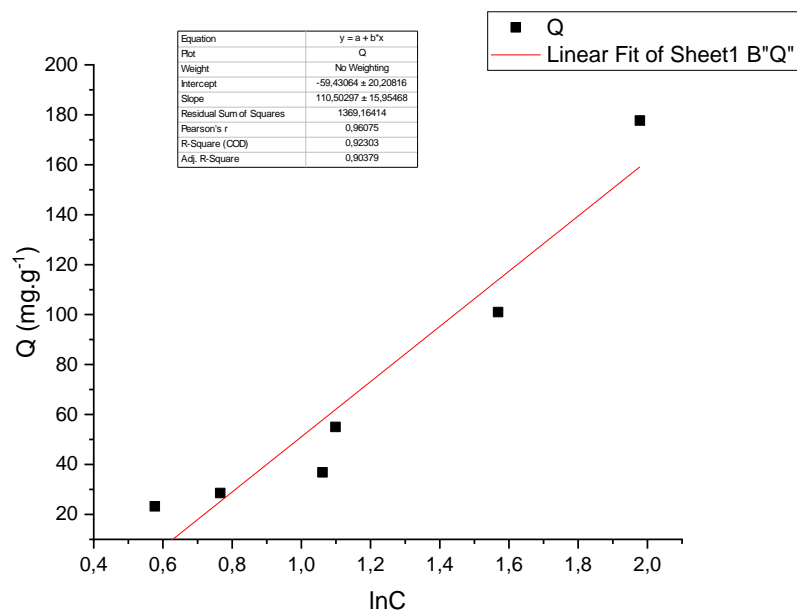


Figure III.31 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur HDL selon Temkin.

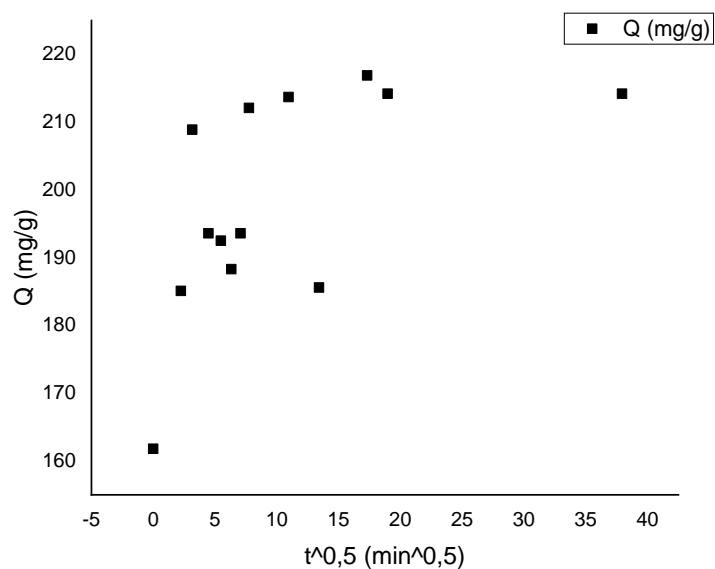


Figure III.32 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide par HDL selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le coefficient de corrélation R^2 du modèle de Freundlich est supérieur à celle de Langmuir, Elovitch, Temkin et diffusion intra-particulaire, donc nous constatons que l'adsorption de la fuchsine acide par HDL suit le modèle de Freundlich.

Le tableau III.4 récapitule les paramètres des cinq modèles étudiés pour les deux colorants dans le cas de HDL.

Tableau III.4 : Les paramètres des modèles d'isothermes pour les deux colorants dans le cas de Mg-Al-HDL.

| | Langmuir | | | Freundlich | | | Elovitch | | |
|-------------------|--------------------|-------------------|-------|----------------------|---------------|-------|----------|-------|-------|
| | $Q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{L/g})$ | R^2 | $K_F(\text{L/mg})$ | $\frac{1}{n}$ | R^2 | Q_m | K | R^2 |
| Bleu de méthylène | -2,32 | -0,12 | 0,57 | $7,41 \cdot 10^{-6}$ | 7,73 | 0,84 | -50 | -0,04 | 0,72 |
| Fuchsine acide | -100 | -0,11 | 0,97 | 9,33 | 1,50 | 0,98 | -250 | -0,05 | 0,85 |

| Temkin | | | Modèle de diffusion intra-particulaire | |
|-------------------|-----------------|-------|--|-------|
| $A(\text{l/min})$ | $B(\text{l/g})$ | R^2 | $K_d(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5})$ | R^2 |
| 0,163 | 335,16 | 0,69 | -0,912 | 0,108 |
| 0,584 | 110,50 | 0,92 | 0,958 | 0,343 |

III.5.2. Cas de Mt-Al

➤ Bleu de méthylène

Les résultats de la modélisation des l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène selon Langmuir, Freundlich, Elovitch, Temkin et diffusion intra-particulaire sont présentés dans les figure III.33, III.34 , III.35 III.36 et III.37 respectivement :

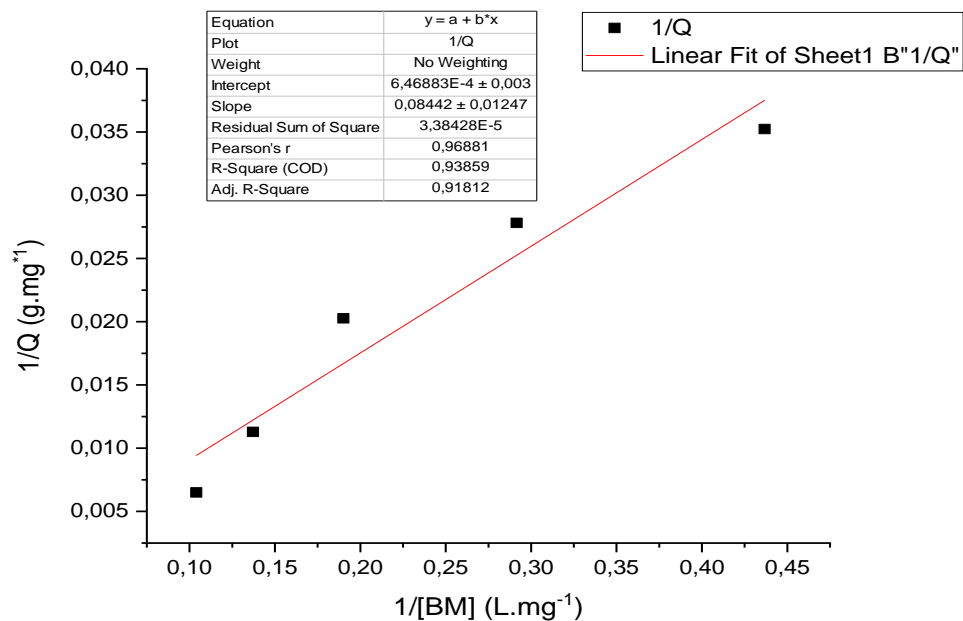


Figure III.33 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al selon Langmuir.

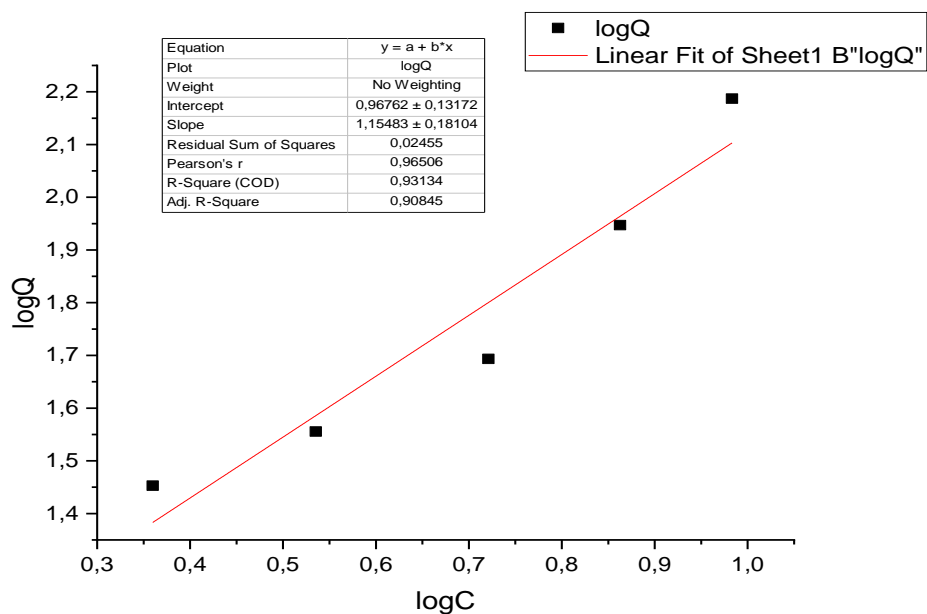


Figure III.34 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al selon Freundlich.

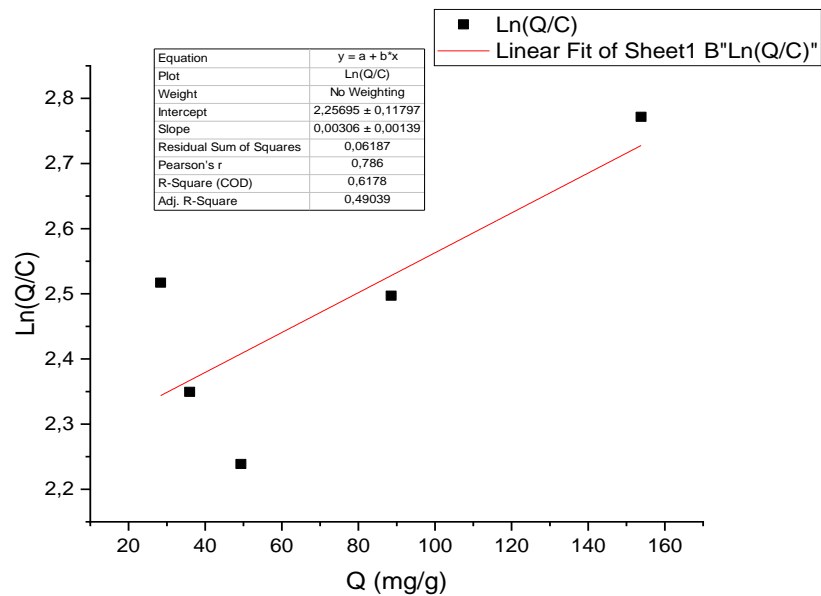


Figure III.35 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al selon Elovitch.

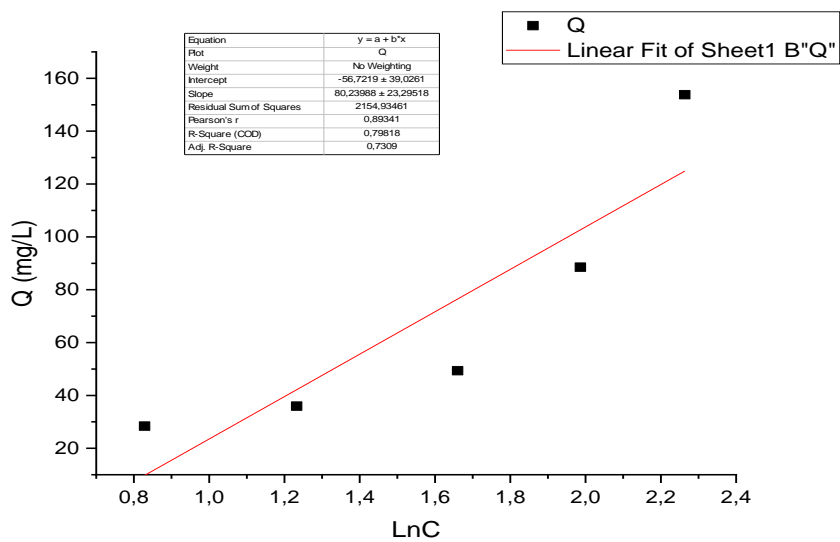


Figure III.36 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al selon Temkin.

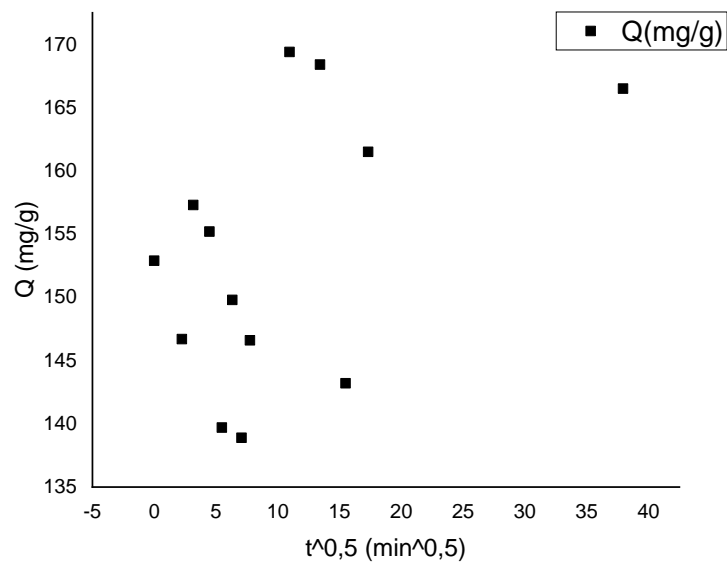


Figure III.37 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur Mt-Al selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les résultats expérimentaux obtenus dans les figures ci-dessus montrent que le coefficient de corrélation R^2 du modèle de Langmuir est supérieur à celle de Freundlich, Elovitch, Temkin et diffusion intra-particulaire donc nous constatons que l'adsorption du bleu de méthylène par Mt-Al suit le modèle de Langmuir.

➤ **Fuchsine acide :**

Les résultats de la modélisation des l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide selon Langmuir, Freundlich, Elovitch, Temkin et diffusion intra-particulaire sont présentés dans les figures III.38, III.39, III.40, III.41 et III.42 respectivement :

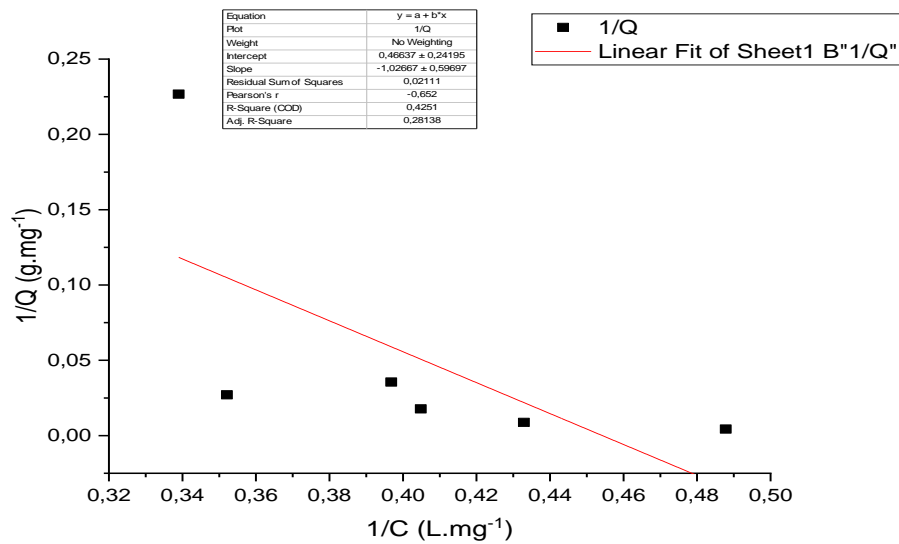


Figure III.38 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al selon Langmuir.

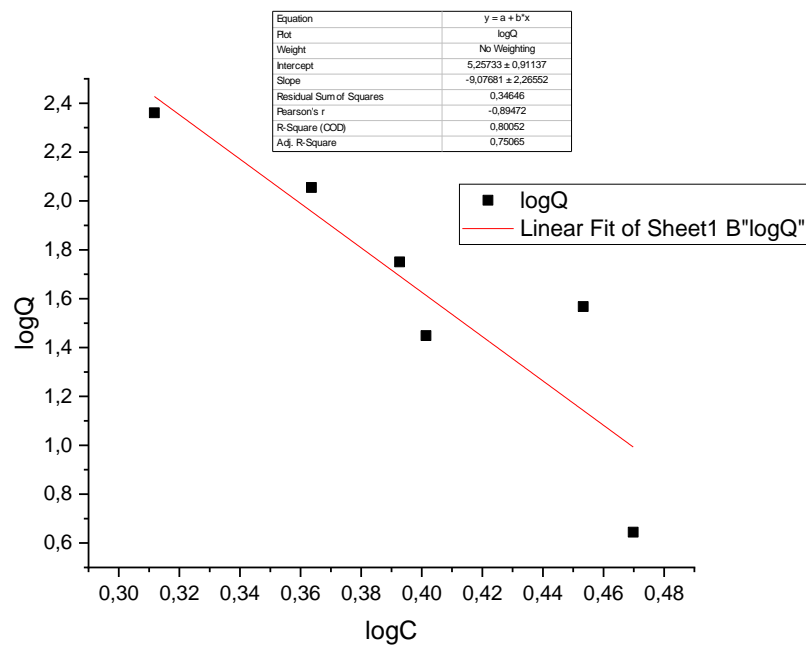


Figure III.39 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al selon Freundlich.

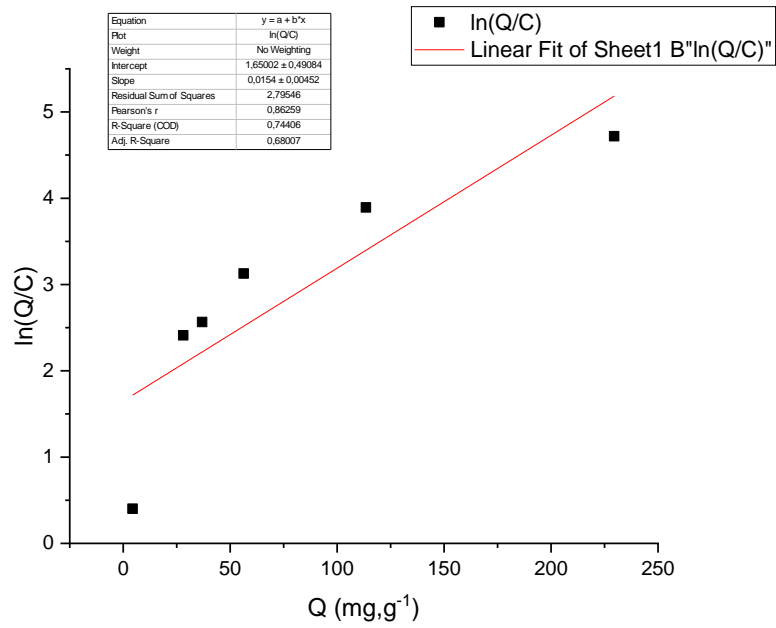


Figure III.40 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al selon Elovitch.

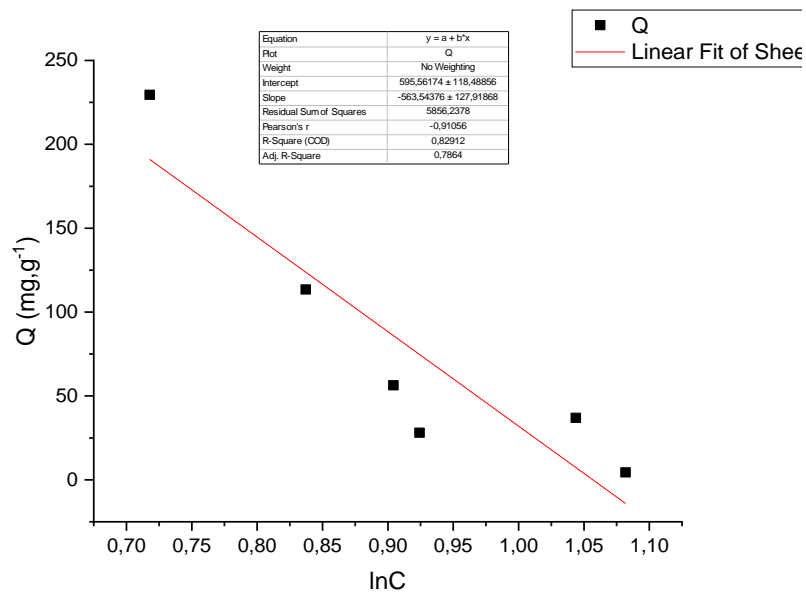


Figure III.41 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al selon Temkin.

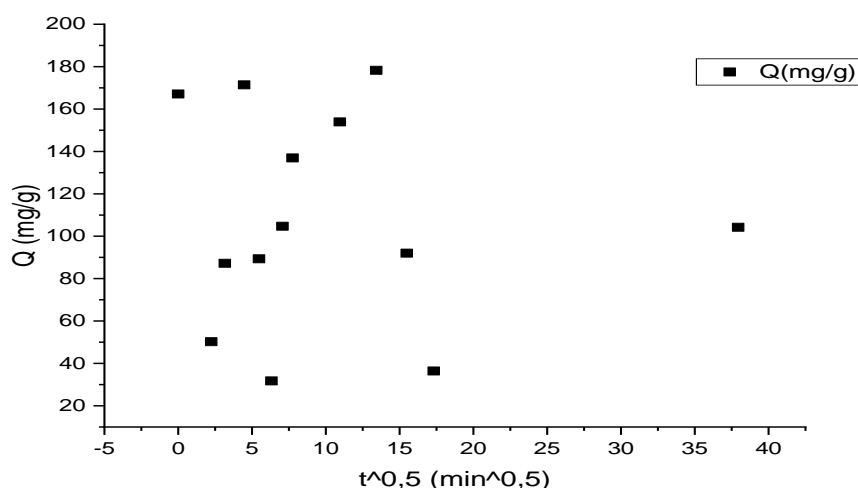


Figure III.42 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de la fuchsine acide sur Mt-Al selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les résultats expérimentaux obtenus dans les figures ci-dessus montrent que le coefficient de corrélation R^2 du modèle de Temkin est supérieur à celle de Langmuir, Elovitch, Freundlich et diffusion intra-particulaire donc nous constatons que l'adsorption de la Fuchsine acide par Mt-Al suit le modèle de Temkin.

Le tableau III.5 récapitule les paramètres des cinq modèles étudiés pour les deux colorants dans le cas de Mt-Al.

Tableau III.5 : Les paramètres des modèles d'isothermes pour bleu de méthylène et fuchsine acide.

| | Langmuir | | | Freundlich | | | Elovitch | | |
|----|--------------------|----------------------|-------|--------------------|---------------|-------|----------|-------|-------|
| | $Q_m(\text{mg/g})$ | $K_L(\text{l/g})$ | R^2 | $K_F(\text{l/mg})$ | $\frac{1}{n}$ | R^2 | Q_m | K | R^2 |
| BM | 1545,6 | $8,08 \cdot 10^{-3}$ | 0,94 | 9,33 | 1,15 | 0,93 | -333,3 | -0,03 | 0,62 |
| FA | 2,13 | -0,45 | 0,42 | $1,82 \cdot 10^5$ | -9,1 | 0,80 | -50 | -0,1 | 0,74 |

| Temkin | | | Modèle de diffusion intra-particulaire | |
|----------|---------|----------------|---|----------------|
| A(l/min) | B(l/g) | R ² | K _d (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5}) | R ² |
| 0,493 | 80,24 | 0,80 | 0,506 | 0,222 |
| 0,347 | -563,54 | 0,83 | -0,408 | 0,006 |

CONCLUSION

L'objectif principal de ce mémoire est la synthèse de Mg-Al-HDL et Mt-Al qui sont des matériaux adsorbants utilisés pour l'élimination de bleu de méthylène et de fuchsine acide.

Les HDLs ont été préparés par la méthode de Co-précipitation directe des sels métalliques divalents et trivalents à pH 10, avec un rapport molaire de 2.

Les Mt-Al sont préparés par pontage de la bentonite par des polycations d'aluminium contenant dans la solution pontante PCBA.

Les matériaux obtenus sont caractérisés par spectroscopie infrarouge FTIR, les résultats obtenus permettent de mettre en évidence les bandes caractéristiques de Mg-Al-HDL et Mt-Al.

Les résultats expérimentaux ont montré que :

➤ Dans le cas de HDL :

Les rendements d'élimination du bleu de méthylène et de la fuchsine acide augmente avec l'augmentation de la masse introduite et les rendements maximaux sont obtenus lorsque $m=0,02\text{g}$ (74,6%) pour le bleu de méthylène et $m=0,1\text{g}$ (92,88%) pour la fuchsine acide.

➤ Dans le cas de Mt-Al :

Les rendements d'élimination augmentent dans le cas du bleu de méthylène et diminuent dans le cas de la fuchsine acide avec l'augmentation de la masse, les rendements maximaux sont obtenus lorsque $m=0,08\text{g}$ et (90,84%) pour bleu de méthylène et $m=0,01\text{g}$ et (91,8%) pour fuchsine acide.

➤ Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL et Mt-Al révèlent des temps d'équilibres courts de 5min pour le bleu de méthylène et 10min pour la fuchsine acide dans le cas de HDL, et 10min pour bleu de méthylène et 20min pour la fuchsine acide dans le cas de Mt-Al. Avec des rendements d'élimination : 68,12% et 83,56% pour le bleu de méthylène et la fuchsine acide respectivement dans le cas du HDL et 62,92% et 68,56% pour le bleu de méthylène et fuchsine acide respectivement dans le cas de Mt-Al.

- La quantité adsorbée du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation du pH pour qu'elle devienne optimale à un pH égal à 7 puis diminue et la quantité adsorbée optimal est 101,6mg/g.
- Dans le cas de Mt-Al la quantité adsorbée du bleu de méthylène reste constante avec l'augmentation du pH et la quantité adsorbée est 15,96mg/g.
- L'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide par HDL est décrite par le modèle de Freundlich, la valeur de $(1/n)$ est supérieure à 1.
- L'adsorption du bleu de méthylène par Mt-Al est décrite par le modèle de Langmuir avec $Q_m = 1545,6\text{mg/g}$ et l'adsorption de la fuchsine acide par Mt-Al est décrite par le modèle de Temkin avec $A = 0,347\text{ l/min}$ et $B = -563,54\text{ l/g}$.
- Les données des cinétiques expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur Mg-Al-HDL et Mt-Al sont décrites par le modèle de pseudo-deuxième ordre. le coefficient de corrélation est jugé satisfaisant.

- Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène et de la fuchsine acide sur le mélange (HDL+Mt) révèlent des temps d'équilibre court de 10min pour les deux colorants avec des rendements de 99% pour bleu de méthylène et fuchsine acide .

En perspective, nous proposons de poursuivre l'étude sur le mélange (HDL+Mt) qui a donné des résultats très intéressants.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Med amine, « Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) » mémoire de Master , université de Biskra , 2014
- [2] ABD HAFIZ ABD MALEK and YAMIN YASIN. Use of Layered Double Hydroxides to Remove Sunset Yellow FCF Dye from Aqueous Solution. Chem Sci Trans., 2012, 1(1), 194-200
- [3] Yasin, Yamin. Synthesis of Hydrotalcite-Like Material and its Complexes with Activated Carbon for Colour Removal. Masters thesis. 1999. Universiti Putra Malaysia
- [4] D. Villemin; B. Moreau; A. Elbilali ; M .A. Didi ; M' Kaid ; , Paul-Alain Jaffrès. Greensynthesis of poly (aminomethylene)phosphonic acids. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2010,185:8,2511-2519
- [5] J. B. Sirven: Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS); Bordeaux-France; 2006.
- [6] K. D. El-Djabin: Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et végétation naturelle soumise à une pollution atmosphérique (El-Hadjar – Annaba – Algérie), Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux. Constantine ;06/Nat/2005.
- [7] P. Andujar, L. Bensefa-Colas, A. Descatha: Acute and chronic cadmium poisoning; Rev Med Interne. 2009.02.029.
- [8] N. drici « Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés » thèse de doctorat, université mohammedboudiaf Oran (2014).
- [9] Montgomery. Y. J. M, Consulting engineers, INS: Water treatment principals and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [10] KEBBAL & YAICI “Adsorption du vert de méthyl par une nouvelle génération de billes magnétiques ”, mémoire de Master 2019, université saaddahleb blida 1 .
- [11] Leonard L (1980) <Caricnogenicity and mutagenicity of chromium. Mutation Research, 76,227-239

- [12] Mancuso T.F. (1991) – Consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int., Conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27-31, 343-356.
- [13] Adamson I.Y.R., Bowden D.H., (1978) – The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest* 30, 35-42.
- [14] N.abidi « Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants », thèse de doctorat , université de strasbourg, France , 2015
- [15] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1.
- [16] B.Medsami & B. Abdesselam, «Dépollution, par le biais de la biomasse, d'une eau contaminée par un effluent contenant du benzène » , mémoire de Master , université LARBI BENMHIDI Oum el bouaghi (2014) .
- [17] N.BARKA, L'élimination des Colorants de Synthèse Par Adsorption sur un Phosphate Naturel et par Dégradation Photo catalytique sur Tio₂ Supporté, Thèse de Doctorat, Université IBN ZOHR-AGADIR, 2008.
- [18] M. Mahassene & M. Khadidja , « Préparation des HDLs, greffage. Application à l'extraction liquide solide du Cd(II) et de la fuchsine basique suivie par spectroscopie UV/ V » université de Saida (2013)
- [19] A.KHARFALLAH, Les Caractéristiques Cinétiques, Thermodynamique et D'équilibre de L'adsorption du Bleu de Méthylène sur Le Sable de Mer , Mémoire de Master, Université LARBI BEN M'HIDI- OUM EL BOUAGHI, 2013.
- [20] Giles. C. H, Macewan. T. H, Smith. D, *Journal of Chemical Society, Part XI*, (1960) 3973-3993. edgalilee
- [21] N.Djahfa et S.Zeribi, Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif, mémoire d'ingénieur d'état, Université de Larbi benmhidi-Oum bouaghi, 2010.

- [22] S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, *J. Mater. Chem.*, 8 (6) (1998)1329-1331
- [23] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 1007-1011.
- [24] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, *Clays and Clay miner*, Vol 45 N° 1 (1997) 92-98.
- [25]. H. Loumi, mémoire d'oxydation catalytique du limonène
- [26] J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, Ed. Flammarion Sciences, Paris 6e, 1974, 232-235.
- [27]. FEITKNECHT, W., *Z. Angew. Chem.*, 49, 24 (1936).
- [28]. FEITKNECHT, W., *Helv. Chim. Acta*, 25, 555 (1942).
- [29] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, editor, *Layered Double Hydroxydes : present and Future*, Nova Science Publishers, New York, (2001).
- [30] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci*, 14 (1999)161–198.
- [31] V. Fernon, Thèse de l'Université d'Orléans, 1994.
- [32] B. Hourri, A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano and J.P. Besse. *J. Chim. phys.* 96 (1999)455 – 463.
- [33] G.W. Brundley and S. Kikkawa. *Clays and Miner* 28 n°2 (1980) 87 – 91
- [34] F. Millange, et al, *Chem. Mater*, 2000. 12(7) 1990-1994.
- [35] L. Perrin, J. Bourgois et V. Laforest, Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, 28 – 31 mars 2010, Alexandrie, Egypte]
- [36] M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly, *Inorg. Chem*, 29 (26) (1990) 5201-5207.
- [37] S. Vial, Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2005
- [38] U. Castantino, V. Ambrogi, M. Nocchetti and L. Perioli, *Microp. Mesop. Mater.* 107 (2008) 149.
- [39] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, *Appl Clay Sci*, 36 (2007) 122–132
- [40] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chanvière, C. Forano and J.P. Besse, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 105
- [41] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. I. Kadokawa and K. Chiba, *J. Mater. Res.* 13(4) (1998) 848.

- [42] N. Iyi, K. Kurashima and T. Fujita, *Chem. Mater.*, 14(2002) 583.
- [43] M. Taibi, Thèse de l'Université Paris 7, 2003, Paris.
- [44] A. Sousou. these : etude des propriétés structurales, morphologiques et electrochimiques de couche minces de nanocomposites hybrides HDL
- [45] Vaysse C., Thèse de doctorat, « Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés », Université Bordeaux I, (2001).
- [46] Géraud E., Thèse de doctorat, Université de Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. <tel-00716798>
- [47] Charradi K., thèse de doctorat en cotutelle, Université 7 Novembre de Carthage et Université de Grenoble, Université de Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010.
- [48] Zhang J., Zhan F., Ren L., Evnas D., Duan X., *Materials Chemistry and Physics*, 85 (2004) 207-214.
- [49] Williams G. R., & O'Hare D, *Solid State Sciences*, 8 (2006) 971-980.
- [50] Choy J. H., Jung E.Y., Son Y.H., Park M., *J. of Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2004) 509-512.]
- [51] Feng Y., Wang D. Li, Y., D. G. Evans, & Duan X., *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 789-794.
- [52] Badreddine M., Legrouri A., Barroug A., de Roy A., & Besse JP., *Materials Letters*, 38 (1999) 391-395.
- [53] Rojas R., Perez M.R., Erro E.M., Ortiz P.I., Ulibarri M.A., & Giacomelli C.E., *J. of Colloid and Interface Science*, 331 (2009) 425-1485.
- [54] Zhouri E., & El Hajbi A., *Ann. Chim. Sci. Mat*, 24 (1999) 57-62.
- [55] Stanimirova T., & Kirov G., *Applied Clay science*, 22(2003)295-301
- [56] Nakayama H., Wada N., & Tshako M., *International journal of pharmaceutics*, 269(2004) 469-478

- [57]Zhao Y., Guang Li J., Fang F., Chu N., Ma H., & Yang X., Dalton Transactions, 41(2012) 12175-12184.
- [58]Prince J., Tzompantzi F., Mendoza-Damián G., Hernández-Beltrán F., Valente J. S., App. Cat. B:Environmental, 163 (2015) 352-360.
- [59]Kowalik P., Konkol M., Kondracka M., Pr_ochniak W., Bicki R. &Wiercioch P., Appl. Catal. A General, 464 (2013) 339-347.
- [60]Renaudin G., Rapin J.-P., Elkaim E., & François M., Cement and ConcreteResearch, 34 (2004) 1845–1852.
- [61]Renaudin G., Rapin J.-P., Humbert B., & François M., Cement and ConcreteResearch, 30 (2000) 307–314.
- [62]Sun Y., Zhou J., Cheng Y., Yu J., &Cai W., Adsorption Science &Technology, 32 (2014) 351-364.
- [63]Demourgues-Guerlou L., Braconnier J.J., &Delmas C., J. of Solid State Chemistry, 104 (1993) 359-367.
- [64] Han K.S., Guerlou-Demourgues L., &Delmas C., Solid State Ionics, 84 (1996) 227-238.
- [65]Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoye C., & Nicole L., Comptes Rendus Chimie, 13 (2010) 3-39.
- [66]Assaker I. B., Thèse de doctorat, Evry-Val d'Essonne, 2009.
- [67]Paulhiac J. L., & Clause O., J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 11602-11603.
- [68]Mascolo G., &Mascolo M. C., Microporous and MesoporousMaterials, 214 (2015) 246-248.
- [69] I.BelaidetS.Fouhma,Synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaires trimétallique : Etude de l'intercalation des colorants. master,UniversitéEchahidHamma Lakhdar.El-oued-2015
- [70] C .TIAR , Etude de l'élimination du 2, 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellairesorganophiles , Magister , Universiteferhatabbas- Sétif (2010).

- [71] A. Faour. relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'HDL, thèse, université Blaise Pascal 2012
- [72] K. Bellabas et H. Moussaoui, Formulation d'une suspension buvable à base d'HDL, master, UNIVERSITÉ de BLIDA 1, 2018
- [73] Gregoire, B. (2012). Relation composition-Structure des Hydroxydes Double Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire Thèse de doctorat. Université de Lorraine, France.
- [74] Lakraimi M., Legrouri A., Barroug A., DeRoy A. and J. P. Besse. J. Mater. (2000) Chem, 10.1007-1011.
- [75] Adachi-Pagano M., Forano C., Besse J.P. (2000). Chemical Communications, 191-92.
- [76] Toraiishi T., Nagasaki S., Tanaka S. (2002). Clay Sci. 2217-23.
- [77] Stass, H. (1996). German, Patent, Synthèse, caractérisation et étude d'activité antiacide et de pouvoir adsorbant des argiles anioniques de type hydroxydes doubles lamellaires DE 4, 424, 676.
- [78] Playle A.C., Gunning S.R. and Liewellyn A.F. (1974). Pharma. Acta. Helv. 49298
- [79] Tamura H., J. c. (2006). J of coll and inter. Sci. Synthèse, caractérisation et étude d'activité antiacide et de pouvoir adsorbant des argiles anioniques de type hydroxydes doubles lamellaires ; 300 648-654.
- [80] S. Vial, V. P. (2008). Micro and mesomater 107 190-201.
- [81] Anabuki H., (1982). S. M. (2017), Synthèse, caractérisation et étude d'activité antiacide et de pouvoir adsorbant des argiles anioniques de type hydroxydes doubles lamellaires.
- [82] Samra A. (2009). Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules ; Mémoire de magister.
- [83] Messad. R., Nemdil. I., oxydation catalytique du limonène par des catalyseurs à base des hydroxydes double lamellaires Mg-Fe-HDL et Mg-AL-HDL, mémoire de master 2017.
- [84] B Nabile., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, (2007).
- [85] O. Bouras « PROPRIÉTÉS ADSORBANTES D'ARGILES PONTEES ORGANOPHILES : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION » thèse de doctorat, université de Limoges, 2003.

- [86] ABDELOUAHAB C., AIT AMAR H., OBRETENOV T. Z. & GAID A. (1988), Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western algeria, *analisis*, 16, 292-299.
- [87] BOUTARFA Mustapha « Caractérisation physique et rhéologique de la bentonite de Maghnia », thèse de doctorat , université Mohamed boudiaf Oran , 2012.
- [88] Adel BENCHABANE, Etude du comportement rhéologique de mélanges argile-polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de Doctorat.
- [89] Yassine BENTAHAR, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse » thèse de doctorat , 2016
- [90] Le Pluart, L., "Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [91] Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, (1982) 184 et 189.
- [92] Eslinger E., Peaver D., Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [93] Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).
- [94] Deng, Y. White, G.N. Dixon, J.B. "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite". *Journal of Colloid and Interface Science*. 250 (2002) 379-393.
- [95] Chih-Wei Chiu, Jiang-Jen Lin. Self-assembly behavior of polymer-assisted clays. *Progress in Polymer Science*. 37 (2012) 406– 444 .
- [96] M.lazhari « PREPARATION ET CARACTERISATION DE SUPPORTS ADSORBANTS A BAS D'ARGILES PONTEES ET D'ALGINATES : APPLICATION A L'ADSORPTION DE COMPOSES ORGANIQUES ET METAUX LOURDS » thèse de doctorat , université saaddahleb , 2011.

- [97] A.BENDJAMA « étude de la bentonite algérienne, application a la décoloration des huiles » thèse de magister ENP ALGER 1981.
- [98] KOULOUGHLI SALIM « ETUDE EXPERIMENTALE DES MELANGES SABLE BENTONITE » , thèse de doctorat , université MENTOURI, constantine , 2007
- [99]Viallis-Terrisse, H., "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.," Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne (2000).
- [100]Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92 (1999).
- [101]Ch.Meziti ,(regeneration et reutilisation d'un dechet provenant de la raffinerie d'huile), mémoire de magister,université de bejaia 2009
- [102] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL ET J. ROUQUEROL, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'Ingénieur P1050
- [103]VeldeB.,(1995)- Composition and mineralogy of clay minerals, in Velde, B., ed., Origin and mineralogy of clays: New York, Springer-Verlag, pp.8-42.
- [104]Eslinger E., VandPeaver D. R., (1988) - Clay minerals for petroleum geologists andengineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.
- [105] EI-Batouti, M., Sadek, O.M., Assaad, F.F. Colloid and Interface Science. 259 (2003) 223.
- [106] Ruellan, A., Deletang, J. Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstorm, Paris (1997).
- [107] Mering, J. gonflement, dispersion et hydratation des argiles, Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles. 14 (1978) 115.
- [108] Hand book of clay science. Édition EL SEVIER. 1 (2006).
- [109] Wypych, F. Gundappa Satyanarayana, K. Clay Surfaces Fundamentals and Applications. Édition ELSEVIER (2004).

- [110]BRINDLEY G. W. & RAY S. (1964), Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols, *Amer. Mineral.*, 49, 106-115.
- [111]BRINDLEY G. W. & SEMPLER R. E. (1977), Preparation and properties of some hydroxyaluminumbeidellite, *Clay. Miner.*, 12, 229-237.
- [112]BRINDLEY G. W. & YAMANAKA S. (1979), A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers, *Amer. Mineral.*, 64, 830-835.
- [113]LAHAV N., SHANI U. & SHABTAI J. (1978), Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, 26, 107-115.
- [114]VAUGHAN D. E. W., LUSSIER R. J. & MAGEE S. J. (1979), Pillared interlayered clay materials usefull as catalysts and sorbents, U.S.Patent, N°4, 176 090.
- [115]VAUGHAN D. E. W. & LUSSIER R. J. (1980), Preparation of molecular sieves based in pillared interlayered clays (PILC), *Proc. Intern. Conf. Zeolites 5th*, 94-101.
- [116]OCCELLI M. L. & TINDWA R. M. (1983), Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars, *Clays Clay Miner.*, 31, 22-28.
- [117]FRIPIAT J. J., SERVAIS A. & LEONARD A. (1962), Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, *Bull. Soc. Chim. France*, 617-644.
- [118]FRIPIAT J. J., CHAUSSION J. & JELLI A. (1971), *Chimie physique des phénomènes de surfaces. Application aux oxydes et aux silicates*, Ed Masson et Cie.
- [119]LAHODNY S., KHALAF H. (1994), Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays, *Appl. Clay Sci.*, 8, 405- 415.
- [120] Barrer R.M., MacLeod D.M. *Truns. Faraday Soc.* 51, (1955), 1290.
- [121] YamanakaS. and Hattori M. " Iron oxide pillared clay ". *Cataly. Today.* (2), (1988)

261 -268.

[122] Bouras Omar, Bollinger Jean-Claude, Baudu Michel and Khalaf. Hussein."Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant- modified pillared clays ". Appl .Clay Sci. V.37, Issue3-4, (2007), 240- 250.

[123] Bouberka, S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, Z. Derriche. " Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays ". J. Hazard. Mater. B119, (2005), 117 -124.

[124]. Plee D., Borg F., Gatineau L., Fripiat J. J. " High-resolution solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays ". J. Am. Chem. Soc. 107, (1985), 2362 -2369.

[125]. Khalaf H., Bouras O., Perrichon V. " Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite ". Microporous Mater. V. 8, (1997), 141 -150.

[126]. A. Gil, M. A. Vicente, L. M. Gandía." Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays ". Microp. Mesop. Mater. 34, (2000), 115 -125.

[127]. Balci S., Gokcay E. Mater. " Effects of drying methods and calcination temperatures on the physical properties of iron intercalated clays ". Chem. And Phys. 76, (2002), 46 -51.

[128]. Einaga. H." Hydrolysis of titanium (IV) in aqueous (Na, H) Cl solution ". J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1979), 1917 -1919.

[129]. Wolfe, T.W; Demirel, T; Baumann,E. R. " Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants ". Clays Clay Miner. V. 33, (1985), 301 -311.

[130] Murray, H.H. « Applied clay mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays», Chapter 6, Elsevier. Edition (2007).

[131] S.TERCHI, Adsorption Du Bore En Solution Aqueuse Essais De Dépollution, Mémoire de Magistère, Université MENTOURI – CONSTANTINE, 2009.

[132] O.CHABBOUT, Etude de L'adsorption D'un Amine sur Le Quartz, Mémoire de

Master, Université LARBI BEN M'HIDI-OU M EL BOUAGHI, 2013.

[133] A.sonia & A.tassadit " adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir ", mémoire de master , université de béjaïa , 2013

[134] Aarfan et al "Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium" université de Jdida (maroc), 2014

[135] asma et al "Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, université de Jdida (maroc), 2010

[136] A.soumia "adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux " mémoire de master, université de Oum el bouaghi , 2016

[137]A.Douara ,rétention des nitrates issus des bains photovoltaïques par adsorption sur des hydroxydes doubles lamellaires université de Blida1 2018

[138] BELAZIZIA Khawla " Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés, en milieu aqueux" , mémoire de master , université de Oum el bouaghi .2018

[139] Abdullah et al « Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules » , université de liban (lobnan) , 2016

[140]Monal dutta zt jayantha kumar basu " optimisation statistique pour l'adsorption de la fuchsine acide à la surface d'un granule composite d'alumine au carbone " (2012)

[141]Nada et al " statistical analysis of the removal of acide fuchsine dye using zeolite 5A

ANNEXES

Annexe

❖ Solution mère de Bleu de méthylène 25mg/L :

Dissoudre 25mg de la poudre de bleu de méthylène et compléter à 1000ml par l'eau distillée.

Solutions étalons :

Prendre successivement : 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20 ml de la solution mère de bleu de méthylène et compléter chaque prélèvement à 50ml par l'eau distillée. On obtient alors des solutions étalons contenant respectivement : 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 mg/L de bleu de méthylène.

On procède de la même manière avec Fuchsine acide 25mg/L.

❖ Dosage de Bleu de méthylène et Fuchsine acide :

Les solutions étalons des deux colorants sont dosées par spectroscopie UV-VISIBLE à des longueurs d'ondes de 623nm pour BM et 547nm pour FA

Les résultats du dosage de BM et FA sont résumés dans les tableaux 1 et 2 respectivement et les courbes d'étalonnage sont illustrées dans les figures 1 et 2 respectivement.

Tableau 1 : Résultats de solutions étalons de BM (25mg/L) dans $\lambda = 623\text{nm}$.

| [BM] mg/L | 0 | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |
|--------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbance | 0 | 0.043 | 0.069 | 0.233 | 0.468 | 0.732 | 0.955 |

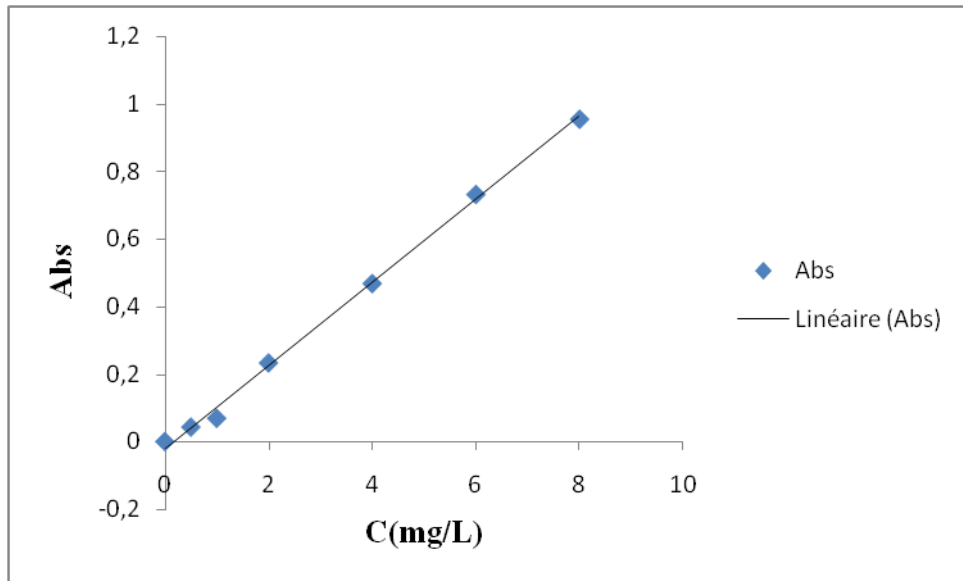


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à 623nm.

Tableau 2 : Résultats de solutions étalons de FA(25mg/L) dans $\lambda = 547\text{nm}$.

| | | | | | | | | |
|--------------|---|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [FA] mg/L | 0 | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Absorbance | 0 | 0.01 | 0.015 | 0.031 | 0.069 | 0.105 | 0.140 | 0.196 |

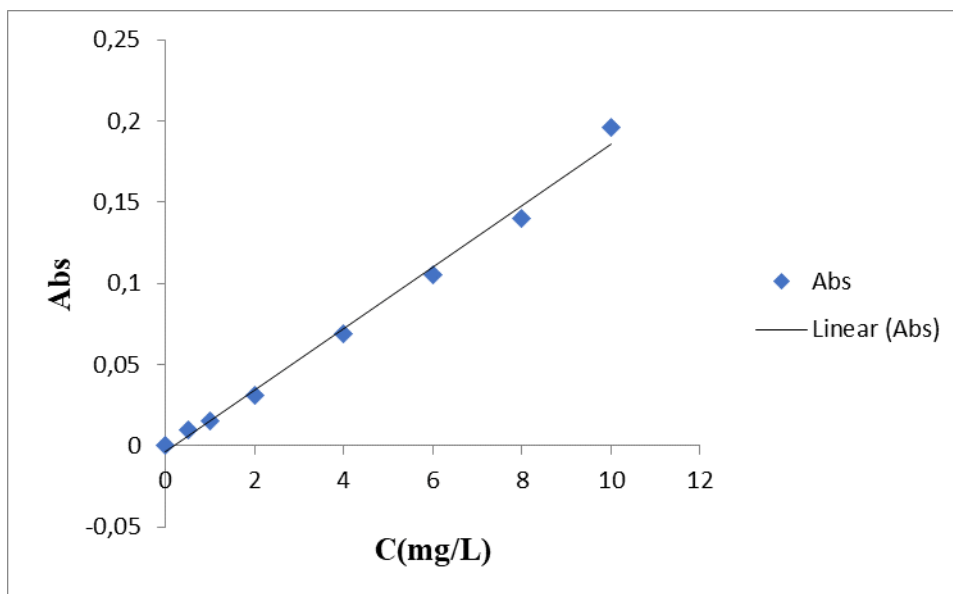


Figure 2 : Courbe d'étalonnage de Fuchsine acide à 547nm.

Tableau 3 : Les résultats de solutions étalons de bleu de méthylène pour PH= 2 à concentration de 35 mg/L.

| [BM] (mg.L ⁻¹) | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs | 0.032 | 0.064 | 0.145 | 0.290 | 0.424 | 0.520 | 0.684 |

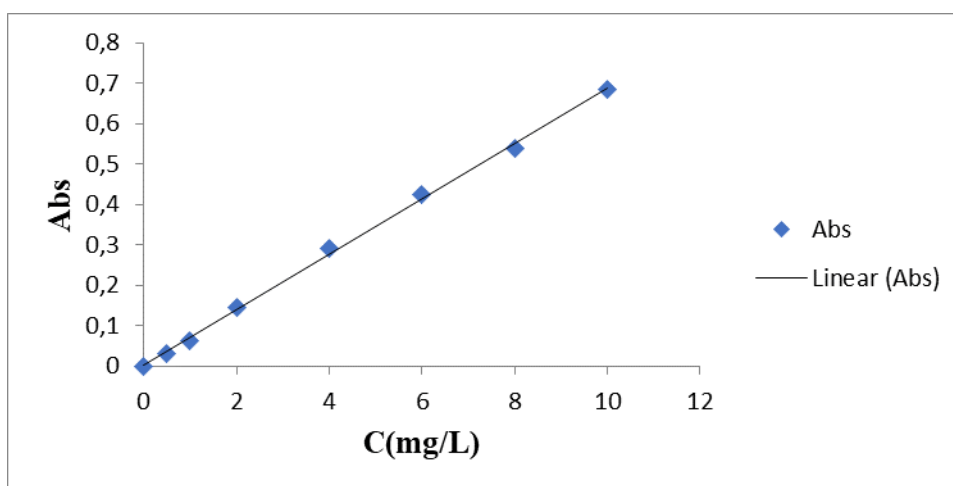


Figure 3 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène pour pH=2 à 623nm.

Tableau 4 : Les résultats de solutions étalons de bleu de méthylène pour PH= 7 à concentration de 35 mg/L.

| | | | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [BM] mg/L | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 |
| Abs | 0.056 | 0.075 | 0.197 | 0.473 | 0.692 | 0.975 |

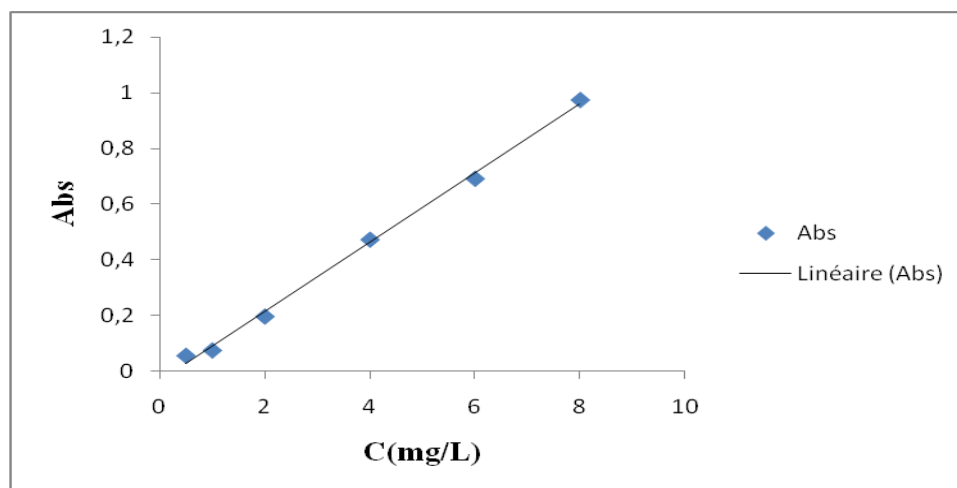


Figure 4 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène pour pH=7 à 623nm.

Tableau 5 : Les résultats de solutions étalons de bleu de méthylène (35mg/L) pour pH=10.

| | | | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [BM] (mg.L ⁻¹) | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Abs | 0.039 | 0.074 | 0.146 | 0.220 | 0.310 | 0.390 | 0.545 |

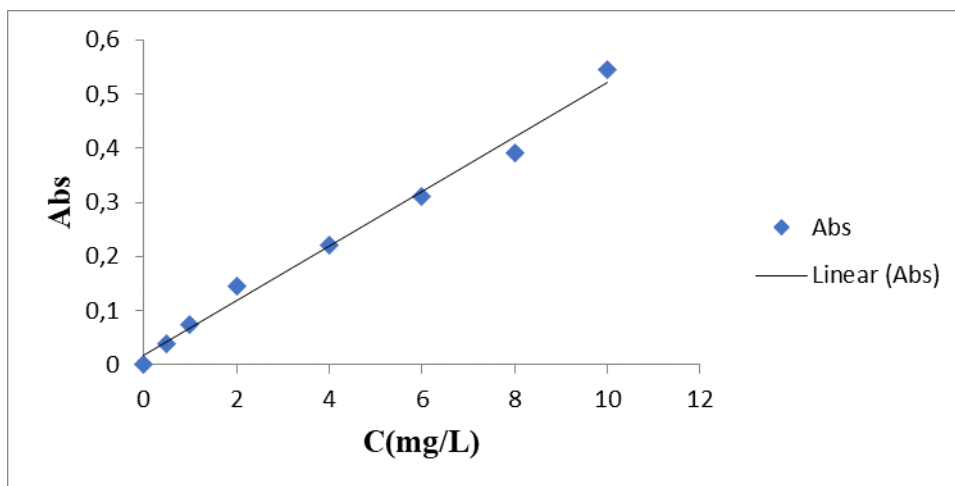


Figure 5 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène pour pH=10 à 623nm.

Tableau 6 : Les résultats de solutions étalons de fuchsine acide (25mg/L) pour pH=2.

| [FA] (mg/L) | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs | 0.035 | 0.063 | 0.094 | 0.236 | 0.268 | 0.380 | 0.443 |

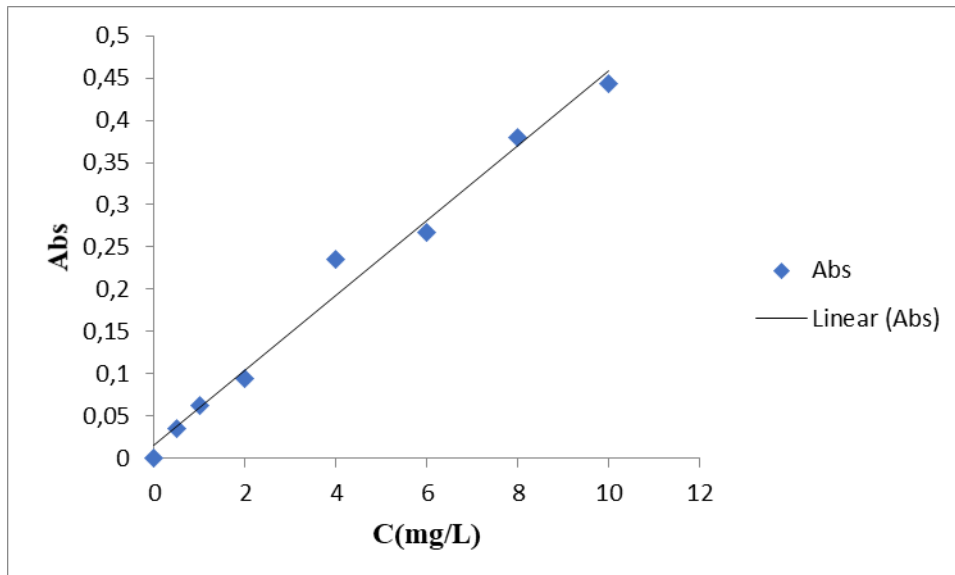


Figure 6 : Courbe d'étalonnage de fuchsine acide pour pH=2 à 547nm.

Tableau 7 : Les résultats de solutions étalons de fuchsine acide (25mg/L) pour pH=7.

| | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [FA] (mg/L) | 0.5 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Abs | 0.006 | 0.038 | 0.119 | 0.264 | 0.398 | 0.494 | 0.658 |

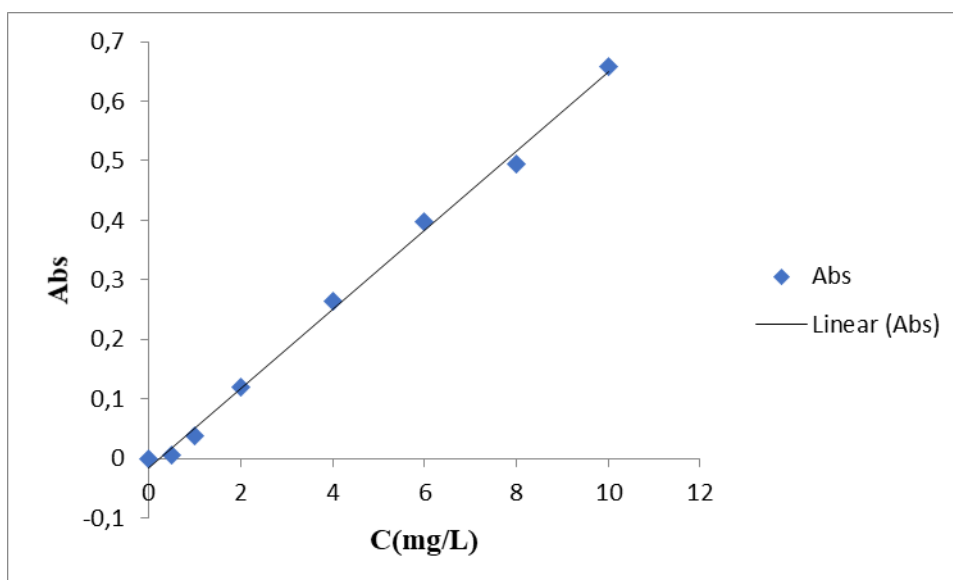


Figure 7 : Courbe d'étalonnage de fuchsine acide pour pH=7 à 547nm.

Tableau 8 : Effet de l'évolution du rendement d'élimination de BM par adsorption sur HDL en fonction de temps de contact.

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t(min) | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 | 60 | 120 | 180 | 300 | 360 |
| Abs | 0.957 | 1.060 | 1.095 | 0.988 | 0.936 | 1.08 | 1.369 | 1.209 | 1.16 | 1.046 |
| [BM] mg/L | 7.97 | 8.81 | 9.09 | 8.22 | 7.8 | 8.97 | 11.34 | 10.02 | 9.64 | 8.69 |
| R% | 68.12 | 64.76 | 63.64 | 67.12 | 68.8 | 64.12 | 54.65 | 59.92 | 61.44 | 65.24 |
| Q _t (mg/g) | 170.3 | 161.9 | 159.1 | 167.8 | 172 | 160.3 | 136.6 | 149.8 | 153.6 | 163.1 |

Tableau 9 : Effet de l'évolution du rendement d'élimination de FA par adsorption sur HDL en fonction de temps de contact.

| t(min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 120 | 360 | 1440 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs | 0.163 | 0.119 | 0.074 | 0.103 | 0.105 | 0.113 | 0.103 | 0.068 | 0.065 | 0.064 | 0.064 |
| [FA] mg/L | 8.82 | 6.49 | 4.11 | 5.64 | 5.75 | 6.17 | 5.64 | 3.79 | 3.63 | 3.58 | 3.58 |
| R% | 64.72 | 74.04 | 83.56 | 77.44 | 77 | 75.32 | 77.44 | 84.84 | 85.48 | 85.68 | 85.68 |
| Q _t (mg/g) | 161.8 | 185.1 | 208.9 | 193.6 | 192.5 | 188.3 | 193.6 | 212.1 | 213.7 | 214.2 | 214.2 |

Tableau 10 : Effet de l'évolution du rendement d'élimination de BM par adsorption sur Mt-Al en fonction de temps de contact.

| t(min) | 0 | 5 | 10 | 120 | 180 | 300 | 1440 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs BM | 1.171 | 1.246 | 1.117 | 0.969 | 0.981 | 1.065 | 1.004 |
| [BM] mg/L | 9.71 | 10.33 | 9.27 | 8.06 | 8.16 | 8.85 | 8.35 |
| R% BM | 61.16 | 58.68 | 62.92 | 67.76 | 67.36 | 64.6 | 66.6 |
| Q _t BM mg/g | 152.9 | 146.7 | 157.3 | 169.4 | 168.4 | 161.5 | 166.5 |

Tableau 11 : Effet de l'évolution du rendement d'élimination de FA par adsorption sur Mt-Al en fonction de temps de contact.

| t(min) | 0 | 20 | 180 | 240 | 300 | 1440 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs | 0.153 | 0.145 | 0.140 | 0.295 | 0.4 | 0.272 |
| [FA] mg/L | 8.29 | 7.86 | 7.58 | 15.8 | 21.36 | 14.58 |
| R% | 66.84 | 68.56 | 69.7 | 36.8 | 14.56 | 41.68 |
| Q _t FA mg/g | 167.1 | 171.4 | 174.2 | 92 | 36.4 | 104.2 |

Tableau 12 : Effets de l'évolution du rendement d'élimination de BM et FA par adsorption sur Mg-Al-HDL en fonction des masses des HDLs.

| m(g) | 0.01 | 0.02 | 0.06 | 0.1 | 0.5 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Abs BM | 1.049 | 0.783 | 0.777 | 0.737 | 0.702 |
| Abs FA | 0.133 | 0.087 | 0.051 | 0.030 | 0.042 |
| [BM] mg/L | 8.72 | 6.55 | 6.5 | 6.17 | 5.88 |
| [FA] mg/L | 7.23 | 4.80 | 2.89 | 1.78 | 2.41 |
| R% BM | 65.12 | 74.6 | 74 | 75.32 | 76.44 |
| R% FA | 71.08 | 80.8 | 88.44 | 92.88 | 90.36 |
| Q _t (BM) | 162.8 | 92.25 | 28.86 | 18.83 | 3.824 |

| | | | | | |
|---------------------|-------|-----|-------|-------|------|
| mg/g | | | | | |
| Q _t (FA) | 177.7 | 101 | 36.85 | 23.22 | 4.52 |
| mg/g | | | | | |

Tableau 13 : Effets de l'évolution du rendement d'élimination de BM et FA par adsorption sur Mt-Al en fonction des masses des Mt-Al.

| | | | | | | |
|-----------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| m(g) | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.08 | 0.1 |
| Abs BM | 1.900 | 0.874 | 0.625 | 0.401 | 0.262 | 0.302 |
| Abs FA | 0.035 | 0.040 | 0.043 | 0.050 | 0.044 | 0.045 |
| [BM] mg/L | 9.62 | 7.29 | 5.26 | 3.43 | 2.29 | 2.62 |
| [FA] mg/L | 2.05 | 2.31 | 2.47 | 2.84 | 2.52 | 2.58 |
| R% BM | 61.52 | 70.84 | 78.96 | 86.28 | 90.84 | 89.52 |
| R% FA | 91.8 | 90.76 | 90.12 | 88.64 | 89.92 | 89.68 |
| Q _t (BM) mg/g | 153.8 | 88.55 | 49.35 | 35.95 | 28.38 | 22.38 |
| Q _t (FA) mg/g | 229.5 | 113.45 | 56.32 | 36.93 | 28.1 | 22.42 |

Tableau 14 : Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination de BM et FA par adsorption sur Mg-Al-HDL.

| [C]initiale mg/L | 15 | 25 | 35 | 50 | 100 |
|---------------------|-------|--------|--------|--------|-------|
| Abs BM | 0.677 | 1.0218 | 0.898 | 2.7733 | 3.068 |
| Abs FA | 0.011 | 0.018 | 0.029 | 0.042 | 0.108 |
| [BM] mg/L | 5.69 | 8.5 | 7.49 | 22.8 | 25.2 |
| [FA] mg/L | 0.778 | 1.148 | 1.730 | 2.418 | 5.910 |
| R% BM | 62.04 | 66 | 78.6 | 54.4 | 74.8 |
| R% FA | 94 | 95.4 | 95.0 | 95.1 | 94.09 |
| Qt (BM) mg/g | 54.1 | 82.5 | 137.55 | 136 | 374 |
| Qt (FA) mg/g | 14.22 | 23.85 | 33.27 | 47.58 | 94.09 |

Tableau 15 : Effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination de BM et FA par adsorption sur Mt-Al.

| | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [C]initiale mg/L | 15 | 25 | 35 | 50 | 100 |
| Abs BM | 0.080 | 0.309 | 0.649 | 1.390 | 2.834 |
| Abs FA | 0.085 | 0.200 | 0.244 | 0.368 | 1.336 |
| [BM]mg/L mg/L | 0.81 | 2.68 | 5.45 | 11.51 | 23.29 |
| [FA] mg/L | 4.69 | 10.77 | 13.10 | 19.67 | 70.88 |
| R% BM | 94.60 | 89.28 | 84.4 | 76.98 | 76.71 |
| R% FA | 68.73 | 56.92 | 62.57 | 60.66 | 29.12 |
| Qt (BM) mg/g | 17.73 | 27.9 | 36.94 | 48.11 | 95.88 |
| Qt FA (mg/g) | 103.1 | 142.3 | 219 | 303.3 | 291.2 |

Tableau 16 : Effet du pH sur le rendement d'élimination de BM et FA par adsorption sur HDL.

| pH | 2 | 7 | 10 |
|-----------------|-------|-------|-------|
| Abs BM | 2.222 | 1.744 | 0.877 |
| [BM] mg/L | 32.64 | 14.68 | 17.22 |
| R% BM | 6.74 | 58.08 | 50.8 |
| Qt (BM) mg/g | 11.8 | 101.6 | 88.9 |
| Abs FA | 0.600 | 0.572 | / |
| [FA] mg/L | 13.29 | 8.87 | / |
| R% FA | 46.84 | 64.52 | / |
| Qt (FA) mg/g | 11.71 | 16.13 | / |

Tableau 17 : Effet du pH sur le rendement d'élimination de BM et FA par adsorption sur Mt-Al.

| | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|
| pH | 2 | 7 | 10 |
| Abs BM | 0.278 | 0.249 | 0.143 |
| [BM] mg/L | 4.05 | 2.225 | 2.54 |
| R% BM | 73 | 85.16 | 83.06 |
| Qt (BM) mg/g | 13.68 | 15.96 | 15.57 |
| Abs FA | 0.288 | 0.029 | / |
| [FA] mg/L | 6.2 | 0.65 | / |
| R% FA | 58.66 | 95.66 | / |
| Qt (FA) mg/g | 88 | 143.5 | / |

Tableau 18 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur HDL par le modèle 1^{er} ordre.

| | | | | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|
| t (min) | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 120 | 180 | 240 | 300 | 360 |
| Ln(Qe-Qt) | 2.13 | 2.42 | 0.91 | 3.79 | 2.30 | 3.51 | 3.020 | 3.73 | 2.81 | 1.97 |

Tableau 19 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur HDL par le modèle 2^{ème} ordre.

| | | | | | | | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(min) | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 120 | 180 | 240 | 300 | 360 |
| t/Qt | 0.03 | 0.06 | 0.13 | 0.18 | 0.32 | 0.29 | 0.37 | 0.88 | 1.21 | 1.87 | 1.95 | 2.21 |

Tableau 20 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de FA sur HDL par le modèle 1^{er} ordre.

| | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 5 | 20 | 30 | 40 | 50 | 180 |
| Ln(Qe-Qt) | 3.85 | 3.17 | 2.73 | 2.80 | 3.03 | 2.73 | 3.15 |

Tableau 21 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de FA sur HDL par le modèle 2^{ème} ordre.

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 120 | 180 | 300 | 360 | 1440 |
| t/Qt | 0 | 0.03 | 0.05 | 0.10 | 0.16 | 0.21 | 0.26 | 0.28 | 0.56 | 0.97 | 1.38 | 1.68 | 6.72 |

Tableau 22 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur Mt-Al par le modèle 1^{er} ordre.

| | | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 5 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 240 |
| Ln(Qe-Qt) | 1.48 | 2.36 | 0.74 | 2.87 | 2.01 | 2.91 | 2.37 | 2.65 |

Tableau 23 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur Mt-Al par le modèle 2^{ème} ordre.

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 120 | 180 | 240 | 300 | 1440 |
| t/Qt | 0 | 0.03 | 0.06 | 0.13 | 0.21 | 0.27 | 0.36 | 0.41 | 0.71 | 1.07 | 1.67 | 1.86 | 8.65 |

Tableau 24 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de FA sur Mt-Al par le modèle 1^{er} ordre.

| | | | | | | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t(min) | 0 | 5 | 10 | 30 | 40 | 50 | 60 | 120 | 240 | 300 | 1440 |
| Ln (Qe-Qt) | 1.46 | 4.80 | 4.43 | 4.40 | 4.94 | 4.20 | 3.54 | 2.86 | 4.37 | 4.90 | 4.20 |

Tableau 25 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de FA sur Mt-Al par le modèle 2^{ème} ordre

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| t(min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 120 | 180 | 240 | 300 | 1440 |
| t/Qt | 0 | 0.10 | 0.11 | 0.12 | 0.34 | 1.26 | 0.48 | 0.44 | 0.78 | 1.01 | 2.61 | 8.24 | 13.82 |

Tableau 26 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de FA sur HDL par le modèle de diffusion intra-particulaire

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t^{0.5}$ (min ^{0.5}) | 0 | 2.24 | 3.16 | 4.47 | 5.48 | 6.32 | 7.07 | 7.75 | 10.95 | 13.42 | 17.32 | 18.97 | 37.95 |
| Q (mg/g) | 161.8 | 185.1 | 208.9 | 193.6 | 192.5 | 188.3 | 193.6 | 212.1 | 213.7 | 185.6 | 216.9 | 214.2 | 214.2 |

Tableau 27 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de BM sur HDL par le modèle de diffusion intra-particulaire

| | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t^{0.5}$ (min ^{0.5}) | 2.24 | 3.16 | 4.47 | 5.47 | 6.32 | 7.07 | 7.75 | 10.95 | 13.42 | 15.49 | 17.32 | 18.97 |
| Q (mg/g) | 170.3 | 161.9 | 159.1 | 167.8 | 125.9 | 172 | 160.3 | 136.7 | 149.8 | 128.5 | 153.6 | 163.1 |

Tableau 28 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de FA sur Mt-Al par le modèle de diffusion intra-particulaire

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t^{0.5}$ (min ^{0.5}) | 0 | 2.24 | 3.16 | 4.47 | 5.48 | 6.32 | 7.07 | 7.75 | 10.95 | 13.42 | 15.49 | 17.32 | 37.95 |
| Q (mg/g) | 167.1 | 50.2 | 87.2 | 171.4 | 89.3 | 31.7 | 104.7 | 136.9 | 153.9 | 178.3 | 92 | 36.4 | 104.2 |

Tableau 29 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de BM sur Mt-Al par le modèle de diffusion intra-particulaire

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t^{0.5}$ (min ^{0.5}) | 0 | 2.24 | 3.16 | 4.47 | 5.48 | 6.32 | 7.07 | 7.75 | 10.95 | 13.42 | 15.49 | 17.32 | 37.94 |
| Q (mg/g) | 152.9 | 146.7 | 157.3 | 155.2 | 139.7 | 149.8 | 138.9 | 146.6 | 169.4 | 168.4 | 143.2 | 161.5 | 166.5 |

Tableau 30 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM sur Mg-Al-HDL par les modèles de Langmuir, Freundlich, Elovitch et Temkin.

| Temkin | | Langmuir | | Freundlich | | Elovitch | |
|--------|---------|---------------|---------------|------------|-------|-------------|---------|
| LnC | Q(mg/g) | 1/C (L/mg) | 1/Q (g/mg) | Log C | Log Q | Q (mg/g) | Ln(Q/C) |
| 1.772 | 3.824 | 0.170 | 0.261 | 0.769 | 0.582 | 3.824 | -0.430 |
| 1.820 | 18.83 | 0.162 | 0.053 | 0.790 | 1.275 | 18.83 | 1.116 |
| 1.927 | 22.66 | 0.146 | 0.044 | 0.836 | 1.355 | 22.66 | 1.193 |
| 1.986 | 44.27 | 0.137 | 0.023 | 0.862 | 1.646 | 44.27 | 1.803 |
| 2.038 | 28.86 | 0.130 | 0.034 | 0.885 | 1.460 | 28.86 | 1.324 |
| 2.166 | 162.8 | 0.114 | 0.006 | 0.940 | 2.212 | 162.8 | 2.927 |

Tableau 31 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de FA sur Mg-Al-HDL par les modèles de Langmuir, Freundlich, Elovitch et Temkin.

| Temkin | | Langmuir | | Freundlich | | Elovitch | |
|--------|----------|---------------|---------------|------------|-------|-------------|---------|
| LnC | Q (mg/g) | 1/C (L/mg) | 1/Q (g/mg) | LogC | LogQ | Q (mg/g) | Ln(Q/C) |
| 0.5777 | 23.22 | 0.562 | 0.043 | 0.250 | 1.366 | 23.22 | 2.568 |
| 0.765 | 28.56 | 0.465 | 0.035 | 0.332 | 1.456 | 28.56 | 2.587 |
| 1.061 | 36.85 | 0.346 | 0.027 | 0.461 | 1.566 | 36.85 | 2.546 |
| 1.099 | 55 | 0.333 | 0.018 | 0.477 | 1.740 | 55 | 2.909 |
| 1.569 | 101 | 0.208 | 0.001 | 0.681 | 2.004 | 101 | 3.047 |
| 1.978 | 177.7 | 0.138 | 0.006 | 0.859 | 2.250 | 177.7 | 3.202 |

Tableau 32 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de BM sur Mt-Al par les modèles de Langmuir, Freundlich, Elovitch et Temkin.

| Temkin | | Langmuir | | Freundlich | | Elovitch | |
|--------|---------|---------------|---------------|------------|-------|-------------|---------|
| LnC | Q(mg/g) | 1/C (L/mg) | 1/Q (g/mg) | LogC | LogQ | Q (mg/g) | Ln(Q/C) |
| 0.829 | 28.38 | 0.437 | 0.035 | 0.360 | 1.453 | 28.38 | 2.517 |
| 1.233 | 35.95 | 0.292 | 0.028 | 0.535 | 1.556 | 35.95 | 2.350 |
| 1.660 | 49.35 | 0.190 | 0.020 | 0.721 | 1.693 | 49.35 | 2.239 |
| 1.987 | 88.55 | 0.137 | 0.011 | 0.863 | 1.947 | 88.55 | 2.497 |
| 2.264 | 153.8 | 0.104 | 0.007 | 0.983 | 2.187 | 153.8 | 2.772 |

Tableau 33 : Modélisation d'isotherme d'adsorption de FA sur Mt-Al par les modèles de Langmuir, Freundlich, Elovitch et Temkin.

| Temkin | | Langmuir | | Freundlich | | Elovitch | |
|--------|---------|---------------|---------------|------------|-------|-------------|---------|
| LnC | Q(mg/g) | 1/C (L/mg) | 1/Q (g/mg) | Log C | LogQ | Q (mg/g) | Ln(Q/C) |
| 0.718 | 229.5 | 0.488 | 0.004 | 0.312 | 2.361 | 229.5 | 4.718 |
| 0.837 | 113.45 | 0.433 | 0.009 | 0.364 | 2.055 | 113.45 | 3.894 |
| 0.904 | 56.32 | 0.405 | 0.018 | 0.393 | 1.751 | 56.32 | 3.127 |
| 0.924 | 28.1 | 0.397 | 0.036 | 0.401 | 1.449 | 28.1 | 2.412 |
| 1.043 | 36.93 | 0.352 | 0.027 | 0.453 | 1.567 | 36.93 | 2.565 |
| 1.082 | 4.41 | 0.339 | 0.227 | 0.470 | 0.644 | 4.41 | 0.402 |

Tableau 34 : Effet de l'évolution du rendement d'élimination de BM et FA par adsorption sur le mélange (HDL+Mt) en fonction de temps.

| t(min) | 5 | 10 | 20 | 30 | 60 |
|-----------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Abs BM | 0.015 | 0.011 | 0.006 | 0.007 | 0.019 |
| Abs FA | 0.002 | 0.001 | -0.001 | -0.004 | -0.002 |
| [BM] mg/L | 0.28 | 0.25 | 0.21 | 0.22 | 0.31 |
| [FA] mg/L | 0.3 | 0.25 | 0.14 | -0.02 | 0.09 |
| R% BM | 98.88 | 99 | 99.16 | 99.12 | 98.76 |
| R% FA | 98.8 | 99 | 99.44 | 100 | 99.64 |
| Q _t (BM) mg/g | 4.94 | 4.95 | 4.96 | 4.96 | 4.94 |
| Q _t (FA) mg/g | 4.94 | 4.95 | 4.97 | 5 | 4.98 |

Tableau 35 : Effet de l'évolution du rendement d'élimination de BM et FA par adsorption sur le mélange (Mg-Al-HDL+Mt-Al) en fonction de la fraction massique.

| Fraction massique (%) |]50%HDL+50%Mt-Al] |]75%HDL+25%Mt-Al] |]25%HDL+75%Mt-Al] |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Abs BM | 0.011 | 0.010 | 0.002 |
| Abs FA | 0.001 | -0.001 | 0.012 |
| [BM] mg/L | 0.25 | 0.24 | 0.175 |
| [FA] mg/L | 0.25 | 0.14 | 0.83 |
| R% BM | 99 | 99.04 | 99.32 |
| R% FA | 99 | 99.44 | 96.68 |
| Q _t (BM) mg/g | 4.95 | 4.95 | 4.96 |
| Q _t (FA) mg/g | 4.95 | 4.97 | 4.83 |

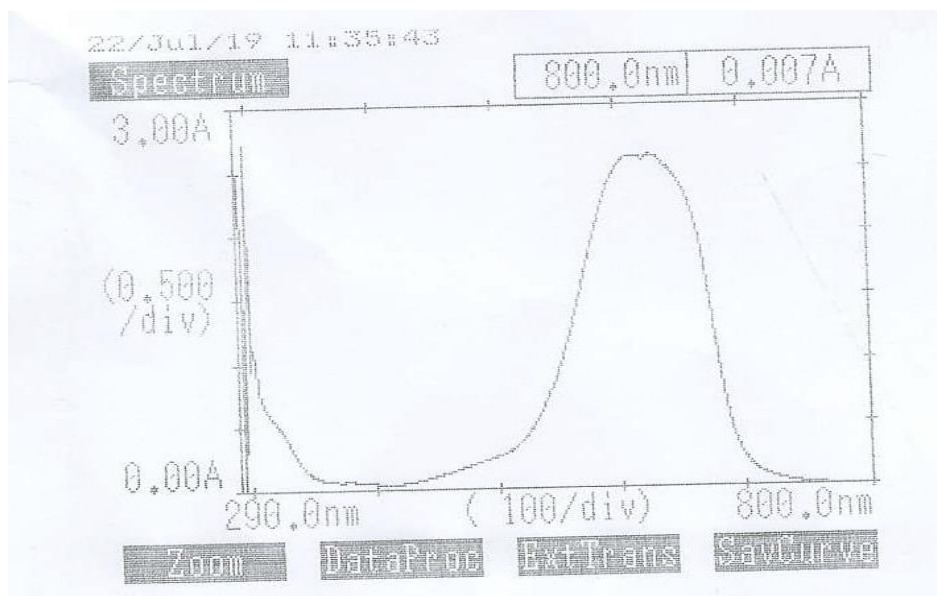


Figure 8 : Balayage de BM avant adsorption.

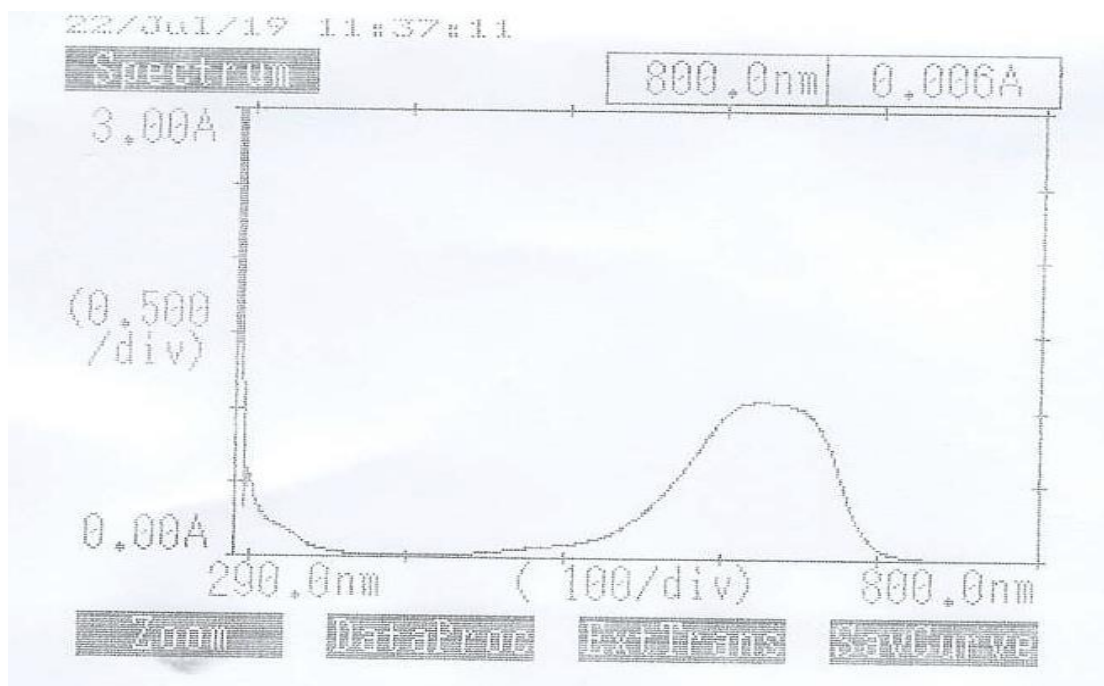


Figure 9 : Balayage de BM après adsorption avec HDL.



Figure 10 : Balayage de BM après adsorption avec Mt-Al.

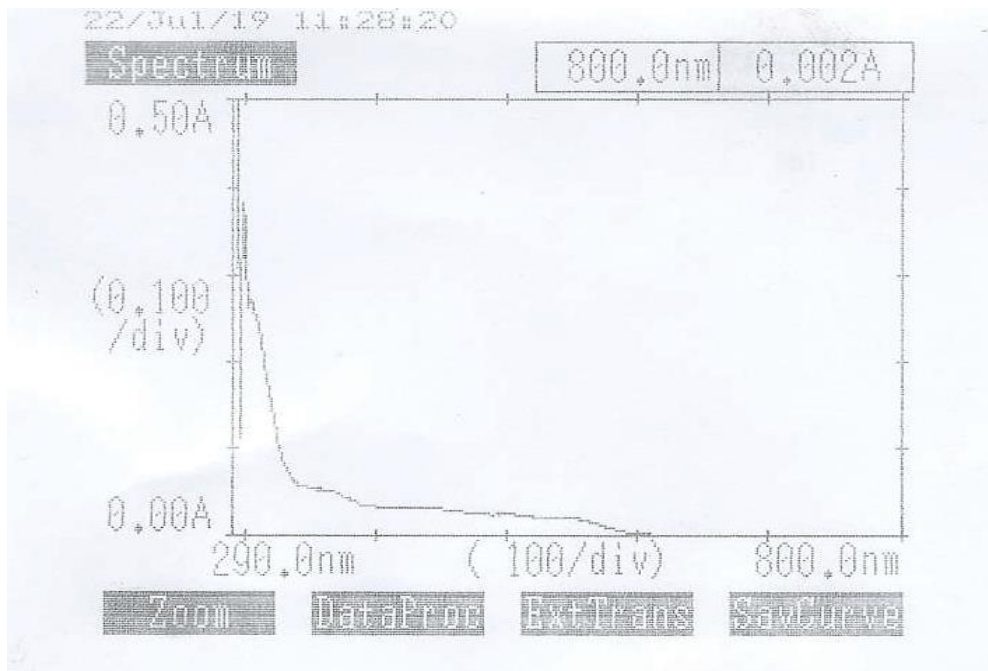


Figure 11 : Balayage de FA avant adsorption.

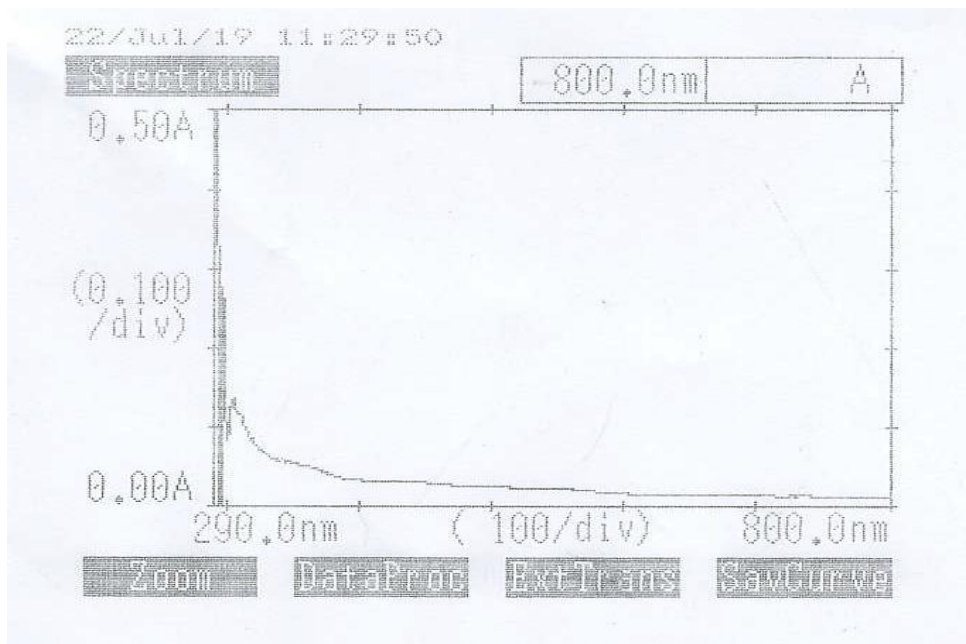


Figure 12 : Balayage de FA après adsorption avec HDL.

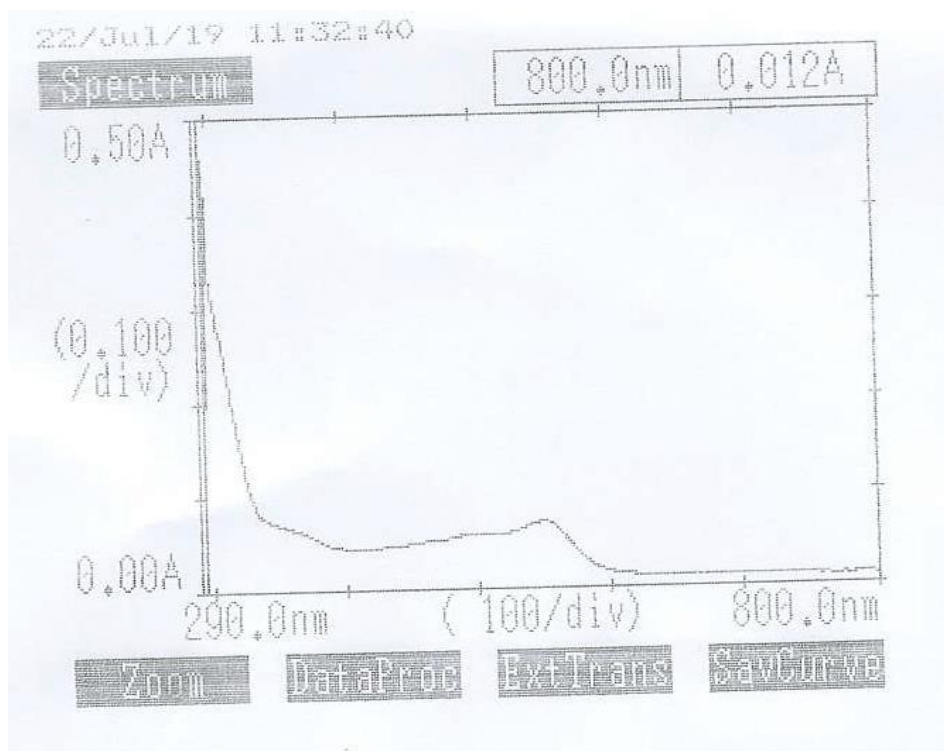


Figure 13 : Balayage de FA après adsorption avec Mt-Al.



Photo1 : Mélange des deux solutions.



Photo 2 : Le traitement thermique du gel résultant.



Photo 3 : Filtration et lavage de la solution obtenus.



Photo 4 : Le produit obtenu après séchage.



Photo 5 : Broyage du solide avec un mortier.



Photo 6 : Préparation de la solution pontante PCBA.



Photo 7 : La suspension argileuse pontée après décantation.



Photo 8 : La suspension argileuse pontée après l'enlèvement de l'eau surnageant.



Photo 9 : Filtration et lavage de la suspension argileuse pontée.



Photo 10 : Le produit obtenu après séchage.



Photo 11 : Broyage du solide avec un mortier.

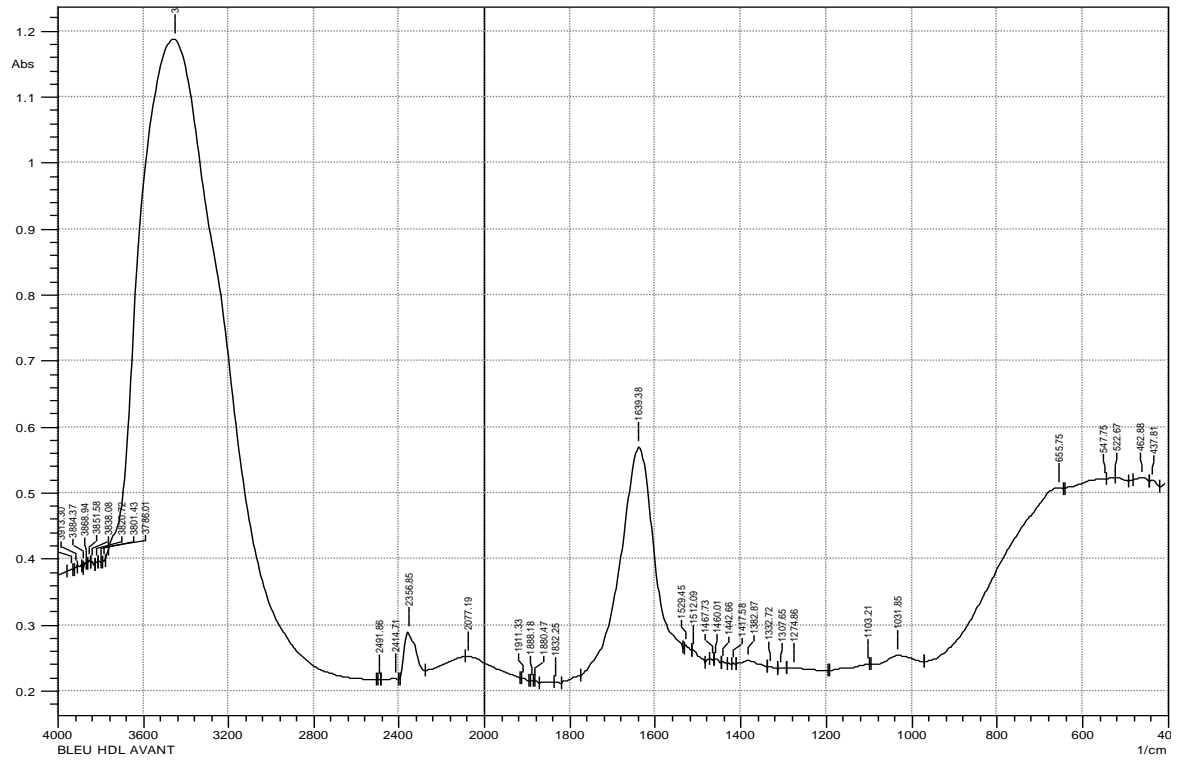


Figure 14 : Spectre IR du bleu de méthylène avant adsorption avec HDL

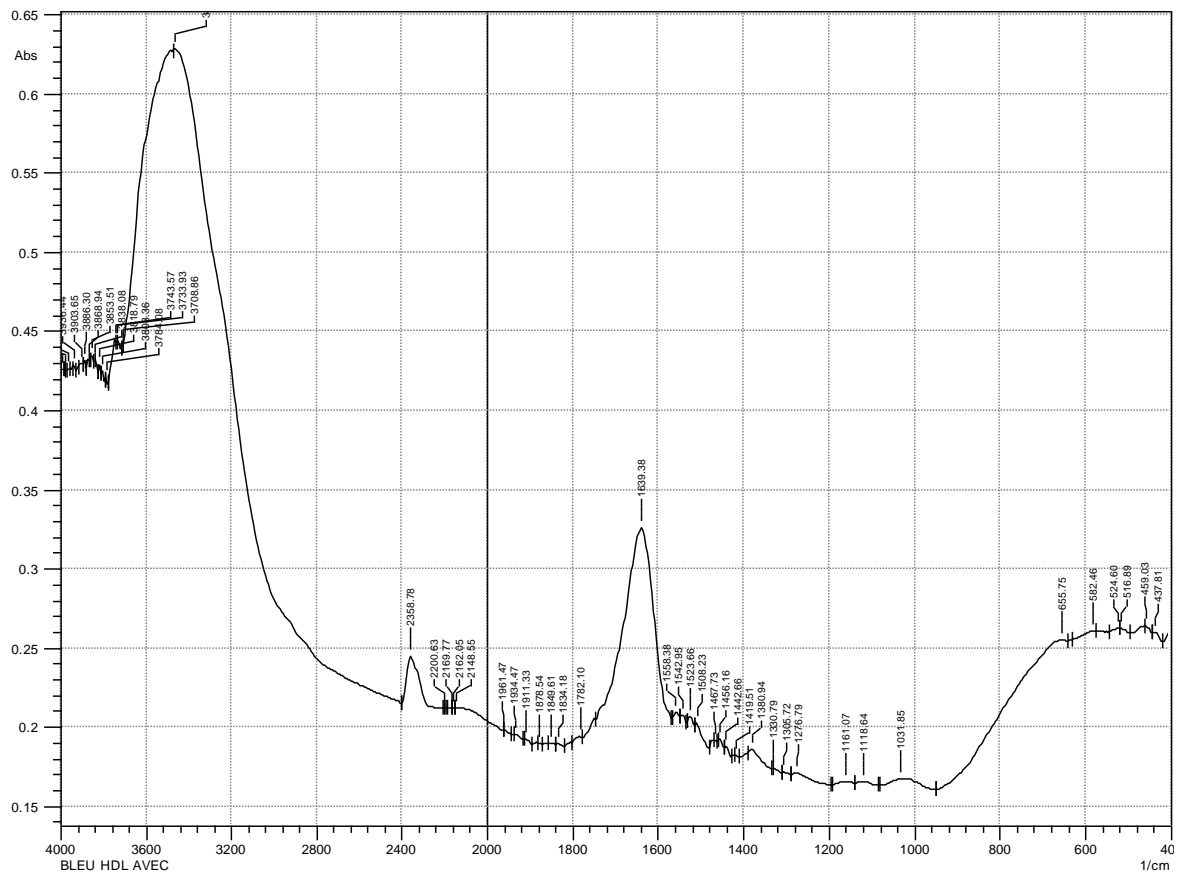


Figure 15 : Spectre IR du bleu de méthylène après adsorption avec HDL.

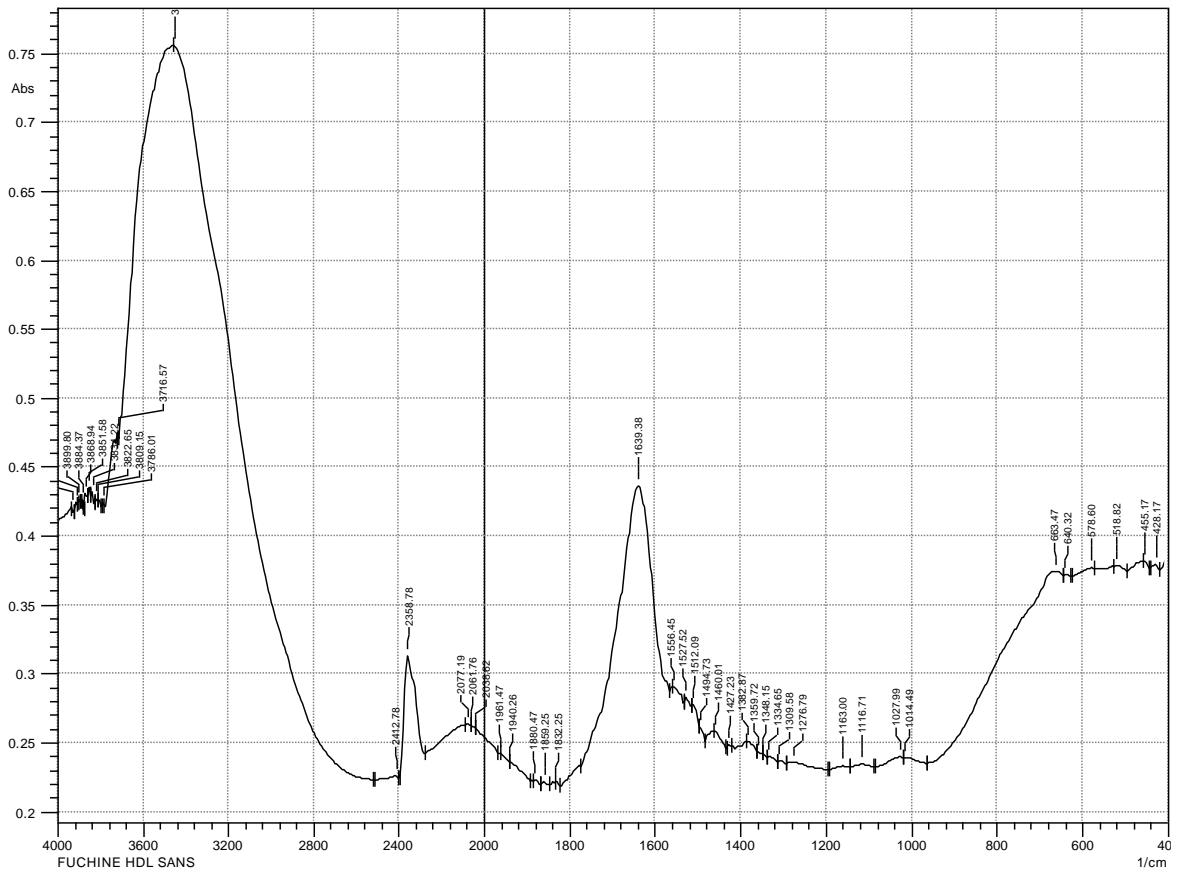


Figure 16 : Spectre IR de la fuchsine acide avant adsorption avec HDL.

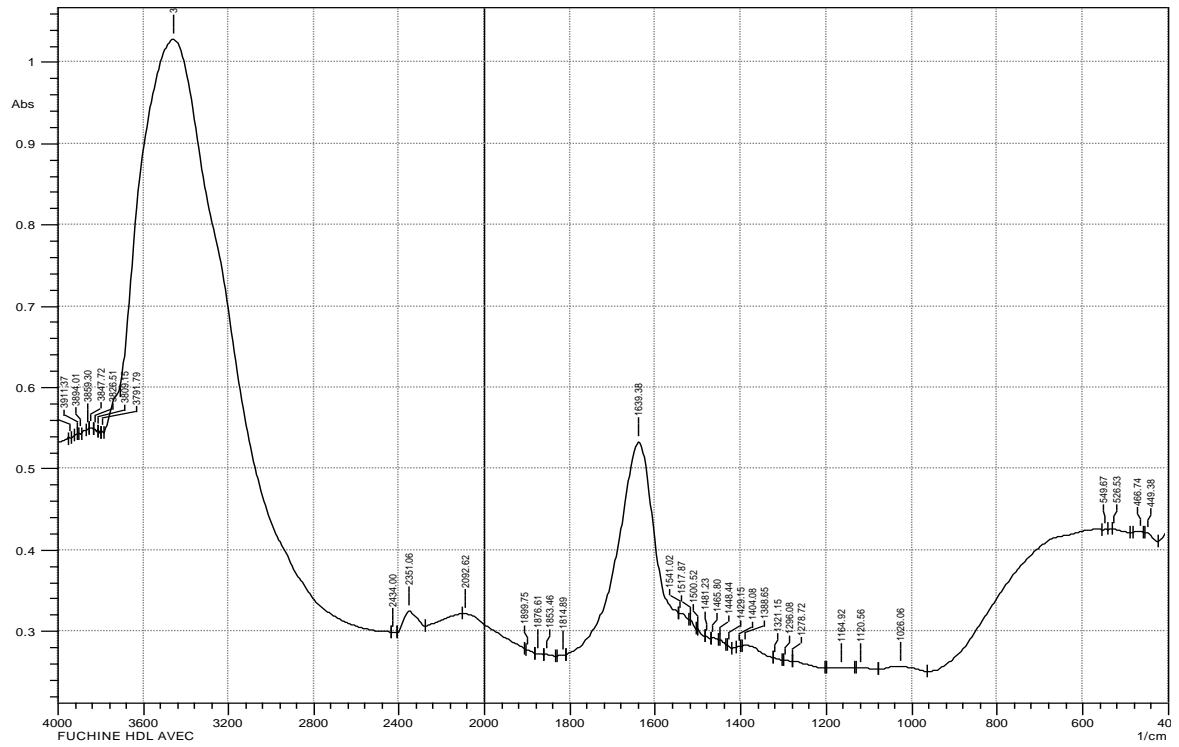


Figure 17 : Spectre IR de la fuchsine acide après adsorption avec HDL.

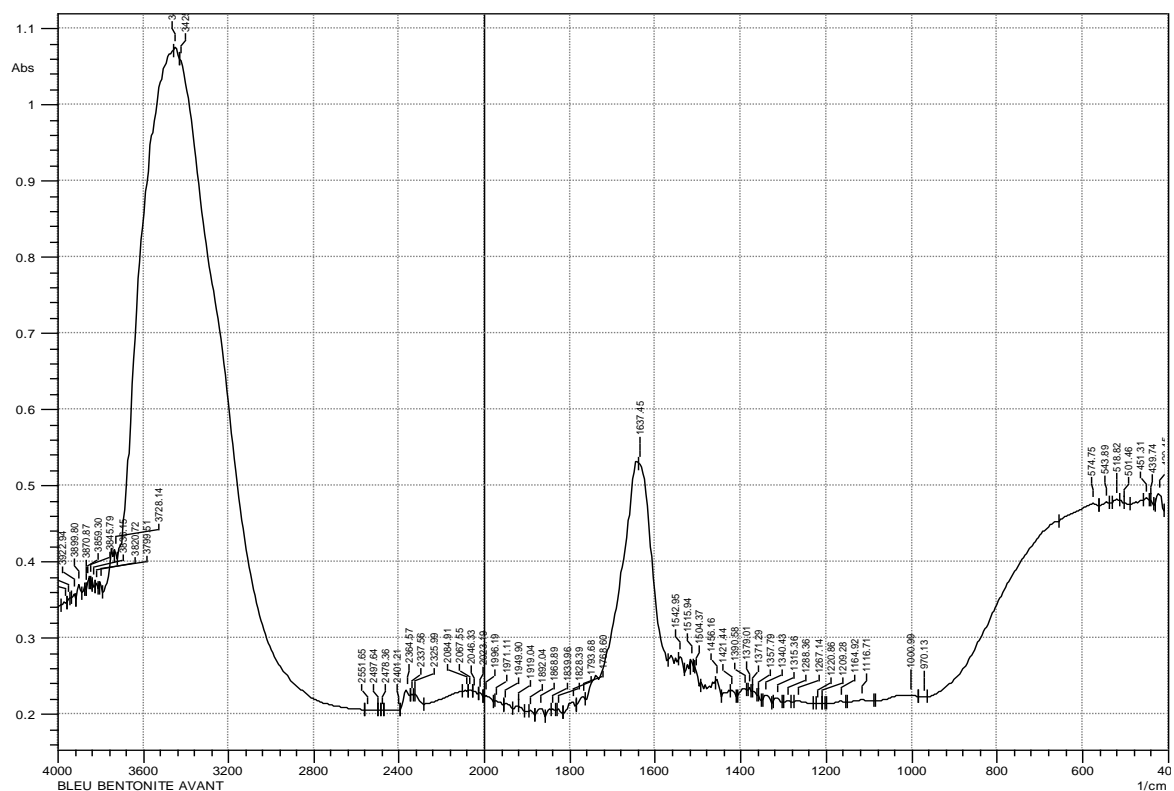


Figure 18 : Spectre IR du bleu de méthylène avant adsorption avec Mt-Al.

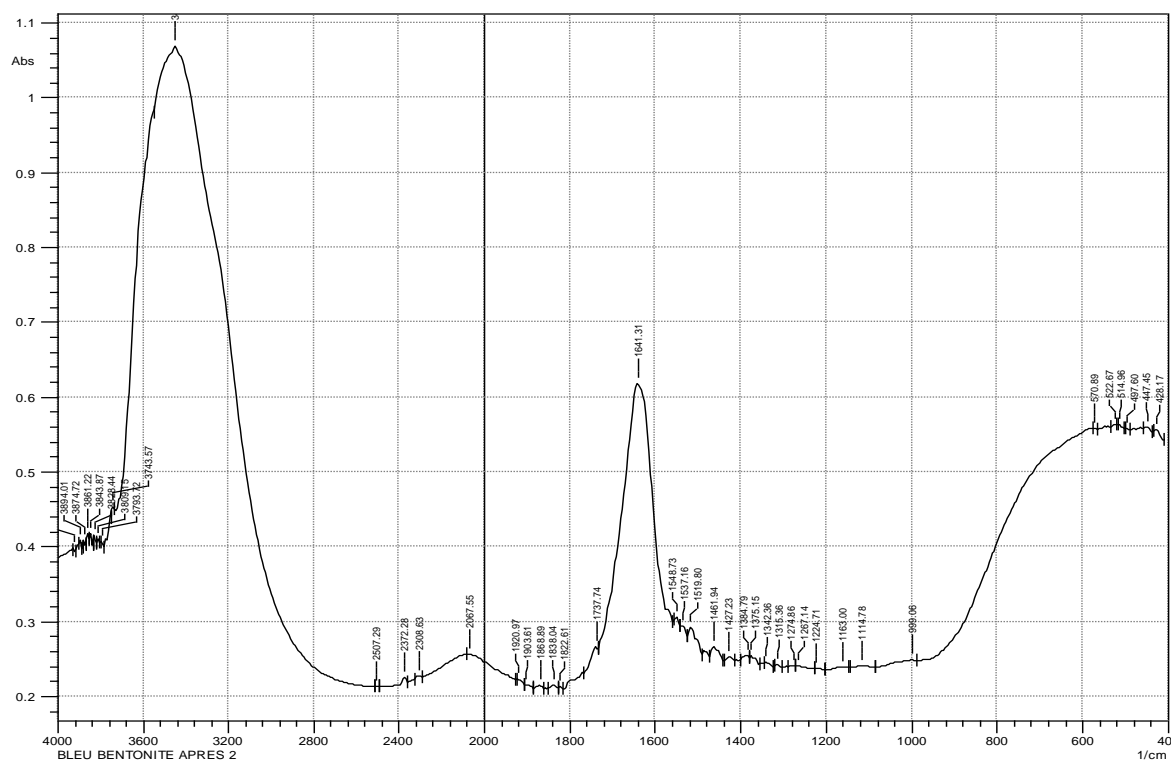


Figure 19 : Spectre IR du bleu de méthylène après adsorption avec Mt-Al.

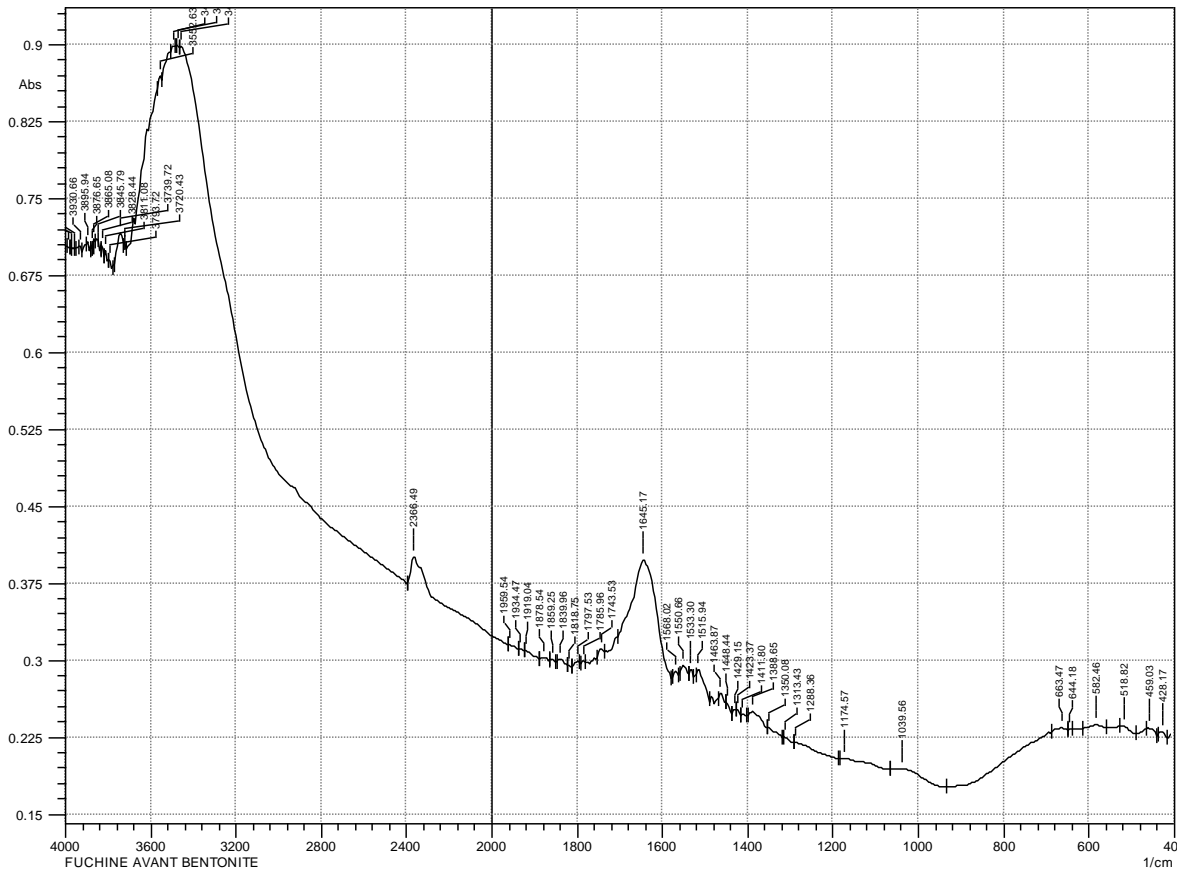


Figure 20 : Spectre IR de la fuchsine acide avant adsorption avec Mt-Al.

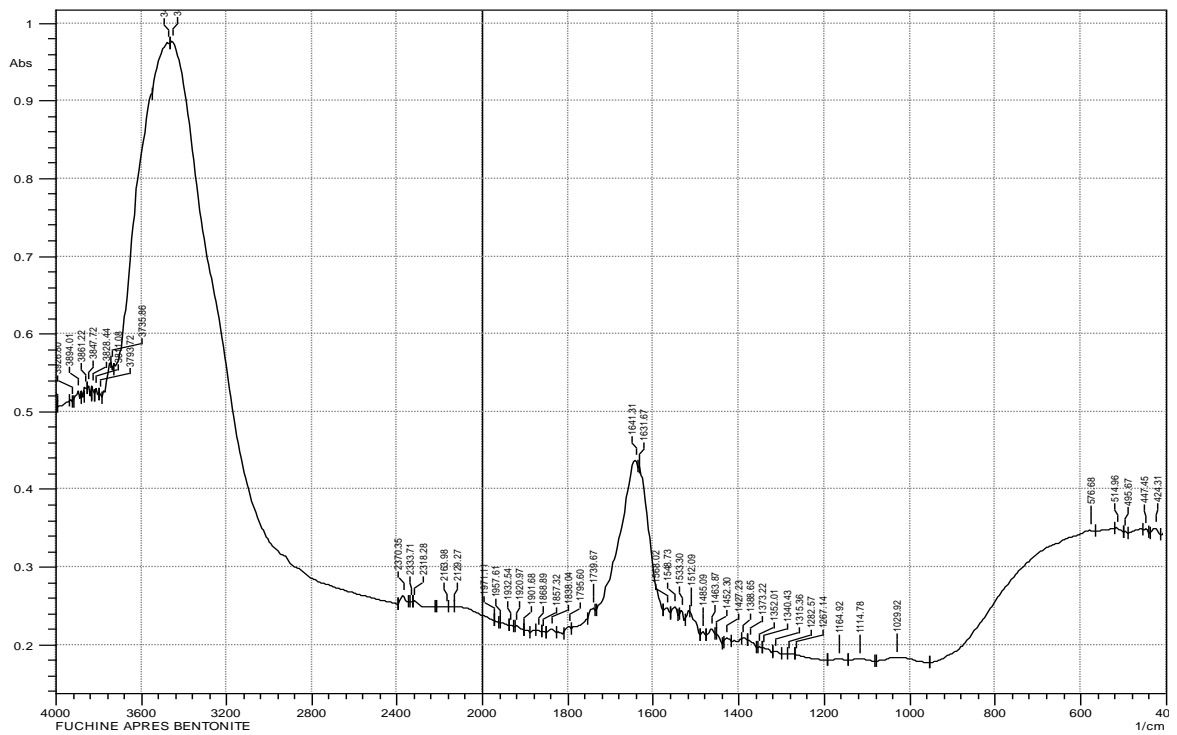


Figure 21 : Spectre IR de la fuchsine acide après adsorption avec Mt-Al.

